

УДК 544.723+543.3+546.9

Р. Горда, мол. наук. співроб., ruslana88@ukr.net

О. Циганович, канд. хім. наук,

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

**КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СОРБЦІЇ ПАЛАДІЮ (II) НА ФІТОСОРБЕНТІ**

*Вивчено колоїдно-хімічні закономірності сорбції паладію (II) на фітосорбенті. Показано, що фітосорбент виявляє хороші кінетичні властивості та має високу сорбційну ємність щодо паладію (II). Отримані залежності найкраще описуються кінетичною моделлю псевдодругого порядку та моделлю рівноважної адсорбції Ленгмюра.*

**Ключові слова:** фітосорбент, паладій (II), сорбція.

**Вступ.** Останнім часом усе більшого поширення набуває використання біологічних матеріалів як сорбентів, зокрема активованого вугілля, деревних ошукрок, хітину тощо [1–3]. До переваг таких сорбентів можна віднести доступність, низьку ціну та екологічність сировини. Однак вивченню сорбентів біологічної природи модифікованих сірковмісними групами, у тому числі похідними тіосечовини, приділяється мало уваги. Важливими сорбційними характеристиками при оцінці ефективності сорбенту є сорбційна ємність та час установаження сорбційної рівноваги. Тому метою даної роботи було вивчення сорбційних характеристик створеного нами фітосорбенту відносно паладію (II) і порівняння експериментальних даних із класичними моделями адсорбції та кінетики.

**Методи та об'єкти дослідження.** Вихідний розчин паладію (II) (13,2 мг/см<sup>3</sup> у 2М НСІ) готували розчиненням точної наважки комерційного препарату PdCl<sub>2</sub> (Fluka) кваліфікації х.ч. у хлоридній кислоті певної концентрації. Розчин з меншими концентраціями готували розведенням стандартного розчину дистильованою водою [4].

Синтез фітосорбенту проводили наступним чином: попередньо просушені ошурки соснових порід дерева, просочували насиченим розчином роданіду амонію, віджимали від надлишку розчину і висушували у сушильній шафі при температурі близько 100 °С. Висушені на повітрі ошурки нагрівали до температури 160 °С та витримували при цій температурі протягом 30–40 хв. Потім отриманий сорбент відмивали в апараті Сокслета протягом 12 год, після чого висушували в сушильній шафі при 100 °С. Концентрація прищеплених тіосечовинних груп, визначена аргентометричним титруванням [5], становила 1,7 ммоль/г.

Концентрацію паладію (II) у рівноважних розчинах визначали фотометрично за забарвленням тіосечовинних комплексів у слабкислому середовищі за допомогою приладу КФК-2 з використанням квадратних кювет (ℓ=1 см) при λ=400 нм [6].

Сорбцію паладію (II) проводили у статичному режимі: у конічну колбу 25 см<sup>3</sup> вносили 0,1 г фітосорбенту й додавали розчин певної концентрації паладію (II) в 1 М хлоридній кислоті та контактували протягом певного часу.

Ступінь сорбції (R, %) паладію (II) на фітосорбенті розраховували за формулою:

$$R, \% = \left( C_0 - \frac{C_p}{C_0} \right) \cdot 100,$$

де C<sub>0</sub> та C<sub>p</sub> – вихідна та рівноважна концентрації паладію (II) у розчині, моль/дм<sup>3</sup>.

Сорбційну ємність сорбенту (Γ, ммоль/г) щодо паладію (II) розраховували за формулою:

$$\Gamma = (C_0 - C_p) \cdot \left( 10^3 \cdot \frac{V}{m} \right),$$

де C<sub>0</sub> та C<sub>p</sub> – вихідна та рівноважна концентрації паладію (II) у розчині, моль/дм<sup>3</sup>; V – об'єм досліджуваного розчину, дм<sup>3</sup>; m – маса сорбенту, г.

Кінетичні дані по сорбції паладію (II) на фітосорбенті аналізували згідно з кінетичними моделями псевдопершого і псевдодругого порядку [7–8].

Кінетичне рівняння псевдопершого порядку:

$$\log(\Gamma - \Gamma_t) = \log \Gamma - k_1 \cdot t,$$

де k<sub>1</sub> – константа швидкості сорбції моделі псевдопершого порядку; Γ та Γ<sub>t</sub> – сорбційна ємність в стані рівноваги та в момент часу t відповідно.

Кінетичне рівняння псевдодругого порядку:

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \Gamma^2} + \frac{1}{\Gamma^2} \cdot t,$$

де k<sub>2</sub> – константа швидкості сорбції моделі псевдодругого порядку; Γ та Γ<sub>t</sub> – сорбційна ємність у стані рівноваги та в момент часу t відповідно.

Ізотерми сорбції паладію (II) проаналізовано в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$\frac{C_p}{\Gamma_t} = \frac{1}{\Gamma K_L} + \frac{C_p}{\Gamma},$$

де C<sub>p</sub> – рівноважна концентрація паладію (II) в розчині, K<sub>L</sub> – константа Ленгмюра, Γ та Γ<sub>t</sub> – сорбційна ємність в стані рівноваги та в момент часу t відповідно.

Рівняння Фрейндліха:

$$\ln \Gamma = \ln K_F + \frac{1}{n} C_p,$$

де C<sub>p</sub> – рівноважна концентрація паладію (II) у розчині, K<sub>F</sub> і 1/n – константи ізотерми Фрейндліха, Γ – сорбційна ємність.

**Результати та їх обговорення.** Відомо, що паладій утворює стійкі комплекси з тіосечовиною у кислому середовищі [8], саме тому сорбцію паладію (II) проводили в 1 М хлоридній кислоті.

Вивчено кінетику сорбції паладію (II) фітосорбентом за різних концентрацій металу в розчині (рис. 1). Показано, що час установаження сорбційної рівноваги залежить від вихідної концентрації паладію (II) у розчині. При концентрації паладію (II) від 1 до 10 мг/см<sup>3</sup> час установаження сорбційної рівноваги не перевищує 30 хв. При збільшенні концентрації паладію (II) до 500 і 1000 мг/см<sup>3</sup> значна частина металу вилучається протягом перших 30 хв і далі відбувається монотонне зростання ступеню вилучення від часу контакту фаз.

Експериментальні дані оброблені за допомогою двох кінетичних моделей: псевдопершого та псевдодругого порядку. Усі залежності найкраще лінеаризуються в координатах рівняння псевдодругого порядку (рис. 2), проте в області високих концентрацій коефіцієнт кореляції у рівнянні псевдопершого порядку наближається до 1 (табл. 1).

Така особливість може свідчити про те, що в області низьких концентрацій лімітуючою стадією є хімічна взаємодія між іоном металу та функціональною групою сорбенту, тоді як в області високих концентрацій свій внесок робить ще й внутрішня дифузія. Отже, маємо два типи поверхневих груп: "швидкі" – знаходяться на поверхні сорбенту та "повільні" – розташовані у глибинних шарах сорбенту, доступ до яких ускладнений.

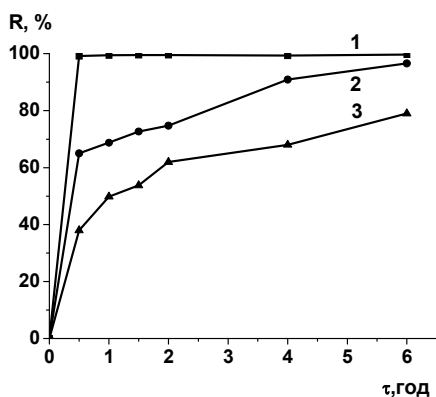


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення паладію (II) фітосорбентом від часу контакту фаз за різної вихідної концентрації металу в розчині ( $C_{Pd}$ , мкг/см<sup>3</sup>: 10 (1), 450 (2), 940 (3); 0,1 г сорбенту,  $V = 10$  см<sup>3</sup>, 1 М НСІ,  $T$ , °С: 20).

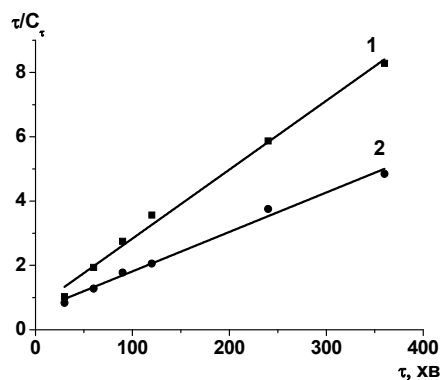


Рис. 2. Кінетичні криві сорбції різних концентрацій паладію (II): 450 мкг/см<sup>3</sup> (1); 940 мкг/см<sup>3</sup> (2) фітосорбентом у координатах для рівняння псевдодругого порядку

Таблиця 1

Результати обробки кінетичних кривих сорбції паладію (II) фітосорбентом за моделями хімічної кінетики

Концентрація паладію (II), мкг/см <sup>3</sup>	Кінетична модель			
	Псевдопершого порядку		Псевдодругого порядку	
	$k_1$ , хв <sup>-1</sup>	$R^2$	$k_2$ , мг/г·хв	$R^2$
10	0,0016	0,3937	5,52	1
490	0,0073	0,9845	0,0006	0,9939
940	0,003	0,9603	0,0123	0,9919

Загальна сорбційна ємність розподіляється між цими двома типами. Для підтвердження такого припущення було побудовано ізотерми сорбції паладію (II) на поверхні фітосорбенту за різної тривалості контакту фаз. При контакті фаз, який становить 30 хв, взаємодія здійснюється тільки із самими легко доступними групами і сорбційна ємність фітосорбенту за паладієм (II) становить 0,3 ммоль/г, а при контакті фаз, що становить 48 год, сорбційна ємність досягає 1,2 ммоль/г. Нагрівання дозволяє підвищити сорбційну ємність до 1,7 ммоль/г, що відповідає максимальній концентрації прищеплених груп сорбенту, та знизити час установаження сорбційної рівноваги до 1 год. Такий вплив температури, імовірно, зумовлюється тим, що прискорюється дифузія іонів металу і в хемосорбції відразу беруть участь, як "швидкі", так і "повільні" групи сорбенту (рис. 3).

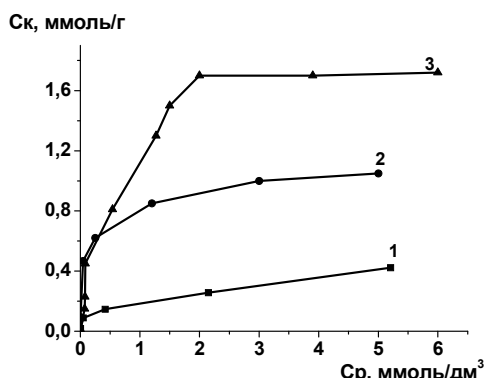


Рис. 3. Ізотерми сорбції паладію за різного часу контакту фаз: 30 хв (1), 48 год (2), 1 год (при нагріванні),  $m_{сорб} = 0,1$  г, 1 М НСІ

Усі отримані експериментально ізотерми сорбції можна віднести до H2-типу за класифікацією Гільса [9]. Ізотерми H-типу характерні для сорбційних процесів, які відзначаються великою спорідненістю адсорбату до адсорбенту та надзвичайно сильною адсорбцією, яка призводить до утворення хімічних сполук на поверхні сорбенту.

Це може слугувати підтвердженням процесу комплексоутворення між іонами паладію (II) і молекулами тіосечовини, ковалентно зв'язаної з поверхнею фітосорбенту.

Експериментальні ізотерми сорбції були проаналізовані в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Для моделі Фрейндліха експериментальні точки не лягають на пряму лінію, а коефіцієнт кореляції має низькі значення ( $R^2 = 0,734$ ). При застосуванні математичної моделі Ленгмюра коефіцієнт кореляції має значно вищі значення ( $R^2 = 0,9989$ ). Імовірно, це свідчить про те, що всі адсорбційні центри на поверхні фітосорбенту є енергетично однорідними та відбувається лише взаємодія між адсорбатом та адсорбентом. Відповідно, модель Ленгмюра найкраще підходить для опису процесу адсорбції паладію фітосорбентом і не суперечить літературним даним про характер взаємодії паладію з тіосечовиною.

Отримані дані свідчать про хороші сорбційні властивості фітосорбенту щодо паладію (II). Високі значення сорбційної ємності та низький час установаження сорбційної рівноваги роблять його перспективним для вилучення паладію (II) із розчинів.

**Автори висловлюють щирі вдячність д-ру хім. наук Трохимчуку А.К. за цікаві ідеї та участь у роботі.**

#### Список використаних джерел

- Guibal E., Von Offenbergs Sweeney N., Vincent T., Tobin J.M. React. Funct. Polym., 2002, 50, 149–163.
- Aworn A., Thiravetyan P., Nakbanpote W. J. Colloid Interface Sci., 2005, 287, 394–400.
- Dwivedi A.D., Dubey S.P., Hokkanen S., Fallah R.N., Sillanpaa M. Chem. Eng. J., 2014, 255, 97–106.
- Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972, 597 с.
- Ginzburg S.I., Yezerskaya N.A., Prokofeva I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaja V.I., Bel'skij N.K. Analytical chemistry of platinum metals. Moscow, Nauka, 1972, 597 p.
- Алексеев В.Н. Количественный анализ. Под ред. П.Г. Агасяна. М.: Химия, 1972, 504 с.
- Alekseev V.N. Quantitative analysis. Ed. by P.G. Aghasian. Moscow, Khimia, 1972, 504 p.
- Гинзбург С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1965, С. 314.
- Ginzburg S.I. Manual for the chemical analysis of platinum metals and gold. Moscow, Nauka, 1965, P. 314.

7. Ho Y.S. *Scientometrics*, 2004, 1 (59), 171–177  
8. Ho Y.S. *J. Hazard. Mater.*, 2006, 3 (136), 681–689.  
9. Парфит Г., К. Рочестер. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986, 488 с.

Parfitt G., Rochester C. *Adsorption from Solutions at the Solid/Liquid Interface*, Moscow, Mir, 1986, 488 p.

Надійшла до редколегії 27.11.17

Р. Горда, мл. науч. сотруд., [ruslana88@ukr.net](mailto:ruslana88@ukr.net),  
Е. Циганович, канд. хим. наук,  
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев, Украина

### КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ФИТОСОРБЕНТЕ

*Изучены коллоидно-химические закономерности сорбции палладия (II) на фитосорбенте. Показано, что фитосорбент проявляет хорошие кинетические свойства и обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к палладию (II). Полученные зависимости лучше всего описываются кинетической моделью псевдовторого порядка и моделью равновесной адсорбции Ленгмюра.*

*Ключевые слова: фитосорбент, палладий (II), сорбция.*

R. Horda, Assistant Research Fellow, [ruslana88@ukr.net](mailto:ruslana88@ukr.net),  
E. Tsyganovich, PhD,  
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

### COLLOID-CHEMICAL PATTERNS OF SORPTION OF PALLADIUM (II) ON PHYTOSORBENTS

*The colloid-chemical patterns of sorption of palladium (II) on phytosorbents have been studied. It was found that the kinetics of sorption depends on the concentration of palladium (II) in the solution. When the concentration increases, the time of the establishment of the sorption equilibrium increases. Kinetic curves are best described by a pseudo-second order model throughout the range of concentrations studied. The correlation coefficient in the pseudo-first order equation at high concentrations of palladium (II) in the solution has a value close to 1. This feature may indicate that, at low concentrations, the chemical interaction between the metal ion and the functional group of sorbent prevails. At the same time, at high concentrations, internal diffusion also contributes. Thus we have two types of surface groups: "fast" – are on the surface of the sorbent and "slow" – located in the deep layers of the sorbent, access to which is complicated. To corroborate this assumption, the palladium (II) sorption isotherms were constructed on the surface of the phytosorbent at different times of the phase contact. With increasing time of phase contact increases sorption capacity. An increase in temperature leads to an increase in sorption capacity and a decrease in the time of the establishment of sorption equilibrium. This influence of temperature is probably due to the fact that the diffusion of metal ions is accelerated and in the chemisorption immediately, both "fast" and "slow" groups of sorbent are involved. The experimental isotherms of sorption are analyzed using the theoretical models of Langmuir and Freundlich adsorption. It was established that the isotherms of adsorption of palladium (II) on the surface of the phytosorbent are best described by the Langmuir model. The Freundlich model is not suitable for describing the palladium adsorption (II), since the experimental points do not lie straight, and the correlation coefficient has low values. It has been shown that phytosorbent exhibits a good kinetic property and has a high sorption capacity in relation to palladium (II).*

*Keywords: phytosorbent, palladium (II), sorption.*