

УДК 541.183

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО СТЕАРИНОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТАМИ

Т.Д. Хохлова

*(кафедра физической химии; e-mail: adsorption@phys.chem.msu.ru)*

Приготовлены две серии по 6 образцов оксида алюминия, химически модифицированного стеариновой и олеиновой кислотами с содержанием модификаторов от 0,1 до 4,0 групп/нм<sup>2</sup>. Изучена зависимость от содержания модификаторов адсорбции паров азота, воды и бензола, а также красителя (кислотного оранжевого) из водного раствора. Стеарат при наибольшем содержании (2,7 групп/нм<sup>2</sup>) образует на поверхности плотный монослой, мало доступный для проникновения молекул взятых для исследования веществ. Наиболее активный адсорбент органических ионов из водных растворов – оксид алюминия с содержанием стеарата около половины от монослойного покрытия. Оксид алюминия с предельным содержанием олеата поглощает большой объем бензола (в 3 раза превышающий удельный объем пор носителя), так как олеат находится на поверхности в состоянии жидкой фазы.

Кислоты, содержащие длинноцепочечные углеводородные радикалы, хемосорбируются на поверхности оксида алюминия [1] и могут образовывать ориентированные самоорганизованные монослои [2–4]. Было показано, что оксид алюминия в результате модифицирования олеиновой кислотой становится активным адсорбентом органических ионов [5].

В данной работе проведено сравнение адсорбционных свойств оксида алюминия, модифицированного двумя длинноцепочечными карбоновыми кислотами с одинаковым числом углеродных атомов: стеариновой (октадекановой) алифатической кислотой и олеиновой (9-цис-октадеценовой), содержащей двойную связь в середине углеводородного радикала. Рассмотрена зависимость адсорбции паров азота, воды и бензола, а также ионного красителя (кислотного оранжевого) из водного раствора от содержания стеарата и олеата на поверхности оксида алюминия.

### Экспериментальная часть

Для проведения исследования взят оксид алюминия для хроматографии. Его удельная поверхность, определенная методом термодесорбции азота, составляет 93 м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор, определенный по конденсации бензола и воды, – 0,23 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор – 10 нм.

Перед модифицированием оксид алюминия был промыт дистиллированной водой до pH 7 и высушен при 140°C. Были приготовлены растворы стеариновой и олеиновой кислот разных концентраций в изооктане. Образцы оксида алюминия в растворах кислот вы-

держивали при комнатной температуре в течение суток, отфильтровывали на воронке Бюхнера и высушивали при 120°C до постоянного веса. Содержание модификатора на поверхности оксида алюминия определяли по потере веса после прокаливания при 600°C. Приготовлены серии из пяти образцов с разным содержанием модификаторов.

Удельные поверхности модифицированных образцов определяли методом термодесорбции азота. Объем адсорбированных воды и бензола измеряли после выдерживания образцов в насыщенных парах этих веществ до постоянного веса.

На исходном оксиде алюминия и образцах с наибольшим содержанием модификаторов были измерены изотермы адсорбции воды при 23°C. Адсорбцию проводили в эксикаторе в течение 3 мес. Давление паров воды изменяли с помощью водных растворов серной кислоты известной концентрации.

Для определения адсорбционных свойств модифицированных образцов в водных растворах был использован краситель – кислотный оранжевый.

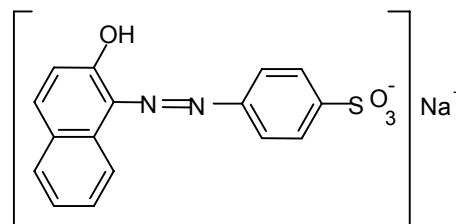


Рис. 1. Структурная формула кислотного оранжевого

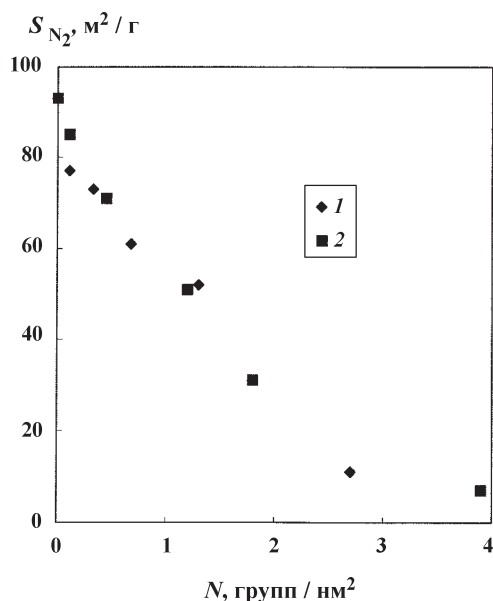


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности  $S_{N_2}$ , м²/г оксида алюминия, модифицированного стеариновой (1) и олеиновой (2) кислотами от концентрации модификатора на поверхности  $N$ , групп/нм²

Измерена адсорбция красителя из воды. Для этого навески адсорбентов по 20 мг выдерживали в 5 мл раствора с концентрацией 10 мг/л красителя в воде в течение 5 дней. Концентрацию красителя в растворе после адсорбции определяли на спектрофотометре при длине волны 400 нм.

### Результаты и обсуждение

В таблице приведены данные о содержании модификаторов на поверхности оксида алюминия. Видно, что минимальное и максимальное содержание стеарата различаются в 20, а олеата – в 30 раз. Максимальное содержание олеата на поверхности в 1,4 раза больше, чем стеарата. Площадь ( $\omega$ ), занятая одной группой олеата и стеарата при максимальном покрытии составляет соответственно 0,26 и 0,37 нм².

Значения удельной поверхности исходного и модифицированных образцов оксида алюминия, определенные методом термодесорбции азота (отнесенные к 1 г носителя) приведены на рис. 2. Эти значения существенно уменьшаются с ростом содержания модификаторов (примерно одинаково в обоих случаях). На образцах с максимальным содержанием модификатора удельная поверхность уменьшилась примерно на порядок по сравнению с удельной поверхностью исходного оксида алюминия. Это свидетельствует о недоступности для молекул азота той части поверхности внутри пор носителя, которая занята молекулами модификатора.

Зависимость объемов пор образцов, определенных по капиллярной конденсации воды от содержания модификаторов приведена на рис. 3 (объем адсорбированной воды отнесен к 1 г носителя). Наблюдается значительное уменьшение этих объемов при увеличении содержания обоих модификаторов. При этом различия в адсорбции воды заметны только при переходе к образцам с наибольшим содержанием модификаторов. Образец с максимальным содержанием олеата на поверхности адсорбирует больше воды, чем образец с максимальным содержанием стеарата.

Изотермы адсорбции и десорбции воды на исходном оксиде алюминия и образцах с максимальным содержанием стеарата и олеата приведены на рис. 4. На немодифицированном оксиде алюминия наблюдается значительный гистерезис адсорбции и десорбции. При десорбции часть воды (~2 молекул/нм²) не удаляется с его поверхности при  $p/p_s = 0$ , вероятно, вследствие хемосорбции. Пологая форма десорбционной ветви изотермы указывает на довольно широкое распределение пор по размерам.

На модифицированных образцах адсорбция воды значительно меньше, чем на исходном оксиде алю-

Содержание модификаторов  $m$  (%) и  $N$  (групп/нм²), площадки молекул  $\omega$  (нм²) на поверхности оксида алюминия

	Стеариновая кислота						Олеиновая кислота					
	0,5	1,5	3,0	5,0	7,5	11	0,5	2,0	5,0	7,5	12	15
$m$ , % (весовой)	0,5	1,5	3,0	5,0	7,5	11	0,5	2,0	5,0	7,5	12	15
$N$ , групп/нм²	0,11	0,33	0,68	1,30	1,90	2,70	0,11	0,45	1,20	1,80	3,20	3,90
$\omega$ , нм²	9,00	3,00	1,50	0,78	0,53	0,37	9,00	2,20	0,86	0,56	0,32	0,26

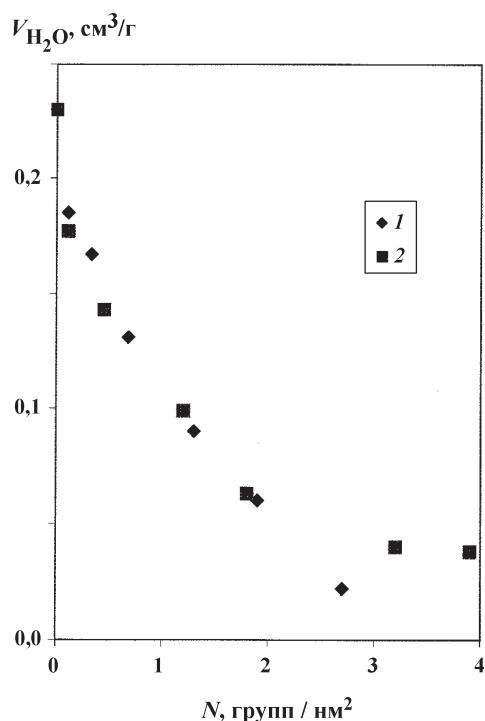


Рис. 3. Зависимость адсорбции насыщенных паров воды  $V_{H_2O}$  (см<sup>3</sup>/г) на оксиде алюминия, модифицированном стеариновой (1) и олеиновой (2) кислотами, от концентрации модификатора на поверхности  $N$ , групп/нм<sup>2</sup>

миния. В начальной области относительных давлений изотермы адсорбции воды на двух модифицированных образцах примерно совпадают. Различия заметны при высоком относительном давлении паров воды. Общий объем воды, которая адсорбирована при  $p/p_s = 1$  на оксиде алюминия, модифицированном стеариновой кислотой, на порядок меньше, чем на исходном образце. Образец, модифицированный олеиновой кислотой, поглощает общий объем воды почти в 2 раза больший, чем модифицированный стеариновой кислотой. На обоих модифицированных образцах наблюдается гистерезис адсорбции-десорбции, очень незначительный на оксиде алюминия, модифицированном стеариновой кислотой, и более заметный в случае модифицирования олеиновой кислотой. Можно предположить, что монослой олеата менее упорядочен и более проницаем для молекул воды, чем монослой стеарата. Кроме того, возможны адсорбционные взаимодействия молекул воды с олефиновой группой олеата за счет присутствия двойной связи. При этом на обоих модифицированных образцах (в отличие от немодифицированного) при  $p/p_s = 0$  вода десорбируется полностью.

Очень значительные различия в сорбционных свойствах двух серий модифицированных образцов наблю-

даются при сравнении конденсации бензола. На рис. 5 представлена зависимость объема поглощенного бензола (отнесенного к 1 г носителя) от содержания модификатора. Видно, что в случае модифицирования стеариновой кислотой объем адсорбированного бензола линейно падает с ростом содержания модификатора. Он соответствует примерно разности между объемом пор немодифицированного образца и объемом, занятым модификатором. На образцах, модифицированных олеиновой кислотой, при 0,11–1,8 групп/нм<sup>2</sup> адсорбция бензола мало изменяется, затем начинает увеличиваться и на образце с максимальным содержанием модификатора (3,9 групп/нм<sup>2</sup>) становится в 3 раза больше, чем на немодифицированном оксиде алюминия. При этом образец с наибольшим содержанием олеата после выдерживания в парах бензола теряет сыпучесть, т.е. в последнем случае олеат, вероятно, абсорбирует бензол подобно жидкости. При меньшей степени заполнения поверхности олеатом углеводородные радикалы, содержащие двойную связь, вероятно, взаимодействуют преимущественно с активными группами поверхности оксида алюминия, а не с молекулами бензола. Эти данные по адсорбции бензола на оксиде алюминия, модифицированном двумя кислотами, согласуются с результатами по поглощению бензола самими кислотами (после выдерживания их в его насыщенных парах

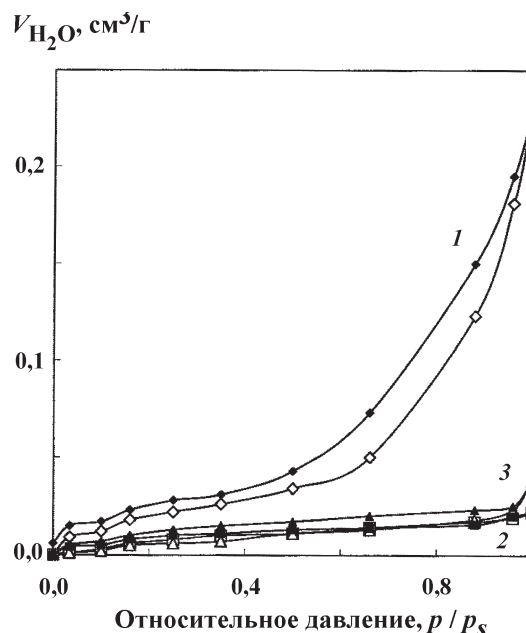


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды при 23°C на оксиде алюминия: немодифицированном (1); содержащем 2,7 групп/нм<sup>2</sup> стеарата (2); содержащем 3,9 групп/нм<sup>2</sup> олеата (3). Светлые значки – адсорбция, темные – десорбция

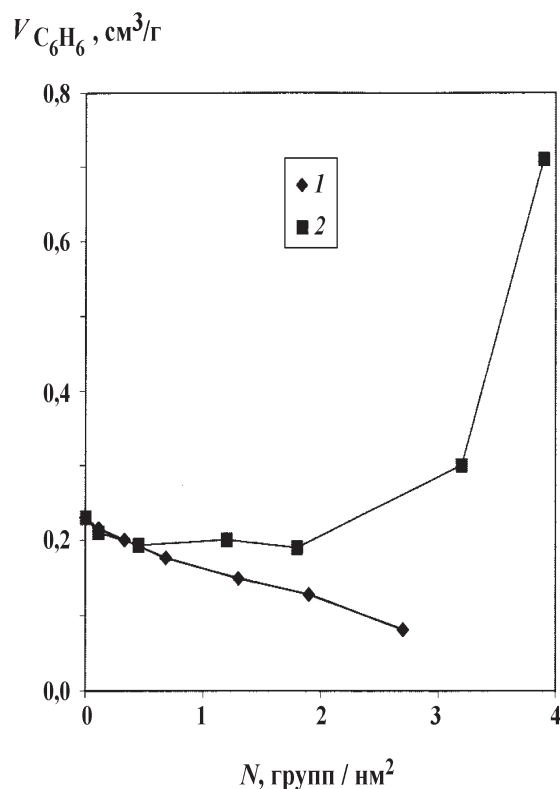


Рис. 5. Зависимость адсорбции насыщенных паров бензола  $V_{C_6H_6}$ ,  $cm^3/g$  на оксиде алюминия, модифицированном стеариновой (1) и олеиновой (2) кислотами, от концентрации модификатора на поверхности  $N$ , групп/ $nm^2$

в течение 7 дней). Олеиновая кислота поглощает 4,1  $cm^3/g$  бензола, почти в 20 раз больше, чем стеариновая кислота (0,23  $cm^3/g$ ).

Проведено также сравнение эффекта модифицирования оксида алюминия двумя кислотами на адсорбцию из воды ионов органического красителя. На рис. 6 представлена зависимость коэффициента распределения кислотного оранжевого ( $K$ , л/г) от содержания модификаторов на поверхности.

$$K = A/c,$$

где  $A$ , мг/г – адсорбция;  $c$ , мг/л – равновесная концентрация красителя.

На немодифицированном оксиде алюминия кислотный оранжевый почти не адсорбируется. На образцах, модифицированных стеариновой кислотой, коэффициент распределения почти линейно растет с увеличением содержания модификатора и достигает максимума на образце, содержащем 1,3 групп/ $nm^2$  стеарата. Такое содержание модификатора соответствует половине от предельного. При дальнейшем увеличении содержания стеарата адсорбция красителя линейно падает и на образце с максимальным содержанием 2,7 групп/ $nm^2$  становится примерно та-

кой же малой, как на немодифицированном оксиде алюминия. Следовательно, в последнем случае на поверхности оксида алюминия углеводородные радикалы стеарата образуют плотный упорядоченный монослой, внутрь которого не могут проникнуть и адсорбироваться ионы красителя. В случае модифицирования олеиновой кислотой коэффициент распределения кислотного оранжевого сначала растет с увеличением содержания модификатора до 0,45 групп/ $nm^2$ , а потом, вплоть до максимального содержания модификатора (3,9 групп/ $nm^2$ ), изменяется мало. При этом видно, что максимальная величина коэффициента распределения для образцов, модифицированных олеиновой кислотой ( $K \approx 1$  л/г), заметно меньше, чем для образцов, модифицированных стеариновой кислотой ( $K = 2,5$  л/г). Можно предположить, что олеиновая кислота, в отличие от стеариновой, не образует упорядоченного монослоя на поверхности оксида алюминия, недоступного для проникновения ионов красителя. Вероятно, образованию плотного монослоя мешает излом в середине углеводородной цепи в области двойной связи в молекуле олеиновой кислоты.

Ранее было показано, что адсорбция из воды катионов и анионов органических красителей на оксиде алюминия резко увеличивается в результате модифицирования поверхности олеиновой кислотой [5]. При этом адсорбция органических ионов сильно зависит

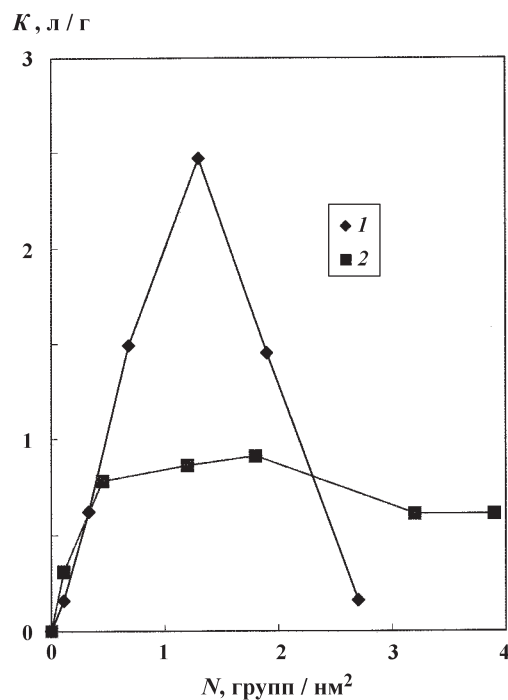


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения кислотного оранжевого  $K$ , л/г на оксиде алюминия, модифицированном стеариновой (1) и олеиновой (2) кислотами, от концентрации модификатора на поверхности  $N$ , групп/ $nm^2$

от рН, ионной силы растворов и добавок органического растворителя. Из приведенных данных можно заключить, что механизм взаимодействия органических ионов с поверхностью оксида алюминия, модифицированного стеариновой и олеиновой кислотами, одинаков. Адсорбция в обоих случаях происходит за счет сочетания ионных и гидрофобных взаимодействий. Различия же в адсорбции органических ионов связаны, вероятно, с разной структурой модифицирующих слоев рассмотренных кислот. Эти различия следует учитывать при выборе адсорбента органических ионов. Так, наибольший коэффициент распределения зафиксирован для оксида алюминия, модифицированного стеариновой кислотой со степенью заполнения

поверхности и  $\approx 0,5$  (при содержании модификатора около  $1,3$  групп/ $\text{nm}^2$ ). При выборе адсорбента на основе оксида алюминия, модифицированного олеиновой кислотой, содержание модификатора может изменяться в широком интервале (примерно на порядок) – от  $0,4$  до  $4$  групп/ $\text{nm}^2$  без значительных изменений коэффициента распределения.

Таким образом, наличие или отсутствие двойной связи в углеводородной цепи молекул длинноцепочечных карбоновых кислот (модификаторов) приводит к значительным различиям в структуре слоев, привитых к поверхности, что существенно сказывается на адсорбционных свойствах модифицированного оксида алюминия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cross S.N., Rochester C.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. **74**. P. 2 141.
2. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М., 2003. С. 130.
3. Folkers J.P., Gorman C.B., Laibinis P.E. // Langmuir. 1995. **11**. P. 813.
4. Yu-Tai Tao // J. Am. Chem. Soc. 1993. **115**. P. 4350.
5. Хохлова Т.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. P. 335.

Поступила в редакцию 17.04.07

## ADSORPTION PROPERTIES OF ALUMINA MODIFIED WITH STEARIC AND OLEINE ACIDS

T.D. Khokhlova

(Division of Physical Chemistry)

Two series of modified with stearic and oleine acids alumina samples are prepared. Content of the modifiers on the alumina surface is from  $0.1$  to  $4$  group/ $\text{nm}^2$ . Dependence of adsorption of nitrogen, water, benzene vapors and acid dye (in aqueous solution) on the modifiers content is studied. Stearate in the sample with its maximum content ( $2.7$  group/ $\text{nm}^2$ ) present dense monolayer difficult accessible for molecules of the investigated substances. The most active adsorbent of organic ionic substances in aqueous solutions is alumina with stearate content about half of monolayer. The alumina with the maximum oleate content (about  $4$  group/ $\text{nm}^2$ ) absorbed the greatest benzene volume equivalent to three specific pore volumes of the carrier. Oleine acid formed on the alumina surface monolayer of coupled liquid phase.