



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11873

### **Равновесные характеристики сорбции некоторых фенольных соединений волокном ФИБАН А-1 из водных растворов**

**Анастасия Геннадьевна Крылова,**

**Ираида Владимировна Воронюк<sup>✉</sup>, Татьяна Викторовна Елисеева**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, i.voronyuk@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Многие фенольные соединения относятся к классу токсичных веществ, появление которых в сточных водах оказывает негативное влияние на окружающую среду. Помимо экстракционных, биохимических, мембранных методов выделения гидроксibenзолов из водных сред активно используются и сорбционные с применением углей, неионогенных полимеров, а также ионообменных материалов. Целью настоящей работы было установление особенностей сорбции фенола, резорцина и флороглюцина из водных растворов волокнами марки ФИБАН.

Сорбцию исследовали в статических условиях при температуре 298 К. Оценка количества поглощенных сорбтивами волокнами различной природы указывает на то, что волокно ФИБАН А-1 проявляет лучшие емкостные характеристики относительно фенольных соединений. Данный факт обусловлен природой матрицы (стирол-дивинилбензол) и высокой основностью функциональных групп данного сорбента, что увеличивает число сорбционных центров для поглощения гидроксibenзолов.

Изотермы сорбции фенола, резорцина и флороглюцина в диапазоне концентраций 0.5-10 ммоль/дм<sup>3</sup> указывают на сродство ФИБАН А-1 к данным сорбтивам. Во всем диапазоне исследованных концентраций наибольшие степени извлечения характерны для тригидроксibenзола. В работе проведен формальный анализ полученных равновесных кривых, основанный на выборе уравнения сорбции, наиболее близко описывающего экспериментальные зависимости. Рассчитаны кажущиеся константы сорбционного равновесия, энергетические характеристики процесса поглощения гидроксibenзолов.

**Ключевые слова:** сорбция, ионообменные волокна, равновесие сорбции, фенольные соединения, фенол, резорцин, флороглюцин, ФИБАН.

**Благодарности:** исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480>. Авторы выражают благодарность Поликарпову А.П. (Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси), Беларусь) за предоставленные образцы волокон марки ФИБАН.

**Для цитирования:** Крылова А.Г., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. Равновесные характеристики сорбции некоторых фенольных соединений волокном ФИБАН А-1 из водных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 6. С. 1134-1140. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11873>

Original article

### **Equilibrium characteristics of sorption of some phenolic compounds by FIBAN A-1 fiber from aqueous solutions**

**Anastasia G. Krylova, Iraida V. Voronyuk<sup>✉</sup>, Tatiana V. Eliseeva**

Voronezh State University, Voronezh, Russia, i.voronyuk@yandex.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** Many phenolic compounds are related to the group of toxic substances, the occurrence of which in wastewater has a negative impact on the environment. In addition to extraction, biochemical, and membrane



methods for the isolation of hydroxybenzenes from aqueous media, sorption methods using active carbon, nonionic polymers, and ion-exchange materials are also actively used. The purpose of this work was to establish the features of the sorption of phenol, resorcinol and phloroglucinol from aqueous solutions with FIBAN fibers.

Sorption was studied under static conditions at a temperature of 298 K. An assessment of the amount of absorbed sorbates by fibers of various nature indicates that FIBAN A-1 fiber exhibits better capacity characteristics relative to phenolic compounds. This fact is due to the nature of the matrix (styrene-divinylbenzene) and the high basicity of the functional groups of this sorbent, which increase the number of sorption centers for the uptake of hydroxybenzenes.

The isotherms of the sorption of phenol, resorcinol and phloroglucin in the concentration range 0.5-10 mmol/dm<sup>3</sup> indicate the affinity of FIBAN A-1 to these sorbates. In the entire range of concentrations studied, the highest recovery rates are characteristic of trihydroxybenzene. The paper provides a formal analysis of the obtained equilibrium curves based on the choice of the sorption equation that most closely describes the experimental dependences. The apparent constants of sorption equilibrium are calculated, the energy characteristics of uptake process are estimated.

**Keywords:** sorption, ion-exchange fibers, sorption equilibrium, phenolic compounds, phenol, resorcinol, phloroglucinol, FIBAN.

**Acknowledgments:** the work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480>). The authors are grateful to A.P. Polikarpov (Institute of Physical-Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Belarus) for providing the samples of FIBAN fibers.

**For citation:** Krylova A.G., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V. Equilibrium characteristics of sorption of some phenolic compounds by FIBAN A-1 fiber from aqueous solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(6): 1134-1140. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11873>

## Введение

Некоторые фенольные соединения относятся к классу органических токсикантов, присутствующих в сточных водах нефтеперерабатывающих, лесохимических, лакокрасочных и коксохимических производств и оказывающих негативное влияние на окружающую среду.

Для удаления таких веществ используются экстракционные, мембранные, биохимические и сорбционные методы [1-6]. Несмотря на пристальное внимание к способам очистки водных ресурсов от органических токсикантов, поиск наиболее эффективных сорбентов является актуальной задачей и в настоящее время.

В качестве сорбентов могут быть использованы ионообменные материалы в форме волокон, которые характеризуются высокими скоростями сорбции по сравнению с гранульными аналогами. Целью настоящей работы являлось исследование сорбции некоторых гидроксibenзолов анионообменными волокнами марки ФИБАН.

## Экспериментальная часть

В качестве фенольных соединений в работе исследовали ряд гидроксibenзолов: фенол, резорцин и флороглюцин, основные свойства которых представлены в таблице 1 [7-10]. Определение данных веществ в однокомпонентных растворах проводили методом УФ-спектрофотометрии при длинах волн: 268 (для фенола), 272 (для резорцина) и 266 нм (для флороглюцина). Измерения проводили на спектрофотометре СФ-2000.

В качестве сорбентов исследовали гранульный высокоосновный анионообменник Trilite AMP 26 (Samyang Co., Korea) и ряд волокнистых анионообменников марки ФИБАН (Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси, Беларусь) с разной основностью (таблица 2) [11-12]. Исходная ионная форма сорбентов – ОН<sup>-</sup>-форма.

Изучение сорбции проводили в статических условиях при соотношении масс сорбента и раствора 1:400, температуре 298±2 К и постоянном перемешивании со скоростью 250 об/мин на орбитальном шейкере BioSan.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых фенольных соединений  
 Table 1. Physico-chemical characteristics of the studied phenolic compounds

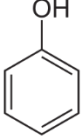
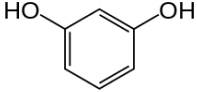
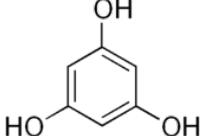
Параметр	гидроксибензол (фенол)	1,3-дигидроксибен- зол (резорцин)	1,3,5-тригидроксибен- зол (флороглюцин)
Структурная формула			
Молярная масса, г/моль	94	110	126
Растворимость в воде, г/ 100 г воды	8.3	140	1.06
Показатель кислотности ОН-групп	9.9	pK <sub>a1</sub> =9.3; pK <sub>a2</sub> =11.1	pK <sub>a1</sub> =8.0 pK <sub>a2</sub> =9.2

Таблица 2. Некоторые характеристики используемых ионообменников  
 Table 2. Characteristics of the ion exchangers used

Характеристики	ФИБАН А-1	ФИБАН А-5	ФИБАН АК-22	АМР 26
Тип	Монофункциональный сильноосновный	Полифункциональный с преобладанием третичных аминогрупп	Полифункциональный низкоосновный	Монофункциональный сильноосновный
Полимерная основа	Полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола	Полиакрилонитрильное волокно	Полиакрилонитрильное волокно	Стирол-дивинилбензольная матрица
Внешний вид	Штапельное волокно	Штапельное волокно	Штапельное волокно	Гранулы
Функциональные группы	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =NH -COOH	-NH <sub>2</sub> =NH ≡N -COOH	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>
Оптимальная статическая обменная емкость, мг-экв/г	2.7	4.2 (по -NR <sub>2</sub> ) 0.5 (по -COOH)	3.5 (по аминогруппам) 1.0 (по -COOH)	1.2

Количество поглощенного сорбтива определяли по формуле:

$$Q = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \cdot V}{m},$$

где Q – количество поглощенного гидроксибензола, ммоль/г; C<sub>исх</sub> и C<sub>ост</sub> – исходная и равновесная концентрация сорбтива в растворе, соответственно,

ммоль/дм<sup>3</sup>; V – объем раствора, дм<sup>3</sup>; m – масса сорбента, г.

### Обсуждение результатов

В работе осуществлено сравнение емкости исследуемого ряда сорбентов относительно гидроксибензолов (рис. 1) при

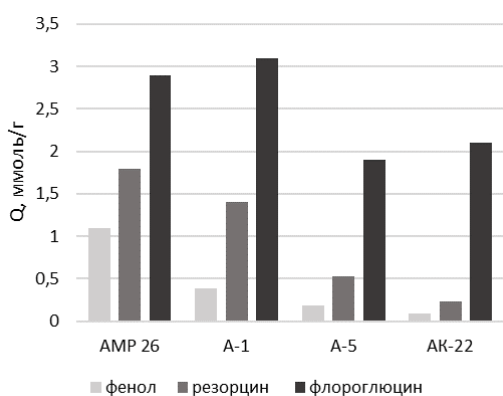


Рис. 1. Количество сорбированного гидроксибензола различными анионообменниками ( $C_0=6 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>)

Fig. 1. The amount of sorbed hydroxybenzene by various anion exchangers ( $C_0=6 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>)

их исходной концентрации в растворе 6 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальное количество фенольных соединений поглощается сорбентами с высокоосновными функциональными группами – гранульным AMP 26 и волокнистым ФИБАН А-1. Это связано, в первую очередь, с тем, что наличие в структуре ионообменника групп четвертичного аммониевого основания обуславливает большое количество свободных OH<sup>-</sup>-групп в качестве противоионов и создание щелочной среды в фазе сорбента. Данное явление приводит к ионизации таких слабых электролитов, как фенолы, и возможности их закрепления по ионообменному механизму (схема 1):

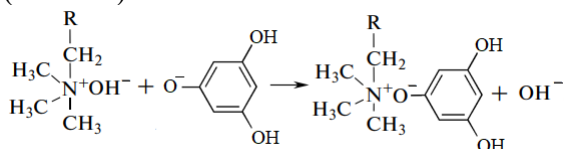


Схема 1

Кроме того, сорбенты А-1 и AMP 26 синтезированы на основе стиролдивинилбензольной матрицы, что обеспечивает возможность дополнительного закрепления сорбтивов, имеющих в струк-

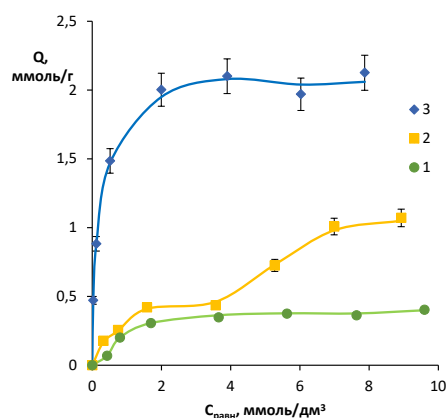


Рис. 2. Изотермы сорбции гидроксибензолов ионообменником ФИБАН А-1: 1 – фенол; 2 – резорцин; 3 – флороглюцин.

Fig. 2. Isotherms of sorption of hydroxybenzenes by the FIBAN A-1 ion exchanger: 1 – phenol; 2 – resorcinol; 3 – phloroglucinol.

туре бензольное кольцо, – стекинг взаимодействия между бензольными кольцами фенолов и ионообменников (схема 2).

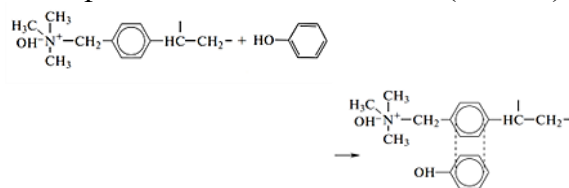


Схема 2

Меньшее количество поглощенного фенола волокнистым сорбентом относительно гранульного авторами работы [13] объясняется тем, что в матрице ФИБАН меньше дивинилбензола, чем в АВ-17, который является отечественным аналогом AMP 26.

Также отмечается, что с увеличением числа гидроксигрупп в структуре сорбтива растет и сорбционная способность к их поглощению у всего ряда исследованных сорбентов. Это может быть объяснено возможностью протекания полимолекулярной сорбции по типу сорбат-сорбатных взаимодействий за счет образования водородной связи между гидроксигруппами фенолов

Для установления особенностей сорбции гидроксибензолов в равновесных условиях получали их изотермы сорбции методом переменных концентраций при

Таблица 3. Модели сорбции, используемые в работе [14-16]

Table 3. Sorption models used in the study

Модели сорбции	Уравнение сорбции	R <sup>2</sup>		
		фенол	резорцин	флороглюцин
Ленгмюр	$Q = Q_{max} \cdot \frac{b \cdot C_{равн}}{1 + b \cdot C_{равн}}$	0.975	0.986	0.996
Темкин	$F = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln K C_{равн}$	0.906	0.914	0.959
Фрейндлих	$Q = \beta \cdot C_{равн}^{1/n}$	0.747	0.916	0.925

Q<sub>max</sub> – максимальная емкость сорбента; b – константа сорбционного равновесия; C<sub>равн</sub> – равновесная концентрация сорбата; α – константа, характеризующая линейное распределение сорбционных центров по энергии; β и n – константы сорбции уравнения Фрейндлиха.

Таблица 4. Равновесные параметры сорбции фенольных соединений волокном А-1, полученные путем линеаризации изотерм сорбции в координатах уравнения Ленгмюра

Table 4. Equilibrium parameters of the sorption of phenolic compounds by A-1 fiber obtained by linearization of the sorption isotherm in the coordinates of the Langmuir equation.

Сорбтив	Q <sub>max</sub> , ммоль/г	b	-ΔG*, кДж/моль
Фенол	0.45	716	16
Резорцин	0.52	1654	18
Флороглюцин	2.1	7133	22

содержании сорбтива в растворе от 0.5 до 10 ммоль/дм<sup>3</sup>. В качестве сорбента выбран высокоосновный волокнистый анионообменник ФИБАН А-1.

На рисунке 2 приведены полученные в работе изотермы сорбции фенола, резорцина и флороглюцина. В ряду исследуемых гидроксibenзолов волокно ФИБАН А-1 проявляет наибольшее сродство к 1,3,5-тригидроксibenзолу во всем диапазоне концентраций.

Отмечено, что полученные равновесные кривые сорбции имеют вид зависимостей, выпуклых относительно оси абсцисс, и на начальном участке их можно отнести к I типу, согласно классификации IUPAC. При этом в случае сорбции 1,2-дигидроксibenзола полученная зависимость указывает на полимолекулярный механизм поглощения сорбтива, что говорит о реализации сорбат-сорбатных взаимодействий при концентрации резорцина в растворе выше 4 ммоль/дм<sup>3</sup>.

В работе проведен анализ экспериментальных данных с применением формального подхода, основанного на представлении результатов эксперимента в

координатах известных уравнений сорбции. В качестве моделей сорбции использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. В линеаризованных координатах данных уравнений построены графические зависимости и определены коэффициенты достоверности аппроксимации (табл. 3).

Отмечено, что на начальном участке изотерм наибольшее значение R<sup>2</sup> характерно для кривых, представленных в координатах уравнения Ленгмюра. Линеаризация экспериментальных данных в координатах этого уравнения позволила рассчитать некоторые равновесные характеристики сорбции (таблица 4). Величину кажущейся энергии сорбционного процесса рассчитывали по формуле:

$$\Delta G^* = -RT \ln b,$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Как видно из таблицы, величины Q<sub>max</sub> близки к экспериментальным значениям, а величины кажущихся энергий сорбции свидетельствуют о самопроизвольности исследуемого процесса. Таким образом, увеличение количества заместителей в



структуре сорбтива приводит к росту сорбционной емкости волокна ФИБАН А-1.

### Заключение

В работе проведена оценка возможности применения волокнистых сорбентов для извлечения из водных растворов фенола, резорцина и флороглюцина. Отмечено, что наибольшее сродство к фенольным соединениям проявляет высокоосновное анионообменное волокно ФИБАН А-1.

Исследование сорбции ряда гидроксibenзолов ФИБАН А-1 указывает на сложный механизм поглощения, обусловленный вкладом в процесс сорбции необменных взаимодействий, а также протеканием ионного обмена за счет частичной ионизации фенольных соединений в щелочной среде сорбента.

Вклад сорбат-сорбатных взаимодействий в случае поглощения фенола мини-

мален, о чем свидетельствуют низкие емкости волокна относительно данного сорбтива. В то же время для резорцина на изотерме сорбции отмечается появление перегиба, указывающее на дополнительное поглощение дигидроксibenзола за счет формирования полимолекулярных слоев. Для флороглюцина отмечается высокое сродство всех исследуемых в работе сорбентов к данному веществу.

Таким образом, для извлечения фенольных соединений можно использовать волокнистые анионообменные материалы, как аналоги гранульных.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Nikolaeva L.A., Ajkenova N.E. Adsorbcionnaya ochistka fenolsoderzhashchih stochnyh vod neftepererabatyvayushchih predpriyatij. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2020; 4: 136-142. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-4-136-142> (In Russ.)
2. Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv Colloid Interface Sci*. 2008; 143(1-2): 48-67. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.00>
3. Suresh S., Srivastava V.C., Mishra I.M., Anubhav Pratap-Singh Multicomponent column optimization of ternary adsorption-based removal of phenolic compounds using modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021; 9(1): 104843. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104843>
4. Podolina E.A. Sovremennye sposoby koncentrirovaniya fenola i alkilfenolov iz materialov i ob"ektov okruzhayushchej sredy. *Nauchnyj vestnik VGTU: Fiziko-*
5. Alara O.R., Abdurahman N.H., Ukaegbu Ch.I. Extraction of phenolic compounds: A review. *Current Research in Food Science*. 2021; 4: 200-214. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.03.011>
6. Acero J.L., Javier Benítez F., Leal I., Francisco J. Real Removal of Phenolic Compounds in Water by Ultrafiltration Membrane Treatments, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2005; 40(8): 1585-1603. <https://doi.org/10.1081/ESE-200060651>
7. Phenol. Электронный ресурс: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996> date of application: 15.04.2023)
8. Resorcinol. Электронный ресурс: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5054> (date of application: 15.04.2023)
9. Phloroglucinol. Электронный ресурс: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phloroglucinol> (date of application: 15.04.2023)
10. Wang Degui, Hildenbrand Knut, Leitch, Johannes, Schuchmann, Heinz-Peter



and Sonntag, Clemens von. "pH-Dependent Tautomerism and pKa Values of Phloroglucinol (1,3,5-Trihydroxybenzene), Studied by <sup>13</sup>C NMR and UV Spectroscopy" *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1993; 48(4): 478-482. <https://doi.org/10.1515/znb-1993-0413>

11. Himicheski aktivnyye volokna dlya ochistki vozdushnyh i vodnyh sred FIBAN. Elektronnyj resurs: <https://ifoch.by/research/fiban/> (date of application: 15.04.2023)

12. TRILITE AMP26. Strong Base Anion Exchange Resin, Macroporous Type. Электронный ресурс: <https://www.samyangtrilite.com/technical-data/TRILITE-AMP26> (date of application: 15.04.2023)

13. Elinson I.S., Martinovich V.I., Omel'chenko T.N. Sorbciya fenola iz vodnyh rastvorov voloknistymi anionitami fiban. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2004; 4(4): 475-481. (In Russ.)

14. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1917; 39(9): 1848-1906.

15. Freundlich. H. M. F. Over the Adsorption in Solution. *Journal Physical Chemistry*. 1906; 57: 385-470.

16. Voyuckij S.S. Kurs kolloidnoj khimii. M., Khimiya. 1976. 512 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.Г. Крылова** – студентка кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**И.В. Воронюк** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Т.В. Елисева** – к.х.н., зав. кафедрой аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**A.G. Krylova** – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia

**I.V. Voronyuk** – Assistant Professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: [i.voronyuk@yandex.ru](mailto:i.voronyuk@yandex.ru)

**T.V. Eliseeva** – Head of the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: [tatyanaeliseeva@yandex.ru](mailto:tatyanaeliseeva@yandex.ru)

*Статья поступила в редакцию 29.10.2023; одобрена после рецензирования 20.11.2023; принята к публикации 25.11.2023.*

*The article was submitted 29.10.2023; approved after reviewing 20.11.2023; accepted for publication 25.11.2023.*