

CZU: 544.723:553.578

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.5702287>

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ И КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ТРЕПЕЛЕ

Елена ТУТОВАН, Татьяна ИСАК-ГУЦУЛ

Молдавский государственный университет

STUDIUL ADSORBȚIEI ȘI CINETICII ADSORBȚIEI ALBASTRULUI DE METILEN DIN SOLUȚII APOASE PE TRIPOL

A fost studiată adsorbția colorantului albastru de metilen (AM) pe tripol natural autohton. S-a stabilit că adsorbția AM pe tripol crește cu creșterea pH-ului. Forma izotermei de adsorbție a AM pe tripol este de tip Langmuir. Au fost determinate constantele din izoterma Langmuir ($q_{\max} = 107,527$ mgr/g, $K = 0,046$ L/mg) și Freundlich ($\beta = 10,021$ mg/g, $1/n = 0,517$) și a fost stabilit că procesul de adsorbție este mai exact descris de modelul Langmuir. S-a observat că echilibrul se stabilește, practic, după 8 ore de contactare a soluției AM cu tripolul. Cinetica procesului de adsorbție a AM pe tripol este descrisă de modelul cinetic de ordinul pseudo-doi ($\kappa_2 = 2,13 \cdot 10^{-2}$ g·h⁻¹·mg⁻¹).

Cuvinte-cheie: albastru de metilen, tripol, adsorbție, izotermă de adsorbție, cinetică de adsorbție.

STUDY OF THE ADSORPTION AND OF THE ADSORPTION KINETICS OF METHYLENE BLUE FROM AQUATOUS SOLUTIONS ON TRIPOL

The adsorption of methylene blue dye (MB) on native natural tripol was studied. It has been established that MB adsorption on tripol increases with the growth of pH. The form of the MB adsorption isotherm on tripol is of the Langmuir type. There were determined the constants from the Langmuir isotherm ($q_{\max} = 107.527$ mg/g, $K = 0.046$ L/mg) and Freundlich isotherm ($\beta = 10.021$ mg/g, $1/n = 0.517$) and it was established that the adsorption process is more accurately described by Langmuir model. It was detected that the equilibrium is established practically after 8 hours of the MB solution contacting with the tripod. In general, the kinetics of the MB adsorption process on tripol is described by the pseudo-two order kinetic model ($\kappa_2 = 2.13 \cdot 10^{-2}$ g·h⁻¹·mg⁻¹).

Keywords: methylene blue, tripol, adsorption, adsorption isotherm, adsorption kinetics.

Введение

Красители являются важным сырьем для текстильной, полиграфической промышленности и других смежных областей. Сброс отходов, содержащих органические красители, в природные источники воды ведет к снижению концентрации растворенного кислорода, что, в свою очередь, приводит к предотвращению проникновения света и препятствует фотосинтезу растений. Многие органические красители вредны для человеческого организма и токсичны для микроорганизмов. Кроме того, красители могут образовывать комплексные соединения с ионами токсичных металлов [1].

Краситель метиленовый синий (МС) применяется в качестве дезинфицирующего средства в медицине, используется в виде одного из компонентов различных фармацевтических составов, применяется при производстве пестицидов, чистящих средств и пр. [2, 3].

Катионные красители, коим является и МС, более токсичны, чем анионные [2]. Избыточное содержание МС в воде может вызывать раздражение кожи, слизистой глаз и даже проявлять канцерогенное действие [3], поэтому удаление МС и других красителей из сточных вод является серьезной экологической проблемой.

Для удаления красителей из сточных вод применяют различные методы, в том числе и адсорбционный [1, 4-7], который считается одним из самых популярных, поскольку является относительно легкоосуществимым и эффективным. В настоящее время большое внимание уделяется поиску недорогих легкодоступных природных и синтетических адсорбентов [4-7]. Такие природные адсорбенты, как различные глинистые минералы, а также минералы, содержащие аморфный кремнезем (диатомиты и трепела), являются наиболее распространенными среди природных минералов, применяемых в качестве адсорбентов.

Поскольку в Республике Молдова существуют месторождения подобных минералов [8], нами была изучена адсорбция и кинетика адсорбции красителя метиленового синего из водных растворов на молдавском трепеле.

Материалы и методы

Исследования, результаты которых представлены в настоящей работе, были проведены в Департаменте Химия Молдавского государственного университета. В работе был использован краситель метиленовый синий (МС) ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), хч.

В качестве адсорбента был использован трепел из месторождения, расположенного вблизи села Sănătăuca, Республика Молдова. Химический состав использованного трепела: SiO_2 – 81,05%, CaO – 1,84%, Al_2O_3 – 5,12%, оксиды Mg, Fe, Na, K [10]. Основные фазы данного минерала – различные кристаллические модификации аморфного кремнезема (α – тридимит и β – кристаллоболит) и в малой степени – коалинит и монтмориллонит. Диаметр частиц составляет 0,071 мкм – 0,5 мкм [10]. Структурные и адсорбционные характеристики использованного трепела: удельная поверхность – $S_e = 72,15 \text{ м}^2/\text{г}$; объем пор – $V_s = 0,197 \text{ см}^3/\text{г}$; радиус пор – $r = 28,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [10].

Были использованы следующие методы:

- спектроскопия UV-VIS – для получения электронных спектров поглощения МС в растворе (спектрофотометр Agilent technologies CARY 300 UV-Vis);
- спектрофотометрический метод – для определения равновесных концентраций МС и при изучении кинетики адсорбции (спектрофотометр СФ-46);
- адсорбционные модели Лэнгмюра и Фрейндлиха – для установления модели адсорбции МС на трепеле;
- интегральный метод изучения кинетики адсорбции псевдопервого (модель Lagergren [11]) и псевдвторого порядков (модель Хо и Мскау [12]).

Для измерения значений pH растворов использовали pH-метр ISO LAB, Laborgerate GmbH.

Для отделения растворов МС от трепела использовали лабораторную центрифугу (3000 оборотов/мин в течение семи минут).

Расчеты, а также построение графических зависимостей, были осуществлены при помощи программы Excel.

Результаты исследований

Поскольку для изучения адсорбции и кинетики адсорбции МС на трепеле был использован спектрофотометрический метод, с этой целью были получены электронные спектры поглощения водных растворов красителя при различных значениях pH (рис. 1).

Из рисунка 1 можно заметить, что при всех трех использованных значениях pH максимум поглощения находится при длине волны $\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ нм}$, что соответствует информации из литературных источников [9, 13].

Молекулы метиленового синего обладают способностью к димеризации в зависимости от концентрации и pH раствора, что проявляется в сдвиге полос поглощения то к уменьшению, то к увеличению интенсивности поглощения. Как можно заметить из рисунка 1, наибольшая интенсивность поглощения наблюдается при pH=6,4, а при pH=3,0 интенсивность поглощения уменьшается и при pH=10,0 – она минимальна.

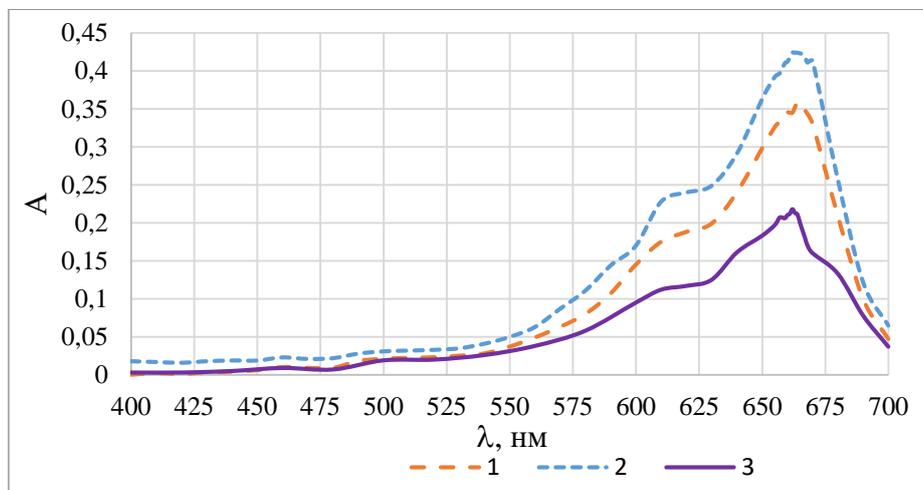


Рис.1. Электронные спектры поглощения водных растворов МС ($C(\text{МС}) = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) при различных значениях pH: 1 – pH = 3,0; 2 – pH = 6,4; 3 – pH = 10,0.

Гидрофобно-гидрофильный баланс обеспечивает возможность димеризации катионов МС⁺ в водной среде. Энергетический выигрыш от десольватации двух контактирующих поверхностей катионов компенсирует электростатическое отталкивание одноименных зарядов. Последнее уменьшается также за счет уменьшения плотности заряда вследствие его делокализации [9].

На рисунке 2 представлена структурная формула МС, наиболее адекватно отражающая свойства катиона МС⁺ в отличие от встречающихся в ранней литературе устаревших представлений, в которых указано локализованное положение положительного заряда (+) у атомов серы или азота.

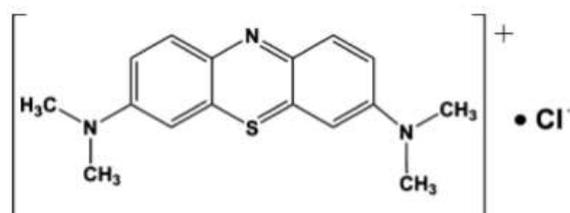


Рис.2. Структурная формула метиленового синего в соответствии с недавними квантово-химическими расчетами [9].

При изучении адсорбции МС на трепеле значения адсорбции (q в мг/г) рассчитывали при помощи уравнения:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация МС в растворе, мг/г; C_e – равновесная концентрация, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

При расчете степень извлечения МС из раствора (СИ) рассчитывали по уравнению:

$$СИ = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \%. \quad (2)$$

В результате изучения зависимости адсорбции МС на трепеле от pH раствора нами было установлено, что с увеличением pH адсорбция красителя возрастает. Это отражено на рисунке 3. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4].

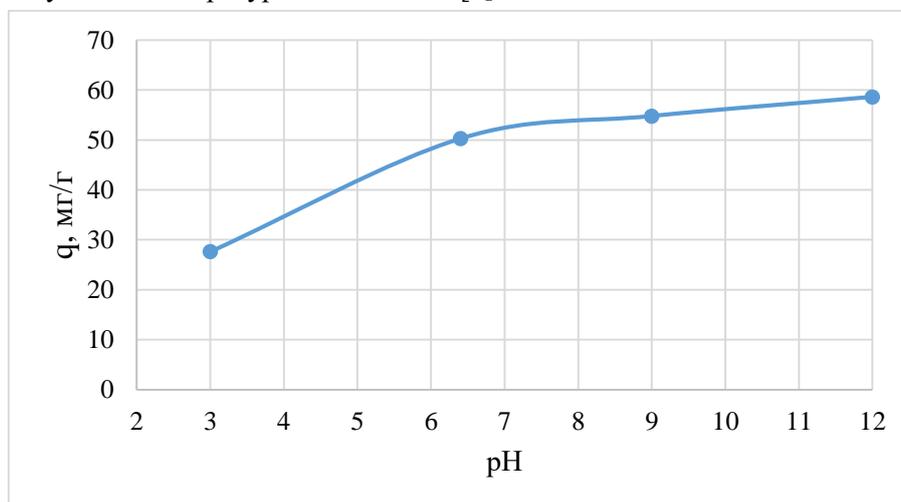


Рис.3. График зависимости адсорбции МС на трепеле от pH раствора ($C_0(\text{МС}) = 250$ мг/л, объем растворов – 50 мл; масса адсорбента – 0,2 г; $T = 294$ К, $t = 24$ ч).

Поверхность аморфного кремнезема имеет весьма сложное строение, характеризующееся наличием беспорядочно расположенных тетраэдров и ОН-групп, соединенных с атомами кремния и находящихся на разных расстояниях друг от друга. Гидроксильные группы, расположенные на поверхности, способны к протонированию-депротонированию [14].

При низком значении pH происходит протонирование поверхностных гидроксильных групп и между катионами МС и поверхностными положительно заряженными группами OH_2^+ происходит электростатическое отталкивание, при высоких pH имеет место депротонирование поверхностных гидроксильных групп и происходит электростатическое притяжение между отрицательно заряженными группами O^- и катионами красителя [4].

При pH=3,0 СИ МС из раствора равна 44,2 %, при pH=6,4 СИ=80,4 %, а при pH=12,0 СИ=93,8 %.

На рисунке 4 представлена изотерма адсорбции красителя на трепеле. С ростом концентрации адсорбция МС возрастает, а форма изотермы адсорбции является типа Лэнгмюра.

Для установления модели адсорбции МС на трепеле были построены зависимости $\frac{C_e}{q} = f(C_e)$ и $\lg q = f(C_e)$, представленные на рисунках 5, 6. Из значений тангенса угла наклона соответствующих прямых и по их пересечению с осью ординат были определены константы из изотерм Лэнгмюра и, соответственно, Фрейдлиха, значения которых представлены в таблице 1.

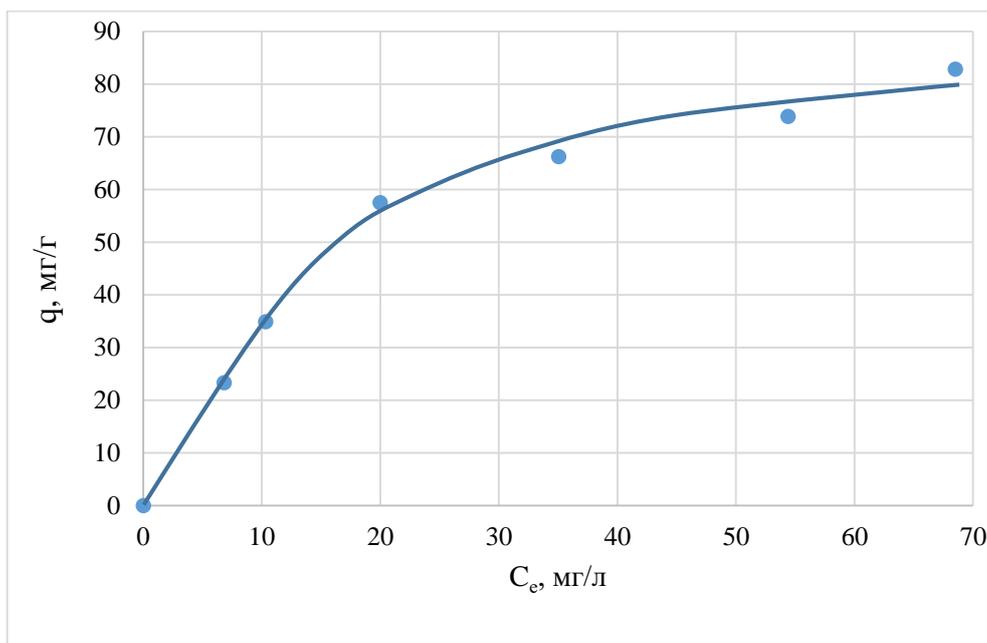


Рис.4. Зависимость адсорбции МС на трепеле от концентрации (начальные концентрации МС – 100 мг/л, 150 мг/л, 200 мг/л, 250 мг/л, 300 мг/л, 350 мг/л, 400 мг/л; объем растворов – 50 мл; pH = 6,4, масса трепела – 0,2 г; T = 294 К, t = 24 ч).

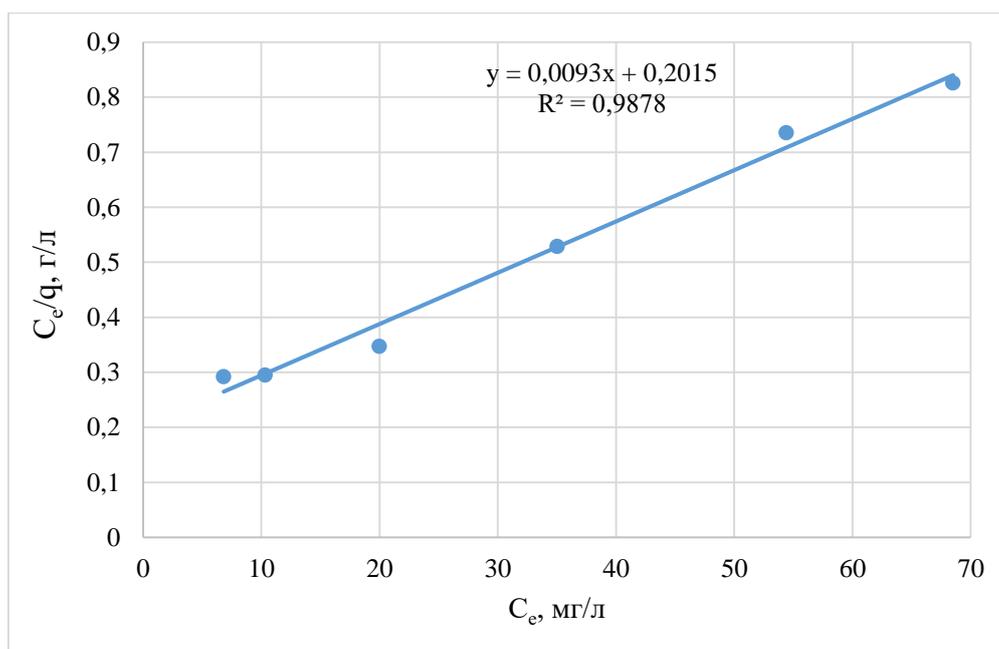


Рис.5. Зависимость $\frac{C_e}{q} = f(C_e)$ для адсорбции МС на трепеле.

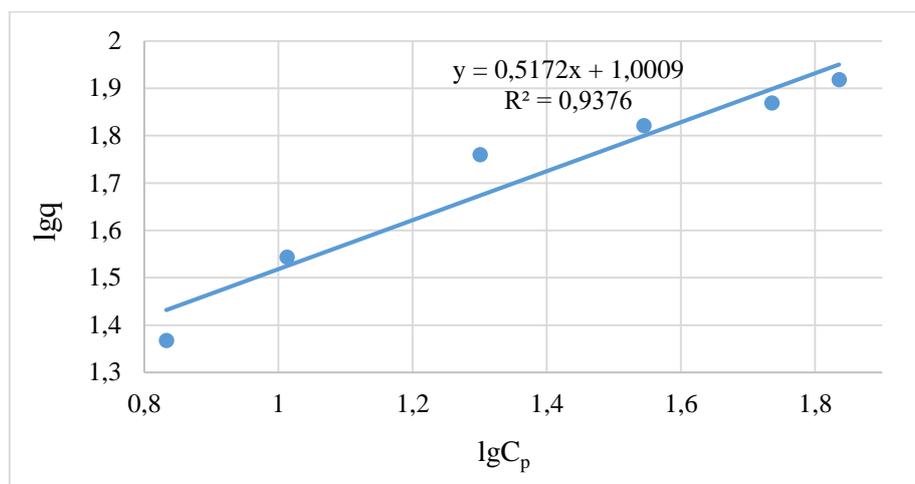


Рис.6. Зависимость $\lg q = f(C_e)$ для системы МС – трепел.

Исходя из значения линейного коэффициента корреляции R^2 можно судить о точности соответствующей линейной зависимости. Иногда этого недостаточно и более точную картину дают значения констант из уравнений изотерм адсорбции. Как можно заметить из таблицы 1, в случае использования изотермы Фрейндлиха $R^2 = 0,9376$, а в случае применения изотермы Лэнгмюра $R^2 = 0,9878$. Это подтверждается и достаточно большим значением константы $1/n$.

Таблица 1

Значения констант изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха и линейных коэффициентов корреляции

Изотерма Лэнгмюра $q = q_{\max} \frac{KC_p}{1 + KC_p}$			Изотерма Фрейндлиха $q = \beta \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$		
q_{\max} , мг/	K, л/мг	R^2	β , мг/г	$\frac{1}{n}$	R^2
107,527	0,046	0,9878	10,021	0,517	0,937

Адсорбция МС на трепеле более удовлетворительно подчиняется модели Лэнгмюра, что подтверждается рисунками 7 и 8, на которых представлены изотерма адсорбции МС на трепеле, полученная экспериментальным путем, а также изотермы адсорбции, полученные расчетным методом с использованием значений соответствующих констант.

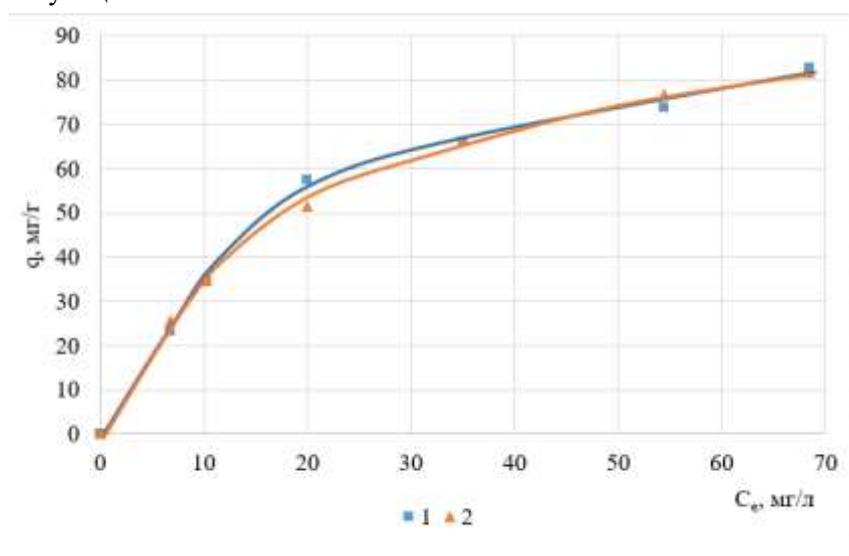


Рис.7. Зависимость адсорбции МС на трепеле от концентрации: 1 – полученная экспериментальным путем; 2 – полученная расчетным методом по уравнению изотермы Лэнгмюра.

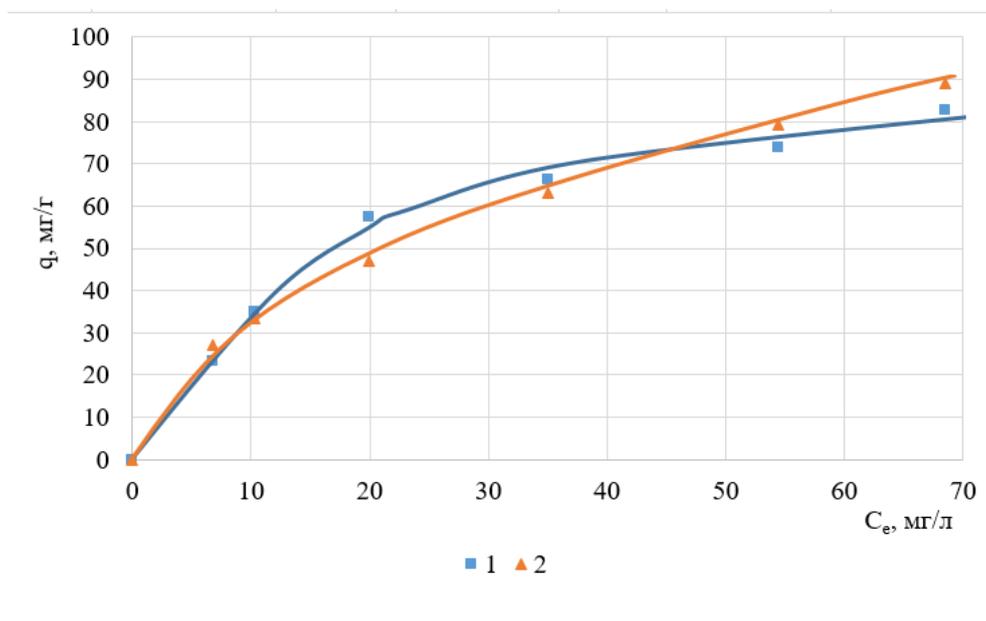


Рис.8. Зависимость адсорбции МС на трепеле от концентрации: 1 – полученная экспериментальным путем; 2 – полученная расчетным методом по уравнению изотермы Фрейндлиха.

Исходя из высокого значения константы равновесия процесса адсорбции ($K = 14713$ л/моль), изменение энергии Гиббса в процессе адсорбции равно $\Delta G^\circ = -23,457$ кДж/моль, что свидетельствует о спонтанности процесса адсорбции и высоком сродстве адсорбата по отношению к адсорбенту.

При изучении кинетики адсорбции МС на трепеле была получена кинетическая кривая, представленная на рисунке 9.

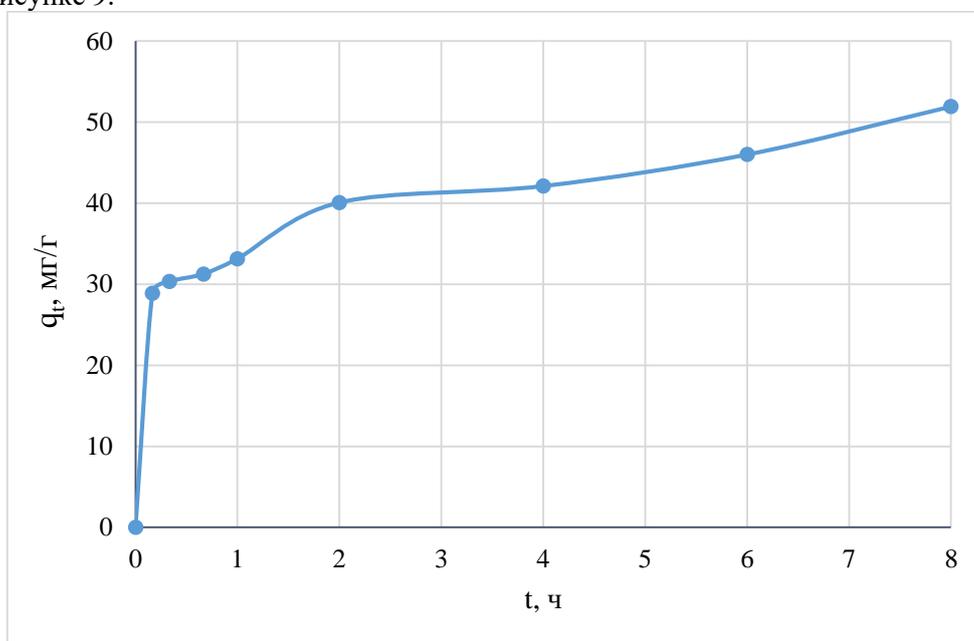


Рис.9. Кинетическая кривая адсорбции МС на трепеле. ($C_0(\text{МС}) = 250$ мг/г, $\text{pH} = 6,4$, $T = 294$ К, $q_e = 58,79$ мг/г).

Из полученных результатов можно заметить, что в течение первых 10 минут процесс протекает очень быстро. За этот промежуток времени из раствора извлекается почти 50% красителя, после чего адсорбция происходит медленней и, практически, за 8 часов контактирования раствора с адсорбентом устанавливается равновесие. Спустя 8 часов процесса, степень извлечения МС из раствора составляет чуть более 80%.

Для установления кинетической модели адсорбции МС на трепеле были построены графические зависимости, основанные на уравнениях (3) и (4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t, \quad (4)$$

представленные на рисунках 10 и 11.

В случае зависимости $\ln(q_p - q_t) = f(t)$ (рисунок 10), характерной для процессов псевдопервого порядка, точки отклоняются от прямой, что свидетельствует о том, что процесс не описывается данной кинетической моделью и что скорость процесса адсорбции МС на трепеле не контролируется внешней диффузией красителя к поверхности адсорбента.

На рисунке 11 наблюдается линейная зависимость в координатах $\frac{t}{q_t} - f(t)$, что позволяет сказать, что адсорбция в целом описывается кинетической моделью псевдвторого порядка, а скорость процесса определяется другими факторами. Константа скорости равна $k_2 = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{мг}^{-1}$.

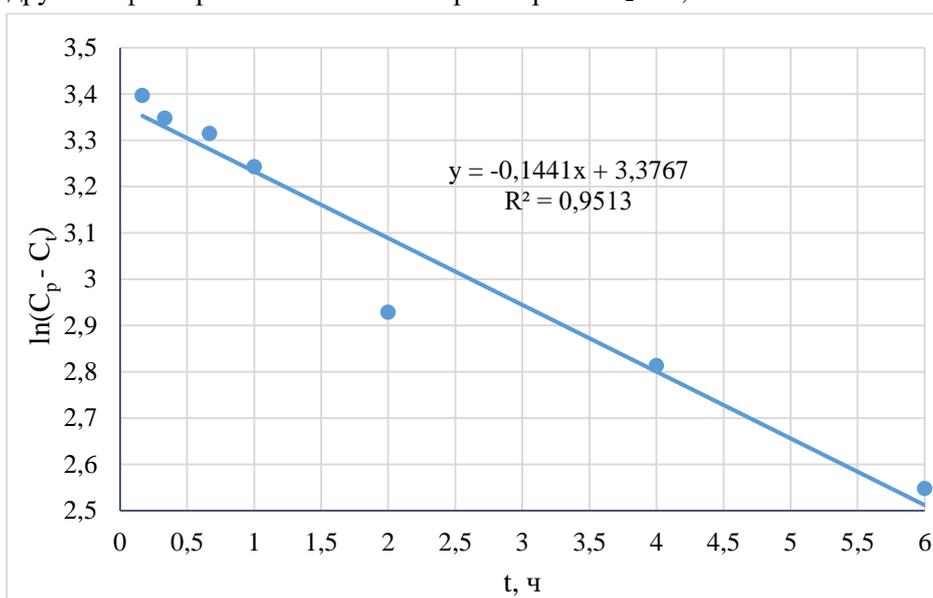


Рис.10. Зависимость $\ln(q_p - q_t) = f(t)$ для адсорбции метиленового синего на трепеле ($C_0(\text{МС}) = 250 \text{ мг/г}$, $\text{pH} = 6,4$, $T = 294 \text{ К}$).

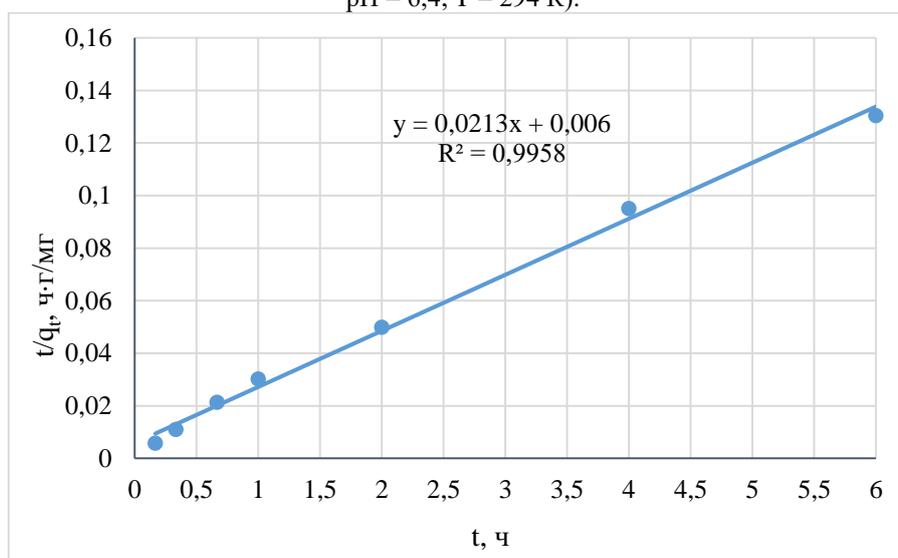


Рис.11. Зависимость $\frac{t}{q_t} = f(t)$ для адсорбции метиленового синего на трепеле ($C_0(\text{МС}) = 250 \text{ мг/г}$, $\text{pH} = 6,4$, $T = 294 \text{ К}$).

Сказанное выше подтверждается и совпадением экспериментальной и расчетной прямой $\frac{t}{q_t} = f(t)$ (рис.12).

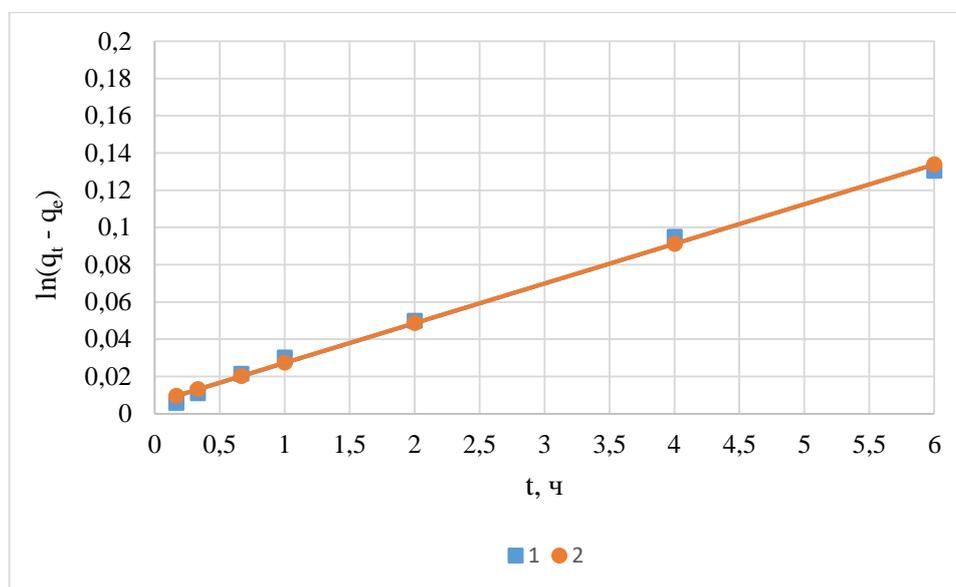


Рис.12. Зависимость $\frac{t}{q_t} = f(t)$ для адсорбции метиленового синего на трепеле: 1 – экспериментальная; 2 – расчетная кривая.

Выводы

Установлено, что с ростом рН раствора адсорбция метиленового синего на трепеле возрастает.

С ростом концентрации красителя в растворе адсорбция возрастает; форма изотермы адсорбции является типа Лэнгмюра; определены константы из изотерм Лэнгмюра ($q_{\max} = 107,527$ мг/г; $K = 0,046$ л/мг) и Фрейндлиха ($\beta = 10,021$ мг/г; $1/n = 0,517$); установлено, что процесс адсорбции точнее описывается моделью Лэнгмюра.

Процесс адсорбции красителя в целом подчиняется кинетической модели псевдвторого порядка ($k_2 = 2,13 \cdot 10^{-2}$ г·ч⁻¹·мг⁻¹).

Литература:

1. НАО, О.Ж., КИМ, Н., CHIANG, P.C. Decolorization of wastewater, review. In: *Environ. Sci. Technol*, 2000, vol.30, no.4, p.449–505.
2. МИХЕЕВ, В.В., МИРОНОВ, М.М., АБДУЛЛИНА, В.Х. *Химия красителей и крашения*. Казань: КГТУ, 2009, с.15 – 87.
3. СЕЛИВАНОВ, Е.В. *Красители в биологии и медицине. Справочник*. Барнаул, 2003, с.5- 9.
4. VEZENTSEV, A.I., THUY, D.M., GOLDOVSKAYA-PERISTAYA, L.F., GLUKHAREVA, N.A. Adsorption of Methylene Blue on the Composite Sorbent Based on Bentonite-Like Clay and Hydroxyapatite. In: *Indones. J. Chem.*, 2018, vol.18, no.4, p.733-741.
5. KUANG, Y., OPINGZHANG, X., OQIZHOU, S. Adsorption of Methylene Blue in Water on to Activated Carbon by Surfactant Modification. In: *Water.*, 2020, vol.12, no.587, p.2-19.
6. MUNIR, M., FAIZAN NAZAR, M., NADEEM ZAFAR, M., ZUBAIR, M., ASHFAQ, M., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., UD-DIN KHAN, S., AHMAD, A. Effective adsorptive removal of methylene blue from water by didodecyldimethylammonium bromide-modified brown clay. In: *ACS Omega*, 2020, vol.5, p.16711-16721.
7. AMODE, J.O., SANTOS, J.H., ALAM, Z.M., MIRZA, A.H., MEI, Ch.C. Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (Metroxylon spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies. In: *Int. J. of Industrial Chem.*, 2016, vol.7, p.333-345.
8. КЕРДИВАРЕНКО, М.А. *Молдавские природные адсорбенты и технология их применения*. Кишинев: Карта молдовеняскэ, 1975. 134 с.
9. ШЕЛКОВСКИЙ, В.С. Использование окислительно-восстановительных и агрегационных свойств красителя метиленового синего в нанобиофизических исследованиях В: *Біофізичний вісник*, 2015, вып.33, №1, с.5-29.

10. ZELENTSOV, V.I., DATSKO, T.Ya., BRYNZA, O.B. *Study of fluorine adsorption on modified trepel*. In: Materials of International Congress ARA, 2013. Chisinau, 2013, vol.37, p.562-565.
11. LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. In: *Kung Sven Vetem Hand*, 1898, v.24, p.39-45.
12. HO, Y.S., MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. In: *Trans IchemE*, 1998, vol.76 (B), p.332-340.
13. НАЯНОВА, Е.В., ЕЛИПАШЕВА, Е.В., СЕРГЕЕВ, Г.М., СЕРГЕЕВА, В.П. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей. В: *Аналитика и контроль*, 2015, т.19, № 2, с.154-160.
14. ЛИСИЧКИН, Г.В. *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. Москва: Химия, 1986. 248 с.

Данные авторов:

Елена ТУТОВАН, доктор, конф. унив., факультет химии и химической технологии МолдГУ.

E-mail: elenatutovan@gmail.com

ORCID: 0000-0002-1731-4992

Татьяна ИСАК-ГУЦУЛ, доктор, конф. унив., факультет химии и химической технологии МолдГУ.

E-mail: t_isac@mai.ru

ORCID: 0000-0003-1448-0722

Prezentat la 26.10.2021