



УДК: 544.723.22:544.6.076

Райҳона МУЯССАРОВА,

Базовый докторант Национального университета Узбекистана

Сарвар КОРАЕВ,

Базовый докторант Денауского института предпринимательства и педагогики

Хамдам АКБАРОВ,

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

Бахтиёр САГДУЛЛАЕВ,

Доцент Национального университета Узбекистана, к.х.н

Нуриддин КАТТАЕВ,

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

Статья представлена профессором ИОНХ АН РУз, д.х.н И. Эшметовым

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ON HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC SILICA

Annotation

The article studies the processes of methylene blue (MB) adsorption on hydrophilic and hydrophobic silica. It is shown that the equilibrium sorption capacity on hydrophilic SiO₂ reaches 21.9 mg/g at 45°C, and on hydrophobic SiO₂ – 13.9 mg/g under the same conditions. The adsorption kinetics is described by the pseudo-second-order model, and the thermodynamic parameters ($\Delta H^\circ = +5.55...+6.88$ kJ/mol, $\Delta G^\circ = -1.5...-2.0$ kJ/mol) indicate the endothermic and spontaneous nature of the process. The results allow us to draw conclusions about the interaction mechanism and the possibility of using such sorbents for wastewater treatment from organic dyes.

Key words: silica, hydrophilicity, hydrophobicity, adsorption, methylene blue, isotherms, thermodynamics.

АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО НА ГИДРОФИЛЬНОМ И ГИДРОФОБНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

Аннотация

В работе исследованы процессы адсорбции метиленового синего (МС) на гидрофильном и гидрофобном кремнезёме. Показано, что равновесная сорбционная ёмкость на гидрофильном SiO₂ достигает 21.9 мг/г при 45 °С, а на гидрофобном SiO₂ – 13.9 мг/г при тех же условиях. Кинетика адсорбции описывается моделью псевдо-второго порядка, а термодинамические параметры ($\Delta H^\circ = +5.55...+6.88$ кДж/моль, $\Delta G^\circ = -1.5...-2.0$ кДж/моль) свидетельствуют об эндотермическом и самопроизвольном характере процесса. Результаты позволяют сделать выводы о механизме взаимодействия и возможности применения таких сорбентов для очистки сточных вод от органических красителей.

Ключевые слова: кремнезём, гидрофильность, гидрофобность, адсорбция, метиленовый синий, изотермы, термодинамика.

GIDROFIL VA GIDROFOB KREMNEZEMDA METILEN KO'KI ADSORPSIYASI

Annotasiya

Maqolada gidrofil va gidrofob kremnezemda metilen ko'ki (MB) adsorbsiyasi jarayonlari o'rganilgan. O'xshash sharoitda gidrofil SiO₂ ning muvozanat sorbsiya qobiliyati 45°C da 21,9 mg/g ga, hidrofob SiO₂ da esa 13,9 mg/g ga yetishi ko'rsatilgan. Adsorbsiya kinetikasi psevdokkinchi tartibli model bilan tavsiflanadi va termodinamik parametrlar ($\Delta H^\circ = +5,55...+6,88$ kJ/mol, $\Delta G^\circ = -1,5...-2,0$ kJ/mol) jarayonning endotermik va spontan xarakterini ko'rsatadi. Natijalar o'zaro ta'sir mexanizmi va organik bo'yolardan oqava suvlarni tozalash uchun bunday sorbentlardan foydalanish imkoniyati haqida xulosa chiqarishga imkon beradi.

Kalit so'zlar: kremnezem, gidrofillik, gidrofoblik, adsorbsiya, metilen ko'ki, izotermalar, termodinamika.

Введение. Загрязнение водных сред синтетическими красителями является актуальной экологической проблемой, так как многие из них обладают высокой устойчивостью к фотодegradации и биологическому разложению. Метиленовый синий (МС), катионный тиазиновый краситель, широко применяется в текстильной и медицинской промышленности и используется как модельное соединение при исследовании процессов сорбции [1]. Известно, что концентрации МС в сточных водах могут достигать десятков миллиграмм на литр, поэтому разработка эффективных сорбентов для его удаления является приоритетной задачей.

Кремнезём (SiO₂) представляет собой один из наиболее доступных и широко применяемых сорбентов, обладающий развитой поверхностью и возможностью направленной химической модификации. Гидрофильный SiO₂ обеспечивает высокую сорбционную ёмкость (до 21.9 мг/г при 45 °С), что сопоставимо с активированными углями и SiO₂-графеновыми композитами, в то время как гидрофобный SiO₂ характеризуется более низкой ёмкостью (13.9 мг/г при 45 °С), но быстрым кинетическим откликом. Эти различия позволяют глубже понять влияние поверхностных свойств на механизм взаимодействия с красителем.

Цель данной работы – сравнительное исследование адсорбции метиленового синего на гидрофильном и гидрофобном кремнезёме, включающее кинетический анализ, определение термодинамических параметров (ΔH° , ΔS° , ΔG°) и аппроксимацию изотерм адсорбции по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Обзор литературы. Кремнезёмные материалы (аморфный SiO_2 , силикагели, мезопористые структуры MCM-41 и SBA-15) широко применяются благодаря высокой удельной поверхности и регулируемой пористости. Для SBA-15 показаны высокая скорость массопереноса и значительная сорбционная ёмкость по МС (до 90–95 % удаления за 10–30 мин при исходных концентрациях десятки мг/л), что связывают с упорядоченной структурой пор [2; 3].

Поверхностные свойства кремнезёма определяют характер взаимодействия с красителем. Гидрофильные материалы обеспечивают электростатическое притяжение катионных молекул, тогда как гидрофобные модификации (алкильные силаны, органические группы) способствуют π - π - и ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, меняя ориентацию и агрегатное состояние МС на поверхности [4]. Важную роль играет pH: при pH выше точки нулевого заряда (pH PZC \approx 2–3 для нанокремнезёма) поверхность становится отрицательной и эффективно удерживает катионный краситель, тогда как в кислой среде конкуренция ионов H^+ снижает сорбцию. Для некоторых композитов pH PZC выше (до 6–7), что подчёркивает зависимость процесса от природы материала [5].

Кинетика адсорбции МС на кремнезёме в большинстве случаев описывается моделью псевдо-второго порядка [6]. Для анализа массопереноса применяются модели Вебера–Морриса и Бойда. Равновесные изотермы чаще всего удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха [7], учитывающим гетерогенность поверхности; модель Ленгмюра нередко даёт менее адекватное соответствие [8].

Современные исследования показывают, что сорбционная ёмкость кремнезёмных материалов по МС обычно составляет 10–30 мг/г [9], что сопоставимо с активированными углями и гибридными композитами. Модификация поверхности органосиланами повышает эффективность удаления красителя [10]. Таким образом, для систем MB– SiO_2 характерны быстрый кинетический отклик, эндотермичность процесса и соответствие модели Фрейндлиха.

Методология исследования. Исследование проводили методом статической адсорбции при начальных концентрациях МС 10–30 мг/л и температурах 25–45 °C. Концентрацию МС в растворе контролировали спектрофотометрически по полосе поглощения при 664 нм. Кинетические данные обрабатывали с использованием модели псевдо-второго порядка. Изотермы адсорбции аппроксимировались уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Термодинамические параметры ΔH° , ΔS° и ΔG° рассчитывали по температурной зависимости константы равновесия.

Анализ и результаты.

Адсорбция метиленового синего на гидрофильном SiO_2 . Анализ экспериментальных данных показал, что равновесная сорбционная ёмкость (q_e) возрастает с увеличением как начальной концентрации, так и температуры системы. Так, при 25 °C значения q_e составили 3.96, 13.19 и 20.04 мг/г для начальных концентраций 10, 20 и 30 мг/л соответственно. Повышение температуры до 45 °C при начальной концентрации 30 мг/л привело к увеличению q_e до 21.88 мг/г.

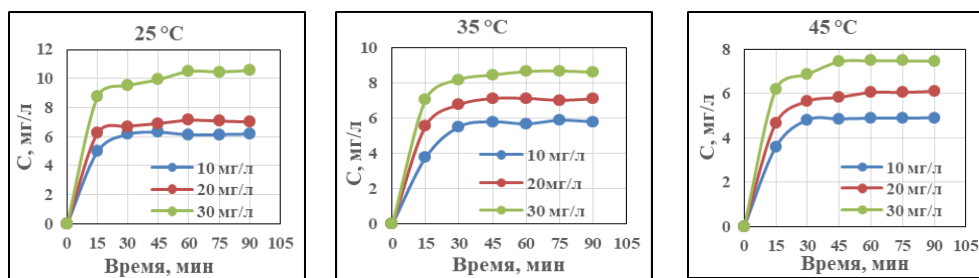


Рис.1. Изотермы адсорбции МС на гидрофильном SiO_2

Для определения термодинамических параметров процесса использовали температурную зависимость равновесной константы K_s , построив соответствующий график Вант-Гоффа. Расчеты показали, что процесс адсорбции МС на гидрофильном кремнеземе характеризуется:

- Положительным значением энтальпии ($\Delta H^\circ = +5.55$ кДж/моль), что свидетельствует об эндотермическом характере процесса
- Положительным изменением энтропии ($\Delta S^\circ = +23.65$ Дж/(моль·K))
- Отрицательными значениями энергии Гиббса ($\Delta G^\circ = -1.48 \dots -1.81$ кДж/моль в исследованном температурном диапазоне)

Полученные данные позволяют сделать вывод о самопроизвольности и термодинамической устойчивости процесса адсорбции в изученных условиях. Экспериментальные изотермы адсорбции анализировали с использованием классических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра, предполагающая мономолекулярную адсорбцию на гомогенной поверхности, показала плохое соответствие экспериментальным данным, давая физически нереалистичные отрицательные значения максимальной сорбционной ёмкости (q_{\max}).

Напротив, модель Фрейндлиха, учитывающая гетерогенность поверхности сорбента, продемонстрировала удовлетворительное соответствие экспериментальным данным. Значения константы n в уравнении Фрейндлиха, составляющие 0.24–0.40 в исследованном температурном диапазоне ($n < 1$), указывают на кооперативный характер адсорбции и существенную неоднородность активных центров на поверхности кремнезема [11].

Полученные значения сорбционной ёмкости (до 21.9 мг/г) сравнивали с литературными данными для других сорбционных материалов. Установлено, что гидрофильный кремнезём по эффективности сорбции МС сопоставим с:

- SiO_2 -графеновыми композитами (15–30 мг/г, Foo и Nameed)
- Активированными углями (10–25 мг/г, Ho и McKay)
- Некоторыми цеолитными материалами

При этом использованный в работе сорбент обладает рядом преимуществ, включая простоту синтеза, низкую стоимость и возможность направленной модификации поверхности.

Проведённое исследование показало, что адсорбция метиленового синего на гидрофильном и гидрофобном кремнезёме удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго порядка (Ho–McKay), что указывает на контроль

процесса стадиями поверхностного взаимодействия. Для обоих материалов адсорбция протекает как эндотермический и термодинамически выгодный процесс во всём исследованном температурном диапазоне. Изотермы адсорбции лучше всего описываются уравнением Фрейндлиха, отражающим гетерогенность поверхности сорбентов и кооперативный характер связывания красителя. Полученные значения равновесной сорбционной ёмкости сопоставимы с показателями эффективных адсорбентов, таких как активированные угли, графенсодержащие композиты и некоторые цеолиты, что подтверждает перспективность использования кремнезёма для очистки водных сред от органических красителей.

Адсорбция метиленового синего на гидрофобном SiO_2 . Расчёты показали следующие значения равновесной сорбции и константы скорости:

- при 25 °C и $C_0 = 20$ мг/л: $q_e = 12.82$ мг/г, $k_2 = 1.00$ г/(мг·мин);
- при 35 °C: $q_e = 13.95$ мг/г, $k_2 = 1.00$;
- при 45 °C: $q_e = 13.51$ мг/г, $k_2 = 1.00$.

Таким образом, значение q_e возрастает с температурой, что свидетельствует о благоприятном влиянии температуры на сорбционный процесс. Высокие значения k_2 при всех температурах указывают на быстрый характер адсорбции.

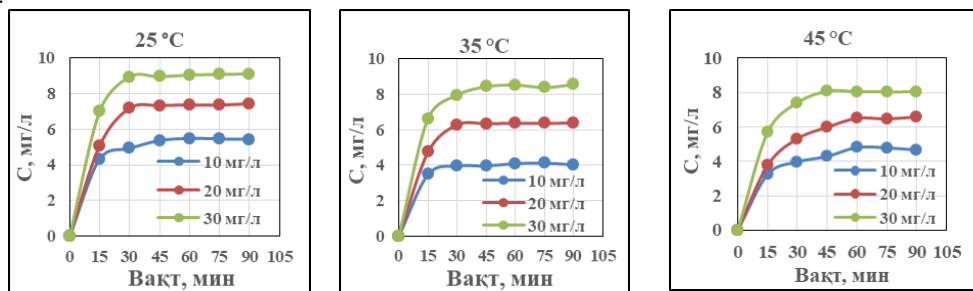


Рис.2. Изотермы адсорбции МС на гидрофобном SiO_2

Для определения природы сорбционного взаимодействия были рассчитаны стандартные термодинамические параметры: энтальпия (ΔH°), энтропия (ΔS°) и свободная энергия Гиббса (ΔG°). Равновесные константы $K_s = q_e / C_e$, рассчитанные для начальной концентрации $C_0 = 20$ мг/л, составили:

- при 25 °C: $K_s = 1.74$; - при 35 °C: $K_s = 2.18$; - при 45 °C: $K_s = 2.08$.

На основании линейной зависимости $\ln K_s$ от $1/T$, построенной в координатах уравнения Вант-Гоффа:

$$\ln K_s = -\Delta H^\circ/(RT) + \Delta S^\circ/R$$

были определены следующие значения:

- $\Delta H^\circ = +6.88$ кДж/моль – процесс эндотермический;
- $\Delta S^\circ = +28.15$ Дж/(моль·К);
- ΔG° составляет:
 - при 298 К: -1.48 кДж/моль,
 - при 308 К: -1.77 кДж/моль,
 - при 318 К: -2.05 кДж/моль.

Отрицательные значения ΔG° указывают на самопроизвольный характер сорбции. Небольшое положительное значение ΔH° свидетельствует о преобладании физической адсорбции, сопровождаемой слабым взаимодействием молекул МС с гидрофобной поверхностью.

Равновесные данные при 25 °C использованы для построения изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха. Расчёт по модели Лэнгмюра дал нефизичное значение предельной сорбционной ёмкости ($q_{\max} = -4.38$ мг/г) и отрицательную константу $b = -0.095$ л/мг, что делает модель Лэнгмюра неприменимой для данной системы.

Модель Фрейндлиха описала экспериментальные данные значительно лучше. Расчётные параметры:

- $K_f = 0.02$ мг $^{1-1/n}$ ·л $^{1/n}$ /г, - $n = 0.32$.

Значение $n < 1$ указывает на кооперативную адсорбцию с гетерогенными активными центрами, а также на преобладание слабых взаимодействий, таких как π - π или ван-дер-ваальсовы силы между ароматической структурой МС и гидрофобной поверхностью SiO_2 . Таким образом, установлено, что адсорбция метиленового синего на гидрофобном кремнезёме удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго порядка, при этом равновесие достигается быстро, что указывает на высокую скорость протекания процесса. С ростом температуры наблюдается увеличение равновесной сорбционной ёмкости, что подтверждает эндотермический характер взаимодействия. Рассчитанные термодинамические параметры ($\Delta H^\circ = +6.88$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = +28.15$ Дж/(моль·К)) указывают на физическую природу сорбции, обусловленную преимущественно слабыми межмолекулярными силами. Анализ изотерм показал, что модель Лэнгмюра неприменима к данной системе, тогда как уравнение Фрейндлиха адекватно описывает экспериментальные данные ($n = 0.32$), отражая гетерогенность поверхности и кооперативный характер сорбции. В целом гидрофобный кремнезём обеспечивает относительно эффективное, но слабое связывание молекул метиленового синего за счёт неспецифических взаимодействий, таких как ван-дер-ваальсовы силы и π - π ассоциации с ароматической системой красителя.

Заключение и рекомендации. Проведённое исследование показало, что адсорбция метиленового синего на гидрофильном и гидрофобном кремнезёме адекватно описывается моделью псевдо-второго порядка, что подтверждает кинетику хемосорбции с быстрым выходом системы на равновесие. Установлено, что процесс является эндотермическим ($\Delta H^\circ = +5.55 \dots +6.88$ кДж/моль) и самопроизвольным ($\Delta G^\circ = -1.5 \dots -2.0$ кДж/моль) во всём исследованном температурном диапазоне. Анализ равновесных данных показал, что модель Фрейндлиха наиболее адекватно описывает экспериментальные результаты: значения параметра n составили 0.24–0.40 для гидрофильного и 0.32 для гидрофобного SiO_2 , что указывает на гетерогенность поверхности и кооперативный характер сорбции. Сравнение адсорбционных характеристик выявило, что гидрофильный кремнезём обладает более высокой сорбционной ёмкостью (до 21.9 мг/г при 45 °C), тогда как гидрофобный материал демонстрирует меньшие значения (13.9 мг/г при 45 °C), но отличается более

быстрой кинетикой. Таким образом, полученные результаты подтверждают высокую перспективность модифицированного кремнезёма для очистки воды от катионных красителей и создают основу для дальнейшей разработки целевых сорбентов с регулируемыми свойствами поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochemistry*. – 1999. – Vol. 34. – P. 451–465.
2. Li Y., Li Z., Chen L., et al. Gradient adsorption of methylene blue and crystal violet onto organic microporous silica // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, № 51. – P. 31487–31496.
3. Zhai Q.-Z., Wang S., Liu J., et al. Adsorption of methylene blue onto nano-SBA-15: kinetics and isotherms // *Desalination and Water Treatment*. – 2019. – Vol. 158. – P. 330–338.
4. Foo K. Y., Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Т. 156, № 1. – С. 2–10.
5. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* – 1999. – Т. 34. – С. 451–465.
6. Zhang L., Wang Y., Li H. Photocatalytic performance of ZnO/SiO₂ hybrid materials under visible light irradiation // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2019. – Т. 100. – С. 173–180.
7. Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 156, № 1. – P. 2–10.
8. Dąbrowski A. Adsorption - From theory to practice // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2001. – Vol. 93, № 1–3. – P. 135–224.
9. Tsunoda K.-I., Umemura T., Ueno H., Okuno E., Akaiwa H. Adsorption of methylene blue onto silylated silica surfaces // *Applied Spectroscopy*. – 2003. – Vol. 57, № 10. – P. 1273–1277.
10. Сотиболдиев Б.С., Гулямов Б.Б., Рахмонов Ж.А., Каттаев Н.Т., Боймирзаев А.С., Акбаров Х.И. Синтез и характеристика гидрофобного кремнезёма // *Universum: химия и биология*, 2023, 10(112). DOI - 10.32743/UniChem.2023.112.10.16060.
11. Ж.К. Маматов, О.Н. Рузимурадов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Изучение капиллярно-пористой структуры гибридных ПАН-кремнеземных композиций // *Узб. хим. журн.*, 2020. – № 3. – С. 16-22.