

Исследование адсорбционного равновесия в системе метиленовой голубой + наноккомпозит TiO_2 / диатомит

*Т. Я. Дацко, В. И. Зеленцов

Институт прикладной физики,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова, *e-mail: datsko.tatiana@yandex.ru

Поступила 18.03.2019

После доработки 10.06.2019

Принята к публикации 10.06.2019

Представлены результаты по адсорбции красителя метиленовой голубой (МГ) из водного раствора на наноккомпозите ДДТ (наноразмерном диоксиде титана в фазе анатаза, осажденном на диатомит) и его компонентах – диатомите, Д, и TiO_2 . Исследовано влияние на адсорбцию pH раствора, дозы адсорбента, исходной концентрации и температуры раствора красителя. Равновесные данные были промоделированы уравнениями изотермы Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радускевича. Полученные параметры и коэффициенты корреляции показали, что адсорбция красителя на Д и TiO_2 лучше всего описывалась изотермой модели Ленгмюра, изотерма адсорбции МГ на ДДТ – моделью Дубинина-Радускевича. Данные адсорбции МГ на ДДТ и Д, полученные при различных температурах раствора (20, 30 и 40°C), выявили необратимую адсорбцию, которая увеличивалась с приращением T . Были рассчитаны термодинамические параметры процесса. Отрицательные значения свободной стандартной энергии Гиббса ΔG° показывают, что адсорбция МГ на этих адсорбентах является самопроизвольной. Адсорбция красителя на TiO_2 уменьшается с ростом температуры раствора, она является физической и экзотермической по природе, ΔG° положительна, а ΔH° отрицательна. Значения энергии активации адсорбции МГ на ДДТ, Д и TiO_2 , рассчитанные по уравнению Дубинина-Радускевича и равные 10,74, 11,78 и 2,68 кДж/моль соответственно, указывают на ионообменный механизм реакции адсорбции МГ композитом ДДТ и исходным диатомитом и физическую адсорбцию диоксидом титана.

Ключевые слова: наноразмерный TiO_2 , диатомит, адсорбция, метиленовой голубой, равновесие, Ленгмюр, Фрейндлих, Дубинин-Радускевич, термодинамика, энергия активации.

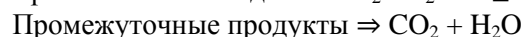
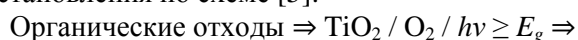
УДК 544.723:547.97:546.824-31:536

DOI: 10.5281/zenodo.3369691

ВЕДЕНИЕ

Фоторазложение загрязняющих органических веществ на TiO_2 относится к реакциям окисления-восстановления, вызванным поглощением диоксидом титана в форме анатаза фотонов, которые приводят к фотовозбуждению – образованию электронно-дырочных пар. Непрерывный процесс в пределах доступного источника фотонов, такого как ультрафиолетовое излучение солнечного света, делает его эффективным для разрушения токсичных органических молекул при очистке сточных вод [1–4].

Фотокатализ представляет собой сложный физико-химический процесс, который происходит в гетерогенной водной системе и включает адсорбцию молекул на поверхности твердого тела, поглощение энергии УФ-излучения и реакции окисления-восстановления по схеме [5]:



Общий процесс можно разбить на пять этапов:

1. Перенос реагентов из жидкой фазы на поверхность катализатора.

2. Адсорбция хотя бы одного из реагентов.
3. Реакция в адсорбированной фазе.
4. Десорбция продуктов.
5. Удаление продуктов из области раздела фаз.

Каждый из этапов важен для успешного осуществления процесса, однако основной этап – гетерогенная реакция окисления-восстановления на поверхности катализатора существенно зависит от его адсорбционно-структурных свойств и зачастую определяется ими. Очевидно, чем больше адсорбционная емкость катализатора, тем более эффективно будет проходить процесс деградации органических веществ на его поверхности. Следовательно, адсорбционные свойства катализатора играют важнейшую роль при фотокаталитическом разложении органических загрязняющих веществ.

TiO_2 , будучи непористым по природе, не является хорошим адсорбентом, хотя адсорбция органических фрагментов, которые должны быть обработаны на поверхности TiO_2 , и является жизненно важной стадией в фотокаталитической деградации красителей и органических загрязнителей [6–8].

Стратегия преодоления этой проблемы состоит в использовании стабильного адсорбента

с высокой удельной поверхностью в композите с TiO_2 . Нанесение наночастиц фотокатализатора на поверхность подложки приводит к уменьшению вероятности рекомбинации электронов и дырок в основном механизме фотовозбуждения. Такая иммобилизация также устраняет проблему при отделении наночастиц TiO_2 от жидкой фазы после обработки.

Сообщалось [9–11], что использование кремнеземно-глиноземных материалов в качестве носителя для TiO_2 более эффективно за счет привлечения более высокой концентрации целевых веществ вокруг фотокаталитических центров из-за высокой адсорбционной способности носителя.

Синтезированный нами нанокompозит на основе диатомита как носителя для наноразмерного диоксида титана, ДДТ, очевидно, обладает качествами, необходимыми для того, чтобы стать хорошим катализатором для разложения органических веществ в водных растворах.

Цель данной работы – изучить адсорбционную способность нанокompозита ДДТ и его компонентов – диатомита, Д, и TiO_2 на примере адсорбции модельного красителя – метиленового голубого (МГ) из водного раствора, а также оценить роль ключевых параметров в процессе адсорбции и природы участвующих механизмов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы синтезированного нанокompозита ДДТ (20% TiO_2) и его составляющих – диатомита, Д, и синтетического диоксида титана, TiO_2 , – были использованы в качестве адсорбентов.

ДДТ был получен гетерогенным гидролизом TiCl_4 в присутствии суспензии диатомита. Типичный порядок получения композита: 2,0 г очищенного диатомита, диспергированного в 50 мл 0,1 М HCl , перемешивали с помощью магнитной мешалки при 300 об/мин в течение 30 мин; раствор TiCl_4 требуемой концентрации для получения массового содержания TiO_2 20% добавляли в смесь и оставляли для перемешивания в течение 30 мин; после этого по каплям добавляли раствор NH_4OH до требуемого значения рН и оставляли для перемешивания в течение 60 мин.

После этого смесь центрифугировали и осадок отделяли от центрифугата, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили 12 ч при комнатной температуре, а затем при 110°C в течение 4 ч. Образцы хранили в эксикаторе при комнатной температуре для их дальнейшего исследования и обработки.

Синтетический диоксид титана был получен при тех же условиях, но без диатомита. Полученные образцы подвергали термической обработке при температуре 450°C для развития фазы анатаза и определяли их адсорбционно-структурные и фазовые характеристики. В качестве органического модельного загрязнителя применили широко используемый для этой цели краситель метиленовый голубой (МГ) [12–15]. Метиленовый голубой, МГ, – основной синий краситель, классификационный номер CI 52015. Химическая формула $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SCl}$; молярная масса 373,9 г/моль. На рис. 1 представлена его структурная формула.

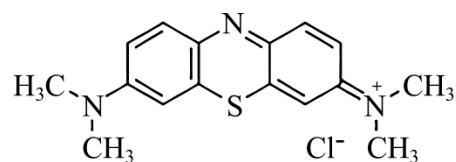


Рис. 1. Структурная формула красителя метиленового голубого.

Метиленовый голубой, МГ (96%), хлористоводородная кислота (HCl , 35 вес.%) и гидроксид аммония (NH_4OH , 25% NH_3) квалификации ЧДА были приобретены в Aldrich (Германия). Для приготовления растворов была использована дважды дистиллированная вода.

Все эксперименты по адсорбционному равновесию проводились в следующих условиях: к 50,0 мл раствора МГ с определенной начальной концентрацией добавляли 0,1 г образца сорбента при постоянном перемешивании в течение времени установления равновесия – 120 мин. Количество адсорбированного красителя определяли по формуле:

$$a_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_e , мг/л – исходная и равновесная концентрация красителя в растворе, v , л – объем раствора, m , г – масса сорбента.

После адсорбции твердую фазу отделяли от жидкой центрифугированием. Анализ всех растворов на содержание МГ проводили по определению оптической плотности на характерной длине волны 665 нм с использованием двухлучевого спектрофотометра КФК-2. Стандартные калибровочные графики были подготовлены путем измерения оптического поглощения для различных концентраций красителя при $k_{\text{max}} = 665$ нм; неизвестные концентрации красителя до и после адсорбции рассчитывались по калибровочным графикам. рН водных растворов измеряли с помощью иономера И160-М.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики ДДТ и его компонентов

Образец	Удельная поверхность, S , м ² /г	Сорбционный объем пор, V_s , см ³ /г	Объем макропор, $V_{ма}$, см ³ /г	Радиус пор, $r_{эф}$, Å	Радиус макропор, $r_{ма}$, Å	Размер кристаллитов анатаза, нм
ДДТ	118,4	0,288	0,879	16	200	8,32
Д	36,5	0,136	1,300	17	722	–
TiO ₂	128,4	0,492	0,276	37	43	26,02

Каждый эксперимент проводили дважды в одинаковых условиях. Стандартное отклонение измерений было в пределах $\pm 3\%$.

Адсорбционные свойства нанокompозита ДДТ и его компонентов – диатомита, Д, и диоксида титана, TiO₂, – по отношению к метиленовому голубому, МГ, были исследованы в зависимости от pH раствора (pH 5–11), дозы сорбента (0,5–15 г/л), начальной концентрации МГ (10–250 мг/л), продолжительности процесса (0–360 мин) и температуры раствора (20, 30, 40, 50°C).

Изотермы адсорбции моделировались по основным уравнениям равновесия – Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича [16–20]. Для всех уравнений были рассчитаны их параметры методом анализа линейной регрессии с использованием программы Origin Pro8, построены модельные кривые и определены коэффициенты корреляции – R^2 .

Термодинамические параметры – изменение свободной энергии Гиббса, ΔG° , изменение энтальпии, ΔH° и изменение энтропии, ΔS° для адсорбционных процессов рассчитывались с использованием следующих уравнений.

Свободная стандартная энергия Гиббса (ΔG°) рассчитывалась по формуле [21]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d, \quad (2)$$

где K_d – коэффициент распределения; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж моль⁻¹·К⁻¹) и T – абсолютная температура, К. В свою очередь K_d можно определить из соотношения:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}, \quad (3)$$

где C_s и C_e – концентрация красителя (мг/л) в адсорбированной фазе и в объеме раствора при равновесии.

Изменения стандартной энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) были определены из наклона и пересечения графиков ΔG° от T по уравнению:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 дана краткая характеристика адсорбентов ДДТ, Д и TiO₂.

Как видно из данных табл. 1, диатомит, Д, обладая наименьшей удельной поверхностью, имеет наибольшие объем и размер макропор. Образец диоксида титана при самой большой удельной поверхности, обусловленной, очевидно, присутствием микропор и наибольшим сорбционным объемом пор, имеет самые маленькие объем и размер макропор. ДДТ по своим адсорбционно-структурным параметрам занимает промежуточное положение между исходным диатомитом и синтезированным диоксидом титана.

Увеличение площади поверхности ДДТ (118,4 м²/г) связано с вкладом TiO₂ с большой по сравнению с диатомитом удельной поверхностью (128,4 и 36,5 м²/г соответственно). Объем сорбирующих пор у ДДТ гораздо выше, чем у диатомита, но меньше, чем у диоксида титана, объем макропор у композита значительно меньше, чем у исходного диатомита, очевидно, за счет осажденного диоксида титана. Эффективный радиус пор и радиус макропор также уменьшаются по сравнению с исходным материалом. Однако диаметр частиц TiO₂, осажденных на поверхности и в порах диатомита, у ДДТ значительно меньше, чем у образца чистого диоксида титана. Это, по-видимому, связано с закреплением частиц TiO₂ на поверхности диатомита, что препятствует их агрегации при прокаливании и способствует сохранению первоначальных размеров.

Влияние pH на адсорбцию МГ

Поскольку метиленовый голубой является катионным красителем, следует ожидать зависимости его адсорбции от электроповерхностных свойств сорбента в водном растворе. Поэтому адсорбция МГ на ДДТ и его компонентах была изучена для различных pH раствора от 5 до 11. Влияние pH раствора на величину адсорбции метиленового голубого на нанокompозите ДДТ и его составляющих Д и TiO₂ представлено на рис. 2.

Было найдено, что все продукты имеют свой специфический pH, при котором адсорбция метиленового голубого максимальна: если исходный диатомит имеет широкий диапазон pH, при котором адсорбция практически не

изменяется, – от 5,5 до 9,0, то у диоксида титана довольно узкий диапазон рН с максимальной адсорбцией МГ – 7,5–8,5. Адсорбция МГ на композите ДДТ монотонно растет с увеличением рН раствора.

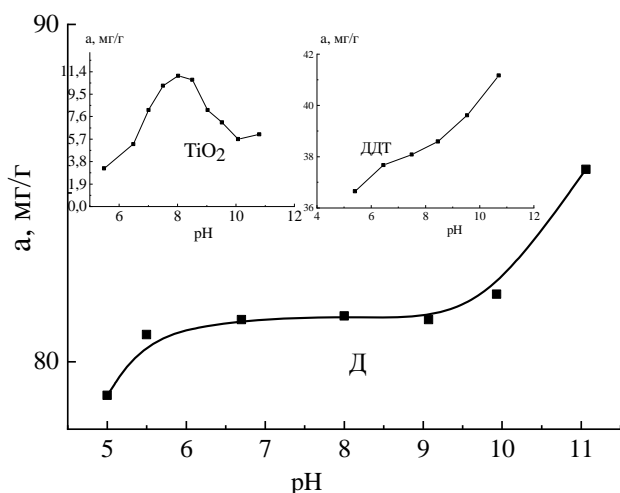


Рис. 2. Влияние рН на адсорбционную способность метиленового голубого на нанокompозите ДДТ и его составляющих – Д и TiO_2 . $C_{\text{MG}} = 150$ мг/л, температура раствора 20°C , время адсорбции 120 мин, масса адсорбентов 0,1 г/50 мл раствора.

Как было сказано, метиленовый голубой – катионный краситель, на адсорбцию которого влияет заряд поверхности адсорбента. Поверхность адсорбента будет отрицательно заряженной выше рН точки нулевого заряда и положительно заряженной ниже $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$.

При низком рН МГ будет протонирован как N^+ $(\text{CH}_3)_2$ и протоны из кислого раствора, конкурируя с положительно заряженными молекулами красителя за адсорбционные центры, ингибируют таким образом процесс адсорбции. Но в диапазоне рН от 6 до 7 количество H^+ ионов из водного раствора уменьшается, и адсорбция протонированного красителя МГ на отрицательно заряженной поверхности адсорбента будет увеличиваться.

Согласно литературным данным, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ диоксида титана (анатаза) равен 6,3–6,6 в зависимости от способа его получения [22, 23]. Кремнезем имеет более низкий $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ по сравнению с диоксидом титана, так как Si^{4+} обладает большей поляризующей силой (отношение заряда к радиусу), чем Ti^{4+} ; результирующая более высокая кислотность Si-OH групп проявляется в виде более низкого значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Для диатомита это значение рН, согласно литературным данным [24–26], равно 5,4, а измеренное нами методом потенциометрического титрования [27] составляет 5,2; $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ композита ДДТ также был измерен нами и равен 5,5. Следовательно, поверхность и Д, и ДДТ во всем диапазоне изученных рН была

заряжена отрицательно, что благоприятствовало адсорбции МГ. Это позволяет сделать заключение, что в адсорбции данного красителя важную роль играет кулоновское взаимодействие. Ионная природа адсорбата может играть также большую роль при удержании соединений на поверхности диатомита, приводя, кроме адсорбции, к химическому взаимодействию.

Необходимо также упомянуть, что в результате реакции образуется хлористо-водородная кислота, которая увеличивает кислотность раствора. Поэтому значение рН поддерживалось постоянным во время дальнейших экспериментов с использованием боратного буфера на уровне $7,45 \pm 0,05$. Рост адсорбции МГ с увеличением рН выше 10, по-видимому, связан не с адсорбционными свойствами, а с тем, что при высоких рН раствора метиленовый голубой либо подвергается димеризации, либо разрушается под влиянием гидроксил-ионов [19]. Это было доказано экспериментально: 50 мл раствора МГ смешали с таким же количеством 2М раствора гидроксида натрия без добавления адсорбента. Раствор полностью обесцветился через неделю.

Влияние дозы адсорбента на величину адсорбции метиленового голубого

На рис. 3 представлены кривые зависимости адсорбции метиленового голубого от дозы добавленного адсорбента – нанокompозита ДДТ и его компонентов, Д и TiO_2 .

Как видно из рис. 3, дозы сорбентов выше 2 г/л незначительно влияют на величину остаточной концентрации МГ всеми образцами, и это значение было принято для работы во всех последующих экспериментах.

Исследование адсорбционного равновесия в системах ДДТ, Д и TiO_2 -метиленовый голубой

Корреляция между количеством метиленового голубого, адсорбированного изученными адсорбентами (нанокompозит ДДТ и его компоненты Д и TiO_2), и его равновесным количеством в растворе описывается изотермами адсорбции (рис. 4).

Равновесные изотермы адсорбции несут важную информацию для проектирования адсорбционных систем. Константы равновесия, рассчитанные по изотермам адсорбции, характеризуют наклон изотермы и степень использования сорбента, а максимальный объем адсорбции (адсорбционная емкость) позволяет оценить количество сорбента для адсорбции в статических условиях.

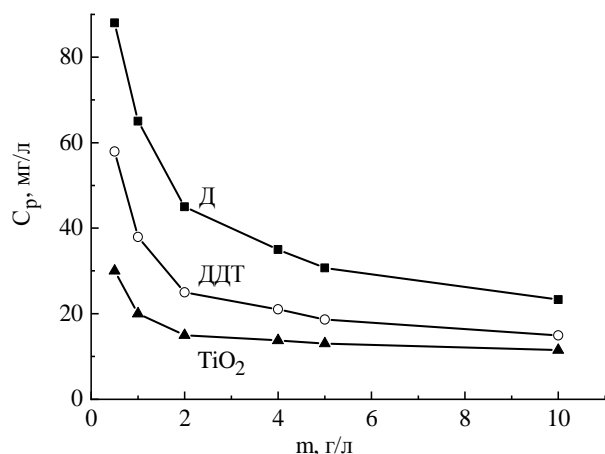


Рис. 3. Зависимость адсорбции МГ от дозы сорбента. Исходная концентрация МГ 30-120 мг/л, рН 7,4, t 20°C.

Исходный диатомит обладает высокой адсорбционной способностью. Его емкость по метиленовому голубому достигает более 76 мг/г. Величина адсорбции МГ на диоксиде титана в 5 раз ниже и составляет не более 15 мг/г. Адсорбционная способность нанокompозита ДДТ как продукта синтеза двух компонентов занимает среднее положение. Его емкость составляет около 38 мг/г по отношению к красителю метиленовому голубому.

Как видно из рис. 4, при низких концентрациях (до 10 мг/л) МГ адсорбция для исходного диатомита Д и нанокompозита ДДТ очень резко возрастает, адсорбционная емкость МГ достигает 70 и 30 мг/г соответственно и составляет 74 и 82% от их максимальных значений. Затем до концентрации МГ 50 мг/л она растет незначительно, почти не изменяясь. Для образца TiO₂ изменение адсорбционной емкости с увеличением равновесной концентрации МГ происходит монотонно во всем интервале концентраций адсорбата.

Для описания процесса адсорбции из растворов используются наиболее распространенные модели изотерм, позволяющие оценить равновесные характеристики адсорбционных систем, например модель Ленгмюра, применимая для гомогенных процессов поверхностной адсорбции, где адсорбция каждой молекулы адсорбата происходит с равной энергией активации. Модель адсорбции Ленгмюра задается уравнением [16]:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}, \quad (5)$$

где C_e – концентрация адсорбата при равновесии, мг/л; a – величина адсорбции, мг/г; a_m – адсорбционная емкость в монослое, мг/г; K_L – константа уравнения адсорбции

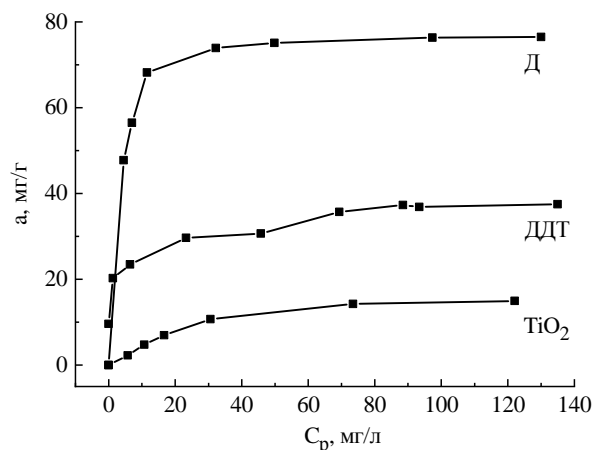


Рис. 4. Изотермы адсорбции метиленового голубого на нанокompозите ДДТ и его компонентах – Д и TiO₂ при 20°C, рН раствора 7,4, доза адсорбента 2 г/л, исходная концентрация МГ 10 – 250 мг/л.

Ленгмюра, л/мг. Константы a_m и K_L могут быть определены из линейного графика уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{a_m \cdot K_L} + \frac{1}{a_m} \cdot C_e. \quad (6)$$

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита, Д, диоксида титана, TiO₂, и нанокompозита ДДТ в координатах уравнения Ленгмюра в линейной форме.

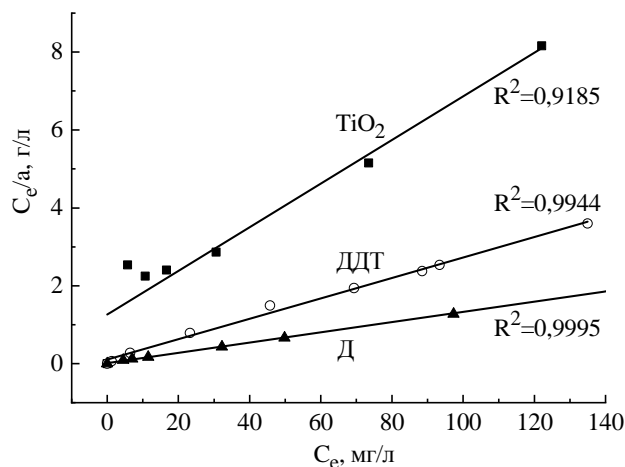


Рис. 5. Изотермы адсорбции метиленового голубого на нанокompозите и его компонентах в координатах линейного уравнения Ленгмюра.

Графическое решение позволяет довольно точно определить параметры уравнения мономолекулярной адсорбции K_L и a_m как тангенс угла наклона и пересечение прямой зависимости C_e/a от C_e с осью Y соответственно. Как видно, экспериментальные данные адсорбции МГ этими образцами удовлетворительно описываются с использованием линейного уравнения Ленгмюра (уравнение 6) до равновесных концентраций 140 мг/л, на что указывают высокие коэффициенты корре-

Таблица 2. Анализ параметров адсорбционных изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для адсорбентов Д, ДДТ и TiO₂ методом линейной регрессии

Модель Ленгмюра					
Образец	a_m эксп., мг/г	a_m рассч., мг/г	K_L , л/мг	R^2	
Д	76,35	80,64	0,2294	0,9792	
TiO ₂	14,96	18,34	0,0342	0,9825	
ДДТ	37,50	38,07	0,3175	0,7801	
Модель Фрейндлиха					
Образец	a_m эксп., мг/г	a_m рассч., мг/г	$K_F \cdot (\text{л/мг})^{1/n}$	1/n	R^2
Д	75,02	81,92	45,286	0,1183	0,7148
TiO ₂	14,96	19,49	1,101	0,5881	0,8826
ДДТ	37,50	38,66	18,94	0,1454	0,8867
Модель Дубинина-Радушкевича					
Образец	a_m эксп., мг/г	a_m рассч., мг/г	K_{DR} , л/мг	E_a , кДж/моль	R^2
Д	76,35	78,89	-0,0074	11,79	0,9773
TiO ₂	14,96	5,36	0,104	-2,68	0,7396
ДДТ	37,50	34,75	-0,0085	10,74	0,9187

ляции R^2 . Рассчитанные равновесные константы Ленгмюра приведены в табл. 2.

Для описания адсорбции на неоднородных поверхностях используется модель Фрейндлиха, описывающая адсорбцию на поверхности сорбента, на которой расположены адсорбционные центры с различными значениями энергии. Уравнение адсорбции Фрейндлиха выражается следующим образом [17]:

$$a = K_F \cdot C_e^{1/n}, \quad (7)$$

где C_e – концентрация адсорбата в растворе в равновесном состоянии, мг/л; K_F – постоянная уравнения Фрейндлиха, она является показателем адсорбционной емкости, а $1/n$ – интенсивности адсорбции. В общем, по мере увеличения K_F адсорбционная емкость адсорбента для данного адсорбата увеличивается, а величина показателя $1/n$ дает указание о благоприятности адсорбции [18].

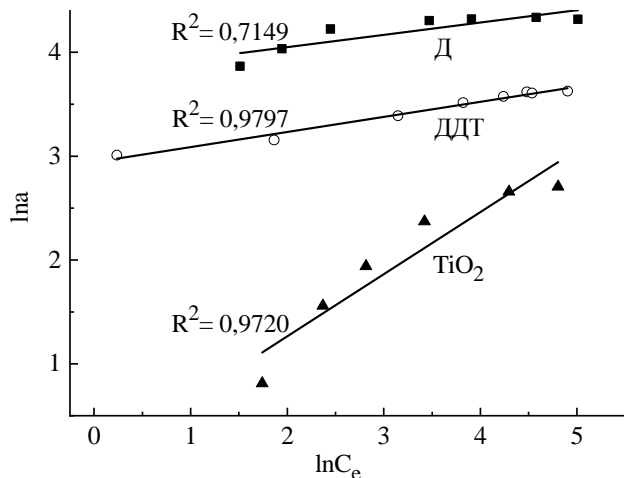


Рис. 6. Изотермы адсорбции метилового голубого на нанокompозите и его компонентах в координатах линейного уравнения Фрейндлиха.

Уравнение (7) может быть линеаризовано логарифмированием обеих его сторон, и линейная форма уравнения будет выражена следующим образом:

$$\ln a = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C_e. \quad (8)$$

Из наклона и пересечения графика $\ln a$ от $\ln C_e$ можно определить K_F и $1/n$.

Высокие значения R^2 могут свидетельствовать в пользу применимости модели Фрейндлиха для описания процесса адсорбции МГ на изучаемых адсорбентах. Значения констант K_F и n уравнения Фрейндлиха, рассчитанные из графика рис. 6, представлены в табл. 2.

Модель изотермы Дубинина-Радушкевича

Изотерма Дубинина-Радушкевича обычно применяется для выражения механизма адсорбции с гауссовым распределением энергии по гетерогенной поверхности; ею часто успешно моделировались данные с высокой растворимостью и средним диапазоном концентраций [27, 28]. Уравнение Дубинина-Радушкевича представлено следующим выражением [19]:

$$a = a_m \cdot \exp(-K \cdot \varepsilon^2), \quad (9)$$

где a – количество адсорбата в адсорбенте в равновесном состоянии (мг/г); K – постоянная изотермы Дубинина-Радушкевича (mol^2/kJ^2) и относится к свободной энергии сорбции на моль сорбата при его перемещении на поверхность адсорбента из бесконечного расстояния в растворе; a_m – теоретическая адсорбционная емкость при насыщении (мг/г), ε – константа изотермы Дубинина-Радушкевича, связанная со степенью сорбции адсорбата поверхностью сорбента и равная:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e}, \quad (10)$$

R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); T – абсолютная температура (К); C_s и C_e , (мг/л) – концентрация растворенного вещества в адсорбционном слое и в объеме раствора при равновесии. Линейная форма уравнения (9) имеет вид:

$$\ln a = \ln a_m - K \cdot \left(RT \ln \frac{C_s}{C_e} \right)^2. \quad (11)$$

График $\ln a$ от $\left(RT \ln \frac{C_s}{C_e} \right)^2$ дает прямую линию для подтверждения модели. Константы, как a_m и K , могут быть определены из пересечения и наклона графика с использованием уравнения (11).

Из изотермы модели Дубинина-Радушкевича может быть рассчитана кажущаяся энергия адсорбции E_a с использованием отношения [28]:

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2K}}. \quad (12)$$

Этот подход обычно применяется для различения физической и химической адсорбций ионов с их средней свободной энергией E на молекулу адсорбата (для удаления молекулы из ее положения в сорбционном пространстве до бесконечности) [29, 30].

Результаты применения модели Дубинина-Радушкевича для адсорбции МГ на трех изучаемых адсорбентах также представлены в табл. 2.

Как следует из анализа данных табл. 2, адсорбция красителя МГ образцами диатомита и диоксида титана лучше всего описывается моделью Ленгмюра, в то время как изотерма Дубинина-Радушкевича (ДР) наиболее пригодна для описания процесса адсорбции на композите ДДТ. Это можно связать с увеличением энергетической неоднородности адсорбционных центров на поверхности нанокompозита ДДТ при осаждении на ней наноразмерных частиц диоксида титана. Модель Фрейндлиха оказалась наименее успешной для описания равновесия, особенно в применении к системам МГ+Д и МГ+ДДТ (значения R^2 в табл. 2).

Средняя энергия адсорбции E_a для ДДТ, Д и TiO_2 составила 11,79, 10,74 и 2,68 кДж/моль соответственно. Значения E от 1 до 8 кДж/моль типичны для физической адсорбции, тогда как значения, превышающие этот предел, указывают на то, что ионный обмен и хемосорбция могут быть доминирующим механизмом адсорбции [28, 31].

Влияние температуры на равновесие адсорбции МГ на ДДТ, Д и TiO_2

Поскольку температура является основным фактором, влияющим на процессы адсорбции, было необходимо исследовать ее влияние на сорбцию МГ в оптимизированных условиях при температурах раствора 20, 30 и 40°C.

Температура оказывает два основных влияния на процесс адсорбции. Более высокая температура увеличивает скорость диффузии молекул адсорбата через внешний пограничный слой и во внутренние поры частицы адсорбента из-за уменьшения вязкости раствора. Кроме того, изменение температуры приводит к изменению равновесной емкости адсорбента для конкретного адсорбата. Для изучения влияния температуры на величину адсорбции исследуемыми адсорбентами были получены изотермы адсорбции МГ на нанокompозите ДДТ и его компонентах Д и TiO_2 . Изотермы были промоделированы с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича уравнения (4), (6) и (9).

Из полученных данных ясно, что механизмы адсорбции красителя зависят от структуры адсорбента и температуры.

Уравнение Фрейндлиха предсказывает, что адсорбция будет монотонно возрастать с увеличением концентрации раствора красителя. Параметры Фрейндлиха (табл. 3) показывают, что условия для адсорбции почти во всех случаях благоприятны ($n > 1$) с высокой адсорбционной емкостью (K_F) для сорбции МГ. Повышение температуры уменьшает значения n для Д, ДДТ и TiO_2 ; K_F с увеличением температуры уменьшается для Д и TiO_2 и увеличивается для ДДТ, поэтому благоприятность уменьшается для всех адсорбентов, а адсорбционная способность увеличивается для ДДТ с приращением температуры.

Термодинамические параметры адсорбции

Термодинамическое рассмотрение процесса адсорбции необходимо тогда, когда нужно сделать вывод, является ли процесс спонтанным или нет. Изменение свободной энергии Гиббса, ΔG° , является фундаментальным критерием самопроизвольности процесса. Реакции происходят спонтанно при заданной температуре, если ΔG° имеет отрицательное значение.

Свободная стандартная энергия Гиббса (ΔG°) рассчитывалась для адсорбции МГ на изученных адсорбентах с использованием уравнения (2):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d, \quad (13)$$

Таблица 3. Параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для адсорбции метиленового голубого на нанокompозите ДДТ и компонентах Д и TiO₂ при трех температурах раствора

T, °C	20			30			40		
Модель Ленгмюра									
Образец	a_m , мг/г	K_L , л/мг	R^2	a_m , мг/г	K_L , л/мг	R^2	a_m , мг/г	K_L , л/мг	R^2
Д	80,64	0,2294	0,9792	80,78	0,2895	0,9363	87,1	0,3629	0,9419
TiO ₂	18,34	0,0342	0,9825	13,34	0,0336	–	9,14	0,0233	0,9967
ДДТ	38,07	0,3175	0,7801	39,85	0,3533	0,8660	41,62	0,6528	0,6509
Модель Фрейндлиха									
Образец	$K_F \cdot (\text{л/мг})^{1/n}$	n	R^2	$K_F \cdot (\text{л/мг})^{1/n}$	n	R^2	$K_F \cdot (\text{л/мг})^{1/n}$	n	R^2
Д	45,286	8,45	0,7148	25,89	7,87	0,8340	22,96	7,22	0,8355
TiO ₂	1,101	1,70	0,8826	0,57	1,49	0,7881	0,4719	1,95	0,8727
ДДТ	18,94	6,88	0,8867	24,047	10,36	0,8725	24,78	8,90	0,6619
Модель Дубинина-Радушкевича									
Образец	a_m , мг/г	K_{DR}	R^2	a_m , мг/г	K_{DR}	R^2	a_m , мг/г	K_{DR}	R^2
Д	78,89	-0,0074	0,9773	86,40	-0,0084	0,9893	88,49	-0,0011	0,9981
TiO ₂	2,36	0,1040	0,7396	2,34	0,0721	0,7419	1,46	0,0483	0,7982
ДДТ	38,07	-0,0085	0,9187	33,19	-0,0022	0,8454	39,74	-0,0059	0,9887

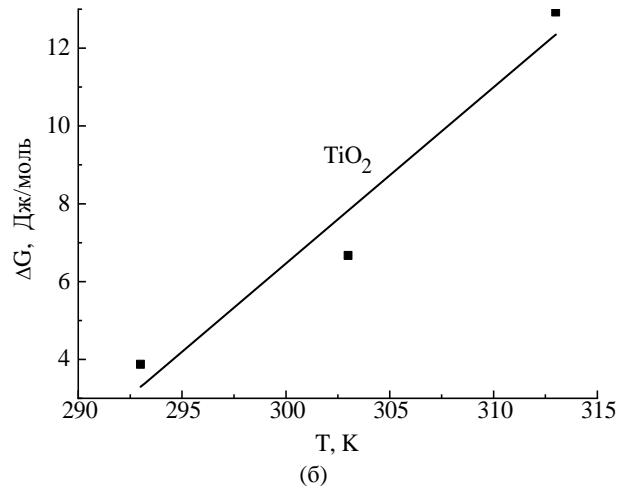
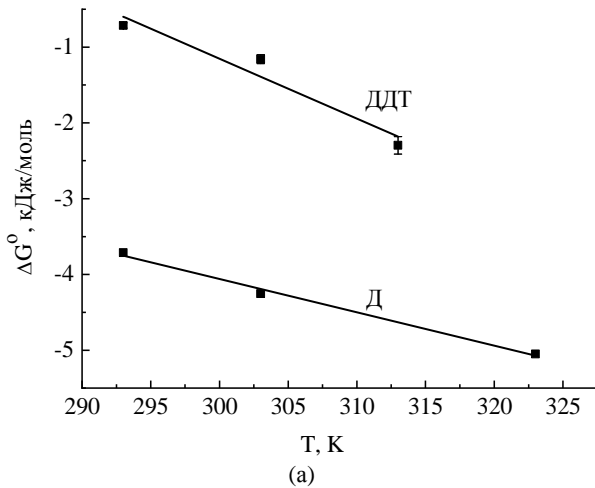


Рис. 7. Зависимость свободной стандартной энергии Гиббса от температуры для адсорбции МГ на ДДТ, Д (а) и TiO₂ (б).

где $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

из графика зависимости ΔG° от T находим ΔS° по наклону прямой и ΔH° по пересечению с осью Y (рис. 7).

Изменения энтальпии, ΔH° , и энтропии, ΔS° , для адсорбционных процессов были получены из пересечения и наклона прямых линейного графика изменения свободной энергии Гиббса, ΔG° , в зависимости от температуры T (рис. 4) и представлены в табл. 4. Отрицательные значения ΔG° подтверждают осуществимость процесса и самопроизвольный характер адсорбции с высоким сродством метиленового голубого к Д и ДДТ [32].

Как видно из табл. 4, ΔG° уменьшается с ростом температуры; при более высоких температурах достигается большая адсорбция. Уменьшение значения ΔG° при увеличении температуры указывает на то, что процесс адсорбции метиленового голубого на Д и ДДТ становится более благоприятным при более высоких температурах.

Энтальпия адсорбции МГ на Д и ДДТ является относительно высокой, что указывает на то, что существует некое химическое взаимодействие между структурой адсорбента и молекулами красителя, то есть взаимодействие между молекулами сорбента и адсорбата не только физическое, но и химическое [7, 28].

Такие взаимодействия зависят от типа поверхностей и состава изучаемых соединений.

Таблица 4. Термодинамические параметры адсорбции метиленового голубого на композите ДДТ, TiO₂ и диатомите, Д

Образец	T, К	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol·K
Д	293	-2,69	20,17	-0,072
	303	-2,92		
	313	-3,12		
TiO ₂	293	2,303	-36,79	0,133
	303	3,565		
	313	4,97		
ДДТ	293	-0,714	18,16	-0,064
	303	-1,159		
	313	-2,296		

Высокие значения энтальпии адсорбции являются результатом нескольких химических взаимодействий с участием электростатического притяжения, ковалентной связи, неполярного взаимодействия, мостиковой связи воды и водородной связи между молекулами красителя и структурой адсорбента и между адсорбированными молекулами красителя [33].

Молекулы красителей как органический материал могут адсорбироваться с помощью нескольких различных механизмов, потому что они могут быть полярными или неполярными во всем или в части соединения и могут быть заряженными или нет. Формирование связей между молекулами адсорбата и адсорбента и между адсорбированными молекулами производит тепло, обеспечивая достаточную энергию, чтобы ослабить связи между молекулой адсорбата и его соседями в объеме раствора. Это позволяет ему двигаться из своего исходного положения и таким образом укрепляет химическую связь между адсорбированной молекулой и адсорбционным центром [34].

Силы электростатического взаимодействия между молекулами красителя и структурой адсорбента явно имеют место, потому что молекулы красителя обладают положительным суммарным зарядом, а адсорбент ДДТ (поверхностные SiO-TiO группы) имеет отрицательно заряженную поверхность (в основном из-за кислорода или гидроксидов). В дополнение к электростатическому взаимодействию существует возможность Н-связи и образования водного мостика между амином, карбоксилатными и гетероциклическими N или O группами в органической структуре адсорбата и группой OH, которая присутствует в поверхности адсорбента – диоксиде кремния и диоксиде титана. Гидроксильные группы связаны с атомами кремния в каркасе Si-O-Si и, как следствие, неполного *d*-электронного слоя в Si, распределение электронной плотности в OH группах представляет плотность отрицательного заряда

сильно смещенной по всему атому О. Таким образом, образуется диполь с положительным центром, расположенным у атома Н [28].

Кроме того, молекулы красителей, которые имеют периферийные электронные смещения (периферические диполи, квадруполь и π -электронные облака), могут образовывать Н-связи с поверхностью адсорбента. Существование Н-связей и водных мостиков между адсорбентом и адсорбатом увеличивает общую энергию взаимодействия, приводя к высокой энтальпии адсорбции. Когда большие молекулы (которые также имеют периферические диполи и полярные группы) адсорбируются, энергия дисперсионных сил больше энергии электростатического взаимодействия. Как следствие, адсорбированная молекула имеет вынужденную дипольную ориентацию, поскольку дипольная ось молекулы ориентирована на определенный угол относительно электростатического поля поверхности адсорбента [20]. Последний вклад в энтальпию адсорбции обусловлен силами молекулярного притяжения адсорбат-адсорбат. Диполи и квадруполь в структурах красителей могут ориентироваться и благоприятствовать взаимодействию между адсорбированными молекулами.

Отрицательное значение ΔG° для адсорбции МГ на Д и ДДТ указывает на то, что адсорбция является спонтанной. Отрицательные значения ΔS° предполагают, что энтальпия ответственна за знак ΔG , так что процесс адсорбции является спонтанным, хотя вклад энтальпии намного больше, чем энтропии.

Положительные значения изменения энтальпии (ΔH°) означают, что процесс адсорбции на диатомите, Д, и композите ДДТ эндотермический и реакция адсорбции требует затраты энергии.

Величина изменения энтальпии свидетельствует о том, что адсорбция МГ на поверхности Д и ДДТ носит ионообменный характер. Отрицательное значение ΔS° указывает, что адсорбция

приводит к увеличению упорядоченности системы на границе раздела твердое вещество/раствор при адсорбции МГ на диатомите и ДДТ через образование активированного комплекса, показывая, что адсорбция МГ на поверхности этих сорбентов – комбинированный механизм [35]. Кроме того, отрицательное значение ΔS° обычно отражает отсутствие значительных изменений во внутренней структуре адсорбента в процессе адсорбции [36].

Значение и величина энергии активации адсорбции E_a , рассчитанные для этих сорбентов, показывают наличие энергетического барьера с затратой энергии на образование связи, по преимуществу химической.

Адсорбция МГ на TiO_2 , напротив, не является спонтанной и эндотермической, положительное значение ΔG° означает, что реакция адсорбции требует энергии для превращения реагирующих веществ в продукты реакции. Величина ΔG° определяет скорость реакции, которая возрастает при уменьшении свободной энергии, следовательно, если энергетические требования выполняются, реакция продолжается. Отрицательное значение изменения энтальпии, а также уменьшение величины адсорбции при увеличении температуры свидетельствуют о том, что процесс адсорбции носит экзотермический характер и является физическим по своей природе. Положительное значение ΔS° может быть связано с некоторыми структурными изменениями в адсорбате и адсорбенте в процессе адсорбции из водного раствора на границе раздела твердое тело/жидкость. Этот факт может быть связан со степенью гидратации молекулы катионного красителя. Переориентация или реструктуризация воды вокруг красителя очень неблагоприятна с точки зрения энтропии, потому что это нарушает существующую структуру воды и организует новую и более упорядоченную структуру на границе раздела твердого тела и раствора в ходе адсорбции красителя [37].

ВЫВОДЫ

В работе изучено равновесие сорбции красителя метиленового голубого (МГ) из водного раствора на трех разных адсорбентах – диатомите, Д, диоксиде титана, TiO_2 (анатаз) и композите на основе диатомита и TiO_2 – ДДТ.

Изменение адсорбционной емкости (a_m) указывает на большую зависимость адсорбционных механизмов от структуры адсорбентов и температурных условий.

В общем, для систем МГ + Д и МГ + ДДТ с увеличением температуры происходит увеличение адсорбционной емкости, а для системы

МГ + TiO_2 , напротив, с повышением температуры раствора наблюдается уменьшение адсорбционной способности сорбента.

Для того чтобы определить механизм адсорбции красителя и оценить влияние температуры на адсорбционную емкость, экспериментальные данные были обработаны с помощью уравнений изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Анализ полученных параметров и коэффициенты корреляции для трех моделей показали, что адсорбция красителя МГ на Д и TiO_2 лучше всего описывается уравнением модели Ленгмюра, а для системы МГ + ДДТ больше подходит уравнение изотермы Дубинина-Радушкевича, подтверждая то, что главную роль в адсорбции красителя этим адсорбентом играют энергетически неоднородные центры на его поверхности. Энергия активации адсорбции на Д и ДДТ, рассчитанная с применением уравнения Дубинина-Радушкевича, характерна для хемосорбции (через ионообменный механизм), а на TiO_2 ее значение отрицательно и говорит о физической адсорбции.

Параметры модели Фрейндлиха показали, что в целом условия адсорбции были благоприятными ($n > 1$), с наиболее высокой адсорбционной емкостью (K_F) МГ для диатомита.

Повышение температуры уменьшает значения n для Д, ДДТ и TiO_2 , K_F с увеличением температуры уменьшается для Д и TiO_2 и увеличивается для ДДТ, поэтому благоприятность уменьшается для всех адсорбентов, а адсорбционная способность увеличивается для ДДТ с приращением температуры.

Влияние температуры на адсорбцию также использовалось для расчета энтальпии, энтропии и свободной энергии адсорбции. Отрицательные значения ΔG° и положительные значения ΔH° указывают на спонтанный характер адсорбции с высоким сродством метиленового голубого к Д и ДДТ, и что адсорбция МГ на них является эндотермической реакцией. Отрицательное значение ΔS° говорит об увеличении упорядоченности после адсорбции молекул поверхностью. Адсорбция МГ на диоксиде титана, напротив, экзотермическая и не является спонтанной, об этом свидетельствует положительное значение ΔG° и отрицательное изменение энтальпии ΔH° . Положительное значение ΔS° предполагает увеличение разупорядоченности на границе раздела жидкость/твердое тело при адсорбции метиленового голубого на TiO_2 в водном растворе. Анализ этих термодинамических параметров позволил предположить, что адсорбция МГ на Д и ДДТ является, главным образом, химической из-за высокой энтальпии адсорбции, она сопровождается сильным обезвоживанием

адсорбата из-за низкого отрицательного значения энтропии адсорбции.

Полученные данные полезны для понимания процесса адсорбции МГ на гибридном фотокатализаторе ДДТ: краситель адсорбируется химически на подложке – диатомите, концентрируясь вокруг центров фотокатализа – наноразмерных кристаллитов анатаза, таким образом, способствуя более интенсивному процессу фоторазложения органики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках институционального проекта № 15.817.02.07.А.

ЛИТЕРАТУРА

- Ibhadon A.O., Fitzpatrick P. *Catalysts*. 2013, **3**, 189–218.
- Kaan C.C., Aziz A.A., Ibrahim S., Matheswaran M. and Saravanan P. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review, "Studies on Water Management Issues", ed. by M. Kumarasamy, ISBN 978-953-307-961-5, Published: January 18, 2012.
- Linsebigler A.L., Lu G. and Yates J.T. Jr. *Chem Rev*. 1995, **95**, 735–758.
- Chang H., Su C., Lo C.-H., Chen L.-C. et al. *Mater Trans*. 2004, **45**(12), 3334–3337.
- Herrmann J.-M. *Catal Today*. 1999, **53**, 115–129.
- Fetterolf M.L., Patel H.V., Jennings J.M. *J Chem Eng Data*. 2003, **48**(4), 831–835.
- Rida K., Bouraoui S., Hadnine S. *Appl Clay Sci*. 2013, **83–84**, 99–105.
- Gude K., Gun'ko V. M., Blitz J. P. *Colloids Surf A*. 2008, **325**(1–2), 17–20.
- Mahammedi F., Benguella B. *J Mater Environ Sci*. 2016, **7**(1), 285–292.
- Papoulis D., Komarneni S., Nikolopoulou A. et al. *Appl Clay Sci*. 2010, **50**, 118–124.
- Acosta-Silva Y.J., Nava R., Hernandez-Morales V. et al. *Appl Catal B*. 2011, **110**, 108–117.
- Stathatos E., Rapsomanikis A., Papoulis D., Panagiotaras D. et al. *Global Nest J*. 2014, **16**(3), 495–498.
- Vasić M.B., Zarubica A.R. *Adv Technol*. 2016, **5**(2), 12–17.
- Mahammedi F., Benguella B. *J Mater Environ Sci*. 2016, **7**(1), 285–292.
- Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmad A. *J Hazard Mater*. 2010, **177**, 70–80.
- El Miz M., Akichouh H., Salhi S., El Bachiri A. et al. *IOSR-JAC*. 2014, **7**(7), Ver. III, 60–78.
- Langmuir I. *J Am Chem Soc*. 1916, **38**, 2221–2295.
- Freundlich H.M.F. *J Phys Chem*. 1906, **57**, 385–470.
- Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O. *IOSR-JAC*. 2012, **3**(1), 38–45.
- Shawabkeh R.A., Tutunji M.F. *Appl Clay Sci*. 2003, **24**, 111–120.
- Messina P.V., Schulz P.C. *J Colloid Interface Sci*. 2006, **299**, 305–320.
- Ahmaruzzaman M., Gayatri S.L. *Chem Eng J*. 2010, **158**, 173–180.
- Ting H-F., Chen C.-M., Lu F., Suen H.S.-Y. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2014, **45**(2), 617–624.
- Preocanin T. and Kallay N. *Croatica Chemica Acta*. 2006, **79**(1), 95–106.
- Koyuncu M., Kul A.R. *Physicochem Probl Miner Process*. 2014, **50**(2), 631–643.
- Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M, Allen S.J., Ahmad M.N. *Journal of Environmental Management*. 2003, **69**, 229–238.
- Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M. et al. *Desalination*. 2007, **217**, 212–224.
- Parks G.A. and de Bruyn P.L. *J Phys Chem*. 1962, **66**, 967–973.
- He J., Hong S., Zhang L., Gan F. et al. *Fresen Environ Bull*. 2010, **19**(11a), 2651–2656.
- Horsfall M., Jnr., Spiff A.I., and Abia A.A. *Bull Korean Chem Soc*. 2004, **25**(7), 969–976.
- Memon G. Z., Bhangar M.I., Akhtar M. *J Colloid Interface Sci*. 2007, **315**, 33–40.
- Riaz A., Tayya, Y., Absari M.S. et al. *Adsorpt Sci Technol*. 2006, **24**, 475–486.
- Almeida C.A.P., Zanela T.M.P., Machado C. et al. *Water Sci Technol*. 2016, **74**(10), 2437–2445.
- Somasundaran P., Shrotri S., Huang L. *Pure Appl Chem*. 1998, **70**(3), 621–626.
- Nørskov J.K., Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T. *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Ed. John Wiley & Sons, 2014, 208 p.
- Gürses A., Karaca S., Dogar Ç., Bayrak R. et al. *J Colloid Interface Sci*. 2004, **269**, 310–314.
- Anirudhan T.S., Radhakrishnan P.G. *J Chem Thermodyn*. 2008, **40**, 702–709.

Summary

The article presents the results on the adsorption of the dye methylene blue (MB) from an aqueous solution on a nanocomposite DDT (nanosized titanium dioxide in the anatase phase precipitated on diatomite) and its components – diatomite D and TiO₂. The effect on adsorption of the pH of the solution, the dose of the adsorbent, the initial concentration, and temperature of the dye solution was studied. The equilibrium data were fitted to the Freundlich, Langmuir, and Dubinin-Radushkevich isotherms equations. The obtained parameters and correlation coefficients showed that the adsorption of the dye on D and TiO₂ was best described by the Langmuir isotherm model, while the adsorption isotherm of MB on DDT – by the Dubinin-Radushkevich model. The MB adsorption data on DDT and D, obtained at

different solution temperatures (20, 30, and 40°C) revealed irreversible adsorption, which increased with an increment of T . Thermodynamic parameters of the process were calculated. The negative values of the Gibbs free standard energy ΔG° show that the adsorption of MB on these adsorbents is spontaneous. Positive values of ΔH° , characteristic of the endothermic process, were relatively high, which indicates that the interaction between the sorbent molecules and the adsorbate was not only physical, but also chemical. The dye adsorption on TiO_2 decreases with increasing the solution temperature; it is physical and exothermic in nature, ΔG° being positive and

ΔH° negative. The values of the activation energy of adsorption E_a of MB on DDT, D, and TiO_2 , calculated according to the Dubinin-Radushkevich equation, was equal to 10.74, 11.78, and -2.68 kJ/mol, respectively, thus indicating the ion-exchange mechanism of the adsorption of MB by DDT and initial diatomite and physical adsorption by TiO_2 .

Keywords: nanoscale TiO_2 , diatomite, adsorption, methylene blue, equilibrium, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, thermodynamics, activation energy.