

# Кинетика и механизм адсорбции метиленового голубого нанокompозитом $\text{TiO}_2$ /диатомит и его компонентами

Т. Я. Дацко\*, В. И. Зеленцов

*Институт прикладной физики, Молдавский государственный университет, г. Кишинев,  
МД-2028, Молдова, \*e-mail: [datsko.tatiana@yandex.ru](mailto:datsko.tatiana@yandex.ru)*

Поступила в редакцию 31.05.2023

После доработки 31.05.2023

Принята к публикации 07.06.2023

Представлены результаты исследования кинетики адсорбции красителя метиленового голубого (МГ) из водного раствора на фотокатализаторе ДДТ (наноразмерном диоксиде титана в фазе анатаза, осажденном на диатомит) и его компонентах – диатомите Д и анатазе  $\text{TiO}_2$ . Исследовано влияние исходной концентрации и рН раствора МГ на скорость процесса адсорбции. Кинетические данные адсорбции обработаны с применением двух упрощенных кинетических моделей – псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Для исследования механизма адсорбции была привлечена модель кинетики внутривещной диффузии. Кинетика адсорбции метиленового голубого на поверхности Д,  $\text{TiO}_2$  и ДДТ лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка. Показано, что адсорбция метиленового голубого на адсорбентах Д и ДДТ – многостадийный процесс с адсорбцией на внешней поверхности и внутри частиц, а контролирующей стадией является химическая реакция, для  $\text{TiO}_2$  – внешняя диффузия.

*Ключевые слова:* наноразмерный  $\text{TiO}_2$ , диатомит, метиленовый голубой, кинетика, механизм адсорбции

УДК 544.723.2:546.824-31:547.97

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.3.46>

## ВВЕДЕНИЕ

Кинетика адсорбции представляет интерес для многих аспектов химии поверхности – от понимания механизмов адсорбции/десорбции до более практических проблем, таких как катализ, коррозия и удаление загрязняющих компонентов из растворов. Гетерогенный фотокатализ – многостадийный физико-химический процесс. Он связан с адсорбцией целевых веществ на поверхности катализатора, с реакцией фотокаталитической деструкции адсорбированного вещества и десорбцией продуктов реакции с поверхности катализатора.

Чтобы правильно понимать процессы адсорбции и десорбции, необходимо рассмотреть две основные их стадии: равновесие и кинетику. Что касается равновесия процессов адсорбции/десорбции, термодинамические данные дают информацию только о конечном состоянии системы, кинетика же имеет дело с изменениями в химических свойствах во времени и особенно это касается скорости этих изменений [1].

Поскольку адсорбция и десорбция являются процессами, зависящими от времени, необходимо знать скорость адсорбции для практической разработки и оценки свойств сорбента, а скорость десорбции важна при проектировании аппаратуры и регенерации сорбента [2].

Одним из важнейших факторов при разработке адсорбционной системы, относящимся к кинетике сорбции, является оценка скорости процесса адсорбции, которая в свою очередь определяет длительность реакции сорбции.

В адсорбционных процессах выбор адсорбента, его конфигурации и достижение равновесия связаны с нахождением скорости лимитирующей стадии. Понимание стадии, определяющей скорость, помогает в установлении времени контакта между сорбентом и сорбатом. Таким образом, чтобы правильно интерпретировать экспериментальные данные, необходимо выявить стадию, ограничивающую скорость адсорбционного процесса, которая определяет и общую скорость удаления, и механизмы сорбции.

В процессе адсорбции веществ из раствора пористыми адсорбентами есть три последовательных шага, а именно: объемная диффузия, диффузия через пленку и диффузия в порах. Любой из этих шагов может быть лимитирующей стадией в адсорбции. Диффузия в порах и диффузия через пленку считаются основными факторами, контролирующими скорость адсорбции из раствора. Так как они действуют в комплексе, более медленный из двух рассматривается как лимитирующая стадия в процессе адсорбции [3].

Реакции сорбции могут варьироваться в широких временных масштабах (от секунд до лет) в зависимости от характера, доступности и реакционной способности сорбционных центров. Как правило, большинство сорбционных процессов демонстрируют двухфазное поглощение с начальным быстрым удалением сорбата с последующей фазой медленной сорбции. Быстрый шаг, который происходит от миллисекунд до часов, можно отнести к химическому типу реакции и процессу диффузии через пленку. Во время этой быстрой фазы может произойти большая часть сорбции. Медленная фаза, которая определяет общую скорость сорбции, может быть приписана диффузии в микропорах, удержанию адсорбата на центрах с пониженной реакционной способностью и поверхностным реакциям зародышеобразования и осаждения [4]. Обычно движущие силы лимитирующей стадии интерпретируются в соответствии с тем, подходят ли данные к одной кинетической модели, обычно внутривещичной диффузии – модели Вебера и Морриса [5, 6]. Однако кинетические уравнения, которые лучше всего подходят, часто являются эмпирическими, и значение полученных параметров скорости неясно. Авторами [7] для выяснения механизмов был предложен следующий экспериментальный анализ. Три важных параметра, которые могут определять кинетику и лимитирующую стадию процесса сорбции, – это pH, концентрация инертного электролита и картина десорбции адсорбата. В растворах эффективный размер частиц адсорбента зависит от концентрации инертного электролита, причем более крупные агрегированные частицы образуются в более высоко концентрированных растворах инертных электролитов при данном pH. Увеличение эффективного размера частиц адсорбента удлиняет диффузионный путь от внешней поверхности агрегата к реактивным центрам, расположенным на его внутренней поверхности. В результате ионам потребуется больше времени достичь этих реакционноспособных участков адсорбента из внешнего раствора, вызывая ограничение скорости, таким образом, лимитирующей стадией может служить межчастичная или внешняя диффузия. Если внутривещичная диффузия ограничивает скорость, десорбция должна протекать по той же двухстадийной модели, что и сорбция.

Однако, если процесс сорбции не контролируется ни межчастичной, ни внутривещичной диффузией, путем исключения можно предположить, что лимитирующей стадией процесса будут поверхностные реакции.

В настоящем исследовании была предпринята попытка выяснить кинетику адсорбции красителя метиленового голубого на трех разных адсорбентах и определить их феноменологические коэффициенты, характеризующие транспорт сорбата в сорбентах, а также обсудить механизмы, вовлеченные в процесс. Цель работы – понять изменение в механизме адсорбционных процессов красителя на основе различной природы поверхности адсорбентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве адсорбентов были использованы образцы синтезированного нанокompозита ДДТ (19,2%  $\text{TiO}_2$ ) и его составляющих – диатомита (Д) и синтетического диоксида титана  $\text{TiO}_2$ .

ДДТ был получен низкотемпературным гетерогенным гидролизом  $\text{TiCl}_4$  в присутствии суспензии диатомита.

Типичный порядок получения композита: 2,0 г очищенного диатомита, диспергированного в 50 мл 0,1 М  $\text{HCl}$ , перемешивали с помощью магнитной мешалки при 300 об/мин в течение 30 мин; раствор  $\text{TiCl}_4$  требуемой концентрации для получения массового содержания  $\text{TiO}_2$  20% добавляли в смесь и оставляли для перемешивания в течение 30 мин; после этого по каплям добавляли раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до требуемого значения pH 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 °С 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 °С для развития фазы анатаза и определяли их адсорбционно-структурные и фазовые характеристики [7].

В качестве органического модельного загрязнителя применяли широко используемый для этой цели краситель – метиленовый голубой (МГ).

Адсорбенты, используемые в настоящем исследовании – ДДТ, Д и  $\text{TiO}_2$ , продемонстрировали свою сорбционную способность по отношению к МГ из водных систем; некоторые

**Таблица 1.** Адсорбционные свойства композита ДДТ, диатомита Д и TiO<sub>2</sub>

Образец	Удельная поверхность, $S, \text{ м}^2/\text{г}$	Сорбционный объем пор, $V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	Радиус пор, $r_{\text{эф}}, \text{ \AA}$	$a_m^*$ , мг/г	pH адсорбции
ДДТ	118,4	0,288	200	76,35	6,0–8,0
Д	36,5	0,136	722	14,96	5,5–9,0
TiO <sub>2</sub>	128,4	0,492	43	37,50	7,0–9,0

\* Исходная концентрация МГ 150 мг/л.

данные, отражающие их адсорбционные свойства, представлены в табл. 1.

Кинетические опыты по адсорбции красителя МГ на изученных адсорбентах проводили при постоянном перемешивании 0,5 г адсорбента с 50 мл раствора красителя известной начальной концентрации методом отбора проб, отделяя аликвоту суспензии каждые 5 мин в течение первых 30 мин, а затем через 10 мин, до тех пор, пока полученные результаты по концентрации красителя не становились близкими по величине.

Количество адсорбированного в определенный момент времени красителя  $a_t$  определяли по формуле:

$$a_t = \frac{(C_0 - C_t) \times v}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_t$ , мг/л – исходная концентрация красителя в растворе и концентрация в момент времени  $t$ ;  $v$ , л – объем раствора;  $m$ , г – масса сорбента.

Кинетические данные для адсорбции МГ на ДДТ, Д и TiO<sub>2</sub> были промоделированы с помощью кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка. Механизм адсорбционных процессов изучали путем сравнения данных с моделью внутричастичной диффузии.

Процесс адсорбции является сложным процессом, который включает в себя много стадий, и описание этих стадий в целом довольно непростое [8].

В большинстве случаев ищут лимитирующую стадию скорости процесса адсорбции.

Для определения самой медленной стадии адсорбции используются различные кинетические уравнения, включая модель кинетики псевдопервого порядка [9] – уравнение (2):

$$\ln(a_m - a_t) = \ln a_m - K_1 \times t. \quad (2)$$

Линейная зависимость  $\ln(a_m - a_t)$  от времени контакта ( $t$ ) показывает, что реакция может следовать модели псевдо-первого порядка.

Модель псевдо-второго порядка [10] – уравнение (3):

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{K_2 \times a_m^2} + \frac{t}{a_m}. \quad (3)$$

Молекулы адсорбата, очевидно, транспортируются из основной части раствора в твердую фазу через процесс диффузии внутри частиц, и этот шаг часто ограничивает скорость. Вероятность диффузии внутри частиц исследуется с помощью модели внутричастичной диффузии [5, 6] – уравнение (4):

$$a_t = k_i t^{1/2} + I. \quad (4)$$

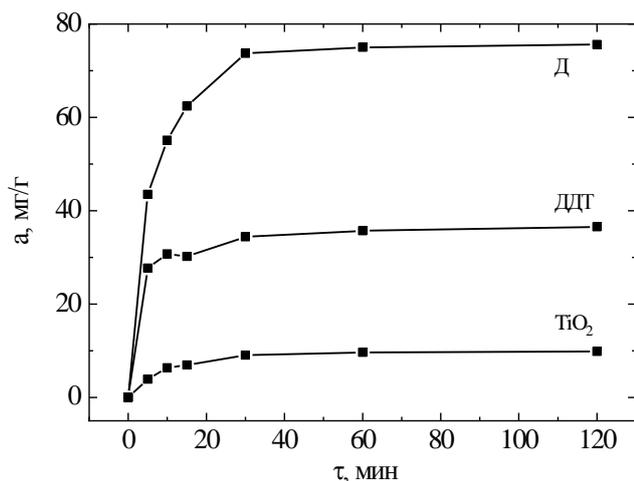
В этих выражениях  $a_t$  – количество красителя, адсорбированного в момент времени  $t$  (мг / г);  $a_m$  – максимальная адсорбционная емкость (мг/г);  $K_1$  – константа скорости кинетики псевдо-первого порядка (мин<sup>-1</sup>);  $K_2$  – константа скорости кинетики псевдо-второго порядка (г/мг·мин),  $k_i$  – константа скорости внутричастичной диффузии (мг/г мин<sup>1/2</sup>) соответственно [11, 12].

Значения  $I$  дают представление о толщине пограничного слоя, это пересечение линии графика  $a_t$  от  $t^{1/2}$ , которая пропорциональна толщине граничного слоя, то есть чем больше значение пересечения, тем больше эффект граничного слоя. Согласно этой модели, график  $a_t$  от  $t^{1/2}$  должен быть линейным, если внутричастичная диффузия участвует в процессе адсорбции и если эта линия проходит через начало координат, то диффузия внутри частиц является стадией, контролирующей скорость. Когда прямая не проходит через начало координат, это свидетельствует о некоторой степени контроля пограничного слоя и показывает, что не только внутричастичная диффузия является ограничивающим скоростью шагом, но и другие кинетические модели могут контролировать скорость адсорбции, они все могут работать одновременно [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика адсорбции описывает скорость поглощения сорбата на границе твердая поверхность–жидкость, она позволяет определить время полного удаления загрязняющего компонента из воды, скорость достижения адсорбционного равновесия, максимальную емкость сорбента и механизм взаимодействия адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента, а также обеспечить важную информацию для проектирования и моделирования аппаратуры.

Полные кинетические кривые для изучаемых адсорбентов представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Кинетические кривые адсорбции МГ на образцах нанокompозита ДДТ и его составляющих Д и  $\text{TiO}_2$ , исходная концентрация МГ – 150 мг/л, рН – 7,45, доза адсорбента – 2 г/л, температура раствора – 20 °С.

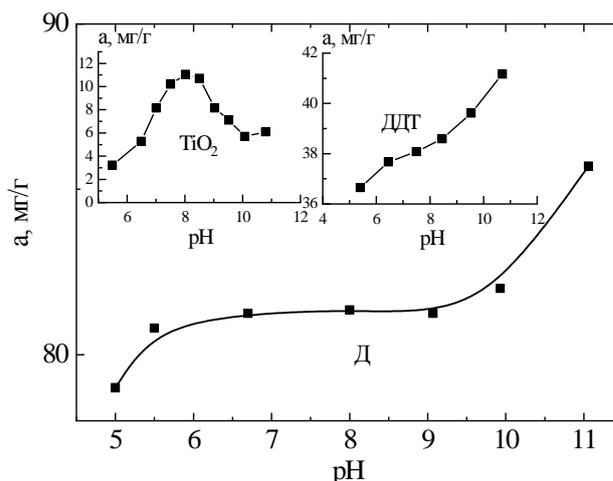
Как видно, величина адсорбции МГ увеличивается с ростом времени, и максимальная адсорбция красителя происходит в первые 10 мин, что указывает на спонтанную адсорбцию. После первых 10 мин происходит очень постепенное увеличение адсорбции красителя, и она почти достигает равновесия в течение 30 мин после начала процесса. Форма кинетических кривых на рис. 1 показывает, что в течение первых 10 мин начального времени контакта наблюдается очень быстрая адсорбция. Это может быть связано с наличием отрицательно заряженной поверхности адсорбента, вызывающей быструю электростатическую адсорбцию катионного красителя МГ из раствора. Поэтому было необходимо изучить, как влияет рН раствора на адсорбцию МГ.

#### *Влияние рН раствора на кинетику адсорбции МГ*

Кинетика адсорбции МГ на ДДТ и его компонентах была изучена для различных рН раствора – от 5 до 11.

Влияние рН раствора на величину адсорбции метиленового голубого на нанокompозите ДДТ и его составляющих Д и  $\text{TiO}_2$  представлено на рис. 2 [7].

Как видно из рис. 2, исходный диатомит имеет широкий диапазон рН, при котором адсорбция практически не изменяется – от 5,5 до 9,0, 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  $\text{TiO}_2$ .  $C_{in} = 150$  мг/л, температура раствора – 20 °С, время адсорбции – 120 мин, масса адсорбентов – 0,1 г/50 мл раствора.

Эта зависимость адсорбции МГ от рН на изучаемых адсорбентах может быть хорошо объяснена с точки зрения их  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  ( $\text{pH}$  точки нулевого заряда).  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  – это рН раствора, при котором суммарный поверхностный заряд на адсорбенте равен нулю. Когда объемный рН раствора  $< \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , чистый поверхностный заряд на твердой поверхности адсорбента является положительным из-за адсорбции избытка  $\text{H}^+$ , что способствует адсорбции вследствие кулоновского притяжения. При  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  общий поверхностный отрицателен из-за десорбции  $\text{H}^+$  и адсорбция должна конкурировать с кулоновским отталкиванием.

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  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Согласно литературным данным,  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$   $\text{TiO}_2$  (анатаза) равен 6,3–6,6 в зависимости от способа его получения [14].

Кремнезем имеет более низкий  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  по сравнению с диоксидом титана. Для диатомита это значение рН, согласно литературным данным [15, 16], равно 5,4, а измеренное нами методом потенциометрического титрования [17] составляет 5,2;  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  композита ДДТ также был измерен нами и равен 5,5. Следовательно, поверхность всех адсорбентов при  $\text{pH} = 7,45$ , при которой изучалась кинетика адсорбции, была заряжена отрицательно, что благоприятствовало адсорбции МГ.

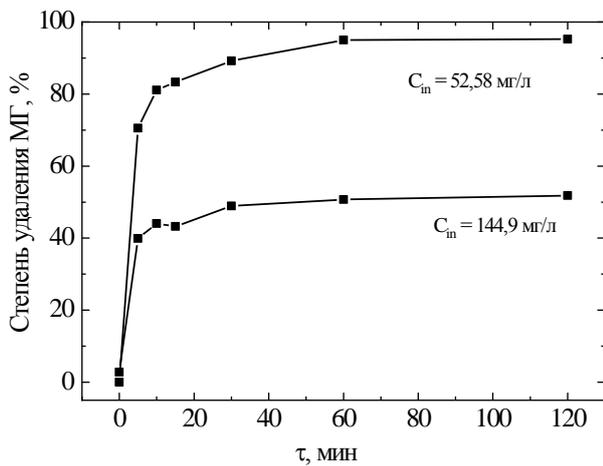


Рис. 3. Влияние исходной концентрации на степень удаления МГ наноккомпозитом ДДТ. рН = 7,45, температура раствора – 20 °С, время адсорбции – 120 мин, масса адсорбентов – 2 г/л.

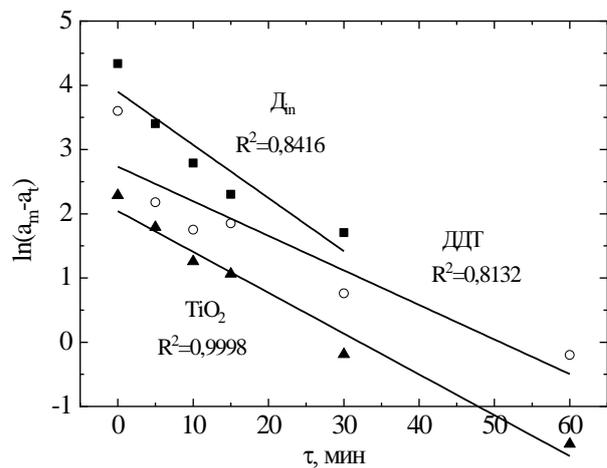


Рис. 4. Кинетические данные адсорбции МГ на ДДТ и его компонентах в координатах линейного уравнения модели псевдо-первого порядка (доза адсорбента – 2 г/л; рН – 7,45;  $T = 293$  К).

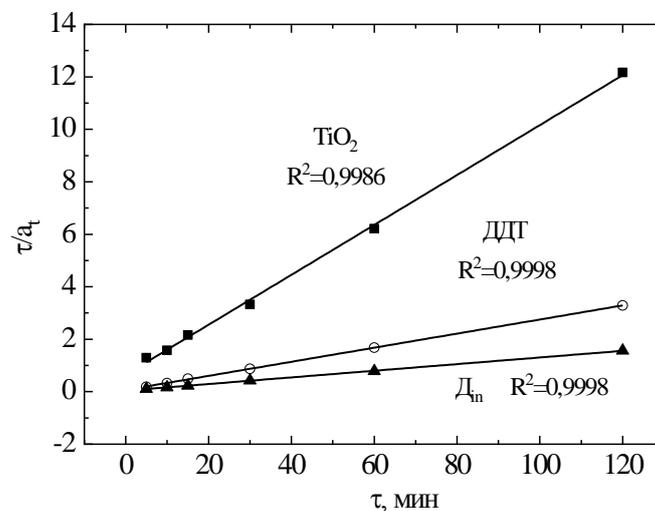


Рис. 5. Кинетические данные адсорбции МГ на ДДТ и его компонентах в координатах линейного уравнения модели псевдо-второго порядка (доза адсорбента – 2 г/л; рН – 7,45;  $T = 20$  °С).

#### Влияние начальной концентрации МГ

Начальная концентрация обеспечивает важную движущую силу, чтобы преодолеть все сопротивление массообмена МГ между водным раствором и поверхностью адсорбента. Потому высокая начальная концентрация МГ улучшит адсорбцию. Кривые крутых склонов адсорбции МГ на диатомите указывают на мгновенную адсорбцию, которая возможна из-за воздействия поверхностных кислых функциональных групп (силанольные группы Si–OH), имеющих на поверхности диатомита. Следовательно, считается, что адсорбция МГ происходит, вероятно, через поверхностную адсорбцию, пока поверхностные активные центры не будут полностью заняты, после чего молекулы МГ диффундируют в поры диатомита для дальнейшей адсорбции. Увеличение исходной концентрации МГ при сохранении всех остальных параметров постоянными (таких как рН, дозировка адсорбента, температура, время

контакта, скорость перемешивания и объем), приводит к снижению степени удаления, как показано на рис. 3, то есть имеется в виду, что эффективность удаления (в %) обратно пропорциональна поверхностной нагрузке. Очевидно, это связано с уменьшением количества активных центров для взаимодействия с адсорбатом, то есть все больше и больше активных центров заняты и адсорбент насыщен. Более высокая загрузка (больше молекул адсорбата) ведет к большей конкуренции между ионами МГ с фиксированными поверхностными адсорбционными центрами.

Таким образом, процент удаления МГ уменьшается. Подобные наблюдения были зарегистрированы для других адсорбентов [13, 14, 18].

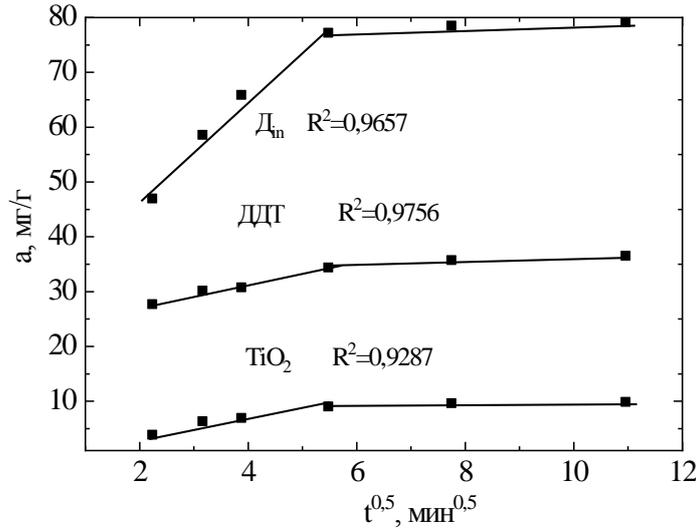
#### Моделирование кинетических данных

На рис. 4 и 5 представлены экспериментальные данные адсорбции МГ на Д,  $TiO_2$  и наноккомпозите ДДТ в координатах линейного

**Таблица 2.** Параметры кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка для адсорбции МГ на ДДТ и его компонентах

Модель псевдо-первого порядка				
Образец	$a_m$ эсп., * мг/г	$a_m$ теор., мг/г	$K_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$
$D_{in}$	76,50	75,96	0,08272	0,8352
$TiO_2$	9,87	7,70	0,05368	0,7998
ДДТ	36,54	36,50	0,05381	0,6416
Модель псевдо-второго порядка				
Образец	$a_m$ эсп., мг/г	$a_m$ теор., мг/г	$K_2$ , г/мг·мин	$R^2$
$D_{in}$	76,50	76,72	0,2811	0,9989
$TiO_2$	9,86	9,96	0,1466	0,9986
ДДТ	36,54	36,50	0,4094	0,9998

\*Исходная концентрация МГ 150 мг/л.



**Рис. 6.** Кинетические данные адсорбции МГ на композите ДДТ и его компонентах в линейной форме уравнения модели внутричастичной диффузии.

**Таблица 3.** Параметры модели кинетики внутричастичной диффузии для адсорбции МГ на ДДТ и его компонентах

Образец	Поверхностная диффузия		Внутричастичная диффузия			
	$k_{f1}$ , мг/г·мин <sup>1/2</sup>	Пересечение, I	$k_{f2}$ , мг/г·мин <sup>1/2</sup>	Пересечение, I	$a$ , мг/г	$R^2$
$D_{in}$	21,012	35,80	9,161	77,05	79,10	0,9287
$TiO_2$	1,734	0,62	1,513	8,11	9,87	0,9657
ДДТ	12,388	23,11	2,003	33,20	36,54	0,9756

\*Исходная концентрация МГ 150 мг/л.

уравнения Лагергрена (уравнение (2)) и модели кинетики псевдо-второго порядка (уравнение (3)):

Параметры этих кинетических моделей приведены в табл. 2.

Судя по величине коэффициента регрессии, для всех адсорбентов кинетика сорбции лучше описывается выражением псевдо-второго порядка, чем моделью псевдо-первого порядка. Это предполагает, что кинетическая модель псевдо-второго порядка может быть применена для прогнозирования количества поглощения красителя при разных интервалах временных контактов и в равновесии.

Таким образом, псевдо-второй порядок более точно описывает явление адсорбции. Это подтверждает и предположение, лежащее в

основе модели псевдо-второго порядка, что процесс поглощения красителя обусловлен хемосорбцией [19].

Результат также указывает на то, что адсорбция метиленового голубого на изученных адсорбентах не контролируется диффузией [20–22].

Результаты моделирования экспериментальных данных согласно модели внутричастичной диффузии (уравнение (4)) приведены на рис. 6 и в табл. 3.

На графике внутричастичной диффузии образовались две ступени, свидетельствующие о том, что процесс сорбции происходит с поверхностным связыванием и внутричастичной диффузией. На втором этапе графика диффузия начала замедляться из-за уменьшения

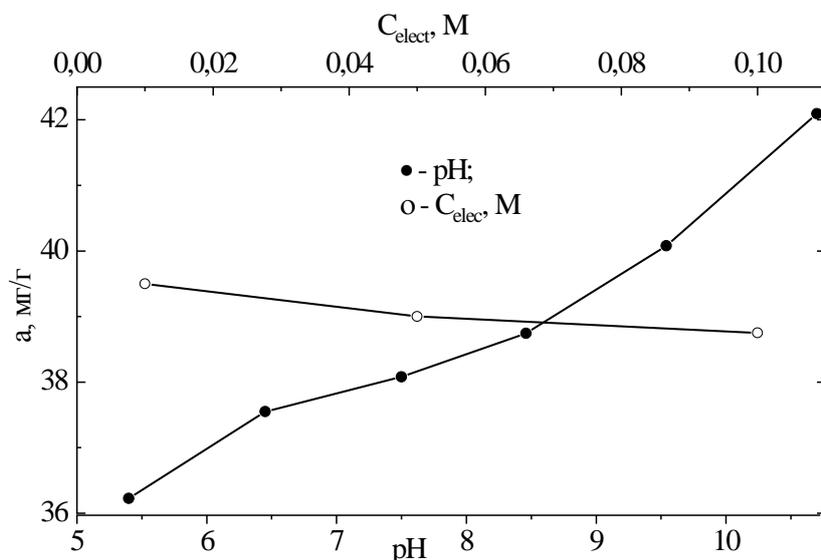


Рис. 7. Влияние pH и концентрации инертного электролита ( $\text{NaNO}_3$ ) на сорбцию МГ на ДДТ ( $C_{\text{in}} = 150$  мг/л, температура раствора —  $20^\circ\text{C}$ , время адсорбции — 120 мин, доза адсорбента — 2 г/л раствора).

концентрации оставшегося красителя в растворе. Наклон графика  $a_t$  от  $t^{1/2}$  определяется параметром внутрочастичной диффузии  $k_i$ .

Точка пересечения графика отражает эффект пленочной диффузии, и чем больше это значение, тем больше вклад поверхностной адсорбции на этапе контроля скорости. Видно, что скорость адсорбции на внешней поверхности (стадия 1) выше, чем адсорбции внутри частиц (стадия 2).

Когда были определены коэффициенты диффузии, стало видно, что коэффициенты второго шага имеют меньшее значение (табл. 3). Этот результат указывает на то, что последний шаг был контрольной стадией адсорбции. Можно сказать, что внутрочастичная диффузия является одной, но не единственной стадией процесса адсорбции, ограничивающей скорость. Поэтому, как показано на рис. 6, для адсорбентов была обнаружена полилинейность, указывающая не на чисто внутрочастичный процесс диффузии, а на наличие двух или более стадий.

В табл. 3 приведены значения  $k_i$ ,  $a$  и коэффициентов корреляции  $R^2$ , полученные для графиков на рис. 6. В этом случае внешний транспорт (этап 1)  $k_{i1}$  выше, чем внутренний транспорт (этап 2)  $k_{i2}$  для ДДТ и  $D_{\text{in}}$ , что указывает на более быстрый процесс внешней диффузии, а внутрочастичная диффузия является постепенной. Что касается  $\text{TiO}_2$ , то для него эти данные различаются мало, что можно интерпретировать как отсутствие разных этапов при адсорбции на нем МГ. Кроме того, все значения  $R^2$  указывают на хорошую применимость модели внутри-частичной диффузии Вебера–Морриса для адсорбции МГ на ДДТ и его компонентах.

Следует также помнить, что лучший способ различать химический контроль и диффу-

зионный заключается в проведении экспериментов с частицами разных размеров. Действительно, как подчеркнуто Бойдом [23], размер частиц адсорбента не должен влиять на скорость поглощения, если адсорбция контролируется химической реакцией, пока масса адсорбента остается постоянной.

Для подтверждения того, что межчастичная диффузия не определяет ограничение скорости адсорбции, было исследовано влияние концентрации инертного электролита (или размера частиц) на величину адсорбции МГ на ДДТ.

Сорбция МГ на ДДТ не зависит от концентрации электролита (рис. 7) в интервале от  $10^{-1}$  до  $10^{-3}$  М  $\text{NaNO}_3$ , хотя наблюдается незначительное уменьшение сорбции при более высоких концентрациях, что может быть связано с компрессией электростатического двойного слоя [15].

Так как процесс сорбции не зависит от концентрации инертного электролита и слабо зависит от pH в довольно широком диапазоне (6,5–8,5), можно предположить, что процентное содержание МГ и, следовательно, покрытие поверхности красителем приближается почти к одному и тому же значению в диапазоне концентраций инертного электролита от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  М и на скорость сорбции это не влияет. Это явно демонстрирует, что межчастичная или внешняя диффузия не является стадией, определяющей скорость адсорбции. И в связи с тем, что возможность межчастичной или внешней диффузии исключается, рассмотрим возможность влияния внутрочастичной диффузии.

Наличие и форма пор в адсорбенте изменяются не в зависимости от pH или концентрации инертного электролита, а только в зависимости от его кристаллических свойств,

следовательно, десорбционное поведение адсорбента дает достаточно признаков того, является ли внутривещичная диффузия стадией, ограничивающей скорость. Если внутривещичная диффузия ограничивает скорость, было высказано предположение, что диффузия ионов из пор адсорбента при десорбции должна следовать той же картине, что и диффузия в поры адсорбента во время адсорбции [24].

Поскольку адсорбция МГ на поверхности Д и ДДТ носит необратимый характер [7], нам не удалось получить профиль десорбции красителя и использовать этот экспериментальный признак влияния внутривещичной диффузии на скорость адсорбции красителя МГ на Д и ДДТ.

#### *Выяснение механизмов удаления МГ*

С механистической точки зрения интерпретация экспериментальных данных для прогнозирования шага ограничения скорости является важным фактором, который необходимо учитывать в процессе сорбции. Хотя исследования кинетической и равновесной изотермы помогают определить процесс сорбции, прогнозирование механизмов необходимо для конструкторских целей.

Теоретически существуют два общепринятых механизма для адсорбции растворенного вещества на твердой поверхности [25]. Первый, называемый комплексообразованием внешней сферы поверхности (неспецифическая адсорбция), включает в себя электростатическое притяжение между заряженной поверхностью и противоположно заряженным ионом в растворе. То есть адсорбированный ион находится на определенном расстоянии от поверхности.

Второй механизм, называемый комплексообразованием внутри сферы (специфическая адсорбция), включает в себя формирование координационного комплекса с твердой поверхностью [16, 26]. Поскольку внутрисферный комплекс трудно разрушить, это приводит к более сильной адсорбции ионов, чем комплексы вне сферы. Химическое доказательство комплексообразования внутри сферы исходит из оценки влияния ионной силы и pH на адсорбцию.

Экспериментальные свидетельства предполагают, что анионы, которые образуют внутрисферные комплексы, должны взаимодействовать непосредственно с поверхностью оксида без влияния ионной силы [26]. Поскольку сорбция МГ на Д и ДДТ относительно не зависит от концентрации внешнего электролита и слабо зависит от pH (рис. 3), как обсуждалось выше, механизм его удаления можно отнести к внутрисферному комплексообразованию, в отличие от  $TiO_2$ , адсорбция МГ на котором сильно зависит

от pH раствора, происходит в узком интервале и является скорее физической по природе, как было показано в работе [7].

Плохая десорбция с Д и ДДТ, предполагающая более сильную адсорбцию МГ, дополнительно подтверждает образование внутрисферных комплексов, то есть химической связи.

Итак, можно принять, что ни межчастичная, ни внутривещичная диффузия не контролируют скорость реакции адсорбции, это указывает на то, что медленная фаза в сорбции МГ не является результатом диффузии. Таким образом, это связано либо с неоднородностью энергии связи центра поверхности, либо с другими реакциями, контролирующими удаление МГ из раствора.

#### ВЫВОДЫ

В работе была исследована кинетика адсорбции красителя метиленового голубого на гибридном фотокатализаторе ДДТ (наноразмерный анатаз, привитый на поверхность диатомита) и его компонентах – исходном диатомите Д и синтезированном  $TiO_2$ .

Для описания кинетики адсорбции МГ были использованы три адсорбционные модели – модель реакции псевдо-первого, псевдо-второго порядков и модель внутривещичной диффузии.

Полученные результаты показывают, что адсорбция метиленового голубого на адсорбенте ДДТ и Д – многостадийный процесс с адсорбцией на внешней поверхности и внутри частиц (внутривещичная диффузия) с образованием химически связанного внутрисферного комплекса.

Результаты также подтверждают, что доминирующим механизмом является адсорбция псевдо-второго порядка, а химическая адсорбция – это лимитирующая стадия в процессе адсорбции метиленового голубого наноккомпозитом ДДТ и Д. Внешняя диффузия – лимитирующая стадия адсорбции МГ на  $TiO_2$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта ANCD 20.80009.5007.06.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Azizian, S., Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2004, vol. 276, p. 47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
2. Selengil, U. and Yildiz, D., Investigation of the methylene blue adsorption onto waste perlite, *Desalin. Water Treatm.*, 2022, vol. 262, p. 235. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28530>.
3. Khan, M., Adsorption of methylene blue onto natural Saudi Red Clay: isotherms, kinetics and

- thermodynamic studies, *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, art ID 055507. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab903c>.
4. Saufi, H., El Alouani, M., Alehyen, S., El Achouri, M., et al., Photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous medium onto perlite-based geopolymer, *Int. J. Chem. Eng.*, 2020, art. ID 9498349. <https://doi.org/10.1155/2020/9498349>.
  5. Weber, W.J. and Morris, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Divis.*, 1963, vol. 89, no. 2, p. 31. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.
  6. Ayoob, S., Gupta, A.K., Bhakat, P.B. and Bhat, V.T., Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules, *Chem. Eng. J.*, 2008, vol. 140, p. 6. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.029>.
  7. Datsko, T.Ya. and Zelentsov, V.I. Study of Adsorption Equilibrium in the System Methylene Blue + Nanocomposit TiO<sub>2</sub>/Diatomite, *Surf. Eng. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 4, p. 38. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3369691>.
  8. Harrou, A., Gharibi, E., Nasri, H., et al., Thermodynamics and kinetics of the removal of methylene blue from aqueous solution by raw kaolin. *SN Appl. Sci.* 2020, v. 2, p. 277. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2067-y>.
  9. Ho, Y.-S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 2004, vol. 59, p. 171. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>.
  10. Ho, Y.S. and McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 1999, vol. 34, p. 451. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
  11. Ho, Y.S. and McKay, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various adsorbents, *Proc. Safety Environm. Protect.*, 1988, vol. 76, no. 4, p. 332. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
  12. Ho, Y.S. and Ofomaja, A.E., Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *J. Hazard. Mater.*, 2006, vol. B129, p. 137. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.020.
  13. Hameed, B.H., Ahmad, A.A. and Aziz, N., Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chem. Eng. J.*, 2007, vol. 133, p. 195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.032>
  14. Ahmaruzzaman, M. and Gayatri, S.L., Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.*, 2010, vol. 158, p. 173. doi: 10.1016/j.cej.2009.12.027.
  15. Koyuncu, M. and Kul, A.R., Thermodynamics and adsorption studies of dye (rhodamine-B) onto natural diatomite, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 2014, vol. 50, no. 2, p. 631. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp140217>.
  16. Al-Qodah, Z., Lafi, W.K., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., et al., Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica, *Desalination*, 2007, vol. 217, p. 212. doi: 10.1016/j.desal.2007.03.003
  17. Parks, G.A. and de Bruyn, P.L., The zero point of charge of oxides, *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 66, no. 6, p. 967. <https://doi.org/10.1021/j100812a002>.
  18. Almeida, C.A.P., Zanela, T.M.P., Machado, C., Flores, J.A.A., et al., Removal of methylene blue by adsorption on aluminosilicate waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters, *Water Sci. Technol.*, 2016, vol. 74, no. 10, p. 2437. doi: 10.2166/wst.2016.408.
  19. Ho, Y.S. and McKay, G., The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Canad. J. Chem. Eng.*, 1998, vol. 76, no. 4, p. 822. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>.
  20. Alsubaie, N., Alshamrani, R., Domyati, D., Alahmadi, N., et al., Methylene blue dye adsorption onto polyoxo-metalate ionic liquid supported on bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Open J. Phys. Chem.*, 2021, vol. 11, no. 2, doi: 10.4236/ojpc.2021.112006.
  21. Gedam, V.V., Raut, P., Chahande, A., et al., Kinetic, thermodynamics and equilibrium studies on the removal of Congo red dye using activated teak leaf powder, *Appl. Water Sci.*, 2019 vol. 9, p. 55. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0933-9>.
  22. Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M, Ahmad, M.N.M. and Allen, S., Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study, *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 165, p. 589. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>.
  23. Wang, J. and Guo, X., Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications, *Chemosphere*, 2022, vol. 309, no. 2, art. 136732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136732>.
  24. Mahammedi, F. and Belkacem, B., Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, vol. 7, no. 1, p. 285.
  25. Strawn, D.G., Sorption mechanisms of chemicals in soils, *Soil Syst.*, 2021, vol. 5, no. 1, p. 13. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>.
  26. Goldberg, S., Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials, *Environm. Toxicol. Chem.*, 2014, vol. 33, no. 10, p. 2172. <https://doi.org/10.1002/etc.2566>.

### Summary

Studies on the kinetics of adsorption of methylene blue dye (MB) from an aqueous solution on a DDT photocatalyst (nanoscale titanium dioxide in the anatase phase deposited on diatomite) and its components – diatomite D and anatase TiO<sub>2</sub> are presented. The effect of the initial concentration and pH of the MB solution on the adsorption process rate is investigated. The kinetic adsorption data were processed using two simplified kinetic models – of the pseudo-first and pseudo-second order. A model of the kinetics of intraparticle diffusion was used to study the adsorption mechanism. It was found that the kinetics of adsorption of methylene blue on the surface of D, TiO<sub>2</sub> and DDT is best described by a pseudo-second order model. It is shown that the adsorption of methylene blue on D and DDT is a multi-stage process with adsorption on the outer surface and inside the particles, and the controlling stage is a chemical reaction, for TiO<sub>2</sub> – external diffusion.

**Keywords:** nanoscale TiO<sub>2</sub>, diatomite, methylene blue, kinetics, adsorption mechanism