



Ukrainian Journal of Natural Sciences
№ 13
Український журнал природничих наук
№ 13

ISSN: 2786-6335 print
ISSN: 2786-6343 online

УДК 544.723:547.97:661.882
DOI <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.13.2025.20>

АДСОРБЦІЯ ІНДИГОКАРМІНУ З РОЗЧИНУ НАНОРОЗМІРНИМ ТИТАН ДІОКСИДОМ

С. В. Кучерук¹, О. М. Камінський², Р. О. Денисюк³, О. В. Анічкіна⁴, О. Ю. Авдєєва⁵

У роботі досліджено фізико-хімічні властивості титан діоксиду як адсорбенту барвника індигокарміну з водних розчинів. Вихідний зразок охарактеризовано методами СЕМ та XRD спектроскопії. Виявлено, що розмір частинок титан діоксиду є меншим за 150 нм, частинки схильні до утворення агрегатів, а середній розмір частинок адсорбенту, за даними рентгенівської дифракції, становить 44,20 нм. Показано, що протягом перших 5 хвилин від початку контакту адсорбат – адсорбент адсорбційна ємність становить 0,3 мг/г, а максимальної величини 1,25 мг/г досягає протягом 90 хвилин. Характер кінетичної кривої вказує на те, що адсорбційна рівновага настає протягом перших 30–40 хвилин від початку контакту між молекулами барвника й адсорбенту. Подальше збільшення часу контакту розчину з адсорбентом не сприяє зростанню величини адсорбції.

¹ доктор філософії з галузі знань Хімічна та біоінженерія,
доцент, доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: snezhunka1107@gmail.com
ORCID: 0000-0002-5978-487X

² кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: alexkamin@ukr.net
ORCID: 0000-0003-1971-8437

³ кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: denisuknet@ukr.net
ORCID: 0000-0003-3077-3795

⁴ кандидат педагогічних наук, доцент,
завідувач кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: eva_kvitka@meta.ua
ORCID: 0000-0003-4843-0707

⁵ доктор філософії з галузі знань 011 Освітні, педагогічні науки,
доцент, доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир)
e-mail: Avdieieva-O@zu.edu.ua
ORCID: 0000-0001-6550-0776

Встановлено, що ймовірним механізмом адсорбції є міжмолекулярна взаємодія на межі поділу адсорбат – адсорбент завдяки силам Ван-дер-Ваальса та водневим зв'язкам між молекулами індигокарміну та поверхневими групами титан діоксиду. Такий механізм взаємодії на межі поділу є безпосереднім наслідком, що впливає з кінетичної моделі псевдодругого порядку з початковою швидкістю адсорбції 0,082 мг/г·хв. Показано, що адсорбційна ємність поверхні титан діоксиду становить 1,25 мг/г. Характер кривої нагадує ізотерми Ленгмюра (тип L5), що має максимум, згідно із класифікацією Гільса. Такий тип ізотерм вказує на мономолекулярну адсорбцію на межі поділу фаз, де молекули барвника проходять процеси асоціації в розчині. Визначено, що ізотерма адсорбції індигокарміну задовільно описується моделлю Ленгмюра, порівняно з іншими моделями, що можна побачити з величини коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0,623$), тобто адсорбція молекул барвника відбувається на гомогенних (однорідних) центрах поверхні титан діоксиду, де всі активні центри є енергетично однорідними, на поверхні може утворюватися лише мономолекулярний шар адсорбату. Розрахована енергія адсорбції за рівнянням Дубініна – Радушкевича для поверхні адсорбенту не перевищує 2 кДж/моль, що вказує на фізичну адсорбцію молекул індигокарміну на поверхні титан діоксиду, а розрахунок вільної енергії Гіббса процесу адсорбції дозволяє стверджувати, що адсорбція за даної температури є несамоочинним нерівноважним процесом.

Ключові слова: адсорбція, кінетичні моделі, ізотерми адсорбції, індигокармін, титан діоксид.

ADSORPTION OF INDIGO CARMINE FROM SOLUTION BY NANOSCALE TITANIUM DIOXIDE

S. V. Kucheruk, O. M. Kaminskyi, R. O. Denysiuk, O. V. Anichkina, O. Yu. Avdieieva

In this paper, we looked at the physical and chemical properties of titanium dioxide as an adsorbent for indigo carmine dye from water solutions. The starting sample was characterised using SEM and XRD spectroscopy. It was found that the size of titanium dioxide particles is less than 150 nm, the particles are prone to aggregate formation, and the average particle size of the adsorbent according to X-ray diffraction data is 44,20 nm. It was shown that during the first 5 minutes from the start of the adsorbate-adsorbent contact, the adsorption capacity is 0,3 mg/g, and the maximum value of 1,25 mg/g is reached within 90 minutes. The nature of the kinetic curve indicates that adsorption equilibrium occurs within the first 30–40 minutes from the start of contact between the dye molecules and the adsorbent. A further increase in the contact time of the solution with the adsorbent does not contribute to an increase in the adsorption value.

It has been established that the probable mechanism of adsorption is intermolecular interaction at the adsorbate-adsorbent interface due to Van der Waals forces and hydrogen bonds between indigo carmine molecules and titanium dioxide surface groups. This mechanism of interaction at the interface is a direct consequence of the pseudo-second-order kinetic model with an initial adsorption rate of 0,082 mg/g·min. It has been shown that the adsorption capacity of the titanium dioxide surface is 1,25 mg/g. The nature of the curve resembles the Langmuir isotherm (type L5), which has a maximum according to the Hils classification.

This type of isotherm indicates monomolecular adsorption at the phase boundary, where dye molecules undergo association processes in solution. It has been determined that the adsorption isotherm of indigo carmine is satisfactorily described by the Langmuir model, compared to other models, as can be seen from the correlation coefficient ($R^2 = 0,623$), i.e., the adsorption of dye molecules occurs at homogeneous (uniform) centres of the titanium dioxide surface, where all active centres are energetically homogeneous and only a monomolecular layer of adsorbate can form on the surface. The calculated adsorption energy according to the Dubinin – Radushkevich equation for the adsorbent surface does not exceed 2 kJ/mol, which indicates the physical adsorption of indigo carmine molecules on the surface of titanium dioxide, and the calculation of the Gibbs free energy of the adsorption process allows us to conclude that adsorption at this temperature is a non-spontaneous, non-equilibrium process.

Key words: adsorption, kinetic models, adsorption isotherms, indigo carmine, titanium dioxide.

Вступ

Вода відіграє ключову роль у підтримці життя на планеті: вона забезпечує перебіг біологічних процесів, впливає на кліматичну рівновагу, сприяє збереженню здоров'я та гігієни, а також є незамінною

в сільському господарстві та промисловості (Kusuma et al., 2024). Однією з найгостріших екологічних і соціальних проблем сьогодення є забезпечення якості питної води. Попри досягнення у сфері водопостачання, мільйони людей і досі не мають стабільного

доступу до безпечної для споживання води. Угода про асоціацію з ЄС і Директива ЄС (Directive ..., 2020) підкреслюють, що вода є основним продуктом харчування, тож розроблення ефективних методів її очищення до рівня питної залишається актуальним завданням.

У процесі виробництва текстильної продукції, паперу та целюлози у водне середовище потрапляє велика кількість шкідливих барвників, пігментів, іонів важких металів (Tichapondwa et al., 2020), також продукти фармацевтичного виробництва, фенольні сполуки, пестициди й інше є прикладами найпоширеніших забруднювачів, що містяться у стічних водах (Kordbacheh & Heidari, 2023; Aissa et al., 2024). Як зазначають автори (Keshavarzi et al., 2024), вплив барвників та інших органічних забруднювачів на водні ресурси є найбільшим. Викид барвників у навколишнє середовище може мати негативний вплив на якість повітря, ґрунту та природних водних ресурсів. Наявність нерозкладних органічних матеріалів може порушити харчовий ланцюг водної флори та фауни, що призведе до смертності риби, водоростей та інших водних видів, що зрештою призведе до руйнування всієї екологічної системи (Dutta et al., 2024). Їх усунення є надзвичайно важливим, оскільки вони суттєво впливають на якість води. Барвники, навіть у мінімальних концентраціях, є візуально помітними та небажаними, до того ж багато з них мають токсичну або навіть канцерогенну дію. Часто залишкове забарвлення зберігається у воді навіть після промислового очищення. Такі стоки, потрапляючи у водойми, блокують проникнення світла, що порушує процес фотосинтезу та негативно впливає на екосистеми водойм (Zou et al., 2024).

Індигокармін (далі – IC), часто відомий як кислотний синій – це аніонний барвник, є похідним індолу. Він використовується для: фарбування текстилю, виготовлення косметичних, дерматологічних і антибактеріальних засобів тощо (Adam et al., 2022). Однак індигокармін є потужним токсином для клітин ссавців та виявляє високу стійкість у водних розчинах (Aissa et al., 2024).

На даному етапі розвитку технологій існує низка методів очистки водойм від небезпечних забруднювачів, серед яких можна виділити: мембранну фільтрацію, фотокаталітичну деструкцію, іонний обмін, хімічне осадження і адсорбцію (Shi et al., 2019; Zhang, 2019; Pysarenko et al., 2022;

Li et al., 2024). Кожна із цих технологій має свої сильні сторони й обмеження. Проте адсорбція залишається одним із найефективніших способів видалення стійких забрудників, зокрема барвників, порівняно з іншими методами очищення (Wang et al., 2019). До основних переваг адсорбційного методу належать економічна вигідність і висока ефективність, зумовлені простотою реалізації та широкою доступністю адсорбентів. Окрім іншого, на ефективність процесу адсорбції істотно впливають такі характеристики адсорбенту, як: питома площа поверхні, наявність функціональних груп на його поверхні, розмір частинок та інше (Dalmaz et al., 2024).

Серед найбільш поширених адсорбентів можна виділити оксиди Алюмінію, Феруму, силікагель, активоване вугілля, різні види глин, полімерні речовини та біоадсорбенти (Lyu et al., 2020; Lima et al., 2020; Khnifra et al., 2021; Sangor et al., 2023). Сполуки Титану належать до одних із перспективних адсорбентів, розроблення яких залишається актуальним завданням сьогодення, тому дослідження процесів адсорбції поверхнями титановмісних сполук барвників із водних розчинів, наприклад індигокарміну, є малодослідженими, що й визначає актуальність даної роботи.

Матеріал і методи

Для дослідження адсорбційної активності за об'єкти дослідження обрано барвник індигокармін (ч.д.а.) та титан діоксид (ч.д.а.) виробництва Китаю. З метою вивчення морфології та встановлення середнього розміру частинок вихідного TiO_2 проведено низку фізико-хімічних досліджень. Методами сканувальної електронної мікроскопії з використанням сканувального електронного мікроскопа "Selmi" за роздільного збільшення 50–200 μm досліджено морфологію зразків титан діоксиду. На рис. 1 зображено СЕМ-фотографії зразка титан діоксиду.

Виявлено, що середній розмір частинок титан діоксиду є меншим за 150 нм, частинки схильні до утворення агрегатів. Дифракційні картини титан діоксиду реєстрували за допомогою рентгенівського дифрактометра «ДРОН-3М» (випромінювання міді, лінія $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0,1540$ нм). Отримані XRD дифрактограми проаналізовано за допомогою програмного забезпечення "MATCH!4" (рис. 2).

Під час аналізу дифрактограми виявлено фазу TiO_2 у зразку з характеристичними піками за 27,41; 36,05; 39,19; 41,21;

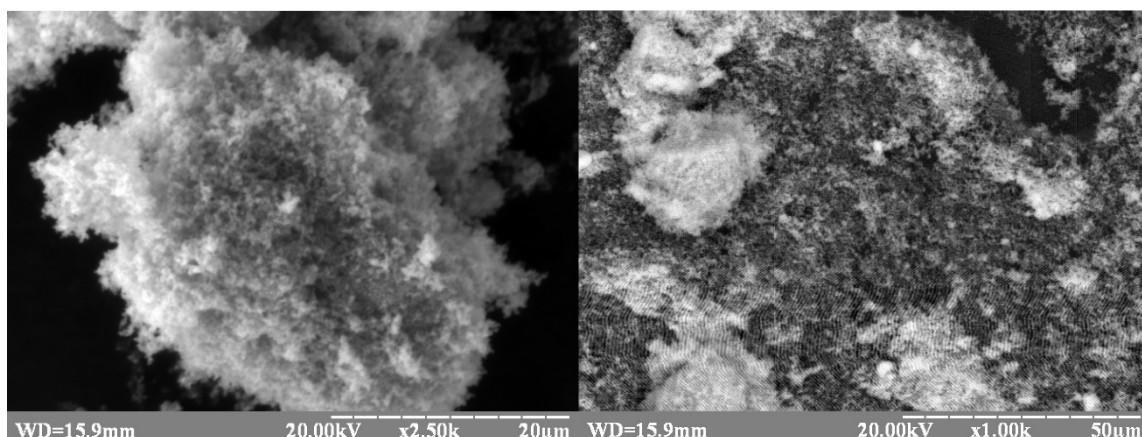


Рис. 1. СЕМ-фотографії зразка титан діоксиду

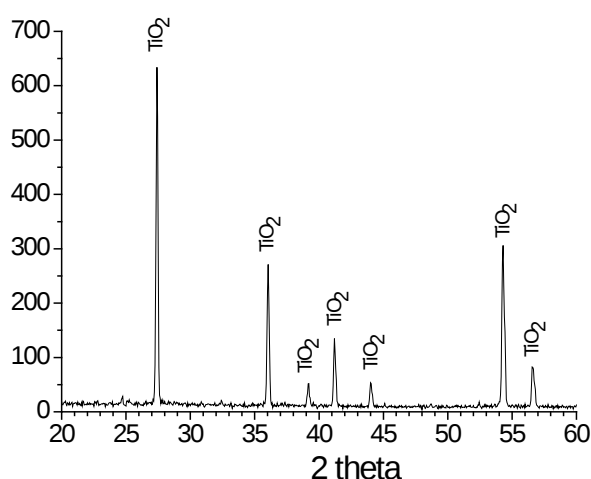


Рис. 2. Дифрактограма титан діоксиду

44,03; 54,30 та 56,62 2θ кутів. Для розрахунку середнього розміру частинок титан діоксиду для даних кутів 2θ використано формулу Шеррера (Shehata et al, 2021):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

де D – середній розмір частинок, нм; K – константа Шеррера, яка для кристалічних систем має середнє значення 0,92; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (лінія $K\alpha$ = 0,1540 нм); β – кутова напівширина дифракційного максимуму за характерних індексів Міллера (hkl) для кристалічної решітки; θ – кут рентгенівської дифракції.

У таблиці 1 наведено основні розрахункові дані характеристик елементарної комірки та середній розмір частинок на

основі дифрактограми титан діоксиду та формули 1. Розрахунок виконано за допомогою програмного забезпечення “МАТЧН!4”. Встановлено, що середній розмір частинок TiO_2 , за даними рентгенівської дифракції, становить 44,20 нм.

Для дослідження залежності адсорбційної ємності барвника індигокарміну від часу контакту відважували по 0,005 г зразків, додавали 25 мл розчину барвника із $C_0 = 6$ мг/л та перемішували за допомогою лабораторного перемішувача ЛАБ-ПУ-02. Діапазон часу контакту між розчином і адсорбентом становив: 5, 10, 30, 60 та 90 хв. Температура, за якої проводилось дослідження, становила 293 К.

Для дослідження процесів адсорбції барвника індигокарміну з водних розчинів поверхню титан діоксиду готували розчини барвника з концентраціями 2–10 мг/л шляхом розведення аліквоти, відібраної з вихідного розчину (50 мг/л). Адсорбцію барвника з водних розчинів здійснювали у статичному режимі за кімнатної температури. Для побудови кривих ізотерм адсорбції індигокарміну з водних розчинів використано діапазон концентрацій розчинів барвника: 2, 4, 6, 8 та 10 мг/л. Маса зразків адсорбентів становили 0,005 г кожен, об’єм розчину барвника – 25 мл, а час контакту між компонентами становив 90 хв. Після завершення процесу адсорбції адсорбент відділяли від розчину за допомогою центрифуги протягом 5 хвилин зі швидкістю 2 500 об/хв та визначали залишкову концентрацію барвника. Концентрацію розчинів до та після адсорбції визначали спектрофотометрично за допомогою спектрофотометра UV-1200 за довжини хвилі 615 нм.

Таблиця 1

Основні розрахункові дані характеристик елементарної комірки та середній розмір частинок титан діоксиду

2θ	$d_{(hkl)}$	hkl	β	$D, \text{нм}$
27,41	3,2456	110	0,172	48,56
36,05	2,4876	101	0,189	45,05
39,19	2,2950	200	0,185	46,46
41,21	2,1871	111	0,197	44,01
44,03	2,0527	210	0,203	43,09
54,30	1,6868	211	0,239	38,03
56,62	1,6228	220	0,255	36,13

Ємність адсорбенту A , мг/г, розраховували за формулою:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$ де C_0 і C_p – концентрація вихідного розчину та розчину після адсорбції (мг/л); V – об'єм розчину (л); m – наважка адсорбенту (г).

Коефіцієнт розподілу E (мл/г) на межі фаз «поверхня адсорбенту – розчин» обраховували за формулою:

$$E = \frac{A}{C_p} \cdot 1000. \quad (3)$$

Кінетику та ймовірний механізм процесу адсорбції індигокарміну поверхнею титан діоксиду з розчину проаналізовано відповідно до моделей псевдопершого порядку Лагергрена та псевдодругого порядку Хо – Маккея, математичний вираз яких зазначено в роботі авторів (Писаренко та ін., 2024). Для обробки одержаних ізотерм адсорбції індигокарміну з водних розчинів використано математичні моделі адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна – Радущкевича, фізичний зміст яких описано у працях (Камінський та ін., 2024, Писаренко та ін., 2024).

Результати та їх обговорення

З метою встановлення можливих механізмів адсорбції індигокарміну з розчинів поверхнею титан діоксиду побудовано залежність адсорбційної ємності від часу контакту між адсорбатом – адсорбентом (рис. 3).

Як видно з рисунка (див. рис. 3), протягом перших 5 хвилин від початку контакту адсорбат – адсорбент поверхнею титан діоксиду адсорбційна ємність становить 0,3 мг/г, а максимальної величини 1,25 мг/г досягнуто протягом 90 хвилин від початку

контакту компонентів. Характер кінетичної кривої вказує на те, що адсорбційна рівновага настає протягом перших 30–40 хвилин від початку контакту між молекулами барвника й адсорбенту. Подальше збільшення часу контакту розчину з адсорбентом не сприяє зростанню величини адсорбції.

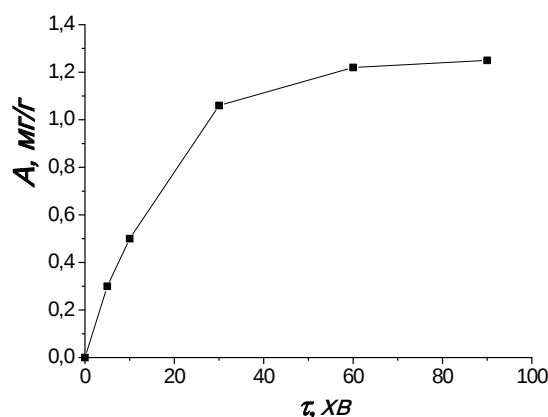


Рис. 3. Залежність адсорбційної ємності від часу контакту

Для визначення можливого механізму процесу адсорбції та початкової швидкості адсорбції індигокарміну поверхнею титан діоксиду часову залежність проаналізовано відповідно до кінетичних моделей псевдопершого (Лагергрена) та псевдодругого (Хо – Маккея) порядків. На рис. 4 показано графіки кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядків.

Визначено, що ймовірним механізмом адсорбції є міжмолекулярна взаємодія на межі поділу адсорбат – адсорбент завдяки силам Ван-дер-Ваальса та водневим зв'язкам між молекулами індигокарміну та поверхневими групами титан діоксиду. Такий механізм взаємодії на межі поділу

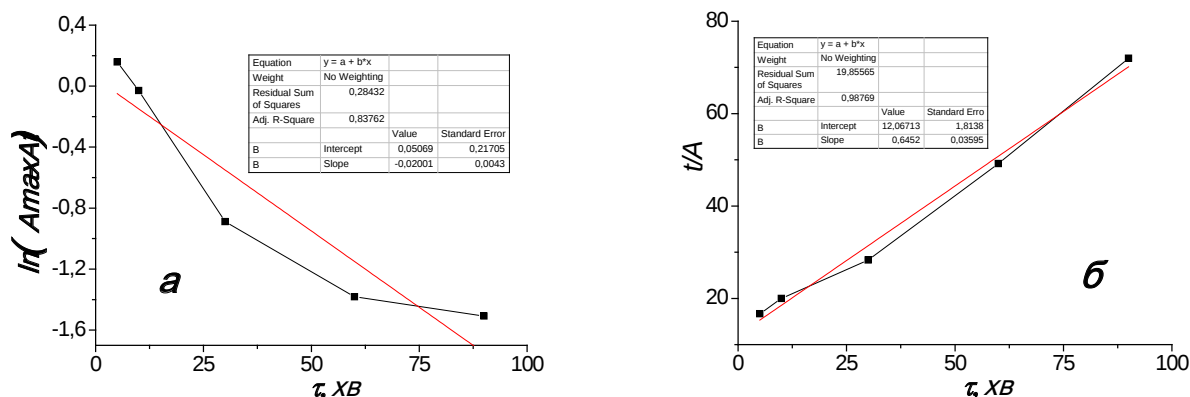


Рис. 4. Кінетичні залежності адсорбції індигокарміну поверхнею титан діоксиду відповідно до моделей псевдопершого (а) та псевдодругого (б) порядків

є безпосереднім наслідком, що випливає з кінетичної моделі псевдодругого порядку ($R^2 = 0,988$).

Даний механізм адсорбції також дозволяє враховувати міжмолекулярні взаємодії між молекулами адсорбату на поверхні. Розраховано, що початкова швидкість адсорбції становить 0,082 мг/г·хв. На рис. 5 зображено ізотеру адсорбції індигокарміну з розчинів поверхнею титан діоксиду.

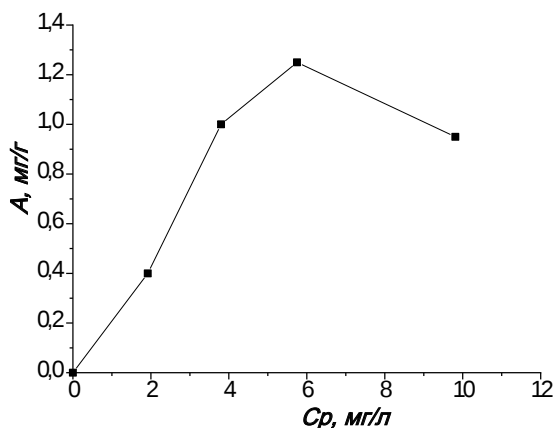


Рис. 5. Ізотерна адсорбції індигокарміну з водних розчинів поверхнею титан діоксиду

Встановлено, що адсорбційна ємність поверхні титан діоксиду становить 1,25 мг/г. Характер кривої нагадує ізотерми Ленгмюра (тип L5), що має максимум, згідно із класифікацією Гільса (Giles et al., 1960). Такий тип ізоTERM вказує на мономолекулярну адсорбцію на межі поділу фаз, де молекули барвника проходять процеси асоціації в розчині. Одержані експериментальні дані щодо адсорбції індигокарміну поверхнею титан діоксиду наведено в таблиці 2.

Відповідно до даних таблиці, коефіцієнт розподілу між розчином барвника та поверхнею титан діоксиду становить 217,39 мл/г (для $C_0 = 6$ мг/л), що вказує на те, що поверхня адсорбенту має низьку спорідненість із молекулами індигокарміну й сили міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз менші, ніж в об'ємі розчину.

ІзоТЕРМИ адсорбції проаналізовано за моделями адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна та Дубініна – Радушкевича (рис. 6).

У таблиці 3 наведено розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції індигокарміну з розчинів на поверхню титан діоксиду.

Як видно з таблиці, ізоТЕРМА адсорбції індигокарміну задовільно описується моделлю Ленгмюра, порівняно з іншими моделями, що можна побачити з величини коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0,623$). Це вказує на те, що адсорбція молекул барвника відбувається на гомогенних (однорідних) центрах поверхні титан діоксиду, де всі активні центри є енергетично однорідними й на поверхні може утворюватися лише мономолекулярний шар адсорбату.

Також, окрім R^2 , ізоТЕРМУ Ленгмюра проаналізовано відповідно до формули:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)}, \quad (4)$$

де R_L кількісно характеризує тип ізоТЕРМИ Ленгмюра та перебуває в межах ($0 < R_L < 1$); K_L – константа Ленгмюра, C_0 – початкова концентрація речовини в розчині.

Розраховано, що R_L становить 0,281, тобто адсорбція індигокарміну з розчину поверхнею титан діоксиду справді можна описати моделлю Ленгмюра. Розрахована енергія адсорбції за рівнянням Дубініна – Радушкевича для поверхні адсорбенту не перевищує 2 кДж/моль, що вказує

Таблиця 2

Експериментальні дані щодо адсорбції індигокарміну поверхнею титан діоксиду

Поверхня	C_0 , мг/л	C_p , мг/л	A , мг/г	E , мДж/г
TiO_2	2,00	1,92	0,40	208,33
	4,00	3,80	1,00	263,16
	6,00	5,75	1,25	217,39
	8,00	7,86	0,70	89,06
	10,00	9,81	0,95	96,84

Таблиця 3

Розрахункові дані відповідно до моделей адсорбції індигокарміну з розчинів на поверхню титан діоксиду

Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
A_{max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2	n	K_F	R^2
$1,303 \pm 0,906$	$0,426 \pm 0,051$	0,623	$1,786 \pm 0,535$	$0,640 \pm 0,132$	0,387
Модель Тьомкіна			Модель Дубініна – Радущкевича		
b_T	K_T	R^2	A_{max} , ммоль/г	k , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль
$0,375 \pm 0,254$	$2,440 \pm 0,765$	0,281	$7,742 \pm 0,556$	$0,120 \pm 0,005$	$1,271 \pm 0,012$

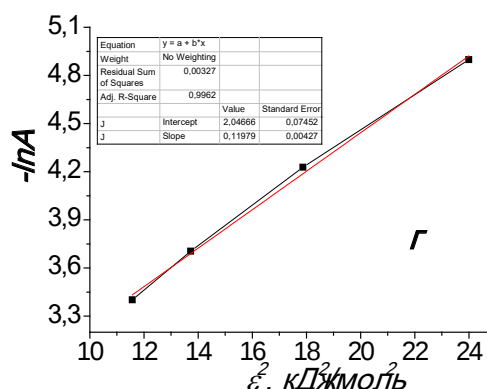
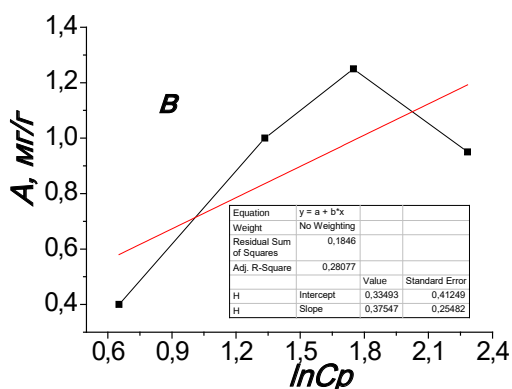
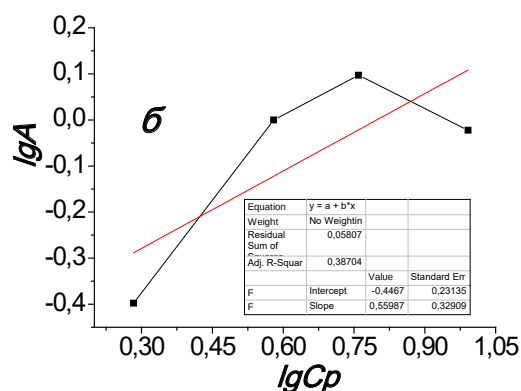
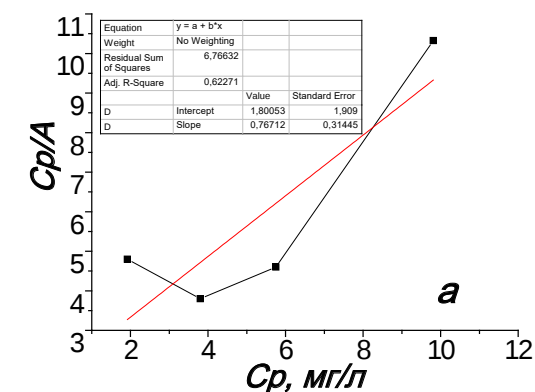


Рис. 6. Моделі ізотерм адсорбції індигокарміну з водних розчинів поверхнею титан діоксиду Ленгмюра (а), Фрейндліха (б), Тьомкіна (в) та Дубініна – Радущкевича (з)

на фізичну адсорбцію молекул індигокарміну на поверхні титан діоксиду.

Для розрахунку вільної енергії Гіббса процесу адсорбції барвника та визначення

самочинності проходження процесу за температури експерименту 293 К використано формулу, що описує ізотерму хімічної реакції:

$$^{\circ}G = -2,3RT \lg(K_L), \quad (5)$$

де R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль·К.

Розраховано, що вільна енергія Гіббса процесу адсорбції індигокарміну за даної температури становить 2,08 кДж/моль та є додатною величиною, що вказує на несаможивні нерівноважні процеси на межі поділу фаз.

Висновки

У роботі використано титан діоксид як адсорбент барвника індигокарміну з розчинів. Вихідний зразок охарактеризовано методами СЕМ та рентгенівської спектроскопії. Виявлено, що середній розмір частинок титан діоксиду є меншим за 150 нм, частинки схильні до утворення агрегатів. Встановлено, що середній розмір частинок TiO_2 , за даними рентгенівської дифракції, становить 44,20 нм.

Показано, що протягом перших 5 хвилин від початку контакту адсорбат – адсорбент поверхнею титан діоксиду адсорбційна ємність становить 0,3 мг/г, а максимальної величини 1,25 мг/г досягнуто протягом 90 хвилин. Характер кінетичної кривої вказує на те, що адсорбційна рівновага настає протягом перших 30–40 хвилин від початку контакту між молекулами барвника й адсорбенту. Подальше збільшення часу контакту розчину з адсорбентом не сприяє зростанню величини адсорбції.

Встановлено, що ймовірним механізмом адсорбції є міжмолекулярна взаємодія на межі поділу адсорбат – адсорбент зав-

дяки силам Ван-дер-Ваальса та водневим зв'язкам між молекулами індигокарміну та поверхневими групами титан діоксиду. Такий механізм взаємодії на межі поділу є безпосереднім наслідком, що впливає з кінетичної моделі псевдодругого порядку, а початкова швидкість адсорбції становить 0,082 мг/г·хв.

Встановлено, що адсорбційна ємність поверхні титан діоксиду становить 1,25 мг/г. Характер кривої нагадує ізотерми Ленгмюра (тип L5), що має максимум, згідно із класифікацією Гільса. Такий тип ізотерм вказує на мономолекулярну адсорбцію на межі поділу фаз, де молекули барвника проходять процеси асоціації в розчині. Показано, що ізотерма адсорбції індигокарміну задовільно описується моделлю Ленгмюра, порівняно з іншими моделями, що можна побачити з величини коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0,623$). Це вказує на те, що адсорбція молекул барвника відбувається на гомогенних (однорідних) центрах поверхні титан діоксиду, де всі активні центри є енергетично однорідними і на поверхні може утворюватись лише мономолекулярний шар адсорбату.

Розрахована енергія адсорбції за рівнянням Дубініна – Радускевича для поверхні адсорбенту не перевищує 2 кДж/моль, що вказує на фізичну адсорбцію молекул індигокарміну на поверхні титан діоксиду, а розрахунок вільної енергії Гіббса процесу адсорбції дозволяє стверджувати, що адсорбція за даної температури є несаможивним нерівноважним процесом.

Список використаної літератури

Камінський О.М., Денисюк Р.О., Чайка М.В., Писаренко С.В., Панасюк Д.Ю., Авдєєв С.В., Євдоченко О.С. Сорбційне виділення іонних форм Купруму(II) з водних розчинів магнітоцупливим нанокомпозитом з гідроксиапатитною поверхнею. *Український журнал природничих наук*. 2024. № 10. С. 75–84. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.6>.

Писаренко С.В., Камінський О.М., Денисюк Р.О., Євдоченко О.С., Анічкіна О.В., Авдєєв С.В. Дослідження процесу адсорбції метиленового синього поверхнею калій титанату. *Український журнал природничих наук*. 2024. № 9. С. 123–132. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.9.2024.12>.

Adam F.A., Ghoniem M.G., Diawara M. et al. Enhanced adsorptive removal of indigo carmine dye by bismuth oxide doped MgO based adsorbents from aqueous solution: equilibrium, kinetic and computational studies. *RSC Advances*. 2022. Vol. 12. Is. 38. P. 24786–24803. <https://doi.org/10.1039/D2RA02636H>.

Aissa M.A.B., Khairy M., Khalifa M.E. et al. Facile synthesis of TiO_2/ZnO nanoparticles for enhanced removal of methyl orange and indigo carmine dyes: Adsorption, kinetics. *Heliyon*. 2024. Vol. 10. Is. 10. P. e31351. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31351>.

Dalmaz A., Sivrikaya Ö.S. Methylene blue dye efficient removal using activated carbon developed from waste cigarette butts: Adsorption, thermodynamic and kinetics. *Fuel*. 2024. Vol. 372. P. 132151. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132151>.

Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption [Електронний ресурс]. URL: <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184> (дата звернення 05.07.2025).

- Dutta S., Adhikary S., Bhattacharya S. et al. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*. 2024. Vol. 353. P. 120103. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>.
- Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. *Journal of the Chemical Society*. 1960. Vol. 14. P. 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>.
- Keshavarzi F., Samaei M.R., Hashemi H., Azhdarpoor A., Mohammadpour A. Application of montmorillonite/octadecylamine nanoparticles in the removal of textile dye from aqueous solutions: Modeling, kinetic, and equilibrium studies. *Heliyon*. 2024. P. e25919. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25919>.
- Kordbacheh F., Heidari G. Water Pollutants and Approaches for Their Removal. *Materials Chemistry Horizons*. 2023. Vol. 2 (2). P. 139–153. <https://doi.org/10.22128/mch.2023.684.1039>.
- Khnefira M., El Hamidi S., Mahsoun A., Sadiq M., Serdaroglu G., Kaya S., Qourzal S., Barka N., Abdennouri M. Adsorption of methylene blue cationic dye onto brookite and rutile phases of titanium dioxide: Quantum chemical and molecular dynamic simulation studies. *Inorganic Chemistry Communications*. 2021. Vol. 129. P. 108659. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108659>.
- Kusuma H.S., Christa Jaya D.E., Illiyanasafa N., Ikawati K.L., Kurniasari E., Darmokoesoemo H., Amenaghawon A.N. A critical review and bibliometric analysis of methylene blue adsorption using leaves. *Chemosphere*. 2024. P. 141867. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141867>.
- Li J., Cao Y., Ding K., Ye J., Li F., Ma C., Lv P., Xu Y., Shi L. Research progress of industrial wastewater treatment technology based on solar interfacial adsorption coupled evaporation process. *Sci. Total Environ*. 2024. P. 172887. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172887>.
- Lima J.P., Alvarenga G., Goszczynski A.C., Rosa G.R., Lopes T.J. Batch adsorption of methylene blue dye using *Enterolobium contortisiliquum* as bioadsorbent: Experimental, mathematical modeling and simulation. *J. Ind. Eng. Chem*. 2020. Vol. 91. P. 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.029>.
- Lyu R., Zhang C., Xia T., Chen S., Wang Z., Luo X., Wang L., Wang Y., Yu J., Wang C. Efficient adsorption of methylene blue by mesoporous silica prepared using sol-gel method employing hydroxyethylcellulose as a template. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2020. Vol. 606. P. 125425. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125425>.
- Pysarenko S., Kaminskyi O., Chyhyrynets O., Denysiuk R., Chernenko V. Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Mater. Today Proc*. 2022. Vol. 62 (15). P. 7754–7758. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.476>.
- Sangor F.I.M.S., Al-Ghouti M.A. Waste-to-value: Synthesis of nano-aluminum oxide (nano- γ - Al_2O_3) from waste aluminum foils for efficient adsorption of methylene blue dye. *Case Stud. Chem. Environ. Eng*. 2023. Vol. 8. P. 100394. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2023.100394>.
- Shehata M.M., Waly S.A., Abdelaziz Y.A. Effect of Gd^{3+} doping on structural and optical properties of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ nanocomposites synthesized via co-precipitation method. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2021. Vol. 32. P. 7423–7430. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05455-y>.
- Shi D., Huang Y., Wang H., Yuan W., Fu P. Deoiling of oil-coated catalyst using high-speed suspending self-rotation in cyclone. *Sep. Purif. Technol*. 2019. Vol. 210. P. 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.059>.
- Tichapondwa S.M., Newman J.P., Kubheka O. Effect of TiO_2 phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys. Chem. Earth*. 2020. Vol. 118–119. P. 102900. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900>.
- Wang L., Song S., Jiang S., Wang L. Adsorption process optimization for phenolic wastewater treatment with macroporous resin. *Desalin. Water Treat*. 2019. Vol. 143. P. 192–196. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23275>.
- Zou P., Zhang M., Li C., Guo Y., Zhu W., Cheng J., Zhu J. Experimental study on dynamic adsorption properties of methylene blue onto coal-based activated carbon using a hydrocyclone. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif*. 2024. Vol. 203. P. 109920. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109920>.
- Zhang S. Current status and development trend of China's dyestuff industry. *CIESC Journal*. 2019. Vol. 70 (10). P. 3704–3711.

References

- Kaminskyi, O.M., Denysiuk, R.O., Chaika, M.V., Pysarenko, S.V., Panasiuk, D.Yu., Avdieiev, S.V., & Yevdochenko, O.S. (2024). Sorbtsiine vyluchennia ionnykh form Kuprumu(II) z vodnykh rozchyniv mahnitochutlyvym nanokompozytom z hidroksyapatytnoiu poverkhnei [Sorbptive extraction of ionic forms of Copper(II) from aqueous solutions by a magnetically sensitive nanocomposite with a hydroxyapatite surface]. *Ukrainskyi zhurnal pryrodnychych nauk [Ukrainian Journal of Natural Sciences]*, 10, 75–84. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.10.2024.6> [in Ukrainian].
- Pysarenko, S.V., Kaminskyi, O.M., Denysiuk, R.O., Yevdochenko, O.S., Anichkina, O.V., & Avdieiev, S.V. (2024). Doslidzhennia protsesu adsorbtsii metylenovoho synoho poverkhnei kalii tytanatu [Study of the process of adsorption of methylene blue by the surface of potassium titanate]. *Ukrainskyi zhurnal pryrodnychych nauk [Ukrainian Journal of Natural Sciences]*, 9, 123–132. <https://doi.org/10.32782/naturaljournal.9.2024.12> [in Ukrainian].
- Adam, F.A., Ghoniem, M.G., & Diawara, M., et al. (2022). Enhanced adsorptive removal of indigo carmine dye by bismuth oxide doped MgO based adsorbents from aqueous solution: equilibrium, kinetic and computational studies. *RSC Advances*, 12 (38), 24786–24803. <https://doi.org/10.1039/D2RA02636H> [in English].
- Aissa, M.A.B., Khairy, M., & Khalifa, M.E., et al. (2024). Facile synthesis of TiO₂@ZnO nanoparticles for enhanced removal of methyl orange and indigo carmine dyes: Adsorption, kinetics. *Heliyon*, 10 (10), e31351. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31351> [in English].
- Dalmaz, A., & Sivrikaya, Ö.S. (2024). Methylene blue dye efficient removal using activated carbon developed from waste cigarette butts: Adsorption, thermodynamic and kinetics. *Fuel*, 372, 132151. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132151> [in English].
- Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. [Electronic resource] URL: <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2020/2184> (accessed date 05.07.2025) [in English].
- Dutta, S., Adhikary, S., & Bhattacharya, S., et al. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 353, 120103. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103> [in English].
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. *Journal of the Chemical Society*, 14, 3973–3993. <http://dx.doi.org/10.1039/jr9600003973> [in English].
- Keshavarzi, F., Samaei, M.R., Hashemi, H., Azhdarpoor, A., & Mohammadpour, A. (2024). Application of montmorillonite/octadecylamine nanoparticles in the removal of textile dye from aqueous solutions: Modeling, kinetic, and equilibrium studies. *Heliyon*, e25919. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25919> [in English].
- Kordbacheh, F., & Heidari, G. (2023). Water Pollutants and Approaches for Their Removal. *Materials Chemistry Horizons*, 2 (2), 139–153. <https://doi.org/10.22128/mch.2023.684.1039> [in English].
- Khneifra, M., El Hamidi, S., Mahsoun, A., Sadiq, M., Serdaroğlu, G., Kaya, S., Qourzal, S., Barka, N., & Abdennouri, M. (2021). Adsorption of methylene blue cationic dye onto brookite and rutile phases of titanium dioxide: Quantum chemical and molecular dynamic simulation studies. *Inorganic Chemistry Communications*, 129, 108659. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108659> [in English].
- Kusuma, H.S., ChristaJaya, D.E., Illiyanasafa, N., Ikawati, K.L., Kurniasari, E., Darmokoesoemo, H., & Amenaghawon, A.N. (2024). A critical review and bibliometric analysis of methylene blue adsorption using leaves. *Chemosphere*, 141867. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141867> [in English].
- Li, J., Cao, Y., Ding, K., Ye, J., Li, F., Ma, C., Lv, P., Xu, Y., & Shi, L. (2024). Research progress of industrial wastewater treatment technology based on solar interfacial adsorption coupled evaporation process. *Sci. Total Environ.*, 172887. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172887> [in English].
- Lima, J.P., Alvarenga, G., Goszczynski, A.C., Rosa, G.R., & Lopes, T.J. (2020). Batch adsorption of methylene blue dye using Enterolobium contortisiliquum as bioadsorbent: Experimental, mathematical modeling and simulation. *J. Ind. Eng. Chem.*, 91, 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.029> [in English].

- Lyu, R., Zhang, C., Xia, T., Chen, S., Wang, Z., Luo, X., Wang, L., Wang, Y., Yu, J., & Wang, C. (2020). Efficient adsorption of methylene blue by mesoporous silica prepared using sol-gel method employing hydroxyethyl cellulose as a template. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 606, 125425. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125425> [in English].
- Pysarenko, S., Kaminskyi, O., Chyhrynets, O., Denysiuk, R., & Chernenko, V. (2022). Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Mater. Today Proc.*, 62 (15), 7754–7758. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.476> [in English].
- Sangor, F.I.M.S., & Al-Ghouti, M.A. (2023). Waste-to-value: Synthesis of nano-aluminum oxide (nano- γ - Al_2O_3) from waste aluminum foils for efficient adsorption of methylene blue dye. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 8, 100394. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2023.100394> [in English].
- Shehata, M.M., Waly, S.A., & Abdelaziz, Y.A. (2021). Effect of Gd^{3+} doping on structural and optical properties of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ nanocomposites synthesized via co-precipitation method. *J Mater Sci: Mater Electron.* 32, 7423–7430. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05455-y> [in English].
- Shi, D., Huang, Y., Wang, H., Yuan, W., & Fu, P. (2019). Deoiling of oil-coated catalyst using high-speed suspending self-rotation in cyclone. *Sep. Purif. Technol.*, 210, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.059> [in English].
- Tichapondwa, S.M., Newman, J.P., & Kubheka, O. (2020). Effect of TiO_2 phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys. Chem. Earth.*, 118–119, 102900. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102900> [in English].
- Wang, L., Song, S., Jiang, S., & Wang, L. (2019). Adsorption process optimization for phenolic wastewater treatment with macroporous resin. *Desalin. Water Treat.*, 143, 192–196. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23275> [in English].
- Zou, P., Zhang, M., Li, C., Guo, Y., Zhu, W., Cheng, J., & Zhu, J. (2024). Experimental study on dynamic adsorption properties of methylene blue onto coal-based activated carbon using a hydrocyclone. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 109920. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109920> [in English].
- Zhang, S. (2019). Current status and development trend of China's dyestuff industry. *CIESC Journal*, 70 (10), 3704–3711 [in English].

Отримано: 25.07.2025
Прийнято: 01.09.2025
Опубліковано: 17.10.2025

