

УДК 544.723:549.623.59

[https://doi.org/10.52058/2786-6025-2026-1\(55\)-2223-2232](https://doi.org/10.52058/2786-6025-2026-1(55)-2223-2232)

Кичкирук Ольга Юріївна кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії, Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, <https://orcid.org/0000-0002-0558-1647>

Чумак Володимир Валентинович кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії, Житомирський державний університет імені Івана Франка, 40, м. Житомир, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

Панасюк Дмитро Юрійович асистент кафедри хімії, Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, <https://orcid.org/0009-0005-9490-1823>

КІНЕТИЧНІ ТА РІВНОВАЖНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦІЇ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО ТА КРИСТАЛІЧНОГО ФІОЛЕТОВОГО НА ВЕРМИКУЛІТІ

Анотація. Дана робота присвячена актуальній проблемі екологічної безпеки — очищенню стічних вод текстильної та хімічної промисловості від синтетичних барвників за допомогою доступного природного сорбенту. Об'єктом дослідження обрано природний мінерал вермикуліт, який має унікальні структурно-сорбційні властивості. Як модельні забруднювачі використовувалися катіонні барвники — метиленовий синій та кристалічний фіолетовий, що належать до групи найбільш поширених та токсичних органічних сполук у стічних водах.

У ході експериментальних досліджень було детально вивчено вплив часу контакту фаз на ефективність процесу сорбції. Встановлено, що процес вилучення барвників характеризується високою швидкістю на початкових етапах (перші 15–30 хвилин), що зумовлено наявністю великої кількості вільних активних центрів на поверхні мінералів. Досягнення стану адсорбційної рівноваги спостерігалось протягом 60 хвилин залежно від природи сорбенту та початкової концентрації розчину. Особливу увагу приділено визначенню ступеня вилучення барвників. Експериментально доведено, що ступінь вилучення метиленового синього на вермикуліті досягає 85,3%, тоді як для кристалічного фіолетового цей показник становить 87,1%. Висока ефективність вермикуліту пояснюється його шаруватою структурою та високою ємністю катіонного обміну.

Наукова новизна роботи полягає у побудові та аналізі ізотерм адсорбції. Отримані дані апроксимовано за моделлю Ленгмюра. Модель Ленгмюра краще описує процес сорбції на вермикуліті, що свідчить про утворення мономолекулярного шару сорбату на однорідній поверхні. Порівняння сорбції барвників на вермикуліті показує, що вермикуліт має вищу спорідненість та ємність щодо метиленового синього, ніж до кристалічного фіолетового. Це важливо для практичного застосування: при одночасному наявності обох барвників у стічній воді, МС буде вилучатися ефективніше та швидше.

Результати дослідження мають практичне значення для розробки недорогих та ефективних систем фільтрації. Використання вермикуліту та шунгіту дозволяє суттєво знизити капітальні витрати на водоочищення, забезпечуючи при цьому високу якість очищених стоків відповідно до екологічних стандартів.

Ключові слова: сорбція, вермикуліт, шунгіт, метиленовий синій, кристалічний фіолетовий, кінетика, ізотерми адсорбції, очищення води.

Kychkyruk Olha Yuriivna Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), an associate professor, an associate professor of the Chemistry department, Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, <https://orcid.org/0000-0002-0558-1647>

Chumak Volodymyr Valentinovych Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), an associate professor, an associate professor of the Chemistry department, Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, <https://orcid.org/0000-0001-5892-3703>

Panasyuk Dmytro Yuriyovych Assistant of the Chemistry department, Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, <https://orcid.org/0009-0005-9490-1823>

KINETIC AND EQUILIBRIUM CHARACTERISTICS OF THE SORPTION OF METHYLENE BLUE AND CRYSTALLINE VIOLET ON VERMICULITE

Abstract. This work is devoted to the urgent problem of environmental safety — the purification of textile and chemical industry wastewater from synthetic dyes with the help of an available natural sorbent. The natural mineral vermiculite, which has unique structural and sorption properties, was chosen as the research object. Cationic dyes — methylene blue and crystal violet, which belong to the group of the most common and toxic organic compounds in wastewater — were used as model pollutants.

In the course of experimental studies, the effect of phase contact time on the efficiency of the sorption process was studied in detail. It was established that the process of extraction of dyes is characterized by a high speed in the initial stages (first 15–30 minutes), which is due to the presence of a large number of free active centers on the surface of minerals. Adsorption equilibrium was achieved within 60 minutes, depending on the nature of the sorbent and the initial concentration of the solution. Particular attention was paid to determining the degree of dye removal. It has been experimentally proven that the degree of methylene blue removal on vermiculite reaches 85.3%, while for crystal violet this figure is 87.1%. The high efficiency of vermiculite is explained by its layered structure and high cation exchange capacity.

The scientific novelty of the work lies in the construction and analysis of adsorption isotherms.

The scientific novelty of the work lies in the construction and analysis of adsorption isotherms. The obtained data are approximated using the Langmuir model. The Langmuir model better describes the sorption process on vermiculite, which indicates the formation of a monomolecular sorbate layer on a homogeneous surface. A comparison of dye sorption on vermiculite shows that vermiculite has a higher affinity and capacity for methylene blue than for crystal violet. This is important for practical application: when both dyes are present in wastewater, MB will be removed more efficiently and quickly.

The results of the study are of practical importance for the development of inexpensive and effective filtration systems. The use of vermiculite and shungite significantly reduces capital costs for water treatment, while ensuring high quality of treated effluents in accordance with environmental standards.

Keywords: sorption, vermiculite, shungite, methylene blue, crystal violet, kinetics, adsorption isotherms, water purification

Постановка проблеми. Забруднення водних ресурсів синтетичними барвниками становить одну з найгостріших екологічних проблем сучасності. Серед широкого спектру промислових забруднювачів особливе місце посідають катіонні барвники, такі як метиленовий синій та кристалічний фіолетовий, які завдяки своїй складній ароматичній структурі виявляють високу стійкість до біологічного розкладання, дії світла та окислювачів. Їхня присутність у водоймах навіть у незначних концентраціях не лише погіршує естетичний вигляд води, але й перешкоджає проникненню сонячного світла, що критично знижує інтенсивність фотосинтезу водних рослин і призводить до дефіциту розчиненого кисню, руйнуючи цілі екосистеми [1-2].

Сучасний стан очищення стічних вод від токсичних катіонних барвників потребує впровадження високоефективних, економічно доступних та екологічно безпечних технологій [3].

Використання активованого вугілля як промислового стандарту обмежене його високою вартістю та складністю регенерації, що змушує дослідників звертатися до природних мінералів, зокрема вермикуліту, шунгіту, сапоніту та інших [4].

Вермикуліт, будучи шаруватим силікатом із високою ємністю катіонного обміну, демонструє значний потенціал для вилучення катіонних форм барвників [5], проте його ефективність часто лімітується процесами коагуляції та обмеженим доступом до міжшарового простору [6].

Вивчення механізмів сорбції неможливе без детального аналізу фізико-хімічних властивостей адсорбатних молекул. Метиленовий синій (МС) та кристалічний фіолетовий (КФ) є представниками класу катіонних барвників, що широко застосовуються в текстильній промисловості для фарбування бавовни, шовку та паперу, а також у медицині як антисептики та діагностичні засоби.

Метиленовий синій ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) належить до катіонного (тіазинового) типу. Його молекула має лінійну форму з довжиною близько 13,82–14,47 Å, що забезпечує йому високу рухливість та здатність до дифузії навіть у вузькі пори адсорбентів. Проте тривалий вплив МС на організм людини може спричинити серйозні розлади: прискорене серцебиття (тахікардію), блювоту, некроз тканин та затримку розумового розвитку [7].

Кристалічний фіолетовий ($C_{25}H_{30}ClN_3$) належить до трифенілметанових барвників. Це барвник катіонного (трифенілметанового) типу. На відміну від МС є більш об'ємною та важкою, що створює значні стеричні перешкоди при спробі канцерогеном та мітотичною отрутою; він здатний викликати незворотні пошкодження рогівки ока, шкірні захворювання та дихальну недостатність. Його стійкість у навколишньому середовищі є надзвичайно високою, що робить його біошкідливим [8].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наукова проблема полягає у відсутності системного порівняльного аналізу кінетичних та рівноважних параметрів сорбції метиленового синього та кристалічного фіолетового на вермикуліті з урахуванням впливу їхньої молекулярної геометрії. Метиленовий синій має лінійну структуру, тоді як кристалічний фіолетовий характеризується об'ємною тригональною планарною конфігурацією, що суттєво змінює характер їхнього дифузійного проникнення в пори та міжшарові простори мінералів. Недослідженим залишається питання стеричних перешкод та ефектів «адсорбат-адсорбат» при високих концентраціях, які можуть призводити до аномального зниження сорбційної ємності вермикуліту. Таким чином, встановлення фундаментальних закономірностей сорбції на вермикуліті є необхідним для розробки науково обґрунтованих рекомендацій щодо оптимізації процесів очищення промислових стоків від складних органічних катіонів [9-10].

Мета статті полягає у визначенні ефективності вилучення метиленового синього та кристалічного фіолетового природним мінералом шляхом вивчення кінетики та термодинаміки процесу їхньої сорбції.

Як об'єкт дослідження розглядали процеси сорбційного вилучення катіонних барвників (метиленового синього та кристалічного фіолетового) із водних розчинів природним мінеральним сорбентом. Предметом дослідження були кінетичні параметри, ізотерми адсорбції, сорбційна ємність та механізми взаємодії між молекулами барвників і поверхнею вермикуліту.

Виклад основного матеріалу. Вермикуліт є шаруватим силікатом, на поверхні якого сорбція відбувається переважно за рахунок іонного обміну в міжшаровому просторі.

Як модельні забруднювачі використовували катіонні барвники: основний тіазиновий барвник метиленовий синій (МС) та трифенілметановий барвник кристалічний фіолетовий (КФ). Робочі розчини з концентраціями від 2 до 10 мг/л готували шляхом розведення вихідного розчину (50 мг/л) дистильованою водою.

Сорбцію проводили у статичних умовах при постійному перемішуванні на шейкері типу ЛАБ-ПУ-02.

Для вивчення часу досягнення рівноваги між сорбентом та розчином до 25 мл розчину з масою барвника 100 мг додавали наважку сорбенту (0,03 г). Через певні проміжки часу (від 5 до 90 хв) проби відбирали та вимірювали рівноважні концентрації барвників у розчині.

Для побудови ізотерм адсорбції наважку сорбенту змішували з розчинами різних концентрацій барвників (від 2 до 8 мг/л) та струшували протягом 90 хвилин.

Концентрацію барвників у розчині визначали фотометричним методом за допомогою фотоколориметра КФК-2 при відповідних довжинах хвиль максимуму поглинання: для метиленового синього — 670 нм, а для кристалічного фіолетового — 540 нм.

Сорбційну ємність A , мг/г розраховували за формулою:

$$\frac{(C_0 - C_p) * V}{m}$$

де C_0 та C_p — початкова та поточна концентрації барвника (мг/л); V — об'єм розчину (л); m — маса сорбенту (г).

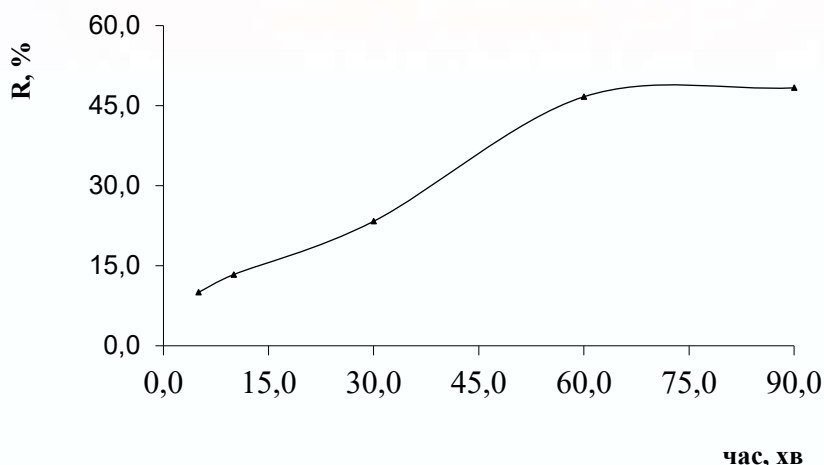


Рис. 1. Кінетична крива сорбції метиленового синього на вермикуліті

На графіку спостерігається класична кінетична крива сорбції, яку можна розділити на два етапи: етап швидкої сорбції (0–30 хв) та етап сповільнення та рівноваги (30–90 хв). Кінетична залежність вилучення метиленового синього вермикулітом характеризується високою швидкістю процесу на початкових етапах. Встановлено, що стан сорбційної рівноваги досягається протягом 60 хвилин, після чого ступінь вилучення залишається практично незмінним ($R \approx 48,3\%$).

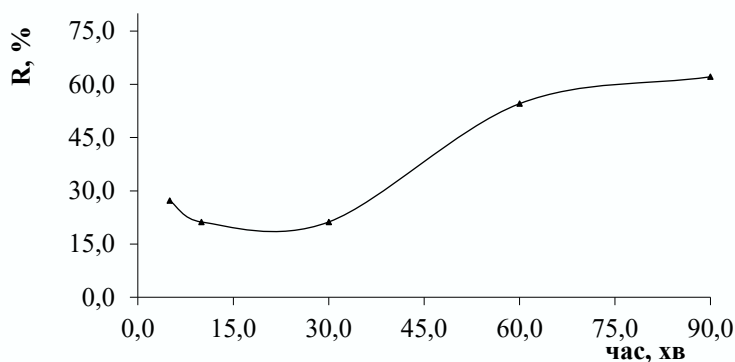


Рис. 2. Кінетична крива сорбції кристалічного фіолетового на вермикуліті

Кінетична залежність сорбції кристалічного фіолетового на вермикуліті має складний характер. Спостерігається початкове коливання значень ступеня вилучення в інтервалі 5–15 хв, що може бути пов'язано з динамічною перебудовою сорбційного шару та подоланням енергетичного бар'єру для проникнення великих молекул барвника в міжшаровий простір мінералу. Встановлено, що рівновага досягається після 60 хвилин контакту при $R \approx 62,1\%$.

У таблиці 1 наведено порівняльний аналіз кінетичних кривих метиленового синього та кристалічного фіолетового на сорбенті.

Таблиця 1

Порівняльний аналіз кінетичних кривих

Параметр	Метиленовий синій (МС)	Кристалічний фіолетовий (КФ)
Характер кривої	Плавне зростання до плато	Нетиповий: спад на початку, потім зростання
Час рівноваги	~60 хв	~60 хв
Макс. вилучення (R,%)	~48,3%	~62,1%

Аналіз отриманих ізотерм адсорбції дозволяє зробити ґрунтовні висновки про характер взаємодії барвників з вермикулітом, наведені у таблиці 2.

Згідно з експериментальними даними, вермикуліт демонструє значно вищу ємність щодо метиленового синього

Таблиця 2

Порівняльні характеристики сорбції МС та КФ на вермикуліті

Параметр порівняння	Метиленовий синій (МС)	Кристалічний фіолетовий (КФ)
Тип ізотерми	L-тип (Ленгмюрівська)	S-тип (ступінчаста/багатошарова)
Макс. сорбційна ємність (A_{max}), ммоль/г	$\approx 0,0082$	$\approx 0,0046$
Спорідненість до сорбенту	Висока (різкий підйом кривої)	Помірна (повільніше зростання)
Характер заповнення поверхні	Мономолекулярний шар	Схильність до полімолекулярної сорбції
Основний механізм	Іонний обмін	Іонний обмін + агрегація молекул

Ізотерма адсорбції метиленового синього має виражений опуклий характер (L-тип). Це свідчить про високу спорідненість молекул МС до активних центрів вермикуліту. При малих концентраціях майже весь барвник вилучається, а потім настає насичення поверхні (плато). Цей процес добре описується моделлю Ленгмюра, що передбачає утворення мономолекулярного шару на поверхні сорбенту.

Ізотерма адсорбції кристалічного фіолетового належить до S-типу з характерним "перегином" у середній частині. Це вказує на те, що після

початкового заповнення поверхні молекули барвника починають притягувати одна одну (кооперативний ефект), або відбувається розширення міжшарового простору вермикуліту, відкриваючи нові центри. Наявність підйому після плато свідчить про можливість формування полімолекулярних шарів або агрегатів барвника в порах мінералу.

Різна поведінка барвників на вермикуліті зумовлена особливостями їхньої молекулярної структури. Молекула МС має відносно плоску будову, що дозволяє їй легше проникати в міжшаровий простір вермикуліту та ефективніше займати активні центри. КФ має об'ємну структуру з трьома фенільними кільцями («пропелер»), що створює стеричні перешкоди та обмежує доступ до внутрішніх шарів мінералу. Це підтверджується одержаними кінетичними даними: для КФ спостерігається триваліший період досягнення рівноваги та початкові коливання, тоді як МС сорбується швидше за класичним механізмом. Для МС характерна іонна взаємодія з негативно зарядженою поверхнею. Для КФ наявність другого підйому на ізотермі після $C_p = 0,008$ ммоль/л може вказувати на початок формування полімолекулярних агрегатів у порах сорбенту.

Висновки.

Оскільки обидва барвники є катіонними, їхня поведінка на вермикуліті має спільні риси. Вермикуліт демонструє вдвічі вищу адсорбційну ємність щодо метиленового синього порівняно з кристалічним фіолетовим при низьких концентраціях.

Нижча ємність та S-подібний характер ізотерми для КФ підтверджують отримані кінетичні дані: об'ємна молекула КФ зустрічає стеричні перешкоди, що вимагає більшого часу та вищих концентрацій для ефективного заповнення сорбенту.

Отже, для очищення стічних вод від малих концентрацій барвників вермикуліт буде більш ефективним сорбентом саме для метиленового синього завдяки вищій початковій спорідненості.

Література:

1. Wang Y., Chen T., Zhang X., Mwamulima T. Removal Study of Crystal Violet and Methylene Blue From Aqueous Solution by Activated Carbon Embedded Zero-Valent Iron: Effect of Reduction Methods. *Frontiers in Environmental Science*. 2021. Vol. 9. 799264. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.799264>
2. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A. H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah L. A., Shah T., Khan I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*. 2022. 14(2). P. 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
3. Лесків Г. З. Очищення стічних вод від барвників шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах : автореф. дис. канд. техн. наук : 21.06.01. Л.: Національний університет "Львівська політехніка". 2008. 20 с.

4. Jasper E.E., Ajibola V.O., Onwuka J.C. Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science*. 2020. 10 : 132. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>

5. Yu X., Wei Ch., Wu H. Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite. *Separation and Purification Technology*. 2015. 156. P. 489-495. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.039>

6. Обушенко Т. І., Астрелін І. М., Толстопалова Н. М., Батюк В. О. Видалення барвників із стічних вод розчинником. *Східно-Європейський журнал підприємницьких технологій*. 2012. 2(14). P. 68–72. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2012.3964>

7. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A.H., Ahmad A., Ahmad S., Zada, N., Ahmad H., Shah L.A., et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*. 2022, 14, 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>

8. Mani S., Bharagava R. Exposure to Crystal Violet, Its Toxic, Genotoxic and Carcinogenic Effects on Environment and Its Degradation and Detoxification for Environmental Safety. In book *Reviews of environmental contamination and toxicology*. 2016. Vol. 237. P. 71-104. doi: 10.1007/978-3-319-23573-8_4.

9. Rozhkova V. S., Kovalevski V. V. Determination of Adsorption of Cationic and Anionic Dyes onto Shungite by Raman Spectroscopy. *Spectroscopy*. 2019. Vol. 34 (7). P. 45-48. https://cdn.sanity.io/files/0vv8moc6/spectroscopy/14bd2f61d7556a762b8c0e231bcb7b5ea30010d0.pdf/Spectroscopy_July2019.pdf

10. Rani S., Chaudhary S. Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from waste water using Citrus limetta peel as an adsorbent. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 60 (1). P. 336-344. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.237>

References:

1. Wang, Y., Chen, T., Zhang, X., & Mwamulima, T. (2021). Removal study of crystal violet and methylene blue from aqueous solution by activated carbon embedded zero-valent iron: Effect of reduction methods. *Frontiers in Environmental Science*, 9, Article 799264. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.799264>

2. Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), Article 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>

3. Leskiv, H. Z. (2008). *Ochyshchennia stichnykh vod vid barvnykiv shliakhom adsorbtsii na pryrodnykh dyspersnykh sorbentakh* [Wastewater treatment from dyes by adsorption on natural dispersed sorbents] (Unpublished doctoral dissertation abstract). Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine.

4. Jasper, E. E., Ajibola, V. O., & Onwuka, J. C. (2020). Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science*, 10, Article 132. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>.

5. Yu, X., Wei, Ch., & Wu, H. (2015). Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite. *Separation and Purification Technology*, 156, 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.039>

6. Obushenko, T. I., Astrelin, I. M., Tolstopalova, N. M., & Batiuk, V. O. (2012). Vydalennia barvnykiv iz stichnykh vod rozchynnykom [Removal of dyes from wastewater by solvent]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2(14), 68–72. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2012.3964>

7. Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), Article 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>

8. Mani, S., & Bharagava, R. (2016). Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety. In P. de Voogt (Ed.), *Reviews of environmental contamination and toxicology* (Vol. 237, pp. 71–104). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23573-8_4

9. Rozhkova, V. S., & Kovalevski, V. V. (2019). Determination of adsorption of cationic and anionic dyes onto shungite by Raman spectroscopy. *Spectroscopy*, 34(7), 45–48. <https://www.spectroscopyonline.com/view/determination-adsorption-cationic-and-anionic-dyes-shungite-raman-spectroscopy>

10. Rani, S., & Chaudhary, S. (2022). Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from waste water using *Citrus limetta* peel as an adsorbent. *Materials Today: Proceedings*, 60(1), 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.237>