УДК 544.723.2

Влияние бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия на сорбцию низких концентраций метиленового синего аморфным диоксидом кремния из водных сред

М.Г. Демидова, Т.Ю. Подлипская, Н.О. Шапаренко*, В.В. Татарчук, А.И. Булавченко

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Российская Федерация

**e-mail: nikshapar@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.05.2026 г.
После доработки 23.06.2026 г.
Принята к публикации 07.07.2026 г.

Аннотация. В работе исследовано влияние $1\cdot10^{-5}\div2\cdot10^{-2}$ М бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) на сорбцию низких концентраций метиленового синего (МС) наночастицами аморфного диоксида кремния из водных сред. С ростом концентрации АОТ гидродинамический диаметр (по *n*-усреднению) частиц сорбента был практически неизменным (~100 нм); а дзета-потенциал увеличивался (по модулю) с −33 до −58 мВ. Присутствие в растворе красителя при максимальной концентрации $5\cdot10^{-3}$ мг/мл сдвигало критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) АОТ в область меньших концентраций: с $2.5\cdot10^{-3}$ до $1\cdot10^{-3}$ М. Наибольшая сорбционная емкость (2.3 мг/г) получена в домицеллярном концентрационном диапазоне АОТ; в присутствии мицелл (при концентрациях выше ККМ) сорбция МС резко падала. По-видимому, взаимодействие катионов МС с отрицательно заряженной поверхностью мицеллярных агрегатов в объеме раствора более предпочтительно, чем взаимодействие с поверхностью сорбента.

Ключевые слова: наночастицы диоксида кремния, метиленовый синий, сорбция, электрокинетический потенциал

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 125021302133-1).

Соблюдение этических стандартов. В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция научной статьи — БАИ; анализ данных литературы и экспериментальных данных — ДМГ, ПТЮ, ШНО, ТВВ, БАИ; работа со списком литературы и рисунками — ШНО, БАИ, ДМГ, ПТЮ; написание рукописи

(подготовка оригинального текста) — БАИ, ДМГ, ПТЮ; написание (редактирование и рецензирование) — БАИ, ШНО.

Effect of Sodium Bis(2-Ethylhexyl)Sulfosuccinate on the Sorption of Low Concentrations of Methylene Blue by Amorphous Silicon Dioxide from Aqueous Solutions

M.G. Demidova, T.Yu. Podlipskaya, N.O. Shaparenko*, V.V. Tatarchuk, A.I. Bulavchenko

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

**e-mail: nikshapar@mail.ru*

**e-mail: nikshapar@mail.ru*

Abstract. The effect of $1\cdot10^{-5}\div2\cdot10^{-2}$ M sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) on the sorption of low concentrations of methylene blue (MB) by nanoparticles of amorphous silicon dioxide from aqueous media was investigated. With increasing AOT concentration, the hydrodynamic diameter (based on *n*-averaging) of the sorbent particles remained virtually unchanged (~100 nm); and the zeta potential increased (in absolute value) from −33 to −58 mV. The presence of the dye in the solution at a maximum concentration of $5\cdot10^{-3}$ mg/mL shifted the critical micelle concentration (CMC) of AOT to lower concentrations: from $2.5\cdot10^{-3}$ to 10^{-3} M. The highest sorption capacity (2.3 mg/g) was obtained in the pre-micelle concentration range of AOT; in the presence of micelles (at concentrations above the CMC), MB sorption dropped sharply. Apparently, the interaction of MB cations with the negatively charged surface of micellar aggregates in the bulk of the solution is more favorable than interaction with the sorbent surface.

Keywords: silicon dioxide nanoparticles, methylene blue, sorption, electrokinetic potential

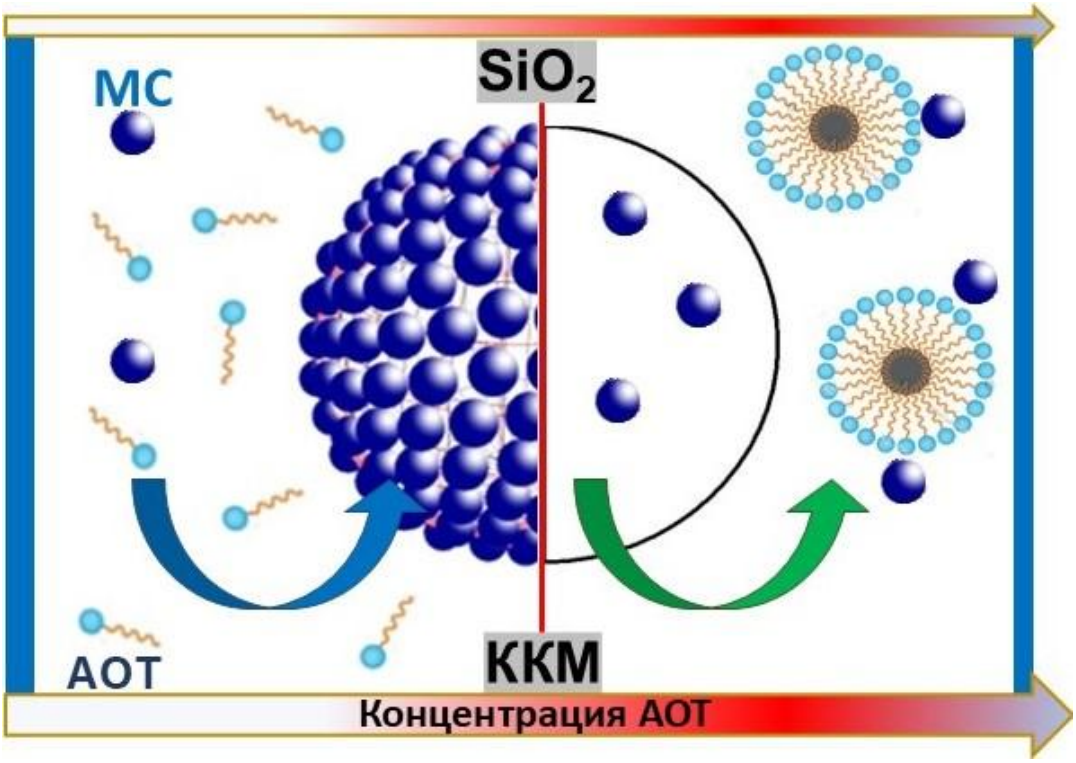
Funding. This work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 125021302133-1).

Ethics declarations. No human or animal studies were conducted in this work.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contribution. Conceptualization — BAI; data analysis — DMG, PTY, SNO, TVV, BAI; data visualization — DMG, PTY, SNO, TVV, BAI; writing (original draft preparation) — BAI, DMG, PTY; writing (review and editing) — BAI, SNO.

ГРАФИЧЕСКИЙ АБСТРАКТ (Демидова М. Г.)



ВВЕДЕНИЕ

Модификация поверхности сорбентов поверхностно-активными веществами (ПАВ) различного типа (катионными, анионными, неионными, цвиттерионными) является популярным способом их дополнительной функционализации [1]. Бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ) является хорошо известным и востребованным анионным маслорастворимым ПАВ [2], однако используется в основном в качестве ПАВ, формирующего микроэмульсии обратного типа [3], и как заряжающий агент [4, 5] в малополярных средах типа предельных углеводородов. Поэтому в качестве модификатора поверхности сорбентов применялся довольно редко [6]. В цитированной статье для модификации поверхности кальцинированного диатомита применялась обратная микроэмульсия АОТ, а не его водный раствор. Чаще для введения дополнительной функциональной группы использовался водорастворимый ПАВ — додецилсульфат натрия (SDS). Например [7], пористый нанокомпозит SiO_2/PANI (Полианилин)-SDS был успешно применен для сорбции катионного красителя метиленового синего (МС) в присутствии хлорида натрия. Степень извлечения МС была близка к 100% и превосходила соответствующую для немодифицированного SiO_2. Влияние солей — сильных электролитов (NaCl, KCl, $MgSO_4$, KNO_3 и $CaCl_2$) — на взаимодействие МС с SDS исследовано методами спектрофотометрии и электропроводности авторами [8]. Увеличение концентрации SDS приводило к переходу от димерной формы МС к мономерной с последующей солюбилизацией в мицеллы SDS. Введение SDS в новый перспективный сорбент биологического происхождения (Biochar, материал с высоким содержанием углерода, получен пиролизом биомасс) приводило к значительной блокировке пор. Несмотря на это, сорбционная емкость Biochar по отношению к МС резко увеличилась в результате водородного связывания и электростатического взаимодействия с отрицательно заряженными функциональными группами адсорбированного SDS [9]. К противоположным выводам (относительно димеризации МС) пришли авторы [10]. Все отрицательно

заряженные поверхности (в том числе прямые мицеллы SDS и обратные мицеллы AOT), по мнению авторов, индуцируют формирование димеров. Однако их спектроскопические и фотохимические свойства сильно отличаются.

В работе [11] предложены два новых метода окрашивания положительно заряженной поверхности анодированного пористого алюминия с помощью МС. В соответствии с первым пластинку алюминия сразу помещали в водный раствор, содержащий смесь МС и SDS. По второму методу вначале погружали в раствор SDS, а только потом — в раствор МС. В результате получены поверхности с различными адсорбционными параметрами, что обусловлено разными механизмами адсорбции. В первом случае на положительно заряженную поверхность алюминия адсорбируются мицеллы SDS, обогащенные МС. Во втором — вначале имеет место адсорбция SDS, а затем на отрицательно заряженную поверхность адсорбируется МС. В обоих методах имеет место адсорбция по электростатическому механизму. Направление процессов образования мономеров и димеров более сложное. Вначале с ростом концентрации SDS содержание мономеров падает, затем увеличивается.

Таким образом, наш краткий обзор свидетельствует о том, что анионный SDS является эффективным модификатором поверхности сорбентов (в том числе и диоксида кремния) для интенсификации сорбции катионного красителя МС из водных сред. При этом процесс сорбции большинства пигментов сопровождается процессами агрегации с формированием димеров и n-меров (n>2). Роль и влияние этих процессов на сорбцию еще непонятны. МС и диоксид кремния являются хорошо изученными системами; часто используются и в технологии очистки сбросных вод текстильных производств, и в качестве модельных систем.

В наших предыдущих публикациях [12, 13] было предложено использовать обратные микроэмульсии AOT в качестве среды для проведения сорбции катионных красителей. Эффективность сорбции при этом резко возрастала по сравнению с «классической»

сорбцией теми же сорбентами из водных сред. В качестве сорбентов тестировались два образца аморфного диоксида кремния: 1) Полисорб МП (кремния диоксид коллоидный) синтезирован термическим окислением кремния в атмосфере кислорода, и 2) диоксид кремния получен испарением кварца релятивистским пучком электронов в лаборатории профессора Бардаханова С.П. [14]. Однако механизм микроэмульсионной сорбции практически не исследован; кроме того, микроэмульсии явно не подходят для переработки больших объемов водных растворов красителей, в том числе сбросных вод текстильных и кожевенных производств [15, 16]. Лучшее извлечение было достигнуто нами при солюбилизационных емкостях микроэмульсии в диапазоне от 0 до 1 об. %. А это значит, что объем микроэмульсии в 100 раз больше объема водной исчерпываемой фазы. В связи с чем исследование влияния АОТ на сорбцию катионных красителей в отсутствие неполярного растворителя (*н*-декана) на тех же сорбентах из водных сред представляется актуальной задачей.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния водных растворов АОТ на эффективность сорбции МС аморфным диоксидом кремния, полученным испарением кварца релятивистским пучком электронов [14]. Предварительными экспериментами нами было показано, что закономерности сорбции в присутствии АОТ кардинально различаются для низких ($5\cdot10^{-4}\div5\cdot10^{-3}$ мг/мл) и высоких ($1.2\cdot10^{-2}\div1.45\cdot10^{-1}$ мг/мл) концентраций МС. В связи с чем, представленная работа посвящена исследованию диапазона низких концентраций, в котором сорбционная емкость SiO_2 по отношению к МС далека от насыщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали водорастворимую форму (тригидрат) катионного красителя метиленового синего (МС, $C_{16}H_{18}ClN_3S\times3H_2O$) с молекулярной массой 373.9 г/моль (АО

«ЛенРеактив»). Бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Аэрозоль ОТ, АОТ, 97%) приобретен у Sigma-Aldrich. Для приготовления водных растворов АОТ применяли дистиллированную воду с pH 5.5. Поверхностное натяжение растворов АОТ определяли методом висящей капли [17] на гониометре OCA 15PRO фирмы DataPhysics (Германия) при температуре 20°C. Для поддержания постоянной температуры использовали температурную камеру с элементом Пельтье TPC 150, PID-блок регулирования TC 160Pro с соответствующим программным обеспечением для ручного или программного контроля температуры и термостат для охлаждения нагревающейся камеры. Для каждой концентрации проводили пять измерений, поверхностное натяжение рассчитывали с помощью уравнения Юнга−Лапласа.

В качестве исходного сорбента использовали порошок аморфного диоксида кремния, полученный испарением кварца релятивистским пучком электронов в лаборатории профессора Бардаханова С.П., с удельной площадью поверхности 120 $м^2/г$ [14]. В ряде опытов сорбент, поверхность которого была предварительно модифицирована АОТ, также использовали для сорбции МС в отсутствие в растворе АОТ.

Гидрозоли частиц SiO_2 получали ультразвуковым диспергированием 2 мг порошка в 5 мл растворителя в течение 10 мин в ванне УЗВ-9/100-МП-РЭЛТЕК (Россия, частоты 22 и 44 кГц, акустическая мощность 190 Вт). Наночастицы в полученных гидрозолях характеризовали методами фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС, определение коэффициента диффузии) и фазового анализа рассеянного света (PALS, определение электрофоретической подвижности). Измерения выполнены на спектрометре NanoOmni (Brookhaven Instr., США). Мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90° при определении коэффициента диффузии и 15° при измерении электрофоретической подвижности по отношению к источнику излучения. Измерения подвижности проводили в специальной ячейке SRR2, устойчивой к действию органических растворителей и ПАВ, с

плоскопараллельными палладиевыми электродами площадью примерно 45 мм^2 с межэлектродным зазором 3.45 мм. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10–30 с. Для каждой системы проводили по 30 измерений; в табл. 1 приведены средние значения с доверительными интервалами (P=0.95). Методики и оборудование методов светорассеяния детально описаны в наших работах [18, 19]. Эффективный гидродинамический диаметр рассчитывали из коэффициентов диффузии по зависимости Стокса−Эйнштейна [20]. Расчет электрокинетического потенциала из электрофоретической подвижности делали по приближению Гельмгольца−Смолуховского [21].

Сорбцию МС проводили из растворов, содержащих одновременно МС и АОТ. Для проведения сорбции к 20 мг SiO_2 добавляли 10 мл водного раствора. Несколько раз встряхивали вручную, затем перемешивали в течение 30 мин на механическом перемешивателе (модель 3025 фирмы GFL, Германия). После перемешивания дисперсию центрифугировали 10 мин при скорости вращения 1500 об/мин (центрифуга ОС-6М, Россия); рафинат отделяли, равновесную концентрацию красителя ($C_{\text{равн}}$, мг/мл), степень извлечения (R, %) и сорбцию (G, мг/г) определяли спектрофотометрически по оптическим плотностям на максимумах поглощения рафината и исходного раствора красителя (664 и 292 нм соответственно), используя разные градуировочные зависимости при заданной в эксперименте концентрации ПАВ [7]:

$$G = \frac{\left(C_0 - C_{\text{равн}}\right) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{SiO}_2}}, \tag{1}$$

$$R = \frac{\left(C_0 - C_{\text{равн}}\right)}{C_0} \cdot 100\%, \tag{2}$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем водного раствора МС, m_{SiO_2} − масса навески сорбента, C_0 — исходная концентрация МС. Отметим, что под параметром G — «сорбция» — понимается сорбционная емкость.

Градуировочные зависимости МС при постоянной концентрации АОТ ($1\cdot10^{-4}$, $1\cdot10^{-3}$ и $1\cdot10^{-2}$ М) были прямолинейными и хорошо воспроизводимыми. Электронные спектры поглощения водных растворов красителя регистрировали на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония) в кварцевых кюветах толщиной 0.5 см.

Процесс сорбции АОТ на диоксиде кремния в отсутствие МС проводили аналогично. Содержание АОТ на сорбенте находили методом CHNS-анализа (6–7 мг, два параллельных определения) по углероду на приборе EURO EA 3000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбент в растворах АОТ

Изображения частиц сорбента, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии и используемых в нашей работе, и функция их распределения по размеру приведены в предыдущей работе [13]. Средний диаметр первичных частиц составил ~15 нм; все частицы в порошке связаны в агрегаты и в агломераты. Далее рассмотрим поведение частиц сорбента в водных растворах АОТ с разной концентрацией.

Для этого в растворах АОТ измерили гидродинамический диаметр, электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал частиц сорбента. С ростом концентрации АОТ рассчитанный *n*-усредненный гидродинамический диаметр был практически неизменным ~100 нм; дзета-потенциал увеличивался (по модулю) с −33 до −58 мВ (табл. 1). Это однозначно свидетельствует об адсорбции АОТ на поверхность SiO_2.

Таблица 1. Зависимость *z*- и *n*-усредненных значений гидродинамического диаметра (d_z и d_n), дзета-потенциала (ζ) частиц SiO_2, сорбции (*G*) и степени извлечения (*R*) АОТ и МС (при постоянной концентрации равной $5\cdot10^{-3}$ мг/мл) от концентрации АОТ. *T*=20°C

Table 1. Dependence of *z*- and *n*-averaged values of the hydrodynamic diameter (d_z and d_n), zeta potential (ζ) of SiO_2 particles, sorption (*G*) and degree of extraction (*R*) of AOT and MB (at a constant concentration of $5\cdot10^{-3}$ mg/mL) on the concentration of AOT. *T*=20°C

№	C_{AOT}, M	Свойства сорбента			Сорбция AOT*			Сорбция MC	
		Гидродинамический диаметр, нм		ζ-потенциал, мВ	*R*, %	C_{AOT}, масс. %	*G*, моль/г (мг/г)	*R*, %	*G*, моль/г (мг/г)
		d_z	d_n						
1	0	520±121	103±35	−33±1	–	–	–	47	$3.2\cdot10^{-6}$ (1.2)
2	$1\cdot10^{-5}$	473±135	127±21	−28±4	–	–	–	93	$6.2\cdot10^{-6}$ (2.3)
3	$1\cdot10^{-4}$	355±93	92±30	−31±2	–	–	–	74	$4.8\cdot10^{-6}$ (1.8)
4	$1\cdot10^{-3}$	352±115	88±42	−45±3	1.7	0.4	$9.0\cdot10^{-6}$ (4)	79	$5.4\cdot10^{-6}$ (2.0)
5	$2.5\cdot10^{-3}$	337±113	111±37	−49±4	2.8	1.6	$3.6\cdot10^{-5}$ (16)	54	$3.7\cdot10^{-6}$ (1.4)
6	$5\cdot10^{-3}$	342±125	114±29	−53±6	4.7	5.3	$1.2\cdot10^{-4}$ (53)	25	$1.7\cdot10^{-6}$ (0.63)
7	$1\cdot10^{-2}$	351±98	87±31	−55±5	3.8	8.6	$1.9\cdot10^{-4}$ (84)	12	$8.0\cdot10^{-7}$ (0.30)
8	$2\cdot10^{-2}$	655±152	125±52	−58±6	3.0	13.3	$3.0\cdot10^{-4}$ (130)	6.0	$4.3\cdot10^{-7}$ (0.16)

*Для концентраций AOT $1\cdot10^{-5}$ и $1\cdot10^{-4}$ M определить концентрацию AOT на сорбенте и параметры *G* и *R* не удалось вследствие недостаточной чувствительности методики CHNS-анализа для данного диапазона концентраций AOT.

Следует отметить, что в табл. 1 приведены результаты измерения гидродинамического диаметра и дзета-потенциала частиц дисперсии, содержащей 0.4 мг/мл; измерения при больших концентрациях оказались невозможными в силу приборных

особенностей спектрометра и методики ФКС. В то же время для сорбции содержание SiO_2 было увеличено до 2 мг/мл, что было обусловлено ограничениями используемой спектрофотометрической методики анализа, расчета параметров сорбции, используемого концентрационного диапазона красителей и пр. Рост концентрации дисперсии может привести к агрегации частиц и увеличению гидродинамического диаметра. В связи с чем следует признать, что экстраполировать полученные результаты на более концентрированные дисперсии следует с осторожностью с учетом возможности дополнительных взаимодействий.

Исследованию адсорбции АОТ на поверхности SiO_2 посвящено несколько публикаций. Например, в [22] методами микровзвешивания и отражения нейтронов (neutron reflectivity experiments) показано, что в кислой области АОТ формирует на положительно заряженной поверхности бислойную структуру. В кислой и нейтральной — на отрицательно заряженную поверхность адсорбируются везикулярные агрегаты (несмотря на одноименно заряженные поверхности). В [23] показано, что изотерма сорбции АОТ на гидрофобном SiO_2 имеет *S*-образный вид, резкий рост сорбции АОТ начинался с увеличением концентрации до критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При концентрациях 10^{-2} М изотерма выходила на плато, и адсорбция достигала $2.2 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Дзета-потенциал частиц при этом падал от −10 до −50 мВ. При этом авторы считали, что АОТ адсорбируется на поверхность в мономерной форме.

Отметим, что все это косвенные методы. Для исследования адсорбции в условиях извлечения МС мы использовали прямой метод определения содержания АОТ с помощью CHNS анализа порошка сорбента после сорбции. Метод разработан нами ранее для построения изотерм сорбции АОТ на аналогичном SiO_2 из *н*-гептана [24].

Из полученных данных (табл. 1) видно, что содержание АОТ на сорбенте резко увеличивается с ростом его концентрации. Степень извлечения ПАВ из водных растворов при этом незначительна (не превышает 5%) и имеет максимум при его концентрации $5 \cdot 10^{-3}$

М. Максимальное значение сорбции составило $3.0 \cdot 10^{-4}$ моль/г, что довольно близко к предельной сорбционной емкости при сорбции АОТ на том же сорбенте из *н*-гептана ($2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/г [24]). Знание плотности и размеров частиц позволило оценить сколько молекул АОТ приходится на первичную частицу SiO_2. Для систем № 4–8 их число составило 19, 78, 266, 424 и 669 соответственно. Из рис. 1 видно, что при вертикальном и монослойном расположении молекул АОТ плотность молекул на поверхности увеличивается с ростом концентрации, однако, остается еще достаточно много свободной площади. Геометрические параметры АОТ и оптимизационные процедуры определения локализации детально описаны в нашей работе [25]).

Рис. 1. Схема первичной 15 нм частицы SiO_2 с адсорбированными молекулами АОТ (маленькие красные шары с радиусом 0.2 нм моделируют полярную группу молекулы АОТ) в отсутствие МС (верхний ряд). Параметры сорбции АОТ соответствуют системам № 4–8 табл. 1. В нижнем ряду первичная частица с адсорбированными молекулами МС (большие синие шары с радиусом 0.47 нм), параметры сорбции МС соответствуют системам № 1, 2, 4, 6 и 8 табл. 1

Fig. 1. Schematic diagram of a primary 15 nm particle SiO_2 with adsorbed AOT molecules (small red balls with a radius of 0.2 nm model the polar group of the AOT molecule) in the absence of MB (top row). The AOT sorption parameters correspond to systems no. 4–8 of Table 1. In the bottom row, a primary particle with adsorbed MB molecules (large blue balls with a radius of 0.47 nm) is shown; the MB sorption parameters correspond to systems no. 1, 2, 4, 6, and 8 of Table 1

Следует отметить, что на данном этапе исследований представить более детализированную картину распределения МС и АОТ на 100 нм агрегатах первичных

частиц представляется затруднительным, так как из полученных данных ФКС мы не можем определить реальную структуру агрегатов и рассчитать числа агрегации.

Характеристики водных растворов МС в присутствии АОТ

Далее исследовали взаимное влияние исходных компонентов водного раствора. Поверхностное натяжение дистиллированной воды (pH 5.5) в отсутствие АОТ составило 71.8 мН/м, что близко к литературным данным [26]. При увеличении концентрации АОТ до $2.5\cdot10^{-2}$ М поверхностное натяжение уменьшалось до 27 мН/м (рис. 2). Полученные результаты также свидетельствуют об адсорбции АОТ на поверхность раздела вода/воздух и дают возможность оценить начало агрегации молекул АОТ.

Концентрация ~$2.5\cdot10^{-3}$ М, соответствующая излому на изотерме поверхностного натяжения (рис. 2), в соответствии с классической теорией мицеллообразования считается ККМ. Полученное значение хорошо согласуется с найденными ранее [27, 28]. Хотя следует отметить, что по данным численного моделирования и ФКС [23, 29, 30] АОТ формирует и ряд других более сложных структур типа везикул. Однако при измерении в тех же системах методом ЯМР с градиентом магнитного поля (DOSY NMR) нами обнаружены только малые агрегаты мицеллярного типа [31]. Мы не будем углубляться в эту тему, на данном этапе важно, что АОТ, начиная с определенной концентрации, формирует некие структуры нанометрового размера с отрицательно заряженной поверхностью. Далее будем называть их мицеллами. Для удобства мы разделили концентрационные диапазоны для обоих компонентов раствора на две области: низких и высоких концентраций. Для АОТ: до и после ККМ; для МС: $5\cdot10^{-4}$–$5\cdot10^{-3}$ мг/мл (область низких концентраций) и $1.2\cdot10^{-2}$–$1.5\cdot10^{-1}$ мг/мл (область высоких концентраций). Отметим, что в последнем случае деление весьма условное, так как агрегаты МС присутствуют в обеих областях. Тем не менее, как будет показано ниже, оно полезно в плане подбора оптимальных условий извлечения для разбавленных и концентрированных растворов МС. Далее эксперимент проводили

следующим образом. Вначале исследовали влияние МС на мицеллообразование АОТ. Для этого построили изотермы поверхностного натяжения АОТ в присутствии $5\cdot10^{-3}$ мг/мл МС. Как следует из полученных результатов (рис. 2) при такой концентрации МС сдвигает точку ККМ в область низких концентраций: до ~10^{-3} М. В пользу этого также свидетельствует значительное изменение формы спектров и оптической плотности в области концентраций 10^{-3} М АОТ (рис. 3 и 4). Отметим, что аналогичную форму имеют спектры во всем исследуемом концентрационном диапазоне МС ($5\cdot10^{-4}\div5\cdot10^{-3}$ мг/мл) и АОТ.

Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов АОТ от логарифма концентрации АОТ без и в присутствии $5\cdot10^{-3}$ мг/мл МС

Fig. 2. Surface tension of aqueous AOT solutions as a function of the logarithm of AOT concentration in the presence and absence of $5\cdot10^{-3}$ mg/mL MB

Рис. 3. Спектры электронного поглощения $5\cdot10^{-3}$ мг/мл МС в воде в присутствии АОТ до (а) и после (б) ККМ. Изменение концентрации ПАВ от верхнего спектра к нижнему: $1\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$, $3.2\cdot10^{-4}$ М (а) и $1\cdot10^{-2}$, $3.2\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-3}$ М (б). Направление стрелок на рисунках указывает на увеличение концентрации АОТ

Fig. 3. Electron absorption spectra of $5\cdot10^{-3}$ mg/mL methylene blue in water in the presence of AOT before (a) and after (b) CMC. Change in surfactant concentration from the upper spectrum to the lower: $1\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$, $3.2\cdot10^{-4}$ M (a) and $1\cdot10^{-2}$, $3.2\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-3}$ M (б). The direction of the arrows in the figures indicates an increase in the AOT concentration

Рис. 4. Влияние концентрации АОТ в воде на оптическую плотность МС на длине волны максимума поглощения мономера красителя (λ=664 нм). Концентрация МС $5\cdot10^{-3}$ мг/мл

Fig. 4. Effect of AOT concentration in water on the optical density of MB at the wavelength of the dye monomer absorption maximum (λ=664 nm). MB concentration is $5\cdot10^{-3}$ mg/mL

В связи с чем, электронные спектры поглощения МС в водных растворах АОТ были рассмотрены более детально. В сложных многокомпонентных системах форма спектров определяется суммой вкладов всех поглощающих форм красителя [32–34]. Максимум поглощения при ~667 нм обычно относят к мономерной форме МС, а при ~615 нм — к двумерной. При разложении спектров МС на гауссианы дополнительно фиксируют тримеры, тетрамеры и другие более сложные структурные модификации [35]. Так как вклад последних обычно невелик, мы рассмотрим только ситуацию по мономерам и димерам. При концентрациях АОТ до и свыше ККМ доля мономеров является преобладающей. Ситуация резко изменяется в области близкой к ККМ. Вклад димеров увеличивается при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М, а оптическая плотность, соответствующая максимумам поглощения обеих форм, резко снижается (рис. 4.). В случае с SDS аналогичную ситуацию авторы [36] объясняют связыванием катионов $МС^{+}$ с анионами SDS^{-} и предмицеллярными агрегатами.

Таким образом, МС способствует мицеллообразованию АОТ в водных средах. А влияние АОТ на МС сводится (по данным спектрофотометрии) к увеличению доли димеров и снижению экстинкции обеих форм в области ККМ. Далее исследовали влияние АОТ на процесс сорбции МС.

Сорбция МС на SiO_2 в присутствии АОТ в водном растворе

Полученные результаты свидетельствуют о формировании разных структур МС в зависимости от концентрации АОТ. В связи с чем вначале определили адсорбционную способность аморфного диоксида кремния в зависимости от концентрации АОТ при постоянной концентрации МС равной $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Максимальная сорбция и извлечение МС достигается в домицеллярной области АОТ (табл. 1). После достижения ККМ степень извлечения МС резко падает. Ситуация наглядно иллюстрируется схемой первичной частицы на рис. 1 (нижний ряд). Молекула МС моделировалась сферой радиусом 0.47 нм

[34] и предполагалось отсутствие димеров. Из сравнения с сорбцией АОТ (верхний ряд, рис. 1) видно, что в области низких концентраций МС его сорбция много меньше сорбции АОТ.

Возможно, при концентрациях свыше ККМ МС предпочитает взаимодействовать с поверхностью мицелл АОТ, а не с поверхностью сорбента. Для проверки данной гипотезы мы предварительно модифицировали поверхность SiO_2 водным раствором $1\cdot10^{-2}$ М АОТ, промыли и высушили сорбент, а затем с его помощью провели сорбцию из водного раствора, исходно содержащего только МС (специальными измерениями показано, что при использовании модифицированного сорбента десорбция АОТ незначительна, и концентрация АОТ в растворе не превышает $1\cdot10^{-4}$ М).

В результате сорбция в данной системе вновь возросла до 1.8 мг/г, а степень извлечения составила 80%, т. е., в двух экспериментах мы имеем один и тот же сорбент с близким по составу поверхностным слоем. Различие заключается в том, что в первом случае в исчерпываемой водной фазе присутствуют мицеллы, а во втором их нет. Замена рафината на $1\cdot10^{-2}$ М раствор АОТ привела к практически полной десорбции МС с поверхности SiO_2.

Таким образом, можно сделать однозначный вывод, что присутствие мицелл АОТ в водном растворе препятствует сорбции МС в области концентраций МС, далекой от насыщения.

Состояние МС на поверхности сорбента

В заключительной части работы мы сняли спектры поглощения МС непосредственно на поверхности сорбента. Для этого после достижения сорбционного равновесия оптическую ячейку с сорбентом и исчерпываемой фазой встряхивали, сразу помещали в кюветное отделение спектрофотометра и начинали регистрацию спектров вплоть до конца седиментации сорбента и его ухода в осадок из области сканирования (рис. 5). После окончания съемки спектр рафината вычитали из спектра сорбента. Из полученных спектров следует, что доли димеров и мономеров на поверхности сорбента в системе с $1\cdot10^{-5}$ М АОТ

примерно одинаковы. Заметное поглощение в длинноволновой области свидетельствует о наличии «мнимого» поглощения, обусловленного светорассеянием от частиц сорбента.

Рис. 5. Суммарный спектр поглощения сорбента с МС и рафината (*1*); сорбента с МС (*2*) и рафината (*3*) после полного осаждения сорбента. Спектр *2* получен вычитанием спектров *1* и *3*. Исходные концентрации составили: $5\cdot10^{-3}$ мг/мл (МС)+$1\cdot10^{-5}$ М (АОТ)

Fig. 5. The total absorption spectrum of the sorbent with MB and raffinate (*1*); sorbent with MB (*2*) and raffinate (*3*) after complete precipitation of the sorbent. Spectrum *2* was obtained by subtracting spectra *1* and *3*. Initial concentrations were: $5\cdot10^{-3}$ mg/mL (MB)+$1\cdot10^{-5}$ M (AOT)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследовано влияние широко используемого анионного ПАВ —АОТ — на процесс сорбции МС из водных растворов в области его низких концентраций на аморфный диоксид кремния. В домицеллярной области сорбционная емкость SiO_2 максимальна, что свидетельствует о предпочтительном взаимодействии МС с поверхностью сорбента, а не с отдельными молекулами (ионами) АОТ в объеме раствора. Дальнейшее повышение концентрации АОТ приводит к формированию мицелл, и сорбция МС уменьшается. Таким образом, присутствие в растворе мицелл АОТ однозначно не способствует сорбции. Возможно, мы имеем дело с рядом конкурирующих реакций ионного обмена катионов $МС^+$ на: 1) протоны поверхностных силанольных групп; 2) ионы Na^+ от адсорбированных на поверхности SiO_2 молекул АОТ; 3) ионы Na^+, составляющие диффузную часть двойного электрического слоя мицелл АОТ. Отметим, что помимо ионных возможны вклады и иных взаимодействий, в том числе гидрофобных, взаимодействий с образованием водородных связей, π–π взаимодействий и многих других [15]. Более детальному исследованию этого вопроса, а также количественному определению концентрации мономеров и димеров и

констант димеризации в зависимости от концентрации АОТ будут посвящены наши следующие работы. В практическом плане для проведения сорбции МС из разбавленных растворов следует использовать концентрации АОТ, меньшие ККМ, либо модифицировать поверхность сорбента предварительно. В этих случаях извлечение МС больше, чем просто из водных растворов в отсутствие АОТ.

Если сравнивать роль АОТ в процессах сорбции МС из обратной микроэмульсии и из водных растворов, то в области низких концентраций МС и АОТ его сорбция и степень извлечения примерно одинаковы в обеих системах (для микроэмульсионной сорбции МС пока получены предварительные данные). Однако концентрация АОТ в микроэмульсии (0.25 М) на много порядков выше, чем в водных растворах ($10^{-5} \div 10^{-3}$ М). По-видимому, основные отличия по сорбционной емкости следует ожидать в области высоких концентраций МС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soni I., Kumar P., Shandilya P. et al. Surfactant-assisted modification of adsorbents for optimized dye removal. *ACS Omega*. 2025. Vol. 10. no. 36. Pp. 40694–40715. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c09903

2. Pokhrel D.R., Sah M.K., Gautam B. et al. A recent overview of surfactant–drug interactions and their importance. *RSC Adv.* 2023. Vol. 13. no. 26. Pp. 17685–17704. https://doi.org/10.1039/d3ra02883f

3. Nave S., Eastoe J., Heenan R.K. et al. What is so special about aerosol-OT? 2. Microemulsion systems. *Langmuir.* 2000. Vol. 16. no. 23. Pp. 8741–8748. https://doi.org/10.1021/la000342i

4. Поповецкий П.С. Модели стабилизации заряженных частиц поверхностно-активными веществами в неполярных средах. *Коллоидный журнал.* 2023. Т. 85. № 6. С. 806–817. https://doi.org/10.31857/S0023291223600621

5. Michor E.L., Berg J.C. The particle charging behavior of ion-exchanged surfactants in apolar media. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2017. Vol. 512. Pp. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.032

6. Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.S. Enhanced dye adsorption by microemulsion-modified calcined diatomite (μE-CD). *Adsorption.* 2005. Vol. 11. Pp. 547–559. https://doi.org/10.1007/s10450-005-5612-5

7. Salem M.A., Salem I.A., El-Dahrawy W.M. et al. Nano silica from white silica sand functionalized with PANI SDS (SiO_2/PANI-SDS) as an adsorbent for the elimination of methylene blue from aqueous media. *Sci. Rep.* 2023. Vol. 13. P. 18684. https://doi.org/10.1038/s41598-023-45873-y

8. Muhammad M.T., Khan M.N. Study of electrolytic effect on the interaction between anionic surfactant and methylene blue using spectrophotometric and conductivity methods. *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 234. Pp. 309–314.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.102

9. Wei Que, Luhua Jiang, Chen Wang et al. Influence of sodium dodecyl sulfate coating on adsorption of methylene blue by biochar from aqueous solution. *J. Environ. Sci.* 2018. Vol. 70. Pp. 166–174.
https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.027

10. Severino D., Junqueira H.C., Gugliotti M. et al. Influence of negatively charged interfaces on the ground and excited state properties of methylene blue. *Photochem. Photobiol.* 2003. Vol. 77. no. 5. Pp. 459–468.
https://doi.org/10.1562/0031-8655(2003)0770459IONCIO2.0.CO2

11. Yamaguchi S., Minbuta S., Matsui K. Adsorption of the cationic dye methylene blue on anodic porous alumina in sodium dodecyl sulfate solutions. *Langmuir.* 2020. Vol. 36. no. 17. Pp. 4592−4599.
https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00182

12. Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю., Шапаренко Н.О. и др. Сорбция красителя нейтрального красного энтеросорбентом Полисорбом МП из микроэмульсии АОТ в *n*-декане. *Коллоидный журнал.* 2025. Т. 87. № 2. С. 109–117.
https://doi.org/10.7868/S3034543X25020032

13. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Podlipskaya T.Yu. et al. Surface functionalization and characterization of colloidal SiO_2 particles with potential application in dyes sorption from aqueous, organic and microemulsion media. *J. Mol. Liq.* 2025. Vol. 427. P. 127409.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127409

14. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K. et al. Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator. *Mater. Sci. Eng.: B*. 2006. Vol. 132. nos. 1−2. Pp. 204–208.
https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.02.038

15. Agarwala R., Mulky L. Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. *ChemBioEng Rev*. 2023. Vol. 10. no. 3. Pp. 326–335.
https://doi.org/10.1002/cben.202200011

16. Kusumlata, Ambade B., Kumar A. et al. Sustainable solutions: Reviewing the future of textile dye contaminant removal with emerging biological treatments. *Limnol. Rev.* 2024. Vol. 24. no. 2. Pp. 126–149.
https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007

17. Teleszewski T.J., Gajewski A. The latest method for surface tension determination: Experimental validation. *Energies*. 2020. Vol. 13. no. 14. P. 3629.
https://doi.org/10.3390/en13143629

18. Демидова М.Г., Булавченко А.И., Антонова О.В. и др. Фотон-корреляционная спектроскопия и люминесценция стабилизированных наночастиц серебра в гептане. *Журнал физической химии.* 2015. Т. 89. № 4. С. 673–678.
https://doi.org/10.7868/S0044453715040068

19. Полеева Е.В., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И. Варьирование поверхностного заряда наночастиц золота в мицеллярных системах Span 80, AOT и Span 80+AOT в *н*-декане. *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94. № 11. С. 1664–1671.
https://doi.org/10.31857/S0044453720110278

20. Knysh A., Sokolov P., Nabiev I. Dynamic light scattering analysis in biomedical research and applications of nanoparticles and polymers. *J. Biomed. Photonics Eng.* 2023. Vol. 9. no. 2. P. 020203.
https://doi.org/10.18287/JBPE23.09.020203

21. Smoluchowski M. Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs [Вклад в теорию электрического эндосмоса и некоторых коррелятивных явлений]. *Bull. Int. l'Académie Des Sci. Cracovie, Cl. Des Sci. Mathématiques Nat.* [*Международный бюллетень Академии наук Кракова. Класс математических и естественных наук*]. 1903. Vol. 8. Pp. 182–199. (На фр. яз.)

22. Wolanin J., Barré L., Dalmazzone C. et al. Insight into kinetics and mechanisms of AOT vesicle adsorption on silica in unfavorable conditions. *Langmuir.* 2020. Vol. 36. no. 8. Pp. 1937–1949.
https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03897

23. Chao Zhang, Zhaomin Li, Qian Sun et al. CO_2 foam properties and the stabilizing mechanism of sodium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate and hydrophobic nanoparticle mixtures. *Soft Matter.* 2016. Vol. 12. no. 3. Pp. 946–956.
https://doi.org/10.1039/c5sm01408e

24. Демидова М.Г., Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю. и др. Исследование адсорбции бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия на оксиде кремния из органозолей серебра и золота. *Коллоидный журнал*. 2016. Т. 78. № 2. С. 139–145.
https://doi.org/10.7868/S002329121602004X

25. Bulavchenko A.I., Batishchev A.F., Batishcheva E.K. et al. Modeling of the electrostatic interaction of ions in dry, isolated micelles of AOT by the method of direct optimization. *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. no. 25. Pp. 6381–6389.
https://doi.org/10.1021/jp0144000

26. Vargaftik N.B., Volkov B.N., Voljak L.D. International tables of the surface tension of water. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1983. Vol. 12. no. 3. Pp. 817–820.
https://doi.org/10.1063/1.555688

27. Acosta E., Bisceglia M., Fernandez J.C. Electric birefringence of AOT/water solutions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000. Vol. 161. no. 3. Pp. 417–422.

https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00201-0

28. Zhai Limin, Li Ganzuo, Sun Zhiwei. Spontaneous vesicle formation in aqueous solution of zwitterionic and anionic surfactant mixture. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2001. Vol. 190. no. 3. Pp. 275–283.
https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00693-8

29. Moriarty A., Kobayashi T., Teng Dong et al. New coarse-grained models to describe the self-assembly of aqueous aerosol-OT. *J. Phys. Chem. B.* 2025. Vol. 129. no. 21. Pp. 5299–5310.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5c00472

30. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И. Спектроскопические характеристики наночастиц золота, синтезированных в водном растворе мицеллообразующего ПАВ (АОТ). *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61. № 7. С. 944–949.
https://doi.org/10.7868/S0044457X16070138

31. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Kompan'kov N.B. et al. Aqueous solutions of AOT as a dispersion medium for SiO_2 nanoparticles stabilization. *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 343. P. 117591.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117591

32. Florence Ng., Naorem H. Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent: A spectroscopic study. *J. Mol. Liq.* 2014. Vol. 198. Pp. 255–258.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.06.030

33. Fernández-Pérez A., Marbán G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water. *J. Appl. Spectrosc.* 2022. Vol. 88. no. 6. Pp. 1284–1290.
https://doi.org/10.1007/s10812-022-01310-y

34. Fernández-Pérez A., Marbán G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water; What comes after dimer? *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. no. 46. Pp. 29801–29815.
https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03830

35. Marbán G., Vu T.T., Valdés-Solís T. A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artefact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. Vol. 402. nos. 1–2. Pp. 218–223.
https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.009

36. Carroll M.K., Unger M.A., Leach A.M. et al. Interactions between methylene blue and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution studied by molecular spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1999. Vol. 53. no. 7. Pp. 780–784.
https://doi.org/10.1366/0003702991947568

REFERENCES

1. Soni I., Kumar P., Shandilya P. et al. Surfactant-assisted modification of adsorbents for optimized dye removal. *ACS Omega.* 2025;**10**(36):40694−40715. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c09903

2. Pokhrel D.R., Sah M.K., Gautam B. et al. A recent overview of surfactant–drug interactions and their importance. *RSC Adv.* 2023;**13**(26):17685–17704. https://doi.org/10.1039/d3ra02883f

3. Nave S., Eastoe J. Heenan R.K. et al. What is so special about aerosol-OT? 2. Microemulsion systems. *Langmuir.* 2000;**16**(23):8741−8748. https://doi.org/10.1021/la000342i

4. Popovetskiy P.S. Models for stabilization of charged particles with surfactants in nonpolar media. *Colloid J*. 2023;**85**(6):985–995. https://doi.org/10.1134/S1061933X23600823

5. Michor E.L., Berg J.C. The particle charging behavior of ion-exchanged surfactants in apolar media. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2017;**512**:1–6. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.032

6. Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.S. Enhanced dye adsorption by microemulsion-modified calcined diatomite (μE-CD). *Adsorption.* 2005;**11**:547–559. https://doi.org/10.1007/s10450-005-5612-5

7. Salem M.A., Salem I.A., El-Dahrawy W.M. et al. Nano silica from white silica sand functionalized with PANI SDS (SiO_2/PANI-SDS) as an adsorbent for the elimination of methylene blue from aqueous media. *Sci. Rep.* 2023;**13**:18684. https://doi.org/10.1038/s41598-023-45873-y

8. Muhammad M.T., Khan M.N. Study of electrolytic effect on the interaction between anionic surfactant and methylene blue using spectrophotometric and conductivity methods // *J. Mol. Liq.* 2017;**234**:309−314.

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.102

9. Wei Que, Luhua Jiang, Chen Wang et al. Influence of sodium dodecyl sulfate coating on adsorption of methylene blue by biochar from aqueous solution. *J. Environ. Sci.* 2018;**70**:166−174.
https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.027

10. Severino D., Junqueira H.C., Gugliotti M. et al. Influence of negatively charged interfaces on the ground and excited state properties of methylene blue. *Photochem. Photobiol.* 2003;**77**(5):459−468.
https://doi.org/10.1562/0031-8655(2003)0770459IONCIO2.0.CO2

11. Yamaguchi S., Minbuta S., Matsui K. Adsorption of the cationic dye methylene blue on anodic porous alumina in sodium dodecyl sulfate solutions. *Langmuir.* 2020;**36**(17):4592−4599.
https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00182

12. Demidova M.G., Podlipskaya T.Yu., Shaparenko N.O. et al. Sorption of neutral red dye by enterosorbent polysorb MP from AOT microemulsion in *n*-decane. *Colloid J.* 2025;**87**(2):192–200.
https://doi.org/10.1134/S1061933X24601392

13. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Podlipskaya T.Yu. et al. Surface functionalization and characterization of colloidal SiO_2 particles with potential application in dyes sorption from aqueous, organic and microemulsion media. *J. Mol. Liq.* 2025;**427**:127409.
https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127409

14. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K. et al. Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator. *Mater. Sci. Eng.: B*. 2006;**132**(1−2):204−208.
https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.02.038

15. Agarwala R., Mulky L. Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. *ChemBioEng Rev*. 2023;**10**(3):326−335.
https://doi.org/10.1002/cben.202200011

16. Kusumlata, Ambade B., Kumar A. et al. Sustainable solutions: Reviewing the future of textile dye contaminant removal with emerging biological treatments. *Limnol. Rev.* 2024;**24**(2):126−149.
https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007

17. Teleszewski T.J., Gajewski A. The latest method for surface tension determination: Experimental validation. *Energies*. 2020;**13**(14):3629.
https://doi.org/10.3390/en13143629

18. Demidova M.G., Bulavchenko A.I., Antonova O.V. et al. Photon correlation spectroscopy and the luminescence of stabilized silver nanoparticles in heptane. *Russ. J. Phys. Chem.* 2015;**89**(4):674–679.
https://doi.org/10.1134/S0036024415040068

19. Poleeva E.V., Arymbaeva A.T., Bulavchenko A.I. Varying the surface charges of gold nanoparticles in Span 80, AOT, and Span 80+AOT micellar systems in *n*-decane. *Russ. J. Phys. Chem.* 2020;**94**(11):2291–2298.
https://doi.org/10.1134/S0036024420110278

20. Knysh A., Sokolov P., Nabiev I. Dynamic light scattering analysis in biomedical research and applications of nanoparticles and polymers. *J. Biomed. Photonics Eng.* 2023;**9**(2):020203.
https://doi.org/10.18287/JBPE23.09.020203

21. Smoluchowski M. Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs [Contribution to the theory of electrical endosmosis and some correlative phenomena]. *Bull. Int. l'Académie Des Sci. Cracovie, Cl. Des Sci. Mathématiques Nat.*

[*International Bulletin of the Academy of Sciences of Cracovie, Class of Mathematical and Natural Sciences*]. 1903;**8**:182−199. (In French)

22. Wolanin J., Barré L., Dalmazzone C. et al. Insight into kinetics and mechanisms of AOT vesicle adsorption on silica in unfavorable conditions. *Langmuir.* 2020;**36**(8):1937−1949. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03897

23. Chao Zhang, Zhaomin Li, Qian Sun et al. CO_2 foam properties and the stabilizing mechanism of sodium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinate and hydrophobic nanoparticle mixtures. *Soft Matter.* 2016;**12**(3):946−956. https://doi.org/10.1039/c5sm01408e

24. Demidova M.G., Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu. et al. A study of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate adsorption on silica from silver and gold organosols. *Colloid J.* 2016;**78**(2):149–155. https://doi.org/10.1134/S1061933X16020046

25. Bulavchenko A.I., Batishchev A.F., Batishcheva E.K. et al. Modeling of the electrostatic interaction of ions in dry, isolated micelles of AOT by the method of direct optimization. *J. Phys. Chem. B*. 2002;**106**(25):6381−6389. https://doi.org/10.1021/jp0144000

26. Vargaftik N.B., Volkov B.N., Voljak L.D. International tables of the surface tension of water. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1983;**12**(3):817−820. https://doi.org/10.1063/1.555688

27. Acosta E., Bisceglia M., Fernandez J.C. Electric birefringence of AOT/water solutions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2000;**161**(3):417−422. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00201-0

28. Zhai Limin, Li Ganzuo, Sun Zhiwei. Spontaneous vesicle formation in aqueous solution of zwitterionic and anionic surfactant mixture. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2001;**190**(3):275−283.

https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00693-8

29. Moriarty A., Kobayashi T., Teng Dong et al. New coarse-grained models to describe the self-assembly of aqueous aerosol-OT. *J. Phys. Chem. B.* 2025;**129**(21):5299−5310. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5c00472

30. Podlipskaya T.Yu., Bulavchenko A.I. Spectroscopic characteristics of gold nanoparticles synthesized in an aqueous solution of a micelle-forming surfactant (AOT). *Russ. J. Inorg. Chem*. 2016;**61**(6):903–908. https://doi.org/10.1134/S0036023616070135

31. Shaparenko N.O., Demidova M.G., Kompan'kov N.B., Guselnikova T.Y., Bulavchenko A.I. Aqueous solutions of AOT as a dispersion medium for SiO2 nanoparticles stabilization. *J. Mol. Liq.* 2021;**343**:117591. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117591

32. Florence Ng., Naorem H. Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent: A spectroscopic study. *J. Mol. Liq.* 2014;**198**:255−258. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.06.030

33. Fernández-Pérez A., Marbán G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water. *J. Appl. Spectrosc.* 2022;**88**(6):1284−1290. https://doi.org/10.1007/s10812-022-01310-y

34. Fernández-Pérez A., Marbán G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water; What comes after dimer? *ACS Omega.* 2020;**5**(46):29801−29815. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03830

35. Marbán G., Vu T.T., Valdés-Solís T. A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artefact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011;**402**(1−2):218−223. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.009

36. Carroll M.K., Unger M.A., Leach A.M. et al. Interactions between methylene blue and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution studied by molecular spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1999;**53**(7):780−784.
https://doi.org/10.1366/0003702991947568

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Схема первичной 15 нм частицы SiO_2 с адсорбированными молекулами АОТ (маленькие красные шары с радиусом 0.2 нм моделируют полярную группу молекулы АОТ) в отсутствие МС (верхний ряд). Параметры сорбции АОТ соответствуют системам № 4–8 табл. 1. В нижнем ряду первичная частица с адсорбированными молекулами МС (большие синие шары с радиусом 0.47 нм), параметры сорбции МС соответствуют системам № 1, 2, 4, 6 и 8 табл. 1

Fig. 1. Schematic diagram of a primary 15 nm particle SiO_2 with adsorbed AOT molecules (small red balls with a radius of 0.2 nm model the polar group of the AOT molecule) in the absence of MB (top row). The AOT sorption parameters correspond to systems no. 4–8 of Table 1. In the bottom row, a primary particle with adsorbed MB molecules (large blue balls with a radius of 0.47 nm) is shown; the MB sorption parameters correspond to systems no. 1, 2, 4, 6, and 8 of Table 1

Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов АОТ от логарифма концентрации АОТ без и в присутствии $5\cdot10^{-3}$ мг/мл МС

Fig. 2. Surface tension of aqueous AOT solutions as a function of the logarithm of AOT concentration in the presence and absence of $5\cdot10^{-3}$ mg/mL MB

Рис. 3. Спектры электронного поглощения $5\cdot10^{-3}$ мг/мл МС в воде в присутствии АОТ до (а) и после (б) ККМ. Изменение концентрации ПАВ от верхнего спектра к нижнему: $1\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$, $3.2\cdot10^{-4}$ М (а) и $1\cdot10^{-2}$, $3.2\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-3}$ М (б). Направление стрелок на рисунках указывает на увеличение концентрации АОТ

Fig. 3. Electron absorption spectra of $5\cdot10^{-3}$ mg/mL methylene blue in water in the presence of AOT before (a) and after (b) CMC. Change in surfactant concentration from the upper spectrum to the lower: $1\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-4}$, $3.2\cdot10^{-4}$ M (a) and $1\cdot10^{-2}$, $3.2\cdot10^{-3}$, $1\cdot10^{-3}$ M (б). The direction of the arrows in the figures indicates an increase in the AOT concentration

Рис. 4. Влияние концентрации АОТ в воде на оптическую плотность МС на длине волны максимума поглощения мономера красителя (λ=664 нм). Концентрация МС $5\cdot10^{-3}$ мг/мл

Fig. 4. Effect of AOT concentration in water on the optical density of MB at the wavelength of the dye monomer absorption maximum (λ=664 nm). MB concentration is $5\cdot10^{-3}$ mg/mL

Рис. 5. Суммарный спектр поглощения сорбента с МС и рафината (*1*); сорбента с МС (*2*) и рафината (*3*) после полного осаждения сорбента. Спектр *2* получен вычитанием спектров *1* и *3*. Исходные концентрации составили: $5\cdot10^{-3}$ мг/мл (МС)+$1\cdot10^{-5}$ М (АОТ)

Fig. 5. The total absorption spectrum of the sorbent with MB and raffinate (*1*); sorbent with MB (*2*) and raffinate (*3*) after complete precipitation of the sorbent. Spectrum *2* was obtained by subtracting spectra *1* and *3*. Initial concentrations were: 0.005 mg/mL (MB)+$1\cdot10^{-5}$ M (AOT)

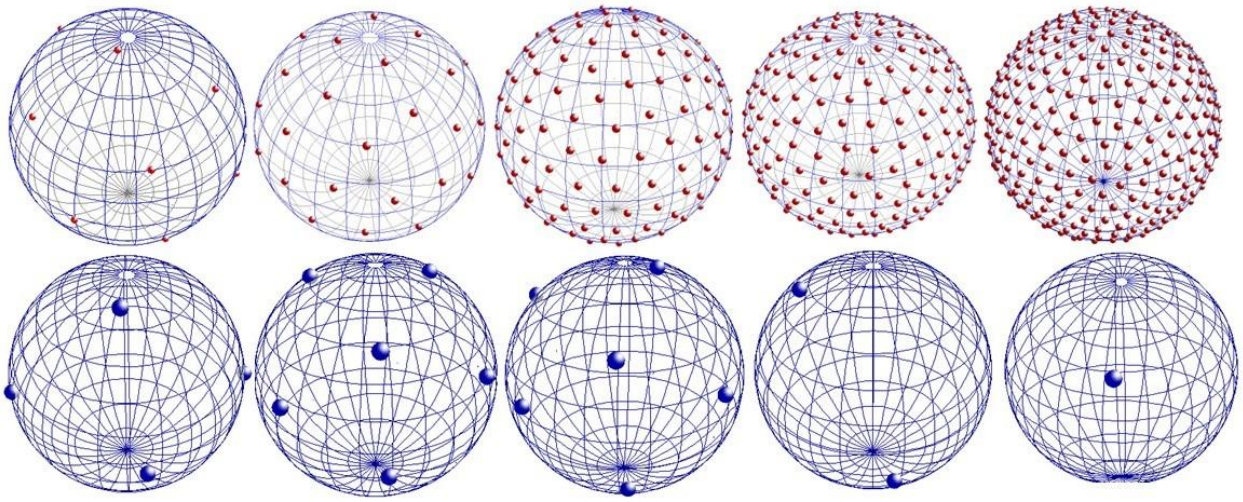


Рисунок 1. М.Г. Демидова

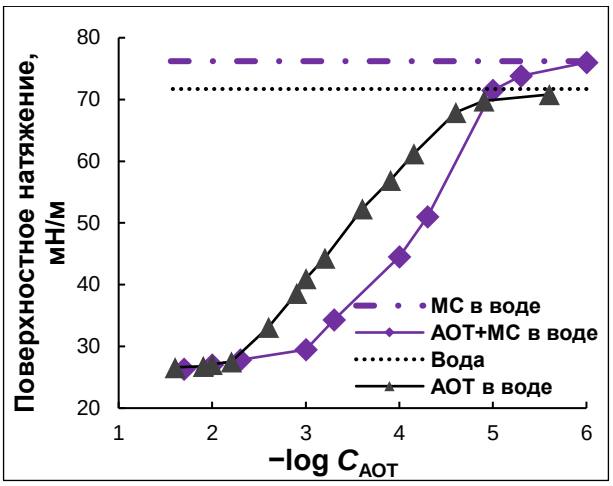


Рисунок 2. М.Г. Демидова

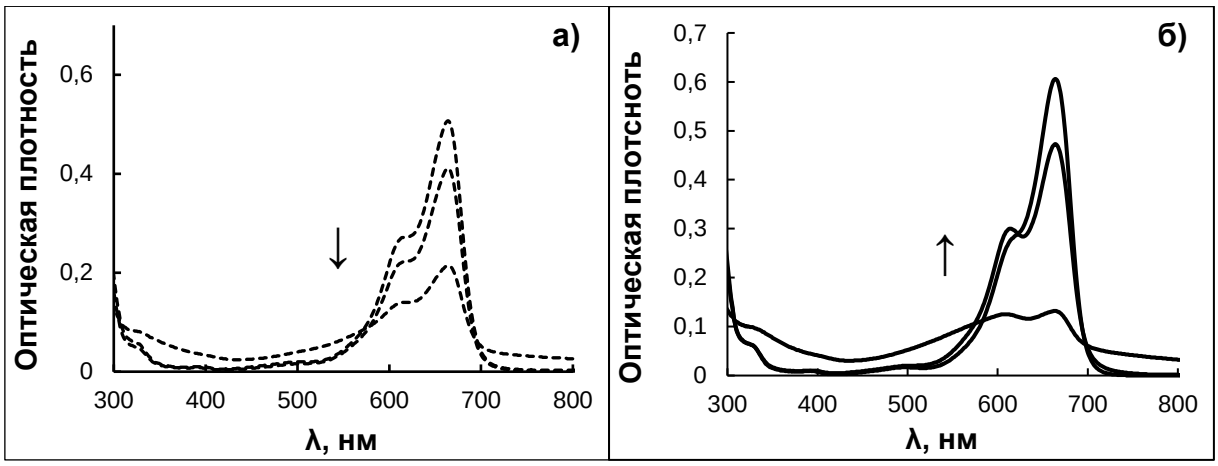


Рисунок 3. М.Г. Демидова

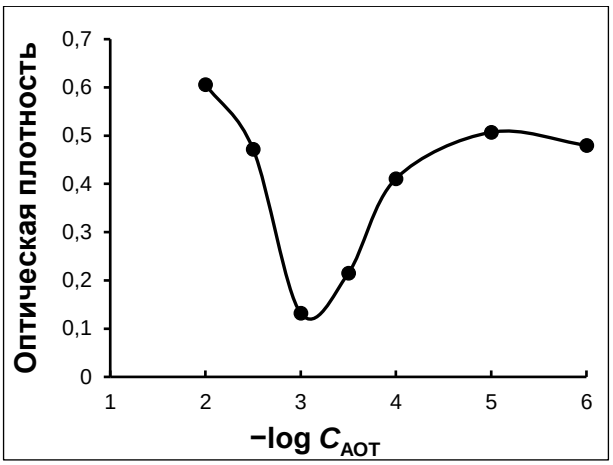


Рисунок 4. М.Г. Демидова

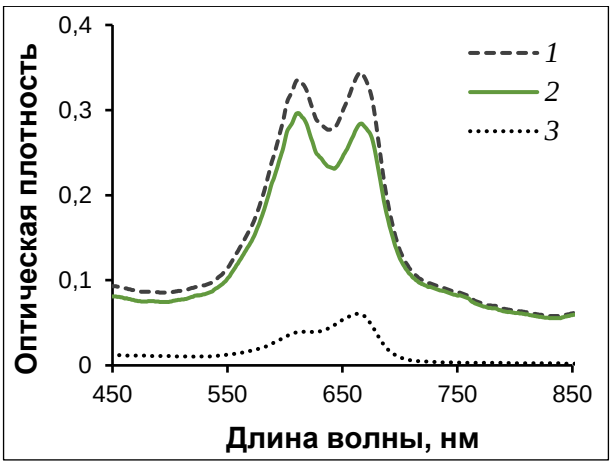


Рисунок 5. М.Г. Демидова