

### Список литературы

1. Gonzalez de Gortari, M., et al. Polyphthalamide polymers: A review on synthesis, properties, and advance manufacturing and emerging applications // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – № 139(40). – P. 52965.
2. Wang, Qiufeng, et al. Combined effect of fibers and PTFE nanoparticles on improving the fretting wear resistance of UHMWPE-matrix composites // Polymers for Advanced Technologies. – 2016. – № 27(5). – P. 642–650.
3. Li, Du-Xin, et al. Tribological properties of solid lubricants filled glass fiber reinforced polyamide 6 composites // Materials & Design (1980–2015). – 2013. – № 46. – P. 809–815.

*Ян И (Китай), Станько А.Ю. (Россия)*

*Томский политехнический университет, г. Томск*

*Научный руководитель: Станько Анна Юрьевна, к. т. н., доцент*

### ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ

**Аннотация:** Исследование посвящено изучению адсорбционных свойств наночастиц SiO<sub>2</sub> в растворах различных красителей. Установлено, что наночастицы SiO<sub>2</sub> наиболее эффективно адсорбируют катионные красители, такие как метиленовый голубой и бриллиантовый зеленый, достигая через 60 минут 33 % и 21 % адсорбции соответственно. Результаты подчеркивают влияние типа красителя на адсорбционную способность наночастиц.

**Ключевые слова:** наночастицы SiO<sub>2</sub>, красители, адсорбция, центрифугирование, спектрофотометрия.

#### **Введение**

Ежегодно в мире производится более 700 000 тонн красителей для разных отраслей промышленности [1], которые со сточными водами попадают в гидросферу. Красители снижают качество воды, препятствуют проникновению света, обладают высокой токсичностью, что представляет угрозу для здоровья человека и экосистемы в целом [2], поэтому удаление красителей из сточных вод является важной междисциплинарной задачей.

Среди разных методов (химическое окисление, коагуляция, фотокаталитическое разложение и мембранные технологии) адсорбция выделяется как один из наиболее перспективных подходов [3]. Наночастицы рассматриваются как эффективные сорбенты для удаления красителей, как показано на примере наночастиц ZnO [1], CuO [4], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5] и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6].

Наночастицы  $\text{SiO}_2$  обладают рядом преимуществ, включая высокую удельную поверхность, хорошую механическую прочность и химическую инертность [7]. Наноматериалы на основе оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) являются одним из наиболее изученных и широко используемых материалов в области нанотехнологий [8]. Однако эффективность адсорбции наночастиц  $\text{SiO}_2$  может варьироваться в зависимости от их размера, а также от условий среды, таких как pH и состав красителя. Понимание влияния этих факторов на адсорбционные свойства наночастиц  $\text{SiO}_2$  является ключевым для разработки эффективных адсорбентов для удаления красителей из сточных вод.

Целью работы является изучение влияния типа красителя на степень адсорбции с помощью наночастиц  $\text{SiO}_2$ .

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись наночастицы  $\text{SiO}_2$  (ООО «Плазмотерм» (<https://plasmotherm.ru/>, г.Москва, Россия, удельная поверхность  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Морфологию наночастиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-1400 (Jeol, Япония, ускоряющее напряжение 120 кВ, вакуум  $\sim 10^{-6}$  Па, источник электронов  $\text{LaB}_6$ ). Анализ изображений размеров частиц проводился в ImageJ путем измерения диаметра окружности, в которую вписывается частица. Полученные данные использовали для построения интервального распределения частиц по размерам.

Для изучения сорбции были приготовлены растворы красителей (табл. 1).

Таблица 1

Состав и свойства красителей

| Название красителя      | Обозначение в работе | Формула                                                    | Тип                  | Молярная масса, г/моль | Длина волны, нм |
|-------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|-----------------|
| Эозин Н                 | Эозин Н              | $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{Na}_2\text{O}_5$  | Кислотный            | 691,86                 | 520             |
| Метилловый оранжевый    | Мет-ор               | $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ | Кислотно-основный    | 327,34                 | 530             |
| Бриллиантовый и зеленый | Бр-зел               | $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$   | Основной (катионный) | 482,64                 | 675             |
| Малахитовый зеленый     | Мал-зел              | $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$                   | Кислотно-основный    | 364,92                 | 680             |
| Метиленовый голубой     | Мет-гол              | $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$           | Основной (катионный) | 319,86                 | 630             |

Далее к 0,05 г наночастиц (аналитические весы ALC-110d4, Acculab, США,  $\pm 0,0001$  г) в пластиковой емкости добавляли 50 мл раствора красителя с концентрацией 0,5 мг/л, приготовленного на дистиллированной воде ( $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ , дистиллятор АЭ-25 МО, ОАО «ТЗМОИ», Россия). Полученная суспензия перемешивалась с помощью ультразвуковой обработки в ультразвуковой ванне

ODA-LQ40 (ОДАСЕРВИС, Россия, объем жидкости 4 л, мощность УЗ 120 кВт) в течение 120 минут. Через временные интервалы (5, 15, 30, 60, 90 и 120 минут) ванну выключали и отбирали аликвоту (14 мл) суспензии. Далее ванна опять включалась для обработки. Отобранную аликвоту суспензии центрифугировали в течение 15 минут при 4400 об/мин с использованием центрифуги Eppendorf-7000 для отделения наночастиц от раствора.

Для определения концентрации красителя измеряли коэффициент светопропускания ( $T$ , %) в растворе до и после сорбции при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого красителя (табл. 1) на спектрофотометре Arel 303 (Япония). В качестве эталона использовали дистиллированную воду с  $T = 100$  %. Из полученных значений коэффициентов светопропускания ( $T$ ) рассчитывали оптическую плотность ( $A$ ) по формуле:

$$A = -\lg \frac{T}{100}, \quad (1)$$

Из полученных значений оптической плотности методом сравнения рассчитывали концентрацию красителя, оставшегося в растворе после проведения сорбции по формуле:

$$C_K = \frac{A_K \cdot C_0}{A_0}, \quad (2)$$

где  $C_0$  и  $C_K$  – концентрации красителя в растворе до и после сорбции, мг/л;  $A_0$  и  $A_K$  – оптическая плотность в растворе до и после сорбции.

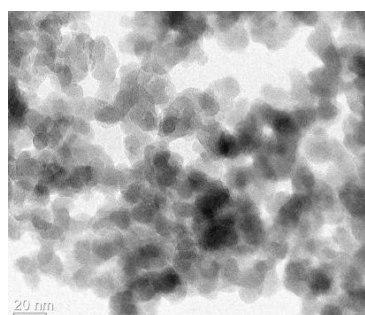
Полученные данные использовались для расчета количества адсорбированного красителя на наночастицах. Степень адсорбции ( $Ads$ , %) рассчитывали по формуле:

$$Ads = \frac{C_0 - C_K}{C_0} \cdot 100, \quad \%, \quad (3)$$

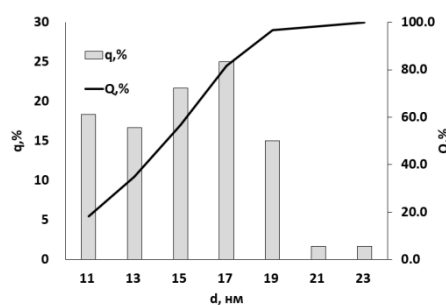
где  $C_0$  и  $C_K$  – концентрации красителя в растворе до и после сорбции, мг/л.

### Результаты и обсуждение

Согласно проведенному дисперсионному анализу, наночастицы имеют форму, близкую к сферической, и составляют агрегаты с размерами от 25 до 70 нм (рис. 1, а). Анализ изображений показал, что средний размер частиц составил  $14,9 \pm 3,2$  нм, а само распределение 9,6...23,9 нм (рис. 1, б).



а



б

Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц  $SiO_2$

Согласно полученным данным, максимальная адсорбция зафиксирована в растворах с основными катионными красителями (Мет-гол, Бр-зел, рис. 2).

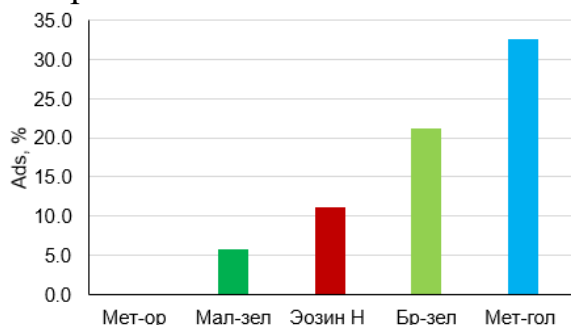


Рис. 2. Степень адсорбции красителей на наночастицах  $\text{SiO}_2$  через 60 мин. Однократный эксперимент

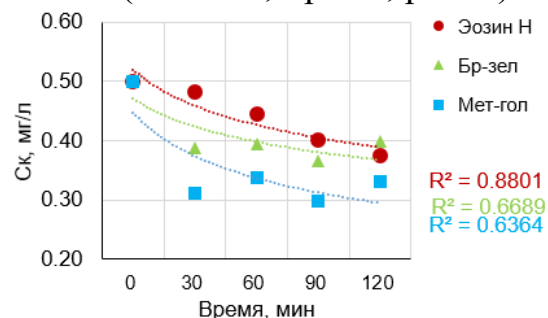


Рис. 3. Изотермы сорбции красителей:  $R^2$  для линии тренда, степенная функция. Однократный эксперимент

Такие красители взаимодействуют за счет солеобразования между основными группами красителя и анионными группами материала. Согласно данным, заряд наночастиц  $\text{SiO}_2$  в широком интервале pH имеет отрицательные значения [9], что, наиболее вероятно, притягивает молекулы красителей. Видно, что молекулы кислого красителя метилового оранжевого не участвовали в сорбции (рис. 1а).

Далее получили изотермы сорбции для красителей, имеющих максимальную адсорбцию, и провели аппроксимацию в Excel по степенной функции. Видно, что эксперимент требует повторения для определения механизма адсорбции, особенно в случаях, где  $R^2 < 0,9$ . В растворе эозина Н концентрация красителя в течение 120 минут уменьшается стабильно: концентрация после сорбции составила 0,48, 0,44 и 0,37 мг/л через 30, 60 и 120 мин соответственно (рис. 3).

### Заключение

В работе показано, что наночастицы  $\text{SiO}_2$  с размером 11,3 нм обладают различной адсорбционной способностью по отношению к разным красителям. Через 60 минут степень адсорбции составила 0, 6, 11, 21 и 33 % для метилового оранжевого, малахитового зеленого, эозина Н, бриллиантового зеленого и метиленового голубого соответственно. Видно, что тип красителя очень важен. Чтобы объяснить, с чем связано такое поведение частиц и установить механизм сорбции, необходимо провести дополнительные исследования.

Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

### Список литературы

1. Khan K.A., Shah A., Nisar J. Electrochemical detection and removal of brilliant blue dye via photocatalytic degradation and adsorption using phyto-synthesized nanoparticles // RSC Advances. – 2024. – Vol. 14. – P. 2504–2517.
2. Zhu Y., Ma L., Wang L., Li X., Yang Z., Yuan M., Li W., Ma X., Gao Y., Xiong H., Chen M., Wang Y., Xiao Y. Adsorption of cationic dyes in wastewater with magnetic K-carrageenan nanoparticles // Process Safety and Environmental Protection. – 2024. – Vol. 189. – P. 177–187.
3. Shi Y., Chang Q., Zhang T., Song G., Sun Y., Ding G. A review on selective dye adsorption by different mechanisms // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 10(6). – P. 108639.
4. Kamalian M., Shahnavaz B., Karrabi M. Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using a cold tolerant bacterium for RB5/DR23 Azo dye adsorption // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2024. – Vol. 3. – P. 53.
5. Noreen S., Mustafa G., Ibrahim S.M., Naz S., Iqbal M., Yaseen M., Javed T., Nisar J. Iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) prepared via green route and adsorption efficiency evaluation for an anionic dye: kinetics, isotherms and thermodynamics studies // Research and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 4206–4217.
6. Banerjee S., Dubey S., Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C., Sharma Y.C. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12. – P. 5339–5354.
7. Rahimzadeh C.Y., Barzinjy A.A., Mohammed A.S., Hamad S.M. Green synthesis of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles from *Rhus coriaria* L. extract: Comparison with chemically synthesized  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. // Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – P. 1–15.
8. Jeelani P. Gh., Mulay P., Venkat R., Ramalingam C. Multifaceted application of silica nanoparticles. A review // Silicon. – 2020. – Vol. 12. – P. 1337–1354.
9. Alves J. J.A., Baldo J.B. The behavior of zeta potential of silica suspensions // New Journal of Glass and Ceramics. – 2014. – Vol. 4. – P. 29–37.