УДК 544.723

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ АІ2О3 НА АДСОРБЦИЮ КРАСИТЕЛЯ

М.Д. Райгель

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30 E-mail: mdt2@tpu.ru

EFFECT OF THE SIZE OF Al₂O₃ NANOPARTICLES ON THE ADSORPTION OF A DYE

M.D. Raygel

Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Godymchuk
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30, Lenina Av., 634050,
E-mail: mdt2@tpu.ru

Abstract. In this work, aprimary experiment was conducted to study the adsorption of the Eosin N dye on alumina nanoparticles from aqueous solutions. The effect of particle size was evaluated. It has been found that the adsorption capacity increases with a decrease in the particle size of Al_2O_3 . The analysis of the obtained data showed that the kinetics of eosin N adsorption on selected Al_2O_3 particles in an acidic medium is described by a pseudo-second-order model. The results showed that the maximum adsorption capacity was 5, 2, and 2 mg L^{-1} for nanoparticles with average size of 50, 140, and 250 nm, respectively.

Введение. Органические красители являются одной из основных групп загрязняющих веществ в сточных водах, поскольку практически не разлагаются в аэробных условиях. В силу того, что содержание красителей в водоемах вблизи предприятий может существенно превышать допустимые нормы, угрожая биосистемам и человеку [1], разработка методов уменьшения их содержания в сточных водах до сих пор является жизненно важной задачей. Традиционно красители удаляются путем коагуляции, мембранного разделения, биохимической деградации и адсорбции [2]. Из них чаще всего применяется адсорбционный метод, так как он прост, легок в эксплуатации и экономичен [3].

Наиболее распространенными сорбентами красителей являются растения, микроорганизмы, сельскохозяйственные отходы, природные цеолиты [4], при этом все больше работ посвящено применению наноразмерных материалов для эффективного извлечения красителей из водных сред. Известны примеры изучения адсорбционных свойств наноматериалов при очистке воды от красителей, включая углеродные наноматериалы [5], наночастицы Fe_2O_3 [6] и наночастицы Al_2O_3 [2]. Несмотря на то, что адсорбенты на основе алюминия давно используются, в литературе недостаточно данных по адсорбции красителей на наночастицах оксида алюминия.

Целью работы являлось установить влияние размера наночастиц на параметры адсорбции красителя на поверхности наночастиц оксида алюминия.

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментов использовали наночастицы Al_2O_3 , полученные плазмохимическим методом, обозначенные в работе как Al_2O_3 -20 (NanoAmor, США), Al_2O_3 -

50 и Al_2O_3 -140 (Plasmotherm, Россия) и Al_2O_3 -250 (Plasmachem, Германия), где в обозначении цифрами указан средний размер согласно данным производителя.

В качестве красителя использовался эозин H (динатриевая соль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина, $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$, CAS 17372-87-1)— катионный краситель, широко применяемый в медицине для окрашивания мазков крови [7].

В работе наночастицы с концентрацией 1 г/л выдерживали в 10⁻⁵ М водном растворе красителя на основе дистиллированной воды (дистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень-Медико, Россия, рН=6.2)со значением рН=4, создаваемым титрованием 0,1 М раствором HNO₃.На протяжении 75 мин растворы обрабатывали в ультразвуковой ванне LQ-40 (ОDA, Россия, мощность 120 Вт) при 25°С. Периодически израствора отбирали по 7 мл суспензий для отделения частиц на центрифуге Centrifuge 5702 (Eppendorf, Германия, 4 400 об/мин) в течение 5 мин. В полученном центрифугате измеряли оптическую плотность при 520нмнаспектрофотометре PD-303 (Apel, Япония) и соотносили сконцентрацией на калибровочном графике, построенном в диапазоне концентраций 1...100 мг/л.

Степень извлечения рассчитывалась по формуле (1):

$$R = \frac{C_{\text{MCX}} - C_{\text{adc}}}{C_{\text{MCX}}} \cdot 100\% \tag{1}$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация красителя, мг/л, $C_{\text{адс}}$ – концентрация адсорбированного красителя, мг/л.

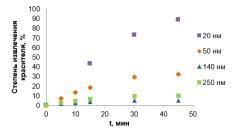
Для описания кинетики сорбции использовали кинетические модели псевдо-первого и псевдовторого порядков, которые в линейной форме описывается уравнениями (2) и (3), соответственно [8]:

$$lg(q_e - q_m) = lgq_e - k \cdot \frac{t}{2303} \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

где t – время контакта, q_e – адсорбционная емкость в равновесии, q_t – адсорбционная емкость во время контакта, k – константа скорости адсорбции.

Результаты и их обсуждение. Согласно полученным данным, адсорбционная емкость наночастиц увеличивается с уменьшением размера (рис.1). Видно, что адсорбционные свойства частиц с размером 140...250 нм сильно не отличаются и достигают максимального значения 8%, в то время как для наночастиц с размером 50 нм степень извлечения через полчаса увеличилась до 26 %. В то время, как для частиц с размером 20 нм при выбранных условиях может удаляться до 90% красителя.



Puc.1. Изменение адсорбционной емкости красителя для наночастиц Al_2O_3 (кривые обработаны по методу наименьших квадратов при R=0.6)

Обработка полученных данных показала, что кинетика адсорбции эозина H на выбранных частицах Al_2O_3 в кислой среде описывается моделью псевдо-второго порядка. Например, при частицах Al_2O_3 размером 50 нм коэффициент аппроксимации R^2 составляет 0,9962 и 0,9993 для моделей первого и

второго порядка, соответственно (табл. 1). Согласно теории, в рамках модели псевдо-второго порядка скорость процесса сорбции лимитируется реакцией между сорбатом и функциональной группой сорбента в соотношении 1:1.

Таблица 1 Результаты расчетов адсорбционной емкости и кинетики для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков

	$q_{ m e}$,мг/г	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка	
		R^2	k, мин ⁻¹	R^2	k,г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹
Al ₂ O ₃ -20	21	0,955	0,098	0,982	0,278
Al ₂ O ₃ -50	5	0,9962	0,0028	0,9993	0,8702
Al ₂ O ₃ -140	2	0,9975	0,0166	0,9978	0,3308
Al ₂ O ₃ -250	2	0,9053	0,0059	0,9908	0,3219

Заключение. Таким образом, в работе показано влияние размера частиц на параметры адсорбции эозина Н на поверхности плазмохимических наночастиц Al_2O_3 со средними размерами 20, 50, 140 и 250 нм. Установлено, что в кислой среде степень извлечения выбранного красителя кардинально меняется для частиц с размером менее 100 нм. Проведены расчеты для описания кинетики с помощью моделей псевдопервого и псевдо-второго порядка. Установлено, что адсорбция красителя на поверхности наночастиц удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Vacchi F.I., de Souza Vendemiatti J.A., da Silva B.F., Zanoni M.V.B., de Aragão Umbuzeiro G. Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities // Science of The Total Environment. 2017. Vol. 601-602. P. 230-236.
- 2. Banerjee S., Dubey S., Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C., SharmaY.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.
- 3. Zahrim A.Y., Tizaoui C., Hilal N. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: a review // Desalination. 2011. Vol. 266. P. 1-16.
- 4. Benjelloun M., Miyah Y., Evrendilek G.A., Zerrouq F., Lairini S. Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types // Arabian Journal of Chemistry. 2021. Vol. 14. P. 103031.
- 5. Azari A., Nabizadeh R., Nasseri S., Mahvi A.H., Mesdaghinia A.R. Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies // Chemosphere. 2020. Vol. 250. P. 126238.
- 6. Noreen S., Mustafa G., S.M. Ibrahim, S. Naz, Iqbal M., Yaseen M., Javed T., Nisar J. Iron oxide (Fe₂O₃) prepared via green route and adsorption efficiency evaluation for ananionic dye: kinetics, isotherms and thermodynamics studies // Research and Technology. 2020. Vol. 9. P. 4206-4217.
- 7. Luo T., Zhou T., Qu J. Discrimination of wet or dried arterial and venous blood for forensic applications via eosin fluorescence lifetime // Sensors and Actuators B:Chemical. 2020. Vol. 304. P. 127018.
- 8. Desai P., Gonawala K., Mehta M. Comparative study for adsorptive removal of coralene blue bgfs dye from aqueous solution by MgO and Fe_2O_3 as an adsorbent // Journal of Engineering Research and Applications. 2014. Vol.7. P. 45-56.