

## ВЛИЯНИЕ pH НА АДСОРБЦИЮ КРАСИТЕЛЯ ЭОЗИНА Н С ПОМОЩЬЮ НАНОЧАСТИЦ $Al_2O_3$

### Введение

Быстрый рост индустриализации вызвал крупномасштабное загрязнение водоносных горизонтов, что создает угрозу не только для здоровья населения, но и угрожает жизни многочисленных видов флоры и фауны, вызывая тем самым потерю биоразнообразия. Красители являются опасными загрязнителями сточных вод [1], и для их удаления в большинстве случаев предпочитают адсорбцию [2]. Однако несмотря на то, что адсорбенты просты в эксплуатации, эффективность природных сорбентов значительно уступает синтетическим.

Известны примеры изучения адсорбционных свойств наноматериалов при очистке воды от красителей, включая наночастицы  $Fe_2O_3$  (размер 15 нм) [1] и наночастицы  $Al_2O_3$  (размер 40 нм) [3]. При этом из литературы известно, что pH среды является важным параметром, влияющим на адсорбцию молекул красителя. Так, например, для наночастиц  $MgO$  (100 нм) и  $Fe_2O_3$  (100 нм) было показано, что при добавлении в среду ионов  $OH^-$  значительно снижается адсорбция антрахинонового синего [4]. Схожие результаты были получены в статье [1], где наилучшие показатели адсорбции антрахинонового синего на поверхности наночастиц  $Fe_2O_3$  (размер 15 нм) были зафиксированы при значении  $pH=3$ , а при увеличении pH степень адсорбции снижалась.

Несмотря на то, что адсорбенты на основе алюминия давно используются, а наночастицы алюминия обладают низкой стоимостью производства и высокой эффективностью адсорбции, в литературе недостаточно данных по адсорбции красителей на наночастицах оксида алюминия.

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

### Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали наночастицы  $Al_2O_3$  компании Nanostructured & Amorphous Materials (США). Согласно данным производителя частицы, имели состав корунда, среднеповерхностный размер 27...43 нм и удельную поверхность  $\sim 35$  м<sup>2</sup>/г.

Морфологию частиц определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1400 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 120 кВ.

В качестве красителя использовался эозин Н (динатриевая соль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина,  $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$ , CAS 17372-87-1).

В работе наночастицы с концентрацией 1 г/л выдерживали в  $10^{-5}$  М водном растворе красителя с разным значением pH (4, 7 и 10), создаваемым титрованием 0,1 М растворами  $HNO_3$  и  $NaOH$ . На протяжении 75 мин из раствора отбирали по 5 мл суспензий для отделения частиц на центрифуге Centrifuge 5702 (Eppendorf, Германия, 4 400 об/мин) в течение 15 мин. В полученном центрифугате измеряли оптическую плотность при 460 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония) и соотносили с концентрацией на калибровочном графике, построенном в диапазоне концентраций 0,5...25 мг/л.

Параметры адсорбции рассчитывали аналогично работе [4]. Для описания кинетики сорбции использовали кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, которые в линейной форме описываются уравнениями (1) и (2), соответственно:

$$\lg(q_e - q_m) = \lg q_e - k \cdot \frac{t}{2,303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

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

### Результаты и обсуждение

Согласно данным электронной просвечивающей микроскопии исследуемые частицы имеют условно-сферическую форму (рис.1). Частицы склонны образовывать агрегаты, но связь между ними не фазовое, а коагуляционное, что является предпосылкой для эффективной диффузии молекул красителя ко всей поверхности наночастиц.

Установлено, что адсорбционная емкость, достигаемая в момент равновесия, увеличивается при добавлении в раствор  $H^+$ -ионов: так, в ряду pH 4...7...10 емкость составляет 22...7...1 % (таблица 1). Очевидно, что адсорбционные свойства наночастиц зависят от кислотности среды и максимально проявляют себя в кислой среде.

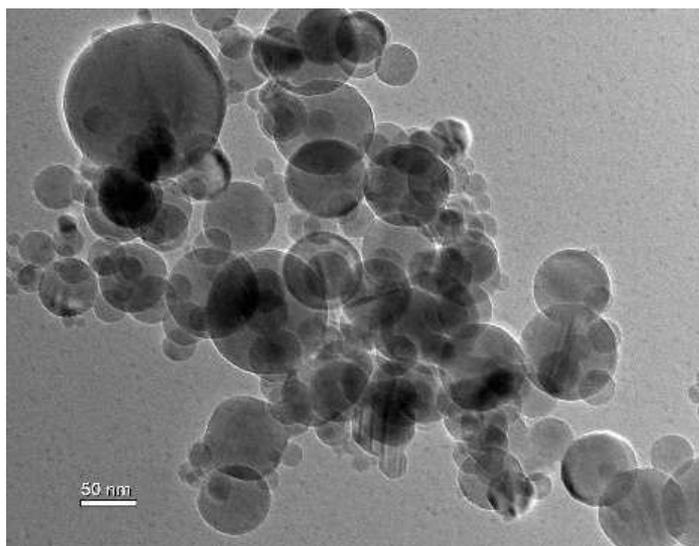


Рисунок 1. Микрофотография наночастиц  $Al_2O_3$ .

Анализ полученных данных показывал, что кинетика адсорбции эозина Н на выбранных частицах  $Al_2O_3$  в кислой и щелочной среде описывается моделью псевдо-второго порядка. Например, при  $pH=4$  коэффициент аппроксимации  $R^2$  составляет 0,955 и 0,982 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.

В нейтральной среде адсорбция красителя описывается моделью псевдо-первого порядка, для которой скорость всего сложного диффузионно-химического процесса сорбции лимитируется межмолекулярными взаимодействиями типа сорбат-сорбат.

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

pH	$q_e$ , мг/г	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка	
		$R^2$	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$k$ , г·мг <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
4	21,52	0,955	0,098	0,982	0,278
7	6,75	0,846	0,033	0,407	0,015
10	0,90	0,840	0,025	0,974	0,065

### Заключение

Таким образом, в работе было показано влияние pH на параметры адсорбции эозина Н на поверхности наночастиц  $Al_2O_3$  с размером ~40 нм. Проведены расчеты для описания кинетики с помощью моде-

лей псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Установлено, что адсорбция при значениях рН 4 и 7 удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго, а при рН=10 – псевдо-первопорядка. Показано, что с уменьшением рН адсорбционная емкость наночастиц  $Al_2O_3$  увеличивается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Noreen S., Mustafa G., S.M. Ibrahim, S. Naz, Iqbal M., Yaseen M., Javed T., Nisar J. Iron oxide ( $Fe_2O_3$ ) 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.

2. Srinivasan A., Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review // *Journal of Environmental Management*. – 2010. – Vol.91. – P.1915-1929.

3. 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

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.