



# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

# CHEMICAL SCIENCES

УДК 544.723.2

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО НА МАГНИТНОМ КОМПОЗИТЕ

## KINETICS AND THERMODYNAMICS STUDY OF BRILLIANT GREEN ADSORPTION ON MAGNETIC COMPOSITE

Фам Тхань Минь<sup>1,2</sup>, О.Е. Лебедева<sup>1</sup>  
Pham Thanh Minh<sup>1,2</sup>, O.E. Lebedeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

<sup>2</sup> Институт ядерных исследований, Далат, Вьетнам

<sup>1</sup> Belgorod State National Research University, 85 Pobeda St, Belgorod, 308015, Russia

<sup>2</sup> Nuclear Research Institute, Dalat, Vietnam

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

### Аннотация

Выполнена оценка кинетических и термодинамических параметров адсорбции красителя бриллиантового зеленого на магнитном композиционном сорбенте, полученном из синтетического магнетита и отходов молотого кофе. Эксперименты осуществляли при температуре 298–318 К. Установлено, что сорбция красителя протекает в смешаннодиффузионном режиме и удовлетворительно описывается кинетическим уравнением псевдотортого порядка. Более детальный анализ зависимости  $\Gamma$  от  $t^{1/2}$  позволил графически выделить три отдельных стадии процесса. Показано, что процесс адсорбции бриллиантового зеленого является эндотермическим.

### Abstract

An estimation of kinetic and thermodynamic parameters of adsorption brilliant green dye was carried out for a magnetic composite sorbent obtained from synthetic magnetite and spent coffee grounds. The experiments were performed the temperature range 298–318 K. Sorption of the dye was found to occur in mixed diffusion regime and it could be satisfactorily described by pseudo-second order kinetic equation. Detailed analysis of  $\Gamma$  dependence on  $t^{1/2}$  allowed to distinguish three separate stages of the process. The process of adsorption of the brilliant green was shown to be an endothermic one.

**Ключевые слова:** отходы кофе, обработка щелочью, магнитный композиционный сорбент, бриллиантовый зеленый, адсорбция, кинетика, термодинамика.

**Keywords:** coffee wastes, alkaline treatment, magnetic composite sorbent, brilliant green, adsorption, kinetics, thermodynamics.

### Введение

Для решения технологических задач, связанных с отделением и регенерацией сорбентов после очистки сточных вод, используются различные методы: осаждение, коагуляция, фильтрация или магнитная сепарация [Родионов и др., 2000; Гимаева и др., 2011; Баранов, Губин, 2009]. Магнитная сепарация является относительно новым



и перспективным методом для отделения порошкообразных адсорбентов от очищаемого раствора с помощью внешнего магнитного поля.

В последние годы появилась и развивается интересная идея использования сорбентов растительного происхождения в сочетании с магнитноактивными материалами для приготовления магнитных композитов. Поскольку разнообразие растительного мира весьма велико, сорбенты из растительного сырья составляют чрезвычайно широкую группу материалов; применение растительных отходов позволяет снизить затраты и превращает отходы в сырье для получения полезных веществ. Так, ряд публикаций посвящен сорбентам, полученным из отходов кофе [Zuorro et al., 2013; Safarik et al., 2013; Safarik et al., 2012].

Целью настоящей работы является определение кинетических и термодинамических характеристик адсорбции модельного вещества для выяснения особенностей взаимодействия между катионным красителем и магнитным композитом, полученным из отходов кофе.

### Объекты и методы исследования

Образцы отходов кофе (кофейная гуща) были собраны после заваривания коммерческого молотого кофе сорта Робуста.

Для получения магнитного композиционного сорбента использовали магнетит, порошок которого получали в щелочной среде из смеси соли трехвалентного железа и сульфита натрия [Zhang et al., 2009; Amici et al., 2011]. Полученный  $Fe_3O_4$  диспергировали в 2%-ном растворе поливинилового спирта. Раствор нагревали до  $80\text{ }^\circ\text{C}$  и добавляли кофейную гущу, предварительно обработанную  $0.5M$  раствором гидроксида натрия, в массовом соотношении отходов кофе к  $Fe_3O_4$  4:1. Образовавшуюся взвесь отфильтровывали, затем композит сушили при  $105\text{ }^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчали и просеивали через сито с отверстиями размером  $0.315\text{ мм}$ .

Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора [Полянский, Горбунов, 1976]. Серию навесок магнитного композита по  $0.1\text{ г}$  помещали в химические стаканы и заливали раствором бриллиантового зеленого с концентрацией  $50\text{ мг/л}$  или  $100\text{ мг/л}$ . Опыты проводились при комнатной температуре и  $pH=9$ . Концентрацию бриллиантового зеленого в растворах через различные промежутки времени определяли спектрофотометрически с использованием прибора SPECORD 210Plus (Германия), регистрируя оптическую плотность при  $625\text{ нм}$ .

Для исследования термодинамики сорбции строили изотермы сорбции при различных температурах [Gueu et al., 2007; Зейналов и др., 2016; Свешникова и др., 2012]. Для этого готовили серию растворов с  $pH=9$ , содержащих различные исходные концентрации бриллиантового зеленого ( $50\text{--}500\text{ мг/л}$ ), доводили общий объем раствора до  $50\text{ мл}$  и вносили  $0.1\text{ г}$  сорбента. Затем термостатировали на водяной бане в течение  $7\text{ часов}$ . Сорбцию проводили при температурах  $298, 308, 318\text{ К}$ . Определяли концентрацию бриллиантового зеленого в растворах до и после сорбции методом спектрофотометрии.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что характерными функциональными группами материалов, полученных из отходов кофе, могут являться карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы [Фам и др., 2016]. Эти группы могут быть потенциальными адсорбционными центрами по отношению к красителю бриллиантовому зеленому.

Кинетические кривые сорбции бриллиантового зеленого из растворов с различными исходными концентрациями представлены на рисунке 1. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что время достижения сорбционного равновесия составляет порядка  $7\text{ часов}$ .

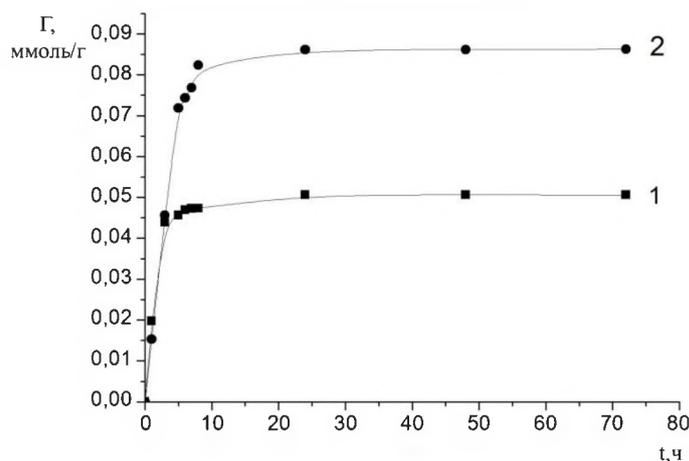


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции бриллиантового зеленого из растворов с исходными концентрациями 50 мг/л (1) и 100 мг/л (2)  
 Fig. 1. Kinetic curves of adsorption of Brilliant green from solutions with initial concentrations of 50 mg/l (1) and 100 mg/l (2)

Полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей диффузионной и химической кинетики.

Для определения стадии, лимитирующей скорость протекания процесса сорбции, использован графоаналитический метод построения зависимости  $-\ln(1-F)=f(t)$  (внешнедиффузионная кинетика) и  $F=f(t^{1/2})$  (внутридиффузионная кинетика). В этих зависимостях  $F$  – степень завершения процесса, рассчитываемая по формуле  $F = a_t/a_e$ , в которой  $a_e$  и  $a_t$  – количество адсорбата на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени  $t$ . Результаты графической обработки экспериментальных данных в соответствующих координатах представлены на рисунке 2, из которого видно, что коэффициенты линейной корреляции для обеих зависимостей достаточно высоки. Это позволяет предположить, что процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, то есть контролируется одновременно внешней и внутренней диффузией.

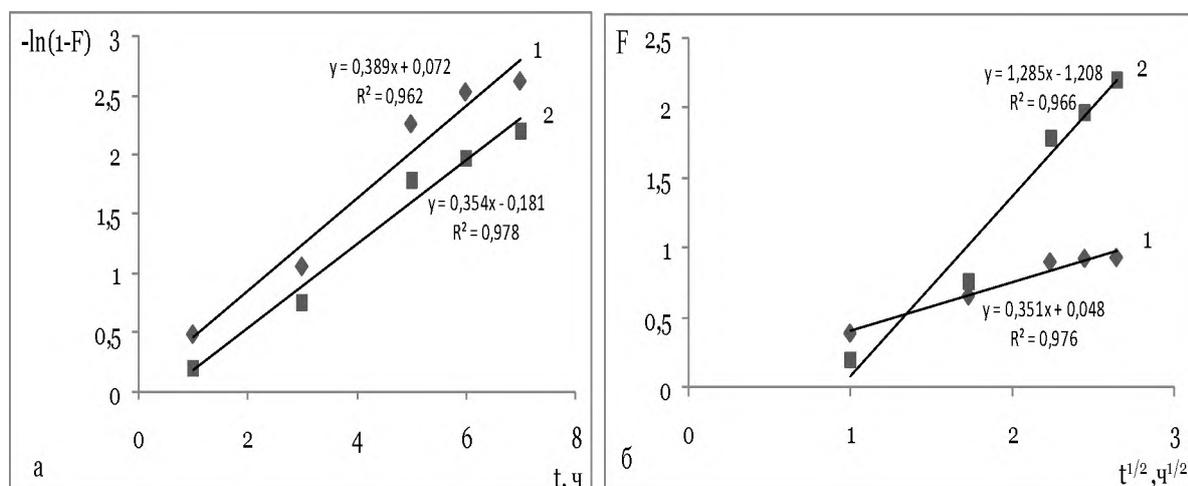


Рис. 2. Зависимость  $-\ln(1-F)$  от времени  $t$  (а) и  $F$  от  $t^{1/2}$  (б) при сорбции бриллиантового зеленого с исходными концентрациями 50 мг/л (1) и 100 мг/л (2)  
 Fig. 2. Dependence of  $-\ln(1-F)$  at the time  $t$  (a) and  $F$  at  $t^{1/2}$  (b) sorption of Brilliant green from solutions with initial concentrations of 50 mg/l (1) and 100 mg/l (2)

Для анализа механизма многостадийного взаимодействия между катионным красителем и магнитным композитом была использована мультилинейная диффузионная модель Вебера и Морриса [Манина, 2013]:

$$\Gamma = \frac{K_{id}}{t^{0,5}} + C,$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции (ммоль/г) в момент времени  $t$  (ч),  $K_{id}$  – константа скорости адсорбции внутри частицы,  $C$  – константа, связанная с толщиной диффузионного пограничного слоя. Из рисунка 3 видно, что в процессе сорбции можно выделить три последовательные стадии массопереноса сорбата. Первый (крутой) участок (1) графика характеризует диффузию молекул красителя из объема раствора через внешний диффузионный слой к поверхности магнитного композита (внешнедиффузионный массоперенос). Второй участок (2) относится к диффузии молекул красителя внутрь магнитного композита к активным центрам (внутридиффузионный массоперенос). Третий (3) – завершающий, пологий – участок отражает процесс образования связей молекул красителя с функциональными группами сорбента.

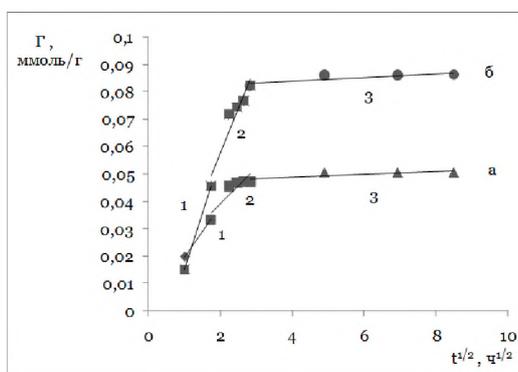


Рис. 3. Мультилинейная зависимость  $\Gamma$  от  $t^{1/2}$  при адсорбции бриллиантового зеленого из растворов с исходными концентрациями 50 мг/л (а) и 100 мг/л (б)

Fig. 3. Multilinear dependence of  $\Gamma$  at  $t^{1/2}$  upon adsorption of Brilliant green from solutions with initial concentrations of 50 mg/l (a) and 100 mg/l (b)

Для описания кинетики адсорбции на поверхности твердых веществ часто применяются модели псевдопервого и псевдовторого порядков, которые представлены в линейной форме уравнениями:

$$\ln(\Gamma_e - \Gamma_t) = \ln \Gamma_e - k_1 t \quad (\text{а}),$$

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \Gamma_e^2} + \frac{t}{\Gamma_e} \quad (\text{б}).$$

Результаты графической обработки экспериментальных данных по адсорбции бриллиантового зеленого в соответствующих координатах представлены на рисунке 4. Видно, что коэффициенты корреляции ( $R^2$ ) модели кинетики псевдопервого порядка значительно ниже, чем модели кинетики псевдовторого порядка (табл. 1). Кроме того, сравнение экспериментальных величин адсорбции, полученных при использовании моделей псевдопервого и псевдовторого порядков, со значениями  $\Gamma_{\text{рас}}$  свидетельствует о том, что для обеих исходных концентраций раствора модель псевдовторого порядка дает лучшее совпадение с экспериментальными результатами. Таким образом, кинетика адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите адекватно описывается моделью кинетики псевдовторого порядка.

Совокупность всех результатов позволяет заключить, что скорость сорбции лимитируется как диффузионными процессами, так и стадией взаимодействия катионов бриллиантового зеленого с функциональными группами магнитного композита.

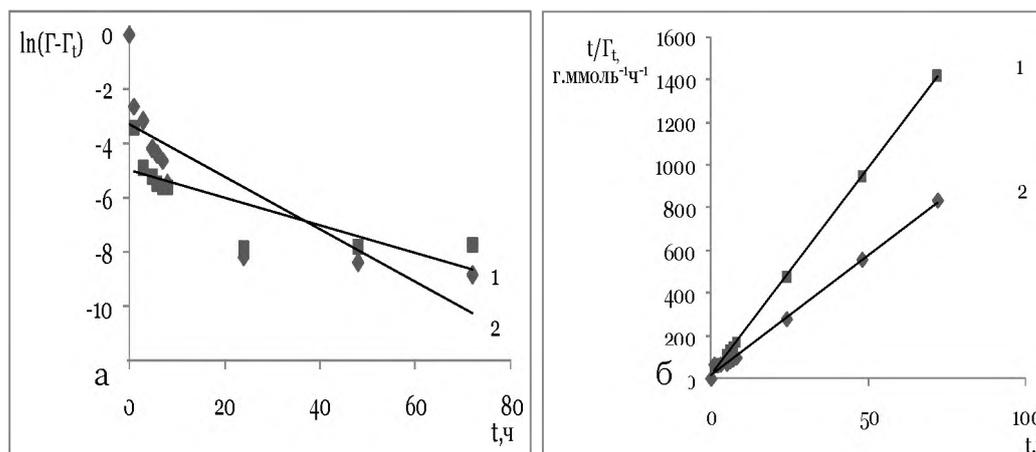


Рис. 4. Применение кинетических моделей псевдопервого (а) и псевдвторого (б) порядков к адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите из растворов с исходными концентрациями 50 мг/л (1) и 100 мг/л (2)

Fig. 4. Application of kinetic models of pseudo-first (a) and second order (b) to adsorption of Brilliant green on magnetic composite from solutions with initial concentrations of 50 mg/l (1) and 100 mg/l (2)

Таблица 1  
Table 1

Кинетические параметры адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите  
Kinetic parameters of adsorption of Brilliant green on the magnetic composite

C <sub>исх.</sub> , мг/л	Γ <sub>эксп.</sub> , ммоль/г	Кинетика псевдопервого порядка			Кинетика псевдвторого порядка		
		K <sub>1</sub> , ч <sup>-1</sup>	Γ <sub>рас.</sub> , ммоль/г	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> , г.ммоль <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	Γ <sub>рас.</sub> , ммоль/г	R <sup>2</sup>
50	0.051	0.050	10 <sup>-5</sup>	0.662	27.523	0.051	0.999
100	0.086	0.096	5 · 10 <sup>-4</sup>	0.674	7.028	0.089	0.996

Для определения термодинамических параметров адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите строили изотермы адсорбции при различных температурах (рис. 5). Видно, что величина адсорбции увеличивается с ростом температуры.

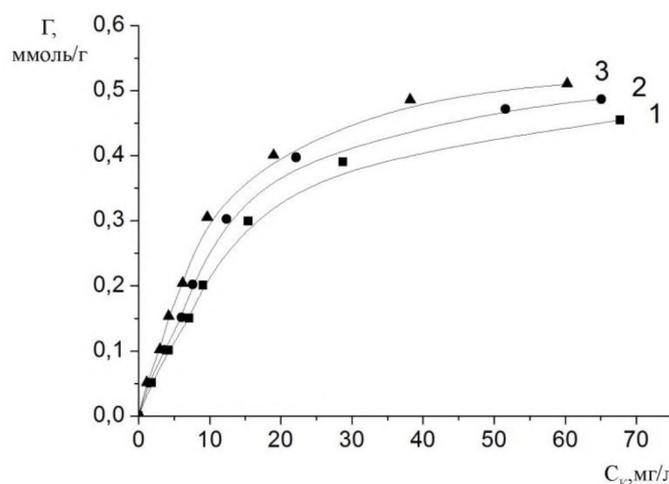


Рис. 5. Изотермы адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите при различных температурах: 298 K (1), 308 K (2), 318 K (3)

Fig. 5. Isotherms adsorption of Brilliant Green in the sample of magnetic composite at different temperatures: 298 K (1), 308 K (2), 318 K (3)

С использованием значений константы равновесия из модели Ленгмюра из зависимости  $\ln K$  от величины обратной температуры (рис. 6) по уравнению Вант-Гоффа были рассчитаны значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для изученного диапазона температур. Значения свободной энергии Гиббса адсорбции  $\Delta G$  для трех температур рассчитали по уравнению:  $\Delta G = -RT \ln K$ . Полученные термодинамические характеристики процесса адсорбции приведены в таблице 2.

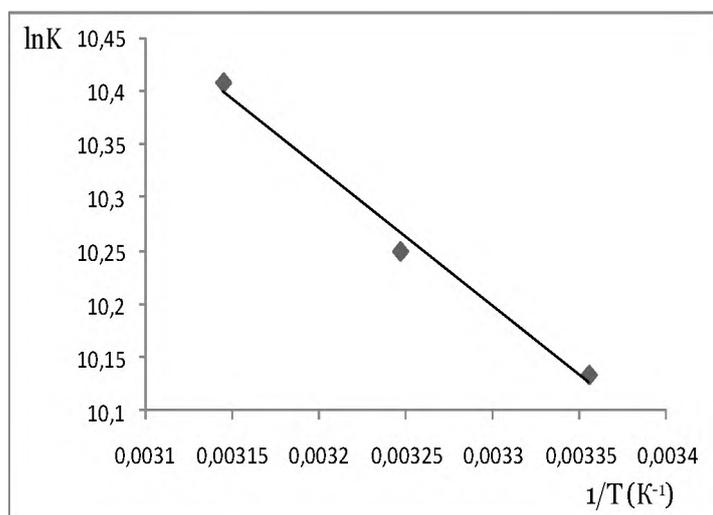


Рис. 6. Исходные данные для расчета термодинамических параметров адсорбции  
Fig. 6. Original data for calculation of thermodynamic parameters of adsorption

Таблица 2  
Table 2

Термодинамические параметры адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите  
Thermodynamic parameters of adsorption of Brilliant Green on the sample of magnetic composite

Температура, K	$\Delta G$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , Дж K <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
298	-25.11	10.78	120.40
308	-26.25		
318	-27.52		

Данные, представленные в таблице 2, свидетельствуют об эндотермическом характере процесса и об энтропийном факторе как движущей силе процесса. Снижение значения  $\Delta G$  с ростом температуры указывает на хемосорбцию, химическое взаимодействие адсорбата с функциональными группами поверхности сорбента.

### Выводы

Показано, что композиционные сорбенты с магнитными свойствами, полученные из обработанных щелочным раствором отходов молотого кофе, являются перспективными материалами с высокой сорбционной способностью по отношению к катионным красителям. Сорбция бриллиантового зеленого протекает в смешаннодиффузионном режиме и хорошо описывается кинетической моделью псевдвторого порядка. Изучение термодинамических параметров показало, что процесс адсорбции бриллиантового зеленого является эндотермическим и, вероятно, осуществляется за счет химического взаимодействия катионов бриллиантового зеленого с функциональными группами сорбентов магнитного композита.



### Список литературы References

1. Баранов Д.А., Губин С.П. 2009. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. *Наносистемы*, 1 (1–2): 129–147.  
Baranov D.A., Gubin S.P. 2009. Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis. *Nanosistemy*, 1 (1–2): 129–147. (in Russian)
2. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. 2011. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 11 (3): 350–356.  
Gimaeva A.R., Valinurova E.R., Idhavletova D.K., Kudasheva F.Kh. 2011. Sorption of heavy metal ions from water by activated carbon adsorbents. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsestry*, 11 (3): 350–356. (in Russian)
3. Зейналов Р.З., Татаева С.Д. 2016. Равновесные и термодинамические характеристики сорбции 2-(4'-сульфобензолазо)хромотроповой кислоты высокоосновным анионитом. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 16 (1): 59–65.  
Zeynalov R.Z., Tataeva S.D. 2016. Equilibrium and thermodynamic characteristics of the sorption of 2-(4'-sulfobenzolazo)chromotropic acid by a highly basic anion exchange. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsestry*, 16 (1): 59–65. (in Russian)
4. Манина Т.С. 2013. Получение и исследование высокопористых углеродных сорбентов на основе естественно окисленных углей Кузбасса. Дис. ... канд. хим. наук. Кемерово: 101–104.  
Manina T.S. 2013. Poluchenie i issledovanie vysokoporistykh uglerodnykh sorbentov na osnove estestvenno oksislennykh uglej Kuzbassa [Obtaining and research of highly porous carbon sorbents on the basis of naturally oxidized coals of Kuzbass]. Dis. ... cand. chem. sciences. Kemerovo: 101–104. (in Russian)
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. 1976. Методы исследования ионитов. М.: 167–171.  
Polyansky N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. 1976. Metody issledovaniya ionitov [Methods for studying ion exchangers]. Moscow: 167–171. (in Russian)
6. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. 2000. Технологические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики). Калуга: 262–342.  
Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. 2000. Tekhnologicheskie processy ehkologicheskoy bezopasnosti (osnovy ehnvajronmentalistiki) [Technological processes of ecological safety (foundations of environmentalism)]. Kaluga: 262–342. (in Russian)
7. Свешникова Д.А., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р. 2012. Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 12 (5): 789–797.  
Sveshnikova D.A., Kunzhueva K.G., Atayev D.R. 2012. Sorption of rubidium ions from aqueous solutions by activated carbons. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsestry*, 12 (5): 789–797. (in Russian)
9. Фам Т.М., Ву Т.Х.Ф., Лебедева О.Е. 2016. Некоторые свойства сорбентов из отходов кофе. В кн.: Физическая и коллоидная химия – основа новых технологий и современных методов анализа в химической и пищевой отраслях промышленности. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения С.Е. Харина. Воронеж: 378.  
Fam T.M., Vu T.H.F., Lebedeva O.E. 2016. Some properties of sorbents from coffee wastes. In: Fizicheskaja i kolloidnaja himija – osnova novyh tehnologij i sovremennykh metodov analiza v himicheskoj i pishhevoj otrasljah promyshlennosti [Physical and colloid chemistry is the basis of new technologies and modern methods of analysis in the chemical and food industries]. Materials of the All-Russian scientific-practical conference with international participation, dedicated to the 120<sup>th</sup> anniversary of the birth of S.E. Kharina. Voronezh: 378. (in Russian)
10. Amici J., Allia P., Tiberto P., Sangermano M. 2011. Poly(ethylene glycol)-Coated  $Fe_3O_4$  Nanoparticles by UV-Thiol-Ene Addition of PEG Dithiol on Vinyl-Functionalized Magnetite Surface. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212 (15): 1629–1635.
11. Gueu S., Yao B., Adouby K., Ado G. 2007. Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4 (1): 11–17.
12. Safarik I., Horska K., Pospiskova K., Maderova Z., Safarikova M. 2013. Microwave assisted synthesis of magnetically responsive composite materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49 (1): 213–218.
13. Safarik I., Horska K., Svobodova B., Safarikova M. 2012. Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal. *European Food Research and Technology*, 234 (2): 345–350.
14. Zhang L., Zhu X., Zheng S., Sun H. 2009. Photochemical preparation of magnetic chitosan beads for immobilization of pullulanase. *Biochemical Engineering Journal*, 46 (1): 83–87.
15. Zuorro A., Battista A.D., Lavecchia R. 2013. Magnetically modified coffee silverskin for the removal of xenobiotics from wastewater. *Chemical Engineering Transactions*, 35: 1375–1380.