

Bacillus sp. SL 合成硒纳米颗粒吸附染料动力学研究

范书伶, 杨颖, 孙璐, 于彬, 荆佳维, 曲媛媛*

(大连理工大学 环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 考察了由 *Bacillus* sp. SL 合成的硒纳米颗粒(SeNPs)吸附染料特性. 菌株 SL 合成的 SeNPs 以球形为主, 粒径为 100~200 nm. 选用阴离子染料刚果红和阳离子染料亚甲基蓝作为底物. 亚甲基蓝在碱性条件下更易被吸附, 酸性条件更适合刚果红的吸附. 准二级动力学模型能更好地描述 SeNPs 对两种染料的吸附过程($R^2 > 0.99$). 吸附等温线更符合 Langmuir 模型. 318 K 时, 刚果红和亚甲基蓝的最大吸附量分别为 1 158.30 mg/g 和 1 721.10 mg/g. 该吸附过程自由能变化(ΔG)小于零, 焓变(ΔH)及熵变(ΔS)均大于零. CaCl_2 处理后的 SeNPs 在 5 次循环后, 对刚果红的吸附率保持在 80% 以上, 对亚甲基蓝的吸附率下降到 38%. 综上, 菌株 SL 合成的 SeNPs 对刚果红和亚甲基蓝表现出良好的吸附性能和重复利用性能, 是有潜力的微生物合成的染料吸附剂.

关键词: 芽孢杆菌; 刚果红; 亚甲基蓝; 吸附动力学; 循环利用

中图分类号: X172

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202302007

0 引言

研究发现, 商业染料年产量高, 且大部分染料排放到水体后很难降解, 往往具有致癌性、诱变性以及生物毒性^[1]. 吸附法因其能耗低、工艺简单、成本低等优点, 广泛应用于染料废水处理^[2]. 目前, 活性炭是最常用的商用吸附剂, 但由于生产成本低, 限制了其使用^[3]. 因此, 开发绿色环保且具有良好吸附能力的吸附剂尤为关键.

近年来, 凭借优良的物理化学性质, 纳米硒被应用于包括医学、传感、吸附等诸多领域^[4-5]. 作为一种纳米材料, 与传统的吸附剂相比, 纳米硒具有较大的孔径和比表面积, 容易与其他原子结合^[6]. 其合成方法包括物理法、化学法和生物法. 已有研究表明, 除了传统的物理化学法, 微生物也具有将 SeO_3^{2-} 转化为 Se^0 纳米颗粒(NPs)或纳米棒(NRs)的能力^[7]. 这种利用微生物合成纳米硒的方法相比传统方法更加符合绿色化学原则. 因此, 微生物合成的纳米硒有潜力成为低成本、高吸附量的染料吸附剂.

目前, 有关纳米硒作为吸附剂的研究, 主要集中在吸附金属离子, 如 Zn、Cu 等^[8-9], 但有关纳米硒吸附染料研究鲜有报道. 2018 年, Xia 等构建亚硒酸盐 CsrF 过表达的大肠杆菌合成纳米硒用于吸附染料^[10]. 有关芽孢杆菌菌属 *Bacillus* 合成纳米硒用于染料吸附的研究未见报道. 基于上述研究, 本文对 *Bacillus* sp. SL 合成纳米硒颗粒吸附亚甲基蓝和刚果红的动力学过程进行探究, 考察最适 pH, 并建立准一级和准二级动力学模型进行拟合, 旨在开发一种更加绿色环保的纳米材料吸附剂.

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

实验菌株 SL 分离纯化于贵州省开阳县富硒茶厂的泥土样品, 所用培养基为 LB 培养基(NaCl 10 g/L、蛋白胨 10 g/L、酵母粉 5 g/L), 经鉴定为芽孢杆菌菌属, GenBank 登录号为 MN371282. 实验所用试剂均购自阿拉丁化学试剂有限公司.

收稿日期: 2022-03-05; 修回日期: 2023-01-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31970107); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放课题(QAK201943); 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1602306).

作者简介: 范书伶(1997-), 女, 硕士生, E-mail: 957954785@qq.com; 曲媛媛*(1976-), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: qyy@dlut.edu.cn.

1.2 纳米硒的制备

在 LB 培养基中加入菌株 SL(体积分数 2%) 与 3 mmol/L Na_2SeO_3 , 150 r/min 振荡培养 24 h, 8 000 r/min 离心后弃掉上清液, 用无菌超纯水洗涤 3 次, 洗去表面可能存在的蛋白等物质. 将混合物重悬并超声处理 30 min, 使细胞内的纳米颗粒释放到水溶液中. 处理后的溶液在 1 500 r/min 离心 5 min, 去除细胞器. SeNPs 经 10 000 r/min 离心 10 min 得到. 最后用 10 mL 无菌超纯水重悬, 50 °C 烘干, 得到所需 SeNPs 粉末.

1.3 表征实验

利用美国 FEI 公司型号为 Tecnai G220 S-Twin 的透射电子显微镜(TEM)分析合成的纳米硒尺寸及形貌. 利用日本岛津公司型号为 IRPrestige-21 的傅里叶变换红外吸收光谱仪在 40~4 000 cm^{-1} 测定其吸收光谱, 扫描速度为 5 kHz, 以分析表面官能团. 利用日本 Hitachi 公司型号为 SU8010 的扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)配备的 EDS 对样品元素组成进行分析^[11].

1.4 吸附实验

向浓度为 25、50、100 mg/L 的染料溶液中加入 0.5 g/L 的纳米硒粉末作为吸附剂, 200 r/min 条件下使染料充分混合, 每间隔 5 min 取样, 12 000 r/min 离心 5 min 收集样品. 利用紫外-可见分光光度法测定 500 nm 和 660 nm 处刚果红和亚甲基蓝的吸光度值, 检测体系中剩余染料含量. 进一步通过下式计算纳米硒对两种染料的吸附能力^[12]:

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (1)$$

式中: q_t 为经过 t 时间后的吸附量, ρ_0 为初始浓度, ρ_t 为经过 t 时间后的残留浓度, V 为溶液体积, m 为纳米硒的质量. 加入 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 pH, 探究 pH 对吸附平衡的影响.

298 K 条件下, 最适 pH 下吸附 1 h, 利用 3 种动力学模型进行拟合, 公式如下^[12]:

准一级动力学模型:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (2)$$

准二级动力学模型:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

内扩散模型:

$$q_t = k_3 t^{0.5} + c \quad (4)$$

式中: q_e 是吸附平衡时单位质量吸附剂吸附的染料量, mg/g; q_t 为吸附剂在 t 时刻单位质量吸附

的染料量, mg/g; k_1 、 k_2 、 k_3 分别为准一级动力学模型速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)、准二级动力学模型速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)、内扩散模型速率常数($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$); c 为边界层的厚度.

在最佳 pH, 温度为 298、308、318 K 条件下, 用 0.5 g/L 的 SeNPs 对刚果红和亚甲基蓝染料吸附 2 h, 用上述方法测定残留染料. 分别采用 3 种吸附等温模型进行拟合. 模型公式如下^[12-13]:

Langmuir 模型:

$$\rho_e/q_e = \rho_e/q_m + 1/K_L q_m \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

Temkin 模型:

$$q_e = A + B \ln \rho_e \quad (7)$$

式中: ρ_e 为溶液中染料的平衡浓度, mg/L; q_m 为 SeNPs 的最大吸附量, mg/g; K_L 为与吸附量有关的 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg; K_F 为代表吸附量的 Freundlich 常数, L/mg; $1/n$ 为代表吸附量和吸附强度的 Freundlich 常数; A 和 B 为 Temkin 模型常数.

1.5 脱附实验

在 25 mg/L 的染料溶液中加入 0.5 g/L 的 SeNPs 进行吸附, 然后于 12 000 r/min 离心 5 min 收集沉淀, 用不同浓度的 CaCl_2 和 NaCl(10、50、250 mmol/L)处理样品, 比较脱附能力. 脱附率按下式计算^[10]:

$$w = c_{de}/c_{ad} \times 100\% \quad (8)$$

式中: c_{de} 为脱附浓度, mmol/L; c_{ad} 为吸附浓度, mmol/L.

为了测试 SeNPs 的可重复利用性, 重复 5 个吸附-脱附循环, 每个循环的染料吸附率由下式计算:

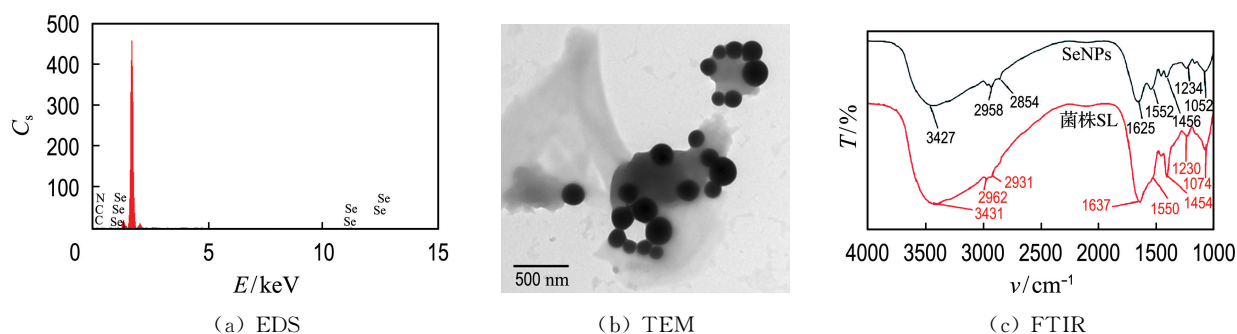
$$A = c_a/c_0 \times 100\% \quad (9)$$

式中: c_a 为被吸附浓度, mmol/L; c_0 为初始浓度, mmol/L.

2 结果与讨论

2.1 SeNPs 的表征及 pH 对染料吸附的影响

EDS 结果表明, Se 元素含量为 86.893%, 推测可能是生物合成纳米硒过程中会分泌蛋白等物质作为封端剂紧密结合在其表面^[14]. 如图 1(b)所示, 菌株 SL 合成的 SeNPs 粒径为 100~200 nm, 呈球形. FTIR 结果显示, SeO_3^{2-} 还原过程中官能团没有明显变化. 这表明菌株 SL 产生的生物大

图1 *Bacillus* sp. SL 合成 SeNPs 的 EDS、TEM 和 FTIR 表征Fig. 1 EDS, TEM and FTIR characterization of SeNPs synthesized by *Bacillus* sp. SL

分子可能直接作为 SeNPs 合成的稳定剂,因此, SeNPs 表面可能存在某些大分子物质^[14].

pH 对 SeNPs 吸附两种染料过程的影响如图 2 所示. 当 pH 为 5 时,单位质量的 SeNPs 对刚果红和亚甲基蓝吸附量的最大值分别为 150 mg/g 和 120 mg/g; 当 pH 为 9 时,SeNPs 最多可吸附 122 mg/g 刚果红以及 200 mg/g 亚甲基蓝. 结果表明,随着 pH 的增大,SeNPs 对刚果红的吸附量略有下降,但对亚甲基蓝的吸附能力大大提高. 该结果可能是由于刚果红作为一种阴离子染料,在 pH 较高时,会与过量的 OH^- 争夺吸附位点,因此, SeNPs 对刚果红的吸附能力减弱. 而在低 pH 时,吸附剂表面带正电荷,与带有负电基团 SO_3^{2-} 的刚果红染料之间的静电相互作用增强,因此,对刚果红的吸附能力相对较强. 溶液偏碱性时,吸附剂表面带负电荷,更有利于对亚甲基蓝的吸附^[15].

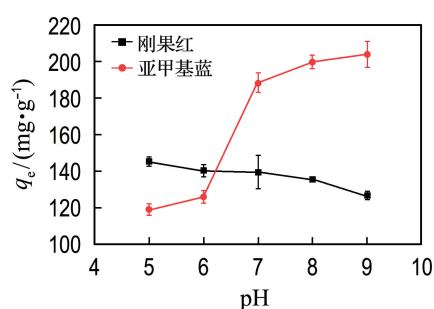


图2 pH 对 SeNPs 吸附刚果红和亚甲基蓝的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of Congo Red and Methylene Blue by SeNPs

2.2 吸附动力学研究

初始浓度和接触时间对纳米硒在两种染料上吸附的影响如图 3 所示. 对于刚果红,初始浓度的增加会导致达到吸附平衡时间的增加. 当初始浓度为 25 mg/L 时,5 min 可以达到吸附平衡;而当

初始浓度为 100 mg/L 时,则需 20 min 才可达到吸附平衡. 对于亚甲基蓝,随着初始浓度的增加,始终能在 5 min 内建立吸附平衡状态. 吸附动力学在很大程度上取决于吸附剂的物理化学性质^[16]. 由表 1 的 R^2 可知,在不同初始浓度下,准二级动力学模型的 R^2 (刚果红为 0.995~0.997,亚甲基蓝为 0.997~0.999) 均高于其他两种模型. 这说明准二级动力学模型计算的平衡吸附量与实验吸附结果更接近. 该结果说明 SeNPs 对两种物质的吸附过程更符合化学吸附^[17]. 因此,推测菌株 SL 合成的 SeNPs 对染料的吸附过程可能是通过其表面发生的交换反应进行,直到其表面的功能位点被完全占据^[13,18].

该吸附过程可分为 3 个步骤. 首先是染料转移到纳米硒表面的过程,该过程是快速的外部对流扩散过程. 而后染料分子缓慢地向内迁移扩散,吸附趋于平缓. 最后,染料被吸附到内表面,吸附基本达到平衡^[19]. 利用内扩散模型的 R^2 可以判断吸附速率控制步骤^[20]. 如表 1 所示,内扩散模型拟合后的 R^2 较低,说明颗粒内扩散不是吸附的主要速率控制步骤. 该实验结果与 Bulut 等用膨润土吸附刚果红的结果一致,其吸附过程也符合准二级动力学模型. 由 q_e 可知,菌株 SL 合成的 SeNPs 在初始浓度为 100 mg/L 时,吸附能力略高于膨润土^[21]. 在另一项研究中用松果吸附亚甲基蓝. 在染料初始质量分数分别为 20×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 60×10^{-6} 和 80×10^{-6} 时,分别需要 3.66、6.25、8.18 和 10.25 min 达到平衡,对应 q_e 分别为 62.11、100.00、111.11、121.95 mg/g^[22]. 单位质量的松果与菌株 SL 合成的 SeNPs 对亚甲基蓝的吸附量相近,但 SeNPs 吸附亚甲基蓝达到平衡的时间比松果的短.

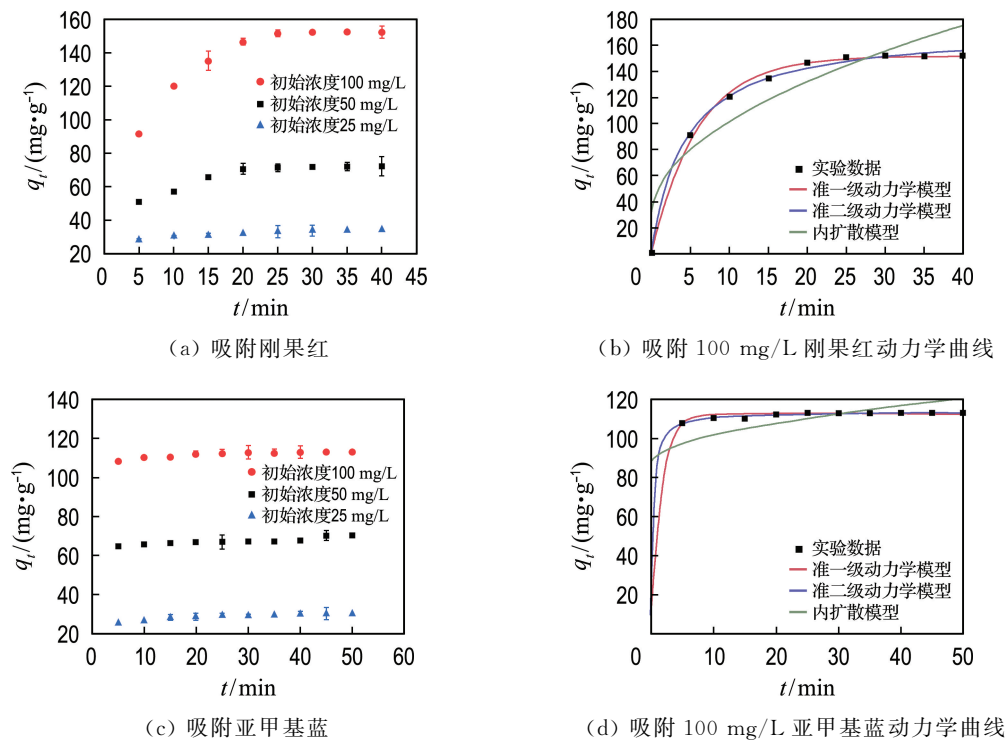


图 3 初始浓度及接触时间对 0.5 g/L SeNPs 吸附染料的影响

Fig. 3 Influence of initial concentration and contact time on dye adsorption by 0.5 g/L SeNPs

表 1 SeNPs 对两种染料的吸附动力学参数

Tab. 1 Adsorption kinetic parameters of SeNPs for two dyes

染料	$\rho_0 /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			内扩散模型		
		R^2	$k_1 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$q_e /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_3 /$ ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$)	c
刚果红	25	0.988 2	0.359 4	32.812	0.997 1	0.021 7	34.751	0.742 6	4.656 0	14.669
	50	0.986 3	0.211 4	34.751	0.994 9	0.004 4	78.298	0.830 4	10.599 0	16.044
	100	0.996 7	0.167 9	151.890	0.997 4	0.001 3	173.330	0.875 8	23.397 0	27.542
亚甲基蓝	25	0.990 7	0.381 9	29.426	0.998 2	0.029 7	30.693	0.658 6	3.362 3	10.934
	50	0.994 7	0.614 1	67.660	0.996 8	0.036 7	68.864	0.581 2	7.279 4	27.963
	100	0.999 0	0.635 2	112.300	0.999 8	0.030 1	113.700	0.315 8	4.685 1	86.724

2.3 吸附等温线研究

吸附平衡曲线对了解吸附过程具有重要意义. 在 298、308、318 K 条件下, SeNPs 对刚果红和亚甲基蓝的吸附数据如图 4(a)、(c) 所示. 结果表明, SeNPs 对两种染料的吸附能力随着温度的升高而增强. 利用 3 种吸附等温模型进行拟合, 结果见表 2. 结果表明, Langmuir 模型可更好地拟合 SeNPs 对刚果红和亚甲基蓝的吸附过程. 根据 Langmuir 模型假设, 在理想条件下, SeNPs 表面发生单层均匀吸附^[23]. 因此可以推断, SeNPs 活

性位点在其表面分布均匀. 随着温度从 298 K 升高到 318 K, 刚果红的 q_m 从 829.28 mg/g 增加到 1 158.30 mg/g, 亚甲基蓝的 q_m 从 803.50 mg/g 增加到 1 721.10 mg/g. 结果表明, SeNPs 对两种染料的吸附能力受温度影响, 温度升高时, 最大吸附量随之增加.

Freundlich 模型也能较好地描述刚果红的吸附特性 ($R^2 > 0.98$). 该模型的 n 与吸附驱动力有关. 当 $n = 2 \sim 10$ 时, 吸附容易进行. 当 $n < 2$ 时, 吸附比较困难^[24]. SeNPs 吸附刚果红, 当温度为

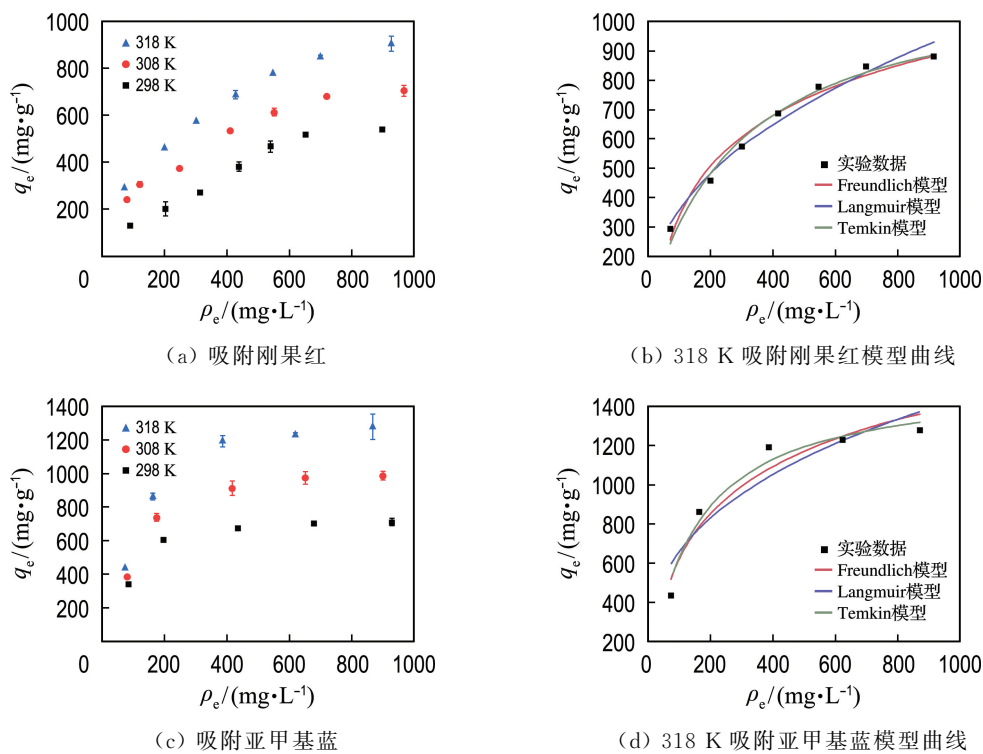


图 4 0.5 g/L SeNPs 吸附染料后的平衡等温线
Fig. 4 Equilibrium isotherms of 0.5 g/L SeNPs after dye adsorption

表 2 吸附刚果红和亚甲基蓝的等温线拟合值
Tab. 2 Isotherm fitting values for adsorption of Congo Red and Methylene Blue

染料	T/K	Freundlich 模型			Langmuir 模型			Temkin 模型
		R^2	$K_F/(L \cdot mg^{-1})$	n	R^2	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
刚果红	298	0.981 1	6.145	1.474 7	0.983 1	0.002 7	829.28	0.951 7
	308	0.985 4	29.911	2.127 0	0.992 5	0.003 1	962.99	0.977 1
	318	0.980 1	48.566	2.312 3	0.982 6	0.003 6	1 158.30	0.977 2
亚甲基蓝	298	0.803 2	146.710	4.175 3	0.934 1	0.010 7	803.50	0.859 3
	308	0.860 7	131.460	3.265 0	0.958 9	0.007 7	1 164.00	0.920 5
	318	0.874 0	137.920	2.945 4	0.974 8	0.004 0	1 721.10	0.938 7

298 K 时, $n < 2$. 当温度升高到 308 K 时, $n > 2$, 说明温度升高时吸附过程更容易进行.

2.4 吸附热力学分析

吸附过程的自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)、熵变(ΔS)见表 3、4. 由表 3 和 4 可知, 在 298、308、318 K 时 ΔG 均为负值, 说明 SeNPs 对两种染料的吸附都是自发过程. ΔG 会随着温度的升高而降低, 表明较高温下, SeNPs 吸附过程更容易进行. 两个吸附过程的 ΔH 分别为 6.09 kJ/mol 和 11.76 kJ/mol, 均小于 20.9 kJ/mol. 该结果表明, 刚果红和亚甲基蓝的吸附反应均为吸热过程^[10].

由 $\Delta S > 0$ 可知, 刚果红和亚甲基蓝在吸附过程中固液界面的随机性增大. 由于刚果红和亚甲基蓝

表 3 SeNPs 吸附刚果红的热力学参数
Tab. 3 Thermodynamic parameters of adsorption of Congo Red by SeNPs

温度/ K	$\Delta G/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
298	-17.331	6.09	0.078 6
308	-18.117	6.09	0.078 6
318	-18.903	6.09	0.078 6

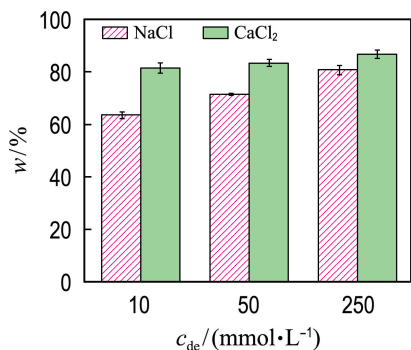
表 4 SeNPs 吸附亚甲基蓝的热力学参数
Tab. 4 Thermodynamic parameters of adsorption of Methylene Blue by SeNPs

温度/ K	$\Delta G/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
298	-18.636	11.76	0.102 0
308	-19.686	11.76	0.102 0
318	-20.676	11.76	0.102 0

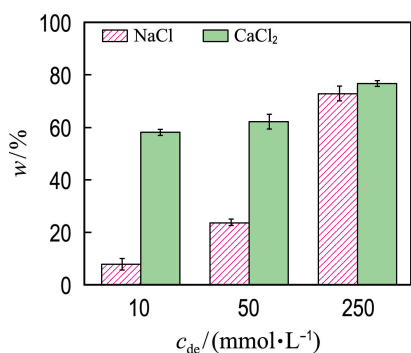
染料被吸附在 SeNPs 上,至少失去了一个自由度.然而,当染料分子被 SeNPs 取代时,推测体系获得更多的平动熵,最终导致熵增的结果^[25].

2.5 循环利用性能分析

吸附剂较好的重复利用能力意味着其可以再生回收,且回收利用过程中仍保持较好的吸附能力,具有重要的现实意义^[26].因此,研究了 NaCl 和 CaCl_2 对两组染料的脱附能力及处理后的 SeNPs 重复利用能力.从图 5 可以看出,随着 NaCl



(a) 刚果红



(b) 亚甲基蓝

图 5 不同浓度 NaCl 和 CaCl_2 处理后的 SeNPs 对刚果红和亚甲基蓝的脱附率

Fig. 5 Congo Red and Methylene Blue desorption rates using SeNPs treated with different concentrations of NaCl and CaCl_2

和 CaCl_2 浓度的增加,染料脱附率均有所提高,且刚果红染料脱附率高于亚甲基蓝的.此外, CaCl_2 处理效果优于 NaCl.尤其是对亚甲基蓝的脱附,当两种盐离子浓度均为 10 mmol/L 时, CaCl_2 对其脱附率可达 60%左右,而 NaCl 的脱附率小于 10%.

为了评价其重复利用性能,采用 10 mmol/L 的 CaCl_2 溶液对 SeNPs 进行脱附处理,连续进行 5 次吸附-脱附实验.由图 6 可知,经过 5 次循环,SeNPs 对刚果红的吸附率仍然保持在 80%以上,而 SeNPs 对亚甲基蓝的吸附率下降到 38%.Li 等利用 Cu_2SeNPs 去除亚甲基蓝,在 Cu_2SeNPs 经过 5 次吸附-脱附循环后,对亚甲基蓝的去除率降低至仅为 10%左右^[27].因此,相比之下, CaCl_2 处理后的 SeNPs 具有较好的回收利用价值,在多次循环后吸附刚果红和亚甲基蓝能力仍较强.

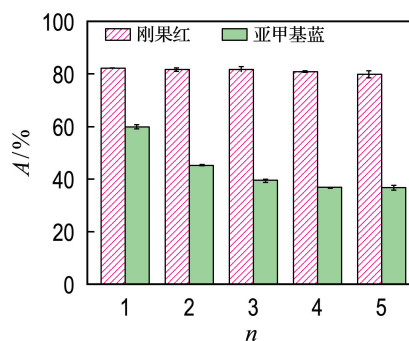


图 6 经 5 次循环后 SeNPs 对刚果红和亚甲基蓝的吸附率

Fig. 6 Adsorption rates of Congo Red and Methylene Blue by SeNPs after 5 cycles

3 结 语

本文的准二级动力学模型可以更好地描述菌株 SL 合成的 SeNPs 对两种染料的吸附过程 ($R^2 > 0.99$),说明吸附过程更符合化学吸附,吸附过程受纳米硒的吸附容量影响更大.亚甲基蓝吸附过程受 pH 影响较大,高 pH 更利于 SeNPs 吸附亚甲基蓝,而较低 pH 更适合 SeNPs 吸附刚果红.吸附等温模型中,Langmuir 模型可以更好地描述吸附特性,推测在理想条件下,吸附位点在 SeNPs 表面呈均匀分布.热力学分析表明两种吸附过程均属于自发吸热吸附. CaCl_2 处理后的 SeNPs 经 5 次循环后对刚果红和亚甲基蓝仍保持较高去除率.综上,菌株 SL 合成的 SeNPs 对刚果

红和亚甲基蓝表现出良好的吸附性和重复利用性,是一种有潜力的微生物合成染料吸附剂。

参考文献:

- [1] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2014, **209**(1): 172-184.
- [2] TARLEY C R T, ARRUDA M A Z. A sensitive method for cadmium determination using an on-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry [J]. **Analytical Sciences**, 2004, **20**(6): 961-966.
- [3] CRINI G, PEINDY H N, GIMBERT F, *et al.* Removal of C. I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies [J]. **Separation and Purification Technology**, 2007, **53**(1): 97-110.
- [4] AHMAD M, YASSER M M, SHOLKAMY E N, *et al.* Anticancer activity of biostabilized selenium nanorods synthesized by *Streptomyces bikiniensis* strain Ess-amA-1 [J]. **International Journal of Nanomedicine**, 2015, **10**(1): 3389-3401.
- [5] ZHANG Juan, ZHANG Shengyi, XU Jingjuan, *et al.* A new method for the synthesis of selenium nanoparticles and the application to construction of H₂O₂ biosensor [J]. **Chinese Chemical Letters**, 2004, **15**(11): 1345-1348.
- [6] TANG Zhuxing, CHEN Yin, XUE Jun, *et al.* Adsorption and removal of Congo Red dye from aqueous solution by using nano-Fe₃O₄ [J]. **Advanced Materials Research**, 2012, **503-504**: 262-265.
- [7] ZHANG Wenjie, CHEN Zhijuan, LIU Hao, *et al.* Biosynthesis and structural characteristics of selenium nanoparticles by *Pseudomonas alcaliphila* [J]. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2011, **88**(1): 196-201.
- [8] JAIN R, DOMINIC D, JORDAN N, *et al.* Preferential adsorption of Cu in a multi-metal mixture onto biogenic elemental selenium nanoparticles [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2016, **284**: 917-925.
- [9] JAIN R, JORDAN N, SCHILD D, *et al.* Adsorption of zinc by biogenic elemental selenium nanoparticles [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2015, **260**: 855-863.
- [10] XIA X, ZHOU Z, WU S, *et al.* Adsorption removal of multiple dyes using biogenic selenium nanoparticles from an *Escherichia coli* strain overexpressed selenite reductase CsrF [J]. **Nanomaterials**, 2018, **8**(4): 234.
- [11] XU H, TAN L, CUI H, *et al.* Characterization of Pd(II) biosorption in aqueous solution by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. **Journal of Molecular Liquids**, 2018, **255**: 333-340.
- [12] ZHANG Yanru, SHEN Shili, WANG Shengqing, *et al.* A dual function magnetic nanomaterial modified with lysine for removal of organic dyes from water solution [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2014, **239**: 250-256.
- [13] QADRI S, GANOE A, HAIK Y. Removal and recovery of Acridine Orange from solutions by use of magnetic nanoparticles [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, **169**(1/2/3): 318-323.
- [14] JAIN R, JORDAN N, WEISS S, *et al.* Extracellular polymeric substances govern the surface charge of biogenic elemental selenium nanoparticles [J]. **Environmental Science and Technology**, 2015, **49**(3): 1713-1720.
- [15] ALHUJAILY A, YU Hongbo, ZHANG Xiaoyu, *et al.* Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using spent mushroom waste [J]. **Applied Water Science**, 2020, **10**(7): 183.
- [16] BEKTAS N, AGIM B A, KARA S. Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2004, **112**(1/2): 115-122.
- [17] IRYANI A, ILMI M M, HARTANTO D. Adsorption study of Congo Red dye with ZSM-5 directly synthesized from Bangka kaolin without organic template [J]. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, 2017, **13**(4): 832-839.
- [18] OZACAR M, SENGIL I A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2003, **98**(1/2/3): 211-224.
- [19] CHANG M Y, JUANG R S. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers [J]. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2005,

- 269(1/2/3): 35-46.
- [20] ZHAO Yaqin, YUE Qinyan, QIAN Li, *et al.* Characterization of red mud granular adsorbent (RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2012, **193-194**: 161-168.
- [21] BULUT E, OZACAR M, SENGIL I A. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonit [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2008, **154**(1/2/3): 613-622.
- [22] YAGUB M T, SEN T K, ANG M. Removal of cationic dye Methylene Blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder [J]. **Environmental Earth Sciences**, 2014, **71**(4): 1507-1519.
- [23] BEKCI Z, SEKI Y, CAVAS L. Removal of Malachite Green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea* [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, **161**(2/3): 1454-1460.
- [24] KORBAHTI B K. Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, **145**(1/2): 277-286.
- [25] WANG Shi, ZHAI Yanyun, GAO Qiang, *et al.* Highly efficient removal of Acid Red 18 from aqueous solution by magnetically retrievable chitosan/carbon nanotube: Batch study, isotherms, kinetics, and thermodynamics [J]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2014, **59**(1): 39-51.
- [26] KUMAR P S, EJERSSA W W, WEGENER C C, *et al.* Understanding and improving the reusability of phosphate adsorbents for wastewater effluent polishing [J]. **Water Research**, 2018, **15**: 365-374.
- [27] LI Qingyan, LIU Zhou, HUANG Linyun, *et al.* Characterization and mechanism elucidation of dye adsorption using cuprous selenide nanoparticles from aqueous solutions [J]. **Chemical Research in Chinese Universities**, 2016, **32**(6): 1010-1015.

Research on kinetics of dye adsorption using SeNPs synthesized by *Bacillus* sp. SL

FAN Shuling, YANG Ying, SUN Lu, YU Bin, JING Jiawei, QU Yuanyuan*

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The adsorption properties of selenium nanoparticles (SeNPs) synthesized by *Bacillus* sp. SL on anionic dye Congo Red and cationic dye Methylene Blue are investigated. The SeNPs synthesized by strain SL are mainly spherical, with particle size of 100-200 nm. Methylene Blue is more easily adsorbed under alkaline conditions, and acidic conditions are more suitable for the adsorption of Congo Red. The two adsorption processes could be better described by pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99$). The adsorption isotherm is more consistent with Langmuir model. At 318 K, the maximum adsorption capacity of Congo Red and Methylene Blue is 1 158.30 mg/g and 1 721.10 mg/g, respectively. The free energy change (ΔG) is less than zero, while enthalpy change (ΔH) and entropy change (ΔS) are both greater than zero. The adsorption rate of Congo Red remains 80% using SeNPs treated with CaCl_2 after 5 cycles, and the adsorption rate of Methylene Blue decreases to 38%. In conclusion, SeNPs synthesized by strain SL exhibit good adsorption and reuse ability for Congo Red and Methylene Blue, which are potential dye adsorbents synthesized by microorganisms.

Key words: *Bacillus*; Congo Red; Methylene Blue; adsorption kinetics; recycling