

УДК 544.726:544.732.2

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА ИСХОДНОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ ОБРАЗЦАХ МКЦ

И.М. Локшина, С.О. Карабаев, Е.С. Андреева, И.П. Гайнуллина, Д.А. Субанкулова

Проведена химическая модификация микрокристаллической целлюлозы, выделенной из хлопкового линта. Показано увеличение карбоксильных групп в структуре биополимера. Установлена молекулярная адсорбция солей четвертичных аммониевых оснований на исходном образце МКЦ и ионообменная адсорбция ионов тяжелых металлов на модифицированном образце МКЦ.

Ключевые слова: хлопковый линт; микрокристаллическая целлюлоза; соли ЧАО; ионы тяжелых металлов; адсорбция молекулярная и ионообменная.

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS, ORGANIC CATIONS ON THE SOURCE AND MODIFIED SAMPLES OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE (MCC)

I.M. Lokshina, S.O. Karabaev, E.S. Andreeva, I.P. Gainullina, D.A. Subankulova

It is made the chemical modification of microcrystalline cellulose, extracted from cotton lint. It is shown the increasing of carboxyl groups in the structure of biopolymer. It is established molecular adsorption of quaternary ammonium alkali salts on the source sample of MCC and ionexchange adsorption of heavy metal ions on the modified sample of MCC.

Keywords: cotton lint; microcrystalline cellulose; salts of the quaternary ammonium alkali; heavy metal ions; adsorption molecular and ionexchange.

Введение. Интерес к микрокристаллической целлюлозе (МКЦ) обусловлен её уникальными свойствами и доступностью как исходного дешевого сырья для получения новых сорбционных материалов, применяемых во многих отраслях современного производства. Отсутствие сведений о характеристиках избыточной адсорбции из растворов органических ионов, катионов тяжелых металлов на микрокристаллической целлюлозе обуславливают актуальность настоящего исследования.

Эксперимент. В качестве исходного сырья использовали хлопковый линт (II сорта), содержащий небольшое количество нецеллюлозных компонентов. Методика получения микрокристаллической целлюлозы из линта описана в [1]. Там же представлены результаты РЭМ, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии исследуемого образца. Модификацию исходного образца МКЦ проводили следующим образом. Порошок воздушно-сухой микрокристаллической целлюлозы в количестве 5 г обрабатывали смесью, состоящей из 32 мл азотной кислоты ($d = 1,5$) и 118 мл гептана, при 40 °С в течение 6 часов. Целе-

вой продукт промывали ацетоном до отсутствия свободной азотной кислоты и сушили на воздухе. Выход модифицированной МКЦ составил 70–80 %. Количество карбоксильных групп в исходной и модифицированной МКЦ определяли фотоколориметрическим методом по Веберу [2]. Рассчитанные количества карбоксильных групп для обоих образцов микрокристаллической целлюлозы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по количеству карбоксильных групп в исходной и модифицированной МКЦ

| Количество групп | МКЦ _{исх} | МКЦ _{мод} |
|------------------|--------------------|--------------------|
| COOH (ммоль/г) | 0,0123 | 0,0504 |

Из данных таблицы видно, что число карбоксильных групп у модифицированной МКЦ увеличивается почти в 5 раз по сравнению с исходным образцом. Для подтверждения полученного результата применялась ИК-спектроскопия исследуемых образцов. ИК-спектры микрокристаллической целлюлозы до и после модификации были

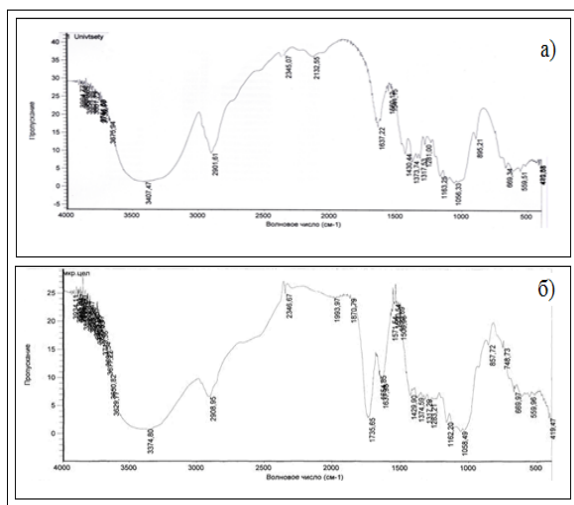


Рисунок 1 – ИК-спектры микрокристаллической целлюлозы: а – исходный образец, б – химически модифицированный образец

сняты на ИК-спектрофотометре “Nikolett Avvator” в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ с использованием методики прессования образца с бромидом калия [3]. Результаты представлены на рисунке 1. Сравнительный анализ спектров исходной и модифицированной микрокристаллической целлюлозы показывает, что по большинству характеристических полос они идентичны. Так, наличие в спектрах широких размытых полос в области 3600–3200 см⁻¹ свидетельствует о большом числе различных типов водородных связей, образованных группами –ОН и обуславливающих стабилизацию определенных конформаций макромолекулы. В области 2910–2900 см⁻¹ лежат полосы симметричных и ассиметричных валентных колебаний групп СН₂. В области 1500–1300 см⁻¹ расположены чистоты деформационных колебаний групп СН₂ и СН, а также углов связи С-О-Н. Интенсивные полосы в области 1200–1000 см⁻¹ характерны для циклических моносахаридов и соответствуют валентным колебаниям связей С-О и С-С кольцевых структур. Полосы поглощения в области 800–700 см⁻¹ можно отнести как к пульсационным колебаниям пиранозного кольца, так и к деформационным колебаниям С-Н. В области 1430–1200 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями углов и связей СН₂ОН групп, в этой же области лежат и полосы деформационных колебаний С-ОН [3]. Различия в спектрах связаны с появлением новой полосы поглощения в области 1735 см⁻¹, характеризующей валентные колебания карбоксильных групп у модифицированной МКЦ.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об изменениях в структуре МКЦ, обусловленных образованием при химической модификации новых связей и появлением в составе биополимера новых функциональных групп – карбоксильных, а следовательно, и новых сорбционных центров.

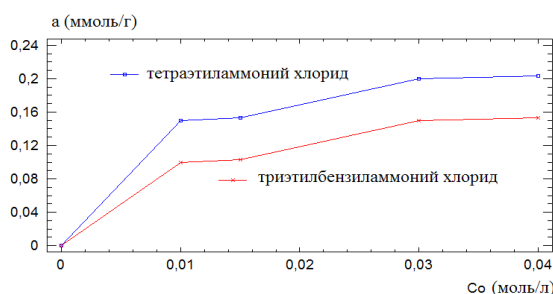
Адсорбционные свойства исходной и модифицированной МКЦ в водно-электролитных растворах исследовали в статических условиях. Для этого навески МКЦ по 0,1 г переносили в пронумерованные стеклянные колбы и добавляем по 50 мл растворов адсорбата с заданными концентрациями. Фазы перемешивали через каждые 10 минут в течение первых 2-х часов при температуре 298°К в суховоздушном термостате марки ТС–80М и оставляли на сутки для установления адсорбционного равновесия. По истечении 24 часов фазы разделяли шприцевыми фильтрами с размером пор 5 микрон. Определение составов водных растворов солей четвертичных аммониевых оснований, до и после адсорбции на исходном образце МКЦ осуществляли методом электропроводности при использовании измерителя иммитанса Е7-15. Определение составов водных растворов ионов тяжелых металлов до и после адсорбции на модифицированном образце МКЦ проводили трилонометрическим методом. Величины адсорбций рассчитывали по уравнению:

$$a = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V \cdot 1000}{m}, \quad (1)$$

где V – объем раствора, из которого происходит адсорбция (л); m – масса МКЦ (г); c₀ и c_p – исходная и равновесная концентрации ионов адсорбата (моль/л); 1000 – коэффициент, переводящий единицы измерения адсорбции в ммоль/г.

Результаты и обсуждение. Адсорбция солей четвертичных аммониевых оснований на исходном образце микрокристаллической целлюлозе. Первичный экспериментальный материал, в том числе величины адсорбции, рассчитанные по уравнению (1) приведены на рисунке 2.

На рисунке 2 видно, что изотермы адсорбции солей ЧАО на МКЦ являются однотипными и возрастают с увеличением концентрации адсорбата. Значения pH растворов солей ЧАО до и после адсорбции на МКЦ, в пределах погрешности ±0,5рН не изменяются. Полученный результат свидетельствует о молекулярной адсорбции солей четвертичных аммониевых оснований на микрокристаллической целлюлозе. Очевидно, что катионы четвертичных аммониевых оснований в результате гидрофобных взаимодействий адсорбируются на поверхности МКЦ, придавая ей соответствующий заряд, а анионы хлора формируют подвижную анионную обкладку возле положительно заряженной поверхности адсорбента.



| № п/п | C ₀ (моль/л) | Тетраэтиламмоний хлорид | | | | Триэтилбензиламмоний хлорид | | | |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| | | C _p (моль/л) | a (ммоль/г) | pH ⁰ | pH ^p | C _p (моль/л) | a (ммоль/г) | pH ⁰ | pH ^p |
| 1 | 0,0100 | 0,0097 | 0,15 | 5,4 | 6,2 | 0,0098 | 0,10 | 5,7 | 5,9 |
| 2 | 0,0150 | 0,0147 | 0,15 | 5,4 | 6,2 | 0,0148 | 0,10 | 5,5 | 5,8 |
| 3 | 0,0300 | 0,0296 | 0,20 | 5,6 | 5,8 | 0,0297 | 0,15 | 5,4 | 5,7 |
| 4 | 0,0400 | 0,0396 | 0,20 | 5,5 | 5,8 | 0,0397 | 0,15 | 5,3 | 5,5 |

Рисунок 2 – Адсорбция солей четвертичных аммониевых оснований на исходном образце микрокристаллической целлюлозы при 298°K

С целью дополнительной характеристики молекулярной адсорбции органических катионов из водных растворов на МКЦ, данные рисунка 2 проанализированы в рамках представлений о мономолекулярной, полимолекулярной адсорбции и объемном заполнении микропор адсорбента соответствующим адсорбатом. Для этого рассматривали зависимости адсорбции от концентраций адсорбата в координатах уравнений Ленгмюра, Брунаура – Эметта – Тейлора, Дубинина – Радушкевича, соответственно. Анализ показал, что высокие коэффициенты корреляции линейных зависимостей наблюдаются как для случая мономолекулярной адсорбции, так и объемном заполнении пор МКЦ солями четвертичных аммониевых оснований. Проведенное исследование, с учетом морфологии поверхности МКЦ, наличия пространства между микрофибриллами биополимера [1] позволяет считать, что адсорбция органических катионов осуществляется как на поверхности, так и в порах исходного образца МКЦ.

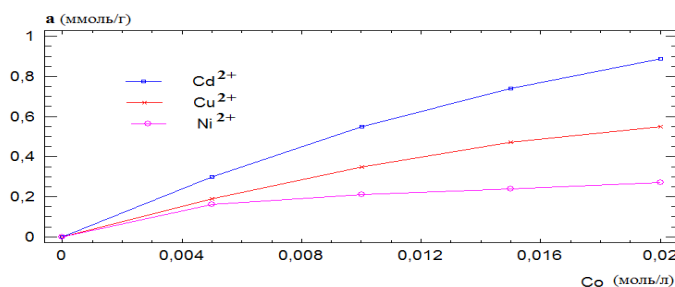
По данным предельных адсорбций хлоридов ЧАО на исходном образце МКЦ дана оценка его предельной удельной площади поверхности (таблица 2). При использовании демонстрационной версии химического офиса в 3D формате проведена геометрическая оптимизация структуры хлоридов тетраэтиламмония и триэтилбензиламмония. Дана оценка объемов молекул. Дана оценка объемов молекул, адсорбатов и максимальных размеров площадок, которые они могут занимать на поверхности адсорбента. Из данных таблицы видно, что замена этильного радикала на бензильный в структуре катиона четвертичного аммониевого основания приводит к небольшим

Таблица 2 – Предельная удельная площадь поверхности исходного образца МКЦ

| Свойство \ Адсорбат | Тетраэтиламмоний хлорид | Триэтилбензиламмоний хлорид |
|--|-------------------------|-----------------------------|
| $V = \frac{4}{3}\pi r^3, (нм^3)$ | 0,146 | 0,195 |
| $\omega = \pi r^2, (нм^2)$ | 0,336 | 0,425 |
| $a_{\infty}, (ммоль/г)$ | 0,24 | 0,20 |
| $S_{уд}^{\infty} = N_A \cdot \omega \cdot a_{\infty}, (м^2 / г)$ | 48,6 | 51,2 |

различиям в значениях их предельных адсорбций, площадок, занимаемых молекулами адсорбата. В связи с этим, величины предельной удельной площади поверхности исходного образца МКЦ, определенные как по тетраэтиламмоний хлориду так и по триэтилбензиламмоний хлориду, близки друг к другу.

Адсорбция ионов тяжелых металлов на модифицированном образце микрокристаллической целлюлозы. Результаты экспериментального исследования приведены на рисунке 3. На рисунке видно, что изотермы адсорбции ионов кадмия, меди и никеля, соответственно, на модифицированном образце МКЦ являются однотипными и возрастают с увеличением концентрации электролита. Вместе с тем, данные таблицы 3 показывают, что значения pH водных растворов ионов тяжелых металлов до и после адсорбции



| № | C ₀ (моль/л) | Cd ²⁺ | | Cu ²⁺ | | Ni ²⁺ | |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | | C _p (моль/л) | а (ммоль/г) | C _p (моль/л) | а (ммоль/г) | C _p (моль/л) | а (ммоль/г) |
| 1 | 0,00500 | 0,00440 | 0,30 | 0,00461 | 0,19 | 0,00468 | 0,16 |
| 2 | 0,01000 | 0,00891 | 0,55 | 0,00930 | 0,35 | 0,00958 | 0,21 |
| 3 | 0,01500 | 0,01351 | 0,74 | 0,01407 | 0,47 | 0,01452 | 0,24 |
| 4 | 0,02000 | 0,01822 | 0,89 | 0,01891 | 0,55 | 0,01946 | 0,27 |

Рисунок 3 – Адсорбция ионов тяжелых металлов на модифицированном образце микрокристаллической целлюлозы при 298°К

Таблица 3 – Значения pH водных растворов хлоридов металлов до и после адсорбции на модифицированном образце микрокристаллической целлюлозы

| № | CdCl ₂ | | CuCl ₂ | | NiCl ₂ | |
|----------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | pH ⁰ | pH ^p | pH ⁰ | pH ^p | pH ⁰ | pH ^p |
| 1 | 6,30 | 4,52 | 5,12 | 4,27 | 5,72 | 4,39 |
| 2 | 6,29 | 4,42 | 4,87 | 4,21 | 5,86 | 4,33 |
| 3 | 6,27 | 4,33 | 4,71 | 4,15 | 5,86 | 4,28 |
| 4 | 6,24 | 4,26 | 4,60 | 4,14 | 6,30 | 4,15 |
| a _с (ммоль / г) | 2,36 | | 1,41 | | 0,34 | |

на модифицированной МКЦ, в отличие от растворов органических катионов, заметно меняются.

Полученный результат позволяет говорить об ионообменном механизме адсорбции с участием карбоксильных групп модифицированного образца МКЦ, поскольку адсорбция из растворов хлоридов кадмия, меди, никеля на исходном образце микрокристаллической целлюлозы не обнаружена. Следует отметить, что линеаризация экспериментальных данных по адсорбции имела место как в координатах уравнения Ленгмюра, так и Дубинина – Радужкевича. В связи с этим можно предположить, что в ионообменной адсорбции участвуют карбоксильные группы модифицированной МКЦ, расположенные как на поверхности, так и в порах биополимера. При этом величины адсорбций, в том числе предельные значения, располагаются в лиотропный ряд, характерный для двухзарядных ионов металлов [4].

Литература

1. Lokshina I., Lugovskoy S., Melisbekova K., Karabaev S., Gainullina I., Andreeva E. / I. Lokshina, S. Lugovskoy, K. Melisbekova, S. Karabaev, I. Gainullina, E. Andreeva. Microcrystalline cellulose: extraction and analysis // Proceedings of the fourteenth Israeli – Russian Bi-National workshop. Ariel, Israel, 2015. P. 101–106.
2. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щегалова, Г.Л. Аким, Э.Л. Аким, Н.Л. Косович, И.З. Емельянова. М.: Лесная промышленность, 1965. С. 337–340.
3. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных / Р.Г. Жбанков. Минск: Наука и техника, 1962. 338 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. М.: Химия, 1989. 454 с.