

УДК 544.02/.03:633.16
DOI: 10.36979/1694-500X-2024-24-4-113-120

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ ЯЧМЕНЯ

С.О. Карабаев, Д.А. Субанкулова, И.М. Локишина,
З.Р. Мусабекова, Д.К. Каленова

Аннотация: Получен диспергированный образец шелухи ячменя сорта «Нутанс». Исследованы морфология поверхности, локальный микроэлементный состав образца. Показано, что диспергированный образец шелухи ячменя представляет собой слоисто-чешуйчатые частицы с крупными неглубокими порами. При этом, локальный элементный состав исследуемого диспергированного образца шелухи ячменя в различных точках поверхности незначительно отличается друг от друга. По данным ИК-спектра шелухи ячменя сделан вывод, что исследуемый образец включает в себя полосы, характеризующие макромолекулы целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз-ксианов. Адсорбционным методом установлено, что удельная площадь поверхности диспергированного образца шелухи ячменя, определенная по метиленовому голубому, существенно больше, чем по метиловому оранжевому.

Ключевые слова: растительное сырье; морфология поверхности; локальный микроэлементный и функциональный анализ; органические красители; адсорбция.

АРПА КАБЫГЫНЫН НЕГИЗИНДЕ КӨМҮРТЕК СОРБЕНТИНИН ФИЗИКАЛЫК ЖАНА ХИМИЯЛЫК МҮНӨЗДӨМӨСҮ

С.О. Карабаев, Д.А. Субанкулова, И.М. Локишина,
З.Р. Мусабекова, Д.К. Каленова

Аннотация: «Нутанс» сортундагы арпанын кабыгынын дисперстүү үлгүсү алынды. Үлгүнүн беттик морфологиясы жана жергиликтүү микроэлементтик курамы изилденген. Арпанын кабыгынын дисперстүү үлгүсү чоң тайыз тешикчелери бар катмарлуу кабыкча бөлүкчөлөрдөн турганы көрсөтүлгөн. Ошону менен бирге изилденген арпанын кабыгынын дисперстүү үлгүсүнүн локалдык элементтик курамы беттин ар кайсы чекиттеринде бири-биринен бир аз айырмаланат. Арпанын кабыгынын ИК-спектринин негизинде изилденип жаткан үлгү целлюлозанын, лигниндин жана гемицеллюлоз-ксиандардын макромолекулаларын мүнөздөгөн тилкелерди камтыйт деген тыянак чыгарылды. Адсорбция ыкмасы менен көгүш метилен менен аныкталган арпа кабыгынын дисперстүү үлгүсүнүн салыштырма бетинин аянты кызгылт сары метилен менен аныкталганга караганда кыйла чоң экени аныкталды.

Түйүндүү сөздөр: өсүмдүк чийки заты; беттик морфология; жергиликтүү микроэлементтер жана функционалдык анализ; органикалык боектор; адсорбция.

PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CARBON SORBENT BASED ON BARLEY HUSK

S.O. Karabaev, D.A. Subankulova, I.M. Lokshina,
Z.R. Musabekova, D.K. Kalenova

Abstract. A dispersed sample of barley husk of the “Nutans” variety has been obtained. The surface morphology and local microelement composition of the sample were studied. It was shown that a dispersed sample of barley husk is layered-flaky particles with large shallow pores. At the same time, the local elemental composition of the studied dispersed barley husk sample at different points on the surface differs slightly from each other. Based on the IR spectrum

of barley husk, it was concluded that the sample under study includes bands characterizing the macromolecules of cellulose, lignin and hemicellulose-xylans. Using the adsorption method, it was established that the specific surface area of a dispersed sample of barley husk, determined by methylene blue, is significantly greater than by methyl orange.

Keywords: plant raw materials; surface morphology; local microelement and functional analysis; organic dyes; adsorption.

Введение. Загрязнение воды стало экологической проблемой во всем мире. В некоторых регионах Кыргызстана население лишено возможности пользоваться чистой водой. Одними из распространённых загрязнителей водной среды являются ионы тяжелых металлов, органические вещества, обладающие высокой токсичностью. Поэтому создание эффективных и экономически оправданных способов сорбционной очистки воды, технологических жидкостей от неорганических и органических экотоксикантов, является актуальной задачей физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем.

Наиболее часто в промышленном производстве для извлечения ионов тяжелых металлов, окрашенных и бесцветных органических веществ из растворов, используют активированные угли (АУ) различных марок, а также продукты их термообработки, которые характеризуются высокой сорбционной способностью [1–6]. Наряду с этим, перспективными сорбентами также являются целлюлозо-содержащие материалы, полученные на основе отходов сельскохозяйственного производства [7–9]. Настоящая работа является продолжением исследований [10, 11], и посвящена физико-химической характеристике природного углеродного сорбента на основе шелухи ячменя.

Эксперимент. В качестве природного углеродного сорбента использовали шелуху ячменя сорта «Нутанс» (Кыргызстан), урожая 2021 года. Внешний вид образца приведен на рисунке 1.

Процесс очистки отходов данного растительного сырья от мусора проводили вручную. Очищенную шелуху ячменя измельчали до размеров 3–5 см и сушили при температуре 100–105 °С в течение 2-х часов. Полученную суховоздушную шелуху ячменя диспергировали и просеивали на ситах с размерами пор 0,25 мм (60 меш). Используемый в дальнейшем порошок шелухи ячменя хранили в закрытой стеклянной посуде.

Инфракрасный спектр диспергированного образца шелухи ячменя записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet Avatar 370 GDTS с использованием методики прессования образцов с KBr в соотношении 1:300, в интервале значений частот от 4000–400 см⁻¹. Результаты измерений приведены на рисунке 2.



Рисунок 1 – Внешний вид шелухи ячменя сорта «Нутанс»: а – очищенная; б – диспергированная форма

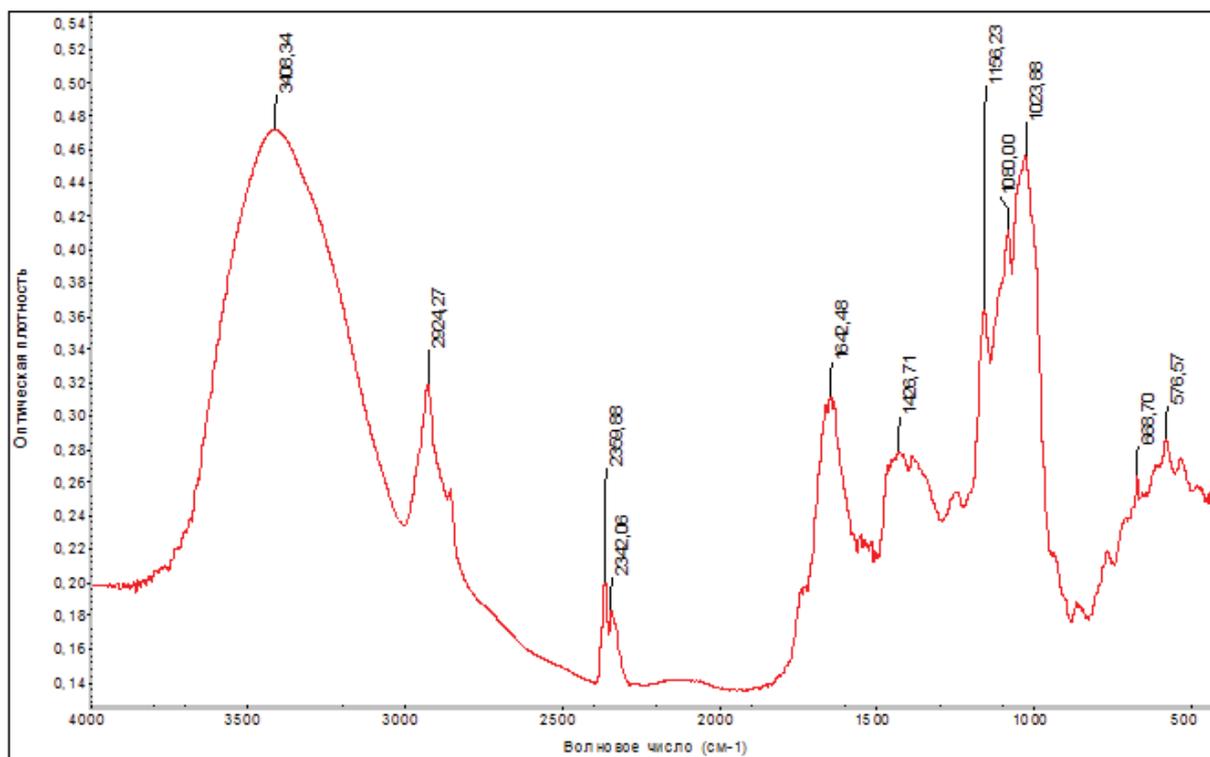


Рисунок 2 – Инфракрасный спектр диспергированного образца шелухи ячменя сорта «Нутанс»

Исследование морфологии поверхности энергодисперсионных спектров (ЭДС) диспергированного образца шелухи ячменя проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESKAN. В качестве датчика использовали детектор вторичных электронов [12]. Образец сканировали при различном увеличении. Изображения отсканированного объекта сохраняли в виде стандартного файла в формате TIFF с параметрами проведенного эксперимента. Соответствующие микрофотографии диспергированного образца шелухи ячменя сорта «Нутанс» представлены на рисунке 3.

На рисунке 4 приведены энергодисперсионные спектры (ЭДС) образца.

Заметим, что энергодисперсионные спектры также получены на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESKAN, но при использовании детектора энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [13].

Изучение адсорбции органических красителей из водных растворов на диспергированном образце шелухи ячменя проводили в статических условиях. Для этого в серию водных растворов органических красителей с заданными концентрациями, объемом 50 мл, добавляли навеску адсорбента массой 0,1 г. Гетерогенное равновесие в системе адсорбент – адсорбат устанавливалось в течение 24 часов в суховоздушном термостате марки ТС-80М при $T = 298\text{K}$. При этом, в первые два часа фазы перемешивали через каждые 15 минут. После установления равновесия, фазы отделяли друг от друга при использовании шприцевого фильтра с размерами пор 1–2 мкм.

Определение составов водных растворов красителей после адсорбции на диспергированном образце определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре V721. Для водных растворов метиленового голубого измерения проводили при длине волны 670 нм, а для водных растворов метилового оранжевого – 400 нм. Во всех случаях использовали кюветы толщиной 1 см.

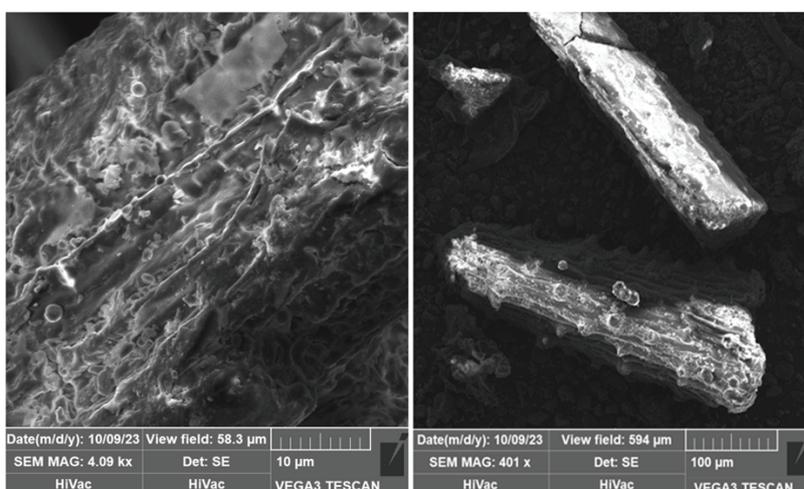


Рисунок 3 – Микрофотографии морфологии поверхности диспергированного образца шелухи ячменя сорта «Нутанс»

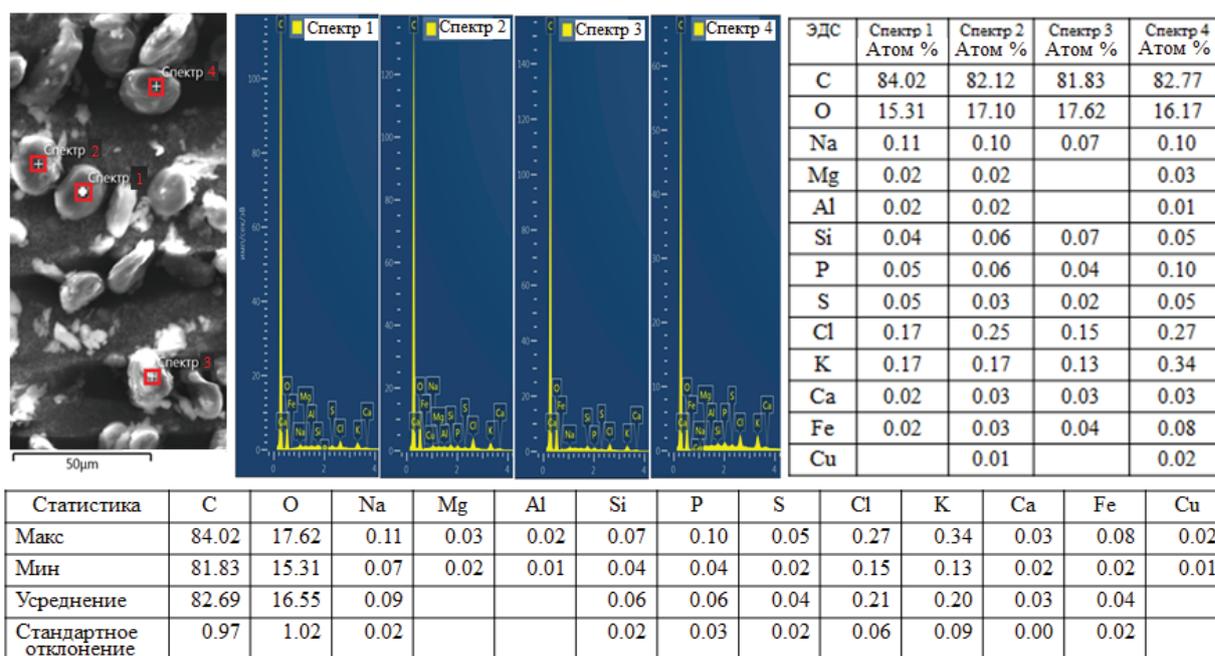


Рисунок 4 – Энергодисперсионные спектры диспергированного образца шелухи ячменя сорта «Нутанс»

Величины адсорбций красителей из водных растворов на твердом адсорбенте рассчитывались по уравнению:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

где C_0 и C_p – начальные и равновесные концентрации адсорбата, М; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – количество адсорбента, г; 1000 – переводной множитель, применяемый для того, чтобы полученные в результате величины выражались в ммоль/г.

Изотермы адсорбции метиленового голубого, метилового оранжевого, соответственно, из водных растворов на диспергированном образце шелухи ячменя сорта «Нутанс» приведены на рисунке 5.

Результаты и их обсуждение. Современная ИК-спектроскопия представляет собой экспресс-метод анализа и установления структурных особенностей органических соединений. Однако в настоящее время отсутствует достоверная, полная и доступная база ИК-спектров растительного сырья, имеющего многокомпонентный состав, которая необходима для решения конкретных практических задач. Поэтому выявленные в спектре специфические частоты можно считать характеристическими для данного вида сырья.

Максимумы характеристических полос поглощения важнейших атомных группировок в ИК-спектре диспергированного образца шелухи ячменя приведены в таблице 1.

Соотнесение максимумов полос поглощения (рисунок 2 и таблица 1) с литературными данными [14–16], позволяет сделать заключение, что ИК-спектр шелухи ячменя представляет собой сумму полос поглощения ее отдельных компонентов, т. е. включает в себя полосы, характеризующие макромолекулы целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз-ксианов.

Анализ морфологической структуры диспергированного образца шелухи ячменя, приведенный на рисунке 3, показывает, что сорбент представляет собой слоисто-чешуйчатые частицы с крупными неглубокими порами. Продольный размер частиц варьируется от 450 до 500 мкм, поперечный – от 100 до 200 мкм. В исследуемом образце, наблюдается наличие мелкодисперсных частиц неправильной формы с размерами не более 30 мкм, являющихся предположительно неволокнистыми компонентами растительного сырья. При этом, как видно на рисунке 4, локальный элементный состав исследуемого диспергированного образца шелухи ячменя в различных точках поверхности незначительно отличается друг от друга.

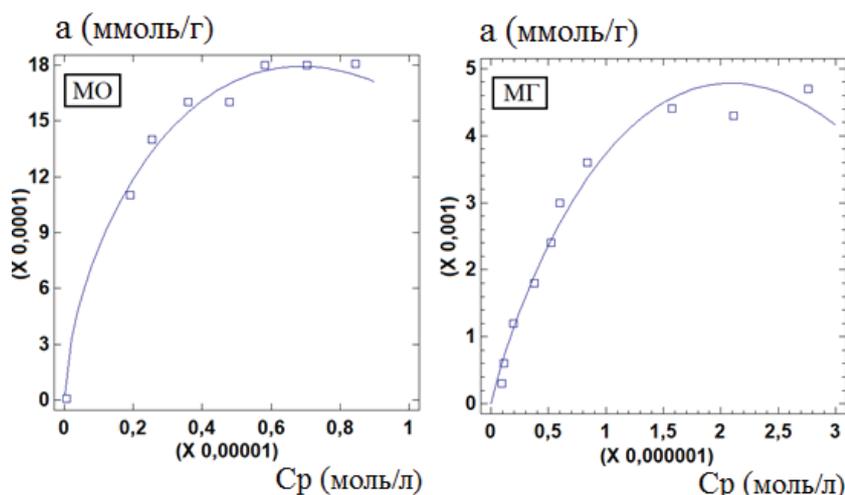


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции метилового оранжевого (МО), метиленового голубого (МГ) из водных растворов на диспергированном образце шелухи ячменя сорта «Нутанс»

Таблица 1 – Максимумы характеристических полос поглощения в ИК-спектре диспергированного образца шелухи ячменя сорта «Нутанс»

Отнесение полос поглощения [14, 15, 16]	Максимум полосы, см ⁻¹
Валентные колебания -ОН групп, вовлечённых в межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи	3408
Валентные колебания С-Н связей в метиленовых (СН ₂) и метинных (СН) группировках	2924
Валентные колебания С=О в неконъюгированных кетонах, карбонилах и в сложноэфирных группах (часто углеводных остатков)	1733
Деформационные колебания Н-О-Н связей кристаллизационной или адсорбированной воды; Ассиметричные валентные колебания С-О в -СОО-	1642
Пульсационные колебания углеродного скелета ароматического ядра	1547
Деформационные плоскостные колебания -ОН первичных спиртовых групп и ножничные колебания метиленовой группы (СН ₂); С-С-валентные ароматические скелетные колебания комбинированные с С-Н-асимметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах	1426
Скелетные колебания гваяцильного кольца и валентное асимметричное колебание С _{Ar} -О-С	1240
Ассиметричные валентные колебания моста С-О-С в простых эфирах и деформационные колебания О-Н в фенолах	1156
Ассиметричные валентные колебания мостика С-О-С в глюкопиранозном и ксилопиранозном кольцах	1080
Ассиметричные валентные колебания пиранозного кольца и деформационные колебания -ОН группы при С ₁ в β-гликозидной структуре; Внеплоскостные деформационные колебания С-Н-связей ароматического кольца различной степени и характера замещения	861
Внеплоскостные деформационные колебания -ОН групп	668, 576

Одной из важных характеристик сорбента является его удельная площадь поверхности, предельное значение которой (S_{∞}^{yd}) может быть рассчитано по уравнению [17]:

$$S_{\infty}^{yd} = N_A \cdot a_{\infty} \cdot \omega, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро; a_{∞} – предельная адсорбция, (ммоль/г); ω – площадка, занимаемая одной молекулой адсорбата, (нм²).

По данным работы [18] площадка, занимаемая молекулой метиленового голубого на плоскости, равна $\omega = 0,69$ нм², а метилового оранжевого, соответственно, $\omega = 0,64$ нм². Вместе с тем, как видно на рисунке 5, изотермы адсорбции метилового оранжевого и метиленового голубого из водных растворов на диспергированном образце шелухи ячменя, соответственно, Ленгмюровского типа. При этом, адсорбция метиленового голубого из водных растворов на диспергированном образце шелухи ячменя сорта «Нутанс» заметно больше, чем метилового оранжевого. Обращает на себя внимание, что значения инструментальной рН исследуемых растворов адсорбата до и после адсорбции на диспергированном образце шелухи ячменя сорта «Нутанс», в пределах погрешности определения, не менялись.

При использовании демонстрационной версии пакета статистических программ «Statgraphics Centurion» [19], в координатах уравнения Ленгмюра проведена линеаризация экспериментальных

Таблица 2 – Удельная площадь поверхности диспергированного образца шелухи ячменя сорта «Нутанс», определенная по метиленовому голубому и метиловому оранжевому

Сорбат	Уравнение линейной регрессии	a_{∞} (ммоль/г)	$k_{кор}$	K	ω (нм ²)	$S_{\infty}^{уд}$, (м ² /г)
МО	$C_p/a = 0,00071 + 458,4 \cdot C_p$	0,0022	0,99	$0,6 \cdot 10^6$	0,64	7,71
МГ	$C_p/a = 0,0001 + 167,5 \cdot C_p$	0,0060	0,99	$1,3 \cdot 10^6$	0,69	24,94

данных по адсорбции красителей на диспергированном образце шелухи ячменя. Получены линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции. Соответствующие уравнения линейной регрессии приведены в таблице 2. Там же приведены параметры уравнения Ленгмюра, предельные значения удельной площади поверхности углеродного сорбента, рассчитанные по уравнению (2), как по метиленовому голубому, так и метиловому оранжевому.

Из данных таблицы 2 видно, что предельное значение удельной площади поверхности диспергированного образца шелухи ячменя, рассчитанное по метиленовому голубому, заметно больше, чем по метиловому оранжевому. Сравнительно высокие значения констант адсорбционного равновесия, постоянство рН исследуемых растворов до и после адсорбции дают основание предположить, что связывание молекул метилового оранжевого и метиленового голубого с поверхностными адсорбционными центрами сорбента имеет химическую природу [20].

Выводы. Показано, что углеродный сорбент на основе диспергированного образца шелухи ячменя представляет собой слоисто-чешуйчатые частицы с крупными неглубокими порами. При этом, локальный элементный состав образца в различных точках поверхности незначительно отличается друг от друга. ИК-спектр диспергированного образца шелухи ячменя свидетельствует о присутствии в его составе макромолекул целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз-ксиланов.

Установлена Ленгмюровская адсорбция метиленового голубого и метилового оранжевого, соответственно, из водных растворов на поверхностных адсорбционных центрах диспергированного образца шелухи ячменя.

Поступила: 15.01.24; рецензирована: 29.01.24; принята: 31.01.24.

Литература

1. Карабаев С.О. Физико-химическая характеристика твердых продуктов термообработки угля Кара-Кече при 300 и 400 °С в атмосфере кислорода воздуха / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, Д.А. Субанкулова, Д.Р. Алашева, М. Икрамова, А. Маматжанова // Известия НАН КР. 2023. № 1. С. 157–166.
2. Карабаев С.О. Процессы связывания ионов меди, никеля, кадмия на гумине и гуминовой кислоте угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, Д.А. Субанкулова, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева // Вестник Кыргызского нац. ун-та им. Жусупа Баласагына. 2018. № 4(96). С. 125–130.
3. Карабаев С.О. Сопоставительная характеристика твердых продуктов неполного сгорания бурого угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, А.В. Харченко, Д.А. Субанкулова, А.В. Токарев // Вестник КРСУ. 2017. Т. 17. № 12. С. 157–161.
4. Карабаев С.О. Удельная площадь поверхности сорбентов на основе твердых продуктов неполного сгорания бурого угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, Д.А. Субанкулова // Вестник Кыргызского нац. ун-та им. Жусупа Баласагына. 2017. № 3 (91). С. 27–32.
5. Карабаев С.О. Адсорбция органических красителей на золе и угле Кара-Кече / С.О. Карабаев, М.Ж. Жоробекова, А.В. Харченко, Б.К. Сарымзакова // Вестник Кыргызского нац. ун-та им. Жусупа Баласагына. 2016. № 3 (87). С. 30–37.
6. Карабаев С.О. Сопоставительная характеристика адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на исходных и механохимически диспергированных природных углеродных матрицах /

- С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.К. Джунушалиева, С. Луговская, И.М. Локшина, А.А. Чугуев // Вестник КРСУ. 2014. Т. 14. № 7. С. 54–59.
7. *Свергузова С.В.* Использование растительного сорбента для извлечения красителя конго красный из модельных растворов / С.В. Свергузова, Ж.А. Сапронова, Е.В. Локтионова, В.И. Сыса, И.Г. Шайхиев // Chemical Bulletin. 2021. Т. 4. № 1. С. 144–55.
 8. *Карабаев С.О.* Адсорбция метиленового голубого, ионов тяжелых металлов на небелёной целлюлозе из растительного сырья Кыргызстана / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, А.Б. Осмоналиева, Д.А. Субанкулова // Вестник КРСУ. 2019. Т. 19. № 8. С. 74–77.
 9. *Карабаев С.О.* Физико-химическая характеристика небелёной целлюлозы из растительного сырья Кыргызстана / С.О. Карабаев, И.М. Локшина, А.Б. Осмоналиева, Д.А. Субанкулова // Вестник КРСУ. 2018. Т. 18. № 12. С. 55–59.
 10. *Subankulova D.* Sorbents from vegetable raw materials [Text] / D. Subankulova, A. Osmonaliev, I. Lokshina, A. Kharchenko, S. Lugovskoy, I. Gainullina, S. Karabaev // The Tenth International Conference on Materials Technologies and Modeling MMT-2018. Ariel University, Israel. 2018. Pp. 1–60.
 11. *Субанкулова Д.А.* Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов на углеродном сорбенте из стеблей и листьев кукурузы / Д.А. Субанкулова, Н.Т. Кудашева, С.О. Карабаев // Вестник Кыргызского нац. ун-та им. Жусупа Баласагына. 2023. № S1. С. 76–80.
 12. *Макаров В.П.* Растровая электронная микроскопия: учебно-метод. пособие / В.П. Макаров, О.Н. Каныгина. Бишкек: Изд-во КРСУ, 2009. 32 с.
 13. *Кузнецова Г.А.* Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания / Г.А. Кузнецова. Иркутск: ГОУ ВПО ИГУ, 2005. 25 с.
 14. *Жбанков Р.Г.* Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных: учебное пособие / Р.Г. Жбанков. Минск: Наука и техника, 1964. 338 с.
 15. *Базарнова Н.Г.* Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
 16. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. М.: МГУ, 2012. 55 с.
 17. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. М.: Химия, 1989. 463 с.
 18. *Хохлова Т.Д.* Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже / Т.Д. Хохлова, Т.Х. Ле // Вестник Моск. ун-та. 2007. Т. 48. № 3. С. 157–161.
 19. *Дюк В.* Обработка данных на ПК в примерах / В. Дюк. СПб.: Питер, 1997. 227 с.
 20. *Балькин В.П.* Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности / В.П. Балькин, О.А. Ефремов, А.В. Булатов // Вестник Челябинского гос. ун-та. 2004. Т. 4. № 1. С. 46–54.