



Научная статья

УДК 544.7

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_08

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ СОРБЕНТОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Т. Е. Никифорова, Д. А. Вокурова

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д-р хим. наук, доцент; Дарья Андреевна Вокурова, магистрант
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
tatianaenik@mail.ru

Ключевые слова:

древесная целлюлоза,
модификация, ионы тяжелых
металлов, изотермы,
кинетика сорбции

Аннотация. В работе исследована сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозными сорбентами. Модифицирование древесной целлюлозы проводили поливинилпирролидоном и карбоновыми многоосновными кислотами. Изучены равновесие и кинетика сорбции ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) из водных растворов образцами нативной и модифицированной древесной целлюлозы. Экспериментальные изотермы сорбции обработаны согласно моделям Ленгмюра и теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Наиболее корректной для описания процесса сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами является модель Ленгмюра. Установлено, что предельная сорбционная емкость модифицированных сорбентов в 1,5-2 раза превышает предельную сорбционную емкость нативной древесной целлюлозы. Полученные образцы можно расположить в следующий ряд в порядке возрастания их предельной сорбционной емкости (A_∞): нативная древесная целлюлоза < целлюлоза, модифицированная поливинилпирролидоном < целлюлоза, модифицированная лимонной кислотой. Исследовано влияние кислотности среды на сорбцию ионов тяжелых металлов в области рН 1-7. Установлено, что с увеличением рН исходного раствора от 1 до 6 происходит резкий рост степени извлечения ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) . Получены ИК-спектры нативной целлюлозы и ее образцов, модифицированных поливинилпирролидоном и лимонной кислотой. Выполнен элементный анализ всех видов модифицированных сорбентов.

Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А. Сорбция ионов тяжелых металлов целлюлозным сорбентом из водных растворов // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 8-20. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами в результате антропогенной деятельности вызывает серьезное беспокойство во всем мире. Это обусловлено тем, что в отличие от органических загрязняющих веществ металлы в природной среде не подвергаются



процессам разложения и способны концентрироваться в объектах экосистемы – растениях, водоемах, почве, а затем по естественной пищевой цепочке поступать в организм человека вместе с продуктами питания и питьевой водой. Поэтому так важен постоянный контроль за их содержанием не только в объектах окружающей среды, но и в пищевых продуктах. Хотя тяжелые металлы, например, Cd, Zn, Pb, Fe, Cu, Hg, Ni, Mn, Co и т. д., обычно присутствуют в следовых количествах, их относят к наиболее токсичным и широко распространенным компонентам в сточных водах [1]. Тяжелые металлы обладают высокой способностью к многообразным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям и могут оказывать неблагоприятное воздействие как на окружающую среду, так и на здоровье человека [2].

Даже при низких концентрациях тяжелые металлы оказывают опасное воздействие на здоровье, в том числе канцерогенное и мутагенное воздействие, способны вызывать задержку роста, повреждение органов, нарушение деятельности нервной и эндокринной системы, органов пищеварения, кроветворных органов и др. [3].

С развитием промышленности загрязнение окружающей среды постоянно растет. Тяжелые металлы вместе со сточными водами различных отраслей, таких как горно-рудная, металлургическая, химическая, электротехническая, машиностроение и др., попадают в биосферу и накапливаются в растительных и животных организмах [4]. По мере продвижения по пищевым цепям биоаккумуляция тяжелых металлов возрастает. Тяжелые металлы не метаболизируются и накапливаются в организме в различных органах и тканях, что опасно для здоровья человека [5]. Поэтому в настоящее время очень остро стоит проблема очистки воды от ионов тяжелых металлов.

В настоящее время применяются различные методы очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, такие как физические, химические, физико-химические и биохимические, среди которых наибольшее распространение получили осаждение, коагуляция-флокуляция, электрокоагуляция, ионный обмен, электродиализ, мембранная и ультрамембранная фильтрация, обратный осмос и адсорбция [6]. При их выборе обычно учитывают затраты, эффективность, надежность, воздействие на окружающую среду, практичность и трудности эксплуатации [7]. Большинство этих методов, за исключением адсорбции, требуют больших затрат и недостаточно эффективны при низких концентрациях металлов в растворах. Так, ионообменная очистка с использованием синтетических ионообменных смол (ионитов) позволяет достигать высокой степени очистки воды, однако основными недостатками метода являются высокая стоимость и возможность применения для ограниченного числа загрязнителей [8].

Адсорбционный метод является эффективным и экономичным, удобным в использовании, поскольку включает наименее сложное оборудование и может работать с широким спектром адсорбентов, поэтому он наиболее широко используется для очистки водных растворов с низким содержанием металлов [9].

В последние годы большой интерес представляет разработка сорбентов на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти материалы имеют более низкую стоимость, доступны и просты по способам утилизации, обладают достаточно высокими сорбционными характеристиками по широкой гамме металлов-загрязнителей и



являются экологически чистыми. Однако такие сорбенты обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью, что обусловлено низким содержанием в их составе активных центров, способных интенсифицировать переход загрязнений в структуру материала. Поэтому актуальным вопросом является модификация сорбентов на основе вторичного целлюлозосодержащего сырья [10].

В последние годы большой интерес представляет разработка сорбентов на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти материалы имеют более низкую стоимость, доступны и просты по способам утилизации, обладают достаточно высокими сорбционными характеристиками по широкой гамме металлов-загрязнителей и являются экологически чистыми. В литературе имеется много публикаций, посвященных использованию в качестве сорбентов целлюлозосодержащего сырья, не подвергнутого предварительной обработке. Возможность использования жмыха сахарного тростника для удаления Pb (II) и Ni (II) из сточных вод показана в работе [11]. При этом максимальная адсорбционная способность сорбента по отношению к ионам Pb (II) и Ni (II) составила 1,61 мг/г и 123,46 мг/г соответственно. Для очистки сточных вод от ионов Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) и Cr(VI) применяют самые разнообразные сельскохозяйственные отходы: скорлупу арахиса и грецкого ореха, шелуху зеленого миндаля, чайные листья, отходы производства оливкового масла, джутовое волокно, стебли подсолнечника, листья табака, а также опилки клена, дуба, ели. Данные материалы являются доступными и имеют низкую стоимость [12]. Однако такие сорбенты обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью, что обусловлено низким содержанием в их составе активных центров, способных интенсифицировать переход загрязнений в структуру материала. Поэтому актуальным вопросом является модификация сорбентов на основе вторичного целлюлозосодержащего сырья. Основными методами активации целлюлозосодержащих сорбентов являются механические, физические, химические и физико-химические. [13, 14]. Перспективным направлением обработки сорбентов является применение методов нано- и биотехнологии.

Из физических методов модификации наиболее распространены воздействие высоких температур (коксование), обработка перегретым водяным паром, замораживание, плазменная активация и воздействие инфракрасного излучения [15]. Для химической модификации целлюлозосодержащих сорбентов применяют самые разнообразные реагенты: растворы щелочей, минеральные и органические кислоты, органические соединения, активные красители, одним из перспективных направлений модифицирования целлюлозы является синтез привитых сополимеров [10, 12-14].

Таким образом, модифицированные различными способами побочные продукты агропромышленного комплекса по сорбционной способности к ионам металлов практически не уступают промышленным сорбентам (иониты, активированные угли, цеолиты и другие). Широкий спектр методов модифицирования растительного сырья позволяет получать эффективные сорбенты, экологически чистые, биоразлагаемые и биологически инертные по отношению к очищаемым средам.

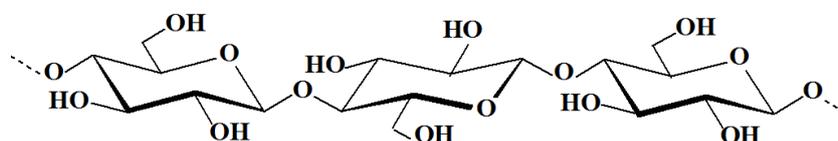
Целью данной работы является исследование процесса сорбции ионов тяжелых металлов химически модифицированной древесной целлюлозой из водных растворов.



Основная часть

Объекты исследования и используемые реактивы. При выполнении экспериментальной части работы в качестве сорбента использовали древесную целлюлозу, которую обрабатывали щелочью с целью очистки от примесей и повышения сорбционной способности. Для обработки использовали 0,05 % раствор NaOH, время выдержки составляет 30 минут при модуле раствор/сорбент 20. Затем целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали до постоянного веса.

Целлюлоза – самый распространенный природный полимер, главная составная часть клеточных стенок растений, обуславливающая механическую прочность и эластичность растительных тканей. Макромолекулы целлюлозы построены из элементарных звеньев D-глюкозы (в пиранозной форме), соединенных 1,4-β-гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи.



В работе были использованы в качестве источников ионов металлов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; для создания необходимого уровня pH среды применяли HCl, NaOH, все реактивы квалификации «х.ч.». Для модифицирования древесной целлюлозы использовали следующие реагенты: янтарную (этан-1,2-дикарбоновая) – $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, адипиновую (бутан-1,4-дикарбоновая) – $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ и лимонную (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ кислоты, а также поливинилпирролидон (ТУ 9365-002-46270704-2001).

Элементный состав исследуемых биополимерных сорбентов определяли с помощью анализатора Flash EA 1112.

Кинетика и изотермы сорбции. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора [16]. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора хлорида металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 293 К. Начальная концентрация (C_0) ионов металлов составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов (C_t) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «210VGP».

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора хлорида металла с начальными концентрациями (C_0) $1,5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 293 К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов металла (C) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «210VGP».

Сорбционную емкость (A) сорбентов рассчитывали по формуле



$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V. \quad (1)$$

Степень извлечения α (%) определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100. \quad (2)$$

При достижении сорбционного равновесия растворы отфильтровывали и определяли в фильтрате остаточную концентрацию ионов металлов на приборе «210VGP».

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух параллельных опытов [17]. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

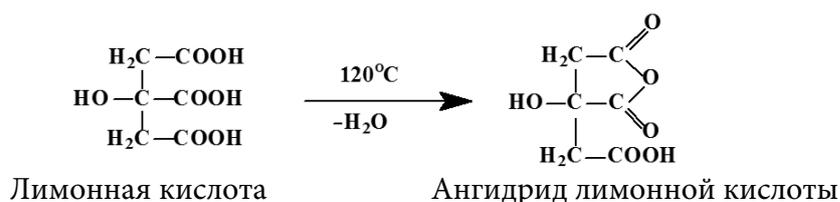
Влияние pH на сорбцию ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II). При исследовании влияния pH раствора на сорбцию ионов тяжелых металлов серию пробирок с одинаковыми навесками сорбентов по 0,1 г заливали 10 мл водного раствора со значениями pH 1–7. Необходимое значение кислотности среды создавали, используя соляную кислоту. Для каждого опыта использовали свежеприготовленные растворы хлоридов меди, кобальта и никеля. Величину pH контролировали по pH-метру мультитест ИПЛ-311 до начала сорбции и после достижения равновесия. При достижении сорбционного равновесия растворы отфильтровывали и определяли в фильтрате остаточную концентрацию ионов металлов.

ИК-спектры нативной и модифицированной древесной целлюлозы регистрировали при помощи ИК-спектрометра с преобразованием Фурье Avatar 360 FT-IR ESP в интервале 400–4000 см⁻¹. Образцы для анализа готовили путем механического измельчения древесной целлюлозы с последующим тщательным растиранием сорбента в агатовой ступке со спектрально чистым KBr.

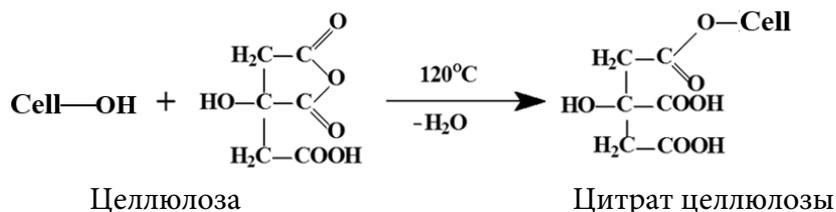
Обсуждение результатов

Модифицирование карбоновыми многоосновными кислотами. С целью улучшения сорбционных свойств древесной целлюлозы проводили ее модифицирование растворами адипиновой, лимонной и янтарной кислот в отдельности (концентрация 0,5 моль/л), модуль раствор/сорбент составлял 20:1. Вначале целлюлозу выдерживали в растворе кислоты в течение 10 мин при температуре 20 °С, затем помещали в термостат на 60 мин при температуре 120 °С, поскольку при более высокой температуре возможно протекание процессов декарбоксилирования кислот [18]. Затем сорбенты промывали дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и высушивали до постоянного веса. В результате протекания реакции этерификации образуются сложные эфиры целлюлозы и карбоновых кислот.

При модифицировании древесной целлюлозы лимонной кислотой на первой стадии происходит образование ангидрида лимонной кислоты согласно уравнению



Затем ангидрид реагирует с гидроксильными группами целлюлозы с образованием сложного эфира:



В результате обработки древесной целлюлозы лимонной кислотой увеличивается содержание карбоксильных групп в структуре древесной целлюлозы, что подтверждается равновесно-кинетическими характеристиками сорбента (рис. 1, 2), а также данными ИК-спектров (рис. 3, 4).

В табл. 1 представлены результаты экспериментов по сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ из водного раствора для сорбентов, модифицированных поликарбоновыми кислотами, в сравнении с нативной древесной целлюлозой.

Таблица 1. Влияние модифицирования карбоновыми кислотами на сорбционные свойства древесной целлюлозы по отношению к ионам $\text{Cu}(\text{II})$

Модифицирующий агент	α , %
-	70
Адипиновая кислота	91
Янтарная кислота	93
Лимонная кислота	98

Из полученных данных следует, что наиболее эффективным является сорбент, обработанный лимонной кислотой. В этом случае, вероятно, достигается более высокое содержание сорбционно-активных карбоксильных групп в структуре сорбента по сравнению с сорбентами, модифицированными адипиновой и янтарной кислотами. Лимонная кислота содержит три карбоксильные группы, в то время как адипиновая и янтарная только две. Поэтому дальнейшие исследования по сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ проводились для древесной целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой.

Модифицирование азотсодержащим полимером поливинилпирролидоном (ПВП). В данном способе наиболее вероятным является протекание реакций нуклеофильного замещения (ацилирования, этерификации и др.), механизм которых подробно описан в литературе [18]. Достаточно большая энергия активации реакций данного типа требует для их проведения высоких температур (более 180°C), что подтверждается результатами элементного анализа, характеризующими зависимость содержания азота в сорбенте после сорбции от температуры обработки (табл. 2).

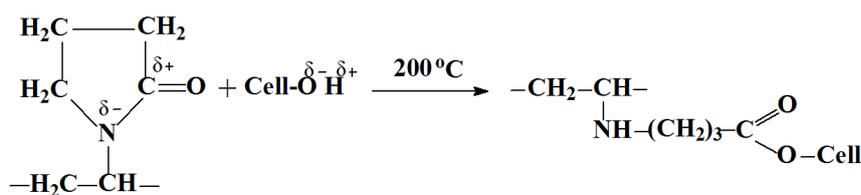


Таблица 2. Элементный анализ древесной целлюлозы, обработанной поливинилпирролидоном

Температура обработки, °С	Содержание азота в сорбенте, %
100	2,28
125	2,48
150	2,56
180	2,82
200	3,05

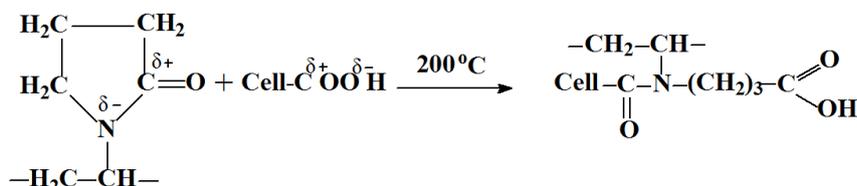
Согласно данным, приведенным в табл. 2, с увеличением температуры обработки возрастает содержание азота в сорбенте. Таким образом, было установлено, что оптимальная температура химического модифицирования составляет 200 °С.

При высокотемпературном закреплении азотсодержащего полимера на сорбенте амидный фрагмент ПВП $\rightarrow \text{N} - \text{CO} - \text{CH}_2 -$, карбоксильные и гидроксильные группы целлюлозы принимают участие в процессе раскрытия амидного цикла ПВП, что способствует при нагревании его закреплению (иммобилизации) ковалентной связью на целлюлозном сорбенте. Гидроксильные группы целлюлозы могут реагировать с ПВП следующим образом:



Поливинилпирролидон

Карбоксильные группы вступают в реакцию с ПВП согласно уравнению



Поливинилпирролидон

Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} из водных растворов хлоридов металлов.

Скорость достижения равновесия является важной характеристикой сорбентов. Для определения кинетических характеристик исходного сорбента и сорбента, модифицированного лимонной кислотой, были получены кинетические кривые сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ из водных растворов хлоридов металлов.

Кинетические исследования показали, что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе при использовании модифицированного сорбента заметно сокращается по сравнению с исходным образцом. Для необработанной целлюлозы время извлечения ионов тяжелых металлов составило 8 мин, а для модифицированной целлюлозы – 5 мин (см. рис. 1). Кроме того, следует отметить, что по сравнению с исходной целлюлозой степень извлечения ионов металлов заметно возросла.

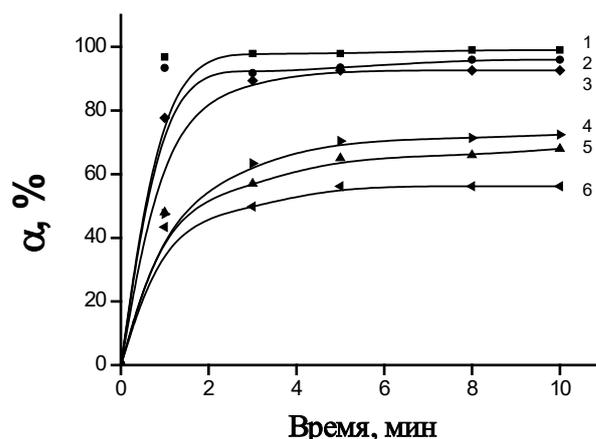


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} (1, 3), Co^{2+} (2, 5) и Ni^{2+} (3, 6) немодифицированной древесной целлюлозой (4-6) и целлюлозой, обработанной лимонной кислотой (1-3)

Согласно полученным данным, степень извлечения ионов тяжелых металлов древесной целлюлозой, модифицированной лимонной кислотой, возрастает в среднем на 30–40%. При этом для исследуемых сорбентов эффективность сорбции ионов тяжелых металлов уменьшается в следующем порядке: $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$.

Изотермы сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} нативной древесной целлюлозой. Для определения предельной сорбционной емкости древесной целлюлозы были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) из водных растворов хлоридов при 293 К (см. рис. 2).

При описании экспериментальных изотерм для ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами наиболее часто в литературе используют модель сорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C}{(1 + K \cdot C)}, \quad (3)$$

где A_{∞} – предельная или максимальная сорбционная емкость сорбента по данному металлу, моль/кг; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

Линеаризация изотерм сорбции

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (4)$$

позволила графически определить коэффициенты в уравнении Ленгмюра (табл. 3).

Для описания сорбционного равновесия к гетерофазной системе «водный раствор соли металла – целлюлозный сорбент» можно также применить модель теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), согласно которой фиксация растворенного вещества происходит не только на внутренней поверхности пор, но и в объеме внутривещного пространства. ТОЗМ устанавливает зависимость между степенью заполнения объема адсорбционного пространства и дифференциальной молярной работой адсорбции. Уравнение ТОЗМ для адсорбции из растворов в его наиболее общей форме имеет вид



$$\ln A = \ln A_{\infty} - (RT/E)^n (\ln C_s / C)^n, \quad (5)$$

где E – характеристическая энергия адсорбции, C_s – растворимость сорбата, C и A – равновесные концентрации распределяемого вещества в объемной и адсорбционной фазах соответственно, A_{∞} – предельная концентрация сорбата в адсорбционной фазе, n – целое число, преимущественно 1, 2, 3.

Экспериментальные изотермы были обработаны в рамках двух моделей сорбции: поверхностной (Ленгмюр) и объемной (ТОЗМ). На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} нативной древесной целлюлозой из водных растворов хлоридов металлов.

Как свидетельствуют литературные данные, предельная сорбция (A_{∞}) на немодифицированных целлюлозных сорбентах не превышает 1 моль/кг [19]. Это согласуется с данными, полученными в результате обработки изотерм с привлечением модели адсорбции Ленгмюра (см. табл. 3). Модель ТОЗМ при обработке этих изотерм дает завышенные величины предельной сорбции. Это, вероятно, объясняет факт преимущественного использования модели Ленгмюра для описания сорбции ионов тяжелых металлов набухающими биосорбентами из водных сред.

Результаты обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов древесной целлюлозой по моделям Ленгмюра и ТОЗМ представлены в таблицах 3 и 4. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, коэффициент корреляции составляет 0,98-0,99. В случае применения для обработки изотерм модели ТОЗМ значения A_{∞} в несколько раз превышают экспериментальные значения A_{∞} , при этом коэффициент корреляции более низкий (0,94-0,97).

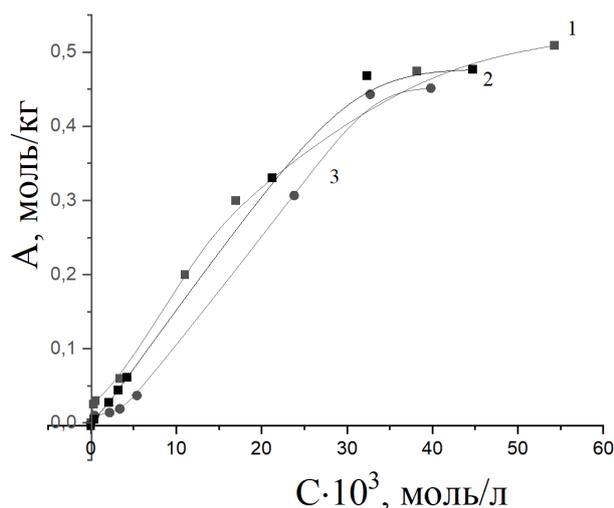


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) нативной древесной целлюлозой из водных растворов хлоридов металлов

Таблица 3. Параметры обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов по модели Ленгмюра

Катион металла	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	Коэффициент корреляции	A_{∞} , моль/кг
Cu(II)	0,0010	1,42	0,99	0,70
Co(II)	0,0015	1,83	0,98	0,55
Ni(II)	0,045	1,96	0,99	0,51

Таблица 4. Параметры обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов по модели ТОЗМ

Катион металла	$\ln A_{\infty}$	RT/E	Коэффициент корреляции	A_{∞} , моль/кг
Cu(II)	$1,25 \pm 0,27$	$-0,31 \pm 0,04$	0,94	3,49
Co(II)	$1,11 \pm 0,18$	$-0,32 \pm 0,02$	0,97	3,03
Ni(II)	$1,30 \pm 0,31$	$-0,33 \pm 0,04$	0,95	3,67



Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} древесной целлюлозой, модифицированной лимонной кислотой. Для определения предельной сорбционной емкости древесной целлюлозы, обработанной лимонной кислотой, были получены изотермы сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ из водных растворов хлоридов этих металлов при 293 К (см. рис. 3).

Согласно полученным данным, сорбционные свойства модифицированной древесной целлюлозы по отношению к ионам тяжелых металлов возрастают примерно в полтора раза по сравнению с исходным образцом. При этом для исследуемых сорбентов эффективность сорбции ионов тяжелых металлов уменьшается в следующем ряду: $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II})$.

ИК-спектры. ИК-спектры исходной древесной целлюлозы, а также древесной целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой и ПВП, представлены на рис. 4–6.

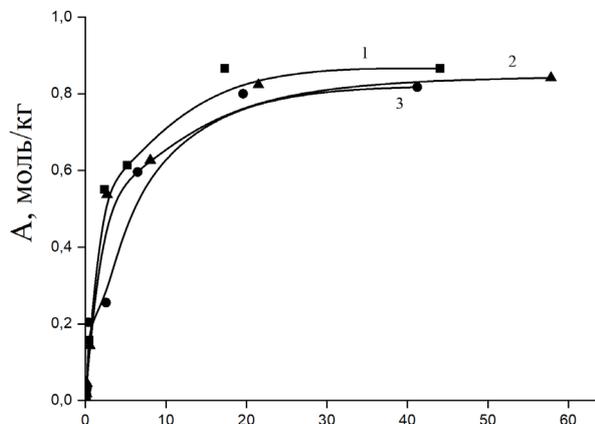


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) древесной целлюлозой, обработанной лимонной кислотой

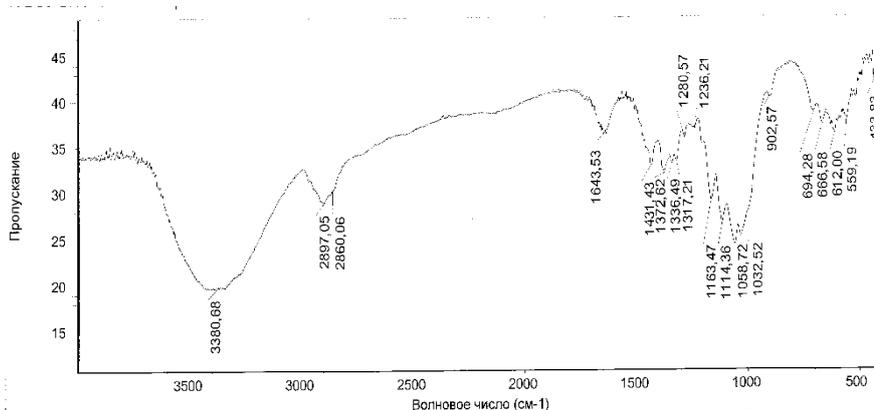


Рис. 4. ИК-спектр нативной древесной целлюлозы

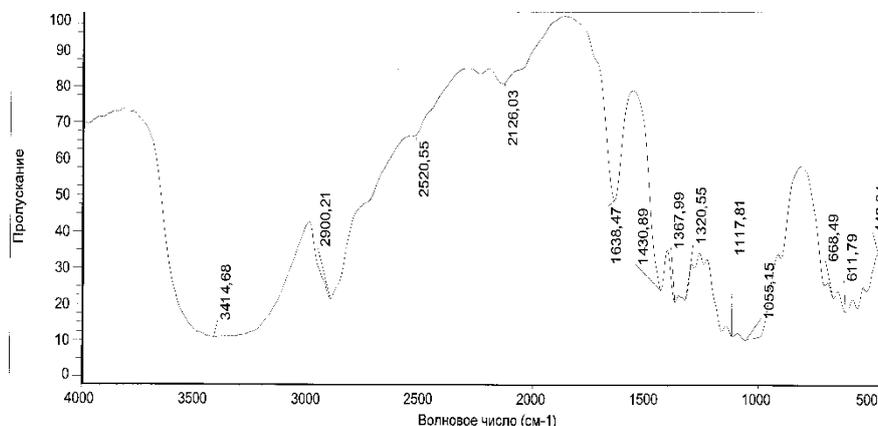


Рис. 5. ИК-спектр древесной целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой

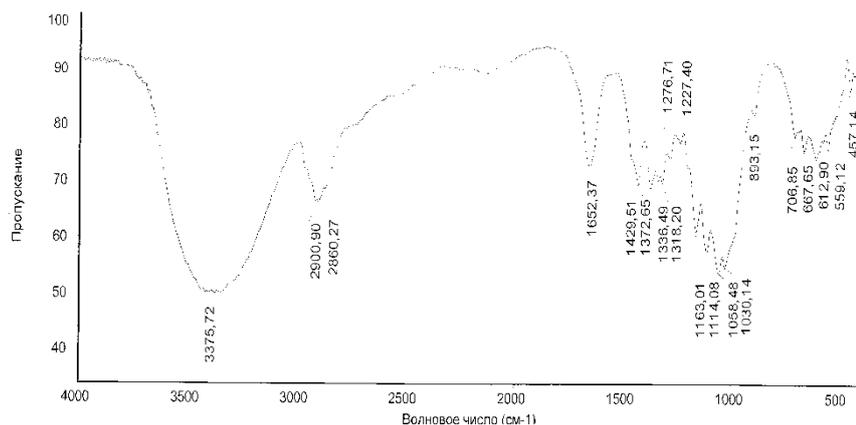


Рис. 6. ИК-спектр древесной целлюлозы, модифицированной ПВП

ИК-спектр исходного сорбента имеет характеристический набор полос поглощения, обусловленных колебаниями связей C=O, C–C, C–O–C, C–N и O–N в структуре целлюлозы (см. рис. 4). На ИК-спектре целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой, наблюдаются существенные изменения в области 1650–1600 см⁻¹ и 1430–1300 см⁻¹, где проявляются соответственно валентные асимметричные и симметричные колебания связи C=O в карбоксильных группах. Отмечается резкое возрастание интенсивности пика при 1638 см⁻¹ и его смещение относительно полосы в спектре исходного сорбента, а также увеличение интенсивности пика при 1430 см⁻¹, что свидетельствует о появлении в целлюлозе, модифицированной лимонной кислотой, дополнительных карбоксильных групп.

Изменения в ИК-спектрах древесной целлюлозы в результате модифицирования поливинилпирролидоном наблюдаются в области 1650–1450 см⁻¹, где проявляются деформационные колебания связи N–H, и в области 1300–1000 см⁻¹, где проявляются валентные колебания связи C–N. Поэтому можно утверждать, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера.

Влияние pH на сорбцию ионов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ древесной целлюлозой. Существенное влияние на величину равновесной обменной емкости оказывает кислотность среды. Поэтому было изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов тяжелых металлов из водных растворов CuCl₂, CoCl₂ и NiCl₂ древесной целлюлозой.

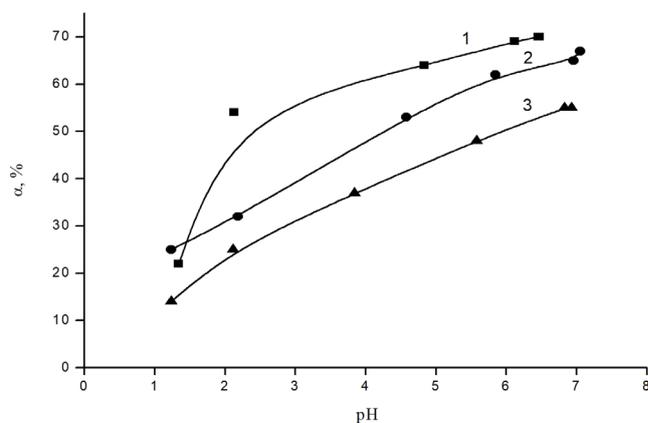


Рис. 7. Влияние pH водного раствора на сорбцию ионов Cu²⁺(1), Co²⁺(2) и Ni²⁺(3) древесной целлюлозой

Из рис. 7 видно, что степень извлечения ионов Cu²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ древесной целлюлозой возрастает в интервале pH 1–7 водного раствора и достигает максимума при значениях pH 6,0–6,5. Ограничение интервала pH 6,5 связано с началом выпадения в осадок гидроксидов тяжелых металлов. В интервале pH 1–2 низкая сорбция ионов тяжелых металлов объясняется тем, что происходит конкуренция за сорбционные центры древесной целлюлозы между ионами металлов и ионами водорода H⁺. В области pH 2,0–5,5 при снижении кислотности среды возрастает



количество свободных сорбционных центров на сорбенте, что приводит к существенному росту сорбции ионов металлов. При рН 5,5–6,5 с увеличением значения рН равновесного раствора рост степени извлечения (α) замедляется.

Было обнаружено, что рН раствора при сорбции ионов тяжелых металлов возрастает. Наибольшее изменение наблюдается в интервале рН от 3 до 5. В данном интервале рН увеличивается в процессе сорбции на 1–1,7 единиц по сравнению с рН исходного раствора, независимо от природы металлов. Таким образом, причиной изменения кислотности равновесного раствора в исследуемых системах является конкуренция ионов металлов и ионов водорода за сорбционные центры сорбента и сорбция ионов водорода в кислой области рН. Максимальное извлечение катионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) полисахаридным сорбентом наблюдается при рН исходных растворов, близких к нейтральным.

Выводы и рекомендации

Проведено модифицирование древесной целлюлозы карбоновыми многоосновными кислотами и ПВП. Исследованы сорбционные свойства немодифицированной и модифицированной древесной целлюлозы по отношению к ионам тяжелых металлов.

Кинетические исследования показали, что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор хлорида металла – сорбент» сокращается с 8 мин для нативной целлюлозы до 5 мин для сорбента, модифицированного лимонной кислотой. Степень извлечения ионов тяжелых металлов для исследуемого сорбента увеличивается в среднем на 30–40% по сравнению с нативной целлюлозой.

Экспериментально полученные изотермы сорбции ионов тяжелых металлов обработаны в рамках моделей сорбции Ленгмюра и ТОЗМ. Показано, что модель Ленгмюра более корректно описывает процесс сорбции ионов тяжелых металлов древесной целлюлозой. Величина предельной сорбции сорбента, модифицированного лимонной кислотой, увеличивается примерно в 1,5 раза по сравнению с исходным сорбентом.

Определено влияние рН раствора на сорбцию ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} из водных растворов их хлоридов в области рН 1–7. Максимальное извлечение катионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) древесной целлюлозой наблюдается при рН равновесных растворов, близких к нейтральным.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают, что при различных способах модификации протекает химическое взаимодействие модифицирующих агентов с древесной целлюлозой, что приводит либо к увеличению (как в случае модифицирования лимонной кислотой), либо к появлению новых (в случае обработки ПВП) сорбционно-активных групп в структуре сорбентов.

На основании полученных результатов можно рекомендовать использовать модифицированную древесную целлюлозу для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010.



Список источников

1. Zhou Q., Yang N., Li Y., Ren B., Ding X., Bian H., Yao X. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017 // *Glob. Ecol. Conserv.* 2020. Vol. 22. P. e00925. DOI: 10.1016/j.gecco.2020.e00925.
2. Naushad Mu., Lichtfouse E. (Eds.). *Green Materials for Wastewater Treatment*. Springer International Publishing, 2020. 366 p.
3. Huang Y., Chen Q., Deng M., Japenga J., Li T., Yang X., He Z. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China // *Journal of Environmental Management*. 2017. No. 207. P. 159–168. DOI: 10.1016/j.jexplo.2019.106403.
4. Beni A.A., Esmaili A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents // *Environmental Technology & Innovation*. 2019. No. 17. P. 100503. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100503.
5. Sankaran R., Show P.L., Ooi C.W., Ling T.C., Shu-Jen C., Che S.Y., Chang Y.K. Feasibility assessment of removal of heavy metals and soluble microbial products from aqueous solutions using eggshell wastes // *Clean Technol. Environ. Policy*. 2020. V. 22. P. 773–786. DOI: 10.1007/s10098-019-01792-z.
6. Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. No. 202. P. 165–175. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021.
7. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment // *Environmental Chemistry Letters*. 2019. V. 17. P. 145–155. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9i.
8. Katheresan V., Kansedo J., Lau S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A. Review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6, no. 4. P. 4676–4697. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
9. Shamsollahi Z., Partovinia A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: a critical review // *Journal of Environmental Management*. 2019. No. 246. P. 314–323. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.145.
10. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. No. 42. P. 102148. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102148.
11. Ezeonuegbu B.A., Machido D.A., Whong C.M.Z., Japhet W.S., Alexiou A., Elazab S.T., Qusty N., Yaro C.A., Batiha G.El-S. Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies // *Biotechnology Reports*. 2021. Vol. 30. P. e00614. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00614.
12. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе биосорбент - водный раствор // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, № 3. С. 243–271. DOI: 10.7868/S0044185616030219.
13. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И. Закономерности распределения ионов меди (II) и никеля (II) в гетерофазной системе водный раствор – модифицированное льняное волокно // *Российский химический журнал*. 2015. Т. 59, № 4. С. 76–84. DOI: 10.6060/rcj.
14. Лосев Н.В., Никифорова Т.Е., Макарова Л.И., Липатова И.М. Влияние механической активации на структуру и сорбционную способность хитина // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53, № 5. С. 480–485. DOI: 10.1134
15. Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е. Исследование реакционной способности поверхности углеродсодержащего силикатного сорбента растительного происхождения // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64, № 11. С. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.
16. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
17. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
18. Петров И.Н. Органическая химия. М.: Наука, 1996. 650 с.
19. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 712 с.

Поступила в редакцию 06.12.2021

Одобрена после рецензирования 06.12.2021

Принята к опубликованию 21.03.2022