

ЛЮБИМОВА Е. О., НАЧКИНА Л. В., ЧЕРНЯЕВА О. Ю., ЮРОВА В. Ю.

СОРБЦИЯ ФТОРИД-ИОНОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И КОМПОЗИТАМИ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Аннотация. Определены сорбционные характеристики бумажной и микрокристаллической целлюлозы по отношению к фторид-ионам в водных растворах. Построены изотермы адсорбции фторид-ионов целлюлозой. Охарактеризован механизм сорбции фторид-ионов.

Ключевые слова: сорбция, целлюлоза, сшивание целлюлозы, сорбционные характеристики, фторид-ион, механизм сорбции, набухание, водородные связи, потенциометрический метод анализа, рентгенофазовый метод анализа, ИК-спектроскопический метод анализа, рентгено-флуорисцентный метод анализа.

LYBIMOVA E. O., NACHKINA L. V., CHERNYAEVA O. YU., YUROVA V. YU.

SORPTION OF FLUORIDE IONS BY CELLULOSE AND ITS COMPOSITES

Abstract. The sorption characteristics of microcrystalline cellulose with respect to fluoride ions in aqueous solutions have been determined. The adsorption isotherms of fluoride ions with cellulose are made. The sorption mechanism of fluoride ions is described.

Keywords: sorption, cellulose, crosslinking of cellulose, sorption characteristics, fluoride ion, mechanism of sorption, swelling, hydrogen bonds, potentiometric analysis, X-ray diffraction analysis, IR-spectroscopic analysis, X-ray fluorescence analysis.

Целлюлоза является одним из самых распространенных природных биополимеров, имеющих постоянно возобновляемую сырьевую базу. Она находит широкое применение в производстве бумаги, волокон, мембран, сорбентов, а также в медицине, фармацевтике. Природные целлюлозные материалы эффективно извлекают различные ионы из водных растворов электролитов, проявляют селективность, легко регенерируются и сохраняют работоспособность в водно-органических средах [1]. Особенно токсичными являются водные растворы фторид-ионов, выбрасываемые сточными водами многих химических предприятий.

Существует широкий спектр методов, позволяющих извлекать из воды нежелательные примеси. Одним из эффективных методов очистки и доочистки производственных вод от этих ионов является сорбционный метод, позволяющий производить доочистку до низких концентраций загрязнителя и повторно использовать очищенную воду в замкнутых системах водооборота предприятий.

Перспективными сорбционными материалами для таких анионов являются различные образцы целлюлозы. Целлюлоза – это полимер, нерастворимый в водных средах, и имеющий

особое строение, позволяющее удерживать, как катионы различных металлов, так и анионы. Одним из основных способов получения данного сорбента является бактериальный способ. Бактерия рода *Gluconacetobactor sucrofermentans* в питательной среде производит данный сорбент в огромных количествах. Также целлюлозу получают из древесины, стеблей некоторых растений и т.д. Поэтому основная ценность использования данного сорбента – это дешевизна и доступность.

Сорбционные процессы изучались в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100. Содержание F^- -ионов в модельном растворе для сорбции составляло 200 мг/л. Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре EMPYREAN PANalytical с медным излучением (длина волны 1,5418 Å). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных. ИК-спектры регистрировали на приборе «ИнфАЛЮМ ФТ-02» в интервале волновых чисел 400 – 4000 $см^{-1}$. Определение фторид-ионов в образцах целлюлозы проводилось на рентгенофлуоресцентном анализаторе «ПРИМ-1 РМ». Кислотность растворов контролировалась с помощью рН-метра HANNA HI 2211 pH/ORP Meter. Концентрацию ионов фтора определяли потенциометрически с помощью рН-метра HANNA HI 2211 pH/ORP Meter, настроенного в режиме вольтметра.

Концентрацию фторид-ионов в растворе до и после сорбции определяли потенциометрическим методом с ионоселективным электродом по ГОСТ 27384. Этот документ устанавливает потенциометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации фторидов в поверхностных и очищенных сточных водах в диапазоне 0,3 – 200 мг/л [2].

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного или вспомогательного электродов. Результаты измерения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерений потенциала в градуировочных растворах

pF	1	2	3	4	5
E, мВ	-519	-460	-403	-345	-300

По результатам измерений построили градуировочный график зависимости E (разность потенциалов), мВ от pF, который изображен на рисунке 1.

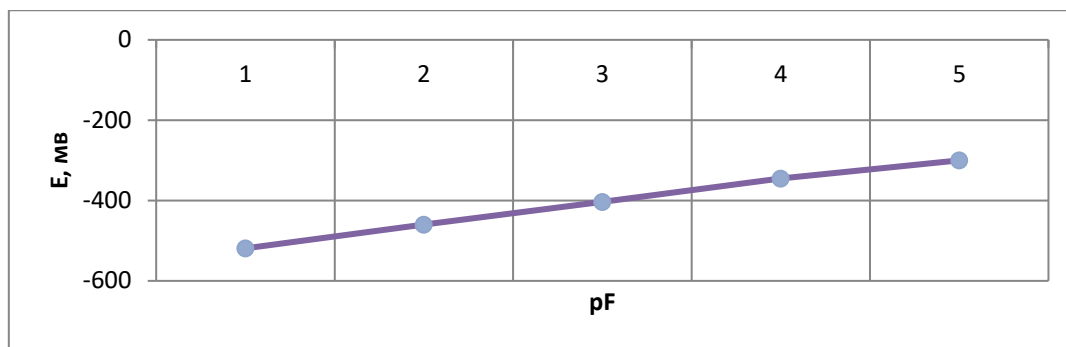


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации фторид-ионов.

В данной работе были исследованы три вида целлюлозы: бумажная, бактериальная, микрокристаллическая.

Бумажная целлюлоза представляет собой белое волокнистое пористое, нерастворимое в воде вещество. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что бумажная целлюлоза имеет сильно разупорядоченную структуру, в которой присутствуют следы кристаллической примеси. По строению она схожа с $1 - \beta$ целлюлозой, имеющей моноклинную решетку.

По внешнему виду микрокристаллическая целлюлоза представляет собой белое порошкообразное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Дифракционная картина для образца микрокристаллической целлюлозы показывает, что сорбент имеет аморфную и кристаллическую фазы. В строении целлюлозы имеется смесь $1 - \alpha$ целлюлозы с триклинной решеткой и $1 - \beta$ целлюлозы с моноклинной решеткой.

Бактериальная целлюлоза представляет собой тонкую полупрозрачную пленку светло-коричневого цвета, нерастворимую в воде. Для работы ее измельчали в кофемолке. Измельченная бактериальная целлюлоза по виду похожа на маленькие хлопья светло-коричневого цвета. Как следует из дифрактограммы, для бактериальной целлюлозы характерна сильно разупорядоченная структура. По строению бактериальная целлюлоза соответствует $1 - \beta$ целлюлозе с моноклинной решеткой.

Изучение кинетики процесса сорбции дает возможность определить скорость достижения равновесия сорбента, значение максимально возможной сорбции для раствора определенного состава и механизм взаимодействия ионов с сорбентом при протекании процесса сорбции.

Исследование кинетических закономерностей процесса сорбции ионов фтора целлюлозой проводилось в диапазоне концентраций 150 – 200 мг/л, характерных для сточных вод предприятий.

Экспериментальные данные по продолжительности сорбции образцами бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы представлены на рисунке 2. Полученные результаты показывают, что сорбция ионов фтора образцом бумажной целлюлозы протекает интенсивнее, чем образцами бактериальной и микрокристаллической целлюлозы, у которой за 50 мин. достигается максимальная скорость адсорбции, далее наклон кинетической кривой постепенно выходит на плато, и система достигает адсорбционного равновесия после 60 мин. перемешивания раствора. Большая скорость сорбции в начальный момент времени указывает на высокое сродство поверхности сорбента к адсорбату. С образцами микрокристаллической и бактериальной целлюлозы сорбция в нейтральной среде не происходит. Сорбционная обменная емкость бумажной целлюлозы составляет $8,52 \pm 0,01$ мг/г сорбента, микрокристаллической целлюлозы – $0,22 \pm 0,01$ мг/г сорбента, бактериальной целлюлозы – $0,10 \pm 0,01$ мг/г сорбента, что соответствует $43,2 \pm 0,1\%$, $1,1 \pm 0,1\%$, $0,5 \pm 0,1\%$ извлечения фтора из раствора.

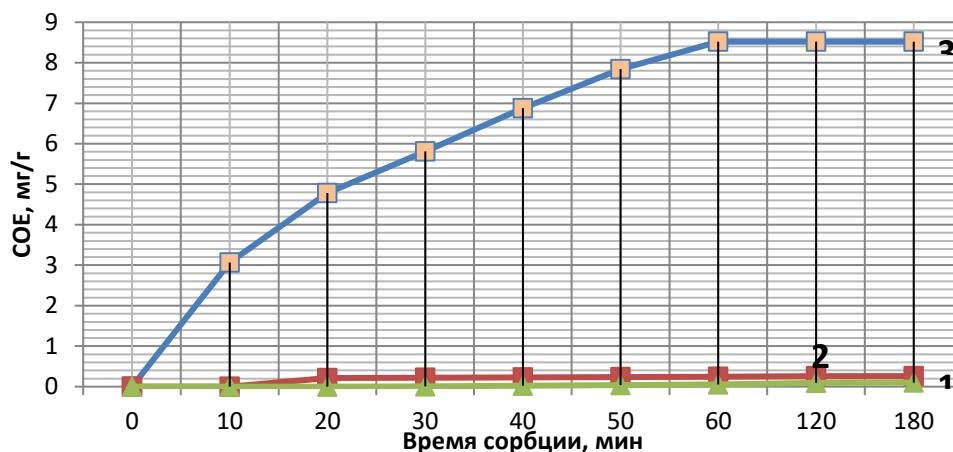


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции фторид-ионов исследуемыми образцами целлюлозы:
1 – бактериальная; 2 –микрокристаллическая; 3 – бумажная.

Из литературных данных известно, что адсорбция протекает во времени. Элементарный акт адсорбции происходит мгновенно, за исключением хемосорбции. Поэтому зависимость адсорбции от времени определяется, в основном, механизмом диффузии. Если адсорбция не мгновенна, то процесс сорбции идет по внешнедиффузионному механизму. Для пористых сорбентов имеет место и внутренняя диффузия, то есть процесс переноса сорбтива в поры сорбента. Как видно, механизм сорбции ионов имеет сложный, многостадийный характер и рассмотрение всех стадий процесса трудно осуществимо. Поэтому при изучении широко используются модели, основанные на принципах определения лимитирующей стадии процесса [3]. Проведя эксперименты и

проанализировав полученные результаты, мы составили таблицу 2, где представлены все кинетические параметры.

Таблица 2

**Кинетические параметры, определяющие диффузию ионов фтора
исследуемыми образцами целлюлозы**

Параметр	Бумажная целлюлоза	Микрокристаллическая целлюлоза	Бактериальная целлюлоза
A	0,68	0,32	0,22
$k_d, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	1,23	2,16	3,81
R^2	0,8494	0,8942	0,9542

Значение величины A для бумажной целлюлозы в 3,1 раза больше, чем для бактериальной целлюлозы. Разница параметра A показывает, что влияние внешней диффузии на сорбцию ионов фтора из водных растворов для бумажной целлюлозы больше, чем для бактериальной. Скорость внутренней диффузии возрастает с уменьшением толщины пленки. Константа скорости внутренней диффузии для бактериальной целлюлозы больше, чем для бумажной целлюлозы.

Кислотность раствора является одним из важнейших параметров, контролирующих поглощение ионов из водных растворов. Она определяет состояние и реакционную способность функциональных групп сорбента; состояние сорбируемых ионов в растворе.

Изучена зависимость степени сорбции ионов фтора от pH раствора (1–7 единиц), бумажной, бактериальной и микрокристаллической целлюлозой, которые представлены на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что с увеличением pH среды наблюдается снижение сорбции фторид-ионов всеми образцами, каждый из которых достигает максимума при $\text{pH} = 1$ и соответствует $58,5 \pm 0,1\%$ для бумажной целлюлозы, $39,7 \pm 0,1\%$ – для микрокристаллической целлюлозы и $33,8 \pm 0,1\%$ – для бактериальной целлюлозы, степени извлечения фтора из раствора. При дальнейшем увеличении pH среды (2–7) степень извлечения фторид-ионов снижается практически до нуля. Возможно, в сильнокислой среде при наличии H^+ -ионов происходит образование водородных связей между адсорбируемыми фторид-ионами и ионами водорода гидроксильных групп целлюлозы. При увеличении pH среды происходит постепенное накопление OH-групп, что затрудняет образование водородных связей. Дальнейшие исследования процессов сорбции проводились при оптимальном значении pH раствора равном 1. Для корректировки кислотности среды использовали соляную кислоту и гидроксид натрия.

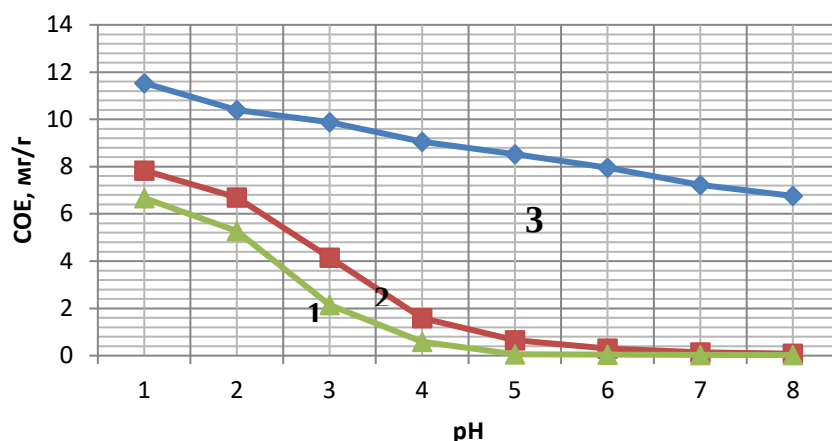


Рис. 3. Влияние pH раствора на сорбцию фторид-ионов исследуемыми образцами целлюлозы:

1 – бактериальная; 2 – микрокристаллическая; 3 – бумажная.

Важнейшей характеристикой сорбционной способности любых сорбентов являются изотермы сорбции. Они отражают функциональную зависимость содержания исследуемых ионов в фазе сорбента от равновесной концентрации данных ионов в растворе при постоянной температуре, которые позволяют рассчитывать степень извлечения ионов при изменении объема раствора и массы сорбента. По форме изотерм можно делать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия «сорбат – сорбент».

Полученные изотермы сорбции фторид-ионов образцами бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы (рис. 4), соответствуют изотермам модели Ленгмюра, относятся к классу С. Они имеют слегка вогнутую форму и характеризуются линейным начальным участком, что соответствует сохранению числа адсорбированных центров в широком диапазоне концентраций вплоть до максимально возможной адсорбции адсорбтива из раствора. При этом может реализовываться случай, когда по мере заполнения одних центров появляются новые и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбированного вещества. Условиями получения изотерм класса С являются: наличие у пористого сорбента гибких слоев или областей с различной степенью кристалличности; высокое сродство адсорбирующегося вещества к сорбенту; большая проникающая способность адсорбтива и геометрия молекулы адсорбтива, что характерно для целлюлозосодержащих соединений.

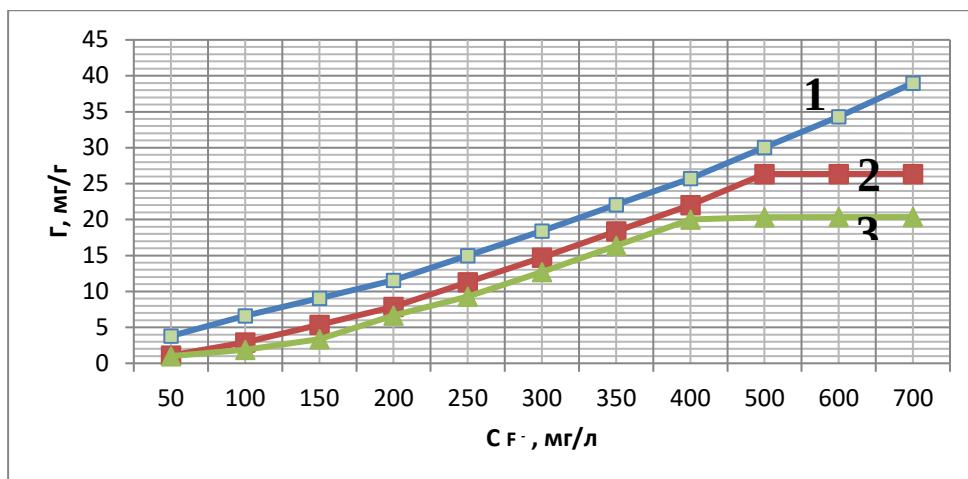


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов фтора образцами целлюлозы:

1 – бумажная; 2 – микрокристаллическая; 3 – бактериальная.

Основные сорбционные характеристики бумажной, микрокристаллической, бактериальной целлюлозы представлены в таблице 3.

Таблица 3

Основные сорбционные параметры для бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы

Параметр	Бумажная целлюлоза	Микрокристаллическая целлюлоза	Бактериальная целлюлоза
$\Gamma_{\text{max}}, \text{мг/г}$	90,91	62,5	43,48
$K_{\text{равн}}$	659,1	2075,63	1123,1
$S_0, \text{м}^2$	$1,83 \cdot 10^{-26}$	$2,66 \cdot 10^{-26}$	$3,82 \cdot 10^{-26}$
$m_0, \text{моль/г}$	1,73	1,19	0,83
$V_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	1	1	1
$\Delta G_{\text{адс}}^0, \text{кДж}$	-15,97	-18,80	-17,29

Из полученных данных следует, что наилучшей сорбционной способностью обладает бумажная целлюлоза, имеющая наибольшую величину адсорбции. Высокая величина константы Ленгмюра микрокристаллической целлюлозы указывает на высокую скорость адсорбции в начальный момент времени. Наибольшую площадь при сорбции фторид-иона имеет бактериальная целлюлоза. На единице поверхности бумажной целлюлозы сосредоточено большее количество ионов фтора, чем на остальных видах целлюлозы. Значение удельной поверхности у всех трех видов целлюлозы практически одинаково и составляет $1 \text{ м}^2/\text{г}$, что указывает на плохо развитую систему пор и каналов целлюлозы.

Отрицательное значение величины стандартной энергии Гиббса адсорбции характеризует возможный и самопроизвольный процесс сорбции ионов фтора образцами целлюлозы.

Дифрактограммы бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы до и после сорбции идентичны и характеризуются аморфными фазами.

Данные ИК-спектроскопии указанных образцов целлюлозы до и после сорбции ионов фтора особых различий не показали. Как видно, строение исходной бактериальной, микрокристаллической, бумажной целлюлозы согласуется с литературными данными [5].

Содержание фторид-ионов в образцах после сорбции определялось методом рентгенофазового анализа. В бумажной целлюлозе найдено 3% адсорбированных фторид-ионов, в бактериальной и микрокристаллической целлюлозе – по 1% адсорбированных фторид-ионов.

Таким образом, исследование сравнительной сорбционной способности исследуемых образцов целлюлозы по отношению к ионам фтора показало, что в изученных условиях бумажная целлюлоза поглощает до 390 мг/л, микрокристаллическая целлюлоза – до 263,5 мг/л, а бактериальная целлюлоза – до 203, 5 мг/л F⁻-ионов из водных растворов. Бумажная целлюлоза имеет большую разупорядочность и максимальную обменную емкость, поэтому характеризуются высокой эффективностью сорбции и лучшей кинетикой по сравнению с микрокристаллической и бактериальной целлюлозой. Отличия в сорбционной способности к ионам фтора обусловлены также различным соотношением аморфных и кристаллических участков в трех типах целлюлозы. Аморфные участки более склонны к набуханию, чем кристаллические. Для всех трех типов сорбентов характерна физическая адсорбция, т. е. адсорбция за счет набухания полимерного целлюлозного материала и образования водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
2. Nikiforova T. E., Kozlov V. A. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces // Pleiades Publishing. – 2016. – Vol. 52, No. 3. – pp. 399–424.
3. Котенева И. В., Сидоров В. И., Котлярова И. А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 21–24.
4. Мальцева В. С., Сазонова А. В., Роик Б. О. Кинетика сорбции ионов меди (II) из водных растворов нетрадиционными материалами // Известия Юго-Западного гос. ун-та. Серия Физика и химия. – 2012. – № 2. – С. 163–166.