

УДК 66.081 : 546.56

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

**Чистякова М.Н., студент-магистрант,
тел. +79376727052, marinka.feb95@mail.ru
Научный руководитель – доц. Кострюков С.Г.
ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева», Саранск, Россия**

Ключевые слова: целлюлоза, окисление, сорбция, ионы цинка (II), карбоксильная группа, сорбционная ёмкость.

Работа посвящена получению сорбента на основе окисления бумажной целлюлозы и исследованию её сорбционных свойств по отношению к ионам Zn (II). Окисление проводили несколькими способами: первый способ – 5% раствор азотной кислоты, второй способ – раствор тетраоксида азота в хлористом метиле, третий способ – 3% раствор периодата натрия (первая стадия) и раствор N_2O_4 в CH_2Cl_2 (вторая стадия). Окисленные образцы целлюлозы по сорбционным свойствам значительно превосходят бумажную целлюлозу. Высокие сорбционные свойства обусловлены образованием новых сорбционных центров –COOH, благодаря которым достигается большая сорбционная емкость сорбента. ИК спектроскопия образцов исходной и модифицированных целлюлоз свидетельствуют об изменениях в структуре сорбционного материала, обусловленных окислением по атому С-6 и окислительному расщеплению по связи С-2 и С-3 с последующем окислением альдегидных групп до карбоксильных.

Введение. Проводимые в последние годы исследования свидетельствуют о большом интересе исследователей к использованию целлюлозосодержащих материалов в качестве сорбентов для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов техногенного и природного происхождения.

Перспективным является использование обычной бумажной целлюлозы для очистки водных и водно-органических сред, поскольку данный сорбент характеризуется доступностью и дешевизной, способностью к биологическому разложению, нетоксичностью, долговечностью, термической и механической стабильностью и т. д. [1]. Однако немодифицированные целлюлозосодержащие сорбенты имеют сравнительно невысокие равновесно-кинетические характеристики сорбции, поэтому при разработке новых сорбентов очень важен поиск способа обработки полисахаридных биосорбентов с целью улучшения их сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов. Эти свойства могут быть дополнительно улучшены с помощью различных методов модификации, среди которых прививка дополнительных функциональных групп считается наиболее перспективной [2].

Переработка отходов бумаги и картона в материалы, представляющая практический интерес, является важной проблемой в современном обществе.

Значительный рост объема переработки макулатуры в последние годы объясняется тем, что 1 т макулатуры заменяет 3-4 м³ древесины, а макулатурная масса почти в два раза дешевле древесной массы и целлюлозы [3], поэтому ее использование является выгодным как с экономической точки зрения, так и для сохранения природного экологического баланса. Суммарные ресурсы макулатуры в России составляют около 2 млн т, а объем использования – около 500 тыс. т.

Цель работы – получение эффективных сорбентов из доступного сырья, а именно бумажной целлюлозы путем её окисления и исследование её сорбционных свойств.

Материал и методика исследований. В качестве сырья использовали макулатуру двух марок: МС-8В/2 и МС-13В по классификации ГОСТ 10700-97, которые представляли собой отходы газетной бумаги с преимущественно черно-белой печатью и многоцветно окрашенного картона. Измельченные образцы макулатуры (~5×5 мм) выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, после чего в течение 30 мин проводили разволокнение массы при комнатной температуре с помощью блендера. Мацерацию полученной волокнистой суспензии проводили при обработке 5% водным раствором NaOH при постоянном перемешивании при 80-90 °С в течение 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Отбеливание проводили троекратно при обработке раствором H₂O₂, используя для первого раза 1 %, для второго раза – 3 % и для третьего раза – 6% раствор H₂O₂, при интенсивном перемешивании в течение 20 мин при 25 °С. После окончания отбеливания образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного удаления перекиси водорода и сушили на воздухе.

Химическое модифицирование осуществляли окислением биополимера в различных условиях.

Первый способ заключался в окислении целлюлозы с помощью разбавленного раствора азотной кислоты: 3 г целлюлозы замачивали в 200 мл 5% раствора азотной кислоты, реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 сут, затем продукт отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Второй способ: 3 г целлюлозы помещали в раствор N₂O₄ в сухом хлористом метиле на 3 суток. Тетраоксид диазота был получен в результате термического разложения 20 г нитрата свинца. Растворитель удаляли в вакууме, осадок сушили на воздухе.

Третий способ: 3 г целлюлозы помещали в 200 мл 3% раствора периодата натрия на 1 сут согласно методике [4]. Затем продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Далее полученную

2,3-диальдегидцеллюлозу далее дополнительно окисляли по второму способу.

Строение продуктов реакции, а именно образование карбоксильных групп однозначно подтверждается спектральными методами. Так в ИК спектрах, в отличие от спектра исходной целлюлозы, присутствуют полосы поглощения: $1690-1700\text{ см}^{-1}$ (C=O), $3550-3500\text{ см}^{-1}$ (O–H), 765 см^{-1} .

Результаты исследования. Изучение процесса сорбции ионов Zn^{2+} осуществляли в статических условиях из водного раствора сульфата цинка при перемешивании при комнатной температуре. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию колбочек помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата цинка. Начальная концентрация (C_0) ионов цинка составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов цинка (C_t) фотоэлектроколориметрическим методом по окраске раствора дитизоната цинка в CCl_4 при $\lambda=535\text{ нм}$ [5] на спектрофотометре КФК-3КМ после разбавления в 10 раз. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Сорбционную емкость (A_t) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A_p):

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V$$

Степень извлечения определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%$$

Важнейшими характеристиками сорбентов являются величина сорбционной емкости и время достижения сорбционного равновесия. С целью определения времени установления сорбционного равновесия в системах водный раствор сульфата цинка – сорбент были получены кинетические кривые сорбции. На рисунке представлены кинетические кривые сорбции ионов цинка для немодифицированной целлюлозы (**Ц**) и модифицированных образцов (**1, 2, 3**), полученных разными способами.

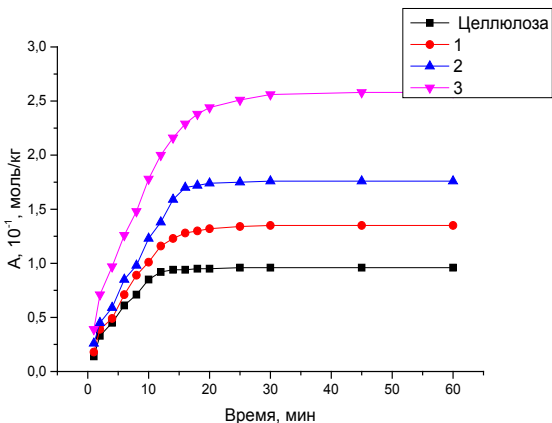


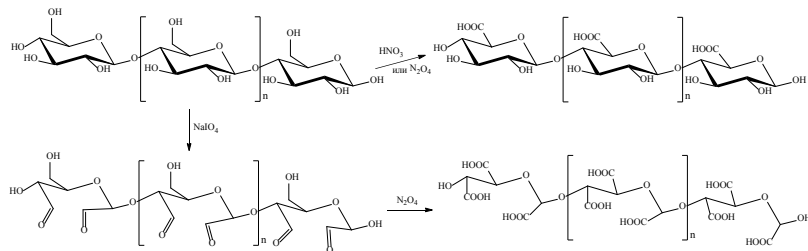
Рисунок - Кинетика сорбции ионов Zn^{2+} целлюлозой (Ц) и модифицированными сорбентами (1, 2, 3).

Как видно из рисунка, равновесие в распределении ионов цинка между раствором и сорбентом устанавливается очень быстро, примерно через 20 мин после начала сорбции. Величины сорбционной емкости немодифицированного и модифицированных сорбентов в условиях равновесия по отношению к ионам цинка составляют $9,8 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ (целлюлоза), $12,9 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ (образец 1), $17,8 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ (образец 2) и $25,1 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ (образец 3) соответственно, степень извлечения 32, 45, 61 и 92 % соответственно (таблица). Таким образом, наблюдается существенное (на 60%) увеличение степени извлечения ионов цинка модифицированным сорбентом (образец 3) по сравнению с немодифицированным.

Таблица -1 Сорбционные характеристики сорбентов

Сорбент	Время достижения равновесия, мин	α , %	A_p , моль·кг ⁻¹
Немодифицированная целлюлоза	10	32	$9,8 \cdot 10^{-2}$ моль·кг ⁻¹
Образец 1	15	45	$12,9 \cdot 10^{-2}$ моль·кг ⁻¹
Образец 2	20	61	$17,8 \cdot 10^{-2}$ моль·кг ⁻¹
Образец 3	25	92	$25,1 \cdot 10^{-2}$ моль·кг ⁻¹

Высокая сорбционная емкость образцов целлюлозы, подвергнутых окислению, объясняется образованием значительного числа карбоксильных групп. Процесс окисления целлюлозы в упрощенном виде представлен ниже.



Мы предполагаем, что в условиях эксперимента окисляются не все группы CH_2OH и не каждый глюкопиранозный цикл подвергается периодатному расщеплению, но даже частичное окисление приводит к значительному эффекту.

Заключение. В результате проведенных исследований на основе макулатурной массы разработан способ получения высокоэффективного сорбента на катионы цинка. Процесс получения включает предварительную обработку бумажной массы и последующее двух стадийное окисление. Полученный таким образом сорбент, демонстрирует высокую сорбционную емкость и степень извлечения по отношению к ионам цинка.

Библиографический список:

1. Farooq U., Kozinski J. A., Ain Khan M., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature // *Biore-source Technology*. – 2010. – Vol. 101, Iss. 14. – P. 5043-5053. doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030
2. Kumar R., Kr. Sharma R., Singh A. P. Cellulose based grafted biosorbents – Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 232. – P. 62-93. doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.050.
3. Вураско А.В., Агеев А.Я., Агеев М.А. Технология получения, обработки и переработки бумаги и картона: учеб. пособие. екатеринбург, 2011. – 272 с.
4. Дубасова Ю.А. Окисление целлюлозы метаперодатом натрия // *Материалы II Межвузовской научно-практической конференции «Актуальные вопросы естествознания»*. – 2017. – С. 60-62.
5. ПНД Ф 14.1:2:4.60-96. Количественный химический анализ вод методика из-

мерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизионом.

SORPTION OF ZINC IONS BY OXIDIZED CELLULOSE

Chistyakova M.N.

Key words: *cellulose, oxidation, sorption, zinc (II) ions, carboxyl group, sorption capacity.*

The work is devoted to obtaining a sorbent based on the oxidation of paper cellulose and the study of its sorption properties with respect to Zn (II) ions. The oxidation was carried out in several ways: the first method — 5% nitric acid solution, the second method — diazote tetraoxide solution in methylene chloride, the third method — 3% sodium periodate solution (first stage) and N_2O_4 solution in CH_2Cl_2 (second stage). Oxidized samples of cellulose are much better than paper pulp in their sorption properties. High sorption properties are due to the formation of new sorption centers $-COOH$, due to which a large sorption capacity of the sorbent is achieved. IR spectroscopy of the initial and modified cellulose samples indicate changes in the structure of the sorption material due to oxidation at the C-6 atom and oxidative cleavage at the C-2 and C-3 bond, followed by oxidation of the aldehyde groups to carboxyl.