

СЕРГЕЙ НАТАРЕЕВ, ТАТЬЯНА НИКИФОРОВА, ВЛАДИМИР КОЗЛОВ,
ЕЛЕНА СОЛОВЬЕВА, НИКИТА ЕФИМОВ¹

ИОНООБМЕННАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) БИОСОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

ION-EXCHANGE SORPTION OF COPPER IONS BY BIOSORBENT ON THE BASE OF CELLULOSE

Аннотация

Исследована сорбция ионов Cu^{2+} полисахаридным биосорбентом из водного раствора CuSO_4 . Определены равновесные характеристики процесса сорбции. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} в интервале температур $293 \div 363$ К свидетельствуют о экзотермическом характере процесса. Определены удельная поверхность сорбента и средний радиус пор. Экспериментальные данные по сорбции ионов меди (II) обработаны в рамках модели ТОЗМ. Установлено, что сорбция ионов металла происходит на анионных центрах сорбента по механизму ионного обмена.

Ключевые слова: ионный обмен, ионы меди, целлюлозосодержащий сорбент

Abstract

Sorption of Cu^{2+} ions by a polysaccharide biosorbent from water solution of CuSO_4 is investigated. Equilibrium characteristics of sorption process are defined. Isotherms of sorption of Cu^{2+} ions in the temperature range $293 \div 363$ K testify to exothermal character of the process. Experimental data on sorption of copper (II) ions are processed within the scope of theory of volume filling of micro pores. It is established, that sorption metal ions occurs on anionic sorbent centers on the mechanism of ionic exchange.

Keywords: ion-exchange, copper ions, cellulose containing sorbent

¹ Д.т.н., доцент Сергей Валентинович Натареев, к.х.н., доцент Татьяна Евгеньевна Никифорова, д.х.н., профессор Владимир Александрович Козлов, аспирант Елена Андреевна Соловьева, Никита Ефимов, Ивановский государственный химико-технологический университет.

1. Введение

В настоящее время особое внимание привлекают разнообразные продукты растительного происхождения, получаемые на основе возобновляемого сырья – древесины, льна, хлопка, а также отходы агропромышленного комплекса – целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и пищевой промышленности, характеризующиеся доступностью и низкой стоимостью [1, 2]. Как показывает анализ литературных данных [3, 4], в настоящее время не существует обобщающей модели процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях. В качестве возможных механизмов сорбции ионов металлов на целлюлозосодержащих материалах различные авторы рассматривают процессы ионного обмена на группах $-\text{COOH}$, комплексообразование за счет взаимодействия с группами $-\text{OH}$, а также комплексообразование с участием всех атомов кислорода элементарного звена целлюлозы [5]. При этом описание экспериментальных изотерм проводится с помощью моделей сорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, с позиции теории мембранного равновесия Доннана, закона действующих масс (уравнения Никольского) [5], а также теории объемного заполнения микропор [6] и другими [7].

Целью настоящей работы явилось установление закономерностей распределения ионов Cu(II) в гетерогенной системе водный раствор CuSO_4 – целлюлозосодержащий биосорбент.

2. Экспериментальная часть

В качестве сорбента использовали аморфную целлюлозу, полученную из сердцевины стеблей топинамбура. Выбор материала обусловлен его высокопористой структурой. Сорбент готовили следующим образом: стебли топинамбура [8] предварительно очищали от внешнего слоя (эпидермиса, пробки, коры, флэзмы), после чего белую губчатую сердцевину высушивали, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 300 мкм. Используемые образцы были воздушно сухими с влажностью 8%. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имел квалификацию «х.ч.». Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями (C_0) $1,5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ и выдерживали до достижения состояния равновесия при заданной температуре. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C_p) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн».

Для анализа межфазного равновесия разработаны метод избытка Гиббса [9] и метод полного содержания [10]. Первый из них позволяет провести строгий термодинамический анализ изменений свойств адсорбционной системы в целом на основе экспериментально определяемых избыточных величин адсорбции. В работе [11] показана возможность применения метода полного содержания для описания адсорбции в набухающих полимерных сорбентах. Для ионообменных высокомолекулярных соединений, ограниченно набухающих в растворах электролитов, характерно наличие в фазе ионита свободно диффундирующих (подвижных) и связанных с функциональными группами (неподвижных) ионов [12]. При

адсорбции из растворов значение избыточной адсорбции определяют экспериментально. Наиболее часто используется следующая формула:

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

Уравнение связи между абсолютной и избыточной адсорбцией для сорбируемых ионов может быть записано так

$$a = \Gamma + \bar{C}$$

Здесь a и Γ – значения абсолютной и избыточной адсорбции, соответственно; \bar{C} – концентрация подвижных ионов в сорбенте, определяемая по формуле:

$$\bar{C} = \frac{\omega \cdot C_p}{m}$$

где ω – объем раствора в набухшем адсорбенте, л.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [13]. Погрешность прибора «Сатурн» при определении концентрации ионов металлов составляет 3%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Величину удельной поверхности $S_{уд}$ и распределение пор по размерам определяли по адсорбции азота при 77 К на приборе Quantochrome NOVA 1200e, США. Подготовку образца сорбента из стеблей топинамбура проводили путем дегазации под вакуумом в течение 3 часов при 60°C [14].

3. Обсуждение результатов

Элементный состав биополимерного сорбента с содержанием влаги 8%, определенный с помощью анализатора Flash EA 1112 (C – 41,1%; H – 6,1%), свидетельствует о его полисахаридной природе ($-C_6H_{10}O_5-$)_n. Предыдущие исследования целлюлозосодержащих сорбентов, таких как хлопковая целлюлоза, отходы переработки льняного волокна, древесные опилки различных пород деревьев, сердцевина стеблей топинамбура и других показали, что полисахаридный сорбент на основе топинамбура обладает существенными преимуществами перед остальными материалами, такими как малое время установления сорбционного равновесия и высокая сорбционная способность по отношению к катионам металлов [15]. Это, вероятно, обусловлено его рыхлой, аморфной структурой, поскольку структура целлюлозосодержащих материалов во многом определяет их сорбционное поведение в водных и водно-солевых растворах. От соотношения аморфной и кристаллической областей в образце целлюлозы напрямую зависят его набухаемость и активность [16].

Для предварительной оценки сорбционной способности сорбента из стеблей топинамбура были изотермы адсорбции азота. Установлено, что удельная поверхность адсорбента составила 29,25 м²/г, средний диаметр пор – 2,03 нм, общий объем пор сорбента – 1,488·10⁻² см³/г.

Изотермы адсорбции-десорбции азота биосорбентом а также распределение пор по размерам в интегральной форме представлены на рис. 1, 2.

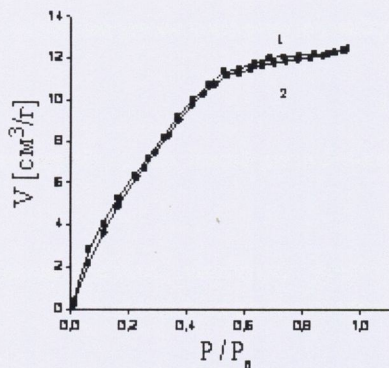


Рис. 1. Изотерма адсорбции – десорбции азота биосорбентом

Fig. 1. Isotherm of nitrogen adsorption-desorption by biosorbent

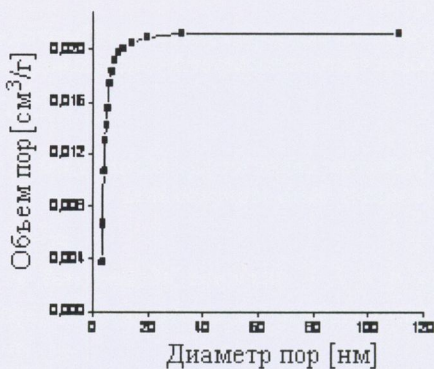


Рис. 2. Интегральная кривая распределения пор по размерам

Fig. 2. Integral curve of dimension pores distribution

Сравнивая полученное значение с удельной поверхностью ряда других целлюлозосодержащих материалов (солома пшеницы – $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, шелуха гречихи – $11 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, лузга подсолнечника – $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) [2], можно заключить, что изучаемый биополимер обладает довольно развитой для целлюлозосодержащих материалов поверхностью. Количество карбоксильных групп сорбента определяли классическим методом [17], основанным на взаимодействии кислотных групп с ацетатом кальция и титриметрическом определении выделившейся уксусной кислоты. Кривая потенциометрического титрования представлена на рис. 3. Величина карбоксильной кислотности сорбента составила $0,82 \text{ мг-экв/г}$.

Для определения предельной сорбционной емкости сорбента и исследования влияния температуры на распределение ионов меди в гетерогенной системе водный раствор – сорбент были получены изотермы сорбции Cu(II) из водных растворов CuSO_4 при 20°C , 40°C , 60°C , 75°C и 90°C (рис. 4).

На основании экспериментальных значений избыточной адсорбции Γ и рассчитанных величин концентраций подвижных ионов в сорбенте \bar{C} , были вычислены значения абсолютной адсорбции ионов меди (II) (табл. 1).

Таблица 1

Значения Γ , \bar{C} , a для ионообменной сорбции ионов меди

Значение показателя	Температура, К				
	293	313	333	348	363
Γ , моль·кг ⁻¹	0,587	0,523	0,414	0,371	0,342
\bar{C} , моль·кг ⁻¹	0,441	0,448	0,459	0,463	0,466
a , моль·кг ⁻¹	1,028	0,971	0,873	0,834	0,808

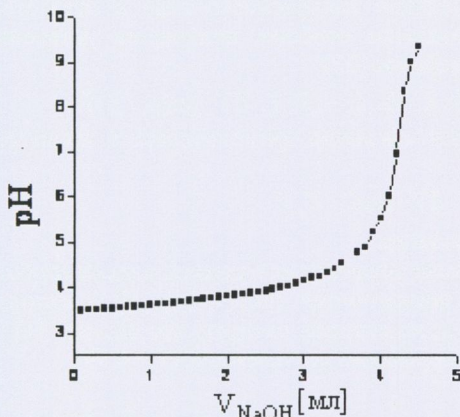


Рис. 3. Определение содержания карбоксильных групп сорбента

Fig. 3. Determination of carboxyl groups content in the sorbent

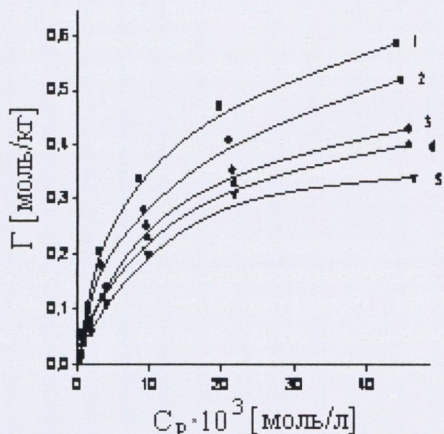


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди (II) при 1 – 20°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C, 4 – 75°C, 5 – 90°C

Fig. 4. Isotherms of copper (II) ions sorption at 20°C (1), 40°C (2), 60°C (3), 75°C (4) and 90°C (5)

Из таблицы видно, что в исследованных процессах ионного обмена на сильно набухающем целлюлозном сорбенте концентрация подвижных ионов в фазе сорбента при равновесии соизмерима с избыточной адсорбцией.

В последнее время к описанию сорбции различных веществ (неполярных, полярных и ионогенных соединений) на микропористых сорбентах, в том числе, на сорбентах целлюлозной природы, все чаще подходят с позиций теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной Дубининым, Радушкевичем и Астаховым [18]. Согласно литературным данным, целлюлозные сорбенты можно отнести к твердым адсорбентам с развитой микропористой структурой, поскольку большая часть внутреннего пространства целлюлозного волокна приходится на поры диаметром 3 нм [19], при этом его свободный объем достигает $0,13 \div 0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ [20]. В ряде работ [7, 21] под объемом порового пространства микропористого адсорбента принято понимать объем эффективно действующего адсорбционного поля. ТОЗМ устанавливает зависимость между степенью заполнения объема микропор (θ) адсорбированными частицами и дифференциальной молярной работой адсорбции (ϵ) в безразмерной форме:

$$\theta = \exp(-\epsilon/E)^n,$$

где E – характеристическая энергия сорбции, n – коэффициент, показывающий, во сколько раз адсорбционный потенциал, соответствующий среднему объему пор сорбента, больше адсорбционного потенциала поверхности сорбента (целое число, преимущественно 1, 2, 3). При подстановке выражений для θ и ϵ :

$$\theta = A/A_0; \quad \epsilon = R \cdot T \cdot \ln(p_s/p),$$

где p_s и p – равновесное давление и давление насыщенного пара в отсутствие адсорбента, A и A_∞ – равновесная и предельная сорбция, получается уравнение, известное как уравнение Дубинина – Радужкевича [22]:

$$A = A_\infty \cdot \exp(-\epsilon/E)^n, \text{ или } \ln A = \ln A_\infty - (R \cdot T/E)^n \cdot [\ln(p_s/p)]^n$$

Уравнение теории объемного заполнения микропор применительно к процессам сорбции из растворов имеет вид:

$$\ln A = \ln A_\infty - (R \cdot T/E)^n \cdot (\ln C_s/C_p)^n$$

где C_s – растворимость сорбата в водном растворе.

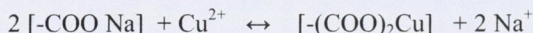
Экспериментальные изотермы (рис. 4) были обработаны в рамках модели сорбции ТОЗМ. Параметры обработки линейных зависимостей ($\ln A - \ln(C_s/C_p)$) методом наименьших квадратов приведены в табл. 2, из которой следует, что модель ТОЗМ хорошо описывает процесс (коэффициент корреляции составляет $0,97 \div 0,99$).

Таблица 2

Обработка изотерм сорбции ионов меди по уравнению $\ln A = \ln A_\infty - (RT/E)^n (\ln C_s/\ln C_p)^n$

Т, К	$\ln A_\infty$	RT/E	Коэффициент корреляции	A_∞ , моль/кг
293	$1,52 \pm 0,33$	$-0,55 \pm 0,06$	0,98	4,57
313	$1,23 \pm 0,39$	$-0,54 \pm 0,07$	0,97	3,42
333	$1,11 \pm 0,23$	$-0,54 \pm 0,04$	0,99	3,03
348	$1,05 \pm 0,22$	$-0,54 \pm 0,04$	0,99	2,86
363	$0,99 \pm 0,25$	$-0,56 \pm 0,05$	0,99	2,69

На наш взгляд, причина завышенной величины предельной сорбции по модели ТОЗМ связана с ионообменным механизмом сорбции ионов металлов целлюлозо-содержащим сорбентом. Наличие в структуре полисахаридного сорбента -COOH групп позволяет рассматривать сорбцию сильных электролитов в гетерофазной системе сорбент – водный раствор как ионный обмен на карбоксильных группах. В пользу ионного обмена свидетельствует также постоянство концентрации сульфат – анионов в растворе до и после сорбции, определяемых методом турбидиметрии, а также переход в раствор ионов натрия, что подтверждается методом атомно-абсорбционной спектроскопии:



Для определения дифференциальной теплоты адсорбции из изотерм адсорбции, полученных в интервале температур 20-90 °С, были построены изостеры адсорбции в координатах $\ln C - 1/T$ при различных степенях заполнения сорбента. Величина теплоты определяется по тангенсу угла наклона прямой ($\text{tg} \alpha = \Delta H/R$). Построение изостер при разных степенях заполнения поверхности адсорбента позволяет проследить изменение дифференциальной теплоты адсорбции, которую часто называют изостерической. По мере заполнения поверхностного слоя абсолютное значение изостерической теплоты уменьшается (табл. 3).

Влияние температуры на сорбцию ионов меди из водных растворов.
 Параметры уравнения $\ln C = -(\Delta H/R)(1/T) + \text{const}$.

Г, моль/кг	$-\frac{\Delta H}{R}$	$-\Delta H$, кДж/моль	const	ΔS Дж/моль·К	Коэффициент корреляции
0,25	1846± 173	15,34	0,06± 0,53	19,9	0,99
0,20	1864± 139	15,49	1,07± 0,42	18,7	0,99
0,15	1881± 83	15,63	0,68± 0,25	17,3	0,99
0,12	2178± 126	18,09	0,93± 0,39	24,5	0,99
0,10	2200± 200	18,28	0,67± 0,67	24,6	0,99
0,08	2265± 162	18,82	0,49± 0,49	26,2	0,99
0,05	2269± 81	18,85	0,23± 0,25	26,8	0,99
0,03	2413± 59	20,051	0,26± 0,18	31,4	0,99
0,01	2761± 147	22,95	0,76± 0,45	44,2	0,99

Зная ΔH и K , можно рассчитать энтропию адсорбции для каждой степени заполнения адсорбента (табл. 3) по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H + R \cdot T \cdot \ln K}{T}$$

Такой характер изменения дифференциальной теплоты адсорбции наблюдается для ионогенных соединений [7].

Таким образом, при исследовании процесса распределения ионов Cu(II) в гетерофазной системе водный раствор сульфата металла – целлюлозосодержащий сорбент установлено, что сорбция ионов меди целлюлозосодержащим сорбентом протекает по ионообменному механизму, то есть целлюлоза выступает в качестве катионита. Определено содержание карбоксильных групп сорбента. Сорбент на основе стеблей топинамбура представляет собой микропористый сорбент со средним диаметром пор 2 нм. Экспериментальные изотермы сорбции обработаны в рамках теории объемного заполнения микропор. Показано, что модель ТОЗМ позволяет достаточно хорошо описывать процесс сорбции ионов меди (II) на целлюлозосодержащем сорбенте.

Литература

- [1] Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Родионова М. В., Модина Е. А.: Известие вузов. Химия и химическая технология, 3, т. 52, (2009), 27-31.
- [2] Ставицкая С. С., Миронюк Т. И., Картель Н. Т., Стрелко В. В.: Журнал прикладной химии, 4, т. 74, (2001), 575-578;
- [3] Тарасевич Ю. П., Поляков В. Е., Полякова И. Г.: Журнал физической химии, 7, т. 59, (1985), 1685-1688;

- [4] Королев В. В., Блинов А. В., Рамазанова А. Г.: Коллоидный журнал, 6, т. 66, (2004), 784-787;
- [5] Никифорова Т. Е., Багровская Н. А., Козлов В. А., Лилин С. А.: Химия растительного сырья, 1, (2009), 5-14;
- [6] Кузьмин С. М., Алексеева О. В., Багровская Н. А.: Тезисы докладов XI Международного научно-практического семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы SMARTEX 2008», Иваново, (2008), 83-85.
- [7] Захаров А. Г., Прусов А. Н., Воронова М. И.: Сборник трудов «Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов», Иваново, (2001), 202-209.
- [8] Рязанова Т. В., Чупрова Н. А., Дорофеева Л. А., Богданов А. В.: Лесной журнал, 4, (1997), 71-75;
- [9] Гиббс Дж. В.: *Термодинамика. Статистическая механика. Серия: Классические науки*, Наука, Москва, 1892.
- [10] Лопаткин А. А.: *Теоретические основы физической адсорбции*. Издательство МГУ, Москва, 1983.
- [11] Гребенников С. Ф., Гребенникова О. Д., Серпинский В. В.: Изв. АН СССР. Сер. хим., 2, (1980), 453-456.
- [12] Гельферих Ф. М.: *Иониты*. Иностранная литература, Москва, 1962.
- [13] Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.: *Методы оптимизации эксперимента в химической технологии*, Высшая школа, Москва, 1985.
- [14] Kocherbitov V., Ulvenlund S., Kober M., Jarring K., Arnebrant T., J. Phys. Chem., 112, (2008), 3728-3734.
- [15] Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Багровская Н. А., Родионова М. В.: Химия растительного сырья, 1, (2007), 69-73.
- [16] Завадский А. Е.: *Обоснование и разработка эффективных способов повышения качества хлопчатобумажных материалов на основе целенаправленной модификации целлюлозы*, диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, ИГХТУ, Иваново, 2002.
- [17] Данченко Н. Н., Гармаш А. В., Перминова И. В.: Вестник Московского университета, сер. 2, Химия, 3, т. 40, (1999), 183-187.
- [18] Дубинин М. М.: Известия АН СССР, Сер. хим. 1, (1991), 9-30.
- [19] Кленкова Н. И.: *Структура и реакционная способность целлюлозы*, Наука, Москва, 1976.
- [20] Мельников Б. Н., Блиничева И. Б.: *Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов*, Легкая индустрия, Москва, 1978.
- [21] Серпинский В. В., Якубов Т. С.: Журнал физической химии, 6, т. 65, (1991), 1718-1723.
- [22] Прусов А. Н., Захаров А. Г., Суров О. В., Радугин М. В.: Журнал физической химии, 3, т. 66, (1992), 706-711.