

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ Cu(II) И Cd(II)

Т.Е. Никифорова¹, В.А. Козлов¹, Д.А. Вокурова¹, С.Н. Иванов²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико–технологический университет», Шереметевский пр., 7, г. Иваново, 153008

²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», ул. Ермака, 37, г. Иваново, 153025

E-mail: tatianaenik@mail.ru kozlov@isuct.ru, fresh-limon@mail.ru, serg_ivan@inbox.ru

В настоящей работе выполнено химическое модифицирование короткого льняного волокна и исследованы сорбционные свойства полученного сорбента по отношению к ионам Cu(II) и Cd(II). В результате проведения двухступенчатого химического модифицирования через стадию окисления льняного волокна метапериодатом натрия с последующей обработкой полиэтиленполиамином получен новый сорбент для очистки воды от ионов тяжелых металлов. В кинетическом эксперименте определено время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сульфатов меди/кадмия – сорбент» и установлено, что степень извлечения ионов металлов модифицированным сорбентом возрастает примерно на 20% по сравнению с исходным. Экспериментальные изотермы сорбции обработаны согласно модели Ленгмюра. Результаты обработки свидетельствуют о применимости данной модели для описания процесса сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами целлюлозной природы. Определены значения максимальной сорбционной емкости (A_{∞}) образцов нативного и модифицированного льняного волокна по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что ионы меди(II) эффективнее извлекаются разработанным сорбентом по сравнению с ионами кадмия(II), о чем свидетельствуют значения A_{∞} . Исследование образцов исходного и модифицированного льняного волокна методом сканирующей электронной микроскопии показали, что под воздействием модификации изменяется микрорельеф поверхностного слоя образцов. Элементный анализ отражает изменения в составе модифицированного сорбента по сравнению с нативным льняным волокном. Улучшение равновесно-кинетических характеристик короткого льняного волокна в результате его модифицирования полиэтиленполиамином связано с появлением в его структуре новых сорбционно-активных групп, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Ключевые слова: льняное волокно, ионы тяжелых металлов, полиэтиленполиамин, модификация, сорбция

EFFECT OF MODIFICATION OF FLAX FIBER WITH POLYETHYLENEPOLYAMINE ON Cu(II) AND Cd(II) IONS SORPTION

T.E. Nikiforova¹, V.A. Kozlov¹, D.A. Vokurova¹, S.N. Ivanov²

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy av., 7, Ivanovo, 153008

²Ivanovo State University, Ermaka st., 37, Ivanovo, 153025

E-mail: tatianaenik@mail.ru kozlov@isuct.ru, fresh-limon@mail.ru, serg_ivan@inbox.ru

In the present work, a short flax fiber was chemically modified and the sorption properties of the resulting sorbent with respect to Cu(II) and Cd(II) ions were studied. As a result of a two-stage chemical modification through the stage of oxidation of flax fiber with sodium metaperiodate and subsequent treatment with polyethylenepolyamine, a new sorbent for water purification from

heavy metal ions was obtained. In a kinetic experiment, the time to reach sorption equilibrium in the heterophase system "an aqueous solution of copper/ cadmium sulfates - sorbent" was determined and it was found that the degree of extraction of metal ions by the modified sorbent increases by about 20% compared to the initial one. The experimental sorption isotherms were processed according to the Langmuir model. The results of processing indicate the applicability of this model to describe the process of sorption of heavy metal ions by sorbents of cellulose nature. The values of the maximum sorption capacity (A_{∞}) of samples of native and modified flax fiber with respect to heavy metal ions were determined. It has been established that copper(II) ions are more efficiently extracted by the developed sorbent compared to cadmium(II) ions, as evidenced by the A_{∞} values. The study of samples of the original and modified flax fiber by scanning electron microscopy showed that under the influence of modification, the microrelief of the surface layer of the samples was changed. Elemental analysis reflects changes in the composition of the modified sorbent compared to native flax fiber. The improvement in the equilibrium-kinetic characteristics of a short flax fiber as a result of its modification with polyethylenepolyamine is associated with the appearance of new sorption-active groups in its structure, which is confirmed by the data of IR-spectroscopy and elemental analysis.

Key words: flax fiber, heavy metal ions, polyethylenepolyamine, modification, sorption

Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Вокурова Д.А., Иванов С.Н. Влияние модифицирования льняного волокна полиэтиленполиамином на сорбцию ионов Cu(II) и Cd(II). *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 3. С. 63–72. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.9.

For citation:

Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Vokurova D.A., Ivanov S.N. Effect of modification of flax fiber with polyethylenepolyamine on Cu(II) and Cd(II) ions sorption. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 3. P. 63–72. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.9.

ВВЕДЕНИЕ

Серьезным источником загрязнения окружающей среды является содержание ионов тяжелых металлов в промышленных сточных водах. В отличие от органических загрязнителей, ионы тяжелых металлов не разлагаются микроорганизмами и имеют тенденцию накапливаться в объектах экосистемы, таких как растения, водоемы, почва. Мигрируя по пищевым цепям, тяжелые металлы вместе с продуктами питания и питьевой водой попадают в организм человека, тем самым нанося серьезный вред здоровью человека.

Тяжелые металлы составляют обширную и весьма опасную в токсикологическом отношении группу веществ. Особое внимание уделяется металлам, наиболее широко используемым в производственной деятельности и представляющим серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Действие ионов металлов на организм зависит от их концентрации, при этом даже небольшой их избыток микроэлементов может оказать сильное токсическое действие [1].

Современные технологии очистки воды включают химическое осаждение, восстановление,

электрокоагуляцию, электродиализ, обратный осмос и мембранную фильтрацию, ионный обмен, адсорбцию. Среди этих технологий сорбция является наиболее распространенным подходом для удаления ионов тяжелых металлов из растворов с высокой эффективностью и простотой эксплуатации [2].

Процесс сорбции является относительно новым и перспективным для удаления тяжелых металлов из водных растворов. При этом в качестве сорбентов могут быть использованы как натуральные [3], так и синтетические материалы, например, на основе цеолитов [4]. Сорбирующие материалы, полученные из недорогих сельскохозяйственных отходов [3], могут быть использованы для эффективной очистки сточных вод, а также водных растворов от ионов тяжелых металлов. Поэтому в последние годы большой интерес представляет разработка сорбентов на основе многотоннажных побочных продуктов агропромышленного комплекса, включая отходы или побочные продукты сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Основными преимуществами сорбции ионов тяжелых металлов с использованием биосорбентов по сравнению с традиционными методами очистки являются: более низкая стоимость, доступность, простота утилизации,

эффективность очистки, возможность регенерация сорбентов для выделения металлов. Эти материалы обладают сравнительно высокими сорбционными характеристиками по отношению к ряду металлов-загрязнителей и являются экологически чистыми [3].

В литературе имеется большое число публикаций, посвященных использованию в качестве сорбентов целлюлозосодержащего сырья. 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, рисовую шелуху, листья табака, а также опилки клена, дуба, ели и др. [5-7].

К числу достоинств сорбентов на основе отходов сельскохозяйственного производства можно отнести доступность, низкую стоимость, возобновляемость, безопасность – они являются экологически чистыми и биологически инертными по отношению к очищаемым средам.

Побочные продукты сельского хозяйства обычно в качестве основных компонентов содержат лигнин и целлюлозу и могут включать различные функциональные группы, такие как спиртовые, альдегидные, карбоксильные, фенольные и эфирные. Эти группы обладают способностью связывать ионы тяжелых металлов с помощью различных механизмов. [8].

Однако сорбенты в нативном состоянии обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью, что обусловлено низким содержанием в их составе активных центров, способных связывать загрязнители. Поэтому актуальной задачей является модификация сорбентов на основе вторичного целлюлозосодержащего сырья. Для получения сорбентов, позволяющих эффективно извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов, целлюлозосодержащие материалы модифицируют различными способами – физическими, химическими, биохимическими [9–11]. Широкий спектр методов модифицирования растительного сырья позволяет получать эффективные сорбенты, экологически чистые и биологически инертные по отношению к очищаемым средам.

Сорбция ионов металлов на целлюлозосодержащем материале происходит на анионных центрах сорбентов в соответствии с механизмом ионного обмена. Также установлено, что при сорбции ионов Cu^{2+} сорбент целлюлозы ведет себя как слабокислотный катионообменник, в котором ак-

тивные сорбционные центры представлены карбоксильными группами [9]. В качестве сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод было предложено использовать хлопковую целлюлозу с нанесенными наночастицами цинка и серебра. При этом адсорбционная емкость модифицированной хлопковой целлюлозы убывала в следующей последовательности: $\text{Hg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ [10].

Максимальная адсорбционная способность при 30 °С и рН 6 для модифицированных сорбентов на основе скорлупы миндаля составляет от 18,71 до 28,27 мг/г. Поэтому такие модифицированные сорбенты, как отбеленная скорлупа миндаля, лиофилизированная отбеленная скорлупа и окисленные целлюлозные нановолокна могут быть использованы в качестве эффективных адсорбентов для сточных вод, содержащих Cu(II) [11].

За последние годы в области биосорбции ионов тяжелых металлов с использованием полисахаридных материалов был достигнут заметный прогресс. Получена исчерпывающая информация о синтезе, производительности, модификации и регенерации ряда биосорбентов. Обсуждается влияние предварительной химической обработки и различных видов модификации на свойства биосорбентов. Изучены рабочие параметры, влияющие на процесс биосорбции, такие как температура, рН, время контакта, скорость перемешивания и т.д. В большинстве случаев изотермы сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами полисахаридной природы описывается моделью адсорбции Ленгмюра или Фрейндлиха. При этом для описания кинетики сорбции лучше всего подходит кинетическая модель реакции псевдо-второго порядка [12].

Лигноцеллюлозные растительные волокна, такие как льняное волокно и др., представляют собой перспективное сырье для создания экологически чистых продуктов различного назначения, включая получение гидратцеллюлозных волокон из льняной целлюлозы [13] и «зеленый» синтез наночастиц серебра в экстрактах из лубяных (конопляного и льняного) волокон [14]. Однако в настоящее время получаемые при переработке льна отходы лишь частично используются в промышленности, и большая их часть практически полностью сжигается [15]. Использование отходов производства льна в качестве биосорбента для очистки сточных вод, позволит снизить стоимость переработки сточных вод уменьшить негативное воздействие тяжелых металлов на окружающую среду.

Результаты исследования [16] показали сравнительно высокую способность волокон льна к удалению ионов цинка, меди и свинца из водных растворов в тройной системе при равных массовых концентрациях этих металлов.

Исследована возможность использования льняного волокна в качестве биосорбентов для удаления металлов из водных растворов. Установлен ряд эффективности извлечения ионов металлов биосорбентом: $Cu > Cd > Zn > Ni > Co > Al > Mn$ в интервале рН 4-6 [17].

На льняном волокне были проведены исследования сорбции ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} как из индивидуальных растворов, так и при их совместном присутствии. Эффективность биосорбции зависела от времени контакта, рН и концентрации биосорбента. Результаты в условиях конкурентной сорбции существенно отличались от результатов, полученных для индивидуальных растворов. Был установлен следующий ряд селективности: $Pb > Cu > Zn$. Изотермы сорбции этих металлов льняным волокном хорошо согласуются с моделью Ленгмюра. Максимальная адсорбционная емкость (ммоль/кг) составила соответственно 112, 122 и 71 для Pb , Cu и Zn для индивидуальных растворов и 82, 57 и 8 в растворе, содержащем ионы трех металлов [18].

Сравнительно невысокая сорбционная емкость сорбентов на основе целлюлозы способствует разработке способов их модифицирования, включая механические, физические, химические и физико-химические (мокрое измельчение, замораживание, плазменная активация, обработка полисульфидами натрия, окрашивание с активными красителями, прививка аминокислотных остатков и др.), а также биохимические способы [19, 20]. Отмечается, что адсорбционную способность льняного волокна можно значительно увеличить с использованием обработки различными ферментами и ферментными препаратами [19]. К увеличению сорбционной емкости природного материала и сокращению времени достижения сорбционного равновесия в системе «водный раствор $ZnSO_4$ – сорбент» приводит модифицирование короткого льняного волокна плазмой газового разряда атмосферного давления и газоразрядной плазмой низкого давления [20].

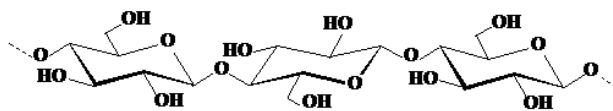
Таким образом, выбор короткого льняного волокна в качестве сорбента позволяет одновременно решить две задачи: очистку воды и утилизацию отходов текстильной промышленности.

Целью данной работы является исследование процесса сорбции ионов тяжелых металлов нативным и химически модифицированным льняным волокном из водных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования и используемые реактивы. В качестве объекта исследования было выбрано короткое льняное волокно (ГОСТ 9394-76), представляющее собой вторичный продукт переработки льняной промышленности следующего состава, %: (целлюлоза (75-78), гемицеллюлоза (9,4-11,9), лигнин (3,8), пектиновые вещества (2,9-3,2), воскообразные вещества (2,7), азотсодержащие вещества в расчете на белки (1,9-2,1), минеральные вещества (1,3-2,8) [21].

Основной компонент льняного волокна, целлюлоза, представляет собой высокомолекулярный линейный полисахарид β -1,4-глюкан- $(C_6H_{10}O_5)_n$ со степенью полимеризации от 2 до 26 тыс.:



Для очистки от примесей льняное волокно предварительно кипятили в 5% водном растворе $NaHCO_3$ в течение 30 мин при модуле раствор/сорбент 20, промывали дистиллированной водой до рН 7 и высушивали до постоянного веса.

В качестве окислителя для получения диальдегидцеллюлозы использовали метапериодат натрия (NaO_4), в качестве модифицирующего агента – полиэтиленполиамин $[-C_2H_4NH-]_n$.

Реактивы марки «х.ч.», используемые в экспериментах по сорбции ионов тяжелых металлов: сульфаты меди и кадмия ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$).

Кинетика и изотермы сорбции. Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов исследовали в статических условиях при периодическом перемешивании методом ограниченного объема раствора [22].

Начальная концентрация 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 210 VGP. Сорбционную емкость сорбента в каждый конкретный момент времени (q , мг/г) рассчитывали по формуле (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла в растворе, мг/л; C_t – концентрация ионов металла в момент времени t , мг/л; m – масса навески сорбента, г; V – объем раствора, л.

При снятии изотерм сорбции в условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе и рассчитывали равновесную сорбционную емкость (A , моль/кг):

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V, \quad (2)$$

где C_0 и C – начальная и равновесная концентрации ионов металла, соответственно, моль/л; m – масса навески сорбента, кг; V – объем раствора, л.

Относительная погрешность в определении A не превышала 10% и рассчитывалась на основании экспериментальных данных, в которых каждая точка представляет собой среднее значение A из двух параллельных опытов [23].

ИК-спектры нативного и модифицированного льняного волокна 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 и последующего тщательного растирания сорбента в агатовой ступке со спектрально чистым КВг.

Поверхность и элементный состав образцов льняного волокна до и после модифицирования исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH

С целью повышения сорбционных свойств целлюлозосодержащего сорбента проводили его окисление 0,1 н. водным раствором NaIO_4 [24] при pH 2 и модуле раствор/сорбент 15-50 в течение 24 ч. Навеску льняного волокна в растворе окислителя тщательно взбалтывали и помещали в темное место при температуре и периодически отбирали пробы для определения остаточной концентрации ионов IO_4^- в растворе спектрофотометрическим методом при $\lambda=225$ нм. По окончании реакции периодатного окисления (контроль по убыли содержания периодат-ионов в растворе) нерастворимую фракцию отфильтровывали от раствора продуктов реакции и последовательно промывали 1 л воды с добавлением раствора соляной кислоты (pH 1), затем 1 л смеси ацетон/вода. После высушивания льняное волокно, содержащее диальдегидцеллюлозу, анализировали на содержание СНО-групп. Содержание альдегидных групп в окисленном волокне льна определяли йодометрическим методом [25]:

$$\% \text{ - COH} = \frac{14,51 \cdot n \cdot (a-b) \cdot 100}{1000 \cdot q} \cdot V, \quad (3)$$

где a – объем (мл) раствора гипосульфита, пошедшее на титрование в контрольном опыте;

b – объем (мл) раствора гипосульфита, пошедшее на титрование в основном опыте;

q – навеска хлопковой или сульфированной целлюлозы с учетом влажности (g);

n – нормальность раствора гипосульфита.

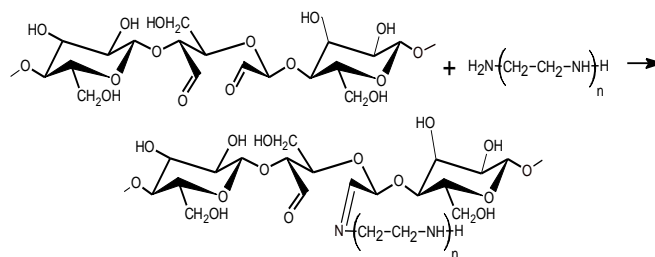
$E_{\text{-COH}} = 14,51$ – г-экв альдегидных групп, участвующих в реакции.

Модифицирование окисленного льняного волокна осуществлялось путем его обработки полиэтиленполиамином, в результате которой альдегидные группы диальдегидцеллюлозы реагируют с аминогруппами, образуя шиффово основание. Полиэтиленполиамин вводили в виде спиртового раствора при мольном соотношении альдегидных и аминогрупп 1:1 (модуль сорбент/раствор 15, pH 11) и выдерживали в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем сорбент очищали от непрореагировавшего реагента путем промывки дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и высушивали до постоянного веса.

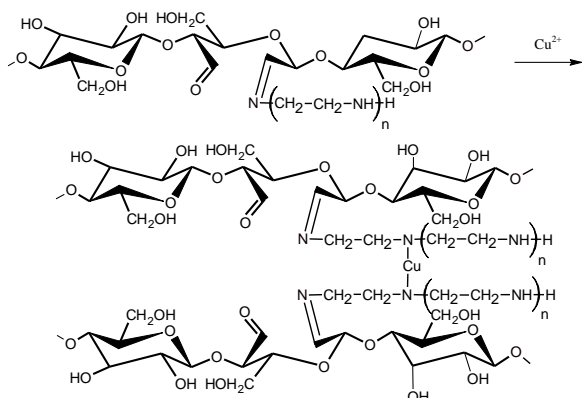
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для введения в макромолекулы льняной целлюлозы новых сорбционно-активных групп проводили окисление целлюлозы, благодаря чему создавалась возможность для последующего модифицирования различными реагентами. Наиболее широко с этой целью используется метапериодат натрия, обладающий избирательным действием, способный окислять две соседние спиртовые группы при C_2 и C_3 до альдегидных групп с одновременным разрывом углерод-углеродной связи между ними (с разрывом пиранового кольца) и образованием диальдегидцеллюлозы. Преимущество метапериодата натрия как окислителя состоит в том, что первичные спиртовые группы при C_6 не окисляются, а также периодат-ионы при взаимодействии с макромолекулами целлюлозы в структуре льна не разрушает целостность волокна. Окислительные свойства периодата натрия проявляются в кислой среде, поэтому реакцию окисления проводили при pH 2-3. Содержание СНО-групп в полученной диальдегидцеллюлозе составило 10,5 %.

В ходе реакции модифицирования диальдегидцеллюлозы льна полиэтиленполиамин присоединяется за счет образования шиффово основания:



Процесс хемосорбции ионов меди (II) льняным волокном, модифицированным полиэтиленполиамином, может быть представлен следующим образом:



Для определения сорбционных свойств нативного и модифицированного льняного волокна были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) и Cd(II). Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

Для определения порядка реакции экспериментальные данные были обработаны с использованием кинетических моделей реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядков:

- модель кинетики псевдо-первого порядка:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}); \quad (4)$$

- модель кинетики псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}. \quad (5)$$

Результаты обработки кинетического эксперимента по сорбции ионов меди и кадмия нативным и модифицированным льняным волокном из

водных растворов сульфатов меди и кадмия в рамках моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлены в табл. 1.

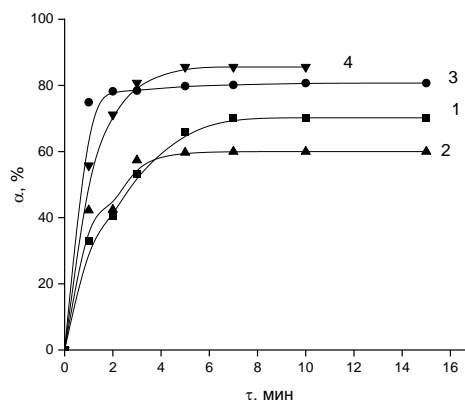


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Cu²⁺ и Cd²⁺ нативным льняным волокном (1, 2) и льняным волокном, модифицированным полиэтиленполиамином (3, 4)

Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов меди и кадмия нативным и модифицированным льняным волокном согласно моделям кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 1) методом наименьших квадратов, выполненной с помощью программы OriginPro, свидетельствуют, что обработка с использованием модели псевдо-второго порядка является наиболее корректной, коэффициенты корреляции при этом составляют 0,99.

Для определения максимальной сорбционной емкости (A_∞) образцов льна (нативного и модифицированного) были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) и Cd(II) из водных растворов (рис. 2, табл. 2).

Таблица 1

Константы и коэффициенты корреляции моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядка сорбции ионов металлов на льняном волокне из водного раствора при температуре 273 К

		Сорбент			
		нативное льняное волокно	модификация полиэтилен-полиамином	нативное льняное волокно	модификация полиэтилен-полиамином
Ион металла		Cu ²⁺		Cd ²⁺	
Псевдо-первый порядок	q _e , мг/г	0,740±0,090	0,059±0,080	1,343±0,300	0,821±0,100
	k ₁ , 1/мин	0,244±0,030	0,161±0,020	0,478±0,080	0,396±0,050
	R ²	0,95	0,94	0,91	0,97
Псевдо-второй порядок	q _e , мг/г	0,736±0,050	0,714±0,002	1,028±0,020	0,945±0,020
	k ₂ , г/(мг*мин)	1,028±0,400	17,535±0,020	1,979±0,200	2,175±0,100
	R ²	0,99	0,99	0,99	0,99

R² – коэффициент корреляции

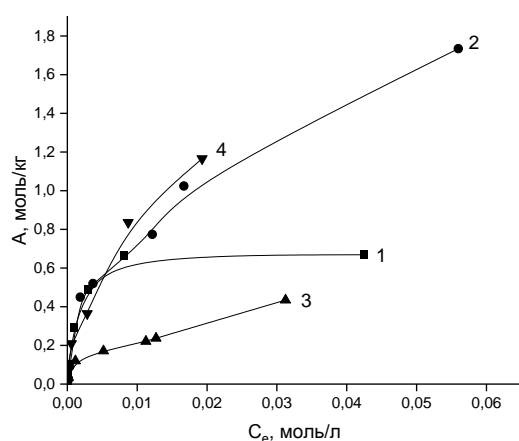


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} нативным льняным волокном (1, 2) и льняным волокном, модифицированным полиэтиленполиамином (3, 4)

Как видно из экспериментальных данных, максимальная сорбционная емкость льняного волокна, модифицированного полиэтиленполиамином, по отношению к ионам металлов заметно возрастает по сравнению с нативным льняным волокном, что свидетельствует о появлении в структуре сорбента новых сорбционно-активных групп в результате проведенной модификации.

Полученные экспериментальные данные можно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)}, \quad (6)$$

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

Линеаризация изотермы сорбции по уравнению (6) позволяет графически определить в

уравнении Ленгмюра величины A_{∞} и K из опытных данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе водный раствор – сорбент.

$$\frac{C_e}{A} = \frac{C_e}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (7)$$

Результаты обработки изотермы сорбции ионов меди и кадмия по модели Ленгмюра представлены в табл. 2. Экспериментальные данные по сорбции ионов меди и кадмия льняным волокном хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра, на что указывает высокий коэффициент корреляции (0,99).

Как следует из данных табл. 2, максимальная сорбционная емкость льняного волокна, модифицированного полиэтиленполиамином, возрастает примерно в 2,8 раз для ионов Cu^{2+} и в 5 раз – для ионов Cd^{2+} по сравнению с немодифицированным льняным волокном и составляет, соответственно, 1,88 и 1,32 моль/кг. Полученные значения A_{∞} характеризуют модифицированный образец льняного волокна как сорбент, обладающий высокой связывающей способностью по отношению к ионам тяжелых металлов.

Это объясняется тем, что в результате химического модифицирования исходного сорбента в структуре волокон появляются новые функциональные группы, способные эффективно связывать ионы тяжелых металлов. Для подтверждения произошедших изменений были получены ИК- спектры льняного волокна до и после модифицирования.

В результате модифицирования полиэтиленполиамином (рис. 3) изменения в спектрах сорбентов наблюдаются в областях: $1650\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, где проявляются соответственно деформационные колебания связи N–H и валентные колебания связи C–N в аминах. Поэтому можно утверждать, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера, что проявляется в спектре.

Таблица 2

Параметры обработки изотерм сорбции ионов металлов по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов

	Сорбент			
	нативное льняное волокно	модификация полиэтилен-полиамином	нативное льняное волокно	модификация полиэтилен-полиамином
Ион металла	Cu^{2+}		Cd^{2+}	
$1/A_{\infty}$	$1,462 \pm 0,016$	$0,530 \pm 0,044$	$3,964 \pm 0,1$	$0,758 \pm 0,024$
$1/A_{\infty} \cdot K$	$1300 \pm 0,0003$	$2300 \pm 0,0013$	$0,0047 \pm 0,001$	$0,0019 \pm 0,0002$
R^2	0,99	0,98	0,99	0,99
A_{∞} , моль/кг	0,68	1,88	0,25	1,32

R^2 – коэффициент корреляции

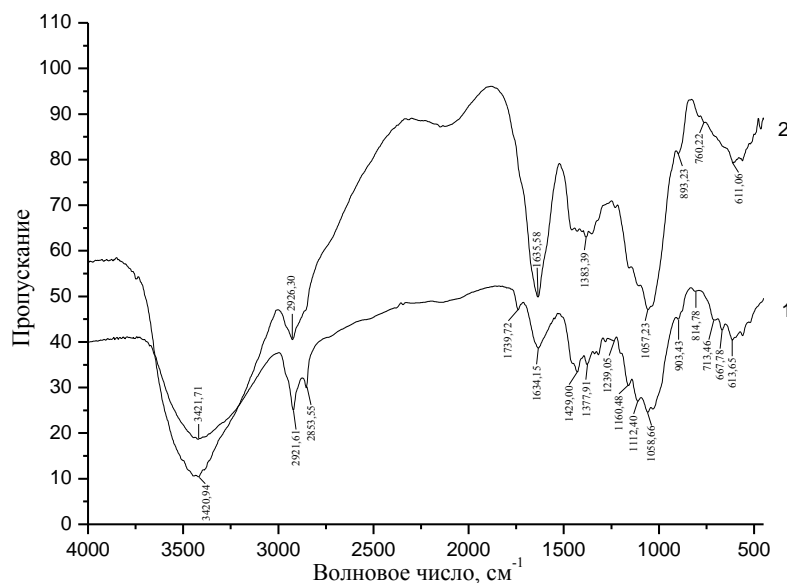
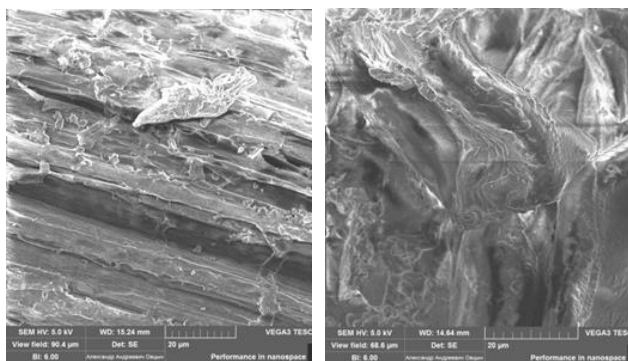


Рис. 3. ИК- спектры льняного волокна до (1) и после модифицирования полиэтиленполиамином (2)



а) б)

Рис. 4. СЭМ- изображения поверхности образцов льняного волокна до после модификации: а) нативное льняное волокно; б) модифицированное полиэтиленполиамином

Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют, что в процессе обработки протекает химическое взаимодействие модифицирующего агента - полиэтиленполиамины с полисахаридами льняного волокна, что приводит к появлению новых сорбционно-активных групп в структуре сорбентов.

Методом электронной микроскопии были изучены особенности поверхности исходного льняного волокна и биосорбента на основе льняной целлюлозы, полученного при обработке льняного волокна полиэтиленполиамином.

Исследование структуры поверхности образцов сорбентов показало, что под воздействием модификации изменяется микрорельеф поверхностного слоя образцов (рис. 4 а, б). На рис. 4а от-

четливо видны отдельные волокна льна с заметными включениями. При окислении метапериодом натрия нативного образца, предварительно обработанного NaOH, (рис. 4б) и при присоединении полиэтиленполиамины наблюдается сглаживание структуры поверхностного слоя волокна и удаление с поверхности различных включений.

Изменение элементного состава в результате модифицирования льняного волокна представлено в табл. 3.

Таблица 3

Элементный анализ образцов нативного и модифицированного льняного волокна

Элемент	Вес, %	
	Нативное льняное волокно	Модифицированное льняное волокно
C	56,83	50,46
O	42,32	43,55
Na	0,17	-
Mg	0,08	-
S	0,04	-
K	0,13	-
Ca	0,43	0,08
N	-	5,91

Результаты исследования образцов льняного волокна методом СЭМ свидетельствуют, что в процессе модифицирования был получен сорбент

с отличной от нативного льняного волокна структурой, характеризующийся наличием в составе азота. Это подтверждает, что модифицирование льняного волокна полиэтиленполиамином прошло успешно.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый эффективный сорбент для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов в результате модифицирования льняного волокна полиэтиленполиамином через стадию образования диальдегидцеллюлозы.

2. Исследованы равновесие и кинетика сорбции ионов Cu(II) и Cd(II) из водных растворов их сульфатов. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов обработаны в рамках моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Наиболее корректной для описания кинетики сорбции является модель псевдо-второго порядка.

3. Экспериментальные изотермы сорбции ионов тяжелых металлов обработаны в рамках модели Ленгмюра. Предельная сорбционная емкость льняного волокна, модифицированного полиэтиленполиамином, по отношению к ионам Cu(II) и Cd(II) возрастает примерно в 2,8 и 5 раз по сравнению с нативным льняным волокном и составляет 1,88 и 1,32 моль/кг, соответственно.

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

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Beni A.A., Esmaeili A. Environmental Technology & Innovation. 2020. V. 17. P. 100503. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100503.
2. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A. K., Kumar S. Journal of Water Process Engineering. 2021. V. 42. P. 102148. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102148.
3. Chai W.S., Cheun J.Y., Kumar P.S., Mubashir M., Majeed Z., Banat F., Ho S.-H., Show P.L. Journal of Cleaner Production. 2021. V. 296. P. 126589. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126589.
4. Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y.N. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 129. N 3. P. 1415 – 1427.
5. 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.E.-S. Biotechnology Reports. 2021. V. 30. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00614.
6. Меретин Р.Н., Никуфорова Т.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 117-125. (Meretin R.N., Nikiforova T.E. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 11. P. 117-125). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408.
7. Никуфорова Т.Е., Вокурова Д.А. От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3. Вып. 1. С. 8–20. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>. (Nikiforova T.E. & Vokurova D.A. From Chemistry Towards Technology Step-By-Step, 2022. V. 3(1). P. 76-87 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>.)
8. Bhatnagar A., Sillanpaa M., Witek-Krowiak A. Chemical Engineering Journal. 2015. V. 270. P. 244–271. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.135.
9. Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Islyaikin M.K., Koifman O.I. Can. J. Chem. 2017. V. 95. P. 28–36. DOI: 10.1139/cjc-2016-0194.
10. Ali A., Mannan A., Hussain I., Hussain I., Hussain I., Zia M. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2018. V. 9. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.enmm.2017.11.003.
11. Maaloul N., Oulego P., Rendueles M., Ghorbal A., Diaz M. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017. V. 5(3). P. 2944–2954. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.037.
12. Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S.A., Patel C.M. Journal of Water Process Engineering. 2020. V. 38. P. 101602. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101602.
13. Макаров И.С., Голова Л.К., Виноградов М.И., Егоров Ю.А., Куличихин В.Г., Михайлов Ю.М. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2020. Т. LXIV. № 1. С. 13–21. DOI: 10.6060/rcj.2020641.2 (Makarov I.S., Golova L.K., Vinogradov M.I., Egorov Yu.A., Kulichikhin V.G., Mikhailov Yu.M. Russian Chemical Journal. 2020. V. LXIV. N 1. P. 13–21).
14. Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Морыганов А.П. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2020. Т. LXIV. № 1. С. 22–31. DOI: 10.6060/rcj.2020641.3 (Dymnikova N.S., Erokhina E.V., Moryganov A.P. Russian Chemical Journal. 2020. T. LXIV. № 1. C. 22–31).
15. Dey P., Mahapatra B.S., Juyal V.K., Pramanick B., Negi M.S., Paul J., Singh S.P. Industrial Crops & Products. 2021. V. 174. P. 114195. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114195.
16. Abbar B., Alem A., Marcotte S., Pantet A., Ahfir N.-D., Bizet L., Duriatti D. Process Safety and Environmental Protection. 2017. V. 109. P. 639–647. DOI: 10.1016/j.psep.2017.05.012.
17. Mongiovi C., Morin-Crini N., Lacalamita D., Bradu C., Raschetti M., Placet V., Ribeiro A.R.L., Ivanovska A., Kostic M., Crini G. Molecules. 2021. V. 26. P. 4199. DOI: 10.3390/molecules26144199.
18. Kajeiou M., Alem A., Mezghich S., Ahfir N.-D., Mignot M., Dvouge-Boyer C., Pantet A. Chemosphere. 2020. V. 260. P. 127505. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127505.
19. Никуфорова, Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. Журнал Прикладной Химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 236–241. (Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A., Rodionova M.V. Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80. N 2. P. 236–240.)
20. Никуфорова Т.Е., Козлов В.А., Натарева С.В., Дубкова Е.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 91–97.

- Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Natareev S.V., Dubkova E.A. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2014. V. 57. N 3. P. 91–97.*
21. *Кричевский Г.Е.* Химическая технология текстильных материалов: учебник для вузов в 3-х томах. Том 1. Теоретические основы технологии. Волокна. Загрязнения. Подготовка текстильных материалов. / Г.Е. Кричевский. - М.: РосЗИТЛП, 2000. - 436 с. (*Krichevsky, G.E. Chemical technology of textile materials: textbook for universities in 3 volumes. Vol. 1. Theoretical bases of technology. Fibers. Contaminants. Preparation of textile materials. / G.E. Krichevskiy. - Moscow: RosZITLP, 2000. - 436 p.*)
 22. *Кокотов Ю.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. - Л.: Химия. - 1970. - 336 с. (*Kokotov Y.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange / Y.A. Kokotov, V.A. Pasechnik. - L.: Chemistry. - 1970. - 336 p.*)
 23. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с. (*Achnazarova S.L., Kafarov V.V. Methods of Optimising Experiments in Chemical Technology. Moscow: Higher School, 1985. 327 p.*)
 24. *Klemm D.* Comprehensive Cellulose Chemistry. V. 1: Fundamentals and Analytical Methods / D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. – 1998. - WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim. – 263 p.
 25. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб. для химико – технол. спец. Вузов. 6-е изд. М.: Высш. шк., 2004. 383 с. (*Vasiliev V. P. Analytical Chemistry. In 2 vols. 2 Physico-chemical methods of analysis: a training course for specialised chemical engineering universities. 6th ed. Moscow: Higher School. 2004. 383 p.*)

*Поступила в редакцию 01.09.2023
Принята к опубликованию 20.11.2023*

*Received 01.09.2023
Accepted 20.11.2023*