УДК 544.723

МУКАЛО Є. О., магістрант; ГАЛИШ В. В., к.х.н., ст. викл.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»»

ОДЕРЖАННЯ Й ВЛАСТИВОСТІ СОРБЕНТІВ ІЗ РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ

Досліджено процес одержання лігноцелюлозних сорбентів зі шкаралупи кісточок абрикосу методом окисно-органосольвентного модифікування. Вивчено вплив концентрації пероксиду водню та тривалості процесу на вихід та структурно-сорбційні властивості одержаних матеріалів. Встановлено, що використання пероксиду водню в процесі модифікування шкаралупи кісточок абрикосу дозволяє зменшити вміст лігніну у кінцевих лігноцелюлозних продуктах. Досліджено закономірності вилучення основних і кислотних барвників з водних розчинів одержаними сорбентами.

Ключові слова: *лігноцелюлоза, окисно-органосольвентне модифікування, сорбенти, органічний барвник.*

© Мукало Є. О., Галиш В. В., 2017.

Постановка проблеми. В останні роки значно зріс інтерес до отримання сорбентів з рослинної сировини. Як джерело зазначених матеріалів можна використовувати дешеві та доступні продукти рослинного походження: деревну кору [1], тріски [2], тирсу[3], целюлозу [4], лігнін [5], відходи сільського господарства [6]. Для підвищення поглинаючої здатності сорбентів використовують різні способи обробки рослинних матеріалів – механічні, фізичні, хімічні, але найчастіше їх поєднання.

Перспективним з економічної точки зору є використання як сорбентів рослинних відходів харчової промисловості, як наприклад шкаралупи плодових кіточок, що, тим самим, не тільки допоможе вирішенню проблеми їх утилізації, а й дозволить отримувати корисні продукти у великих обсягах.

Аналіз попередніх досліджень. Плодові кісточки відносяться до щорічно поновлюваної сировини, яка є комплексом органічних полімерів з цінними властивостями, в тому числі і сорбційними. Поглинальні характеристики рослинних матеріалів залежать від їх хімічного складу та будови. В необробленому вигляді такі матеріали характеризуються низькими сорбційними властивостями.

Отримання сорбентів з відходів сільського господарства та харчової промисловості зазвичай полягає у використанні двоступеневої обробки, яка передбачає попередній гідроліз рослинних матеріалів мінеральною або органічною кислотою, з наступною активацією одержаного продукту розчином лугу [7]. В результаті такої обробки відбувається гідроліз полісахаридної складової рослинної сировини та утворення продукту з високим вмістом лігніну. Вихід таких сорбентів становить менше 40 %. Невирішеною науковою проблемою залишається низька поглинальна здатність одержаних в такий спосіб матеріалів щодо органічних барвників – сорбційна ємність не перевищує 10 мг/г.

За компонентним складом шкаралупа плодових кісточок містить майже однакову кількість лігніну та целюлози, що свідчить про доцільність отримання лігноцелюлозних сорбентів, які містять у своєму складі обидва компоненти. Такий підхід може бути реалізований проведенням окисно-органосольвентного модифікування рослинних відходів, наприклад, сумішшю оцтової кислоти та пероксиду водню. Вченими проводились дослідження процесу окисно-органосольвентної обробки розчинами оцтової кислоти та пероксиду водню деревини, недеревної рослинної сировини та сільськогосподарських відходів [8], але дані про одержання лігноцелюлозних матеріалів з відходів харчової промисловості цим способом відсутні.

Метою цієї статті було вивчення процесу окисно-органосольвентного модифікування шкаралупи кісточок абрикосу та дослідження впливу технологічних параметрів процесу на структурно-сорбційні характеристики одержаних лігноцелюлозних сорбентів.

Методики експериментів. Для проведення лабораторних досліджень як вихідну сировину використовували шкаралупу абрикосових кісточок, яка є відходом харчової промисловості. Подрібнена до розмірів 1,0–1,2 мм сировина зберігалась в ексікаторах для підтримання постійної вологості і хімічного складу: вміст целюлози – 28,1 %, лігніну – 48,3 %, золи – 0,8 %, смол, жирів і восків – 7,6 %; речовини, що екстрагуються водою – 7,1 %, лугом – 15,0% від маси абсолютно сухої сировини.

Модифікування рослинних відходів методом окисно-органосольвентної обробки в лабораторних умовах проводили в скляних термостійких колбах з водяним обігрівом з використанням зворотних холодильників для запобігання втрат компонентів розчину. Обробку проводили протягом 30–150 хв за температури 95 °С. Гідромодуль становив 5:1.

Для приготування розчину для модифікування використовували льодяну оцтову кислоту та пероксид водню (концентрація 35 %) марок «х.ч.». Концентрація пероксиду водню у розчині для модифікування становила 3–9 %.

По закінченні модифікування одержані лігноцелюлозні сорбенти промивали дистильованою водою, висушували на повітрі і визначали їх склад та структурно-сорбційні характеристики.

Сорбцію органічних барвників проводили в діапазоні вихідних концентрацій від 30 до 700 мг/л за температури 25 °С. Розчини барвників необхідних концентрацій готували на 0,15 н. фосфатному буфері з pH

6,0. Наважка сорбенту складала 0,20 г, об'єм розчину – 50 мл. Вихідну та рівноважну концентрації барвників визначали спектрофотометричним методом. Довжина хвиль при цьому для метиленового синього складала 664 нм, метилового фіолетового – 576 нм, , мурексиду – 515 нм.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження процесу окисно-органосольвентного модифікування рослинних відходів харчової промисловості було проведено обробку шкаралупи кіточок абрикосу розчином оцтової кислоти та пероксиду водню за температури 95 °С протягом 30 – 150 хв. Концентрація пероксиду водню в реакційній суміші складала 6,0 %. Результати проведених досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Вплив тривалості окисно-органосольвентного модифікування шкаралупи кісточок абрикосу на властивості лігноцелюлозних сорбентів

Тривалість, хв	Вихід, %	Вміст целюлози, %	Вміст лігніну, %	Зольність, %	Ефективність сорбції, %		
					Метиленовий синій	Метиловий фіолетовий	Мурексид
30	79,5	36,5	40,3	0,3	66,3	19,1	48,2
60	69,1	41,5	33,2	0,2	74,5	33,9	49,8
90	65,6	44,2	28,5	0,1	79,7	35,4	50,3
120	63,7	45,6	25,1	0,1	81,0	39,8	53,9
150	60,1	49,9	23,5	0,1	82,1	41,5	53,9

Як видно з наведених у табл. 1 даних, збільшення тривалості окисно-органосольвентного модифікування з 30 до 150 хв приводить до зменшення виходу продукту на 24 %, вміст целюлози збільшується на 27 %, а вміст залишкового лігніну в лігноцелюлозних матеріалів зменшуються більш ніж удвічі, у порівнянні з вихідним матеріалом, таким чином підвищується вклад окисних перетворень лігніну в розчинні продукти окиснення, тобто відбувається делігніфікація рослинної сировини. Крім того, інтенсифікується процес дифузії із рослинної сировини до розчину мінеральних речовин.

Дослідження поглинальної здатності одержаних лігноцелюлозних матеріалів щодо органічних барвників показали, що збільшення тривалості окисно-органосольвентного модифікування сприяє покращенню сорбційної здатності одержаних матеріалів. Це може бути пов'язано як з хімічним складом так і зі структурою лігноцелюлозного продукту. Зі зменшенням вмісту лігніну в модифікованих рослинних відходах, який є частково гідрофобним, збільшується здатність сорбентів до набухання. Видалення мінеральних компонентів сприяє одержанню кінцевих продуктів з більш розвиненою поруватою структурою [9].

Важливим фактором процесу окисно-органосольвентного модифікування шкаралупи кісточок абрикосу поряд з тривалістю є концентрація пероксиду водню, що визначає перебіг окисних процесів в рослинній сировині під час обробки.

Для дослідження впливу концентрації пероксиду водню на показники лігноцелюлозних сорбентів проводили обробку шкаралупи кісточок абрикосу за температури 95 °С протягом 120 хв. Як видно з наведених у табл. 2 даних, збільшення концентрації пероксиду водню закономірно призводить до збільшення вмісту целюлози в одержаних матеріалах. Це пов'язано з тим, що деяка частка пероксиду водню в процесі модифікування при підвищеній температурі витрачається на утворення пероцтової кислоти. Тому у розчині для модифікування присутні три види окисників: пероксид водню, оцтова кислота і пероцтова кислота. Саме пероцтова кислота є основним делігніфікуючим реагентом, який окиснює лігнін і переводить його до розчину і при цьому практично не зачіпає полісахариди рослинної сировини. Саме тому збільшення вмісту пероксиду водню у реакційній суміші сприяє видаленню більшої частки речовин ароматичного характеру, і, як результат, призводить до зменшення виходу кінцевого продукту.

Таблиця 2 – Вплив концентрації пероксиду водню на властивості лігноцелюлозних сорбентів

Концентрація, %	Вихід, %	Вміст целюлози, %	Вміст лігніну, %	Зола, %	Ефективність сорбції, %		
					Метиленовий синій	Метиловий фіолетовий	Мурексид
3	76,1	38,2	35,5	0,2	70,9	29,4	47,5
6	63,7	45,6	25,1	0,1	81,0	39,8	53,9
9	50,8	58,2	12,1	0,1	90,8	52,4	63,1

Збільшення вмісту целюлози при цьому сприяє підвищенню поглинальної здатності лігноцелюлозних матеріалів щодо органічних барвників.

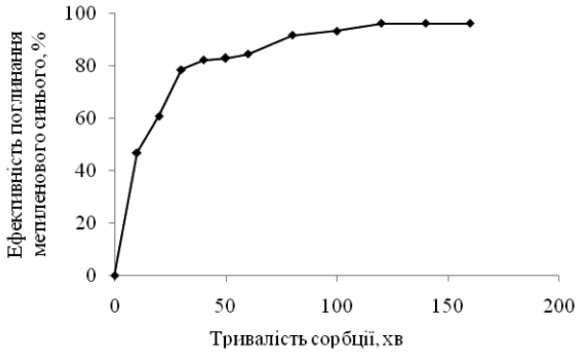
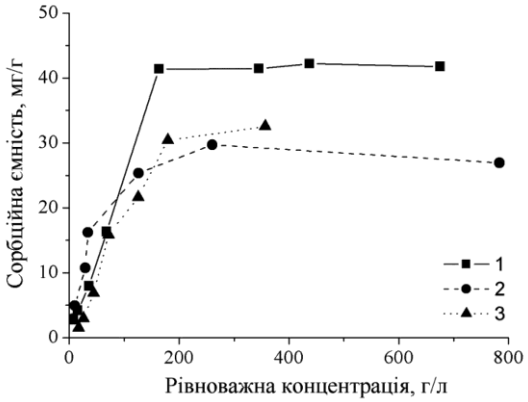


Рис. 1 – Залежність ефективності поглинання метиленового синього від тривалості контакту



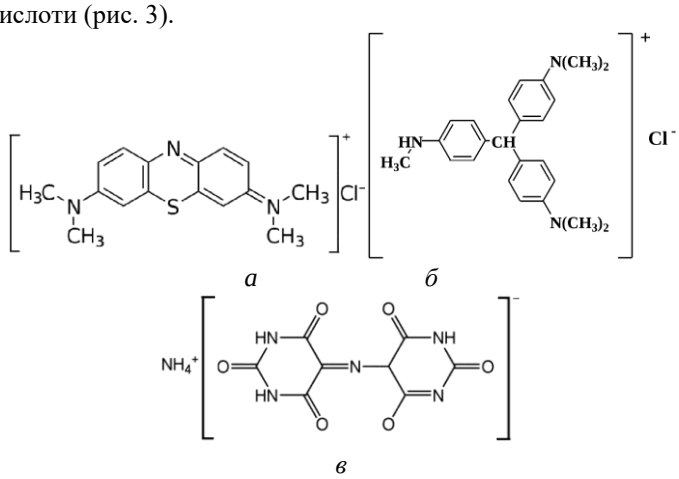
1 – метиленовий синій (основний барвник);
2 – метиловий фіолетовий (основний барвник);
3 – мурексид (кислотний барвник)

Рис. 2 – Ізотерми адсорбції барвників

Визначення кінетичних характеристик сорбції органічних барвників проводили на лігноцелюлозному матеріалі з вмістом целюлози та лігніну 58,2 % і 12,1 % відповідно на прикладі метиленового синього. Одержані результати представлені на рис. 1. Наведені дані показують, що максимальна швидкість поглинання барвника на матеріалі відповідає першим 10 хв контакту, протягом яких концентрація метиленового синього у розчині зменшується вдвічі. Сорбційна рівновага досягається протягом 120 хв.

На рис. 2 представлені ізотерми сорбції органічних барвників на лігноцелюлозному матеріалі з вмістом целюлози та лігніну 58,2 % і 12,1 % відповідно.

Як видно з наведених на рис. 2 даних, одержані лігноцелюлозні матеріали проявляють найбільшу сорбційну здатність щодо метиленового синього, який відноситься до осно́вних барвників, що у водних розчинах дисоціюють на «кольорові» катіони, які є складними органічними радикалами, і аніони мінеральної кислоти (рис. 3).



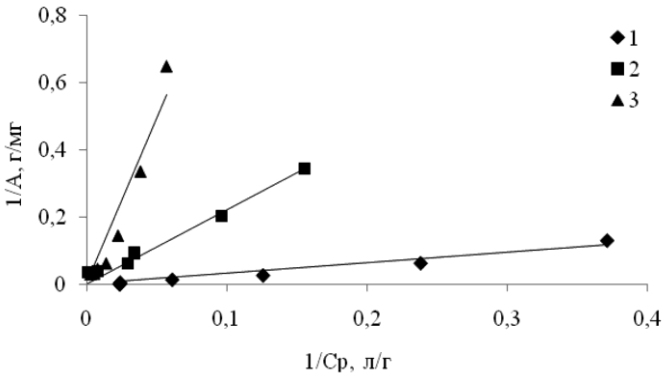
а – метиленовий синій (основний барвник);
б – метиловий фіолетовий (осноовний барвник);
в – мурексид (кислотний барвник)

Рис. 3 – Будова органічних барвників

Висока спорідненість лігноцелюлозного матеріалу до основного барвника метиленового синього пов’язана з електрокінетичними властивостями поверхні матеріалу, а саме зі здатністю поверхні лігноцелюлозного матеріалу набувати у водному середовищі негативний заряд, що може бути пов’язано з дисоціацією електролітичних активних груп на поверхні матеріалу, а також орієнтацією диполів води [10].

Результати також показують, що ефективність сорбції основних барвників на рослинних матеріалах залежить і від їх молекулярної маси і просторової будови. Чим і можна пояснити меншу сорбційну здатність одержаного сорбенту щодо метилового фіолетового.

Пглинальна здатність модифікованого рослинного матеріалу щодо мурексиду, який відноситься до кислотних барвників, є меншою на 25 %, у порівнянні з метиленовим синім. На відміну від основних барвників, кислотний барвник мурексид дисоціює на «кольоровий» аніон і катіон амонію. Виходячи з теорії фарбування полімерних матеріалів, фіксація барвників відбувається не тільки за рахунок адсорбції в порах, але і за рахунок хімічної взаємодії катіонів або аніонів барвника з функціональними групами матеріалу [11]. Кислотний барвник характеризується меншою хімічної спорідненості з рослинною матрицею, оскільки у водному середовищі набуває негативний заряд, як і лігноцелюлозний матеріал, в результаті чого виникають сили електростатичного відштовхування.



1 – метиленовий синій (основний барвник);
2 – метиловий фіолетовий (основний барвник);
3 – мурексид (кислотний барвник)

Рис. 4 – Ізотерми адсорбції барвників у лінійному вигляді

Залежності величини питомої адсорбції від рівноважної концентрації барвників, що наведені на рис. 2, можна описати рівнянням Ленгмюра [12]:

$$A = A_\infty \times [C_p /(K + C_p], \quad (1)$$

де A_∞ – гранична адсорбція (ємність моношару), мг/г; C_p – концентрація барвника у рівноважному стані, мг/л; K – константа адсорбційної рівноваги рівняння Ленгмюра.

Константи рівняння Ленгмюра розраховували графічним способом. Для цього рівняння (1) приводили до лінійного вигляду:

$$1/A = 1/A_\infty + [1/(A_\infty \times K)] \times (1/C_p) \quad (2)$$

Ізотерми адсорбції органічних барвників на лігноцелюлозному сорбенті у лінійному вигляді в координатах $1/A$ від $1/C_p$ наведені на рис. 4. Екстраполяція залежності до осі ординат дає відрізок, який дорівнює $1/A_\infty$, а тангенс кута нахилу прямої рівний K/A_∞. Результати розрахунків наведено в табл. 3

Таблиця 3 – Параметри рівняння Ленгмюра для ізотерм адсорбції барвників на лігноцелюлозному сорбенті

Органічний барвник								
Метиленовий синій			Метиловий фіолетовий			Мурексид		
A	A_∞	K	A	A_∞	K	A	A_∞	K
42,2	43,8	16,2	29,7	27,0	13,2	32,5	33,3	2,94

Наведені в табл. 3 результати розрахунків свідчать, що визначені за графіком величини максимальної адсорбції A_∞ барвників на досліджених матеріалах відповідають знайденим експериментальним шляхом значенням адсорбції А.

Висновки. Досліджено вплив тривалості окисно-органосольвентного модифікування шкаралупи кісточок абрикосу та концентрації пероксиду водню на вихід, вміст целюлози, лігніну та зольність лігноцелюлозних матеріалів, а також їх сорбційну здатність щодо органічних барвників. Встановлено, що збільшення концентрації пероксиду водню у розчині для окисно-органосольвентного модифікування сприяє протіканню процесу делігніфікації рослинної сировини. Наведені дані демонструють високі кінетичні характеристики та високу поглинальну здатність отриманих лігноцелюлозних сорбентів щодо органічних барвників.

Перспективи подальших досліджень. Одним із пріоритетних напрямків розвитку сучасних хімічних технологій та екології є захист населення та навколишнього середовища від шкідливих речовин шляхом створення нових дешевих ефективних сорбентів. В Україні є достатня сировинна база, а також технічний та технологічний потенціал для виробництва широкого спектру поглинальних матеріалів на основі компонентів рослинних матеріалів. Запропонований спосіб модифікування рослинних відходів дозволить запровадити спосіб їх ефективної утилізації з одержанням нових продуктів з цінними властивостями з можливим подальшими застосуванням отриманих лігноцелюлозних матеріалів як сорбентів промислового, екологічного та медичного призначення.

Список використаної літератури

1. *Bras I.* Application of pine bark as a sorbent for organic pollutants in effluents / I. Bras, A. Alves, L. T. Lemos, M. F. R. Pereira // Management of Environmental Quality An International Journal. – 2004. – № 15. – С. 491–501.
2. *Осокин В. М.* Исследование по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды / В. М. Осокин, В. А. Сомин // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 280–282.
3. *Memon S. Q.* Sawdust: a green and economical sorbent for thallium removal/ S. Q. Memon, N. Memon, A. R. Solangi, J. Memon// Chemical Engineering Journal. – 2008. – № 140. – С. 235–240.
4. *Никифорова Т. Е.*Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т. Е. Никифорова, Н. А. Багровская, В. А. Козлов, С. А. Лилин // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 5–14.
5. *Гарынцева Н. В.* Свойства энтеросорбентов, полученных из уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы / Н. В. Гарынцева, И. Г. Судакова, Б. Н. Кузнецова // Журнал Сибирского федерального университета. – 2011. – № 2 (4). – С. 121–126.
6. *Adegoke K. A.* Dye sequestration using agriculturalwastes as adsorbents / K. A. Adegoke, O. S. Dello // Water Resources and Industry. – 2015. – № 12. – С. 8–24.

7. *Ніколайчук А. А*. Синтез та властивості біосорбентів на основі целюлози та лігніну з рослинної сировини / А. А. Ніколайчук, М. Т. Картель, Л. А. Купчик, В. О. Денисович // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2005. –№. 42.– С. 28–31.
8. *Barbash V.* Peracetic acid pulp from annual plants/ V. Barbash, V. Poyda, I. Deykun // Cellulose chemistry and Technology. – 2011. –№. 4.– С. 613–618.
9. *Николайчук А. А.* Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья – отходов агропромышленного комплекса / А. А. Николайчук, Л. А. Купчик, Н. Т. Картель, В. О. Денисович // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7, Вып. 3. – С. 489–498.
10. *Смолин А. С.* Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов/ А. С. Смолин, Р. О. Шабиев, П. Яккола // Химия растительного сырья –2009. – № 1. – С. 177–184.
11. *Мельников Б. Н., Виноградова Г. И.* Применение красителей / Б. Н. Мельников, Г. И. Виноградова. – М. : Химия, 1986. – 240 с.
12. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1976. – 511 с

Надійшла до редакції 12.11.2016