

РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 661.18+661.729+66.081+547.97

ГАЛИШ В. В., к.х.н., доцент^{1,2}, СОКОЛОВСЬКА Н. В., аспірант¹, НІКОЛАЙЧУК А. А., м.н.с.²,
ТРЕМБУС І. В., к.т.н., доцент¹

¹ Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, Національної академії наук України

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНΟΣΟΛЬВЕНТНОГО ЛІГНІНУ ЩОДО МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО

Залучення вторинної сировини у вигляді рослинних відходів та побічних продуктів переробки рослинної сировини до вирішення проблем забруднення навколишнього середовища розглядається як перспективний напрямок вченими багатьох країн світу. Мета роботи – дослідження структури та сорбційних властивостей лігніну як побічного продукту органосольвентної делігніфікації соломи пшениці. В роботі як вихідну сировину використовували лігнін, осаджений з відрацьованого варильного розчину окисно-органосольвентної делігніфікації соломи пшениці. Для дослідження структури та властивостей одержаного лігніну використовували різні методи аналізу, включаючи гравіметричний, спектроскопію, мікроскопію. Сорбційну здатність матеріалу щодо метиленового синього вивчали з використанням модельних розчинів та спектрофотометричного способу для визначення концентрації барвника.

Дослідження зразка за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії показало, що органосольвентний лігнін представляє собою високодисперсний матеріал з частинками різної форми та розміру, і містить у своєму складі незначну кількість полісахаридів, загальний об'єм пор такого матеріалу складає $0,431 \text{ см}^3/\text{г}$. Сорбційну здатність лігніну щодо метиленового синього досліджували як функцію від рН водного розчину барвника, його початкової концентрації та тривалості процесу. Показано, що сорбційна ємність в значній мірі залежить від рН середовища і збільшується зі зміною рН від 3 до 6. Однак подальше збільшення рН не призводить до зміни вказаного показника. Така залежність сорбційної здатності пов'язана з властивістю поверхні рослинного матеріалу змінювати заряд від позитивного в кислому середовищі до негативного в нейтральному та лужному, завдяки наявності оксигенмістних функціональних груп (в основному фенольні та аліфатичні гідроксили), що здатні легко протонізуватися та депротонізуватися при різних значеннях рН. Кінетика поглинання барвника при цьому є досить швидкою і сорбційна рівновага досягається протягом перших 120 хв контакту. З метою вивчення кінетики сорбції були застосовані моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядку та внутрішньомолекулярної дифузії. У порівнянні з кінетичною моделлю псевдо-першого порядку ($R^2 = 0,985$) та внутрішньомолекулярної дифузії ($R^2 = 0,856$) кінетична модель псевдо-другого порядку ($R^2 = 0,999$) краще описує кінетику сорбції і свідчить про те, що фіксація барвника на поверхні матеріалу відбувається із залученням різних механізмів. Для дослідження адсорбційної рівноваги при сорбції метиленового синього використовували модельні розчини з початковими концентраціями барвника від 30 до 500 мг/л. Встановлено, що за початкової концентрації метиленового синього у розчині нижче 100 мг/л сорбційна ємність зростає лінійно зі збільшенням початкової концентрації. Потім збільшення сорбційної ємності відбувається більш повільно. Максимальна сорбційна здатність складає 44,7 мг/г. У випадку ізотерми адсорбції, рівняння Ленгмюра ($R^2 = 0,996$) є більш придатним, ніж рівняння Фрейндліха ($R^2 = 0,955$), для опису процесу поглинання катіонного барвника і свідчить про те, що адсорбція є моношаровою.

Загалом, показано, що органосольвентний лігнін з соломи пшениці за сорбційною ємністю децю перевищує органосольвентний лігнін з іншої рослинної сировини. Створення нових дешевих та ефективних матеріалів є актуальним завданням для науковців. Розробка нових ресурсозберігаючих технологій задля вирішення проблем забруднення навколишнього середовища є пріоритетним напрямком розвитку хімічних технологій та екології у всьому світі. Для України це є особливо актуальним, оскільки ефективна переробка рослинних відходів сільськогосподарства із залученням екологічно безпечних технологій дозволить забезпечити потреби багатьох галузей вітчизняної промисловості та поліпити стан навколишнього

середовища. Перспективним є подальше дослідження структури органосольвентного лігніну для визначення вмісту різних функціональних груп та визначення придатності його використання для поглинання з водних розчинів іонів важких металів.

Ключові слова: лігнін, сорбент, метиленовий синій, ізотерна, кінетика

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2020.208327

© Галиш В. В., Соколовська Н. В., Ніколайчук А. А., Трембус І. В., 2020.

Постановка проблеми

На сьогоднішній день перспективним напрямком сучасної хімічної технології та екології є розробка ресурсозберігаючих технологій із залученням вторинної рослинної сировини. Україна – аграрна країна, яка щороку вирощує млн т зернових культур, в результаті чого утворюються млн т твердих рослинних відходів у вигляді соломи злакових культур. Хімічна переробка таких відходів шляхом, наприклад, органосольвентної делігніфікації дозволяє отримати целюлозу високої якості, що може використовуватися вітчизняними підприємствами целюлозно-паперової галузі. Це, в свою чергу, є привабливим з економічної точки зору, оскільки такий підхід дозволяє частково замінити дорогу імпорту деревну целюлозу в композиціях багатьох видів паперу та картону. В результаті органосольвентної делігніфікації рослинної сировини утворюються відпрацьовані варильні розчини. Основним компонентом таких розчинів є лігнін, який знаходиться у розчинному стані та є перспективним матеріалом для різних галузей хімічної промисловості. Тому одним з актуальних завдань є дослідження складу та властивостей лігніну як побічного продукту делігніфікації, а також розробка ефективних способів його утилізації.

Аналіз попередніх досліджень

В останнє десятиліття охорона навколишнього середовища стала пріоритетним завданням у всьому світі, оскільки швидкий промисловий розвиток сприяє забрудненню навколишнього середовища різними токсичними сполуками, які негативно впливають на екосистему [1, 2]. Залучення вторинної сировини у вигляді твердих рослинних відходів деревообробки, сільського господарства, целюлозної та гідролізної промисловостей до вирішення цієї проблеми розглядається як перспективний напрямок хімічної технології та екології різними вченими багатьох країн світу [3-5]. Адже ці відходи є лігноцелюлозними матеріалами, що складаються з целюлози, геміцелюлоз, лігніну та інших компонентів у невеликих кількостях і характеризуються певними сорбційними властивостями, завдяки наявності різних активних функціональних груп. Основними перевагами, так званих біосорбентів, є доступність сировинної бази, висока ефективність, дешева та легкість утилізації відпрацьованих матеріалів. З цієї точки зору, лігнін – побічний продукт процесу одержання целюлози, розглядається як один із перспективних сорбційних матеріалів.

Лігнін це другий найбільш поширений рослинний полімер після целюлози, який є важливим структурним компонентом рослинної сировини. Це також найпоширеніший природний полімер ароматичної природи. Структура лігнінів, виділених з рослинної сировини, змінюється в процесі одержання і значно відрізняється від структури нативного лігніну.

Технічний лігнін отримують як побічний продукт процесів делігніфікації деревної та недеревної рослинної сировини. Одним з найпоширеніших способів отримання целюлози з деревини є сульфатний, який передбачає використання в якості делігніфікуючого розчину так званого білого щолоку, основними компонентами якого є гідроксид та сульфід натрію [6]. Під час варіння лігнін рослинної біомаси розчиняється у варильному розчині разом із продуктами розпаду вуглеводів, утворюючи так званий чорний щолок. Розчинений лігнін в цьому випадку виділяють осадженням при зниженні рН відпрацьованого варильного розчину [7]. Такий лігнін має ряд характерних особливостей, які відрізняють його від інших лігнінів, наприклад, він містить більшу кількість фенольних груп внаслідок більшої кількості розщеплених β-арильних зв'язків під час варіння, також він містить у своєму складі 1–3% сірки, що є забруднюючим компонентом, який блокує активні функціональні групи [8].

Гідролізний лігнін – побічний продукт кислотного гідролізу рослинної сировини. Зазвичай це аморфна коричнева порошкоподібна речовина, в якій вміст самого лігніну може коливатися в межах 40–88%. Крім ароматичної складової, також він вмістить 13–45% вуглеводів, 5–19% смоляних речовин (комплекс лігногуміну), 0,5–10% мінеральних речовин. Загалом такий лігнін має меншу кількість карбонільних та

гідроксильних груп через велику кількість присутніх в ньому С-С зв'язків, в результаті чого його структура є сильно ущільненою [9, 10], що в свою чергу викликає дифузійні обмеження в процесах сорбції.

Одними з найперспективніших методів, що використовується для отримання чистого лігніну з менш модифікованою структурою і меншою молекулярною масою, є органосольвентні методи [11, 12]. Перспективним для цих цілей є використання таких органічних кислот, як оцтова та мурашина у поєднанні з пероксидом водню для делігніфікації рослинної сировини. Це пов'язане з їх високою здатністю розчиняти лігнін, в результаті чого отримують целюлозу з високим виходом та високою білістю, що дозволяє в подальшому виключити використання сполук хлору для вибілювання [13]. Делігніфікація органічними кислотами не призводить до деградації високомолекулярних полісахаридних компонентів рослинної сировини, а з одержаних відпрацьованих розчинів можна виділяти геміцелюлози та лігнін для подальшої переробки у цінні хімічні продукти [14].

Метою цієї статті було дослідження структури органосольвентного лігніну після делігніфікації соломи пшениці та вивчення його сорбційних властивостей щодо метиленового синього.

Методики експериментів

Органосольвентний лігнін отримували осадженням з відпрацьованого варильного розчину, який отримали в результаті окисно-органосольвентної делігніфікації соломи пшениці [15]. Відпрацьований варильний розчин зливали у колбу і залишали в темному місці за кімнатної температури протягом 24 год, а потім фільтрували крізь скляний фільтр (пор 40). Таким чином отримували твердий залишок, який висушували на повітрі до вмісту вологи 7%.

Для визначення структури лігніну використовували методи інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). ІЧ спектр органосольвентного лігніну реєстрували на спектрофотометрі "Specord M80" ("Carl Zeiss", Німеччина) в діапазоні 300–4000 см⁻¹. Лігнін розтирали з KBr у співвідношення 1:9 з подальшим пресуванням у таблетки, які використовували для досліджень. Дослідження СЕМ структури поверхні зразка виконували з використанням мікроскопу JEOL JSM-5500LV, що обладнаний аналізатором EDS/EDX/EDAX та ESEM (JEOL Ltd., Японія). Загальний об'єм пор органосольвентного лігніну визначали методом поглинання парів бензену в ексікаторі [16].

Вплив рН на ефективність сорбції метиленового синього вивчали з використанням модельних розчинів. Наважка лігніну становила 0,2 г, а об'єм розчину барвника з концентрацією 100 мг/л становив 50 мл, тривалість – 240 хв. Для регулювання рН використовували розчини 0,1 н. соляної кислоти та 0,1 н. гідроксиду натрію. Початкові та рівноважні концентрації катіонного барвника в розчині визначали спектрофотометричним методом при довжині хвилі 664 нм.

Сорбційну ємність (мг/г) лігніну за метиленовим синім розраховували за формулою:

$$q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \quad (1)$$

де C_0 та C_p – початкова та рівноважна концентрації, відповідно (мг/л); V – об'єм модельного розчину (мл); m – наважка сорбенту (г).

При дослідженні кінетики сорбції метиленового синього використовували модельний розчин метиленового синього з нейтральним рН. Для встановлення впливу тривалості сорбції на поглинальну здатність органосольвентного лігніну щодо барвника, через певні проміжки часу відбирали 5 мл розчину метиленового синього для визначення концентрації, після чого його знову повертали на сорбцію. Дослідження кінетики виконували протягом 8 годин.

Для детального опису кінетики сорбції були обрані моделі псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку [17] та внутрішньомолекулярної дифузії [18], лінійні форми яких мають вигляд:

$$\ln(q_p - q_t) = \ln q_p - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_p^2} + \frac{t}{q_p} \quad (3)$$

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad (4)$$

де q_p та q_t – кількість сорбованого барвника в рівноважному стані та в часі t (хв), відповідно, (мг/г); k_1 – константа швидкості моделі псевдо-першого порядку (хв⁻¹); k_2 – константа швидкості моделі псевдо-другого

порядку (мг/г·хв); k_3 – константа швидкості моделі внутрішньомолекулярної дифузії (мг/г·мхв^{1/2}); C – товщина граничного шару (мг/г). Графік в координатах $\ln(q_p - q_t)$ від t , t/q_t від t та q_t від $t^{1/2}$ були використані для розрахунку значень q_p та k_1 , q_p та k_2 , k_3 та n відповідних моделей. Вибір моделі, що найкраще підходить для опису процесу сорбції, виконували відповідно до значення коефіцієнта кореляції R^2 .

Дослідження впливу концентрації метиленового синього на ефективність його вилучення проводили з використанням наважки лігніну 0,2 г та об'єму модельного розчину (концентрація барвника 30–900 мг/л) 50 мл, тривалість процесу – 240 хв. Ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха були використані для вивчення механізму сорбції:

$$\frac{C_p}{q_p} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_p}{Q_m} \quad (5)$$

$$\log q_p = \log K_F + \frac{\log C_p}{n} \quad (6)$$

де C_p – рівноважна концентрація метиленового синього (мг/л); q_p – кількість сорбату на одиницю маси сорбенту (мг/г); Q_m – максимальна адсорбційна ємність (мг/г); k_L – константа рівняння Ленгмюра (л/мг); k_F – константа рівняння Фрейндліха (л/г); n – емпірична константа. Графіки C_p/q_p від C_p та $\log q_p$ від $\log C_p$ були використані для розрахунку значень Q_m та k_L , k_F та n відповідних моделей.

Виклад основного матеріалу

ІЧ спектр, що представлений на рис. 1, відображає хімічну структуру та чистоту лігніну. Широка смуга в діапазоні 3410–3460 см⁻¹ відноситься до гідроксильних груп у фенольних і аліфатичних структурах. Смуги поглинання при 2910 та 2853 см⁻¹ виникають переважно від вібраційних коливань метоксильних груп ароматичного кільця, а також метильних та метиленових груп бічних ланцюгів. Присутність смуги при 1702 см⁻¹ свідчить про наявність карбонільних або карбоксильних груп. Інтенсивні смуги поглинання при 1648, 1532, 1463 см⁻¹ відносяться до ароматичної частини лігніну. Піки при 1324 см⁻¹, 1211 см⁻¹ та 1117 см⁻¹ характерні для коливань сирингільних та гваяцильних кілець. Пік при 1037 см⁻¹ є характерним для коливань зв'язків С-Н, а смуги при 1099 см⁻¹ і 1022 см⁻¹ відповідають зв'язку С-О полісахаридів. Смуга поглинання при 835 см⁻¹ відповідає деформаційним коливанням С-Н зв'язків в ароматичних кільцях [19, 20]. Наведений ІЧ спектр свідчить про те, що досліджений зразок містить у своєму складі незначну кількість компонентів полісахаридної структури і представляє собою сполуку ароматичного характеру.

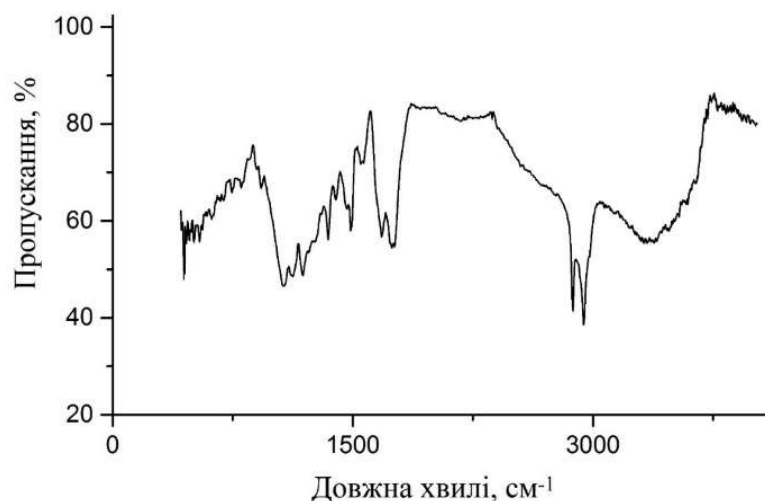


Рис. 1 – ІЧ-спектр органосольвентного лігніну з пшеничної соломи.

Поверхня органосольвентного лігніну, знімок якої наведено на рис. 2, представлена частинками різної форми з широким діапазоном розмірів, що є характерним для осаджених лігнінів [21]. Більшість частинок

мають гладку поверхню, що свідчить про невисоку пористість дослідженого матеріалу. Результати сорбції парів бензену в ексикаторі показали, що об'єм адсорбційних пор для даного зразка складає $0,431 \text{ см}^3/\text{г}$.

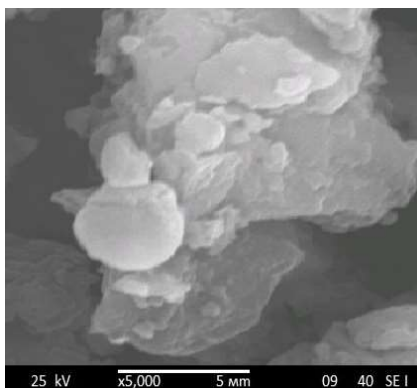


Рис. 2 – СЕМ знімок органосольвентного лігніну з пшеничної соломи.

Ефективність сорбції метиленового синього в значній мірі залежить від рН його водного розчину. Це пов'язано з властивістю поверхні рослинних матеріалів набувати у водних розчинах в залежності від рН позитивного, нейтрального або негативного заряду [22]. Результати дослідження впливу рН водного розчину метиленового синього на сорбційну ємність органосольвентного лігніну представлені на рис. 2.

Як видно з рис. 2 ефективність поглинання катіонного барвника органосольвентним лігніном в значній мірі залежить від рН водного розчину. Сорбційна ємність стрімко зростає з $20,2 \text{ мг/г}$ до $31,5 \text{ мг/г}$ зі збільшенням значення рН від 3,0 до 5,0. Подальший приріст є дещо меншим – максимальна сорбційна ємність $34,0 \text{ мг/г}$ досягається при рН 6 і залишається сталою при наступному підвищенні рН. Як відомо, лігнін містить фенольні та аліфатичні гідроксили, що здатні легко протонізуватися та депротонізуватися при різних значеннях рН. Саме з цим фактом і пов'язана висока сорбційна ємність дослідженого матеріалу при більш високих значеннях рН, оскільки поверхня лігніну набуває негативного заряду. Ймовірно, взаємодія між позитивно зарядженими катіонами барвника та негативно зарядженою поверхнею лігніну є електростатичною. У випадку рослинних матеріалів, фіксація катіонних барвників на їх поверхні можлива і з залученням механізмів хімічного та водневого зв'язку, а також сила Ван-дер-Ваальса [23].

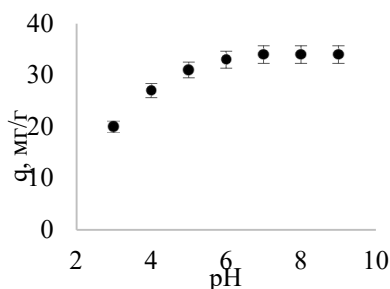


Рис. 2 – Вплив рН на сорбційну ємність органосольвентного лігніну щодо метиленового синього.

Залежність сорбції метиленового синього органосольвентним лігніном від тривалості процесу представлена на рис. 3. Видно, що протягом перших 60 хв контакту відбувається максимальне поглинання катіонного барвника, проте наступна сорбція відбувається дещо повільніше і повна сорбційна рівновага настає протягом 120 хв від початку дослідження.

Дослідження кінетики адсорбції має важливе значення, оскільки дозволяє отримати інформацію про механізм процесу поглинання забруднюючих речовин. З цією метою були застосовані моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядку, а також внутрішньомолекулярної дифузії. Кінетичні моделі сорбції метиленового

синього на органосольвентному лігніні у лінійній формі представлені на рис. 4, а значення розрахованих коефіцієнтів відповідних кінетичних моделей зведено в табл. 1.

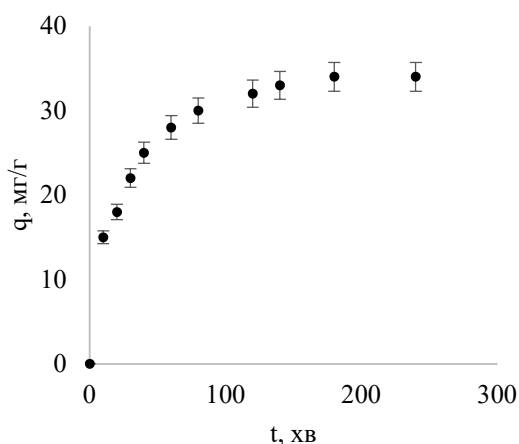
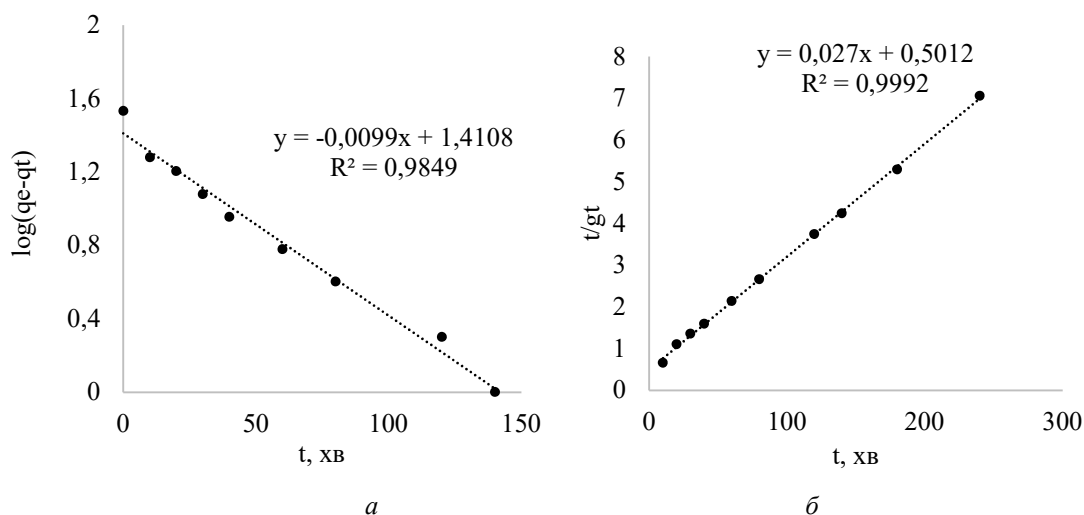


Рис. 3 – Залежність сорбційної ємності органосольвентного лігніну щодо метиленового синього від тривалості сорбції.

Коефіцієнт кореляції (R_2) кінетичної моделі псевдо-першого порядку, яка описує процес фізичної адсорбції, становить 0,98, а обчислена рівноважна сорбційна ємність 25,7 мг/г, в той час як експериментальне значення цього показника складає 34,0 мг/г. Коефіцієнт кореляції моделі внутрішньомолекулярної дифузії є найменшим і складає 0,85, що свідчить про недоцільність її використання в даному випадку для опису кінетики. Низьке значення R^2 вказує на те, що поглинання метиленового синього на досліджуваному матеріалі є багатостадійним процесом, що включає сорбцію барвника на поверхні та його дифузію в середину матеріалу. Значення коефіцієнта R^2 0,999 для моделі псевдо-другого порядку вказує на те, що вона є найбільш придатною для опису кінетики адсорбції катіонного барвника на досліджуваному матеріалі і свідчить про те, що фіксація метиленового синього на поверхні матеріалу відбувається із залученням різних механізмів сорбції.



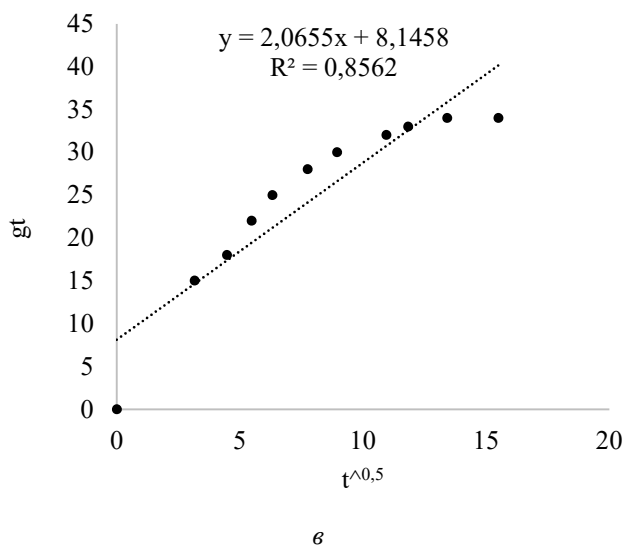


Рис. 4 – Моделі псевдо-першого (а) та псевдо-другого порядків (б), а також внутрішньомолекулярної дифузії (в) сорбції метиленового синього органосольвентним лігніном.

Таблиця 1 – Параметри кінетичних моделей процесу сорбції метиленового синього на органосольвентному лігніні

Модель	Параметри	Значення
Псевдо-першого порядку	$k_1, \text{хв}^{-1}$	0,02
	$q_e, \text{мг/г}$	25,7
	R^2	0,9849
Псевдо-другого порядку	$k_2, \text{мг/г} \cdot \text{хв}$	0,001
	$q_e, \text{мг/г}$	37,0
	R^2	0,9992
Внутрішньомолекулярної дифузії	$k_3, \text{мг/г} \cdot \text{хв}^{1/2}$	2,07
	C	8,15
	R^2	0,8562

Ізотерма адсорбції відіграє важливу роль в описі того, як адсорбат взаємодіє з адсорбентом і дає уявлення про адсорбційну здатність сорбенту. Дослідження адсорбційної рівноваги проводилося з початковими концентраціями барвника у розчині від 30 до 500 мг/л. За початкової концентрації метиленового синього у розчині нижче 100 мг/л сорбційна ємність зростає лінійно зі збільшенням початкової концентрацій (рис. 5). Потім збільшення сорбційної ємності відбувається більш повільно до максимуму 44,7 мг/г.

Для встановлення механізму взаємодії адсорбату з сорбентом були застосовані ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха. Ізотерма Ленгмюра описує моноадсорбцію на однорідній поверхні в той час, як ізотерма Фрейндліха – неідеальну багатопшарову адсорбцію на неоднорідних поверхнях. Лінійні форми обох ізотерм адсорбції барвника на лігніні представлені на рис. 6, а значення коефіцієнтів R^2 відповідних моделей наведено в табл. 2.

Модель рівноваги, що найкраще описує процес сорбції, встановлюється за значенням коефіцієнтів кореляції лінійної регресії (R^2). Порівняно з рівнянням Фрейндліха ($R^2 = 0,955$), рівняння Ленгмюра ($R^2 = 0,9962$) найбільше підходить для опису сорбції і свідчить про те, що місця адсорбції на поверхні лігніну є однорідними, а адсорбція катіонного барвника є моношаровою.

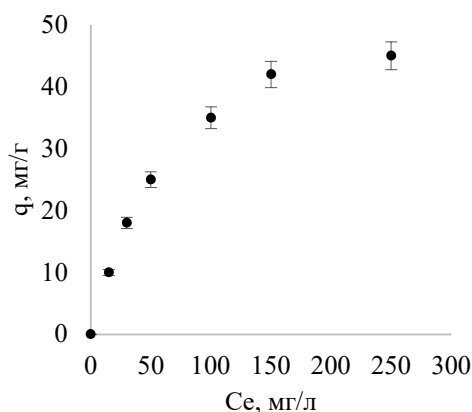


Рис. 5 – Залежність сорбційної ємності лігніну щодо метиленового синього від рівноважної концентрації барвника.

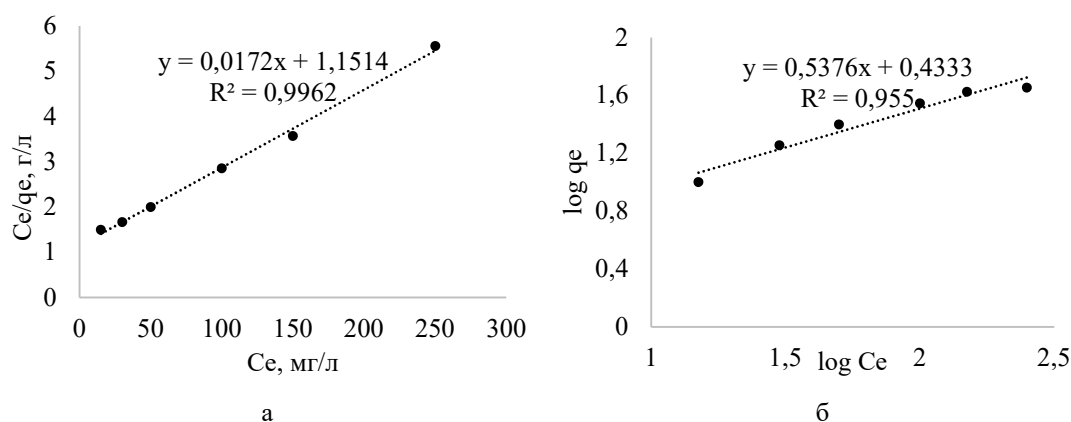


Рис. 6 – Ізотерми Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б) сорбції метиленового синього на органосольвентному лігніні.

Таблиця 2 – Параметри ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха сорбції метиленового синього на органосольвентному лігніні

Ізотерми сорбції	Параметри	Значення
Ленгмюра	K_L , мг/л	0,015
	Q_m , мг/г	58,1
	R^2	0,9962
Фрейндліха	K_F , л/г	2,71
	n	1,86
	R^2	0,955

Загалом, представлені результати добре корелюються з літературними даними. Крім того, встановлено, що органосольвентний лігнін з соломи пшениці за сорбційною ємністю дещо перевищує органосольвентний лігнін рисової соломи [24].

Висновки

Досліджено структуру та сорбційні властивості органосольвентного лігніну щодо катіонного барвника метиленового синього. Показано, що досліджений зразок лігніну характеризується сильною агломерацією, в результаті чого до його складу входять частинки різного розміру та форми, а загальний об'єм пор складає

0,431 см³/г. Результати показують, що органосольвентний лігнін може бути потенційним біосорбентом катіонних барвників, а їх адсорбція на такому природному матеріалі сильно залежить від рН і дає задовільні результати за значення рН 6, подальша збільшення рН не призводить до збільшення ефективності сорбції. У порівнянні з кінетичною моделлю псевдо-першого порядку та внутрішньомолекулярної дифузії кінетична модель псевдо-другого порядку є більш придатною для опису кінетики адсорбції. Що стосується ізотерм адсорбції, то модель Ленгмюра найкраще описує процес біосорбції, а це свідчить про моношарову адсорбцію.

Перспективи подальших досліджень

Створення нових дешевих та ефективних матеріалів є актуальним завданням для науковців. Розробка нових ресурсозберігаючих технологій задля вирішення проблем забруднення навколишнього середовища є пріоритетним напрямком розвитку хімічних технологій та екології у всьому світі. Для України це є особливо актуальним, оскільки ефективна переробка рослинних відходів сільського господарства із залученням екологічно безпечних технологій дозволить забезпечити потреби багатьох галузей вітчизняної промисловості та поліпшити стан навколишнього середовища. Перспективним є подальше дослідження структури органосольвентного лігніну для визначення вмісту різних функціональних груп та визначення придатності його використання для поглинання з водних розчинів іонів важких металів.

Список використаної літератури

1. Rajeswari T.R., Sailaja N. Impact of heavy metals on environmental pollution // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 2014. № 3. P. 117–181.
2. Fazzo L., Minichilli F., Santoro M., Ceccarini A., Seta M.D., Bianchi F., Comba P., Martuzzi M. Hazardous waste and health impact: a systematic review of the scientific literature // *Environmental Health*, 2017. № 16. P. 107.
3. Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects // *Environmental Engineering Research*, 2015. № 20. P. 1–18.
4. Kartel M., Galysh V. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption // *Chemistry Journal of Moldova*, 2017. № 12. P. 45–54.
5. Ковальчук А., Почечун Т., Галиш В., Трус І. Фосфорилування шкаралуп волоських горіхів для підвищення ефективності очищення водних розчинів // *Технічні науки та технології*, 2018. 2(12). С. 236–244.
6. Sixta H., Potthast A., Krottschek A.W. *Chemical Pulping Processes: Handbook of Pulp* / Ed. by Herbert Sixta. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006. – 1291 p.
7. Tomani P. The Lignoboost process // *Cellulose Chemistry and Technology*, 2010. 44 (1–3). P. 53–58.
8. Gierer J. The reactions of lignin during pulping – A description and comparison of conventional pulping processes // *Svensk Papperstidning*, 1970. 73 (18). P. 571–596.
9. Sazanov Yu.N., Kostereva T.A., Kulikova E.M., Fedorova G.N., Krutov S.M., Ipatova E.V. New ways for fragmentation of hydrolysis lignin // *Russian Chemical Bulletin*, 2014. № 63. P. 2051–2055.
10. Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Xu C. Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents // *Bioresource Technology*, 2015. № 190. P. 416–419.
11. Pan X., Arato C., Gilkes N., Gregg D., Mabee W., Pye K., Xiao Z., Zhang X., Saddler J. Biorefining of softwood using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and coproducts // *Biotechnology and Bioengineering*, 2005. 90 (4). P. 473–481.
12. Mimini V., Sykacek E., Hashim S.N.A.S., Holzweber J., Hettegger H., Fackler K., Potthast A., Mundigler N., Rosenau T. Compatibility of Kraft Lignin, Organosolv Lignin and Lignosulfonate With PLA in 3D Printing // *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2019. № 0. P. 1–17.
13. Kham L., Le Bigot Y., Delmas M., Avignon G. Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acid and peroxyacids // *Industrial Crops and Products*, 2005. № 21. P. 9–15.
14. Kootstra A.M.J., Beeftink H.H., Scott E.L., Sanders J.P.M. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw // *Biochemical Engineering Journal*, 2009. № 46. P. 126–131.
15. Trembus I.V., Sokolovska N.V., Halysh V.V., Nosachova J.V., Overchenko T.A. Low-temperature method for manufacturing of cellulose from wheat straw // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019. № 1. P. 116–122.
16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники, 1976. – 511 с.

17. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis // Journal of Colloid and Interface Science, 2004. № 276. P. 47–52.
18. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from aqueous solutions // Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963. № 89. P. 31–60.
19. Sammons R.J., Harper D.P., Labbé N., Bozell J.J., Elder T., Rials T.G. Characterization of Organosolv Lignins using Thermal and FT-IR Spectroscopic Analysis // BioResources, 2013. 8(2). P. 2752–2767.
20. Dörrstein J., Scholz R., Schwarz D., Schieder D., Sieber V., Walther F., Zollfrank C. Dataset on the structural characterization of organosolv lignin obtained from ensiled Poaceae grass and load-dependent molecular weight changes during thermoplastic processing // Data in Brief. 2018, № 17. P. 647–652.
21. Köhnke J., Gierlinger N., Mateu B.P., Unterweger C., Solt P., Mahler A.K., Schwaiger E., Liebner F., Gindl-Altmutter W. Comparison of four technical lignins as resource for electrically conductive carbon particles // Bioresources, 2019. 14(1). P. 1091–1109.
22. Fathy N.A., El-Shafey O.I., Khalil L.B. Effectiveness of Alkali-Acid Treatment in Enhancement the Adsorption Capacity for Rice Straw: The Removal of Methylene Blue Dye // Physical Chemistry, 2013. Article ID 208087.
23. Liu L., Gao Z.L., Su X.P., Chen X., Jiang L., Yao J.M. Adsorption Removal of Dyes from Single and Binary Solutions Using a Cellulose-based Bioadsorbent // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015. № 3. P. 432–442.
24. Zhang S., Wang Z., Zhang Y., Pan H., Tao L. Adsorption of Methylene Blue on Organosolv Lignin from Rice Straw // Procedia Environmental Sciences, 2016. № 31. P. 3–11.

Надійшла до редакції 26.04.2020

Halys V. V., Sokolovska N. V., Nikolaichuk A. A., Trembus I. V.

SORPTION PROPERTIES OF ORGANOSOLV LIGNIN TOWARDS METHYLENE BLUE

Involvement of secondary raw materials such as plant wastes and by-products of plant materials processing for solving problems of environmental pollution is considered as a promising direction by scientists in many countries of the world. The purpose of the paper is to study the structure and sorption properties of lignin as a by-product of organosolv delignification of wheat straw. In this work lignin precipitated from the spent cooking solution after oxidative-organosolv delignification of wheat straw was used as the raw material. Different methods of analysis were used to study the structure and properties of the obtained lignin, including gravimetric, spectroscopy, and microscopy. The sorption capacity of the material with respect to methylene blue was studied using model solutions and a spectrophotometric method to determine dye concentrations.

Investigation of the sample by the method of infrared spectroscopy and scanning electron microscopy showed that organosolv lignin is a highly dispersed material with particles of various shapes and sizes, and contains a small number of polysaccharides, the total pore volume of such material is 0.431 cm³. The sorption capacity of lignin towards methylene blue was investigated as a function of the pH of the dye aqueous solution, its initial concentration, and the duration of the process. It is shown that the sorption capacity is largely depends on the pH of the medium and increases with a change in pH from 3 to 6. However, a further increase in pH does not change the specified indicator. This dependence of the sorption capacity is related to the property of the surface of the plant material to change the charge from positive in acidic medium to negative in neutral and alkaline, due to the presence of oxygen-containing functional groups (mainly phenolic and aliphatic hydroxyls), which are easy can be protonated and deprotonated. The absorption kinetics of the dye is quite fast and the sorption equilibrium is reached within the first 120 min of contact. Pseudo-first and pseudo-second order models and intraparticle diffusion were used to study the sorption kinetics. Compared to the kinetic model of pseudo-first order ($R^2 = 0,985$) and intraparticle diffusion ($R^2 = 0,856$), the kinetic model of pseudo-second order ($R^2 = 0,999$) better describes the kinetics of sorption and indicates that fixation of the dye on the surface of the material takes place with the involvement of different mechanisms. To study the adsorption equilibrium in the sorption of methylene blue, model solutions with initial dye concentrations of 30 to 500 mg/l were used. It was found that at an initial concentration of methylene blue in a solution below 100 mg/l, the sorption capacity increases linearly with increasing initial concentrations. Then the increase in the sorption capacity is slower. The maximum sorption capacity is 44.7 mg/g. In the case of the adsorption isotherm, the Langmuir equation

($R^2 = 0.996$) is more suitable than the Freundlich equation ($R^2 = 0.955$) to describe the absorption process of the cationic dye and indicates that the adsorption is a monolayer.

In general, it was shown that organosolv lignin from wheat straw with sorption capacity slightly exceeds organosolv lignin from other plant raw materials. Creating new, inexpensive and effective materials is an urgent task for scientists. Developing new resource-saving technologies to solve the problem of environmental pollution is a priority for chemical technology and ecology worldwide. This is especially important for Ukraine, as efficient processing of agricultural plant waste with the use of environmentally friendly technologies will help to meet the needs of many industries and improve the environment. It is promising for further to study the structure of organosolv lignin to determine the content of various functional groups and to determine the possibility of its use for absorption heavy metal ions from aqueous solutions.

Keywords: lignin, sorbent, methylene blue, isotherm, kinetics

References

1. Rajeswari, T.R., Sailaja, N. (2014), "Impact of heavy metals on environmental pollution", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, no 3, pp. 117–181.
2. Fazzo, L., Minichilli, F., Santoro, M., Ceccarini, A., Seta, M.D., Bianchi, F., Comba, P., Martuzzi, M. (2017), "Hazardous waste and health impact: a systematic review of the scientific literature", *Environmental Health*, no 16, pp. 107.
3. Gupta, V.K., Nayak, A., Agarwal, S. (2015), "Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects", *Environmental Engineering Research*, no 20, pp. 1-18.
4. Kartel, M., Galysh, V. (2017), "New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption", *Chemistry Journal of Moldova*, no 12, pp. 45–54.
5. Kovalchuk, A., Pochechun, T., Halysh, V., Trus, I. (2018), "Fosforyliuvannia shkaralup voloskykh horikhiv dlia pidvyshchennia efektyvnosti ochyshchennia vodnykh rozchyniv", *Tekhnichni nauky ta tekhnolohii*, no 2(12), pp. 236-244.
6. Sixta, H., Potthast, A., Krottschek, A. W. (2006), "Chemical Pulping Processes: Handbook of Pulp", *Weinheim : Wiley-VCH Verlag*, 1291 p.
7. Tomani, P. (2010), "The Lignoboost process", *Cellulose Chemistry and Technology*, no 44 (1–3), pp. 53–58.
8. Gierer, J. (1970), "The reactions of lignin during pulping – A description and comparison of conventional pulping processes", *Svensk Papperstidning*, no 73 (18), pp. 571–596.
9. Sazanov, Yu.N., Kostereva, T.A., Kulikova, E.M., Fedorova, G.N., Krutov, S.M., Ipatova, E.V. (2014), "New ways for fragmentation of hydrolysis lignin", *Russian Chemical Bulletin*, no 63, pp. 2051–2055.
10. Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., Xu, C. (2015), "Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents", *Bioresource Technology*, no 190, pp. 416–419.
11. Pan, X., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, J. (2005), "Biorefining of softwood using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and coproducts", *Biotechnology and Bioengineering*, no 90 (4), pp. 473–481.
12. Mimini, V., Sykacek, E., Sharifah Nurul Ain Syed Hashim, Holzweber, J., Hettegger, H., Fackler, K., Potthast, A., Mundigler, N., Rosenau, T. (2019), "Compatibility of Kraft Lignin, Organosolv Lignin and Lignosulfonate With PLA in 3D Printing", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, no 0, pp. 1–17.
13. Kham, L., Le Bigot, Y., Delmas, M., Avignon, G. (2005), "Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acid and peroxyacids", *Industrial Crops and Products*, no 21, pp. 9–15.
14. Kootstra, A.M.J., Beftink, H.H., Scott, E.L., Sanders, J.P.M. (2009), "Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw", *Biochemical Engineering Journal*, no 46, pp. 126–131.
15. Trembus, I.V., Sokolovska, N.V., Halysh, V.V., Nosachova, J.V., Overchenko, T.A. (2019), "Low-temperature method for manufacturing of cellulose from wheat straw", *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, no 1, pp. 116–122.
16. Kel'cev N.V. (1976) *Osnovy adsorbcionnoj tehniky [Fundamentals of adsorption technology]*, Moscow, Russia.
17. Azizian, S. (2004), "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis", *Journal of Colloid and Interface Science*, no 276, pp. 47–52.

18. Weber, W.J., Morris, J.C. (1963), "Kinetics of adsorption on carbon from aqueous solutions", *Sanitary Engineering Division*, no 89, pp. 31–60.
19. Sammons, R.J., Harper, D.P., Labbé, N., Bozell, J.J., Elder, T., Rials, T.G. (2013), "Characterization of Organosolv Lignins using Thermal and FT-IR Spectroscopic Analysis", *BioResources*, no 8(2), pp. 2752–2767.
20. Dörrstein, J., Scholz, R., Schwarz, D., Schieder, D., Sieber, V., Walther, F., Zollfrank, C. (2018), "Dataset on the structural characterization of organosolv lignin obtained from ensiled Poaceae grass and load-dependent molecular weight changes during thermoplastic processing", *Data in Brief*, no 17, pp. 647–652.
21. Köhnke, J., Gierlinger, N., Mateu, B.P., Unterweger, C., Solt, P., Mahler, A.K., Schwaiger, E., Liebner, F., Gindl-Altmutter, W. (2019), "Comparison of four technical lignins as resource for electrically conductive carbon particles", *Bioresources*, no 14(1), pp. 1091–1109.
22. Fathy, N.A., El-Shafey, O.I., Khalil, L.B. (2013), "Effectiveness of Alkali-Acid Treatment in Enhancement the Adsorption Capacity for Rice Straw: The Removal of Methylene Blue Dye", *Physical Chemistry*, Article ID 208087.
23. Liu, L., Gao, Z.L., Su, X.P., Chen, X., Jiang, L., Yao, J.M. (2015), "Adsorption Removal of Dyes from Single and Binary Solutions Using a Cellulose-based Bioadsorbent", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, no 3, pp. 432–442.
24. Zhang, S., Wang, Z., Zhang, Y., Pan, H., Tao, L. (2016), "Adsorption of Methylene Blue on Organosolv Lignin from Rice Straw", *Procedia Environmental Sciences*, no 31, pp. 3–11.

УДК 66.094.3-92

**БАРБАШ В. А., професор; ЗЕЛЕНЧУК Т. В., аспірант; ДЕЙКУН І. М., доцент;
ГОНДОВСЬКА А. С., магістрант
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"**

ОДЕРЖАННЯ ОКСИЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ МЕДИЧНОЇ ВАТИ І МАРЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ ОКИСНИКА ТЕМПО

На сьогодні спостерігається постійне зростання використання відновлюваних біологічних ресурсів для хімічного перероблення. Одержання гемостатичних матеріалів на основі оксицелюлози, що здатні адсорбуватися в живих тканинах, є актуальною науково-практичною задачею.

Для дослідів використовували медичну гігроскопічну нестерильну вату з довговолокнистого бавовняного волокна промислового виробництва та нестерильний марлевий бинт. Окиснення волокон медичної вати і марлі проводили розчинами ТЕМПО з витратами від 0,5 % до 10 % від маси абсолютно сухої сировини, з додаванням 0,12 г NaBr і від 5 до 10 см³ розчину гіпохлориту натрію концентрацією активного хлору 76 г/дм³, за температури від 20 до 60 °С і тривалості процесу від 2 до 48 годин. За хімічним складом медична вата і марля мають вміст α-целюлози більше 98%, а також низький вміст нецелюлозних домішок і можуть бути використані для проведення процесу окиснення.

Встановлено вплив технологічних параметрів - температури, тривалості процесу окиснення, витрат ТЕМПО та гіпохлориту натрію на якість оксицелюлози із волокон медичної вати і марлі. Збільшення витрат окисника ТЕМПО і тривалості процесу окиснення призводить до зростання вмісту карбоксильних груп до 4,5 % і 5,0% в одержаних зразках оксицелюлози із вати і марлі, відповідно. Збільшення витрат гіпохлориту натрію сприяє підвищенню вмісту карбоксильних груп в одержаних зразках оксицелюлози, але і знижує вихід оксицелюлози через її деструкцію.

Підвищення температури процесу окиснення з 20 °С до 40 °С сприяє зростанню кількості карбоксильних груп, а за підвищення температури до 60 °С відбувається часткова деструкція целюлозних волокон. Вихід оксицелюлози знижується зі збільшенням витрат окисника та зростанням температури процесу. Вищий вихід оксицелюлози спостерігався у медичній марлі, оскільки в ній міцніше зв'язані волокна між собою, що перешикоджає проходження процесу її деструкції.

Методом рентгенівської дифракції визначено зміну кількості аморфної та кристалічної частин целюлози бавовняних волокон в процесі окиснення. Проведення процесу окиснення сприяє зменшенню вмісту