

**СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) В ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ
«ВОДНЫЙ РАСТВОР – МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА»****Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, Д.А. Вокурова**

Татьяна Евгеньевна Никифорова (ORCID 0000-0002-0817-9258)*, Дарья Андреевна Вокурова
Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико – технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: tatianaenik@mail.ru*

Владимир Александрович Козлов

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико – технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

Разработан метод получения сорбента на основе целлюлозы, модифицированной углеродными нанотрубками. Установлены особенности сорбции ионов меди (II) в гетерофазной системе «водный раствор – модифицированная целлюлоза». Функционализация целлюлозы, предварительно обработанной эпихлоргидрином и этилендиамином, окисленными углеродными нанотрубками позволяет заметно повысить ее сорбционные свойства. Появление новых функциональных групп в структуре целлюлозного сорбента подтверждается данными инфракрасной спектроскопии. Микроскопические исследования по методу сканирующей электронной микроскопии показывают наличие изменений поверхностной структуры углеродных нанотрубок и сорбента на основе целлюлозы. Приведен элементный анализ поверхности образцов исходных и окисленных углеродных нанотрубок, а также модифицированной целлюлозы. Содержание кислорода в окисленных нанотрубках превышает его содержание в исходных образцах на 13,5%, а появление азота в составе модифицированной целлюлозы указывает на присоединение этилендиамина. Определение среднего размера нанотрубок проведено методом динамического рассеяния света. Распределение углеродных нанотрубок по размерам свидетельствует о том, что в процессе окисления их линейный размер уменьшается, что связано с разрывом углерод – углеродной связи и формированием на концах углеродных нанотрубок новых карбоксильных групп. Результаты кинетических исследований представлены в рамках моделей кинетики псевдопервого и псевдвторого порядков. Обнаружено, что более точное соответствие достигается при использовании модели псевдо-второго порядка. Обработка экспериментальных изотерм сорбции согласно уравнению Ленгмюра позволила определить предельную сорбционную емкость исходного и модифицированного сорбента. Обнаружено, что сорбционная емкость модифицированной целлюлозы превышает таковую для исходной целлюлозы более, чем в три раза.

Ключевые слова: целлюлоза, углеродные нанотрубки, сорбция, ионы меди (II), модификация

**SORPTION OF COPPER(II) IONS
IN A HETEROPHASE SYSTEM "AQUEOUS SOLUTION - MODIFIED CELLULOSE"****T.E. Nikiforova, V.A. Kozlov, D.A. Vokurova**

Tatiana E. Nikiforova (ORCID 0000-0002-0817-9258)*, Daria A. Vokurova
Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: tatianaenik@mail.ru*

Vladimir A. Kozlov

Department of Chemistry and Technology of Higher Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

A method for obtaining a sorbent based on cellulose modified with carbon nanotubes has been developed. The features of sorption of copper (II) ions in the heterophase system "aqueous solution - modified cellulose" have been established. Functionalization of cellulose, pretreated with epichlorohydrin and ethylenediamine, with oxidized carbon nanotubes makes it possible to noticeably increase its sorption properties. The appearance of new functional groups in the structure of the cellulose sorbent is confirmed by infrared spectroscopy data. Microscopic studies using the method of scanning electron microscopy show the presence of changes in the surface structure of carbon nanotubes and cellulose based sorbent. An elemental analysis of the surface of samples of original and oxidized carbon nanotubes, as well as modified cellulose, is presented. The oxygen content in oxidized nanotubes exceeds its content in the original samples by 13.5%, and the appearance of nitrogen in the modified cellulose indicates the addition of ethylenediamine. The determination of the average size of nanotubes was carried out by the method of dynamic light scattering. The size distribution of carbon nanotubes indicates that their linear size decreases during oxidation, which is associated with the breaking of the carbon-carbon bond and the formation of new carboxyl groups at the ends of carbon nanotubes. The results of kinetic studies are presented within the framework of pseudo-first and pseudo-second order kinetics models. It is found that a more accurate fit is achieved using a pseudo-second order model. The processing of experimental sorption isotherms according to the Langmuir equation made it possible to determine the limiting sorption capacity of the original and modified sorbent. It was found that the sorption capacity of the modified cellulose exceeds that of the original cellulose by more than three times.

Key words: cellulose, carbon nanotubes, sorption, copper(II) ions, modification

Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Вокурова Д.А. Сорбция ионов меди (II) в гетерофазной системе «водный раствор – модифицированная целлюлоза». *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 91–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6814.

For citation:

Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Vokurova D.A. Sorption of copper(II) ions in a heterophase system "aqueous solution - modified cellulose". *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 91–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6814.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение биосферы в результате антропогенной деятельности неуклонно растет с каждым годом [1]. Превышение предельно допустимых концентраций тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий, а также в объектах биосферы создает серьезные угрозы для природной среды и вызывает ухудшение здоровья людей. Поэтому в современных условиях приоритетной задачей является создание эффективных и экологически безопасных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [2]. Существующие методы очистки включают химическое осаждение, электрофлотацию, мембранное разделение, обратный осмос и др. [3]. В последние годы сорбционный метод рекомендуется в качестве экономически жизнеспособной, устойчивой технологии для очистки сточных вод [4].

При этом внимание исследователей привлекают сорбенты, получаемые при переработке отходов или побочных продуктов агропромышлен-

ного комплекса благодаря своей доступности, дешевизне, биоразлагаемости и способности извлекать из водных растворов ионы различных металлов [5, 6].

Наиболее перспективными современными материалами технического назначения являются природные полимерные волокнистые сорбенты, характеризующиеся высокой эластичностью, механической прочностью и хорошими сорбционными свойствами [7]. С целью расширения ассортимента сорбционных материалов для очистки водных растворов различной природы актуальным является определение сорбционных свойств целлюлозосодержащих материалов и установление закономерностей протекания сорбционных процессов с их участием [8]. Кроме того, целлюлоза и сорбенты на ее основе проявляют селективность, легко регенерируются, обладают развитой поверхностью, что наряду с их химической природой обуславливает сорбционные свойства в водно-органических средах [9]. Однако целлюлозосодержащие сорбенты уступают по сорбционной емкости промышлен-

ным ионообменным смолам, поэтому для широкого применения в системах сорбционной очистки их необходимо модифицировать.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Целлюлоза – один из самых распространенных природных полимеров, главная составная часть клеточных стенок растений, обуславливающая механическую прочность и эластичность растительных тканей. Макромолекулы целлюлозы построены из элементарных звеньев D - глюкозы (в пиранозной форме), соединенных 1,4-β-гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи [10].

Используемые для сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащие материалы представлены обширным набором отходов агропромышленного комплекса, включая водные растения, морские водоросли, биомассы бактерий, дрожжей; грибов, и др. [11]. Эти биосорбенты имеют высокое соотношение площади поверхности к объему и содержат на поверхности много активных сорбционных центров, способных связывать тяжелые металлы (например, –COOH, –NH₂, –OH, –SH группы). Природные материалы извлекают ионы тяжелых металлов из водных растворов с различной эффективностью, которая, однако, уступает промышленным катионитам.

Для повышения сорбционной емкости целлюлозу и материалы на ее основе модифицируют различными способами. Было обнаружено [12], что древесные опилки, модифицированные в плазменно-растворной системе, демонстрируют заметное улучшение кинетических характеристик по сравнению с исходным сорбентом. Это связано с изменением пористости поверхностного слоя сорбента, увеличением числа доступных функциональных групп, возрастанием гидрофильности и набухания полимера. Увеличение сорбционной емкости целлюлозных сорбентов достигается при их модифицировании дихлортриазининовым соединением и поливинилпирролидоном за счет присоединения новых сорбционно-активных групп –SO₃Na к молекулам целлюлозы по гидроксильным группам [13]. Азотсодержащий гидрофильный полимер закрепляется на поверхности сорбента за счет гидрофильных центров >N–CO–, фиксирует прямую форму красителя и способен связывать ионы металлов с образованием комплексного соединения. Авторы работы [14] предложили модифицировать целлюлозное волокно из кокосовой шелухи танином с применением в качестве сшивающего агента

эпихлоргидрина и использовать полученный сорбент для удаления ионов тяжелых металлов, включая Cu(II), Cd(II) и Pb(II). В [15] сообщается о получении сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов путем термической обработки рисовой лузги, содержащего кислотные центры различных типов. На поверхности сорбента обнаружены карбоксильные группы, спиртовые и фенольные гидроксилы, силанольные и другие функциональные группы, выступающие в роли активных центров сорбции.

Обзор литературы свидетельствует, что разработано множество способов модифицирования целлюлозы, однако перспективы получения эффективных сорбентов на ее основе далеко не исчерпаны. В настоящей работе для функционализации целлюлозы предложено использовать в качестве модифицирующего агента углеродные нанотрубки, представляющие собой продукт термокаталитического пиролиза углеводородного сырья на никелевом катализаторе [16].

Функционализация углеродных наноматериалов позволяет удалять неорганические примеси, эффективно сорбировать ионы тяжелых металлов, а также способствует удалению микрозагрязнений и очистке от примесей, имеющих чрезвычайно низкую концентрацию [17]. Показано [18], что функционализация нанотрубок любым способом приводит к их укорочению и появлению на их поверхности дефектов. Установлено, что углеродные нанотрубки характеризуются высокой адсорбционной емкостью по отношению к газам [19], а модифицированные углеродными нанотрубками цеолиты эффективно удаляют ионы тяжелых металлов из водных растворов [20]. Таким образом, можно предположить, что модифицирование целлюлозы углеродными нанотрубками будет способствовать существенному увеличению ее сорбционных свойств.

Цель работы: разработка нового эффективного сорбента путем функционализации целлюлозы углеродными нанотрубками и исследование процесса сорбции ионов Cu(II) модифицированным сорбентом из водных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Разработку нового сорбента проводили путем модифицирования хлопковой целлюлозы (ГОСТ 595–79) углеродными нанотрубками «Таунит–М», полученными в лаборатории ООО «Нано ТехЦентра» (г. Тамбов), представляющими собой одномерные наномасштабные нитевидные образо-

вания поликристаллического графита длиной более 2 мкм с внутренним диаметром 4-8 нм, наружным диаметром 8-15 нм, содержанием примесей до 1,5% (в т.ч. аморфный углерод до 0,5%), удельной геометрической поверхностью более 300 м²/г, в виде сыпучего порошка черного цвета.

Химические реактивы марки «х.ч.», используемые в экспериментах: NaOH, толуол, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, эпихлоргидрин (CH₂(O)CH-CH₂Cl), этилендиамин (H₂NCH₂CH₂NH₂), KBr, CuSO₄·5H₂O.

С целью улучшения сорбционных свойств хлопковой целлюлозы проводили ее химическое модифицирование. Целлюлозу, предварительно очищенную от примесей в растворе NaOH, переносили в колбу, содержащую эпихлоргидрин. Реакцию проводили при температуре 60 °С в течение 3 ч с обратным холодильником. Для непрерывного перемешивания использовали магнитную мешалку. Полученный продукт несколько раз промывали этиловым спиртом, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и отжимали. Далее целлюлозу обрабатывали этилендиамином при модуле этилендиамин/целлюлоза, равном 2 и температуре 80 °С в течение 3 ч с прямым холодильником с присоединенной колбой, заполненной водой на 1/3 объема, для улавливания выделяющихся паров HCl. Обработанную целлюлозу промывали дистиллированной водой от остатков этилендиамина и высушивали до постоянной массы.

Окисление УНТ 0,1N раствором KMnO₄ или K₂Cr₂O₇ проводили при модуле 25 в кислой среде (рН ~ 3), создаваемой серной кислотой, и температуре 60 °С в течение 30 мин. Затем окисленные УНТ промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянной массы.

Целлюлозу, обработанную эпихлоргидрином и этилендиамином, переносили в колбу с притертой пробкой, содержащую окисленные УНТ, предварительно растворенные в толуоле при модуле 50. При этом модуль раствор УНТ/целлюлоза равен 20. Реакцию проводили при температуре 25 °С в течение 2 ч. Затем целлюлозу отделяли от раствора УНТ в толуоле, отжимали, промывали дистиллированной водой и прогревали при 100 °С в течение 2 ч.

Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (*m*) сорбента по 0,1 г, заливали их

10 мл (*V*) водного раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 273 К. Начальная концентрация (*C*₀) ионов меди составляла 1,5·10⁻⁴ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов (*C*_τ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «210 VGP».

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (*m*) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (*V*) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями (*C*₀) 5·10⁻⁴–5·10⁻² моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 273 К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (*C*) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «210VGP».

Степень извлечения α определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100\%$$

Сорбционную емкость (*A*_τ) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_\tau = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{m}$$

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

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

Для обнаружения изменений в структуре хлопковой целлюлозы, углеродных нанотрубок и сорбентов на их основе использовали ИК-Фурье спектрометр Avatar 360 FT-IR E.S.P., для анализа поверхности модифицированной целлюлозы и определения элементного состава сканирующий электронный микроскоп «VEGA 3 SBH»; для определения размеров УНТ использовали анализатор Protocor.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [21]. Погрешность прибора «210VGP» при определении концентрации ионов металлов составляет 5%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирование целлюлозы этилендиамином. При обработке хлопковой целлюлозы раствором NaOH происходит активация, т.е. набухание целлюлозы, разрыв значительного числа межмолекулярных водородных связей, что облегчает диффузию реагентов внутрь целлюлозных волокон и, как следствие, обуславливает повышенную реакционную способность целлюлозы. Для создания на хлопковой целлюлозе новых функциональных групп проводили ее двухстадийную обработку. На первой стадии целлюлозу обрабатывали эпихлоргидрином:

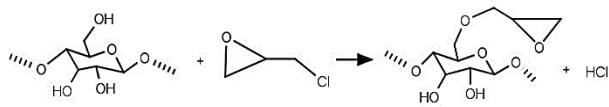


Схема 1. Обработка целлюлозы эпихлоргидрином
Scheme 1. Treatment of cellulose with epichlorohydrin

При обработке целлюлозы эпихлоргидрином образуется простой эфир целлюлозы по OH-

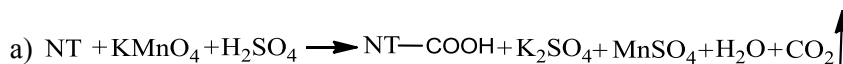


Схема 3. Окисление углеродных нанотрубок: а) KMnO_4 ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Scheme 3. Oxidation of carbon nanotubes: а) KMnO_4 ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Условия окисления УНТ были выбраны, согласно [22].

В процессе окисления УНТ окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) карбоксильные группы, в первую очередь, образуются на боковой поверхности в местах дефектов. Кроме того, происходит разрыв связи C–C ароматического кольца УНТ с одновременным формированием на концах карбоксильных групп.

Модифицирование целлюлозы углеродными нанотрубками. Окисленные УНТ растворяли в толуоле и наносили на целлюлозу, предварительно обработанную эпихлоргидрином и этилендиамином:

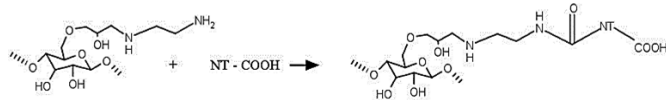


Схема 4. Модифицирование хлопковой целлюлозы углеродными нанотрубками
Scheme 4. Modification of cotton cellulose with carbon nanotubes

Окисленные УНТ, проявляя кислотные свойства, отдают протон H^+ от карбоксильной группы аминогруппе целлюлозы. В результате образуются

группе при C_6 , так как она является более реакционно способной и имеет большую доступность.

Затем полученный продукт обрабатывали этилендиамином:

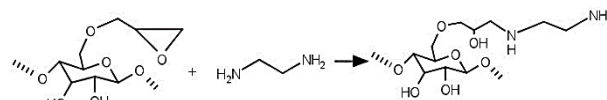


Схема 2. Обработка эпоксипроизводного целлюлозы этилендиамином

Scheme 2. Treatment of cellulose epoxy derivative with ethylenediamine

При этом аминогруппа этилендиамина взаимодействует с эпоксидным циклом эпихлоргидрина, присоединенного к целлюлозе. В результате раскрытия эпоксидного цикла при взаимодействии с этилендиамином образуется производное целлюлозы, содержащее аминогруппу.

Окисление углеродных нанотрубок. Окисление углеродных нанотрубок проводили окислителями различной природы:

аммониевые соли, которые при нагревании превращаются с выделением воды в производное целлюлозы и УНТ, содержащее амидные функциональные группы.

При модификации целлюлозы окисленными УНТ был получен сорбент, имеющий равномерную серую окраску.

Анализ ИК-Фурье спектров сорбента на основе химически модифицированной целлюлозы. Улучшение сорбционных свойств модифицированной хлопковой целлюлозы можно объяснить тем, что в результате обработки в ее структуре появляются новые функциональные группы, способные эффективно связывать ионы тяжелых металлов [23]. Для обнаружения данных изменений были получены ИК спектры целлюлозы до и после модифицирования углеродными нанотрубками (рис. 1).

Изменения в спектре модифицированного сорбента по сравнению с нативной целлюлозой в области $1780\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и $1650\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ связаны с появлением новых пиков, а в интервале $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ – со сдвигом полосы поглощения. Появление небольшого пика при 1739 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями карбонильной группы в

амидах, а появление полосы при 1539 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями связи N–H в амидах. Наблюдаемый сдвиг полосы поглощения с 1285 см^{-1} в положение 1276 см^{-1} указывает на валентные колебания связи C–N в амидах [23].

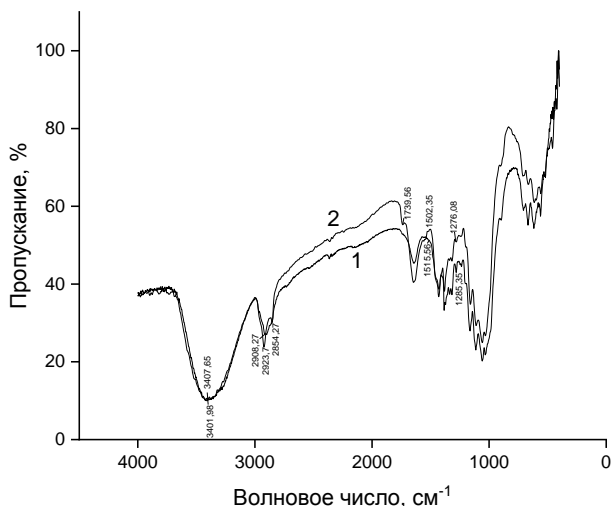


Рис. 1. ИК спектры: 1 – исходная целлюлоза; 2 – модифицированная целлюлоза

Fig. 1. IR spectra: 1 - original cellulose; 2 - modified cellulose

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что в результате модифицирования сорбента происходит закрепление углеродных нанотрубок на целлюлозе за счет взаимодействия карбоксильных групп окисленных УНТ с аминогруппами целлюлозы с образованием амидной связи в молекуле целлюлозы.

Сорбционные свойства целлюлозы, модифицированной углеродными нанотрубками. Для определения времени достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сульфата меди – целлюлозосодержащий сорбент» были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) .

Согласно полученным данным, время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сульфата меди – целлюлозосодержащий сорбент» составляет примерно 30 мин, при этом степень извлечения ионов меди целлюлозой, модифицированной углеродными нанотрубками, на 38% превышает таковую для исходной целлюлозы и достигает 98%.

Установление кинетической модели важно для выявления определяющих скорость стадий в процессе сорбции. Также знание кинетики адсорбции металлов помогает в выборе оптимальных условий протекания адсорбционных процессов. Для процессов сорбции ионов тяжелых металлов

природными сорбентами, в основном, используются кинетические модели псевдопервого или псевдовторого порядка. В модели псевдопервого порядка степень заполнения сорбционных центров прямо пропорциональна количеству незанятых центров, тогда как в модели псевдовторого порядка адсорбция металлов рассматривается как функция числа свободных активных центров и количества ионов металла в растворе. Модель псевдопервого порядка имеет существенный недостаток: она хорошо согласуется с данными, полученными в результате экспериментов только для первых минут процесса адсорбции. Более точные результаты при обработке экспериментальных данных процесса сорбции для более длительного периода времени позволяет получить кинетическая модель псевдовторого порядка. Данная модель предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции.

Для определения порядка реакции результаты кинетического эксперимента по сорбции ионов меди образцами исходной и модифицированной целлюлозы были обработаны с применением моделей кинетики псевдопервого и псевдовторого порядков. В линейной форме они могут быть представлены:

- модель кинетики псевдопервого порядка:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t;$$

- модель кинетики псевдовторого порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$

где k_1 (мин^{-1}) и k_2 (мг мин г^{-1}) – константы скорости реакций псевдопервого и псевдовторого порядков, соответственно; q_t (мг/г) – сорбционная емкость для времени t ; q_e (мг/г) – сорбционная емкость при равновесии.

Параметры этих моделей, рассчитанные из линейных зависимостей в координатах $(q_e - q_t) - t$ и $t/q_t - t$, соответственно, а также равновесные значения сорбции ионов Cu(II) и коэффициенты корреляции представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, кинетика сорбции ионов меди более корректно (коэффициент корреляции 0,99) описывается моделью псевдовторого порядка. Для данной модели на рис. 2 представлена обработка кинетических кривых сорбции ионов Cu^{2+} целлюлозой исходной и модифицированной углеродными нанотрубками.

Для определения предельной сорбционной емкости исходной целлюлозы и целлюлозы, модифицированной углеродными нанотрубками, были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора сульфата меди (рис. 3).

Таблица 1

Кинетические параметры сорбции ионов Cu^{2+} исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой из водных растворов
 Table 1. Kinetic parameters of the sorption of Cu^{2+} ions by the initial and modified cotton cellulose from aqueous solutions

Сорбент	Равновесные значения		Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок		
	α , %	q_e , мг/г	q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	k_2 , мг*/мин/г	R^2
Исходная целлюлоза	60	0,43	0,12	0,08	0,67	0,44	0,45	0,99
Модифицированная целлюлоза	98	1,16	0,94	0,26	0,95	1,25	0,74	0,99

Таблица 2

Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов
 Table 2. Processing parameters of Cu(II) sorption isotherms according to the Langmuir model by the least squares method

Сорбент	$1/A_\infty \cdot K$	$1/A_\infty$	R	A_∞ , моль/кг
Модифицированная целлюлоза	$0,09 \pm 0,0001$	$0,71 \pm 0,004$	0,999	1,4
Исходная целлюлоза	$0,35 \pm 0,0002$	$2,39 \pm 0,003$	0,999	0,42

Примечание: R - коэффициент корреляции
 Note: R - correlation coefficient

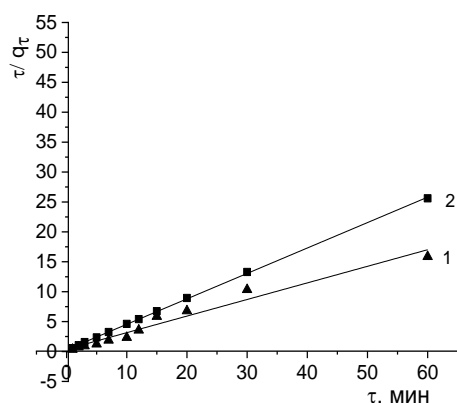


Рис. 2. Кинетика псевдвторого порядка сорбции ионов Cu(II) : 1 - нативная целлюлоза; 2 - модифицированная целлюлоза

Fig. 2. Pseudo-second order sorption kinetics of Cu(II) ions: 1 - initial cellulose; 2 - modified cellulose

Полученные экспериментальные данные можно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра:

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

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

Линеаризация изотермы сорбции по уравнению (2) позволяет графически определить в

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

$$\frac{C}{A} = \frac{C}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \quad (2)$$

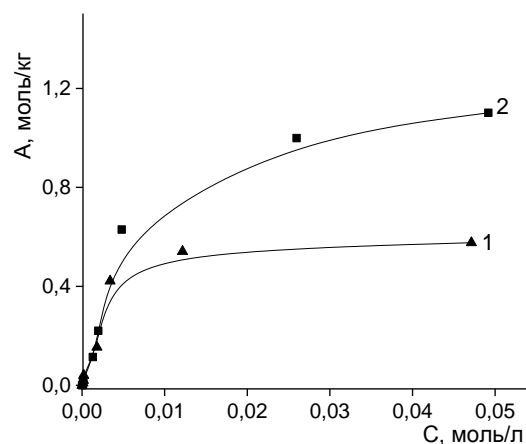


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора CuSO_4 : 1 – исходная целлюлоза; 2 – модифицированная целлюлоза

Fig. 3. Sorption isotherms of Cu(II) ions from an aqueous solution of CuSO_4 : 1 - initial cellulose; 2 - modified cellulose

Результаты обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра представлены в табл. 2.

Таким образом, как видно из рис. 3 и табл. 2, в координатах $C/A - C$ наблюдается линейная зависимость с коэффициентом корреляции (R) 0,99.

Результаты, полученные при обработке изотерм сорбции с использованием модели адсорбции Ленгмюра, свидетельствуют, что предельная сорбционная емкость (A_{∞}) модифицированного образца в 3,3 раза превышает A_{∞} и составляет 1,4 моль/кг. Полученное значение A_{∞} сопоставимо со статической обменной емкостью катионита КУ-2-8, которая составляет 1,8-1,9 ммоль/см³ [24].

СЭМ-ЭДС – исследование сорбентов. СЭМ-изображение полученного в работе модифицированного сорбента на основе целлюлозы с нанесенными углеродными нанотрубками представлено на рис. 4.

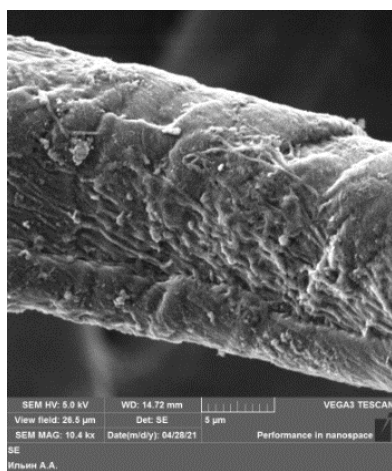


Рис. 4. СЭМ - изображение волокна целлюлозы, модифицированной углеродными нанотрубками
Fig. 4. SEM image of cellulose fiber modified with carbon nanotubes

Как видно из рис. 4, на поверхности волокна целлюлозы имеются ворсинки, свидетельствующие о закреплении на целлюлозе углеродных нанотрубок.

ЭДС-анализ позволил определить содержание в исследуемых образцах элементов О и N, увеличение содержания которых свидетельствует о проведенной модификации. Результаты анализа свидетельствуют, что окисление углеродных нанотрубок с большей эффективностью проходит при использовании перманганата калия, при этом содержание кислорода достигает 14,57%. Появление в элементном составе модифицированной целлюлозы примерно 5% азота указывает на присоединение этилендиамина.

Изменение элементного состава поверхности образцов углеродных нанотрубок в результате их окисления бихроматом и перманганатом калия, а также элементный состав модифицированной целлюлозы представлен в табл. 3.

Как следует из данных элементного анализа, перманганат калия эффективнее окисляет УНТ, по сравнению с бихроматом калия. Вывод о большей окислительной способности перманганата калия, по сравнению с бихроматом калия в кислой среде, можно сделать из сравнения их нормальных электродных потенциалов по отношению к нормальному водородному электроду: $E^{\circ}_B = +1,52$ для MnO_4^- и $E^{\circ}_B = +1,36$ для $Cr_2O_7^{2-}$ [25].

Таблица 3

Элементный состав углеродных нанотрубок и модифицированной целлюлозы
Table 3. Elemental composition of carbon nanotubes and modified cellulose

Элемент	Содержание элемента, %			
	в углеродных нанотрубках:			в модифицированной целлюлозе
	исходных	окисленных $K_2Cr_2O_7$	окисленных $KMnO_4$	
C	98,93	94,38	85,43	67,48
O	1,07	5,49	14,57	27,56
Cr	-	0,13	-	-
N	-	-	-	4,96
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00

Таким образом, СЭМ-ЭДС исследования показывают наличие изменений структуры поверхности волокон целлюлозы, а также элементного состава углеродных нанотрубок и модифицированного сорбционного материала на основе целлюлозы.

Определение среднего размера частиц углеродных нанотрубок методом динамического рассеяния света. Определение средней длины УНТ осуществляли методом динамического рассеяния света на анализаторе Protocor. Распределение нанотрубок в толуоле по размерам представлено в табл. 4.

Таблица 4

Определение среднего размера углеродных нанотрубок методом динамического рассеяния света
Table 4. Determination of the average size of carbon nanotubes by dynamic light scattering

Окислитель	Линейный размер углеродных нанотрубок, нм	
	исходных	окисленных
-	1760	-
$KMnO_4$	-	1246
$K_2Cr_2O_7$	-	1262

На основании результатов исследования, полученных методом динамического рассеяния света, было установлено, что в процессе окисления углеродных нанотрубок их линейный размер уменьшается. Вероятно, уменьшение размера УНТ связано с разрывом связей С–С и формированием в местах разрыва новых карбоксильных групп. Это согласуется с данными ИК спектров и элементного анализа.

ВЫВОДЫ

Разработан новый способ получения сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов путем последовательной обработки целлюлозы эпихлоргидрином и этилендиамином с последующей модификацией окисленными углеродными нанотрубками «Таунит–М».

Исследована кинетика сорбции ионов меди из водных растворов образцами исходной и модифицированной целлюлозы. В ходе кинетического эксперимента определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «модифицированная целлюлоза – водный раствор CuSO_4 », которое составляет 30 мин.

Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} обработаны с использованием моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Установлено, что кинетика сорбции ионов Cu^{2+} исследуемыми сорбентами наиболее адекватно (с коэффициентом корреляции 0,99) описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка.

Экспериментальные изотермы сорбции ионов Cu^{2+} обработаны в рамках модели Ленгмюра. Установлено, что предельная сорбционная емкость образца целлюлозы, модифицированного углеродными нанотрубками, составляет 1,4 моль/кг, что заметно превышает A_∞ для исходной целлюлозы.

Микроскопические исследования по методу SEM показывают наличие изменений струк-

туры поверхности волокон целлюлозы, а также элементного состава углеродных нанотрубок и модифицированного сорбционного материала на основе целлюлозы.

Окисление углеродных нанотрубок было проведено с использованием KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обнаружено, что в процессе окисления содержание кислорода возрастает, а линейный размер УНТ уменьшается, при этом большее влияние оказывает KMnO_4 .

На основе доступного, недорогого, экологически чистого, биоразлагаемого природного полисахаридного материала - целлюлозы и углеродных нанотрубок получен эффективный сорбент для очистки водных сред от ионов тяжелых металлов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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.

This work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FZZW–2020–0010).

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Noli F., Kapashi E., Kapnisti M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 102985. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102985.
2. Beni A.A., Esmaili A. // *Environ. Technol. Innovat.* 2020. V. 17. P. 100503. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100503.
3. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S. // *J. Water Process Eng.* 2021. V. 42. P. 102148. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102148.
4. Rwiza M.J., Oh S.-Y., Kim K.-W., Kim S.D. // *Chemosphere.* 2018. V. 195. P. 135-145. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.043.
5. Генис А.В., Кузнецов А.В. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2019. Т. LXIII. № 1. С. 27–46. DOI: 10.6060/rcj.2019631.2.
6. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K. // *Can. J. Chem.* 2019. V. 97. P. 621–628. DOI: 10.1139/cjc-2018.

REFERENCES

1. Noli F., Kapashi E., Kapnisti M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 102985. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102985.
2. Beni A.A., Esmaili A. // *Environ. Technol. Innovat.* 2020. V. 17. P. 100503. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100503.
3. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S. // *J. Water Process Eng.* 2021. V. 42. P. 102148. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102148.
4. Rwiza M.J., Oh S.-Y., Kim K.-W., Kim S.D. // *Chemosphere.* 2018. V. 195. P. 135-145. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.043.
5. Genis A.V., Kuznetsov A.V. // *Ros. Khim. Zhurn.* 2019. V. LXIII. N 1. P. 27-46 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2019631.2.
6. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K. // *Can. J. Chem.* 2019. V. 97. P. 621–628. DOI: 10.1139/cjc-2018.

7. Алексеева О.В., Багровская Н.А., Носков А.В. // *Физико-химия пов-ти и защита матер.* 2019. Т. 55. № 1. С. 18-24. DOI: 10.1134/S2070205119010027.
8. Fouda-Mbanga B.G., Prabakaran E., Pillay K. // *Biotechnol. Rep.* 2021. V. 30. P. 100609. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00609.
9. Li M., Zhang S., Cui S, Qin K., Zhang Y., Li P., Cao Q., Xiao H., Zeng Q. // *Separat. Purificat. Technol.* 2021. V. 277. P. 1-12. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119493.
10. Klemm D. *Comprehensive Cellulose Chemistry. V. 1: Fundamentals and Analytical Methods.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. 1998. 263 p.
11. Anastopoulos I., Pashalidis I., Hosseini-Bandegharai A., Giannakoudakis D.A., Robalds A., Usman M., Escudero L.B., Zhou Y., Colmenares J.C., Núñez-Delgado A., Lima É.C. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 295. P. 111684. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111684.
12. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. // *Физикохимия пов-ти и защита матер.* 2010. Т. 46. № 6. С. 622-626. DOI: 10.1134/S2070205110060110.
13. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Гагина А.Н. // *Журн. Прикл. Химии.* 2010. Т. 83. Вып. 10. С. 1635-1641. DOI: 10.1134/S1070427210100083.
14. Taksitta K., Sujarit P., Ratanawimarnwong N., Donpuksa S., Songsrirote K. // *Environ. Nanotechnol., Monitoring Manag.* 2020. V. 14. P. 100-389. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100389.
15. Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 118-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408.
16. Мележик А.В., Смыков М.А. // *Вестн. ТГТУ.* 2018. Т. 26. № 4. С. 918-924.
17. Стенькин Ю.А., Несов С.Н., Соколов Д.В., Корусенко П.М. // *Омский науч. вестн.* 2020. Т. 3(11). С. 106-110. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-106-110.
18. Дьячкова Т.П., Мищенко С.В., Ткачев А.Г., Горский С.Ю., Мележик А.В., Аносова И.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 82-88.
19. Булярский С.В., Басаев А.С., Сауров А.Н. // *Изв. вузов. Поволж. рег.* 2008. № 1. С. 55-62.
20. Дьячкова Т.Ю., Макарова И.А., Ваганова Е.С., Давыдова О.А., Мосунова Т.В. // *Вестн. ЮУрГУ.* 2019. Т. 11. № 2. С. 16-27. DOI: 10.14529/chem190202.
21. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. *Методы оптимизации эксперимента в химической технологии.* М.: Высш. шк. 1985. 327 с.
22. Огнев В.Е., Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Казин В.И., Тюрин Д.А., Громьяк И.Н., Колотов В.П. // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 5. С. 405-419.
23. Тарасевич Б.Н. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы.* М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2012. 54 с.
24. Авфукова Л.С., Белова Т.П. // *Усп. совр. естествозн.* 2021. № 6. С. 42-48. DOI: 10.17513/use.37639.
25. Справочник химика. 1952. Т. 3. С. 561.
7. Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V. // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55(1) P. 15-20. DOI: 10.1134/S2070205119010027.
8. Fouda-Mbanga B.G., Prabakaran E., Pillay K. // *Biotechnol. Rep.* 2021. V. 30. P. 100609. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00609.
9. Li M., Zhang S., Cui S, Qin K., Zhang Y., Li P., Cao Q., Xiao H., Zeng Q. // *Separat. Purificat. Technol.* 2021. V. 277. P. 1-12. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119493.
10. Klemm D. *Comprehensive Cellulose Chemistry. V. 1: Fundamentals and Analytical Methods.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. 1998. 263 p.
11. Anastopoulos I., Pashalidis I., Hosseini-Bandegharai A., Giannakoudakis D.A., Robalds A., Usman M., Escudero L.B., Zhou Y., Colmenares J.C., Núñez-Delgado A., Lima É.C. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 295. P. 111684. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111684.
12. Bagrovskaya N.A., Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Lilin S.A. // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46(6). P. 692-696. DOI: 10.1134/S2070205110060110.
13. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Gagina A.N. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83 (10). P. 1774-1780. DOI: 10.1134/S1070427210100083.
14. Taksitta K., Sujarit P., Ratanawimarnwong N., Donpuksa S., Songsrirote K. // *Environ. Nanotechnol., Monitoring Manag.* 2020. V. 14. P. 100-389. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100389.
15. Meretin R.N., Nikiforova T.E. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 11. P. 118-125 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408.
16. Melezhik A.V., Smykov M.A. // *Vestn. TGTU.* 2018. V. 26. N 4. P. 918-924 (in Russian).
17. Stenkin Yu.A., Nesov S.N., Sokolov D.V., Korusenko P.M. // *Omsk Nauch. Vestn.* 2020. V. 3 (11). P. 106-110 (in Russian). DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-106-110.
18. D'yachkova T.P., Mishchenko S.V., Tkachev A.G., Gorsky S.Y., Melezhik A.V., Anosova I.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2013. V. 56. N 5. P. 82-88 (in Russian).
19. Buljarskii S.V., Basaev A.S., Saurov A.N. // *Izv. Vuzov. Povolzh. Reg.* 2008. N 1. P. 55-62 (in Russian).
20. Diachkova T.Y., Makarova I.A., Vaganova E.S., Davydova O.A., Mosunova T.V. // *Vestn. YuUrGU.* 2019. V. 11. N 2. P. 16-27 (in Russian). DOI: 10.14529/chem190202.
21. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. *Methods of experiment optimization in chemical technology.* M.: Vyssh. Shk. 1985. 327 p. (in Russian).
22. Ognev V.E., Khludneva A.O., Zakharchenko E.A., Zhilkina A.V., Dogadkin D.N., Kazin V.I., Tyurin D.A., Gromyak I.N., Kolotov V.P. // *Russ. J. Analyt. Chem.* 2023. V.78 (5). P. 553-565. DOI: 10.1134/S1061934823050106.
23. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy.* M.: MGU im. M.V. Lomonosova. 2012. 54 p. (in Russian).
24. Avfukova L.S., Belova T.P. // *Usp.Sovr. Estsstvoznaniya. sci.* 2021. N 6. P. 42-48 (in Russian). DOI: 10.17513/use.37639.
25. Reference book of the chemist. 1952. V. 3. P. 561 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 20.04.2023