



СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu(II) И Fe(II) ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

Т. Е. Никифорова, Д. А. Вокурова

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д-р хим. наук, доцент; Дарья Андреевна Вокурова, аспирант Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, tatianaenik@mail.ru; fresh-limon@mail.ru

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, модифицирование, диэтилентриамин, сорбция, ионы Cu(II) и Fe(II)

Аннотация. Разработан новый эффективный сорбент на основе хлопковой целлюлозы в результате ее химического модифицирования. Процесс модифицирования состоит из двух стадий, включающих последовательную обработку целлюлозы эпихлоргидрином и диэтилентриамином. Для полученного сорбента приведены оптимальные условия модифицирования, позволяющие достичь наиболее высоких значений сорбционной емкости при извлечении ионов железа(II) и меди(II) из водных растворов. Были исследованы кинетика и равновесие сорбции ионов тяжелых металлов в системе «целлюлозный сорбент – водный раствор сульфата металла» для исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы. Обработка результатов кинетического эксперимента свидетельствует, что наиболее корректно кинетика сорбции ионов металлов описывается в рамках модели кинетики псевдо-второго порядка. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов наглядно свидетельствуют о росте сорбционной емкости модифицированного сорбента по сравнению с исходным. Обработка экспериментальных изотерм в рамках модели Ленгмюра позволила определить величины максимальной сорбционной емкости (A_{∞}) исходной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, по отношению к ионам Cu(II) и Fe(II) . Было обнаружено, что A_{∞} модифицированного сорбента примерно в 3 раза превышает предельную сорбционную емкость нативной хлопковой целлюлозы по отношению к ионам железа(II) и меди(II). Сравнение ИК-спектров образцов исходной целлюлозы и целлюлозы, обработанной диэтилентриамином, свидетельствует о произошедших в ходе химического модифицирования изменениях. Представлены СЭМ-изображения, отражающие изменения структуры поверхности модифицированного сорбента по сравнению с исходным.

Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А. Сорбция ионов Cu(II) и Fe(II) хлопковой целлюлозой, модифицированной диэтилентриамином // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 48-57
URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>



Введение

В последние годы загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов становятся одной из главных проблем во всем мире [1]. Их накоплению в окружающей среде способствует развитие промышленности, транспорта, сельского хозяйства, рост городов [2]. Определенный вклад в процесс загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами вносят естественные источники, такие как вулканическая деятельность, выветривание горных пород и др. [3]. Эти виды загрязнителей стабильны по своей природе, не поддаются биологическому разложению и с воздушными и водными потоками способны переноситься на большие расстояния [4].

Загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов может оказать негативное влияние на свойства почв, поскольку блокируют синтез ферментов почвенными микроорганизмами, растениями, животными и нарушают процессы превращений азота и разложения органических веществ. Ряд тяжелых металлов (хром, медь, ртуть, никель, кадмий, свинец, цинк, кобальт и др.) часто встречаются в водоемах и даже в следовых количествах могут оказать вредное воздействие на обитателей водных экосистем и человека вследствие их биоаккумуляции [5].

Многие тяжелые металлы, такие как свинец, ртуть, кадмий, а также цинк, медь, железо и др., оказывают токсичное действие на организм человека и животных, поражают различные органы и системы [6]. Они включаются в пищевые цепи, в результате чего могут поступать в организм человека в высоких концентрациях. Следовательно, защита водных объектов и почвы от загрязнения тяжелыми металлами непосредственно связана с защитой здоровья человека. Поэтому решению задачи очистки воды уделяется большое внимание.

Для удаления ионов тяжелых металлов из загрязненной воды применяют множество различных методов, таких как фильтрация, ионный обмен, электрохимическая очистка, химическое осаждение, мембранная фильтрация, обратный осмос и процессы адсорбции [7]. Многие из этих методов дороги, требуют специального оборудования и не эффективны при низких концентрациях металлов. Это способствует развитию сорбционного метода, основанного на использовании в качестве сорбентов таких материалов как глины, цеолиты, ионообменные смолы, активированный уголь, силикагель, активированный оксид алюминия и др. [8-10]. Кроме того, ведется поиск более дешевых, экологически чистых и эффективных адсорбирующих материалов на основе отходов или побочных продуктов агропромышленного комплекса, содержащих целлюлозную и белковую составляющие [11-13]. Для повышения их эффективности сорбенты на основе целлюлозы [14-15], льняного волокна [16], хитозана [17] кератина шерсти [18] и др. модифицируют различными способами.



Целью данной работы является разработка сорбента на основе хлопковой целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, обладающего высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

Основная часть

В качестве сорбента была использована хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79), которую предварительно выдерживали в растворе NaOH (pH = 8–10) в течение 60 мин и тщательно отжимали. Модифицирование хлопковой целлюлозы проводили путем ее последовательной обработки эпихлоргидрином при 50–70 °С в течение 0,5-1 ч с последующим фильтрованием, и диэтилентриамином при температуре 30–50 °С в течение 1-2 ч при непрерывном перемешивании. Полученный продукт промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и высушивали до постоянного веса.

Кинетика и равновесие сорбции. Исследование кинетики сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) проводили методом ограниченного объема раствора в статических условиях при перемешивании [19] с начальной концентрацией катионов металлов (C_0) $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В ходе эксперимента раствор отделяли от сорбента фильтрованием через определенные промежутки времени и определяли в нем текущую концентрацию катионов металлов (C_t) методом атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор 210 VGP).

Степень извлечения ионов металлов α (%) находили по формуле

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100. \quad (1)$$

При снятии изотерм сорбции навески сорбентов массой 0,1 г помещали в серию пробирок и заливали их 10 мл водного раствора сульфатов Cu(II) и Fe(II) с концентрациями от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали при перемешивании до достижения равновесия. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию катионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор 210VGP).

Равновесную сорбционную емкость A (моль/кг) определяли по формуле

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

где C – равновесная концентрация ионов металла, моль/л; m – масса навески сорбента, г; V – объем раствора, л.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных экспериментов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух параллельных опытов [20]. Погрешность эксперимента не превышала 10%.



Обсуждение результатов

Схема модифицирования хлопковой целлюлозы путем ее последовательной обработки эпихлоргидрином и диэтилентриамином представлена на рис. 1.

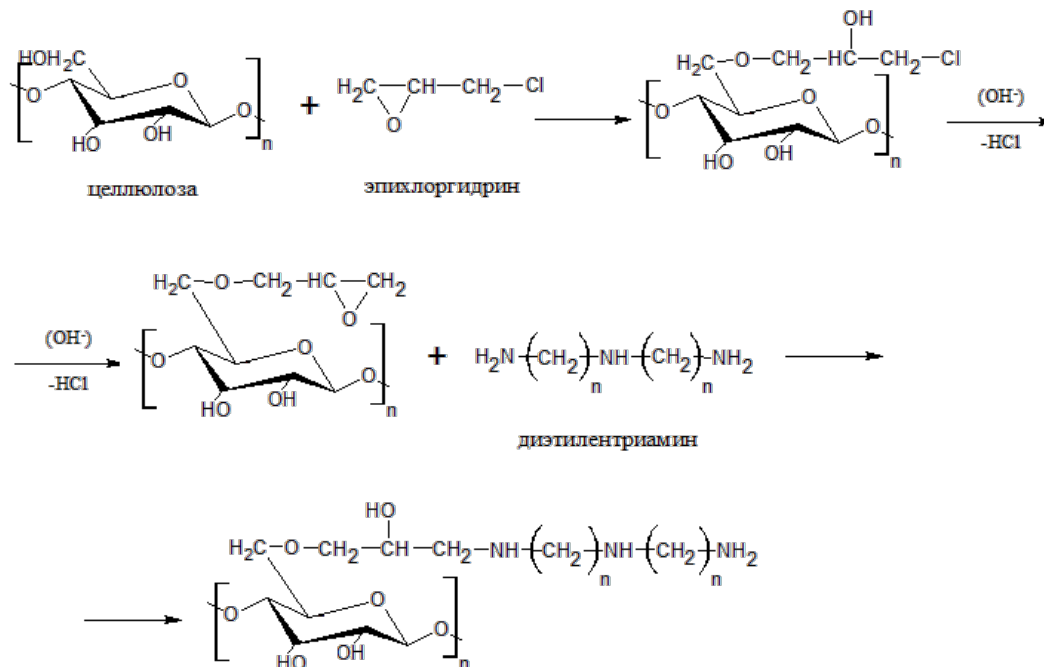


Рис. 1. Модифицирование хлопковой целлюлозы

Время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «целлюлозный сорбент – водный раствор сульфата металла» было определено из кинетического эксперимента по извлечению ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ исходным и модифицированным сорбентом. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Согласно полученным данным, время достижения сорбционного равновесия при использовании нативной и модифицированной хлопковой целлюлозы составляет 20 минут. Следует отметить, что степень извлечения ионов меди несколько выше, чем ионов железа для обоих образцов сорбентов. При этом степень извлечения катионов металлов заметно выше для образца модифицированной целлюлозы, по сравнению с исходной.

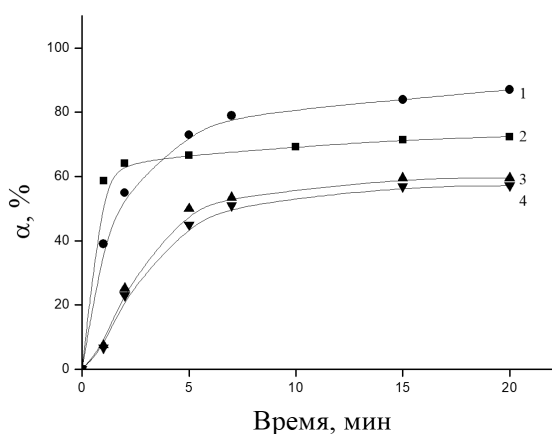


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} (1, 3) и Fe^{2+} (2, 4) из водных растворов исходной (3, 4) и модифицированной диэтилентриамином (1, 2) хлопковой целлюлозой



Определение порядка реакции было выполнено с использованием при обработке экспериментальных данных кинетических моделей псевдо-первого (3) и псевдо-второго (4) порядков:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}), \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}. \quad (4)$$

В таблице 1 представлены результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной целлюлозой в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Более высокие коэффициенты корреляции (0,99) были получены при обработке экспериментальных данных с использованием модели кинетического псевдо-второго порядка.

Таблица 1. Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной целлюлозой в рамках моделей химической кинетики

Ион металла	Равновесное значение сорбции	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	q_e , мг/г	q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	k_2 , г/мг мин	R^2
Немодифицированная целлюлоза							
Cu(II)	0,55	0,46	0,18	0,80	0,64	0,29	0,99
Fe(II)	0,53	0,49	0,18	0,89	0,62	0,23	0,99
Целлюлоза, модифицированная диэтилентриамином							
Cu(II)	0,83	0,67	0,28	0,98	0,85	1,15	0,99
Fe(II)	0,74	0,62	0,24	0,97	0,78	1,10	0,99

Для определения предельной сорбционной емкости нативной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, были получены изотермы сорбции ионов Cu(II), Fe(II) из водных растворов их сульфатов. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

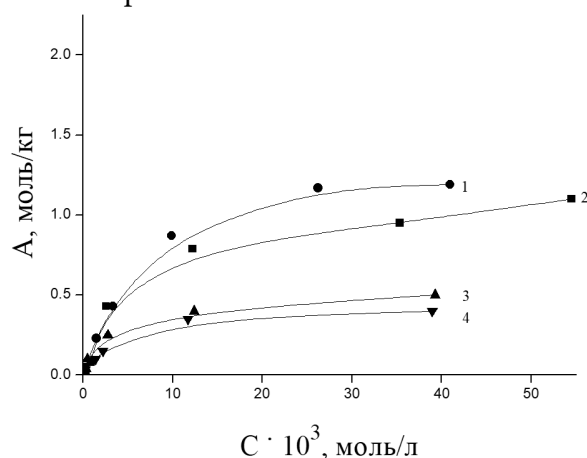


Рис. 3. Изотермы сорбции Cu²⁺ (1, 3) и Fe²⁺ (2, 4) из водных растворов исходной (3, 4) и модифицированной диэтилентриамином (1, 2) хлопковой целлюлозой



Для обработки экспериментальных данных использовали уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (5)$$

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

Линеаризация изотерм сорбции согласно уравнению

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

позволила графически определить величины A_{∞} и K в уравнении Ленгмюра из опытных данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе «водный раствор – целлюлозный сорбент». Результаты, полученные при обработке изотерм сорбции ионов тяжелых металлов исходной и модифицированной целлюлозой по модели Ленгмюра, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой по модели Ленгмюра

Катион металла	K , л/моль	$1/A_{\infty}$	Коэффициент корреляции	A_{∞} , моль/кг
Немодифицированная целлюлоза				
Cu(II)	909,1	$2,0 \pm 0,02$	0,99	0,50
Fe(II)	961,5	$2,5 \pm 0,02$	0,99	0,40
Целлюлоза, модифицированная диэтилентриамином				
Cu(II)	327,3	$0,69 \pm 0,03$	0,99	1,44
Fe(II)	415,1	$0,77 \pm 0,05$	0,98	1,29

Экспериментальные данные по сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Как следует из данных, представленных на рис. 3 и в таблице 2, предельная сорбционная емкость (A_{∞}) хлопковой целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, примерно в три раза превосходит A_{∞} исходной целлюлозы по ионам Cu(II) и Fe(II). Полученные значения A_{∞} модифицированной целлюлозы (примерно 1,4 и 1,3 моль/кг при сорбции ионов Cu(II) и Fe(II), соответственно) свидетельствуют о хорошей связывающей способности полученного сорбента по отношению к этим металлам.

Исследование сорбентов методами ИК-спектроскопии, ЕДС и СЭМ. Наблюдаемый рост предельной сорбционной емкости модифицированной хлопковой целлюлозы по сравнению с A_{∞} исходной целлюлозы объясняется появлением в результате модификации сорбента новых функциональных групп, связывающих ионы исследуемых тяжелых металлов. Для их обнаружения были получены ИК-спектры образцов исходного и модифицированного сорбентов (рис. 4).

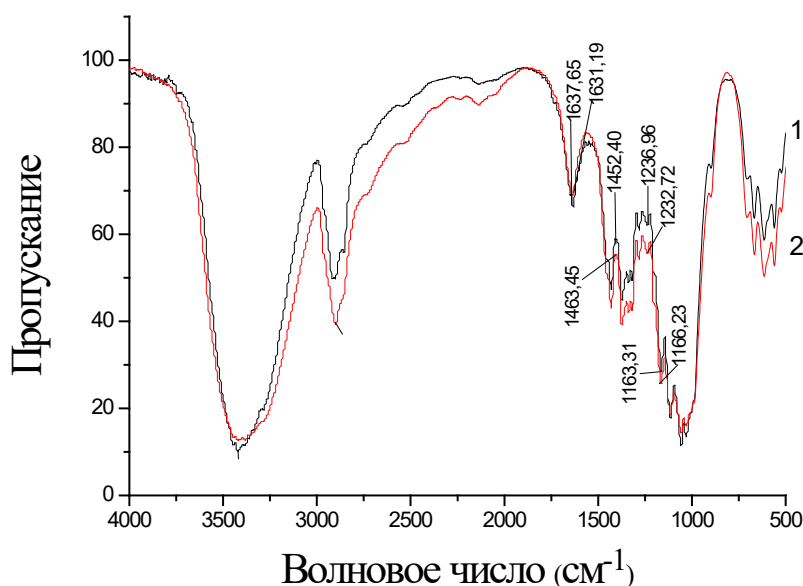


Рис. 4. ИК-спектры хлопковой целлюлозы: 1 – исходной; 2 – целлюлозы, обработанной диэтилтриэтиламином

При сравнении ИК-спектров исходной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной диэтилтриэтиламином, были выявлены различия в области $1650\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где проявляются соответственно деформационные колебания связи N–H в аминах и амидах и валентные колебания связи C–N в аминах. Как видно (см. рис. 4), наиболее существенные изменения в результате модифицирования связаны со сдвигом полосы в спектре исходного сорбента при 1452 см^{-1} в положение 1463 см^{-1} в спектре целлюлозы, модифицированной диэтилтриэтиламином. Поэтому можно заключить, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера, что проявляется в спектре.

Это также подтверждают результаты анализа элементного состава поверхности сорбентов, выполненного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), которые свидетельствуют о появлении азота в модифицированном образце. На рис. 5 представлен элементный анализ образцов исходного (а) и модифицированного (б) сорбентов после сорбции ионов Fe^{2+} .

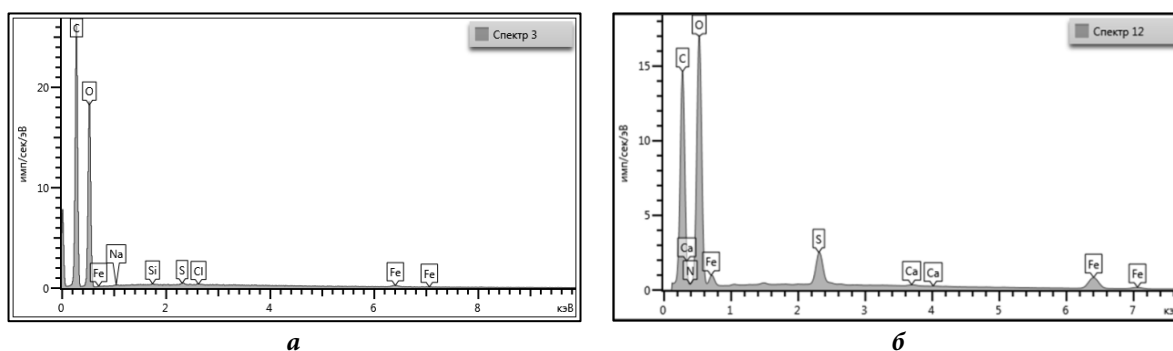


Рис. 5. Элементный анализ хлопковой целлюлозы после сорбции Fe (II): а – исходная хлопковая целлюлоза; б – хлопковая целлюлоза, модифицированная диэтилтриэтиламином



Исследование структуры сорбентов методом СЭМ. СЭМ-изображения исходной хлопковой целлюлозы и модифицированного сорбента на ее основе были сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA3 SBH». Исследование структуры поверхностного слоя образцов методами электронной микроскопии показали, что под воздействием модифицирующего агента изменяется микрорельеф поверхности сорбента (рис. 6). Поверхность целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, по сравнению с исходной хлопковой целлюлозой (см. рис. 6, а) становится более шероховатой (см. рис. 6, б):

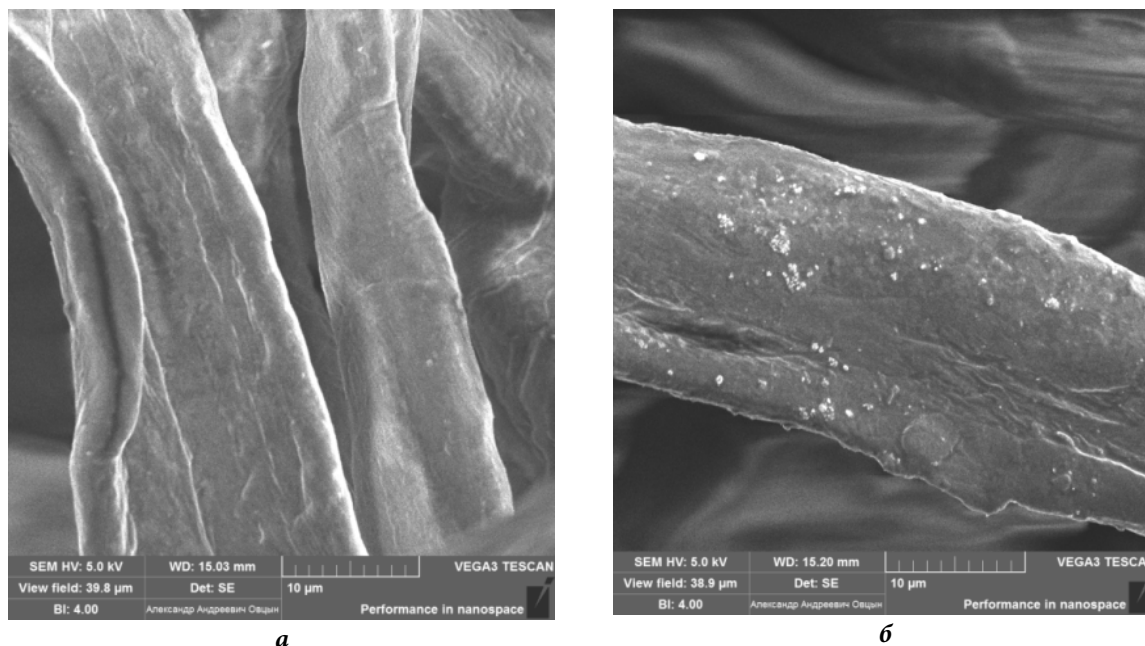


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхностного слоя сорбента: а – исходная хлопковая целлюлоза; б – хлопковая целлюлоза, модифицированная диэтилентриамином

Таким образом, микроскопические исследования по методу СЭМ показывают наличие изменений поверхностной структуры модифицированного сорбционного материала на основе хлопковой целлюлозы в результате проведенной модификации.

Выводы

В результате химического модифицирования хлопковой целлюлозы диэтилентриамином разработан новый сорбент, способный эффективно извлекать ионы Cu(II) и Fe(II) из водных растворов. Исследование сорбции тяжелых металлов указывает на повышение эффективности процесса при использовании данного сорбента по сравнению с исходной целлюлозой. Степень извлечения ионов металлов в кинетическом эксперименте возрастает на 15–20%. Предельная сорбционная емкость хлопковой целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, составляет для ионов меди и железа 1,44 и 1,29 моль/кг соответственно.

Исследование модифицированного сорбента методом ИК-спектроскопии свидетельствует о том, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера. Анализ элементного состава



поверхности сорбентов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) указывает на наличие азота в модифицированном образце. Методом СЭМ установлено, что под воздействием модифицирующего агента изменяется микрорельеф поверхности сорбента по сравнению с исходной хлопковой целлюлозой

Благодарности

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

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2024-0004.

Список источников

1. Syeda H.I., Yaq P.-S. A review on three-dimensional cellulose-based aerogels for the removal of heavy metals from water // *Science of the Total Environment*. 2022. Vol. 807. 150606. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150606>
2. Aldaz B., Figueroa F., Bravo I. Cellulose for the effective decontamination of water pollution // *Rev. Bionatura*. 2020. Vol. 5. P. 1150-1155. URL: <https://doi.org/10.21931/RB/2020.05.02.13>
3. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater // *A review Journal of Water Process Engineering*. 2021. Vol. 42. 102148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
4. Mahurpawar, M. Effects of heavy metals on human health // *Ann. Trop. Med. Public Heal.* 2020. Vol. 23. URL: <https://doi.org/10.36295/asro.2020.231125>
5. Humelnicu D., Lazar M.M., Ignat M., Dinu I.A., Dragan E.S., Dinu M.V. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores // *J. Haz. Mat.* 2020. Vol. 381. 120980. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
6. Beni A.-A., Esmaceli A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 17. 100503. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
7. Aslam A.A., Hassan S.U., Saeed M.H., Kokab O., Ali Z., Nazir M.S., Siddiqi W., Aslam A.A. Cellulose-based adsorbent materials for water remediation: Harnessing their potential in heavy metals and dyes removal // *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol. 421. 138555. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138555>
8. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Исследование стадий термической обработки гидротермальной кристаллизации при получении гранулированного цеолита NAA из механоактивированного метакаолина // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 3. С. 360-366.
9. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой NAA из каолина // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54, вып. 12. С. 77-80.
10. Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., Gupta, V.K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018. Vol. 148. P. 702-712. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
11. Nazaripour M., Reshadi M.A.M., Mirbagheri S.A., Nazaripour M., Bazargan A. Research trends of heavy metal removal from aqueous environments // *Journal of Environmental Management*. 2021. Vol. 287. 112322. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112322>
12. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В., Модина Е.А. Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52, вып. 3. С. 27-31.



13. **Dey P., Mahapatra B.S., Juyal V.K., Pramanick B., Negi M.S., Paul J., Singh S.P.** Flax processing waste – A low-cost, potential biosorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater // *Industrial Crops & Products*. 2021. Vol. 174. 114195. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114195>
14. **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.
15. **Nikiforova, T.E. Kozlov V.A., Loginova V.A.** Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose // *Adsorption Science & Technology*. 2014. Vol. 32, no. 5. P. 389-402.
16. **Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А., Софронов А.Р.** Извлечение ионов меди сорбентом на основе льняного волокна, модифицированного L-аргинином // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 3. С. 17-26. DOI: 10.52957/27821900_2022_03_17. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>
17. **Anantha R.K., Kota S.** Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study // *Groundwater for Sustainable Development*. 2018. Vol. 7. P. 265–276. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.007>
18. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Сионихина А.Н.** Особенности сорбции ионов меди (II) модифицированным кератином шерсти // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55, № 5. С. 496-506.
19. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
20. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.

Поступила в редакцию 30.01.2024

Одобрена после рецензирования 12.02.2024

Принята к опубликованию 12.03.2024