

ЛОКШИНА И.М., СУБАНКУЛОВА Д.А., ОСМОНАЛИЕВА А.А.

*КНУ им. Ж. Баласагына, Бишкек*

*Ашимова А.О.*

*КРСУ им. Б.Н. Ельцина, Бишкек*

*Lokshina I.M., Subankulova D.A., Osmonalieva A.A.*

*J. Balasagyn KNU, Bishkek*

*Ashimova A.O.*

*B.N. Elcin KRSU, Bishkek*

## АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

### Боектордун микрокристаллдык целлюлозада адсорбцияланышы

### Adsorption of dyes on microcrystalline cellulose

**Аннотация:** проведена химическая модификация микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), выделенной из хлопкового линта Кыргызстана; установлен мономолекулярный тип адсорбции исследуемых красителей на исходном и модифицированном образцах микрокристаллической целлюлозы; определены значения удельных площадей поверхности исходного и модифицированного образцов микрокристаллической целлюлозы по всем рассмотренным красителям.

**Аннотация:** Кыргызстандын пахтаcынын линтинен бөлүнгөн микрокристаллдык целлюлозанын (МКЦ) химиялык модификациясы өткөзүлдү; изилденүүчү боектордун баштапкы жана модифицирленген микрокристаллдык целлюлозанын үлгүлөрүндө адсорбциянын мономолекулалык тиби табылды; баарды ккаралган боектор боюнча микрокристаллдык целлюлозанын баштапкы жана модифицирленген үлгүлөрүнүн беттин салыштырмалуу аянтынын мааниси аныкталды.

**Annotation:** chemical modification of microcrystalline cellulose extracted from cotton lint of Kyrgyzstan was made; monomolecular type of adsorption of research dyes on the initial and modified microcrystalline cellulose was determined; values of the specific surface areas of the initial and modified samples of the microcrystalline cellulose using all studied dyes were calculated.

**Ключевые слова:** хлопковый линт; микрокристаллическая целлюлоза; красители; адсорбция мономолекулярная.

**Негизги сөздөр:** пахтанын линти; микрокристаллдык целлюлоза; боектор; мономолекулалык адсорбция.

**Keywords:** cotton lint; microcrystalline cellulose; organic dyes; monomolecular adsorption.

Ежегодно в нашей стране накапливаются тонны хлопкового линта, который не находит применения в качестве целлюлозного сырья для химической переработки, а используется лишь для получения ватина, набивочных и поглощающих материалов. Вместе с тем, линт является пригодным сырьем для получения микрокристаллической целлюлозы, широко используемой в различных областях промышленности. Модификация целлюлозосодержащих полимеров с целью придания им новых, заранее заданных свойств, – одно из основных направлений развития современной химии высокомолекулярных соединений. В связи с этим сведения о сорбционных свойствах микрокристаллической целлюлозы из растворов представляют практический интерес, демонстрируя расширение областей ее применения и вносят вклад в решение задач рационального использования вторичных ресурсов Кыргызстана.

**Эксперимент.** В работе в качестве исходного сырья использовали хлопковый линт (II сорта), привезенный из Жалал-Абадской области Кыргызстана, содержащий небольшое количество нецеллюлозных компонентов. Методика получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из линта описана в работе [1]. Модификация полученного образца МКЦ проводилась по методике, представленной в работе [2]. Для идентификации полученных образцов МКЦ были определены их влажность, зольность, исследована морфология поверхности, сняты ИК-спектры и рентгенограммы. Результаты анализов показали, что исходный и модифицированный образцы МКЦ представляют собой распавшиеся на части целлюлозные волокна – микрофибриллы и мелкие структуры внутри них – кристаллиты; ИК-спектры исходной и модифицированной МКЦ по большинству характеристических полос идентичны, в спектре модифицированной МКЦ присутствует полоса поглощения, характеризующая валентные колебания группы –COOH, что подтверждает процесс модификации; данные рентгенограмм и ИК-спектров свидетельствуют о получении высококристаллических образцов МКЦ; влажность и зольность образцов незначительны.

Адсорбционные свойства исходной и модифицированной МКЦ в водных растворах набора красителей исследовали в статических условиях, по методикам, представленным в работах [1,2]. Равновесную концентрацию красителей в водном растворе после адсорбции на МКЦ определяли по формуле:

$$C_p = C_o \cdot \frac{D_p}{D_o} \quad (1),$$

где  $C_p$  - равновесная концентрация красителя, (моль/л);  $C_o$  - исходная концентрация красителя, (моль/л);  $D_p$ - оптическая плотность водного раствора красителя после адсорбции на образце МКЦ;  $D_o$ - оптическая плотность исходного водного раствора красителя.

Количество вещества, адсорбированного из растворов (величину адсорбции) на микрокристаллической целлюлозе и ее модифицированной форме рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(c_o - c_p) \cdot V \cdot 1000}{m} \quad (2),$$

где  $V$  – объем раствора, из которого происходит адсорбция (л),  $m$  – масса образца МКЦ (г),  $c_o$  и  $c_p$  – исходная и равновесная концентрации красителя (моль/л), 1000 – коэффициент, переводящий единицы измерения адсорбции в ммоль/г

	$C_o \cdot 10^{-6}$ , моль/л	$\square^{MF} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{FO} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{BC} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{AO} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{Эн} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{AJ} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{MO} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г
1	0,67	0,29	0,18	0,10	0,33	0,06	0,08	0,05
2	1,34	0,57	0,48	0,39	0,59	0,20	0,12	0,15
3	2,68	1,19	1,05	0,93	1,17	0,41	0,21	0,31
4	4,02	1,81	1,66	1,56	1,73	0,80	0,32	0,41
5	5,36	2,46	2,19	2,06	2,28	1,26	0,35	0,38
6	6,70	3,13	2,77	2,57	2,72	1,67	0,36	0,58
7	8,04	3,76	3,31	3,08	3,25	1,98	0,52	0,75
8	9,38	4,37	3,87	3,68	3,82	2,24	0,54	1,02
9	10,72	4,92	4,49	4,13	4,26	2,11	0,71	1,38
10	12,06	5,42	4,87	4,44	4,84	2,38	0,74	1,55

Таблица 1  
Адсорбция из водных растворов красителей на исходном образце МКЦ

**Результаты и обсуждение.** Значения величин адсорбции из водных растворов красителей на исходном и модифицированном образцах МКЦ представлены в таблицах 1-2.

Из данных таблиц 1-2 видно, что величины адсорбции всех исследуемых адсорбатов как на исходном, так и на модифицированном образцах микрокристаллической целлюлозы, возрастают с увеличением концентрации адсорбатов.

Таблица 2  
Адсорбция из водных растворов красителей на модифицированном образце МКЦ

№	$C_o \cdot 10^{-6}$ , моль/л	$\square^{MF} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{FO} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{BC} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{AO} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{Эн} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{AJ} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г	$\square^{MO} \cdot 10^{-3}$ , ммоль/г
1	0,67	0,24	0,23	0,20	0,28	0,37	0,13	0,16
2	1,34	0,55	0,50	0,50	0,52	0,71	0,24	0,34
3	2,68	1,19	1,10	1,00	1,00	1,44	0,47	0,51
4	4,02	1,83	1,71	1,60	1,55	2,14	0,62	0,82

5	5,36	2,44	2,32	2,10	1,98	2,84	0,65	0,98
6	6,70	3,07	2,85	2,60	2,40	3,59	0,84	1,16
7	8,04	3,66	3,39	3,00	2,93	4,22	1,04	1,28
8	9,38	4,24	4,01	3,50	3,51	5,04	1,44	1,56
9	10,72	4,82	4,57	4,10	3,93	5,74	1,69	1,74
10	12,06	5,34	5,04	4,50	4,43	6,19	1,62	1,95

Линеаризация первичных экспериментальных данных по адсорбции в координатах уравнения Ленгмюра проводилась при помощи пакета статистических программ «StatgraphicCenturionXVI.П» [3]. Обработка данных зависимостей методом линейной регрессии позволила определить значения предельных адсорбций и константы адсорбционного равновесия. Результаты проведенного анализа представлены на рис.1-7.

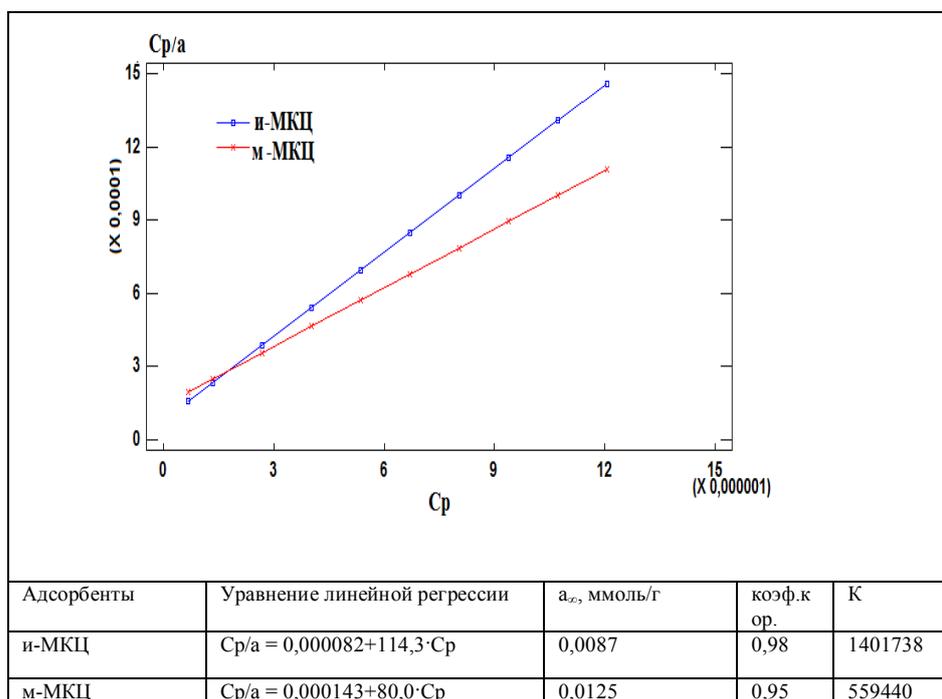


Рис.1 Адсорбция из водных растворов метиленового фиолетового на исходном и модифицированном образцах МКЦ в координатах уравнений Ленгмюра

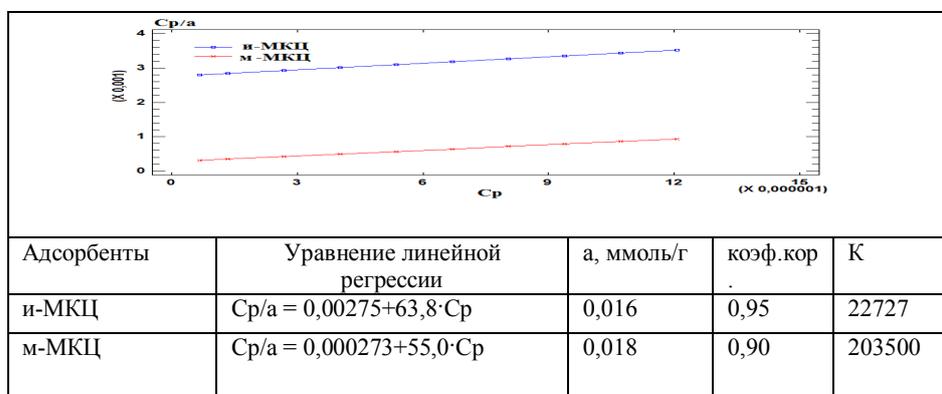


Рис.2 Адсорбция из водных растворов фуксина основного на исходном и модифицированном образцах МКЦ в координатах уравнений Ленгмюра

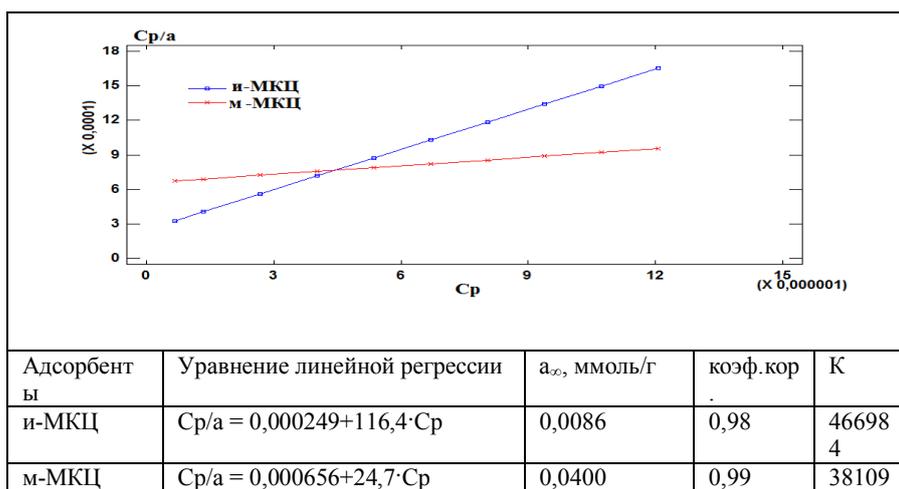


Рис.3 Адсорбция из водных растворов акридинового оранжевого на исходном и модифицированном образцах МКЦ в координатах уравнений Ленгмюра

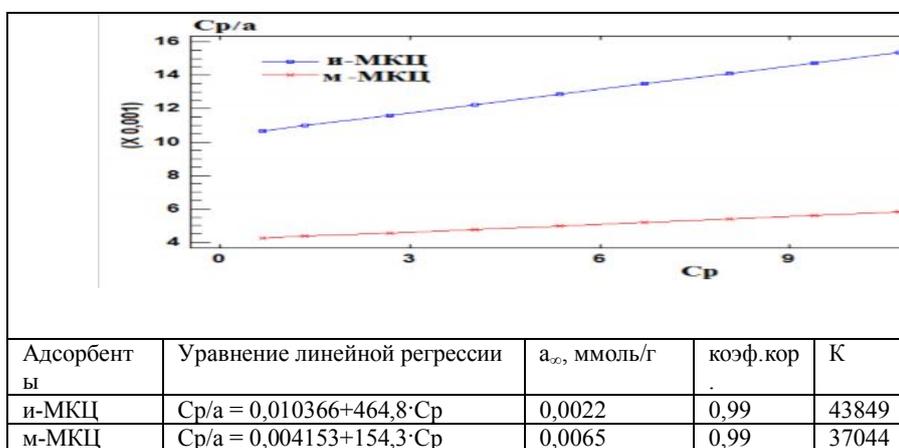


Рис.4 Адсорбция из водных растворов ализаринового желтого на исходном и модифицированном образцах МКЦ в координатах уравнений Ленгмюра

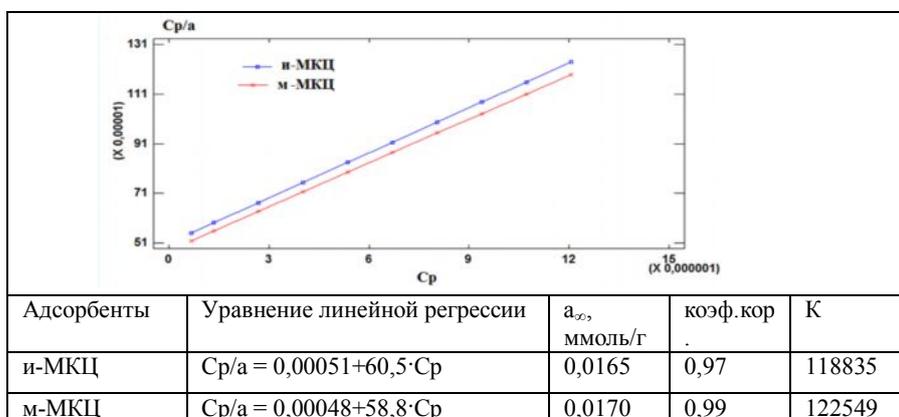


Рис.5 Адсорбция из водных растворов бриллиантового синего на исходном и модифицированном образцах МКЦ в координатах уравнений Ленгмюра

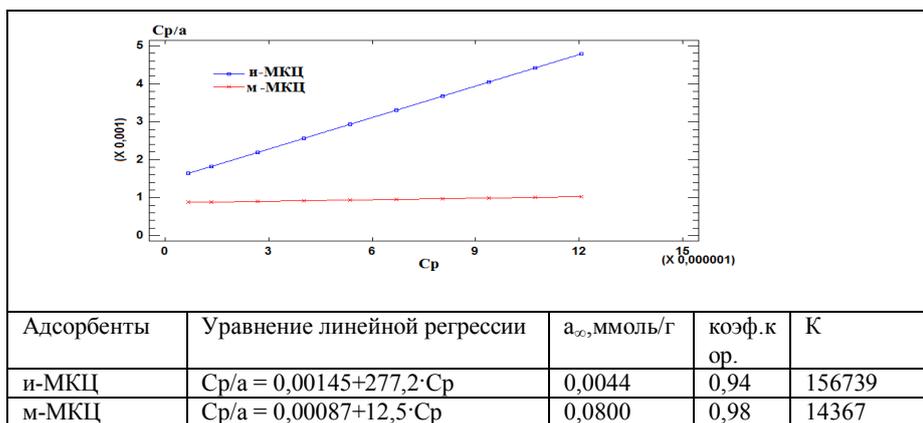


Рис.6 Адсорбция из водных растворов эозина-н на исходном и модифицированном образцах МКЦ в координатах уравнений Ленгмюра

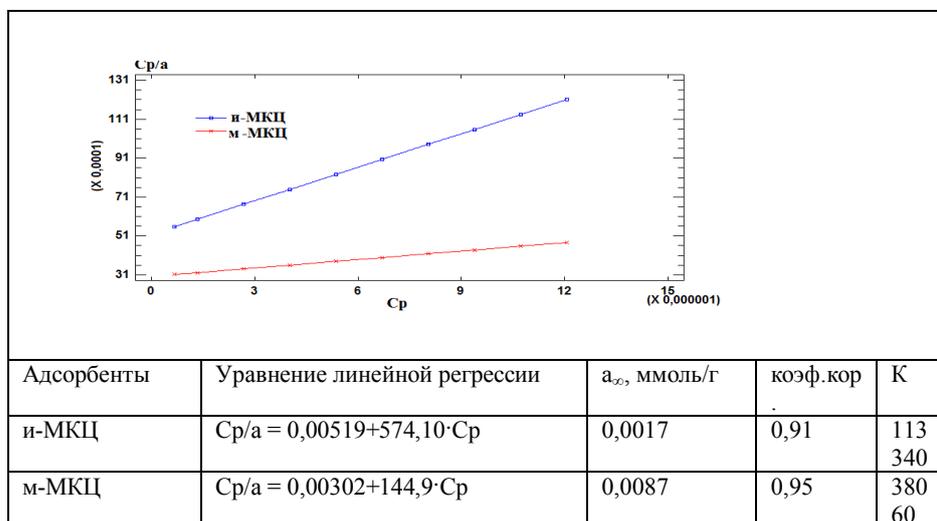


Рис.7 Адсорбция из водных растворов метилового оранжевого на исходном и модифицированном образцах МКЦ в координатах уравнений Ленгмюра

На рисунках 1-7 видно, что во всех случаях имеют место линейные зависимости, с высокими коэффициентами корреляции, что позволяет сделать предположение о протекании мономолекулярной адсорбции на поверхности обоих образцов микрокристаллической целлюлозы.

На основании экспериментальных данных по адсорбционной способности на исходном образце микрокристаллической целлюлозы исследуемые красители можно расположить в следующий ряд:

$\square_{\infty}BC >$        $\square_{\infty}FO >$        $\square_{\infty}MF >$        $\square_{\infty}AO >$        $\square_{\infty}Эн >$        $\square_{\infty}AJ >$        $\square_{\infty}MO$   
 Красители трифенилметанового      Гетероциклические      Азокрасители  
 ряда      красители

Тогда как на модифицированном образце микрокристаллической целлюлозы наблюдается следующая зависимость:

$aЭн \square_{\infty}AO$        $\square_{\infty}FO >$        $\square_{\infty}BC >$        $\square_{\infty}MF >$        $\square_{\infty}MO >$        $\square_{\infty}AJ$   
 >

Гетероциклические      Красители      Азокрасители  
 красители      трифенилметанового ряда

Эксперимент показал, что значения величин предельных адсорбций на модифицированном образце МКЦ для всех исследуемых красителей выше, нежели на исходном образце. Наблюдаемую закономерность в полученных рядах, по уменьшению адсорбционной способности исследуемых красителей, можно объяснить их химической природой и способностью к образованию дополнительных водородных связей за счет гетероатомов циклов (в случае гетероциклических красителей), а также появлением дополнительных сорбционных центров в модифицированном образце микрокристаллической целлюлозы (карбокисильных групп).

В работе нами были применены методы квантовой химии (при использовании демонстрационной версии химического офиса в 3D формате[4]), которые позволили определить площадки, занимаемые молекулами адсорбатов в условиях плотнейшей упаковки. Результаты представлены в табл.3. Оценка удельных площадей поверхности полученных образцов МКЦ приведена в табл.4.

Таблица 3

Расчитанные площади, занимаемые одной молекулой красителя на поверхности адсорбента

Адсорбат	$\omega = \pi \cdot r^2, (нм)^2$
Бриллиантовый синий	0,850
Фуксин основной	0,480
Метиленовый фиолетовый	0,580
Акридиновый оранжевый	0,450
Эозин-н	0,430
Ализариновый желтый	0,610
Метиловый оранжевый	0,640

Таблица 4

Предельные удельные площади поверхности адсорбентов

Формула для расчёта							
$S_{уд} = N_A \cdot \omega \cdot a_{\infty}, (м^2/г)$							
Адсорбент	Адсорбат						
	МО	АЖ	Э-н	АО	МФ	ФО	БС
и – МКЦ	0,65	0,81	1,14	2,33	3,04	4,62	8,44
м – МКЦ	3,35	2,39	<b>20,70</b>	<b>10,84</b>	4,36	5,20	8,70

Данные табл. 4 показывают, что наибольшую удельную поверхность полученные образцы МКЦ (адсорбенты) имеют по красителям трифенилметанового ряда, в случае исходного образца МКЦ, и по красителям гетероциклического ряда, в случае модифицированного образца МКЦ. В связи с увеличением удельной поверхности модифицированного образца МКЦ, по сравнению с исходным образцом, можно сделать вывод о целесообразности проведения процесса модификации. Из таблицы также видно, что наибольшую адсорбционную способность модифицированная микрокристаллическая целлюлоза проявляет по отношению к красителям гетероциклического ряда.

## Литература

1. Microcrystalline cellulose: extraction and analysis/ I. Lokshina, S. Lugovskoy, K. Melisbekova, S. Karabaev, I. Gainullina, E. Andreeva// Proceedings of the fourteenth Israeli - Russian - Bi-National workshop. - Ariel. - 2015. - P. 101-106.
2. Адсорбция ионов тяжелых металлов, органических катионов на исходном и модифицированном образцах МКЦ / И.М. Локшина, С.О. Карабаев, Е.С. Андреева, И.П. Гайнуллина, Д.А. Субанкулова // Вестник КРСУ. - 2016. - Т.16. - №1. - С.94-98.
3. Прикладной пакет программ «Statgraphics Centurion XVI. II.»
4. Chem 3D Ultra 9.0. (демонстрационная версия)