

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.212

АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО  
НА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2018 г. Е. М. Бенько\*, В. В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail:benko\_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2017 г.

Проведено сравнительное изучение сорбционных свойств растительных лигноцеллюлозных материалов – древесины осины, сосны и соломы пшеницы, по отношению к катионному красителю метиленовому голубому (МГ). Экспериментальные данные по адсорбции МГ из водных растворов описаны моделью Ленгмюра. Установлено, что изотермы адсорбции МГ на образцах хвойной и лиственной древесины практически совпадают, максимальная сорбционная емкость составляет  $26.4 \pm 0.7$  мг/г. Количество МГ, адсорбированного образцами пшеницы, при тех же равновесных концентрациях больше и в пределе достигает  $\sim 46$  мг/г, оценка удельной поверхности, доступной для молекул красителя, дает  $52$  м<sup>2</sup>/г для древесины и  $91$  м<sup>2</sup>/г для соломы. Показано, что обработка древесины осины озоном приводит к уменьшению сродства поверхности адсорбента к МГ, но не изменяет его адсорбционную емкость.

*Ключевые слова:* адсорбция, древесина, осина, сосна, солома пшеницы, метиленовый голубой, адсорбционная емкость, озонирование

DOI: 10.1134/S0044453718090066

Поиск принципиально новых подходов к созданию современных технологий конверсии возобновляемого растительного сырья ведется на основе постоянно расширяющейся базы данных о механизмах превращения биомассы и ее основных компонентов под влиянием различных воздействий. Один из способов модифицирования лигноцеллюлозных материалов – их обработка озоном. Озонирование вызывает деструкцию лигнина до низкомолекулярных водорастворимых продуктов и частично окисление и деполимеризацию полисахаридов [1], что не может не отразиться на структуре образца. Характер происходящих изменений представляет интерес, так как размер пор и удельная площадь внутренней поверхности растительной биомассы во многом определяет ее реакционную способность в различных процессах, в частности ферментативной конверсии полисахаридных составляющих в моносахара и спирты [2].

Имеющиеся в литературе сведения об изменениях пористой структуры растительных материалов в результате обработки озоном единичны и противоречивы. Так, в работе [3] с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота БЭТ показано, что озонирование лигноцеллюлозных полуфабрикатов бумажного производства приводит к увеличению удельной площади поверхности и объема пор в случае высокого на-

чального содержания лигнина и падению, если в образце до озонирования содержание лигнина не превышало несколько процентов. В [4] с помощью метода термодесорбции аккумулированной воды установлено уменьшение объема пор лиственной и хвойной древесины после озонирования и показана немонотонная зависимость объема пор от содержания остаточного лигнина с минимумом при степени делигнификации около 20%. Неоднозначность полученных результатов может быть обусловлена методическими проблемами подготовки и анализа образцов. Такие процедуры как высушивание, откачка воды из пор, замораживание влажного образца и др. могут повлечь за собой значительные изменения пористой структуры биомассы.

Альтернативным методом исследования адсорбционных свойств, более подходящим для полимерных набухающих материалов, является метод адсорбции из растворов. В качестве адсорбата часто используют красители. В работах [5–10] с целью оценки возможности применения дешевых природных адсорбентов для очистки промышленных сточных вод изучена адсорбция метиленового голубого на древесных опилках [5, 6], соломе и шелухе зерновых [7–9], водорослях [10]. В настоящей работе метод определения поверхности по метиленовому голубому использован для сравнения адсорбционных свойств ряда рас-

тительных материалов, а также для выяснения изменений адсорбционных характеристик образцов после озонирования. Этот вопрос представляет особый интерес в рамках проводимых нами работ по изучению механизма и оптимизации процесса озонной делигнификации растительного сырья для последующей ферментации в сахара.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов использовали образцы древесины осины (*Populus tremula*), сосны (*Pinus sylvestris*) и соломы пшеницы (*Triticum*) – фракция 0.6–1.0 мм, без предварительной обработки. Содержание воды в воздушно-сухих материалах определяли гравиметрически, оно составляло 6–7%. Модифицирование древесины с помощью озонирования и расчет количества поглощенного озона проводили по методике, описанной в [11, 12]. После обработки озоном образцы промывали водой и высушивали на воздухе. Тем же процедурам (предварительное промывание и высушивание) подвергали контрольный образец неозонированной древесины, используемый в данной серии опытов.

Адсорбатом служил катионный краситель метиленовый голубой МГ (N,N,N',N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат)  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ,  $M_r = 319.9$  г/моль, реактив марки “ч.д.а.” производства ОАО “Шосткинский завод химических реактивов”. Адсорбцию проводили из водных растворов при комнатной температуре. Навеска адсорбента составляла 20–50 мг, объем раствора 5–20 мл, концентрация рабочих растворов МГ  $(3–30) \times 10^{-5}$  моль/л, время адсорбции 5–7 суток. Концентрацию МГ в растворе определяли по оптическому поглощению при длине волны  $\lambda = 665$  нм на спектрофотометре Cary 3E Varian. Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = (c_0 - c)V/m,$$

где  $c_0$  и  $c$  – начальная и равновесная концентрация раствора,  $V$  – объем раствора,  $m$  – масса абсолютно сухого материала.

Для описания экспериментальных данных использовали адсорбционную модель Ленгмюра в форме:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{K\Gamma_m c} + \frac{1}{\Gamma_m},$$

где  $c$  – равновесная концентрация МГ в растворе (моль/л),  $\Gamma$  – соответствующая ей удельная адсорбция (моль/г),  $\Gamma_m$  – предельная адсорбция МГ (моль/г),  $K$  – константа (л/моль).

Удельную площадь поверхности образцов определяли, предполагая монослойное заполнение поверхности адсорбента красителем с плоской ориентацией молекул:

$$S_{уд} = \omega \Gamma N_A,$$

где  $\omega = 106 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup> – эффективная площадка молекулы метиленового голубого [13],  $N_A$  – число Авогадро,  $\Gamma$  – величина адсорбции (моль/г). Коэффициенты распределения красителя  $K_d$  (л/г) рассчитывали как отношение равновесной адсорбции  $\Gamma$  (моль/г) к равновесной концентрации  $c$  (моль/л).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Адсорбция метиленового голубого на древесине и соломе*

Изотермы адсорбции метиленового голубого на образцах осины, сосны и соломы пшеницы приведены на рис. 1а. Исследование кинетики адсорбции показало, что хотя большая часть красителя адсорбируется на носителе в первые часы, для достижения адсорбционного равновесия необходимо 5–7 суток. Адсорбция обратима, но адсорбционно-десорбционные изотермы характеризуются гистерезисом.

Во многих работах, посвященных сорбции красителей на материалах растительного происхождения, время предельной адсорбции не превышает нескольких часов [5, 8–10]. В то же время даже для углеродных адсорбентов отмечен факт длительного установления равновесия при адсорбции МГ [14, 15]. В случае активированного угля, модифицированного ионами серебра, возрастание значения максимальной адсорбции и константы Генри наблюдалось в течение 14 суток, что указывает на квазиравновесный характер сорбции МГ, связанный с процессом распределения адсорбата в мезо- и микропорах угля [14].

Древесина представляет собой капиллярно-пористый материал с коллоидными свойствами во влажном состоянии. Пористая структура формируется в процессе набухания лигноцеллюлозного материала в воде, и основным носителем сорбционных свойств является система “непостоянных” капилляров клеточных стенок с диаметром 3–10 и 10–40 нм, обладающих во много раз большей внутренней удельной поверхностью (200–400 м<sup>2</sup>/г), чем “постоянные” капилляры с диаметром 200 нм (1–2 м<sup>2</sup>/г) [16]. Таким образом, перенос достаточно крупных молекул красителя из раствора в структуру полимерного материала и обратно будет контролироваться процессами набухания адсорбента и внутренней диффузии адсорбата в порах носителя, что обуславливает длительность процессов установления адсорбционно-десорбционного равновесия.

Как видно из рис. 1а, изотермы адсорбции МГ на опилках хвойной (сосна) и лиственной (осина) древесины практически совпадают, а для пшеничной соломы при тех же равновесных концен-

трациях красителя в растворе величины адсорбции больше. Полученный результат находится в соответствии с литературными данными по адсорбции растительными материалами паров воды, согласно которым, изотермы адсорбции воды для соломы при всех значениях равновесного давления пара лежат выше, чем изотермы для древесины [17]. В нашей работе [12] при сравнительном изучении гигроскопичности различных растительных материалов также показано, что сосна и осина проявляют сходные адсорбционные свойства, но отличные от свойств соломы. Кинетические кривые поглощения паров воды образцами древесины разных пород практически не отличаются. Предельная гигроскопичность равна 30%, что близко к величине точки насыщения волокна (ТНВ) древесины [16.] Пшеничная солома поглощает больше воды, чем древесина, во всем интервале времени, и ее сорбционная емкость достигает 50%.

Такие различия могут быть связаны с морфологическими особенностями двух типов биомассы. Солома обладает тонкостенной структурой с более тонкими и короткими, чем у древесины волокнами [18]. Содержание лигнина, препятствующего набуханию целлюлозы, в соломе существенно ниже, а гемицеллюлоз, отличающихся наибольшей гигроскопичностью, больше, чем в древесине [19]. Таким образом, структура соломы более доступна для воды и водорастворимых адсорбатов.

С учетом формы полученных изотерм адсорбции экспериментальные результаты описаны с использованием модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. На рис. 1б показана линеаризация изотерм адсорбции МГ на образцах осины, сосны и пшеницы в координатах уравнения Ленгмюра. Рассчитанные значения предельной адсорбции  $\Gamma_m$  составляют для осины и сосны  $26.4 \pm 0.7$  мг/г, для соломы  $\sim 46$  мг/г. Принимая значение эффективной площади молекулы МГ  $\omega = 106 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup> [13], получаем величину удельной площади поверхности, доступной для молекул красителя соответственно  $S_{уд} = 52$  м<sup>2</sup>/г для древесины и  $S_{уд} = 91$  м<sup>2</sup>/г для соломы. Сравнение полученных значений адсорбционной емкости по МГ с литературными данными для других растительных материалов показывает, что величины сопоставимы: древесные опилки – 28.9 мг/г [5], солома пшеницы 55.0 мг/г [9], солома зерновых – 20.3 мг/г [7], шелуха риса – 40.6 мг/г [8], морские травы – 5.6 мг/г [10].

В работе [19] определение площади поверхности древесины осины по адсорбции фенола дает  $S_{уд} = 45$  м<sup>2</sup>/г, что соответствует величине, полученной нами. Для сосны в [20] найдено значение  $S_{уд} = 85$  м<sup>2</sup>/г. Различие адсорбционных характеристик осины и сосны по отношению к фенолу

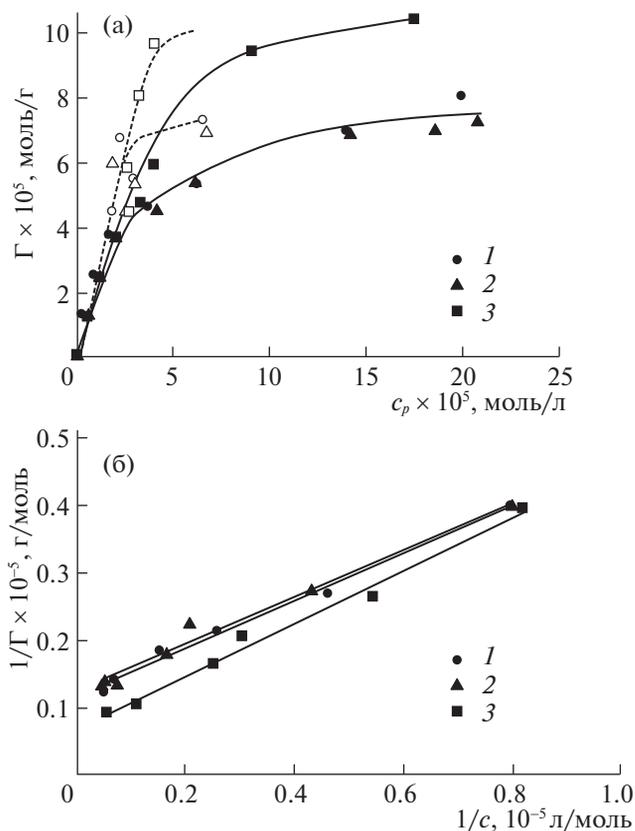
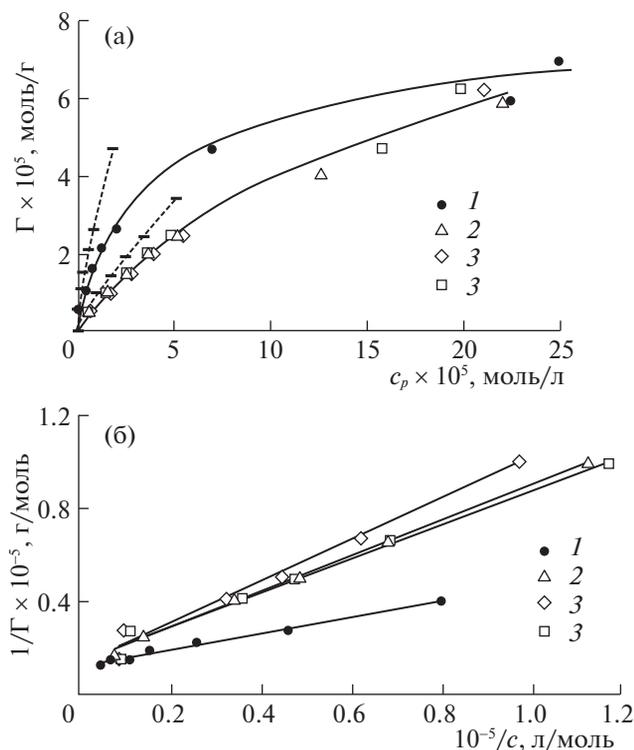


Рис. 1. Изотермы адсорбции МГ на образцах древесины осины (1), сосны (2) и соломы пшеницы (3) – (а) и их линеаризация в координатах уравнения Ленгмюра (б).

авторы объясняют особенностями микроструктуры образцов древесины. В случае МГ такого различия не наблюдалось. Проведенная нами в работе [21] оценка пористой структуры древесины осины по адсорбции белка гемоглобина из водных растворов дает значение  $\Gamma_m \geq 60$  мг/г, которое соответствует удельной площади поверхности, доступной для относительно крупных молекул белка около 11 м<sup>2</sup>/г. Для сравнения при определении удельной поверхности образцов древесины осины с использованием метода БЭТ нами получена величина 1.8 м<sup>2</sup>/г, что соответствует данным [16].

#### Адсорбция метиленового голубого на озонированной древесине

Влияние озонирования на адсорбционные характеристики древесины исследовали на трех образцах опилок осины, отличающихся расходом озона в процессе предобработки. На рис. 2а представлены изотермы адсорбции метиленового голубого на исходной и озонированной древесине, на рис. 2б дана их обработка в координатах уравнения Ленгмюра. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сродство МГ к поверхности



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции МГ на образцах исходной (1) и озонированной (2, 3, 4) древесины осины (а) и их линейаризация в координатах уравнения Ленгмюра (б). Расход озона: 2 –  $1.4 \times 10^3$ , 3 –  $2.3 \times 10^3$ , 4 –  $3.6 \times 10^3$  моль/г. Пунктиром показаны десорбционные ветви (№ 1, № 4).

древесины после предобработки озонем уменьшается. Вероятной причиной может быть пониженное содержание в структуре озонированной древесины лигнина как “гидрофобного” компонента адсорбента, способного лучше связывать краситель, чем целлюлоза.

В исходной древесине осины содержится 25% лигнина, 45% целлюлозы и 24% гемицеллюлоз. Обработка озонем вызывает деструкцию лигнина по ненасыщенным связям ароматических субъединиц с образованием низкомолекулярных алифатических кислот. Согласно [22], при дозе поглощенного озона 3–5 ммоль/г содержание лигнина в древесине осины может снижаться с 25 до 3–2%. По нашим данным [11], в результате озонолиза лигнина и частичного окисления гемицеллюлоз при расходе озона  $\geq 4$  ммоль/г до 35% массы образца древесины осины переходит в водорастворимые продукты. В незначительной степени возможна озонолитическая деполимеризация и окисление функциональных групп целлюлозы. Таким образом, при обработке древесины озонем ее состав изменяется в сторону увеличения содержания полярных полисахаридных компонентов.

Процессы делигнификации могут также сопровождаться структурными изменениями, такими как увеличение объема пор за счет пустот, образующихся при удалении лигнина и частично связанных с ним гемицеллюлоз [3]; уменьшение объема пор вследствие структурного коллапса (потеря жесткости лигногемицеллюлозной матрицы, слипание целлюлозных волокон) [4]; уменьшение объема пор из-за экранирования целлюлозы продуктами поликонденсации ароматических фрагментов лигнина [23].

Из полученных результатов следует, что различия в степени делигнификации образцов древесины осины при расходе озона от 1.4 до 3.6 ммоль/г практически не отражаются на ходе изотерм адсорбции МГ. Сравнение величин предельной адсорбции показывает, что после озонной обработки заметного изменения адсорбционной емкости древесины по МГ не происходит. Рассчитанные по уравнению Ленгмюра величины предельной адсорбции  $\Gamma_m$  и эффективные константы распределения  $K_{d \text{ эф}}$  красителя для исходных и озонированных адсорбентов приведены в таблице 1.

В [21] исследовано влияние озонной обработки на адсорбционные свойства древесины осины в отношении белков и установлен факт более эффективного связывания гемоглобина (ГГ) озонированной древесиной. Показано увеличение эффективной адсорбционной константы и величины адсорбции. Однако однозначно трактовать полученные данные сложно, поскольку изотермы адсорбции белка не являются равновесными, а отражают кинетику необратимого многоточечного связывания белковой глобулы с носителем, которое осуществляется постадийно, включает переориентацию и миграцию молекул в поверхностном слое и достаточно продолжительно по времени [24]. Оценка нижнего предела величины свободной поверхности, доступной для молекул гемоглобина для исходной и озонированной ( $5.3 \times 10^{-3}$  моль  $\text{O}_3/\text{г}$ ) древесины дает соответственно 11 и 24  $\text{м}^2/\text{г}$ .

На основании проведенных исследований можно заключить, что использование метода адсорбции из растворов красителя (МГ), так же как и белка (ГГ) для изучения поверхности растительных материалов, сопряжено с методическими трудностями, связанными с квазиравновесным характером сорбции достаточно крупных полифункциональных молекул полимерным композитом с капиллярно-пористой структурой. Тем не менее, полученные результаты позволяют провести сравнительную оценку адсорбционных свойств различных растительных материалов и определить тенденции изменения их адсорбционных характеристик в результате той или иной физико-химической обработки.

**Таблица 1.** Параметры изотерм адсорбции метиленового голубого и гемоглобина на образцах исходных и озонированных растительных материалов

Адсорбат	Адсорбент	Расход O <sub>3</sub> , × 10 <sup>3</sup> моль/г	Г <sub>т</sub> моль/г × 10 <sup>5</sup>	Г <sub>т</sub> мг/г	K <sub>d.эф.</sub> л/г	R <sup>2</sup>	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г
МГ	осина		8.5	27.1	2.8	0.9917	54
	сосна		8.0	25.7	2.8	0.9802	51
	солома		14.3	45.9	2.5	0.9885	91
	осина/O <sub>3</sub>	1.4	7.7	24.6	1.3	0.9981	50
	осина/O <sub>3</sub>	2.3	8.3	26.5	1.1	0.9840	53
	осина/O <sub>3</sub>	3.6	8.3	26.5	1.3	0.9985	53
ГГ [21]	осина			60.1			11
	осина/O <sub>3</sub>	5.3		133.2			24

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-08-00876).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S.* // *Bioresour Technol.* 2016. V. 199. P. 2.
2. *Lantican D.M.W., Cote J.R.* // *Ind. and Eng. Chemistry. Product Research and Development.* 1965. V. 4. № 2. P. 66.
3. *Yasuo Kojina, Seung-Lak Yoon* // *J. Mater Cycles Waste Manag.* 2008. V. 10. P. 134.
4. *Zhiying Yu, Hasan Jameel, Hou-min Chang, Sunkyu Park* // *Bioresource Technology.* 2011. V. 102. P. 9083.
5. *Ofomaja A.E.* // *Chem. Eng. J.* 2008. V. 143. P. 85.
6. *Batzias F.A., Sidiras D.K.* // *J. Hazard. Mater.* 2005. V. B114. P. 167.
7. *Han R.P., Wnag Y.F., Han P. et al.* // *Ibid.* 2006. V. 137. P. 550.
8. *Vadivelan V., Kumar K.V.* // *J. Colloid Interf. Sci.* 2005. V. 286. P. 90.
9. *Azadeh E.P., Seyed F.H., Ardovan Y.* // *J. Chem. Eng. Process Technol.* 2015. V. 6. I. 3. P. 231.
10. *Ncibi M.C., Mahjoub B., Seffen M.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. B139. P. 280.
11. *Ben'ko E.M., Manisova O.R., Lunin V.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 7. P. 1131.
12. *Ben'ko E.M., Manisova O.R., Lunin V.V.* // *Ibid.* 2017. V. 91. № 7. P. 1117.
13. ГОСТ 13144-79 Графит. Методы определения удельной поверхности <http://wiki-numbers.ru/gost/gost-13144-79>.
14. *Май До, Михайленко И.И.* // Матер. Всеросс. конф. с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности". Москва, 2014. С. 49.
15. *Балыкин В.П., Ефремова О.А., Булатов А.В.* // *Вестн. Челябинск. гос. ун-та. Сер. 4. Химия.* 2004. № 13. С. 46.
16. *Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С.* *Физические основы взаимодействия древесины с водой.* Новосибирск: Наука, 1989. 216 с.
17. *Matthew D. Summers.* *Physical Properties of Wood.* ESPM 288: Forest Products Laboratory Document, University of California, 2000. <http://www.learnin-gace.com/doc/899047/c5051514ef3b6e61ee3-da83cece02bdf/>
18. *Seyed H.G.r, Mizi F.* // *Biomass and Bioenergy.* 2013. V. 57. P. 264.
19. *Sadoh T.* // *J. Japan Wood Res. Soc.* 1961. V. 7. P. 51.
20. *Mamleeva N.A., Lunin V.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. № 3. P. 658.
21. *Ben'ko E.M., Manisova O.R., Murav'eva G.P., Lunin V.V.* // *Ibid.* 2013. V. 87. № 7. P. 1118.
22. *Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В.* // *Химия растительного сырья.* 2007. № 1. С. 25.
23. *Bule M.V., Gao A.H., Hiscox B., Chen S.* // *J. Agric. Food Chem.* 2013. V. 61. P. 3916.
24. *Atyaksheva L.F., Chukhrai E.S., Ivanova I.I. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.,* 2010. V. 84. № 6. P. 1071.