

УДК 544.723.23

А. Ф. Тымчук

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

СОРБЦИЯ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Проведены исследования по выяснению принципиальной возможности использования полимерного сорбента хитозана для извлечения анионных поверхностно-активных веществ. На основании полученных данных показана применимость уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Хилла-Де Бура для описания процесса сорбции исследуемых систем в определенных концентрационных интервалах.

Ключевые слова: сорбция, полимерные сорбенты, хитозан, поверхностно-активные вещества.

Введение

Сорбция из растворов имеет как теоретическое значение для разработки многих физико-химических процессов, так и практическое, для очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ, ионов тяжёлых металлов и других токсичных веществ. Современные технологии сорбционной очистки воды предусматривают поиск новых недорогих, экологически безопасных сорбентов. К числу таких сорбентов могут быть отнесены хитин и хитозан – высокомолекулярные соединения природного происхождения. Хитин – второй по распространённости в природе биополимер после целлюлозы. Наиболее доступными источниками хитина являются отходы промысла морских беспозвоночных, а хитозана – низшие грибы. Хитозан и его производные являются достаточно эффективными сорбентами, кроме того находят применение в медицине, биотехнологии, целлюлозно-бумажном производстве, сельском хозяйстве, парфюмерно-косметической отрасли и других областях [1].

Целью исследований явилось изучение процесса сорбции анионных поверхностно-активных веществ хитозаном и выбор уравнений для описания указанных взаимодействий.

Материалы и методы исследований

Были исследованы ряд анионных поверхностно-активных веществ: додецилсульфат натрия (ДДСН), тетрадецилсульфат натрия (ТДСН), гексадецилсульфат натрия (ГДСН), октадецилсульфат натрия (ОДСН) с концентрацией, не превышающей их критическую концентрацию мицеллообразования. В качестве сорбента использовали хитозан, полученный из биомассы гриба *Aspergillus niger* – отхода биотехнологического

Таблица 1

Сравнительная характеристика исследуемого сорбента

Образец	СД, %	Влажность, %	Зольность, %	pH водной вытяжки	Степень набухания
Хитин	0,8	3,9	3,8	6,8	2,50
Хитозан	96	5,3	3,1	7,0	2,80

производства лимонной кислоты авторами [2]. Физико-химические характеристики хитина и хитозана представлены в табл. 1.

Электронные микрофотографии образцов хитозана получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tesla BS – 340 с использованием цифровой системы вывода и записи изображения SEO – DYSS.

Хитозан, 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, получают в результате деацетилирования хитина в жестких условиях путем обработки раствором щелочи при температуре 110-140°C в течение 4-6 часов. Количество структурных модификаций при переходе от хитина к хитозану может увеличиваться до 6 [1]. Конформация макромолекул существенно не изменяется, однако степень кристалличности уменьшается до 40% и нарушается регулярность строения цепи в случае неполного отщепления N-ацетильных групп. Существенное снижение молекулярной массы хитозана по сравнению с хитином свидетельствует о деструкции цепи в результате деацетилирования (рис. 1).

Предварительную подготовку сорбента проводили путем его измельчения с помощью планетарной мономельницы “Pulverisette 6” с последующим рассеиванием по фракциям с использованием вибрационной просеивающей машины “Analysette 3”.

Сорбцию проводили в статических условиях. Использовали серию исходных растворов ПАВ в интервале концентраций от 5 до 50 мг/л. Для установления сорбционного равновесия в системе достаточно было двух часов при навеске сорбента 30 мг. Радиус частиц сорбента составлял $(2-5) \cdot 10^3$ м. Определение содержания ПАВ проводили согласно стандартной методике [3].

Результаты исследований

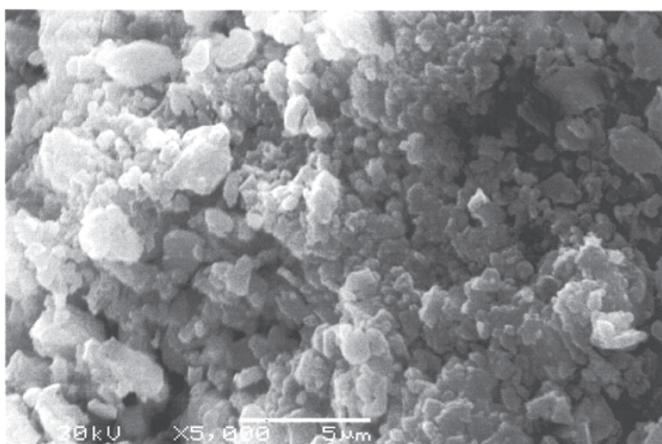
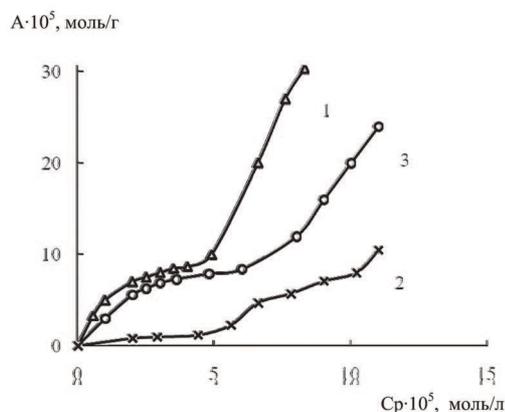
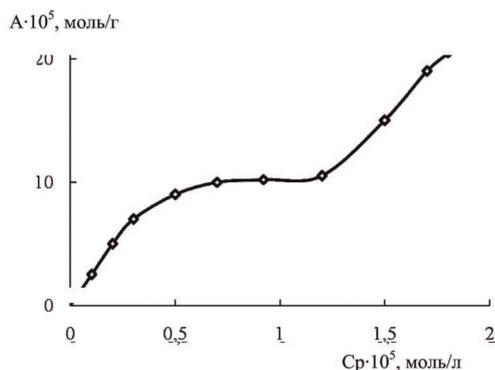


Рис.1 Электронная микрофотография образца хитозана.

Рис. 2 Изотерма сорбции ГДСН (1), ДДСН (2) и ТДСН (3) хитозаном при $T=298$ К.Рис. 3. Изотерма сорбции ОДСН хитозаном при $T=298$ К.

Проведенные исследования показали, что все изотермы сорбции исследуемых ПАВ соответствуют изотермам полимолекулярной сорбции, имеют перегибы в интервале концентраций $(4-7) \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 2), что согласно данным авторов [4] соответствует области проявления критической концентрации мицеллообразования ПАВ. Выше указанной концентрации наблюдается ассоциация молекул алкилсульфатов натрия (АСН) в поверхностном слое. Анализ литературных данных показывает что исследования в области теории сорбции позволили вывести целый ряд уравнений для ее описания. Однако, несмотря на их значительное количество, не всегда можно однозначно применить уравнение для конкретной системы [5-7].

Для анализа исследуемых систем были использованы уравнения [5] Ленгмюра, Фрейндлиха и Хилла - Де Бура. Основными критериями их применимости были простота и возможность линеаризации уравнений для расчета констант.

Уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$a = a_m \frac{kC}{1 + kC}, \quad (1)$$

где a - сорбция, a_m - предельная сорбция, k - константа сорбционного равновесия, C - равновесная концентрация.

В области малых концентраций уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри:

$$a = k_2 C, \quad (2)$$

где $k_2 = ka_m$.

Уравнение Фрейндлиха относится к эмпирическим уравнениям, с помощью которых можно рассчитать только отдельные начальные участки изотерм:

$$a = \beta c^{1/n}, \quad (3)$$

где a – сорбция, β и n – константы, c – равновесная концентрация.

Уравнение Хилла – Де Бура, связывающее количество сорбированного вещества (выраженное через степень заполнения монослоя) с равновесной относительной концентрацией имеет вид:

$$\frac{C}{C_0} = k_2 \frac{\Theta}{1-\Theta} e^{\frac{\Theta}{1-\Theta}} e^{-k_1 \Theta}, \quad (4)$$

где Θ – степень заполнения поверхности сорбента; k_1 – константа, учитывающая взаимодействие сорбат – сорбент; k_2 – константа, учитывающая взаимодействие сорбат – сорбат.

В модифицированной для сорбции ПАВ из растворов форме уравнение имеет вид [6]:

$$\frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} + \ln \frac{\Theta_i}{1-\Theta_i} - \ln C_i = \ln K_1 \left(\frac{\omega_i}{\omega_{H_2O} \cdot 55,5} \right) + K_2 \Theta_i, \quad (5)$$

где Θ_i – степень заполнения поверхности сорбента сорбатом; K_1 – константа, отражающая взаимодействие молекул сорбата с сорбентом; K_2 – константа, отражающая межмолекулярное притяжение в сорбционном слое; ω_i и ω_{H_2O} – соответственно площади, занимаемые на поверхности сорбента молекулой органического компонента и молекулой воды; 55,5 – количество молей воды в 1 кг.

Зависимости в прямолинейных координатах выбранных уравнений показывают, что уравнение Фрейндлиха достаточно хорошо описывает сорбцию АСН в интервале концентраций, не превышающих $(4-5) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Уравнение Ленгмюра справедливо в более широком интервале концентраций, описывает сорбцию на однородной поверхности без учета взаимодействия сорбированных молекул друг с другом. Учет ассоциации сорбированных молекул ПАВ в поверхностном слое позволяет уравнение нелокализованной сорбции Хилла – Де Бура. Оно выполнимо при степенях заполнения сорбента до 0,6-0,8.

Использование линейных уравнений позволило рассчитать некоторые параметры процесса сорбции (табл. 2): константу характеризующую взаимодействие сорбируемого вещества с сорбентом, константу характеризующую взаимодействие молекул сорбируемого вещества между собой в поверхностном слое, величину предельной сорбции A_∞ .

Константы сорбционного равновесия, характеризующие взаимодействие молекул сорбата с поверхностью сорбента, рассчитанные по уравнению Ленгмюра и Хилла – де Бура практически совпадают. Константа K_2 в уравнении Хилла – де Бура, характеризующая ассоциацию молекул ПАВ в поверхностном слое, соответствует когезии средней силы.

Таблица 2

Параметры сорбции АСН хитозаном

Система АСН - хитозан	Расчеты по уравнению Фрейндлиха		Расчеты по уравнению Ленгмюра		Расчеты по уравнению Хилла-Де Бура	
	1/n	$\beta \cdot 10^4$, л/г	$K \cdot 10^{-4}$, л/моль	$A \cdot 10^4$, моль/г	$K_1 \cdot 10^{-4}$, л/моль	K_2
ДСН	0,34	1	5,9	1,04	1,9	5,90
ТДСН	0,37	1	6,0	1,05	2,8	6,13
ГДСН	0,48	1	6,4	1,15	4,4	7,03
ОДСН	0,55	2	6,8	1,62	12,0	3,55

На основании полученных экспериментально изотерм сорбции и рассчитанных параметров показана применимость уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Хилла-Де Бура для описания процесса сорбции алкилсульфатов натрия хитозаном в определенных концентрационных интервалах.

Литература

1. *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application* / Ed. T. Anthon-sen. L.; N.Y.: Elsevier. - 1990. - 400 p.
2. Унрод В.И., Лега Ю.Г., Солодовник Т.В. Получение хитинсодержащих комплексов из мицелия гриба *Aspergillus niger* – отхода биохимического синтеза лимонной кислоты и изучение их свойств // Вопросы химии и химической технологии. - 2002. - № 3. - С. 22 – 23.
3. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Наука. - 1979. - 268 с.
4. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. - Киев: Наукова думка, 1974. - 150 с.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия. - 1974. - 351 с.
6. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. - Киев: Наукова думка, 1978. - 176 с.
7. Федорова А.Ф., Абрамзон А.А. Уравнения адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях // Журнал прикладной химии. - 1993. - Т. 66, № 8. - С. 1776 – 1786.

А. Ф. Тимчук

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**СОРБЦІЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИРОДНИМИ
ПОЛІМЕРНИМИ СОРБЕНТАМИ**

Резюме

Проведено дослідження з метою з'ясування принципової можливості використання полімерного сорбенту хітозану для виділення аніонних поверхнево-активних речовин. На підставі отриманих даних показано можливість використання рівнянь Фрейндліха, Ленгмюра, Хілла-Де Бура для опису процесу сорбції досліджуваних систем у визначених концентраційних межах.

Ключові слова: сорбція, полімерні сорбенти, хітозан, поверхнево-активні речовини.

A. F. Tymchuk

Odessa national university by I.I. Mechnikov,
Department of Physical and Colloid chemistry,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**THE ANIONIC SURFACTANTS SORPTION BY THE NATURAL
POLYMER SORBENTS**

Summary

The researches have shown that the polymer sorbent (chitosan) may be used for extraction of anionic surfactants. The equations of Langmuir, Hill – De Boer, Freundlich have been used for the description of surfactants adsorption process of the investigated systems in certain concentration intervals.

Keywords: sorption, polymer sorbents, chitosan, surfactants.