

УДК 544.723:544.273.21:547.551

Л. М. Солдаткина, В. В. Менчук, М. А. Завричко

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕБЛЕЙ КУКУРУЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ

Получен адсорбент на основе стеблей кукурузы путем их модифицирования полианилином и изучены его адсорбционные свойства на примере анионных красителей (кислотный красный, кислотный оранжевый и прямой бордо). Установлено, что стебли кукурузы, модифицированные полианилином, являются эффективным дешевым адсорбентом для выделения анионных красителей из их водных растворов.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, анионные красители, стебли кукурузы, полианилин.

В настоящее время во многих странах мира одной из наиболее актуальных проблем является рациональное использование агропромышленных растительных отходов, поскольку большая часть их является невостребованной и часто сжигается [1]. Один из путей решения этой проблемы – создание на основе ежегодно возобновляемых растительных отходов новых адсорбентов альтернативных активным углям [2]. Для получения адсорбентов с высокой адсорбционной способностью растительные отходы обрабатывают механическими, физическими или химическими способами, однако наиболее эффективным является химический способ, основанный на модифицировании поверхности растительных отходов.

Авторы работ [3,4] получили адсорбенты, модифицировав полианилином рисовую шелуху, при разных условиях синтеза полимера. Установлено, что для полученных адсорбентов характерна высокая адсорбционная способность по отношению к катионам цинка и хрома. Модифицированные полианилином еловые опилки [5-6] проявляют высокую адсорбционную способность по отношению к анионным и катионным красителям. Модификация полианилином эвкалиптовых опилок позволила [4] получить эффективный адсорбент для выделения катионов хрома.

Выбор полианилина в качестве модификатора растительных отходов при создании новых адсорбентов обусловлен тем, что этот полимер, благодаря наличию системы сопряженных связей и особенностям химического состава, проявляет хорошие адсорбционные свойства по отношению к катионам и анионам, характеризуется нетоксичностью, нерастворимостью в воде и низкой себестоимостью.

Анализ работ [3-6] показал, что методики химического синтеза полианилина на растительных отходах простые, протекают в мягких условиях, но отличаются природой окислителя, молярным соотношением мономер-окислитель, температурой, временем полимеризации, природой реагентов, применяемых для промывки полученных адсорбентов. Изменяя условия химического синтеза полианилина, можно сознательно управлять процессом осаждения полианилина на различных растительных материалах и создавать адсорбенты с

заданными физико-химическими свойствами. К сожалению сведения по созданию модифицированных полианилином адсорбентов на основе стеблей или соломы зерновых культур, распространенных в Украине, отсутствуют в литературе.

Цель данной работы – получить модифицированный полианилином адсорбент на основе стеблей кукурузы и исследовать его адсорбционные свойства на примере анионных красителей.

Материалы и методы исследования

Отбор стеблей кукурузы произведен в Измаильском районе Одесской области в августе 2012 г. Стебли кукурузы высушивали при температуре 20-25 °С, измельчали на электрической универсальной дробилке КДУ-2.5 и просеивали для получения частиц с размером < 250 мкм.

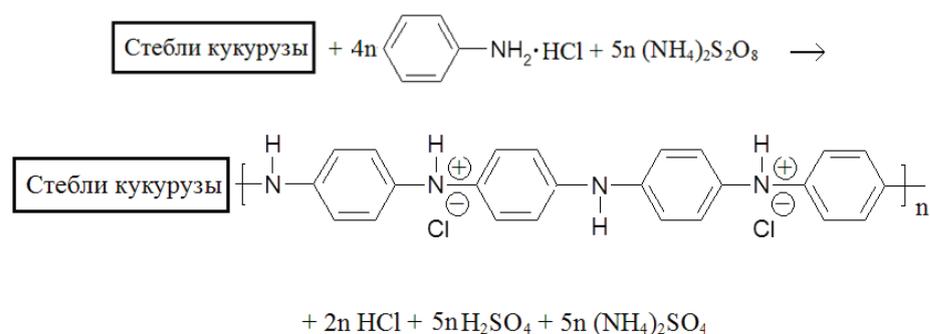
Согласно [7] в состав стеблей кукурузы входит (масс. %): целлюлоза – 43,2; лигнин – 8,4; гемицеллюлозы – 26,7.

Немодифицированные стебли кукурузы (СК). К измельченному растительному сырью (10 г) добавляли дистиллированную воду (модуль 1:20) выдерживали в течение 48 ч при 20 °С, промывали образец адсорбента дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы.

Стебли кукурузы, модифицированные полианилином (СК-ПАН). К измельченному сырью кукурузы (10 г) добавляли 0,2 М водный раствор $C_6H_8NH_2 \cdot HCl$ в 0,1М растворе HCl (модуль 1:20). Выдерживали полученную смесь в течение 3 ч при 20 °С, затем жидкость отделяли от твердой фазы и прибавляли к твердой фазе небольшими порциями при интенсивном перемешивании 0,2 М водный раствор $(NH_4)_2S_2O_8$ (200 см³). Полимеризацию проводили в течение 5 ч при 20 °С. Образец адсорбента промывали дистиллированной водой, затем 1М водным раствором HCl и снова дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы.

Методика получения стеблей кукурузы, модифицированных ПАН, отличалась от методики получения еловых опилок, модифицированных ПАН, изложенной в работе [6]: 1) использовали в качестве мономера солянокислую соль анилина, а не токсичный анилин; 2) перед полимеризацией растительный материал находился в контакте с раствором солянокислого анилина в течение 3 ч, а не 12 ч; 3) при полимеризации молярное соотношение мономер:окислитель составило 1:1, а не 2:1.

Модифицирование стеблей кукурузы с помощью ПАН можно описать следующей схемой



В табл.1 представлены основные характеристики немодифицированных и модифицированных стеблей кукурузы. Влажность и содержание углерода, водорода, азота в адсорбентах определяли с помощью анализатора TruSpec CHN (Leco, USA). Удельную поверхность ($S_{уд}$) адсорбентов рассчитывали по кислотному оранжевому, используя уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра [8]. Значение pH точки нулевого заряда ($pH_{тнз}$) определяли по методике [9], а насыпную массу (Δ) по методике [10].

Таблица 1

Основные характеристики адсорбентов

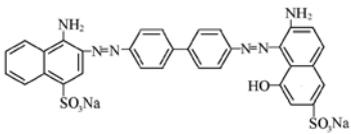
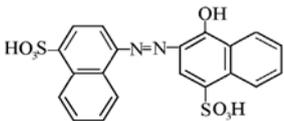
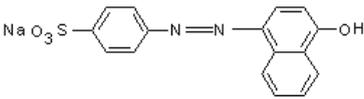
Адсорбент	Влажность, %	ω , масс. %			$S_{уд}$, м ² /г	pH _{тнз}	Δ , см ³ /г
		C	H	n			
СК	8,7	47,64	5,88	1,02	15,1	6,7	0,09
СК-ПАН	9,1	50,61	5,82	2,42	29,3	3,0	0,11

В данной работе адсорбционные свойства адсорбентов изучали на примере анионных красителей, широко применяемых на предприятиях текстильной промышленности для окрашивания тканей [11]. Основные характеристики анионных красителей представлены в табл.2. Ван-дер-ваальсовую площадь молекул красителей (s) рассчитывали с помощью программного пакета ChemAxon Marvin 5.2.

Адсорбцию красителей проводили в статических условиях. В стеклянные колбы, содержащие исследуемый водный раствор анионного красителя, добавляли адсорбент. Содержимое колб встряхивали в аппарате для встряхивания с частотой колебаний 150 кол/мин в течение 1 ч при 20 °С (кроме кинетических исследований). Концентрация красителей 1×10^{-4} М, расход адсорбента 10 г/л (кроме кинетических исследований). После отделения водной фазы от адсорбента определяли остаточное содержание красителя в водной фазе фотоколориметрически на приборе КФК-2-УХЛ 4.2.

Таблица 2

Основные характеристики красителей

Краситель	Структурная формула	М, моль/г	s, нм ²
прямой бордо (ПБ)		712	1,87
кислотный красный (КК)		458	1,19
кислотный оранжевый (КО)		350	0,58

Значение pH исследуемых растворов красителей измеряли с помощью универсального иономеров ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для корректирования значения pH растворов использовали 1 М растворы соляной кислоты и гидроксида натрия.

Величины удельной адсорбции красителей (A) и степень адсорбционного выделения (α) рассчитывали по уравнениям

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

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 – начальная концентрация красителя до адсорбции; C – концентрация красителя после адсорбции; m – масса адсорбента; V – объем раствора.

Результаты и их обсуждение

Важным фактором, оказывающим существенное влияние на адсорбцию извлекаемых веществ, является значение pH очищаемой воды. В ряде случаев, регулируя значение pH воды, можно интенсифицировать адсорбционный процесс очистки.

Проведенные исследования показали (рис. 1, а), что для анионных красителей наблюдается резкое уменьшение степени адсорбционного выделения на немодифицированном адсорбенте СК в интервале значений pH от 2 до 8. Модифицированный адсорбент СК-ПАН позволяет достичь высокой степени адсорбционного выделения анионных красителей в интервале значений pH от 2 до 6 (рис.1, б).

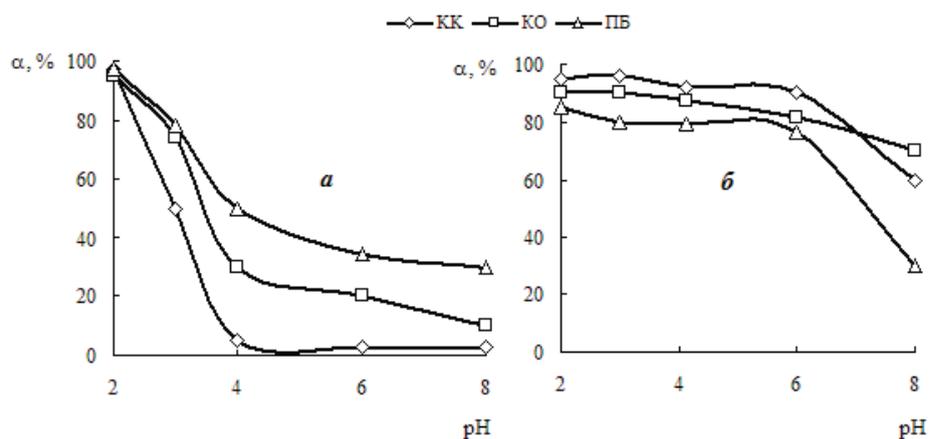


Рис. 1. Влияние pH на степень адсорбционного выделения (α) анионных красителей на адсорбентах: СК – а; СК-ПАН – б.

Из табл. 1 видно, что модифицирование стеблей кукурузы с помощью полианилина увеличивает удельную поверхность адсорбента \sim в 2 раза и содержание азота \sim в 2,4 раза по сравнению с немодифицированным адсорбентом СК. Высокая степень выделения анионных красителей на модифицированном адсорбенте СК- ПАН, по-видимому, обусловлена тем, что органические анионы красителей взаимодействуют электростатически с протонированными атомами азота адсорбента и образуют водородные связи с непротонированными атомами азота адсорбента.

Установлено (рис.2), что оптимальным расходом модифицированного адсорбента СК-ПАН является расход 10 г/л: именно при таком расходе достигается максимальная степень выделения анионных красителей. Последующее увеличение расхода модифицированного адсорбента до 25 г/л не оказывает существенного влияния на эффективность адсорбционной очистки. В работе [6] показано, что при выделении метилоранжа оптимальный расход еловых опилок, модифицированных полианилином, составил 16 г/л.

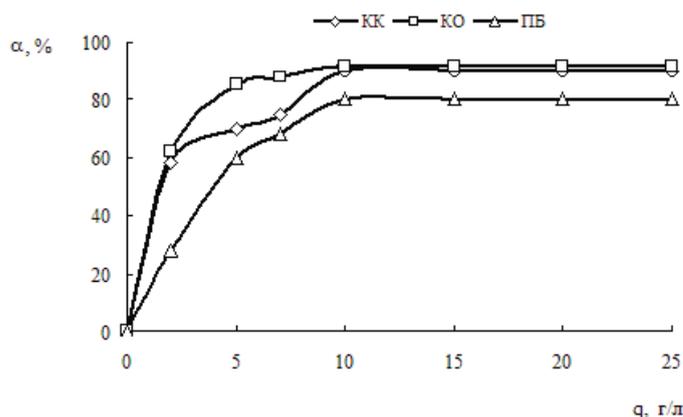


Рис. 2. Влияние расхода адсорбента (q) на степень выделения (α) анионных красителей.

Из рис. 3 видно, что на модифицированном адсорбенте СК-ПАН адсорбционное равновесие устанавливается в течение 60 мин для кислотных красителей и в течение 150 мин для прямого красителя. Необходимо учитывать, что площадь анионов прямых красителей значительно больше площади анионов кислотных красителей (табл. 2). Кроме этого анионы прямых красителей в отличие от анионов кислотных обладают сильно выраженной способностью к агрегатообразованию [12]. В связи с этими факторами, для достижения равновесия в системе «адсорбент СК-ПАН – раствор прямого красителя» требуется больше времени, чем в системе адсорбент «СК-ПАН – раствор кислотного красителя».

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН проанализированы с помощью кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка.

Интегральные уравнения кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка соответственно имеют вид

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t,$$

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p} + \frac{1}{A_p} \cdot t,$$

где A – адсорбция в момент времени t ; A_p – равновесная адсорбция; k_1 – константа скорости адсорбции для модели псевдопервого порядка; k_2 – константа скорости адсорбции для модели псевдвторого порядка.

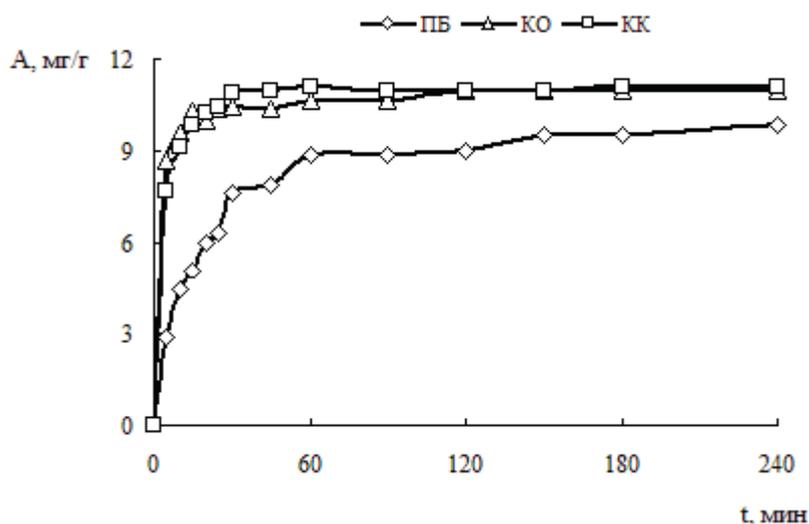


Рис.3. Кинетические кривые адсорбции анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН: C (красителей) = 2×10^{-4} моль/л, расход адсорбента 20 г/л, pH=4.

Графическое решение интегральных уравнений кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка позволило рассчитать константы скорости и равновесную адсорбцию для анионных красителей на модифицированном адсорбенте СК-ПАН, которые представлены в табл. 3.

Установлено, что полученные экспериментальные кинетические кривые хорошо описываются уравнением псевдвторого порядка: значения равновесной адсорбции исследованных анионных красителей близки к экспериментально найденным значениям, при этом значения величин достоверности аппроксимации (R^2) для линейной формы кинетического уравнения псевдвторого порядка достаточно высоки. Согласно [3,13] применимость уравнения псевдвторого порядка для описания кинетических кривых позволяет рассматривать адсорбцию анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН как хемосорбционный процесс.

Таблица 3

Кинетика адсорбции анионных красителей на адсорбенте СК-ПАН

Краситель	$A_p^{эксп}$, мг/г	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдвторого порядка		
		$A_p^{расч}$, мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R ²	$A_p^{расч}$, мг/г	k_2 , г/мг×мин	R ²
КК	11,1	4,8	0,090	0,9675	11,1	0,058	0,9999
КО	10,9	1,6	0,030	0,7377	11,0	0,057	0,9999
ПБ	9,5	5,4	0,020	0,8534	10,3	0,007	0,9993

Таким образом, проведенные исследования показали, что новый модифицированный адсорбент СК-ПАН на основе стеблей кукурузы, полученный с помощью полимеризации анилина в присутствии персульфата аммония, эффективен для выделения анионных красителей из водных растворов и может быть рекомендован для очистки сточных вод предприятий текстильной промышленности.

Литература

1. Степанов Л.П., Моисеева М.Н., Цыганок Е.Н., Коренькова Е.А. Экологические последствия сжигания сельскохозяйственных отходов на состояние плодородия пахотных почв// Ж. Орловского госуд. аграрного университета. – 2012. – Т.35, № 2. – С.93-96.
2. Gupta V.K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review// J. of Environmental Management. – 2009. – Vol.90, № 8. – P. 2313–2342.
3. Ghorbani M., Eisazadeh H., Ghoreyshi A.A. Removal of zinc ions from aqueous solution using polyaniline nanocomposite coated on rice husk // Iranica J. of Energy & Environment. – 2012. – Vol. 3, № 1. – P. 66-71.
4. Kanwal F., Rehman R., Mahmud T., Anwar J., Ilyas R. Isothermal and thermodynamical modeling of chromium (III) adsorption by composites of polyaniline with rice husk and sawdust// J. Chil. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 57, № 1. – P.1058-1063.
5. Ansari R., Mosayebzadeh Z., Banimahd Keivani M., Mohammad-Khah A. Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Solutions using Polyaniline Conducting Polymer as a Novel Adsorbent// J.Adv.Sci.Res. 2011. – Vol. 2, № 2. – P. 27-34.
6. Ansari R., Mosayebzadeh Z. Application of polyaniline an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters// Chemical Papers. – 2011. – Vol. 65, № 1. – P.1-8.
7. Коветто К. Технология No-Till, стерня и питание почвы. –<http://www.viktoriy.ru/page06122008>.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
9. Somasekhara Reddy M.C., Sivaramakrishna L., Varada Reddy A. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium// J. of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 203-204. – P. 118-127.
10. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
11. Ефимов А. Я., Тавартклядзе И.М., Ткаченко Л.И. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. – К.: Техника, 1985. – 232 с.
12. Когановский А.М., Лунашук Ф.Г., Клименко Н.А., Ропот В.М. Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов// Коллоидн. ж. – 1979. – Т.41, № 1. – С.134 – 137.
13. Kavitha D., Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98. – P.14– 21.

Стаття надійшла до редакції 03.10.13

Л. М. Солдаткіна, В. В. Менчук, М. А. Заврічко
Одеський національний університет імені І.І.Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕБЕЛ КУКУРУДЗИ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАНІЛІНОМ

Резюме

Отримано адсорбент на основі стебел кукурудзи шляхом їх модифікування поліаніліном і вивчено його адсорбційні властивості на прикладі аніонних барвників (кислотний червоний, кислотний помаранчевий і прямий бордо). Встановлено, що стебла кукурудзи, модифіковані поліаніліном, є ефективним недорогим адсорбентом для вилучення аніонних барвників з водних розчинів в інтервалі значень рН від 2 до 6, оптимальна витрата адсорбенту 10 г/л. Показано, що кінетичні адсорбційні криві добре описуються кінетичним рівнянням псевдодругого порядку.

Ключові слова: адсорбція, адсорбент, аніонні барвники, стебла кукурудзи, поліанілін.

K. M. soldatkina, V. V. Menchuk, M. A. Zavrychko

I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloid
Chemistry, Dvoryanskaya Str., 2, Odessa,
65082, Ukraine

ADSORPTION PROPERTIES OF POLYANILINE MODIFIED CORN STALKS

summary

An adsorbent from corn stalks by their modification with polyaniline has been obtained. Adsorption properties of this adsorbent have been studied for removal anionic dyes (Acid Red, Acid Orange and Direct Claret). It was established that polyaniline modified corn stalks may be an effective low-cost adsorbent for the removal of anionic dyes from aqueous solutions in the pH range from 2 to 6, and the optimal adsorbent dosage is 10 g/L. Adsorption kinetic curves are well described by the kinetic equation of pseudo-second order.

Keywords: adsorption, adsorbent, anionic dyes, corn stalks, polyaniline.