

Архангельский государственный
технический университет

на правах рукописи

Броварова Ольга Владиславовна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Архангельск – 2006

Введение

Актуальность проблемы. Одним из перспективных направлений так называемой «зеленой химии» является разработка малостадийных технологических процессов с использованием возобновляемого растительного сырья. Природные биополимеры растительного происхождения обладают рядом ценных свойств, благодаря которым они могут быть использованы в химической, фармацевтической, пищевой и многих других отраслях промышленности. Особый интерес представляет собой возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов и продуктов, предназначенных для улучшения экологии окружающей среды и решения проблем, связанных с техногенным загрязнением водных сред ионами различных, в том числе радиоактивных металлов. В связи с этим одной из актуальных задач химии и технологии древесины являются разработка способов получения новых сорбентов на основе лигноцеллюлозного сырья без разделения растительной ткани на отдельные высокомолекулярные компоненты, что позволит производить недорогие сорбционные материалы при минимальном числе технологических стадий процесса. Перспективным источником лигноцеллюлозного материала могут служить стебли однолетних злаковых растений – солома, являющаяся многотоннажным отходом сельскохозяйственного производства. Следует отметить актуальность исследовательских работ, связанных с поиском методов химического модифицирования растительного сырья для получения композиционных материалов с высокими сорбционными характеристиками, представляющими интерес для различных отраслей народного хозяйства, как альтернатива неорганическим сорбентам типа цеолитов.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН по теме: «Структурная организация, полимерные свойства и применение лигнина и других биополимеров растительного происхождения» № Г.Р. 01.2.00102726, в рамках приоритетного направления фундаментальных исследований РАН «Научные основы процессов полимеризации, структура и физико-химические свойства полимерных веществ и макромолекул синтетического и природного происхождения».

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка новых способов получения сорбентов на основе недревесного лигноцеллюлозного сырья без разделения его на отдельные высокомолекулярные компоненты.

Основные задачи исследования:

- Оценить возможность использования ксилемы травянистых растений в качестве сырья для получения сорбционных материалов.
- Разработать способы модификации лигноцеллюлозного комплекса соломы злаков, повышающие его сорбционные характеристики.
- Исследовать структуру и физико-химические свойства целлюлозы, лигнина и сорбентов на их основе.
- Исследовать процесс сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе ксилемы злаков.
- Предложить способы получения сорбентов для извлечения естественных радионуклидов из водных сред.

Научная новизна. Разработан новый подход к химической переработке недревесного растительного сырья, основанный на модификации лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ) водными растворами реагентов в мягких условиях при минимальном числе технологических стадий процесса без предварительного разделения на отдельные высокомолекулярные компоненты, позволяющий получать дешевые и эффективные сорбенты тяжелых и радиоактивных металлов. Впервые методом этерификации растительных биополимеров монохлоруксусной кислотой получены карбоксиметилированные сорбенты, устойчивые к агрессивным средам и обладающие высокой сорбционной способностью в отношении ионов железа. Получены новые данные о химическом строении лигнинов, входящих в состав ксилемы однолетних травянистых растений семейства злаковых: пшеницы (*Triticum sp.*), ржи (*Secale sp.*) и овса (*Avena sativa*), и показано их отличие от стандартных древесных лигнинов гваяцилсирингильного и гваяцильного типов. Показано, что наиболее эффективными являются сорбенты, полученные на основе ксилемы ржи. Установлено, что целлюлозы, выделенные методом водно-этанольной варки, представляют собой целлюлозу в кристаллической полиморфной модификации I.

Практическая ценность работы. Разработан способ химической модификации лигноцеллюлозного комплекса соломы злаков для получения сорбентов ионов металлов из водных сред, пригодных для использования в различных областях народного хозяйства. Предложены варианты получения высокоэффективных сорбентов естественных радионуклидов, отличающихся прочным удерживанием токсичных загрязнителей водных сред U^{238} , Ra^{226} и Th^{232} .

На защиту выносятся:

- Результаты исследования сорбционных свойств недревесных растительных биополимеров и сорбентов на их основе.
- Новый способ химической модификации лигноцеллюлозного комплекса соломы злаков методом карбоксиметилирования для получения сорбентов по очистке водных сред от ионов металлов.
- Результаты исследования структуры и физико-химических свойств лигнинов и целлюлозы, выделенных из ксилемы пшеницы (*Triticum sp.*), ржи (*Secale sp.*) и овса (*Avena sativa*).

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на XI-м Международном Симпозиуме по биоиндикаторам «Современные проблемы биоиндикации и биомониторинга» (Сыктывкар, 2001 г.), Научно-технической конференции «Наука – производству. Внедрение новейших разработок научных и проектных организаций в промышленность» (Москва, 2001 г.), XII-й Коми Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2002 г.), II-ой Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» (Казань, 2002 г.), VIII-м Европейском Совещании по лигноцеллюлозным материалам (Рига, Латвия, 2004 г.), III-ой Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ» (Саратов, 2004 г.), Республиканской научно-практической конференции преподавателей, специалистов, аспирантов и студентов «Природное и культурное наследие Республики Коми» (Сыктывкар, 2005 г.), Международной конференции «Физикохимия лигнина» (Архангельск, 2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статей и 8 тезисов докладов, патент РФ № 2252941 от 10.02.2004 г.

Объем и структура работы. Работа изложена на 157 стр. машинописного текста, содержит 35 таблиц, 40 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов и выводов. Список литературы содержит 145 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

В обзоре литературы приведены данные о способах получения, структуре и свойствах различных сорбентов, в том числе растительного происхождения. Показано, что традиционным направлением при разработке растительных сорбентов является использование отдельных компонентов – либо целлюлозы, либо лигнина. Рассмотрены способы и технологические процессы получения сорбционных материалов. Проведен анализ физико-химических свойств сорбентов и показаны их достоинства и недостатки. Анализ литературных

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Получение и свойства сорбентов

Работа посвящена разработке методов получения новых сорбционных материалов на основе недревесного растительного сырья и изучению сорбционных свойств полученных сорбентов. В табл.1 приведены данные о биополимерном составе исходных образцов ЛЦМ-О, ЛЦМ-Р, ЛЦМ-П.

Таблица 1

Компонентный состав образцов ЛЦМ

Образец	Биополимеры, % от а. с. м.			
	Лигнин Комарова	Целлюлоза Кюршнера	Легкогидролизуемые полисахариды	Трудногидролизуемые полисахариды
ЛЦМ-Р	20,5	49,0	17,4	43,3
ЛЦМ-О	22,5	44,7	21,0	39,2
ЛЦМ-П	22,0	48,7	20,5	33,9

данных свидетельствует о том, что большинство предложенных способов представляет собой многостадийные и весьма затратные технологии, сложные в реализации химические процессы. Большое число способов получения сорбентов базируется на использовании дорогостоящих и часто экологически небезопасных реагентов, что противоречит современным требованиям к экологии производства. Отмечено недостаточное количество работ, посвященных исследованию строения и свойств биополимеров, входящих в состав недревесного растительного сырья, утилизации и использованию многотоннажных отходов однолетних сельскохозяйственных растений, в том числе злаков, и показана актуальность разработок новых технологий химической переработки растительных материалов без разделения их на отдельные компоненты. На основании обсуждения литературных данных выявлены перспективные направления исследований, сформулированы цели и задачи исследования.

Методическая часть

В качестве сырьевого источника была использована солома (ксилема) однолетних злаковых растений: пшеницы (*Triticum sp.*), ржи (*Secale sp.*) и овса (*Avena sativa*).

Удельную поверхность $S_{уд}$ измеряли по методике, основанной на определении количества адсорбированной метиленовой сини (МС).

Обменную емкость (ОЕ) сорбента характеризовали количеством миллиграмм-эквивалентов поглощенных ионов 1 г образца из водного раствора ацетата натрия в стандартных условиях.

Емкость поглощения (ЕП) определяли как способность поглощать максимально возможное количество сорбата единицей массы сорбента (мг/г).

В работе приняты следующие сокращения и условные обозначения:

ЛЦМ-О, ЛЦМ-Р, ЛЦМ-П – образцы исходного проэкстрагированного (спирто-бензол, вода) лигноцеллюлозного материала на основе соломы овса, ржи и пшеницы соответственно;

ЛЦМ-ОГ, ЛЦМ-РГ, ЛЦМ-ПГ – образцы после гидролиза (1,5%-ная H_2SO_4);

ЛЦМ-ОК₁, ЛЦМ-РК₁, ЛЦМ-ПК₁ – образцы карбоксиметоксилированные с предварительной «сшивкой» формальдегидом (соотношение $CH_2O : OH$ -группы ЛЦМ – 3:1);

ЛЦМ-ОК₂, ЛЦМ-РК₂, ЛЦМ-ПК₂ – образцы карбоксиметоксилированные с предварительной «сшивкой» формальдегидом (соотношение $CH_2O : OH$ -группы ЛЦМ – 5:1).

Ксилема соломы ржи, овса и пшеницы содержит значительное количество лигнина 20–22%, что сравнимо с его количеством в древесине лиственных пород. Содержание целлюлозы в исследуемых образцах также велико и достигает 45–49% (табл. 1).

Было подтверждено, что лигноцеллюлозные материалы даже без предварительной химической модификации обладают определенными ионообменными свойствами и могут поглощать из растворов химические загрязнения в виде ионов (рис. 1). Мягкая гидролитическая обработка ЛЦМ (1,5%-ная H_2SO_4 , $T=20^\circ C$) позволяет еще более – в 4-8 раз – увеличить показатели обменной емкости образцов (рис. 1), что указывает на принципиальную возможность создания сорбентов без предварительного разделения и выделения индивидуальных компонентов из растительной ткани.

Результаты определения активной поверхности $S_{уд}$, ЛЦ-материалов (табл. 2) свидетельствуют о том, что изучаемые образцы характеризуются достаточно высокими значениями удельной поверхности. В частности, величина $S_{уд}$ для ЛЦМ-ОГ достигает $9,32 \times 10^3$ м²/кг, тогда как оценка сорбционной поверхности полифепана – известного энтеросорбента, в аналогичных условиях дает значение $S_{уд} = 2,1 \times 10^3$ м²/кг. Сделан вывод, что первостепенное значение для повышения способности извлекать ионы металлов из растворов принадлежат ионогенным функциональным группам, в первую очередь карбоксильным и фенольным гидроксильным группам.

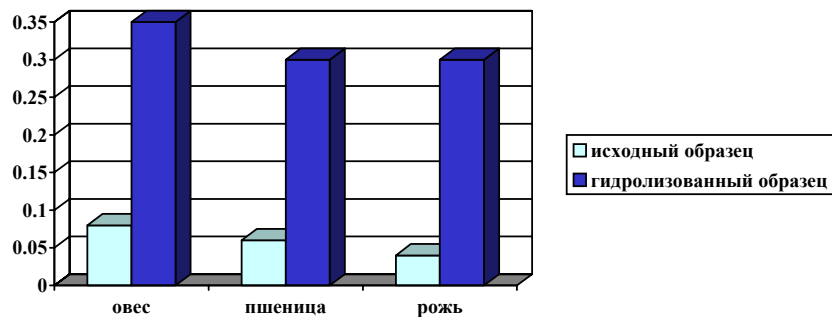


Рис. 1. Обменная емкость (мг-экв/г) образцов ЛЦМ до и после гидролитической обработки (1,5%-ная H_2SO_4).

Установлено, что сорбенты, полученные методом кислотного гидролиза характеризуются повышенным количеством кислых функциональных групп, в частности, содержание $COOH$ -групп достигает 4,2–6,1%. Наличие карбоксильных групп сообщает материалам ионообменные (сорбционные) свойства. Анализ взаимосвязи между обменной емкостью ЛЦМ (рис. 1) и удельной поверхностью (табл. 2) свидетельствует об относительно малой роли поверхностных явлений в механизме сорбции ионов металлов из водных растворов. В отличие от неорганических сорбентов, для которых основное значение имеет площадь сорбционной поверхности, для растительных сорбентов более важную роль играет молекулярная структура биополимеров. Это означает, что наиболее перспективным, с точки зрения создания новых сорбентов, является путь модификации химической структуры растительных полимеров. Нами был разработан **новый метод химической модификации** лигноцеллюлозных материалов с целью получения сорбентов, основанный на реакции карбоксиметилирования монохлоруксусной кислотой.

Предложенный способ включает две основные стадии. Первая стадия заключается в химическом «сшивании» биополимеров с целью формирования единой пространственно-сшитой полимерной матрицы. Вторая стадия состоит во введении в полимерную структуру новых карбоксильных (карбоксиметильных) групп. На первой стадии осуществляется обработка ЛЦМ водным раствором формальдегида в присутствии щелочного катализатора ($NaOH$). Температурно-временной режим обработки и количество формальдегида являются переменными параметрами, от выбора которых зависят свойства сшитой полимерной матрицы.

Таблица 2

Значения удельной поверхности

Образцы	$S_{уд} \times 10^{-3}$ м ² /кг
ЛЦМ-О	8,35
ЛЦМ-ОГ	9,32
ЛЦМ-Р	8,04
ЛЦМ-РГ	8,99
ЛЦМ-П	8,42
ЛЦМ-ПГ	9,16
Полифепан	2,10
Измельченная древесная зелень	1,39
Еловая хвоя	0,26

сорбентов (КМС) приводит к существенному увеличению сорбционной способности в отношении ионов тяжелых металлов.

В результате реакции карбоксиметилирования содержание карбоксильных групп существенно увеличивается. Так, в образце ЛЦМ-РК₂ количество $COOH$ -групп составляет 5,6%, что в 2,7 раза превышает количество этих групп в исходном образце ЛЦМ-Р. Для образца ЛЦМ-ПК₂ содержание карбоксильных групп равно 5,8%, против 2,4% в ЛЦМ-П. Так как полученные карбоксиметилированные образцы содержат существенное количество карбоксильных групп, то их можно отнести к материалам, которые способны выполнять роль катионитов. Теоретически метод О-этерификации, к которому относится карбоксиметилирование, позволяет вводить в растительные биополимеры гораздо больше карбоксильных (карбоксиметильных) групп, чем это реализовано в нашем способе, однако несшитые продукты с высоким содержанием КМГ характеризуются слабой устойчивостью к агрессивным средам, а часто вообще растворяются в водных и органических средах. Поэтому с целью придания нерастворимости КМС наш способ включает стадию формирования пространственно-сшитой полимерной матрицы с помощью реакции конденсации с формальдегидом, что кардинально улучшает стойкость к агрессивным средам; естественно при этом существенная часть (до 70%) активных OH -групп групп, потенциально способных к реакции этерификации с монохлоруксусной кислотой, расходуется на процессы сшивания.

На второй стадии проводится этерификация промежуточного продукта дозированными количествами монохлоруксусной кислоты и гидроксида натрия при температуре не выше 65⁰С, в результате чего в макромолекулы полисахаридов и лигнина вводятся карбоксиметильные группы (КМГ). В основе процесса лежит реакции Вильямсона – взаимодействие гидроксильных групп полимеров с монохлоруксусной кислотой. Как показали исследования, химическая модификация ЛЦМ по предложенной схеме с получением карбоксиметилированных

Исследование сорбции ионов тяжелых металлов Fe(III) и Cr(VI). Для изучения сорбционной способности использовали модельные водные растворы хлорида железа FeCl₃ (рН 2,4±0,1) и дихромовой кислоты H₂Cr₂O₇, (рН=3,8-3,9), в которых указанные элементы существуют в виде катиона Fe³⁺ и аниона Cr₂O₇²⁻ соответственно. Железо и хром входят в число 15 наиболее опасных токсичных элементов (Kodex Alimentarius), на содержание которых установлен контроль при международной торговле пищевыми продуктами. На рис. 2 представлены данные по сорбционной способности в отношении ионов хрома и железа некоторых образцов КМС в сравнении с известными сорбентами.

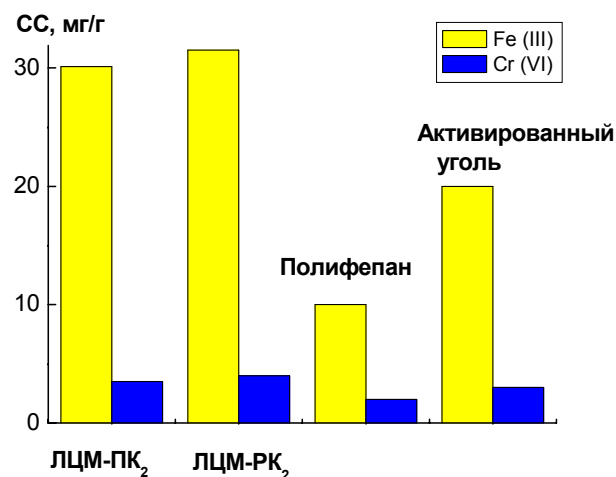


Рис. 2. Сорбционная способность некоторых образцов КМС в сравнении с известными сорбентами.

Установлено, что сорбционная способность в отношении ионов Fe(III) колеблется в зависимости от ботанического вида сырья в пределах от 26,5 до 31,5 мг/г (табл. 3). Максимальной способностью поглощать Fe(III) отличаются образцы, полученные из ксилемы ржи. В порядке возрастания СС по Fe(III) образцы можно расположить в следующем порядке:

$$\text{ЛЦМ-ОК}_1 < \text{ЛЦМ-ПК}_1 \leq \text{ЛЦМ-РК}_1$$

$$\text{ЛЦМ-ОК}_2 < \text{ЛЦМ-ПК}_2 < \text{ЛЦМ-РК}_2$$

Сорбционная способность образцов в отношении хрома (VI) в целом заметно ниже и не превышает 4,0 мг/г. Более высокой способностью поглощать Cr(VI) характеризуются также образцы КМС на основе ксилемы ржи. Следует отметить, что избыток формальдегида на первой стадии модификации ЛЦМ

положительно сказывается на параметрах сорбции препаратов, поскольку во всех случаях более высокими характеристиками сорбционной способности и обменной емкости обладают образцы серии 2 (соотношение CH₂O : OH-группы ЛЦМ = 5:1).

Таблица 3

Характеристика образцов КМС

Образец	СС, мг/г		S _{удл} × 10 ⁻³ м ² /кг	ОЕ, мг-экв/г
	Fe(III)	Cr(VI)		
ЛЦМ-ОК ₁	26,5	3,0	8,47	0,30
ЛЦМ-ОК ₂	27,5	3,5	8,24	0,33
ЛЦМ-РК ₁	29,0	4,0	8,53	0,30
ЛЦМ-РК ₂	31,5	4,0	8,39	0,34
ЛЦМ-ПК ₁	29,0	3,0	8,37	0,30
ЛЦМ-ПК ₂	30,5	3,5	8,19	0,31

Также для всех сорбентов определен такой показатель, как емкость поглощения. Для полученных сорбентов в среднем величина ЕП равна: по хрому ~ 50 мг/г., железу ~ 750 мг/г. Последний можно считать высоким показателем для сорбентов растительного происхождения.

Изотермы сорбции. Изотермы сорбции характеризуют зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого компонента в растворе при постоянной температуре. Построение изотерм сорбции проводили по данным эксперимента в статических условиях при комнатной температуре. На рис. 3 и 4 представлены изотермы сорбции МС образцами ЛЦМ-РГ и ЛЦМ-РК₂. Экспериментальные данные аппроксимированы экспоненциальной зависимостью вида $y = Ae^{-x/t}$, коэффициент аппроксимации составил ~0,96.

Как можно видеть, изотермы носят ступенчатый характер. Интерпретация этих зависимостей связана с выяснением механизма сорбции и установления природы сил, вызывающих концентрирование сорбируемого вещества на поверхности и в объеме сорбента.

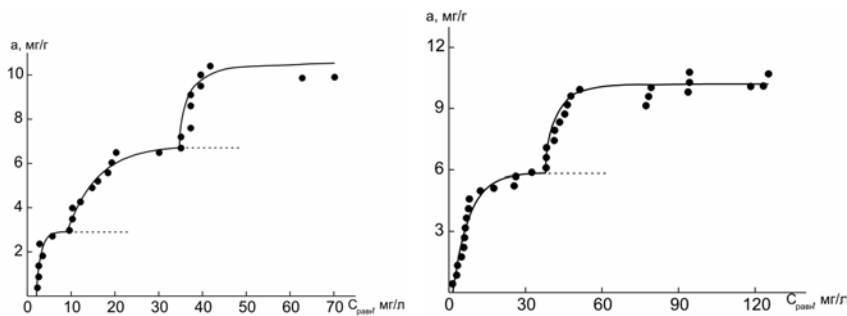


Рис. 3. Изотерма сорбции МС образцом ЛЦМ-РГ.

Рис. 4. Изотерма сорбции МС образцом ЛЦМ-РК₂.

Можно предположить, что ведущую роль в данном случае играет физикохимия биополимеров, связанная с наличием функциональных групп разной кислотности – карбоксильных, алифатических и фенольных гидроксидов.

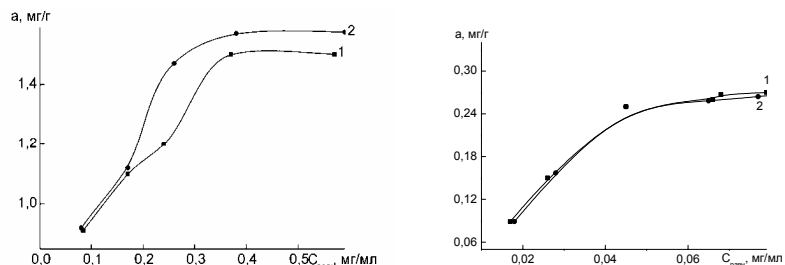


Рис. 5. Изотерма сорбции железа (III): 1 – ЛЦМ-ОК₁, 2 – ЛЦМ-ОК₂.

Рис. 6. Изотерма сорбции хрома (VI): 1 – ЛЦМ-ПК₁, 2 – ЛЦМ-ПК₂.

На рис. 5 и 6 представлены экспериментальные изотермы сорбции ионов Fe(III) и Cr(VI) из водных растворов. Наибольший прирост сорбированного железа (III) для всех образцов КМС лежит в области равновесной концентрации до 0,3-0,4 мг/мл, для хрома (VI) – 0,05-0,06 мг/мл. Как видно из рис. 6, изотермы сорбции хрома образцами ЛЦМ-ПК₁ и ЛЦМ-ПК₂ практически совпадают, причем аналогичная закономерность обнаружена для двух других пар образцов: ЛЦМ-ОК₁ – ЛЦМ-ОК₂ и ЛЦМ-РК₁ – ЛЦМ-РК₂. При сорбции Fe(III) изотермы для образцов КМС с разной степенью сшивки (серия 1 и 2) отличаются друг от друга (рис.5).

В табл. 4 представлены результаты десорбции ионов металлов из сорбентов различными растворами. Как видно из данных таблицы, процесс десорбции водой и водными растворами слабых электролитов практически равен нулю, что

свидетельствует об образовании прочных связей сорбата с сорбентом, которые могут быть разрушены только лишь при обработке сильными минеральными кислотами.

Таблица 4

Результаты десорбции ионов Fe(III) и Cr(VI) из КМС различными растворами

Образец	Десорбция Fe(III), в % от поглощенного			Десорбция Cr(VI), в % от поглощенного		
	H ₂ O	1 н CH ₃ COONH ₄	1 н HCl	H ₂ O	1 н CH ₃ COONH ₄	1 н HCl
ЛЦМ-ОК ₁	1,8	0	94,3	8,3	0	75,0
ЛЦМ-ОК ₂	1,8	0	92,7	5,7	0	80,0
ЛЦМ-РК ₁	1,7	0	94,8	6,2	0	81,2
ЛЦМ-РК ₂	1,6	0	93,6	6,2	0	81,2
ЛЦМ-ПК ₁	1,7	0	96,5	8,3	0	75,0
ЛЦМ-ПК ₂	1,6	0	95,0	5,7	0	80,0

Кинетика сорбции. Важным параметром сорбционных материалов типа ионитов является скорость обмена ионами. Скорость установления адсорбционного равновесия чрезвычайно важна с точки зрения практического использования сорбентов.

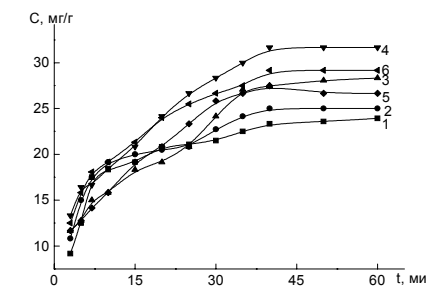


Рис. 7. Кинетические кривые сорбции железа (III) образцами: ЛЦМ-ОК₁ – 1, ЛЦМ-ОК₂ – 2, ЛЦМ-РК₁ – 3, ЛЦМ-РК₂ – 4, ЛЦМ-ПК₁–5, ЛЦМ-ПК₂–6.

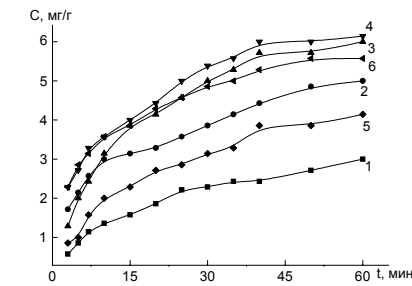


Рис. 8. Кинетические кривые сорбции хрома (VI) образцами: ЛЦМ-ОК₁ – 1, ЛЦМ-ОК₂ – 2, ЛЦМ-РК₁ – 3, ЛЦМ-РК₂ – 4, ЛЦМ-ПК₁–5, ЛЦМ-ПК₂–6.

По кинетическим кривым (рис. 7 и 8) были рассчитаны кажущиеся константы скорости процесса сорбции МС и ионов металлов согласно уравнения первого порядка. Как оказалось, наибольшей скоростью сорбции ионов металлов обладают несшитые образцы, полученные методом кислотного гидролиза. Например, величина $K_{каж}$ сорбции ионов Cr(VI) сорбентом ЛЦМ-РГ равна

$5,2 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, что более чем в два раза выше значения $K_{\text{каж}}$ для сорбента ЛЦМ-РК₂ ($2,2 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$). В результате кинетических исследований установлено, что параметры и скорость сорбции действительно зависят от ботанического происхождения и предыстории образцов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее высокими параметрами сорбции характеризуются образцы, полученные из соломы ржи. Это относится как к сорбции катионов (Fe^{+3}), так и к сорбции анионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), как к образцам полученным методом гидролиза, так и к образцам КМС.

Сорбенты радионуклидов. Опасность загрязнения окружающей среды радиоактивными элементами диктует необходимость создания недорогих сорбентов на основе возобновляемого растительного сырья при минимальном числе технологических стадий процесса. Как показали наши исследования, на основе лигноцеллюлозных материалов из соломы злаков могут быть получены высокоэффективные сорбенты естественных радионуклидов. В табл. 5 приведены показатели сорбции и десорбции урана U^{238} , радия Ra^{226} , тория Th^{232} для образцов сорбентов радионуклидов (СР-О) на основе соломы овса.

Таблица 5

Показатели сорбции и десорбции (%) урана U^{238} , радия Ra^{226} , тория Th^{232} для образцов сорбентов радионуклидов на основе соломы овса (СР-О) и ржи (СР-Р)

Образец сорбента	Способ получения	Радионуклид	Степень сорбции	Степень десорбции 1М НСl	Степень фиксации радионуклида
СР-О1	Кислотный	Th^{232}	95,0	21,2	51,3
СР-О1	Кислотный	U^{238}	68,5	14,2	70,3
СР-О1	Кислотный	Ra^{226}	100	10,0	99,6
СР-О2	Окислительно-кислотный	Th^{232}	83,0	16,9	75,6
СР-О3	Ферро-цианидный	Th^{232}	72,0	63,7	36,3
СР-О8	Щелочной	Th^{232}	100	11,6	88,4
СР-О8	Щелочной	Ra^{226}	100	0,3	99,5
СР-Р3	Щелочной	Ra^{226}	100	0,4	99,2
СР-Р4	Щелочной	Ra^{226}	100	0,6	99,1

Сорбенты радионуклидов могут, как показывают исследования, обладать различной сорбционной способностью в отношении различных загрязнителей;

так образец СР-О1 поглощает всего 68,5% урана U^{238} , 95% тория Th^{232} и 100% радия Ra^{226} . Свойство селективности характерно для сорбентов, полученных кислотными способами. К числу универсальных сорбентов можно отнести материалы, полученные щелочными методами – СР-О4 СР-О9, которые сорбируют в данных условиях полностью все три радионуклида.

Установлено, что емкость поглощения урана U^{238} и тория Th^{232} сорбентами на основе ксилемы злаков неодинакова (табл. 6).

Таблица 6

Емкость поглощения урана U^{238} и тория Th^{232} сорбентами радионуклидов на основе соломы овса

Образец сорбента	Th^{232} , мг-экв/г	U^{238} , мг-экв/г
СР-О4	0,42	0,19
СР-О5	0,40	0,15
СР-О6	0,35	0,19

Таким образом, были предложены простые способы получения сорбентов на основе соломы злаков для извлечения из водных сред естественных радионуклидов – урана, радия и тория. Показано, что сорбенты на основе соломы ржи и овса, полученные щелочными методами, обладают способностью к полному извлечению радионуклидов из водных растворов. Образцы характеризуются чрезвычайно низкой степенью десорбции, свидетельствующей о возможности прочного удерживания токсичных загрязнителей водных сред U^{238} , Ra^{226} и Th^{232} .

II. Строение и свойства изолированных биополимеров.

Для оценки потенциального вклада основных компонентов – целлюлозы и лигнина – в общую сорбционную способность лигноцеллюлозного материала были проведены исследования на препаратах изолированных лигнина и целлюлозы. Препараты целлюлозы получены водно-этанольной варкой. Препараты лигнина выделены по модифицированной методике Пеппера. В образцах диоксанлигнинов и целлюлоз определена обменная емкость, удельная поверхность и сорбционная способность в отношении ионов Fe(III) и Cr(VI) .

Целлюлоза в сравнении с лигнином характеризуется значительно меньшими величинами ОЕ и более высокими показателями $S_{\text{уд}}$ (табл. 7). Сорбционные свойства целлюлоз, в целом, несколько выше, чем у лигнинов (рис. 9). Так, по способности сорбировать ионы Fe(III) образцы Ц-П и Ц-Р превосходят соответствующие образцы ДЛ-П и ДЛ-Р до 1,5 раз.

Таблица 7
Характеристика лигнинов и целлюлоз, выделенных из образцов ЛЦМ-О, ЛЦМ-Р, ЛЦМ-П

Образец	ОЕ, мг-экв/г	$S_{уд,3} \times 10^{-3}$, м ² /кг
ДЛ-О	0,50	3,38
ДЛ-Р	0,51	2,76
ДЛ-П	0,49	2,94
Ц-О	0,04	13,29
Ц-Р	0,04	14,27
Ц-П	0,04	12,24

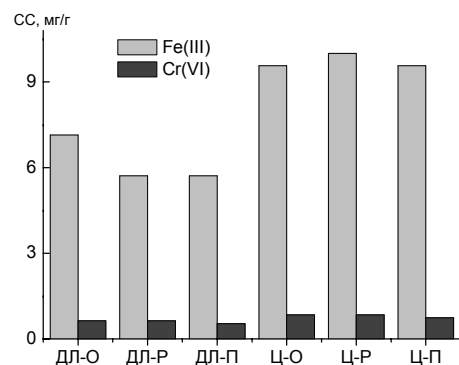


Рис. 9. Сорбционная способность лигнинов и целлюлоз, выделенных из образцов ЛЦМ-О, ЛЦМ-Р, ЛЦМ-П

Полученные результаты позволяют констатировать, что принцип аддитивности в отношении сорбционных свойств биополимеров не соблюдается, поскольку сорбционная способность изолированных биополимеров в отдельности значительно выше сорбционной способности исходного ЛЦМ. Взаимосвязь между удельной поверхностью, его обменной емкостью и количеством сорбируемого элемента неоднозначна, и поэтому требуется более детальное изучение химической структуры биополимеров.

Строение и свойства лигнинов. Результаты элементного анализа и ИК-спектроскопия препаратов лигнинов показывают, что лигнины семейства злаковых относятся к гваяцилсирингильному типу. Однако по степени метоксилированности лигнины злаков ближе к классу гваяцильных лигнинов, так как число ОСН₃-групп в расчете на фенилпропановую единицу не превышает 1,1 (табл. 8).

Таблица 8

Характеристика препаратов лигнина, выделенных из ЛЦМ-О, ЛЦМ-Р, ЛЦМ-П

Образец лигнина	С, %	Н, %	ОСН ₃ , %	С ₉ - формула
ДЛ-Р	58,7	5,50	15,8	C ₉ H _{10,3} O _{3,6} (ОСН ₃) _{1,05}
ДЛ-О	59,2	5,26	16,0	C ₉ H _{9,7} O _{3,5} (ОСН ₃) _{1,1}
ДЛ-П	60,3	5,66	15,0	C ₉ H _{10,2} O _{3,6} (ОСН ₃) _{1,0}

Результаты анализа ЯМР-13С-спектров по химическим сдвигам (ХС) резонансных сигналов (рис. 8 или 9) свидетельствуют о том, что макромолекулы лигнинов ДЛ-О, ДЛ-Р и ДЛ-П построены из ароматических единиц гваяцильного, сирингильного и п-кумарового типов. Резонансные сигналы с ХС 160,1 м.д. (атом С-4) и 125 м.д. (атом С-1) обусловлены наличием Н-единиц. Гваяцильная структура образцов ДЛ-О, ДЛ-Р и ДЛ-П обнаруживается по сигналам с ХС 110 (С-2), 115 (С-5), 119 м.д. (С-6). Характеристические сигналы S-единиц – 135 м.д. (С-4), 152 м.д. (С-3 и С-5). Незамещенные атомы углерода С-2 и С-6 в сирингильных единицах препаратов вызывают появление сигналов с ХС 102-104 м.д. В углеродном спектре лигнинов злаков обычно имеются два резонансных сигнала ОСН₃-групп – 55,6 и 55,9 м.д. Сигнал с ХС 55,9 м.д. обусловлен наличием атомов углерода метоксильных групп S-единиц. В отличие от древесных лигнинов исследуемые образцы характеризуются бо́льшим разнообразием структур в алифатических фрагментах мономерных звеньев макромолекул (диапазон 5–45 м.д. ЯМР-13С-спектров). ИК-спектры исследуемых лигнинов содержат ряд характерных полос: 3440 см⁻¹, 1725 см⁻¹, 1600 см⁻¹, 1520 см⁻¹, 1470 см⁻¹, 1430 см⁻¹, 1330 см⁻¹, 1270 см⁻¹, 1140 см⁻¹, 1035 см⁻¹, 840 см⁻¹.

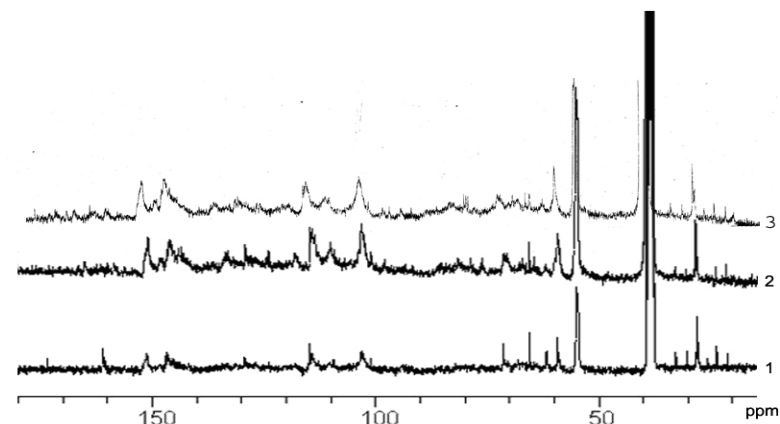


Рис. 9. Спектры ЯМР-13С препаратов ДЛ-О (1), ДЛ-П (2) и ДЛ-Р(3)

Соотношения интенсивностей полос при 1500, 1470, 1430 см⁻¹, а также ООП₁₂₇₀, ООП₁₂₃₀, используются для сравнения и хемотаксономической идентификации лигнинов, поскольку они отражают пропорции в количестве мономерных единиц различных типов. В данном случае выполняются зависимости ООП₁₅₀₀ > ООП₁₄₇₀ > ООП₁₄₃₀ и ООП₁₂₇₀ > ООП₁₂₃₀. Необходимо отметить, что по спектральным ИК-критериям лигнины злаков не отвечают стандартным древесным лигнинам гваяцильного и гваяцилсирингильного типов.

Строение и свойства целлюлоз. На рис. 10 и 11 представлены результаты исследования целлюлоз, выделенных из ЛЦМ-О, ЛЦМ-Р и ЛЦМ-П, методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Целлюлоза вне зависимости от ее ботанического происхождения характеризуется идентичностью топологической и химической структуры, что иллюстрируют ИК-спектры. Незначительные особенности целлюлоз могут обуславливаться количеством остаточного лигнина и степенью полимеризации. Как показали исследования, целлюлозы Ц-О, Ц-Р и Ц-П характеризуются приблизительно одинаковой перманганатной жесткостью и молекулярной массой. Рентгенограммы (рис. 10) по наличию характерных (002)- и (101, 10 $\bar{1}$)-рефлексов соответствуют кристаллической структурной модификации целлюлозы I. Для исследуемых целлюлоз определены следующие значения межплоскостных расстояний (в среднем): $d_{101}=5,90 \text{ \AA}$; $d_{101}=5,54 \text{ \AA}$; $d_{002}=3,92 \text{ \AA}$ (табл. 9).

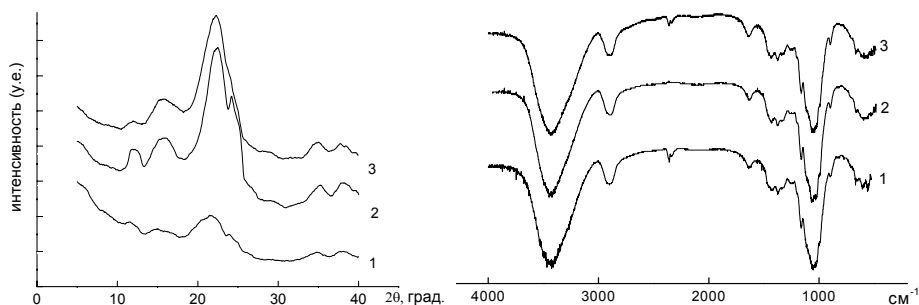


Рис. 10. Рентгенограммы образцов целлюлозы: 1 – Ц-О, 2 – Ц-Р, 3 – Ц-П.

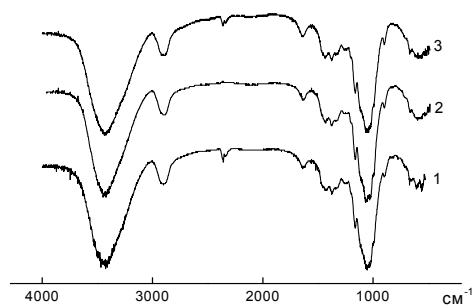


Рис. 11. ИК-спектры образцов целлюлозы: 1 – Ц-О, 2 – Ц-Р, 3 – Ц-П.

Таблица 9

Характерные рефлексы дифрактограмм природной (литературные данные) и исследуемых целлюлоз

Плоскости решетки	Природная целлюлоза		Исследуемые образцы	
	Угол рассеивания (2θ), град	Постоянная решетки, Å	Угол рассеивания (2θ), град	Постоянная решетки, Å
101	14,6	6,05	11,9	5,90
10 $\bar{1}$	16,2	5,45	15,9	5,54
002	22,6	3,92	22,6	3,92

Значения параметров элементарной ячейки для исследуемых целлюлоз составляют, в среднем: $a=8,17 \text{ \AA}$; $b=10,31 \text{ \AA}$; $c=7,87 \text{ \AA}$. что однозначно отвечают устойчивой полиморфной модификации целлюлозы I.

ВЫВОДЫ

1. Исследован компонентный состав и физико-химические свойства ксилемы ряда травянистых растений семейства злаковых: пшеницы (*Triticum sp.*), ржи (*Secale sp.*) и овса (*Avena sativa*). На основании оценки сорбционной способности, удельной поверхности, емкости обмена и поглощения показано, что солома является перспективным сырьем для получения сорбционных материалов по очистке водных сред от загрязнений ионами различных металлов.
2. Экспериментально доказано, что сорбционная способность растительной ткани может быть существенно повышена с помощью методов мягкой химической модификации без предварительного разделения ЛЦМ на составляющие биополимеры. Установлено, что сорбенты, полученные методом кислотного гидролиза, характеризуются повышенным количеством кислородсодержащих функциональных групп – COOH, OH_{фен}, OH_{алиф} и имеют высокие показатели обменной емкости и сорбционной способности в отношении ионов Fe(III) и Cr(VI).
3. Разработан способ химической модификации ЛЦМ, включающий стадию сшивания макромолекул формальдегидом и стадию карбоксиметилирования монохлоруксусной кислотой с целью получения новых сорбентов, обладающих высокой сорбционной способностью и устойчивостью к агрессивным средам.
4. На основании исследования параметров сорбции ионов металлов Fe(III) и Cr(VI), кинетики и равновесных свойств сорбционных процессов показано, что наиболее эффективными являются сорбенты, полученные на основе ксилемы ржи (*Secale sp.*).
5. Методами ЯМР-13С-, ИК-, рК-спектроскопии, рентгенографии, элементного и функционального анализа установлены особенности структурной организации целлюлоз и лигнинов из ксилемы злаков. Показано, что целлюлозы, выделенные методом водно-этанольной варки, представляют собой целлюлозу в кристаллической полиморфной модификации I. Показано, что лигнины злаков существенно отличаются от древесных лигнинов гваяцилсирингильного типа, в том числе содержанием метоксильных групп, что обусловлено составом макромолекул,

построенных из мономерных звеньев гваяцильного, сирингильного и п-кумарового типов.

6. Предложены простые способы получения высокоэффективных растительных сорбентов естественных долгоживущих радионуклидов – урана, радия и тория. Показано, что сорбенты на основе соломы ржи и овса, полученные щелочными способами, обладают способностью к полному извлечению радионуклидов из водных растворов. Образцы характеризуются чрезвычайно низкой степенью десорбции, свидетельствующей о возможности прочного удерживания токсичных загрязнителей водных сред U^{238} , Ra^{226} и Th^{232} .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Броварова, О. В.** Новые сорбенты радионуклидов растительного происхождения [Текст] / Л. С. Кочева, А. П. Карманов, И. И. Шуктомова, Н. Г. Рачкова, М. Ф. Меркулова, О. В. Броварова, Д. В. Кузьмин, Л. И. Данилова // Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения : матер. Междунар. конф. – Архангельск, 2002. – Т. 2. – С. 428-432.
2. **Броварова, О. В.** Разработка способов модификации растительного сырья с целью получения сорбентов [Текст] / Л. С. Кочева, О. В. Броварова, И. И. Шуктомова, Н. Г. Рачкова, А. П. Карманов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. Всерос. семинара. – Барнаул, 2002. – С. 74-75.
3. **Броварова, О. В.** Модификация растительного сырья с целью получения биосорбентов [Текст] / Л. С. Кочева, О. В. Броварова, И. И. Шуктомова, Н. Г. Рачкова, А. П. Карманов // Химия и технология растительных веществ : сб. матер. II-ой Всерос. конф. – Казань, 2002. – С. 139.
4. **Броварова, О. В.** Новые высокоэффективные сорбенты для очистки почвы и воды от тяжелых и радиоактивных металлов [Текст] / О. В. Броварова // Ломоносов-2003 : тез. докл. X Междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам. – Москва, 2003. – С. 17-18. – ISBN 5-261-00043-6.
5. **Броварова, О. В.** Химическая модификация растительных биополимеров с целью получения сорбентов [Текст] / О. В. Броварова, И. И. Шуктомова, Н. Г. Рачкова, Л. С. Кочева, А. П. Карманов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. – Казань, 2003. – С. 208.

6. **Броварова, О. В.** Разработка сорбентов на основе носителя растительного происхождения [Текст] / Л. С. Кочева, А. П. Карманов, И. И. Шуктомова, Н. Г. Рачкова, О. В. Броварова, М. Ф. Меркулова, Л. И. Данилова // Химия и технология растительных веществ : тр. Коми научн. центра УрО Российской АН (№ 171). – Сыктывкар, 2003. – С. 65-74. – ISBN 5-89606-118-8.
7. **Броварова, О. В.** Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья [Текст] / О. В. Броварова, Л. С. Кочева, А. П. Карманов, И. И. Шуктомова, Н. Г. Рачкова // Изв. высш. учеб. заведений Лесной журнал. – 2004. – № 4. – С. 113-121. – ISSN 0536-1036.
8. **Brovarova, O. V.** Innovative sorbents on basis of lignocellulosics materials [Text] / L. S. Kocheva, A. P. Karmanov, O. V. Brovarova, D. V. Kuz'min, I. I. Shuktomova, N.G. Rachkova // Utilization of lignocellulosics and by-products of pulping : Proceedings of Eighth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – Riga, Latvia, 2004. – P. 389-392.
9. **Броварова, О. В.** Модификация лигноцеллюлозных материалов методом карбоксиметилирования [Текст] / А. П. Карманов, Л. С. Кочева, О. В. Броварова, В. Ю. Беляев // Химия и технология растительных веществ : тез. докл. III-й Всерос. конф. – Саратов, 2004. – С. 311-312.
10. **Пат. 2252911 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 В 11/12, С 08 Н 5/04.** Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [Текст] / О. В. Броварова, В. Ю. Беляев, Л. С. Кочева, А. П. Карманов; заявитель и патентообладатель Гос. уч. Ин-т химии КНЦ Уральского отделения РАН. № 2004103890/04 ; заявл. 10.02.04 ; опубл. 27.05.05, Бюл. № 15. – 5 с.
11. **Броварова, О. В.** Недревесное растительное сырье – перспективный источник сорбционных материалов [Текст] / О. В. Броварова, Л. С. Кочева, А. П. Карманов, Д. В. Кузьмин // Физикохимия лигнина : матер. Междунар. конф. – Архангельск, 2005. – С. 152-156.
12. **Броварова, О. В.** Изучение сорбции Fe(III) и Cr(VI) из водных растворов биосорбентами растительного происхождения [Текст] / О. В. Броварова, Л. С. Кочева, А. П. Карманов // Химия и технология растительных веществ : тр. Коми научн. центра УрО Российской АН (№ 176). – Сыктывкар, 2005. – С. 4-13. – ISBN 5-89606-227-3.
13. **Броварова, О. В.** Структурно-химическая характеристика недревесных целлюлоз [Текст] / Л. С. Кочева, О. В. Броварова, Н. А. Секушин, А. П. Карманов, Д. В. Кузьмин // Изв. высш. учеб. заведений Лесной журнал. – 2005. – №5. – С. 86-93. – ISSN 0536-1036.