

УДК 544.723.212

**СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИТОМИНЕРАЛОСОРБЕНТОВ****Гевара Хуан Хосе, Везенцев А.И.***Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию характеристик сорбционных процессов нативной и модифицированных монтмориллонитсодержащих глин по отношению к уксусной кислоте и ионам  $Fe^{3+}$ . Экспериментально установлено влияние биологически активных веществ (БАВ) в виде продуктов спиртовой экстракции лекарственных растений (ромашки аптечной и календулы лекарственной) на сорбционную способность модифицированных экспериментальных сорбентов (фитоминералосорбентов – ФМС). Выявлено, что, модифицирование монтмориллонитсодержащей глины (МСГ) биологически активными веществами приводит к частичному блокированию сорбционно активных центров монтмориллонита и, следовательно, к снижению сорбционной способности ФМС. Однако модифицированные экспериментальные сорбенты проявляют высшую энергию взаимодействия и силу связывания адсорбат-адсорбент по сравнению с нативной монтмориллонит содержащей глиной, что свидетельствует о большей способности удерживания сорбированных молекул.

**Ключевые слова:** глина, монтмориллонит, фитоминералосорбент, сорбционные процессы, ионы  $Fe^{3+}$ , уксусная кислота, энергия взаимодействия, сила связывания

**SORPTION CHARACTERISTICS OF FITOMINERALOSORBENT****Guevara Juan Jose, Vezentsev A.I.***Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru*

This article is dedicated to the study of sorption characteristics of native and modified montmorillonite-containing clay with respect to acetic acid and  $Fe^{3+}$  ions. Experimentally established influence of biologically active substances, products of alcohol extraction of medicinal herbs (chamomile and calendula officinalis), on the sorption capacity of the modified experimental sorbents (fitomineralosorbents). It was determined that the modification of the montmorillonite-containing clay with biologically active substances, leads to a partial blockage of the sorption-active centers of montmorillonite and thus, reduces the sorption capacity of the fitomineralosorbents. However, the experimental modified sorbents exhibit higher energy interaction and binding force of the adsorbate-adsorbent as compared to the native-containing montmorillonite clay, indicating a greater ability of retaining the adsorbed molecules.

**Keywords:** clay, montmorillonite, fitomineralosorbent, sorption processes,  $Fe^{3+}$  ions, acetic acid, interaction energy, binding force

В последние годы наблюдается повышенный интерес к модифицированию сырьевых ингредиентов с целью получения композиционных материалов с заданными свойствами [4]. Используемая монтмориллонитовая глина содержит в своем составе пленочные кристаллы монтмориллонита, состоящие из трёхслойных пакетов, с толщиной элементарных пакетов – 0,96 нм [7]. Данный материал можно рассматривать как нанокomпозиционный, который в настоящей работе используется при разработке фитоминералосорбентов (ФМС) на основе монтмориллонитсодержащих глин и этиловых экстрактов лекарственных растений (ромашка аптечная и календула лекарственная) [1, 2]. Разработанные ФМС обладают высокой сорбционной емкостью и низкой стоимостью [6]. Целью настоящей работы является экспериментальное определение характеристик сорбционных свойств и сорбционных процессов, протекающих при очистке модельных водных растворов с использованием натив-

ной и модифицированных монтмориллонитсодержащих глин по отношению к уксусной кислоте и ионам  $Fe^{3+}$ .

Для решения данной проблемы были поставлены следующие задачи: установить максимальную сорбцию, силы связывания и энергию взаимодействия экспериментальных сорбентов в процессе сорбции уксусной кислоты. Определить максимальную сорбционную емкость и скорость сорбции ионов  $Fe^{3+}$  нативной и модифицированной монтмориллонит содержащей глины.

**Материалы и методы исследования**

Исследование проводилось на ранее разработанных и изученных экспериментальных сорбентах [5, 3]. На основе ФМС использована монтмориллонит содержащая глина, которая также служит в качестве контроля, т.е. для сравнения сорбционных характеристик и сорбционных процессов, происходящих с участием экспериментальных сорбентов.

Сорбция уксусной кислоты экспериментальными сорбентами проведена в модельных водных растворах с концентрациями 0,2; 0,1; 0,05; 0,025 и 0,0125 М. Для определения сорбционной активности разработанных

сорбентов в 100 мл приготовленных растворов уксусной кислоты вносили по 1 грамму предварительно растертого в ступке образца сорбента. В колбе с закрытой пробкой встряхивали содержимое в течение 10 минут и отфильтровали через бумажные фильтры «белая лента». Концентрация уксусной кислоты после адсорбции определена титрованием раствором NaOH, также определены энергия взаимодействия и сила связывания адсорбат-адсорбент.

### Результаты исследования и их обсуждение

На основе экспериментальных данных сорбции уксусной кислоты построены изотермы адсорбции (рис. 1) и проведен сравнительный анализ полученных результатов.

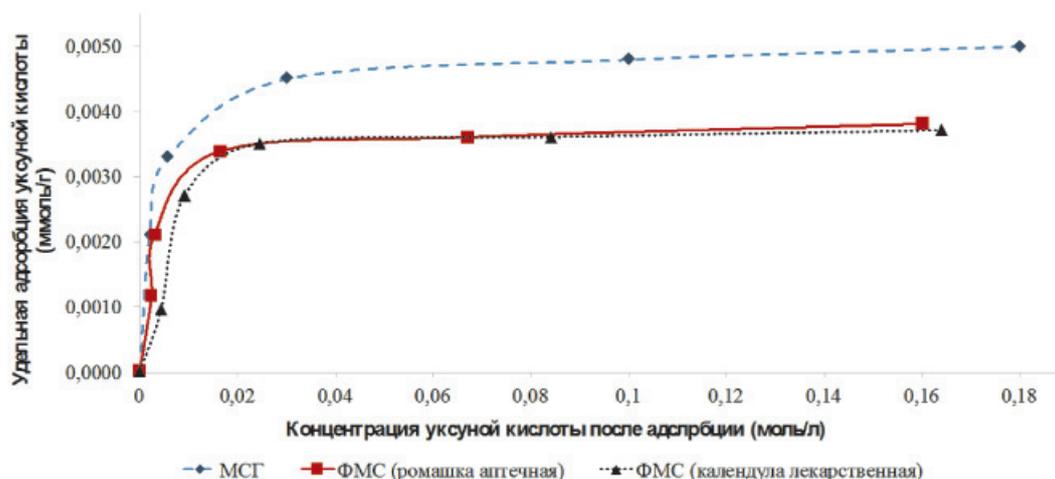


Рис. 1. Изотермы сорбции уксусной кислоты экспериментальными сорбентами

Для определения эффективности поглощения катионов железа (III) экспериментальными сорбентами использовали спектрофотометрический метод анализа модельных растворов железоаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Поглотительную способность экспериментальных сорбентов по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  определяли в статических условиях путем построения изотерм адсорбции методом переменных концентраций. Из стандартного раствора приготовили раствор с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  5 мг/л. Для этого 50 мл стандартного раствора перенесли в мерную колбу на 1 л и довели до метки дистиллированной водой. Навески по 1 г сорбента перенесли в каждую из 5 конических колб, добавили по 100 мл рабочего раствора и зафиксировали продолжительность сорбции ионов железа в течение 1, 5, 15, 30 и 60 мин. После прохождения заданного времени суспензии перемешали и отфильтровали с помощью воронок и фильтра «белая лента» в чистые конические колбы. Затем отобрали пипеткой по 40 мл полученных фильтратов и вносили в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу добавили по 3–4 капли азотной кислоты, по 5 мл 10% раствора тиоцианата калия и довели до метки дистиллированной водой. Перемешали и в спектрофотометре измерили оптическую плотность каждого раствора при длине волны 480 нм в кювете толщиной 1 см. Как раствор сравнения использовали дистиллированную воду. Оптическую плотность каждого раствора измерили 3 раза и вычислили среднее арифметическое. По градуировочному графику с помощью уравнения регрессии

$$y = a + bx,$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии. Вычислили концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исследуемых растворах в мг/л.

Полученные данные показывают, что обогащенная МСГ сорбирует уксусную кислоту на 26% больше ФМС, полученного с экстрактом календулы лекарственной, и на 24% больше чем ФМС, полученного с экстрактом ромашки аптечной. Высокая сорбционная емкость МСГ объясняется тем, что в кристаллах монтмориллонита ионно-обменный процесс происходит внутри кристаллической решетки в полостях между кремнекислородными тетраэдрическими слоями и на внешней поверхности кристалла.

В случае ФМС экстрагированные БАВ осаждаются на поверхности кристаллов минералов монтмориллонитсодержащих глин, и прежде всего на поверхности сорбционно-активного монтмориллонита, и препятствуют процессу сорбции, частично блокируя активные центры, отвечающие за нейтрализацию кислой среды, что объясняет менее активное поглощение уксусной кислоты.

Данные, полученные при анализе изотерм сорбции, обработаны на соответствие преобразованному уравнению Фрейндлиха:

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg C,$$

где  $A$  – величина адсорбции, ммоль/г;  $C$  – равновесная концентрация уксусной кислоты, моль/л;  $K$  – эмпирическая константа, представляющая значение адсорбции при равновесии адсорбат-адсорбент.

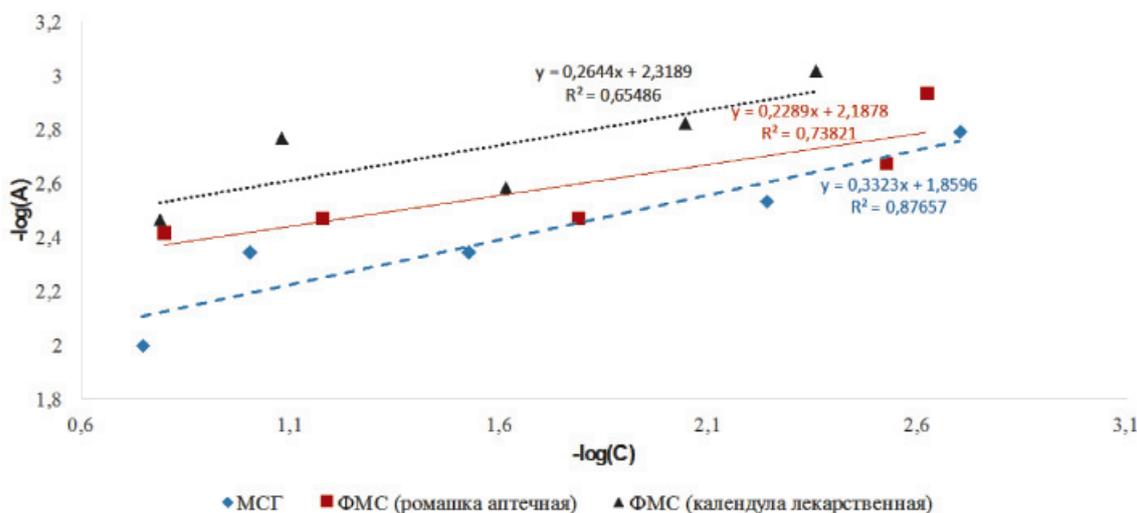


Рис. 2. Линеаризованные формы изотерм сорбции типа Фрейндлиха

Уравнение Фрейндлиха применяется для обработки экспериментальных данных при молекулярной адсорбции. Путем графического решения уравнения Фрейндлиха определили максимальную сорбцию экспериментальных сорбентов (рис. 2).

Исходя из полученных данных, установлено, что образец МСГ отличается максимальной адсорбцией и более отрицательной энергией взаимодействия ( $\Delta G = -13,23$  кДж/моль), но сила связывания адсорбат-адсорбент определяется константой, которая меньше, чем у других образцов, и равна  $K = 72,38$ . Это хорошо тем, что на поверхности МСГ сорбируется максимальное количество уксусной кислоты по сравнению с другими образцами, но при этом легко происходит процесс десорбции, что способствует понижению рН раствора.

Данные, подтверждающие вышеприведенный анализ, представлены в таблице.

Энергия связи уксусной кислоты с адсорбентами

Образец	МСГ	ФМС (ромашка аптечная)	ФМС (календула лекарственная)
Показатель			
$K$	72,38	154,10	208,40
$\Delta G$ (кДж/моль)	-13,23	-12,5	-10,60

На основе полученных экспериментальных данных построены изотермы сорбции ионов  $Fe^{3+}$  экспериментальными сорбентами, где представлена зависимость концентрации сорбированных ионов  $Fe^{3+}$  от продолжительности процесса (рис. 3).

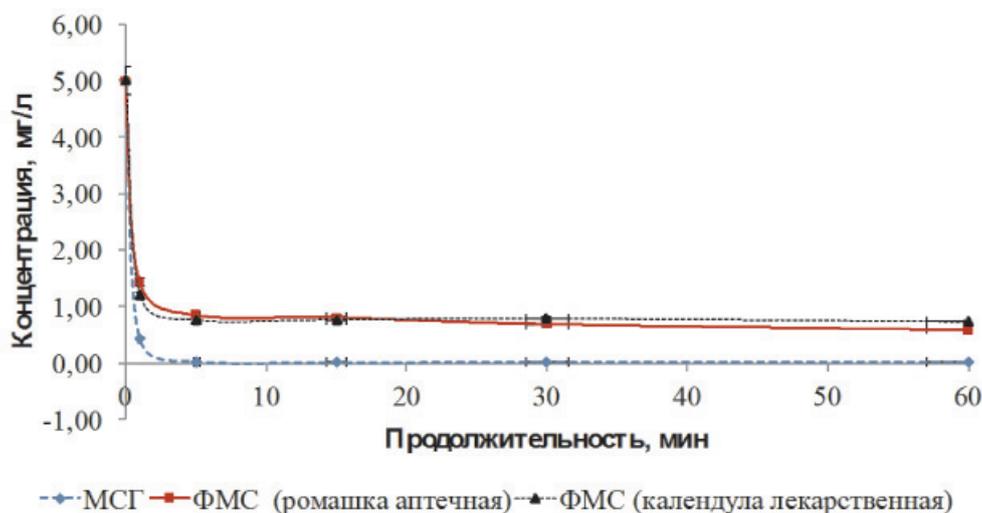


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции ионов  $Fe^{3+}$  из модельных водных растворов экспериментальными сорбентами

Установлено, что в первую минуту сорбция ионов  $Fe^{3+}$  максимальна. Для МСГ первоначальная концентрация ионов  $Fe^{3+}$  в модельных растворах (5 мг/л) снижается до 0,45 мг/л. Для ФМС (ромашка аптечная) и ФМС (календула лекарственная) концентрация ионов  $Fe^{3+}$  снижается до 1,44 и 1,2 мг/л соответственно. После 5-й минуты сорбции наблюдается выход кинетических кривых на плато. При этом концентрация ионов  $Fe^{3+}$  для МСГ, ФМС (ромашка аптечная) и ФМС (календула лекарственная) составляет 0,3, 0,85 и 0,76 мг/л соответственно. Данное явление связано с образованием насыщенного мономолекулярного слоя, что соответствует выходу кривых на плато. Эффективность поглощения из модельных водных растворов катионов железа (III) после 60 минут для МСГ достигает 98,5 % (0,023 мг/л). Концентрация ионов  $Fe^{3+}$  после 60 минут для ФМС с экстрактом ромашки аптечной и ФМС с экстрактом календулы лекарственной составляет 0,59 и 0,73 мг/л соответственно, что указывает на уменьшение поглотительной способности по сравнению с МСГ. На основании полученных данных рассчитана скорость сорбции ионов  $Fe^{3+}$  в модельных растворах (рис. 4).

пятой минуте скорость сорбции ионов  $Fe^{3+}$  снижается на 76–78 % и составляет 0,99 мг/л·мин для МСГ, 0,83 мг/л·мин для ФМС (ромашка аптечная) и 0,85 мг/л·мин для ФМС (календула лекарственная). Затем скорость снижается практически до нуля после десятой минуты и составляет 0,083, 0,074 и 0,071 мг/л·мин соответственно. Снижение сорбционной способности по соотношению к ионам  $Fe^{3+}$  объясняется тем, что произошло блокирование активных центров минералов, слагающих используемые глины и отвечающих за сорбцию ионов  $Fe^{3+}$  биологически активными веществами, продуктами экстракции ромашки аптечной и календулы лекарственной.

### Заключение

Установлено, что модифицирование МСГ биологически активными веществами ромашки аптечной и календулы лекарственной приводит к снижению сорбционной способности, что коррелирует со структурно-морфологическими изменениями монтмориллонит содержащих глин в связи с тем, что БАВ экстрагированных лекарственных растений частично блокируют сорбционно активные центры монтмориллонита. Однако ФМС проявляют высшую энергию

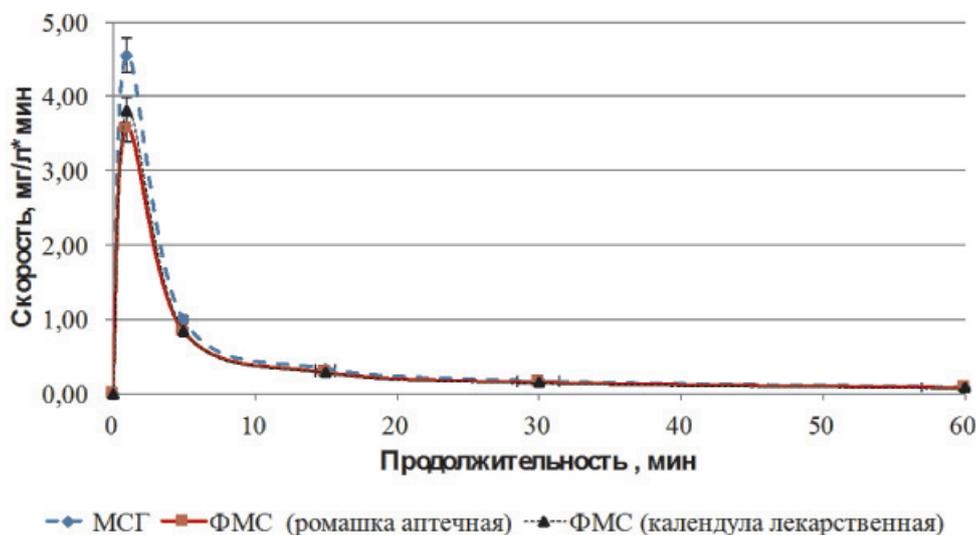


Рис. 4. Зависимость скорости сорбции ионов  $Fe^{3+}$  в модельных растворах от продолжительности процесса

Установлено, что скорость сорбции ионов  $Fe^{3+}$  экспериментальными сорбентами на первой минуте максимальна и составляет 4,56 мг/л·мин для МСГ, 3,56 мг/л·мин для ФМС (ромашка аптечная) и 3,8 мг/л·мин для ФМС (календула лекарственная). На

взаимодействия и силу связывания адсорбат-адсорбент по сравнению с МСГ, что свидетельствует о большой способности удерживания сорбированных молекул.

Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ № 14-43-08021 «Исследование

*процессов фазо- и структурообразования, протекающих при совместном пиролизе растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области с местными монтмориллонит содержащими глинами, и изучение влияния физико-химических параметров процесса синтеза эффективных композиционных сорбентов на поглощение тяжелых металлов, патогенных и условно-патогенных бактерий из водных растворов и очистку плодородных почв от пестицидов», 2015–2016 гг.*

#### Список литературы

1. Везенцев А.И., Буханов В.Д., Гевара Хуан Хосе, Панькова О.Н., Соколовский П.В. Разработка и изучение фитоминералосорбентов на основе минерального и растительного сырья // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых, 14–18 апреля 2014 года. – М.-Клязьма, 2014. – С. 71.
2. Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тьяу, Буханов В.Д., Соколовский П.В., Гевара Агирре Хуан Хосе. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых, 14–18 апреля 2014 года. – М.-Клязьма, 2014. – С. 82.
3. Везенцев А.И., Покровский М.В., Шапошников А.А., Гевара Хуан Хосе, Круть У.А. Обогащенные монтмориллонит содержащие глины как перспективное сорбционно активное средство при лечении гнойных и воспалительных ран // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – Вып. 4. – С. 280–287.
4. Везенцев А. И., Трубицин М. А., Романшак А.А. и др. Разработка эффективных сорбентов на основе минерального сырья Белгородской области // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, 11–14 окт. 2004 г. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – С. 29–33.
5. Гевара Хуан Хосе, Везенцев А.И. Структурно-морфологические характеристики фитоминералосорбента // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 11–1. – С. 44–48.
6. Гевара Хуан Хосе, Везенцев А.И., Шапошников А.А. Современные фитоминералосорбенты // Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии: Всероссийская научная конференция с международным участием, 22–24 сентября 2014 года. – Белгород, 2014. – С. 174–178.
7. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 511 с.