

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ БІОСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЛІГНІНУ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Розроблено технологію одержання сорбенту медичного і ветеринарного призначення шляхом хімічного модифікування лігнінвмісних відходів. Як рослинну сировину пропонується використовувати багатотоннажні та дешеві відходи харчової та переробної промисловості, а саме: шкаралупу горіхів, фруктові кісточки, лушпиння гречки і соняшника.

Сільське господарство, харчова та переробна промисловість, найрозвиненіші галузі матеріального виробництва України, є також одними з найбільших джерел утворення твердих відходів. Об'єми утворення деяких відходів є досить значними [1,2]: солома (0,8-1,5 т на 1 т зерна), зернові висівки (до 6 % від бункерної маси зерна), качани кукурудзи облущені (до 20 % від бункерної маси зерна), буряковий жом (15-20 млн т за сезон цукроваріння), абрикосові кісточки та горіхові шкаралупи (100-120 тис. т на рік), яблучні вичавки (0,5-0,9 млн т на рік), виноградні вичавки (біля 200 тис. т на рік) та ін.

Згідно з європейською практикою проблема утилізації таких відходів має передбачати вторинне їх використання в якості сировини для виробництва широкого спектру матеріалів: кормів для худоби, добрив, палива та продуктів екологічного, медичного та харчового призначення.

Одним з шляхів утилізації таких відходів є створення на їх основі дешевих та ефективних сорбентів медичного та екологічного призначення. В розвиток цього напрямку нами досліджено

можливість одержання нових сорбційних матеріалів із відходів сільського господарства, харчової та переробної промисловості, що мали такий хімічний склад (табл. 1) [3, 4].

Як бачимо, головними складовими компонентами таких відходів є целюлози та лігнін, що зв'язані в біополімерні комплекси, котрі мають в необробленому вигляді слабкі сорбційні властивості через фібрилярну будову та незначний вміст в них вільних функціональних груп.

Метою цієї праці стало розроблення технології синтезу лігніноцелюлозних біосорбентів для селективного вилучення іонів важких металів із організмів людей та тварин [5]. Сутність запропонованого нами способу полягає в тому, що рослинну сировину (шкаралупу горіхів, виноградні та фруктові кісточки, лушпиння гречки і соняшника) гідролізують мінеральною або органічною кислотою концентрацією 0,5-10 мас. % при температурі розчину 80-200 °С, гідромодулі від 1 до 10, протягом 20-180 хв, а потім активують отриманий сорбент водним розчином, що містить гідроксид лужного мета-

Таблиця 1. Хімічний склад відходів сільського господарства, харчової та переробної промисловості, %

Назва сировини	Загальна зола	Лігнін	Геміцелюлоза	Целюлоза
Лушпиння соняшнику	0,4	27,8	24	41
Лушпиння гречки	0,3	19,5	32	36
Солома злаків (пшениці)	6,6	16,7	28,2	39,9
Буряковий жом	4,8	14,3	20,2	54,8
Абрикосові кісточки	5,9	48,6	10,2	33,5
Горіхова шкаралупа	5,1	47,5	13,8	31,2

Таблиця 2. Технологічні параметри отримання лігноцелюлозного ентеросорбенту

№ досліду	Вид сировини	Технологічні показники										Вміст лігніну**
		гідролізу					активації					
		кислота	гідро-модуль, P/T	% кис-лоти, мас. %	темпера-тура роз-чину, °C	трива-лість, хв	луг	гідро-модуль, P/T	% лугу, мас. %	темпера-тура роз-чину, °C	трива-лість, хв	
1	Абрикосова кісточка	H ₂ S0 ₄	4	2,0	100	180	Na ₂ C0 ₃	4	4,0	70	120	~90
2	Лісовий горіх (шкаралупа)	CH3COOH	10	4,0	100	90	KHCO3	4	2,0	70	120	~85
3	Лушпиння гречки	H ₃ P0 ₄	10	4,0	80	90	Na ₂ C0 ₃ NaOH	4	0,5	110	20	~87
4	Волоський горіх (шкаралупа)	HCl	20	10,0	100	20	NaOH	10	0,5	100	60	~86
5	Персикова кісточка	HCl	4	2,0	100	180	Na ₂ C0 ₃	10	2,0	100	20	~89
6	Лушпиння соняшника	H ₃ P0 ₄	2	1,0	200	15	Na ₂ C0 ₃ NaOH	4	4,0	110	60	~88
7	Волоський горіх (шкаралупа)	H ₃ P0 ₄	2	0,5	70	230	Na ₂ C0 ₃	10	0,5	70	60	~91
8	Виноградна кісточка	H ₂ S0 ₄	25	0.5	200	15	NaOH	8	1,0	100	20	~92
9*	Деревина сосни	H ₂ S0 ₄	10	2,0	100	180	NaOH	5	1,0	75	60	~85

* Для порівняння - прототип.

** Вміст лігніну дорівнює зі співвідношення (100 - x), де x - вміст залишку полісахаридів після технічної обробки сировини.

лю або карбонат чи бікарбонат лужного металу концентрацією від 0,5 до 15 мас. % (у перерахунку на Me₂O, де Me - K, Na) при температурі розчину 70-110 °C, гідромодуль від 1 до 10, протягом 20-180 хв, а залишковий луг нейтралізують водним розчином мінеральної або оцтової кислоти або водним розчином хлориду кальцію до pH 5,5-7,5.

Гідроліз сировини можна проводити в дві стадії: на першій - концентрація кислоти становить 8-20 мас. %, температура розчину 50-110 °C, гідромодуль від 1 до 4, тривалість обробки 10-60 хв; на другій - концентрація кислоти 0,5-8 мас. %, температура розчину 80-200 °C, гідромодуль від 1 до 10, тривалість обробки 20-180 хв. Як гідролізуючий агент може бути використано мінеральну кислоту, вибрану з ряду: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, або шавелеву кислоту.

Запропонована нами обробка рослинної сировини ґрунтується на деполімеризації макромолекул лігноцелюлозних комплексів, частковому окисненні спиртових груп до карбоксильних, отриман-

ні простих ефірів зі сполуками, що містять додаткові функціональні групи з кислотними властивостями. Технологічні параметри обробки порошків з лігноцелюлозних відходів наведено в табл. 2.

Відомо, що сорбційні властивості матеріалів зумовлені наявністю розвинутої поруватої структури, яка залежить від виду сировини, її складу та способів вилучення. Як видно із табл. 3, після модифікування суттєво змінюється питома площа поверхні матеріалу (до 10-20 м²/г), характерним при цьому є виникнення певної мікропористості.

Наявність в оброблених рослинних матеріалах мезопористих структур передбачає можливість сорбції великих оліго- та полімерних молекул (глобул) фізіологічно активних речовин, а присутність як полярних, так і неполярних функціональних груп може пояснити спорідненість як до гідрофільних адсорбтивів, наприклад, білків та пептидів, так і гідрофобних. Є також можливість хемосорбції на поверхні сорбенту завдяки наявності значної кількості активних центрів.

Таблиця 3. Характеристики поруватої структури рослинних матеріалів до і після модифікування

Характеристики	Зразки									
	абрикосова кісточка		горіхова шкаралупа		солома пшениці		лушпиння гречки		соняшникове лушпиння	
	до	після	до	після	до	після	до	після	до	після
Питома площа поверхні по аргону, м ² /м	<1	15	<1	20	<1	12	<1	12	<1	28
Об'єм адсорбційних пор по бензолу, см ³ /м	0,02	0,18	0,02	0,22	0	0,24	0	0,18	0	0,19

Таблиця 4. Фізико-хімічні та сорбційні властивості лігноцелюлозного ентеросорбента

№ пор.	Характеристики ентеросорбента									
	фізико-хімічні					сорбційні				
	Агрегатний стан, колір	Питома вага, г/см ³	Розчиняється або набухає			Величина зв'язування іонів металів, мг-екв/г				Метиленовий блакитний, в. о. **
			Вода, рН 7	Кислота, рН 3	Луг, рН 8,5	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺	
1	Коричневий поро- шок (розмір час- тинок не більше 0,12 мм)	0,38	Набухає слабо	Не набухає, не розчиня- ється	Набухає, не розчи- няється	2,0	2,6	2,9	2,1	1,4
2		0,36				1,8	2,9	3,1	2,4	1,2
3		0,40				2,1	2,5	3,2	2,0	1,2
4		0,36				1,5	2,5	2,7	2,8	1,15
5		0,38				1,3	2,7	3,3	1,9	1,3
6		0,39				2,1	1,8	2,1	1,3	1,0
7		0,36				—	2,4	3,0	2,4	1,5
8		0,35				—	2,7	3,1	2,3	1,4
9		0,37				—	2,9	3,3	2,6	1,6
10		0,36				—	2,8	3,0	2,4	1,7
11		0,39				—	3,0	3,6	2,2	1,5
12		0,36				—	2,0	2,3	1,7	1,2

* Ентеросорбент одержано способом - прототипом.

** У відносних одиницях порівняно з прототипом.

Однією з найважливіших властивостей лігноцелюлозних біосорбентів є їх здатність утворювати з іонами важких металів комплексні сполуки, що залежить від їх аналітичних характеристик та будови: молекулярної маси, просторової будови полімерних ланцюгів, концентрації та розміщення функціональних груп.

Досліджено сорбційну здатність одержаних нами модифікованих лігнінвмісних матеріалів по відношенню до іонів важких металів при їх сорбції з тестових розчинів солей за такою методикою: готували вихідні розчини солей важких металів (свинцю, кадмію, нікелю, міді та стронцію) з вихідною концентрацією іону металу 150-180 мг/л на стандартному сольовому фоні (розчині Рінгера). У 50 мл вихідного розчину, що досліджувався, вносили 0,25 г сорбенту, доводили рН суспензії до 6,2-6,5, після чого суспензію перемішували протягом 4 год та фільтрували. Початкову та рівноважну концентрацію іонів важких металів визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі КАС-20.1 (Selma, Україна). Результати досліджень представлені в табл. 4.

З отриманих даних розраховували величину коефіцієнту динамічної рівноваги, мл/г:

$$K_d = \frac{(C_o - C_p)V}{C_p m},$$

де C_o та C_p - вихідна та рівноважна концентрації іону важкого металу, мг/л (рис. 1).

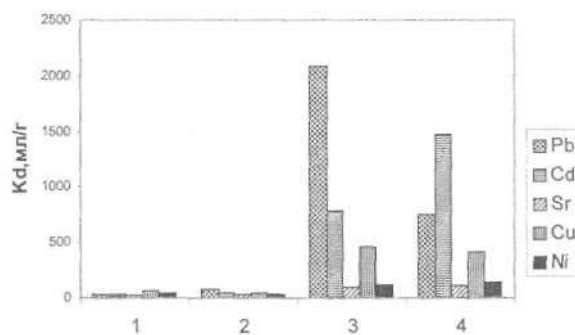


Рис. 1. Значення коефіцієнтів розподілення при сорбції металів лігноцелюлозними біосорбентами:

1 - порошок з горіхової шкарлупи (немодифік.); 2 - порошок з абрикосової кісточки (немодифік.); 3 - порошок з горіхової шкарлупи (модифік.); 4 - порошок з горіхової шкарлупи (модифік.)

Досліджено вплив хімічного модифікування рослинних відходів (шкарлупи горіхів, абрикосові кісточки, лущиння гречки та соняшника) на їх структурно-сорбційні показники.

Показано, що модифіковані біосорбенти на основі целюлози та лігніну можуть бути використані як досить ефективні поглинаючі в процесах молекулярної (на прикладі метиленого блакитного) та іонообмінної (на прикладі іонів важких металів) сорбції.

Отримані модифіковані біосорбенти можуть розглядатись як потенційні харчові добавки чи як компоненти ентеросорбційних препаратів.

1. Інтернет-сайт «Мир отходов» // <<http://www.waste.cora.ua>>.
2. Отходы сельхозпроизводства - составляющие гармонизации агроэкосистем // Филоенко Л. Г., Моргунов В. В., Гончар В. С. и др. Материалы XII международной н/т конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов».- М., 2004.- Т. 3.- С. 628-684.

Шапов В. И. Химический состав растительного сырья.- М.: Лесная промышленность, 1968.- 30 с.

Федоткин И. М., Чекой А. И. Комплексное использование отходов пищевых производств.- Кишинев: Картия Молдовеняскэ, 1983.- 154 с.

Спосіб одержання лігнінвмісного ентеросорбенту. Заявка № 20040907527 від 15.09.2004.

A. Nikolaychuk, M. Kartel, L. Kupchik, V. Denisovich

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF BIOSORBENTS
ON THE BASIS OF CELLULOSE AND LIGNIN FROM THE VEGETATIVE
RAW MATERIAL

The technology of adsorbent reception for medical and veterinary purposes by chemical modifying lignin containing wastages was designed. As raw materials it is proposed to utilize large scale cheap food and process industry wastage, in particular: shell of nuts grape, and fruit stones, shell of buckwheat and sunflower.