

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ПАРОВ КРЕЗОЛА  
НА ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ  
ИЗ БИОМОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ

© 2022 г. С. В. Алеева<sup>1</sup>, \*, О. В. Лепилова<sup>1</sup>, С. А. Кокшаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

\*e-mail: sva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

С целью получения эффективных мезопористых сорбентов для очистки воздуха проведена модификация льняной костры путем биокатализируемого расщепления гемицеллюлоз и пектиновых веществ с использованием продуктов ферментации для редокс-превращений лигнина. Методами последовательной экстракции полисахаридов и низкотемпературной адсорбции азота оценено изменение полимерного состава и параметров поровой структуры костры. Методом Фурье-ИК-спектроскопии прослежено изменение состояния лигнина при связывании о- и п-крезолов. Для образцов нативной и модифицированной костры и выделенных из них препаратов лигнина проведен анализ кинетики адсорбции паров крезолов в интервале температур 298–313 К. Адекватное описание сорбционного процесса получено с помощью кинетической модели псевдотортого порядка для определения уровня предельной сорбции крезолов на гликанах и лигнине. Термодинамические параметры сорбции рассчитаны по данным удельного удерживаемого объема сорбата. Результаты моделирования позволили дифференцировать вклад полимерных компонентов льняного субстрата и оценить способность функциональных группировок лигнина биомодифицированной костры к сорбционному связыванию крезола в *орто*- и *пара*-изомерных формах.

*Ключевые слова:* льняная костра, биохимическая модификация, пористость, полимеры, адсорбция паров крезола, ИК-спектроскопия, кинетика, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044185622010028

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений в решении глобальных задач защиты окружающей среды является развитие средств и методов предупреждения антропогенного загрязнения атмосферы. Современные тенденции мирового экономического развития, к сожалению, свидетельствуют о неуклонном обострении существующей проблемы. Например, по данным анализа выбросов загрязнений в Южной Корее в период с 2007 по 2016 гг. общее их количество возросло в 1.2 раза [1]. При этом 99% опасных веществ выброшено в атмосферу. Мониторинг атмосферных загрязнений в промышленных центрах Российской Федерации, осуществляемый Росгидрометом в рамках федерального проекта “Чистый воздух” [2, С. 110–114], включает контроль концентрации ряда летучих органических соединений (ЛОС). В 2019 г. превышение ПДК по фенолам зафиксировано в 9 из 12 городов-участников Проекта.

Большим содержанием фенольных ЛОС характеризуются газоздушные выбросы предпри-

ятий нефте- и сланцепереработки, коксохимической и фармацевтической индустрии, производства древесных плит и фанеры, пластмасс, кожи, пестицидов, красителей, взрывчатых веществ [3]. На сельскохозяйственных объектах серьезные затруднения представляют выделения ЛОС из продуктов метаболизма животных, и п-крезол является одним из самых пахучих соединений [4]. Сильное загрязнение атмосферы фенолами вызывают лесные пожары. Наряду с прямым проявлением негативного воздействия фенольных соединений на организм человека опасность представляет их реакция с оксидами азота, иницируемая солнечным ультрафиолетом [5]. Образующийся при этом тропосферный озон является сильным окислителем, вызывает разрушение полимерных и строительных материалов и поражение органов дыхания.

В настоящее время в системах очистки воздуха гранулированные формы сорбционных материалов неуклонно вытесняются волокнистыми фильтрами, высокая эффективность которых до-

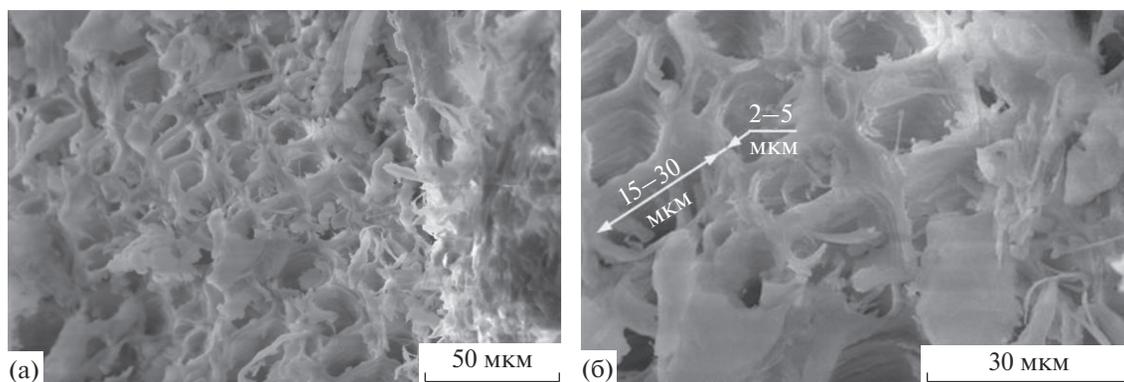


Рис. 1. СЭМ изображения поперечного среза ксилемы льняной костры с увеличением  $\times 2000$  (а) и  $\times 5000$  (б).

полняется разнообразием технического исполнения и удобством аппаратного применения [6]. Интенсификация сорбционных процессов обеспечивается не только путем регулирования тонины и удельной поверхности волокнистого компонента, но и за счет импрегнирования селективными сорбционно-активными веществами, введения мелкодисперсных сорбционных наполнителей, формирования многослойных композиционных фильтров с разным составом сорбирующих слоев.

Перспективным направлением является использование в качестве воздушных фильтров сотовых, блочно-ячеистых материалов, которые могут быть получены как на полимерной, так и на керамической основе с общей пористостью 70–90% и более [7]. Высокопористые аэрогелевые фильтры синтезируют и из растительного сырья, например, путем карбонизации хлопковой целлюлозы [8], пшеничной соломы [9] или щелочного лигнина [10]. Однако получаемая форма углеродных материалов может обеспечить поглощение фенольных ЛОС только по механизму физической адсорбции, что обуславливает актуальность реализации преимуществ хемосорбционного связывания поллютантов с участием многообразных функциональных группировок биополимеров растительного сырья.

Для воздушных фильтров важно, чтоб высокая эффективность фильтрации (сорбции) сочеталась с минимально возможными потерями давления, влияющими на энергоемкость процесса. Для усиления потока и сокращения потерь давления в сотовых структурах используют разнообразные приемы формирования микротрещин, выпрямления каналов в рациональном сочетании с их извилистостью [11]. Преимущества уникально высокой удельной поверхности углеродных нанотрубок удается реализовать в системах для динамического извлечения фенольных соединений с помощью адсорбционных кассет, получаемых путем вертикально ориентированной упаковки углеродных

нанотрубок в тефлоновую оболочку с последующей ее термоусадкой для уплотнения в радиальном направлении на 35% [12].

Природным аналогом высокопористых сотовых структур являются частицы древесного слоя льняного стебля – костры. Это основной вид отходов первичной переработки льна, удельный выход которых составляет около 3 тонн на каждую тонну выделяемого волокнистого сырья. Основная растительная ткань древесины льна – ксилема – представляет собой систему полых тонкостенных каналов (трахеальных элементов), по которым осуществлялось всасывание из почвы влаги и питательных веществ. Радиальные размеры трахеальных элементов, как показано на рис. 1, достигают 30 мкм при толщине стенок от 2 до 5 мкм [13], что обуславливает величину пористости исходного сырья на уровне 73–78%.

Высокая плотность стенок ксилемы обусловлена тем, что в стебле льна отсутствуют древесинные волокна (либриформ). Поэтому наряду с функциями проводящей ткани ксилема обеспечивает и механическую прочность стебля благодаря высокому содержанию лигнина, который формирует жесткий сетчатый каркас, скрепляющий аксиально ориентированные целлюлозные фибриллы и пронизанный макромолекулами гемицеллоз и пектина.

Извлечение нецеллюлозных полисахаридов может обеспечить радиальную проницаемость клеточной стенки и развитие поровой системы субстрата. Для этого целесообразно применение методов селективного биокатализа с использованием низкомолекулярных продуктов ферментации в качестве реагентов для редокс-превращений в макромолекулах лигнина [14, 15]. Технология с успехом применена при переработке высоколигнифицированных льноволокнистых материалов в текстильном производстве [16–18].

Настоящая работа продолжает исследования, в которых моделирование сорбционного процесса

**Таблица 1.** Полимерный состав исходной льняной костры (К) и костры после биохимической модификации (Км) и величина площади удельной поверхности по азоту ( $S_a$ )

Образец	Содержание компонентов, мг г <sup>-1</sup>				$S_a$ , м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>
	целлюлоза	гемицеллюлозы	пектин	лигнин	
К	372	193	76	339 (24*)	23.1
Км	449	112	30	409 (267*)	57.4

Примечание: С индексом \* приведены значения массовой доли лигнина, растворимого в 72%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

используется как эффективный инструмент выявления механизмов межчастичных взаимодействий и закономерностей управления межфазным массопереносом за счет целенаправленного изменения химического состояния биополимерных сорбентов [19–21]. Результаты способствуют расширению существующих представлений о высоком потенциале и методах эффективного использования вторичного растительного сырья.

Цель исследования состоит в изучении влияния биохимической модификации костры на ее хемосорбционную способность с дифференциацией вклада полимерных компонентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий препарат льняной костры (производитель ООО “Корона”, Россия), которую измельчали с помощью двухшнекового экструдера. В качестве тестовых сорбатов применены препараты о- и п-крезолов (“о. с. ч.”, содержание основного вещества 99.0%; производитель ООО “ЭКРОСХИМ”, Россия).

Биохимическую модификацию льняной костры осуществляли в растворе композиции гемицеллюлазных и пектолитических ферментов в соответствии с рецептурой [16] при 313 К в течение 120 мин с последующим подщелачиванием до pH 11.0 и выдержкой 30 мин при 371 ± 2 К. По окончании модификации образцы костры промывали до нейтральной реакции.

Строение костры проанализировано на сканирующем электронном микроскопе Quattro S.

Анализ полимерного состава исходной и биомодифицированной костры проводили согласно [17] путем последовательной экстракции компонентов и их фотометрического анализа по образованию окрашенных комплексов с о-толуидином. Пектиновые вещества извлекали в 1%-ном растворе лимоннокислого аммония, гемицеллюлозы – в 2%-ном растворе HCl, целлюлозу – в 0.1%-ном медно-аммиачном растворе. Количество коагулированного лигнина в остатке определяли весовым методом с вычленением доли лигнина Класона, не растворимого в 72%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Препараты выделенного лигнина использовали в

качестве модельного субстрата при проведении сорбционных экспериментов.

Изменение состояния лигнина при поглощении крезолов исследовали методом ИК-спектроскопии на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v фирмы Bruker с записью спектров в координатах оптической плотности D (absorbance).

Оценку параметров поровой структуры образцов костры осуществляли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e с определением площади удельной поверхности  $S_a$  методом BET.

Кинетику сорбции паров крезолов препаратами костры и лигнина исследовали в статических условиях при температуре 298–313 К. Высушенные до постоянной массы образцы сорбента выдерживали в сетчатых лотках над емкостью с крезолом в эксикаторах, помещенных в воздушный термостат, с периодическим отбором проб при общей длительности экспозиции 240 ч.

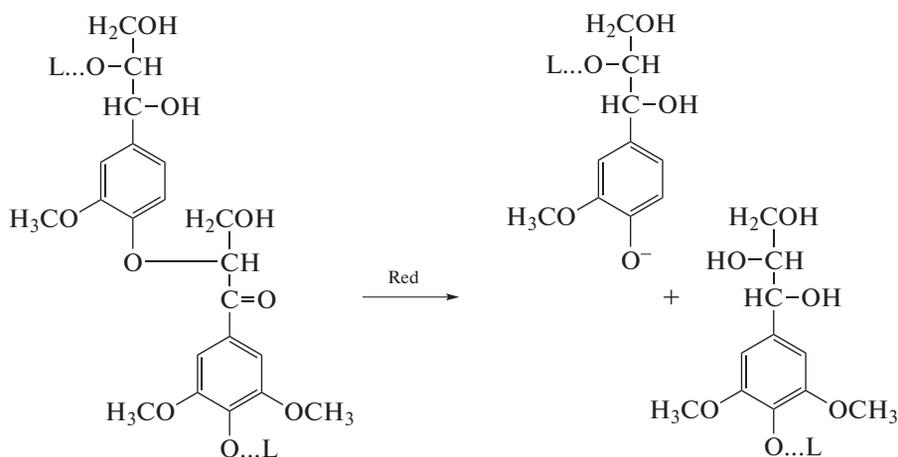
Оценку сорбции крезолов субстратами осуществляли путем их десорбции 20%-ным раствором этанола. Содержание крезолов в экстракте ( $C_t$ ) определяли при длине волны 272 и 277 нм для орто- и пара-изомеров соответственно [22, 23] с применением градуировочных графиков зависимости оптической плотности от концентрации крезолов. Количество крезолов в исследуемой пробе в момент времени  $t$  ( $q_t$ , мг/г) рассчитывали по уравнению:  $q_t = C_t V / m$ , где  $m$  – навеска субстрата (г);  $V$  – объем аликвоты раствора, взятого на анализ (мл).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным весового анализа контрольных проб льняной костры потери массы образцов в процессе модификации составляют  $17.1 \pm 0.1\%$ . При этом ферментная композиция обеспечивала селективный гидролиз только гемицеллюлоз и пектиновых веществ. Абсолютное содержание в контрольных пробах целлюлозы и лигнина осталось неизменным, а показанное в табл. 1 увеличение их массовой доли в образце модифицированной костры (Км) обусловлено извлечением де-структурированных нецеллюлозных полисахаридов.

В макромолекулах лигнина под влиянием генерируемых редуцирующих сахаров протекает восстановление карбонильных групп, которое

сопровождается дестабилизацией и гидролизом прилегающей простой эфирной связи между фенолпропановыми звеньями [24, 25]:



Присутствие карбонильных групп в составе 20% структурных единиц полимера проясняет масштабность преобразований лигнинового каркаса в клеточных стенках ксилемы. Увеличение содержания звеньев в свободной фенольной форме повышает химическую активность лигнина. Поскольку гидроксильная группа в  $\alpha$ -положении оксиарильного звена подвержена сульфитированию, модификация обеспечивает 11-кратное увеличение в образце Км массовой доли лигнина, растворяющегося в растворе серной кислоты (см. табл. 1).

Удаление значительной части гемицеллюлоз и пектина и разрыхление жестко сшитой сетчатой структуры лигнина способствуют формированию в прослойках трахеальных элементов ксилемы развитой сети мезопоровых пустот и капилляров. По данным низкотемпературной адсорбции азота площадь удельной поверхности мезопоровых пространств после модификации костры возрастает в 2.5 раза (см. табл. 1).

Нативный лигнин, выделенный из исходной льняной костры, не проявляет способности к сорбционному связыванию паров крезолов, что подтверждается отсутствием качественной цветной реакции с хлоридом железа. В противоположность этому препараты лигнина из модифицированной костры после 10-дневной выдержки в парах крезолов при опрыскивании раствором  $\text{FeCl}_3$  приобретали синюю окраску, характерную для *o*- и *p*-крезолята железа.

На рис. 2 приведены участки ИК-спектров лигнина с выделением полос поглощения, откликающихся на сорбционное связывание крезолов. Нарастающая интенсивность полос валентных ( $\nu_{\text{C-OH}}$  1221  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационных ( $\delta_{\text{O-H}}$  1368  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний фенольного гидроксила, а также аро-

матических скелетных ( $\nu_{\text{C-C}}$  1268  $\text{cm}^{-1}$ ) и валентных ( $\nu_{\text{C-H}}$  1320  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний бензольного кольца отражает дополнительный вклад поглощенных фенольных соединений. В случае сорбции *o*-крезола прирост интенсивности указанных пиков в 1.9–2.5 раза выше, чем при поглощении *para*-изомера.

Ослабление полос при 1125 и 1030  $\text{cm}^{-1}$  характеризует затруднение валентных колебаний  $\nu_{\text{C-O}}$  соответственно в первичных и вторичных алкильных гидроксилах, участвующих во взаимодействиях с сорбатом. При этом значения оптической плотности  $D_{1125}$  сильнее меняются при поглощении *p*-крезола (в 1.5 раза против 1.2 для *ortho*-изомера), а снижение  $D_{1030}$  более существенно для *o*-крезола (в 2.5 раза против 1.27 для *para*-изомера).

Полоса 832  $\text{cm}^{-1}$  формируется внеплоскостными деформационными колебаниями атомов водорода в ароматическом кольце  $\delta_{\text{C-H}}$ . Ослабление ее интенсивности может быть обусловлено ограничением данного вида колебаний в результате стеклинг-взаимодействий ароматических фрагментов лигнина и сорбируемых фенольных соединений. Для *o*-крезола снижение  $D_{832}$  составляет 5.8 раза, для *p*-крезола – в 3.6 раза меньше.

На рис. 3 показан анализ кинетики поглощения крезолов при 298 К. Как следует из данных рис. 3а, модифицирующая обработка костры позволяет существенно ускорить массоперенос на начальном участке активной сорбции, а также увеличить уровень равновесного поглощения  $q_e$ . При этом *o*-крезол, существенно уступая *para*-изомеру в сорбционной способности на исходной костре, гораздо активнее реагирует на модификацию льняного субстрата. Это связано с различиями в

молекулярном строении сорбатов, но, по-видимому, менее всего с устранением стерических препятствий для диффузии асимметричных молекул *о*-крезола.

Результаты модельных экспериментов по изучению сорбции крезолов на препаратах выделенного лигнина позволили расчетным путем вычленивать удельное поглощение крезолов на полисахаридных компонентах (гликанах) льняного субстрата. При этом установлено, что сорбция крезолов нативным лигнином имеет пренебрежимо малые значения, не превышающие точность экспериментального определения ( $\pm 1$  мг/г). Поэтому динамика изменений текущих значений сорбции крезолов  $q_t$  на исходной костре (кр.  $I^{\text{II}}$  и  $I^{\text{O}}$ ) полностью отнесена к гликанам в пересчете на величину их суммарной массовой доли (кр.  $4^{\text{II}}$  и  $4^{\text{O}}$ ).

Характер взаимодействия крезолов с гликанами после модификации костры не меняется (см. рис. 3б): оба изомера демонстрируют примерно одинаковое увеличение сорбционного связывания. Принципиально иное сорбционное поведение изомеры демонстрируют на лигнине модифицированной костры. Динамика сорбции *о*-крезола на начальном участке кр.  $3^{\text{O}}$  не только существенно превосходит результаты связывания *пара*-изомера (значения  $q_t$  для  $t = 20$  мин различаются в 6.8 раза), но и сопоставима с темпами нарастания удельных показателей сорбции на гликанах (кр.  $5^{\text{O}}$ ), опережая их по уровню равновесных значений.

Задачи описания кинетических зависимостей включают определение констант скорости и расчетных значений предельной сорбционной емкости субстратов  $q_e^*$ , которые необходимы для оценки термодинамических параметров сорбционного процесса. Для анализа эмпирических данных использовали кинетические модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея [26, 27]. Модель Лагергрена широко применяется для описания процессов, в которых диффузия предшествует сорбции. Второй вариант корректно описывает процессы с протеканием химического взаимодействия между сорбатом и функциональными группами сорбента. Применимость моделей определяется возможностью линейной аппроксимации кинетических зависимостей корреляционными соотношениями следующего вида:

— модель псевдо-первого порядка:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e^* - k_1 t,$$

— модель псевдо-второго порядка:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e^*,$$

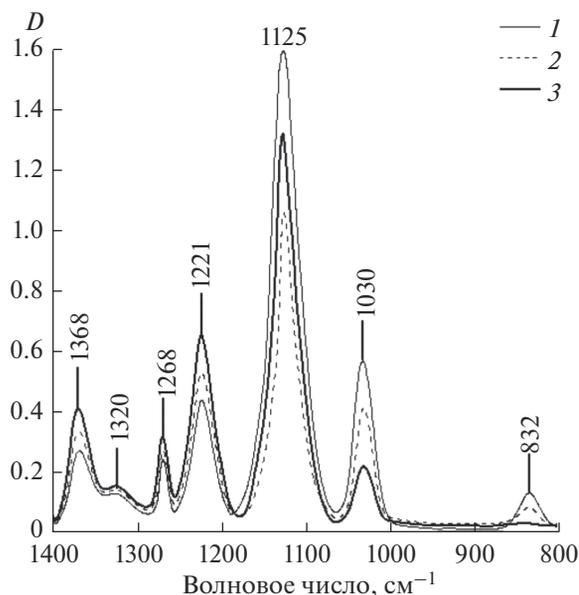


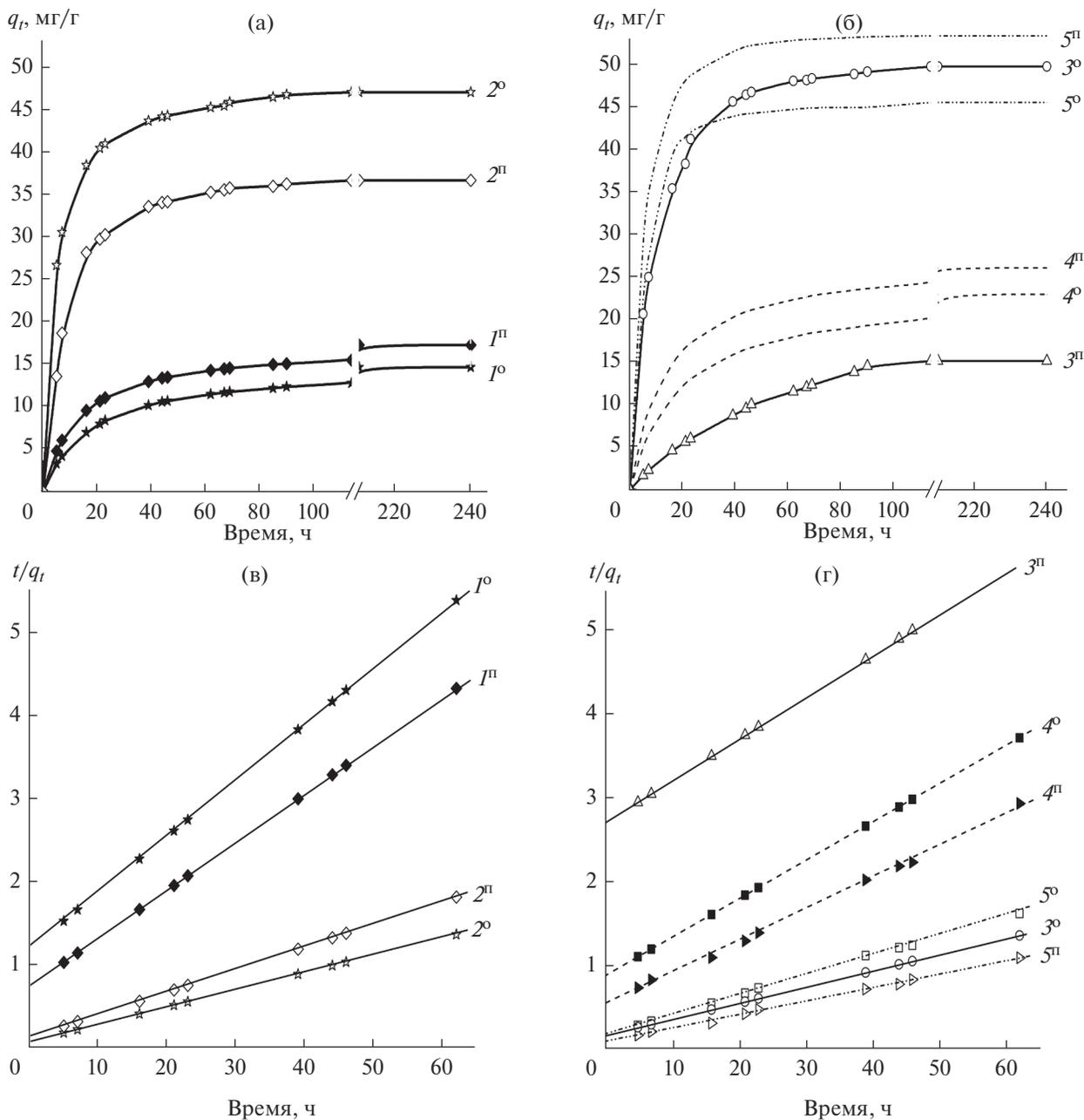
Рис. 2. Область “отпечатков пальцев” на ИК-спектрах анализируемых образцов биомодифицированного лигнина (1) и его комплексов с *о*-крезолом (2) и *п*-крезолом (3).

где  $k_1$  — константа скорости сорбции псевдо-первого порядка,  $\text{ч}^{-1}$ ;  $k_2$  — константа скорости сорбции псевдо-второго порядка,  $\text{г мг}^{-1}\text{ч}^{-1}$ .

Адекватность описания эмпирических данных принято демонстрировать графически в координатах  $\ln(q_e - q_t)$  от  $t$  для модели Лагергрена или  $t/q_t$  от  $t$  для модели Хо и Маккея. В первом случае величина константы  $k_1$  рассчитывается по углу наклона аппроксимирующей зависимости, а значение  $q_e^*$  определяется экстраполяцией на начальный момент сорбционного процесса. Во втором варианте расчет показателя  $q_e^*$  осуществляется по тангенсу угла наклона линейной зависимости, а параметр  $k_2$  определяют, исходя из величины свободного члена.

Данные рис. 3в и 3г подтверждают применимость модели псевдо-второго порядка. Линеаризация эмпирических данных (точки) достигается как при описании экспериментов с образцами костры, так и при дифференцированной оценке вклада ее полимерных компонентов.

Как показано в табл. 2, степень аппроксимации экспериментальных данных в координатах кинетической модели Хо и Маккея значительно превышает необходимый минимум коэффициента детерминации  $R^2 > 0.9$ . Модель Лагергрена этим требованиям не удовлетворяет. При этом модель псевдо-второго порядка позволяет получать расчетные величины  $q_e^*$  с наименьшими от-



**Рис. 3.** Кинетика удельной сорбции паров крезоло на образцах льняной костры (а) и на ее полимерных компонентах (б) и описание соответствующих процессов в координатах кинетической модели псевдо-второго порядка (в, г): о-крезол и п-крезол – индексы <sup>о</sup> и <sup>п</sup>; ( $I^o$ ,  $I^п$ ) – исходная костра; ( $2^o$ ,  $2^п$ ) – модифицированная костра; ( $3^o$ ,  $3^п$ ) – лигнин модифицированной костры; ( $4^o$ ,  $4^п$ ) – гликаны исходной костры; ( $5^o$ ,  $5^п$ ) – гликаны модифицированной костры.

клонениями от эмпирических данных равновесной сорбции  $q_e$ .

Следует отметить, что значения  $q_e$  (и соответственно  $q_e^*$ ) для п-крезола на образцах исходной костры (К) и на гликанах в составе исходного и модифицированного субстратов (Г и Гм соответственно) в 1.16–1.18 раза превышают уровень сорбции о-крезола. Это коррелирует с соотношением величин дипольного момента изомеров

(1.58 и 1.35 для п- и о-крезолов соответственно). Взаимосвязь с полярностью сорбатов представляется вполне вероятной с учетом обратимости их сорбционного связывания и отражает повышение устойчивости комплекса с поляризованными ОН-группами в макромолекулах гликанов.

Данная зависимость не соблюдается для сорбции крезолов на образцах модифицированной костры (Км) и модифицированного лигнина

**Таблица 2.** Кинетические параметры сорбции крезолов образцами льняной костры и полимерных компонентов при 298 К

Сорбат	Сорбент	$q_e$ , мг г <sup>-1</sup>	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
			$q_e^*$ , мг г <sup>-1</sup>	$k_1$ , ч <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e^*$ , мг г <sup>-1</sup>	$k_2$ , г мг <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	$R^2$
о-Крезол	К	14.7	10.56	0.0425	0.737	14.79	0.0038	0.988
	Км	43.1	38.65	0.0902	0.843	48.20	0.0052	0.970
	Г	22.9	16.58	0.0424	0.758	22.21	0.0024	0.981
	Гм	45.5	32.70	0.1219	0.793	45.56	0.0100	0.973
	Лм	49.6	48.63	0.0702	0.856	49.89	0.0025	0.982
п-Крезол	К	17.0	15.10	0.0593	0.702	17.31	0.0045	0.977
	Км	36.6	34.72	0.0796	0.789	36.72	0.0056	0.989
	Г	26.8	23.70	0.0593	0.835	26.00	0.0031	0.991
	Гм	53.5	48.34	0.1084	0.813	53.31	0.0126	0.985
	Лм	15.1	15.33	0.0231	0.776	15.87	0.0010	0.983

Примечание: Сорбенты: К и Км – костра исходная и модифицированная соответственно; Г и Гм – гликаны исходной и модифицированной костры соответственно; Лм – лигнин модифицированной костры.

(Лм), несмотря на наличие алифатических гидроксильных групп и в молекуле лигнина. Это позволяет предполагать, что в данных системах преобладающую роль играет другой вид сорбционных взаимодействий.

Природу хемосорбционного связывания крезолов на биополимерных компонентах костры проясняет анализ термодинамических параметров межфазного массопереноса. Для этого аналогичным образом определены значения параметра  $q_e^*$  при температурах 303, 308 и 313 К. Максимальная величина достигаемого уровня сорбции на модифицированной костре зафиксирована при температуре 313 К и составляет 176.1 мг/г для п-крезола и 186.8 мг/г для орто-изомера. Заметим, что при поглощении фенольных соединений из воздушной среды высокой признается сорбционная емкость перспективных полихлорвиниленовых материалов на уровне 90 мг/г [28]. Следовательно, известные преимущества растительных сорбентов, обусловленные доступностью и дешевизной сырья, могут быть существенно усилены повышением их функциональной конкурентоспособности.

В соответствии с подходом, предложенным в [29, С. 122], расчет термодинамических параметров сорбционных процессов осуществлен по данным удельного удерживаемого объема сорбата  $V_g$  (мл г<sup>-1</sup>), величину которого определяли по данным  $q_e^*$  с учетом сведений о величине мольного объема крезолов при соответствующей температуре [30] по уравнению:

$$V_g = q_e^* V_m / M \times 1000,$$

где  $M$  – молярная масса крезолов, г/моль;  $V_m$  – мольный объем, см<sup>3</sup>/моль.

Как свидетельствуют зависимости, представленные на рис. 4, изменения адсорбционного равновесия в исследуемом интервале температур подчиняются распределению Аррениуса, что позволяет определить энтальпийный и энтропийный вклады в энергетику адсорбционных взаимодействий. Закономерности для расчета внутренней энергии ( $\Delta H$ ), энтропии адсорбции ( $\Delta S$ ) и свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) приобретают вид:

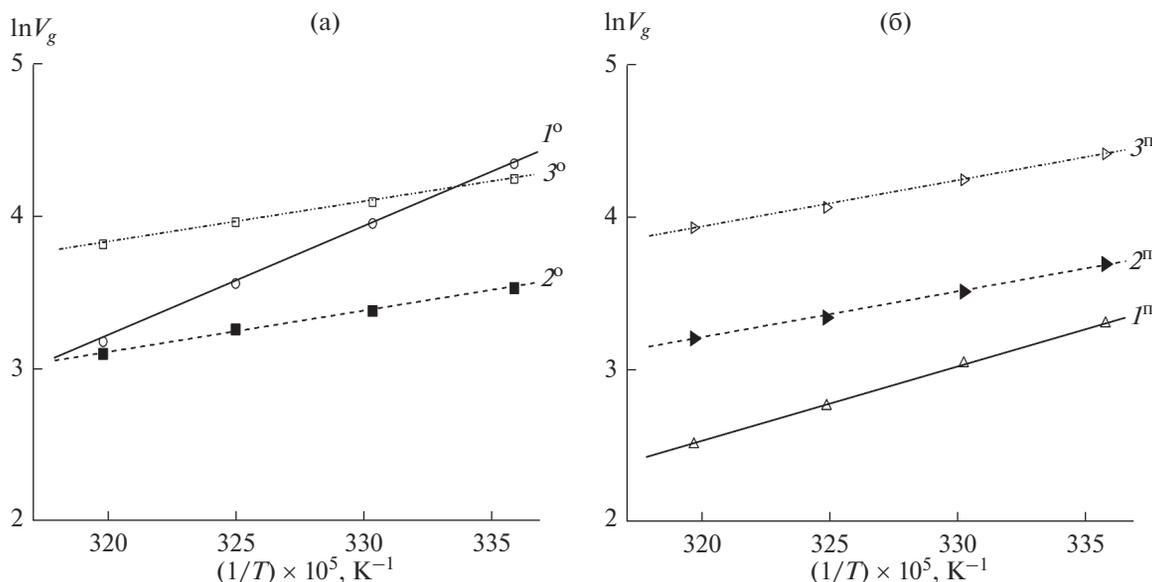
$$\ln V_g = -\Delta H / RT + \Delta S / R;$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln V_g,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8.314$  кДж моль<sup>-1</sup>);  $T$  – температура, К.

Представленные в табл. 3 результаты демонстрируют, что взаимодействия в рассматриваемых системах характеризуется типичным для адсорбционных процессов уменьшением свободной энергии поверхности ( $\Delta G < 0$ ). Для всех субстратов поглощение паров крезолов протекает самопроизвольно и сопровождается выделением тепла ( $\Delta H < 0$ ). Энтропийная составляющая адсорбции также характеризуется отрицательными значениями, поскольку молекулы сорбата при взаимодействии утрачивают определенное количество степеней свободы и ограничивают сегментальную подвижность молекул полимеров.

Для каждого из изомеров крезолов энтальпия сорбции на гликанах до и после модификации костры имеет практически одинаковое значение и соответствует энергетическому уровню взаимодействий с образованием водородных связей (20–

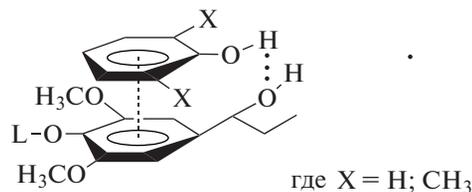


**Рис. 4.** Температурная зависимость равновесной адсорбции паров о-крезола (а) и п-крезола (б) на гликанах и лигнине льняной костры: ( $I^o$ ,  $I^п$ ) – лигнин модифицированной костры; ( $2^o$ ,  $2^п$ ) – гликаны исходной костры; ( $3^o$ ,  $3^п$ ) – гликаны модифицированной костры.

30 кДж/моль) [31]. При этом адсорбция п-крезола протекает с более высоким экзотермическим эффектом и сопровождается возрастанием абсолютной величины показателя  $\Delta S$ , что отражает повышение стабильности адсорбционного комплекса.

Анализ значений  $\Delta H$  для препаратов модифицированного лигнина позволяет сделать заключение о смешанном проявлении механизмов связывания крезолов. Для *para*-изомера превалирует механизм донорно-акцепторных взаимодействий с присутствующими в макромолекулах электроотрицательными группировками. Меньшая часть молекул сорбата связывается за счет электростатических  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий с ароматическим кольцом фенилпропанового звена (стэкинг-взаимодействия), энергетический уровень которых достигает 50 кДж/моль [31]. Сближению ароматических колец в случае п-крезола может препятствовать совпадающее расположение заместителей, что особенно характерно для синрингильной формы фенилпропановых звеньев лигнина с двумя оксиметильными группировками.

Энтальпия сорбции о-крезола превышает величину энергетического уровня стэкинг-взаимодействий. Очевидной причиной обнаруженного эффекта является наличие условий для комбинированной формы создания ассоциатов с одновременным проявлением двух типов взаимодействий. Положение метильной группы в о-крезоле обуславливает два варианта ориентации сорбата относительно фенилпропанового звена для беспрепятственного возникновения межплоскостных взаимодействий ароматических колец. При этом оба варианта обеспечивают одностороннюю ориентацию (*син*-расположение) гидроксильных группировок, участвующих в образовании водородной связи по схеме:



**Таблица 3.** Термодинамические параметры сорбции паров крезолов на полимерных компонентах льняной костры

Сорбент	$-\Delta H$ , кДж моль $^{-1}$		$-\Delta S$ , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$		$-\Delta G$ , кДж моль $^{-1}$			
					298 К		313 К	
	о-крезол	п-крезол	о-крезол	п-крезол	о-крезол	п-крезол	о-крезол	п-крезол
Г	22.18	25.18	45.08	56.60	8.75	9.12	8.07	8.31
Гм	22.00	25.02	38.60	47.39	10.50	10.90	9.93	10.19
Лм	60.09	35.29	165.56	91.92	10.85	7.90	8.57	6.52

Комбинированный тип связи обуславливает повышение роли структурной составляющей адсорбции: величина показателя  $\Delta S$  увеличивается в 4.3 раза по сравнению с уровнем для донорно-акцепторных взаимодействий о-крезола с гликанами модифицированной костры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обоснован метод получения функционализированных высокопористых препаратов льняной костры для усиления сорбционного связывания паров крезолов из воздушной среды. В дополнение к имеющейся в исходном сырье сотовой микропоровой структуре, характеризующейся величиной пористости на уровне 73–78%, проведение биохимической модификации костры обеспечивает увеличение в 2.5 раза площади удельной поверхности мезопоровых пространств в тонкостенных прослойках ксилемы.

Предложен подход к дифференцированной оценке вклада полиуглеводных компонентов и лигнина в кинетику и термодинамику адсорбционного связывания паров *пара*- и *орто*-изомеров крезолов. Достигнуто 2-кратное повышение сорбции *п*-крезола на гликанах модифицированной костры. Прослежены закономерности перевода лигнина из сорбционно инертного состояния в исходной костре в высокоактивный компонент для межчастичных взаимодействий с прочным удержанием молекул о-крезола. Результаты ИК-спектроскопических исследований и расчетные значения энтальпии и энтропии адсорбции о-крезола на модифицированном лигнине позволяют утверждать о комбинированной форме образования адсорбционных комплексов с одновременным участием вторичных гидроксильных и ароматического фрагмента фенилпропанового звена полимера соответственно в донорно-акцепторных и стекнинг-взаимодействиях с молекулой сорбата.

Максимальный уровень сорбции при 40°C достигает 186 мг г<sup>-1</sup>, что превышает сорбционную емкость перспективных, но дорогостоящих полимерных сорбентов, в частности на основе полихлорвиниленовых материалов. Технология биохимической модификации льняной костры обеспечивает возможность сочетания требований эффективности и экономичности в создании воздушных фильтров и поглотителей летучих ароматических соединений, которые востребованы в различных областях производства.

В работе использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (проект № 01201260483) для

реализации по программе СТАРТ Фонда содействия инновациям (контракт № 3645ГС1/60536).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Im J.Y., Kim B.K., Kim H.J. et al.* // Int. J. Environ. Res. 2020. V. 14. № 3. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1007/s41742-020-00264-3>
2. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2019 год. М.: Росгидромет, 2020. 247 с.  
[http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review\\_2019.pdf](http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review_2019.pdf)
3. *Sas O.G., Sanchez P.B., Gonzalez B. et al.* // Sep. Purify. Technol. 2020. V. 236. № 116310.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116310>
4. *Zhu Y., Kolar P., Shah S.B. et al.* // Environ. Technol. Innov. 2018. V. 9. P. 63–73.  
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.10.006>
5. *Borhan M.S., Capareda S., Mukhtar S. et al.* // J. Air Waste Manag. Assoc. 2012. V. 62. № 4. P. 381–392.  
<https://doi.org/10.1080/10473289.2011.646050>
6. *Генис А.В., Кузнецов А.В.* // Рос. хим. журн. 2019. Т. 63. № 1. С. 27–45.  
<https://doi.org/10.6060/rcj.2019631.2>
7. *Henning L.M., Abdullayev A., Ahmetoglu C.V. et al.* // Adv. Energy Sustainability Res. 2021. № 21000052100005.  
<https://doi.org/10.1002/aesr.202100005>
8. *Xie Y., Guo F., Mao J. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 254. № 117571.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117571>
9. *Wang Y., Chen X., Kuang Y. et al.* // Int. J. Low Carbon Technol. 2019. V. 14. № 3. P. 335–343.  
<https://doi.org/10.1093/ijlct/ctx021>
10. *Zeng Z., Ma X.Y.D., Zhang Y. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. № 7. P. 6959–6968.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06567>
11. *Capasso I., Liguori B., Verdolotti L. et al.* // Sci Rep. 2020. V. 10. № 612. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-55582-0>
12. *Moon S.M., Min H., Park S.* // RSC Advances. 2019. V. 9. № 39. P. 22205–22210.  
<https://doi.org/10.1039/c9ra03948a>
13. *Khazma M., Goullieux A., Dheilly R.M. et al.* // Ind. Crops Prod. 2014. V. 61. P. 442–452.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.041>
14. *Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А.* // Журн. орг. хим. 2012. Т. 48. № 1. С. 88–93.
15. *Lepilova O., Spigno G., Aleeva S. et al.* // Eurasian Chem. Technol. J. 2017. V. 19. № 1. P. 31–40.  
<https://doi.org/10.18321/ectj500>
16. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В.* / Патент RU 2366771 // Б. И. 2009. № 25.
17. *Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O.* // Autex Res. J. 2015. V. 15. № 3. P. 215–225.  
<https://doi.org/10.1515/aut-2015-0003>
18. *Алеева С.В., Кокшаров С.А.* // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55. № 3. С. 46–58.
19. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В. и др.* // Журн. физ. химии. Сер. А. 2018. Т. 92. № 8. С. 1308–1315.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453718080162>

20. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 606–616.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.109>
21. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. № 1. С. 41–49.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185621010034>
22. *Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. et al.* // J. Hazard. Mater. 2007. V. 149. P. 134–143.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.061>
23. *Singh R.K., Kumar Sh., Kumar S. et al.* // J. Hazard. Mater. 2008. V. 155. P. 523–535.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.117>
24. *Koksharov S.A., Lepilova O.V., Aleeva S.V.* // Int. J. Chem. Eng. 2019. № 4137593.  
<https://doi.org/10.1155/2019/4137593>
25. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* // Журн. прикл. спектр. 2020. Т. 87. № 5. С. 694–699.
26. *Ho Yu.Sh.* // Scientometrics. 2004. V. 1. № 59. P. 171.  
<https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
27. *Douven S., Paez C.A., Gomme C.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 448. P. 437–450.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>
28. *Мартыненко Е.С., Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г. и др.* // Химия твердого топлива. 2015. № 6. С. 50–54.  
<https://doi.org/10.7868/S0023117715060067>
29. *Гуськов И.Ю., Иванов С.П., Шайхитдинова Ю.Ф. и др.* // Журн. физ. хим. Сер. А. 2016. Т. 90. № 10. С. 1517–1522.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024416100149>
30. *Гуревич В.Л., Сосновский Н.П.* Избирательные растворители в переработке нефти. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1953. 320 с.
31. *Suresh S.J., Naik V.M.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9727–9732.  
<https://doi.org/10.1063/1.1320822>
32. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Цивадзе А.Ю. и др. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 480 с.