

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723

ДИФФЕРЕНЦИРОВАННАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ  
ПОЛИМЕРОВ БИМОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ  
В ОТНОШЕНИИ ПАРОВ ФЕНОЛА И МЕТА-КРЕЗОЛА

© 2023 г. С. А. Кокшаров<sup>а</sup>, О. В. Лепилова<sup>а</sup>, С. В. Алеева<sup>а, \*</sup>

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

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

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методы сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота применены для оценки состояния поверхности и формирования мультимодальной поровой системы в ксилеме льняных отходов, модифицируемых для получения воздушных фильтров. Методом Фурье-ИК-спектроскопии прослежено изменение строения модифицированного лигнина. Сорбционные свойства нативной и биомодифицированной костры в отношении паров фенола и *m*-крезола исследованы при температуре 298–333 К, дифференцированы показатели хемосорбции для полисахаридных компонентов и лигнина. Адекватное описание кинетики сорбции обеспечивает кинетическая модель псевдо-второго порядка. По данным удельного объема удерживаемого сорбата определены термодинамические параметры сорбции паров фенола и *m*-крезола. По результатам сопоставления сорбционных характеристик с данными для поглощения *орто*- и *пара*-изомеров крезолола выявлены обобщенные закономерности сорбции летучих фенольных соединений с учетом особенностей строения лигнина льняной костры и положения заместителя в молекуле сорбата.

**Ключевые слова:** льняная костра, биомодификация, пористость, адсорбция паров фенолов, кинетика, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044185623700316, EDN: SEYRWZ

## ВВЕДЕНИЕ

В целях неуклонного улучшения экологической обстановки в Российской Федерации с 1 марта 2021 г. введены в действие новые санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”, в которых для ряда загрязняющих веществ установлены более жесткие гигиенические нормативы. В связи с изменившимися критериями по результатам мониторинга атмосферных загрязнений в промышленных центрах страны ([1], С. 72–85) количество городов с неудовлетворительным состоянием воздуха возросло в 2021 году более чем на треть и составило 211, хотя по ранее действующим требованиям ГН 2.1.6.3492-17 их число сократилось бы на 5 единиц. В перечне городов с высоким и очень высоким уровнем загрязнения атмосферы превышение ПДК по фенолам зафиксировано для 34 населенных пунктов.

Фенолы проявляют раздражающее и токсичное действие при очень низких концентрациях. Из-за этого большое количество фенольных со-

единений подпадает под действие правил для загрязнителей воздуха и воды во всем мире. В частности, Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) указывает в числе приоритетных загрязнителей одиннадцать фенольных соединений [2], а в Индии регламентационные действия в отношении фенолов предусмотрены Правилами охраны окружающей среды (защиты) 1986 г. [3].

Исследования и разработка эффективных систем очистки газо-воздушных потоков постоянно находятся в центре внимания научной общественности [4–8]. Высококачественные фильтры должны обладать низким перепадом давления, высокой проницаемостью, большой площадью поверхности и высокой плотностью адсорбционных центров [9]. Передовые решения предусматривают создание материалов с иерархической структурой пор, получаемой за счет использования волоконистых и гибридных систем с мультимодальными размерными параметрами волокон и наполнителей [10–13]. Перспективно применение легких аэрогелевых материалов с открытой системой пор на основе нанокристаллической целлюлозы и целлюлозных нановолокон [14–16].

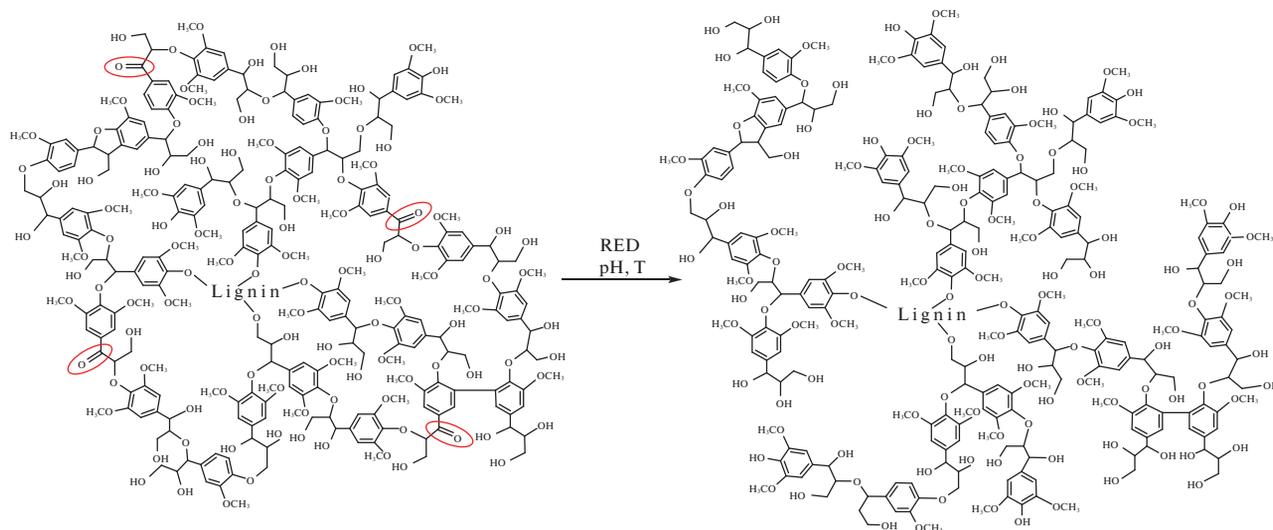


Рис. 1. Схема редокс-превращений лигнина при биохимической модификации костры.

Предлагаются методы получения пенопластов с мультимодальной мезопористой структурой [17], а также блочно-ячеистых адсорбционных кассет с аксиально выровненными углеродными нанотрубками в термоусаживаемой полимерной оболочке [18].

Альтернативный вариант получения сотовых сорбционных материалов возможен с применением частиц ксилемы льняного стебля, которая сформирована из множества тонкостенных каналов [19], обеспечивающих перенос влаги и питательных веществ в процессе роста растения. На долю костры — остатков древесной части стебля — приходится 70% отходов переработки льна и конопли при выделении лубяных волокон. Имеются сведения об эффективности ее применения для связывания органических поллютантов [20–22], как и костры масличных сортов льна [23], посевы которых в России составляют свыше 700 тыс. гектаров.

Сорбционные свойства отходов переработки льна и конопли связывают с высоким содержанием лигнина. При этом нативный “сырой” лигнин (*Raw lignin*) считается непористым материалом [24], и для его активации рекомендуют использование физических или химических модифицирующих воздействий, уменьшающих блокирование функциональных групп или способствующих появлению дополнительных сорбционных центров [25, 26]. Для обоснования путей повышения эффективности сорбции фенольных соединений большое значение имеет понимание механизмов протекания сорбционных взаимодействий. Поэтому анализ адсорбционных характеристик, описание и моделирование процессов с участием биосорбентов по-прежнему является актуальной исследовательской задачей [27–30].

Настоящая работа является частью исследований, в которых моделирование сорбционного процесса используется как эффективный инструмент выявления механизмов межчастичных взаимодействий и закономерностей управления межфазным массопереносом за счет целенаправленного изменения химического состояния биополимерных сорбентов [31–34]. Исходя из положения о потенциальной способности всех полимерных компонентов вторичного льняного сырья к участию в адсорбционных взаимодействиях, нами предлагаются методы регулируемой биохимической модификации костры, которые ориентированы не на удаление веществ из материала, а на его аморфизацию и повышение доступности функциональных центров [35, 36]. При этом реализуется оригинальный прием использования ферментируемых низкомолекулярных сахаров в качестве реагентов для термоинициируемых редокс-превращений в макромолекулах лигнина, которые сопровождаются, как показано на рис. 1, разрывом эфирных связей, прилегающих к восстанавливаемым карбонильным группам [37–39].

Ранее [40] на примере связывания паров *ortho*- и *para*-изомеров крезол показано, что нарушение целостности трехмерной сетчатой структуры лигнина обеспечивает преодоление исходной сорбционной инертности полимера. Причем положение заместителя в молекуле сорбата оказывает влияние на кинетические и термодинамические характеристики его связывания как на полиуглеводных компонентах биомодифицированной костры, так и на лигнине.

Целью работы является определение сорбционных характеристик биомодифицированной льняной костры в отношении паров фенола и *meta*-крезола и выявление обобщенных закономер-

ностей сорбции с учетом особенностей строения лигнина и положения заместителя в молекуле сорбата, что обеспечит расширение существующих представлений о природе и механизмах протекания адсорбционных взаимодействий при связывании летучих фенольных соединений, о методах повышения сорбционного потенциала и эффективного использования вторичного растительного сырья для уменьшения антропогенного загрязнения воздушной среды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для преемственного продолжения исследований и получения сопоставимых результатов использовали образцы той же партии льняной костры (ООО “Корона”, РФ), которую измельчали на двухшнековом экструдере и подвергали биохимической модификации с применением композиции гемицеллюлазных и пектолитических ферментов в соответствии с описанием [40].

Состояние исходной и модифицированной костры характеризовали по изображениям срезов, полученным с применением сканирующего электронного микроскопа Quattro S, а также по результатам оценки параметров мезопоровой структуры методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e. Расчет распределения пор по размерам осуществлен на основании анализа ниспадающей ветви адсорбционно-десорбционной кривой методом Баррета–Джойнера–Халенда (ВН).

В качестве модельных субстратов для проведения сорбционных экспериментов использовали препараты лигнина, выделенные из исходной и модифицированной костры путем последовательной экстракции гемицеллюлоз соляной кислотой (0.5 н; 95°C; 3 ч), пектиновых веществ щавелевой кислотой (0.02 н; 80°C; 2 ч) и целлюлозы медно-аммиачным раствором (0.1%; 20°C; 2 ч). После промывки водой лигнин коагулировали в присутствии абсолютного диэтилового эфира с вакуумной сушкой осадка для обезвоживания.

Оценку химической трансформации лигнина осуществляли по колебательным спектрам поглощения, которые записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v. Разложение спектров на гауссовы составляющие проводили с помощью программы Origin Pro v 9.5.1.195. Идентификацию полос осуществляли по атласу ИК-спектров поглощения полимеров [41].

Использованы препараты фенола и *m*-крезола (“ос. ч.”, содержание основного вещества 99.0%; производитель ООО “ЭКРОСХИМ”, Россия). Кинетику сорбции паров фенолов исследовали в статических условиях при 298–333 К. Образцы сорбента после предварительной вакуумной суш-

ки выдерживали в сетчатых лотках над емкостью с сорбатом в эксикаторах, установленных в воздушном термостате, в течение 240 ч с периодическим отбором проб.

Фенолы экстрагировали 20%-ным раствором этанола. Содержание в экстракте ( $C_t$ ) определяли при длине волны 270 и 272 нм для фенола и *m*-крезола соответственно [42, 43]. Количество фенольных соединений в 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 раствора, взятого на анализ (мл).

Для анализа эмпирических данных использовали кинетические модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея [44, 45].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### *Анализ структурных преобразований в биомодифицированной льняной костре*

СЭМ-изображение на рис. 2а характеризует поперечные размеры полых трахеальных элементов ксилемы. Ширина трахеид составляет 5–30 мкм. Более крупные каналы (трахеи) имеют отверстия перфорации, которые обеспечивают быстроту тока поглощаемых из почвы растворов. Дополнительное увеличение фрагмента, выделенного на изображении продольного среза костры (рис. 2б), демонстрирует монолитность и гладкость стенок ксилемы в исходном материале, что является необходимым условием для обеспечения капиллярного впитывания жидкости на большую высоту льняного стебля. При увеличении выделенного фрагмента изображения на рис. 2в наглядно проявляется эрозия стенок ксилемы в результате воздействия композиции ферментов гемицеллюлазного и пектолитического действия и последующих термоинициируемых превращений лигнина. На поверхности клеточных стенок наблюдается появление полостей с диаметром, превышающим 200 нм, а также множества более мелких поровых образований.

Результаты оценки развития мезопоровой системы в клеточных стенках ксилемы представлены на рис. 3. В исходной костре (К) внутренний свободный объем ( $V_f$ ) формируют немногочисленные поры с диаметром 90 нм. В модифицированной костре (Км) в дополнение к аксиальной проницаемости микропоровой системы трахеальных элементов достигается радиальная проницаемость клеточных стенок в результате возникновения поровых пространств с мультимодальным распределением их размеров. Основной прирост величины  $V_f$  обеспечивается за счет пор с шириной до 15 нм. Можно полагать, что их формирование происходит в результате деполимери-

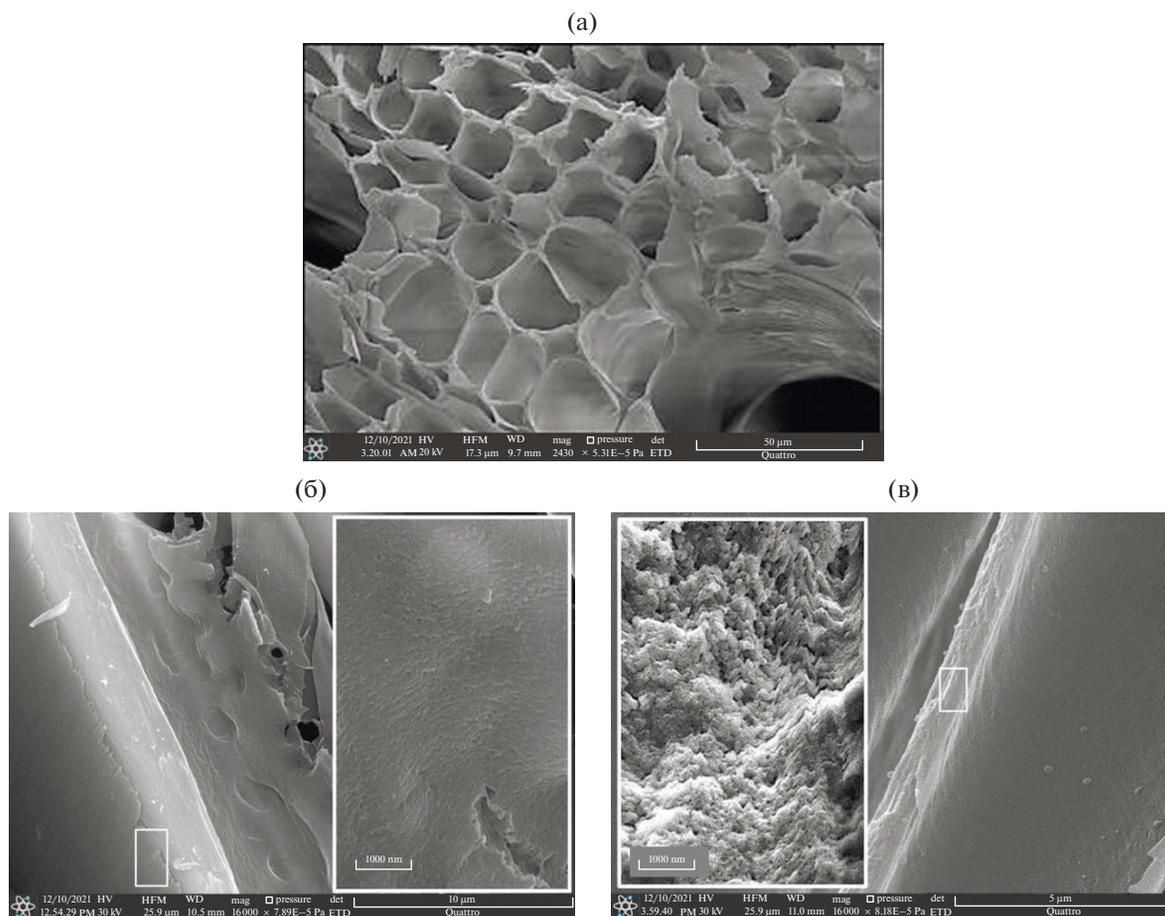


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного (а) и продольного (б) среза исходной льняной костры и состояния поверхности в модифицированном субстрате (в).

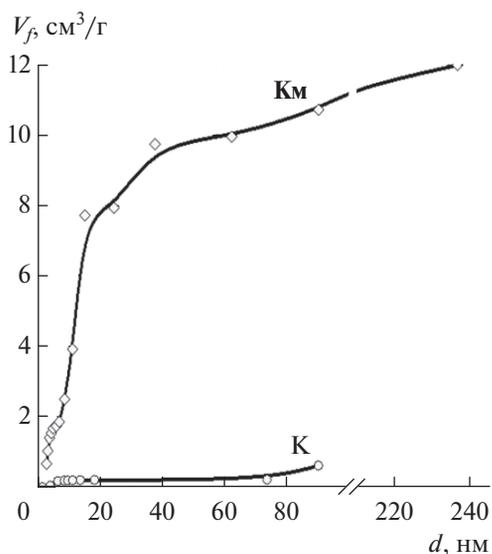


Рис. 3. Распределение по диаметру пор ( $d$ ) величины внутреннего свободного объема в образцах костры в исходном состоянии (К) и после биомодификации (Км).

зации лигнина. Причем даже субмикроскопические поровые пространства с размерами 3–5 нм являются сорбционно активными образованиями, поскольку согласно литературным данным, сопоставленным в [42], диаметр негидратированной молекулы фенола составляет около 6.0 Å.

Прирост  $V_f$  при значениях диаметра пор 35–40 нм и выше 100 нм, очевидно, обусловлен нарушением связей между полимерами более аморфного углевод-белкового комплекса, окружающего микрофибриллы целлюлозы. В образце Км пористость клеточной стенки возрастает почти в 20 раз и достигает 0.12 см<sup>3</sup>/г, что сопоставимо с показателем для поглотителей фенола из сверхсшитых синтетических полимеров – 0.23 см<sup>3</sup>/г [12].

Трансформацию лигнина в биомодифицированной костре характеризовали по изменению ИК-спектров, изображенных на рис. 4а. Спектрограмма полимера представляет собой суперпозицию полос поглощения с наложением нескольких межатомных колебательных процессов в разных функциональных центрах. Для вычлене-

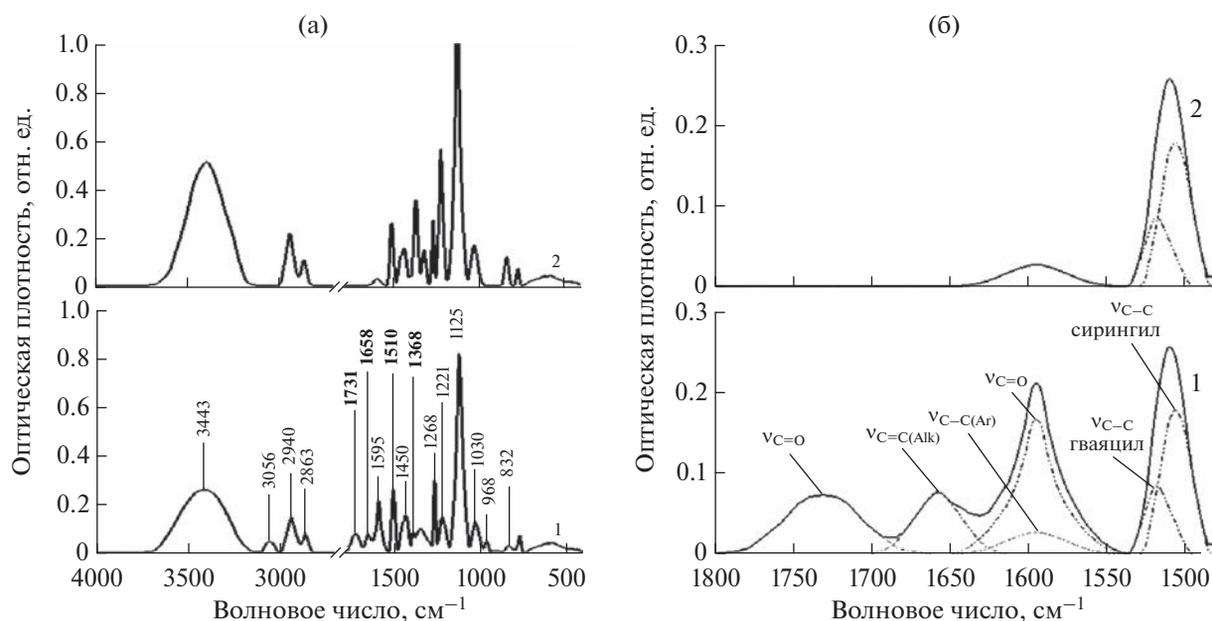
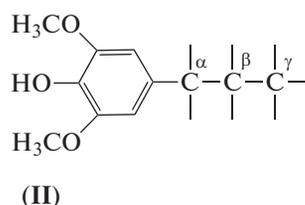
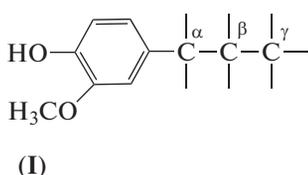


Рис. 4. ИК-спектры поглощения (а) нативного (1) и биомодифицированного (2) лигнина и дифференциация индивидуальных полос на участке колебаний неспределенных связей (б).

ния индивидуальных откликов использовали процедуру разложения спектральной кривой на гауссовы составляющие. На рис. 4б показан результат дифференциации полос поглощения для участка, на котором расположены пики неспределенных связей в нативном полимере, а также основной пик валентных С–С-колебаний бензольного кольца, используемый в качестве полосы внутреннего

стандарта при анализе спектров ароматических соединений, и его обертона при  $1590\text{ см}^{-1}$ .

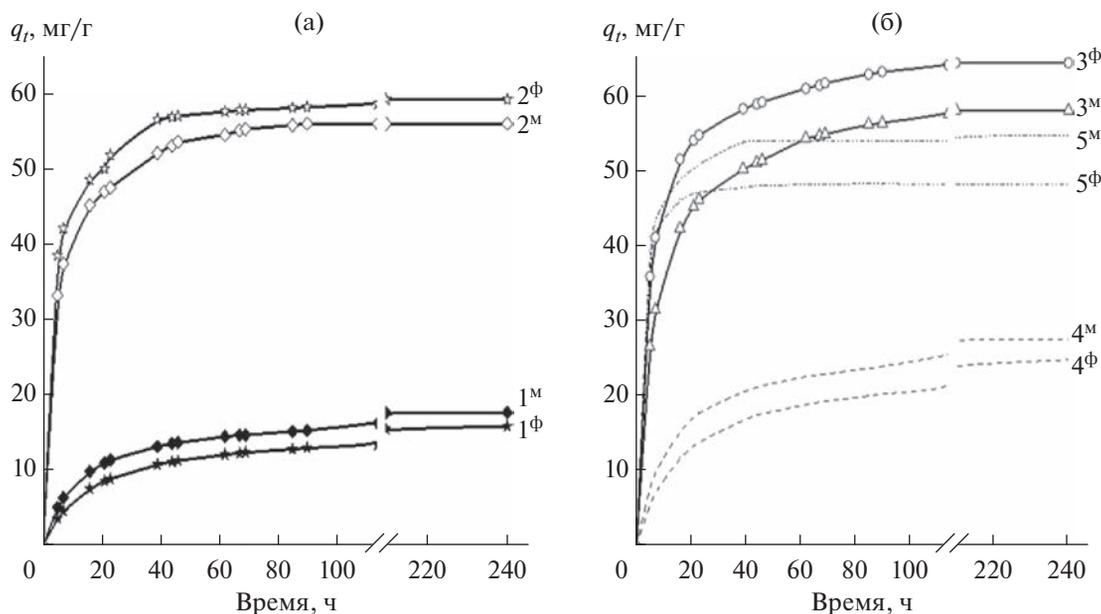
Для исследуемых сорбционных процессов принципиальное значение имеет несимметричность интегральной полосы  $\nu_{\text{C-C(Ar)}}$  при  $1510\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено наложением скелетных колебаний в ароматическом кольце двух разновидностей фенилпропанового звена:



У гваяцила (I) максимум поглощения приходится на  $1515\text{ см}^{-1}$ , у сирингила (II) — на  $1502\text{ см}^{-1}$  [46]. Из соотношения интенсивности индивидуальных полос следует, что в лигнине льняной костры преобладают звенья сирингилового типа. Их содержание составляет более 67%, что, как показано ниже, осложняет взаимодействие с молекулами замещенных фенольных соединений.

В ИК-спектре нативного лигнина карбонильные группы формируют парные полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  при  $1731$  и  $1595\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $1658\text{ см}^{-1}$  отвечает за валентные колебания

двойной связи  $\nu_{\text{C=C}}$  в алкеновой группировке. Подбор условий биомодификации осуществляли, контролируя полноту протекания редокс-превращений по исчезновению указанной группы индивидуальных полос в спектре модифицированного лигнина. Нарастание интенсивности полос валентных ( $\nu_{\text{C=O}}$  при  $1221\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $\delta_{\text{O-H}}$  при  $1368\text{ см}^{-1}$ ) колебаний в фенольном гидроксиле характеризует деполимеризацию лигнина с образованием структурных звеньев в оксиарильной форме, проявляющих сорбционную активность.



**Рис. 5.** Кинетика сорбции фенола (индекс “Ф”) и *m*-крезола (индекс “М”) на образцах льняной костры (а) и параметры удельной сорбции на ее полимерных компонентах (б): 1<sup>Ф</sup>, 1<sup>М</sup> – исходная костра; 2<sup>Ф</sup>, 2<sup>М</sup> – модифицированная костра; 3<sup>Ф</sup>, 3<sup>М</sup> – лигнин модифицированной костры; 4<sup>Ф</sup>, 4<sup>М</sup> – гликаны исходной костры; 5<sup>Ф</sup>, 5<sup>М</sup> – гликаны модифицированной костры.

#### Анализ кинетики сорбции паров фенола и *m*-крезола при 298 К

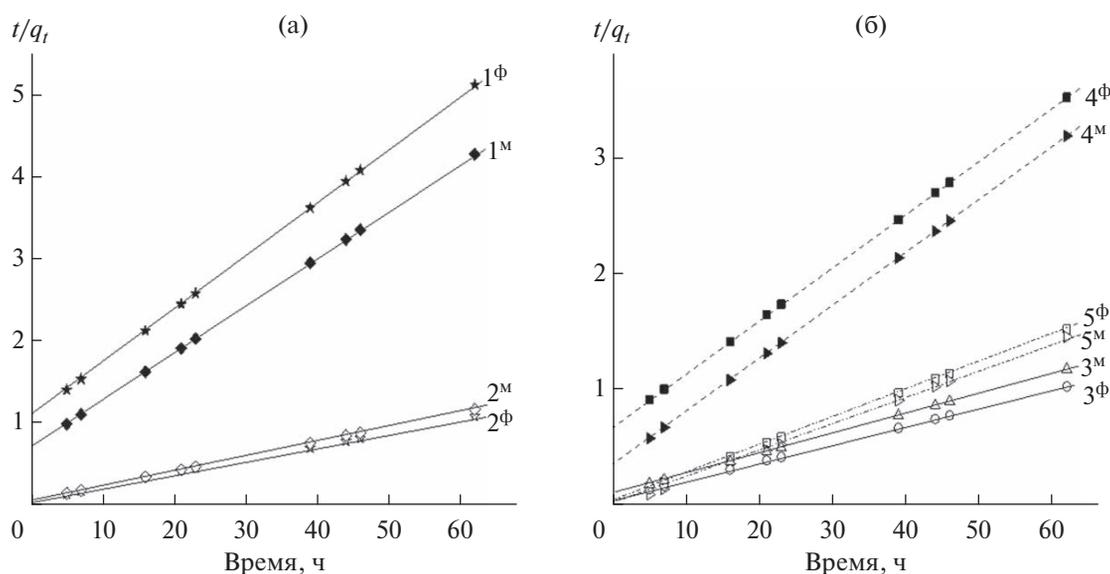
Для анализа представленных на рис. 5а кинетических кривых поглощения фенолов образцами костры использовали отработанную ранее [40] процедуру дифференцированного определения удельной сорбции на полисахаридных компонентах льняного субстрата (гликанах) и лигнине. Предварительными исследованиями показано, что модифицированный лигнин после 10-дневной экспозиции над емкостью с фенолом или *m*-крезолом при опрыскивании раствором FeCl<sub>3</sub> приобретал соответственно темно-фиолетовую или красно-фиолетовую окраску, в то время как тест с нативным полимером не давал цветных качественных реакций на присутствие сорбатов. В связи с этим динамика нарастания количества сорбируемых веществ  $q_t$  на исходной костре (кр. 1<sup>Ф</sup> и 1<sup>М</sup>) полностью отнесена к проявлению сорбционной активности гликанов. Значения удельного поглощения сорбатов на полимерных компонентах (см. рис. 5б) определены с учетом данных [40] о соотношении массовой доли гликанов и лигнина 0.66 : 0.34 в образце **К** и 0.59 : 0.41 в образце **Км**.

Экспериментальные данные показывают, что экспозиция в течение 240 ч достаточна для достижения сорбционного равновесия в исследуемых системах. Для исходной костры сорбция *m*-крезола дает более высокие результаты, а образец **Км** более эффективно поглощает пары фенола. Модификация субстрата не меняет взаимное поло-

жение кривых сорбционной активности гликанов в отношении сравниваемых веществ (см. рис. 5б). В то же время на модифицированном лигнине удельная сорбция фенола в 1.6 раза выше поглощения паров *m*-крезола, что и обуславливает общее увеличение связывания фенола на образце **Км**.

Иллюстрационные материалы описания сорбционных процессов с применением кинетической модели псевдо-первого порядка в статье не приведены в связи с получением неудовлетворительных результатов аппроксимации экспериментальных данных: величина коэффициента детерминации  $R^2$  составляет 0.66–0.84. На рис. 6 показаны результаты, подтверждающие применимость модели псевдо-второго порядка. Линеаризация эмпирических данных (точки) достигается как при описании экспериментов с образцами костры, так и при дифференцированной оценке сорбционных свойств полимеров. По тангенсу угла наклона линейных зависимостей определена величина предельной сорбционной емкости субстратов  $q_e^*$  (мг г<sup>-1</sup>), а константа скорости сорбции псевдо-второго порядка  $k_2$  (г мг<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>) определяется, исходя из величины свободного члена аппроксимирующего уравнения. Полученные результаты суммированы в табл. 1.

Степень аппроксимации данных в координатах кинетической модели Хо и Маккея значительно превышает необходимый минимум коэффициента детерминации  $R^2 > 0.9$ , что отражает корректность описания кинетики сорбции корреляционным со-



**Рис. 6.** Описание сорбции фенола ( $\Phi$ ) и *m*-крезола ( $\text{M}$ ) на образцах льняной костры (а) и на ее полимерных компонентах (б) в координатах кинетической модели псевдо-второго порядка:  $1^\Phi$ ,  $1^M$  – исходная костра;  $2^\Phi$ ,  $2^M$  – модифицированная костра;  $3^\Phi$ ,  $3^M$  – лигнин модифицированной костры;  $4^\Phi$ ,  $4^M$  – гликаны исходной костры;  $5^\Phi$ ,  $5^M$  – гликаны модифицированной костры.

отношением:  $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e^*$ . Как показано в табл. 1, модель позволяет получить расчетные величины  $q_e^*$  с малыми отклонениями от эмпирических данных равновесной сорбции  $q_e$ .

Сопоставляя характеристики  $q_e^*$  и  $k_2$  для гликанов исходной и модифицированной костры ( $\Gamma$  и  $\Gamma\text{M}$  соответственно) с данными [40] можно проследить нарастание показателей в ряду *o*-крезол < фенол < *n*-крезол < *m*-крезол симбатно увеличе-

нию дипольного момента молекулы сорбата  $\mu$ . Взаимосвязь с полярностью фенольных соединений представляется вполне вероятной с учетом обратимости их связывания по механизму водородной связи с электронодонорными группами в макромолекулах гликанов. Данные рис. 7 свидетельствуют о наличии прямо пропорциональной зависимости. Нарастание скорости сорбции на субстрате  $\Gamma$  описывается соотношением  $\Delta k_2 = (0.289 \times \Delta\mu) \times 10^{-2}$ , для субстрата  $\Gamma\text{M}$  коэф-

**Таблица 1.** Кинетические параметры поглощения сорбатов образцами льняной костры и полимерных компонентов при 298 К

Сорбат	Сорбент	$q_e$ , мг г <sup>-1</sup>	Модель псевдо-второго порядка		
			$q_e^*$ , мг г <sup>-1</sup>	$k_2$ , г мг <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	$R^2$
Фенол	<b>К</b>	15.9	15.3	0.0040	0.993
	<b>Км</b>	58.9	59.2	0.0084	0.979
	<b>Г</b>	24.8	24.5	0.0028	0.985
	<b>Гм</b>	48.2	48.0	0.0114	0.994
	<b>Лм</b>	64.3	64.1	0.0040	0.979
<i>m</i> -Крезол	<b>К</b>	17.7	17.3	0.0048	0.989
	<b>Км</b>	55.8	56.0	0.0061	0.978
	<b>Г</b>	27.6	27.3	0.0033	0.993
	<b>Гм</b>	54.2	54.6	0.0150	0.988
	<b>Лм</b>	58.0	57.8	0.0030	0.976

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

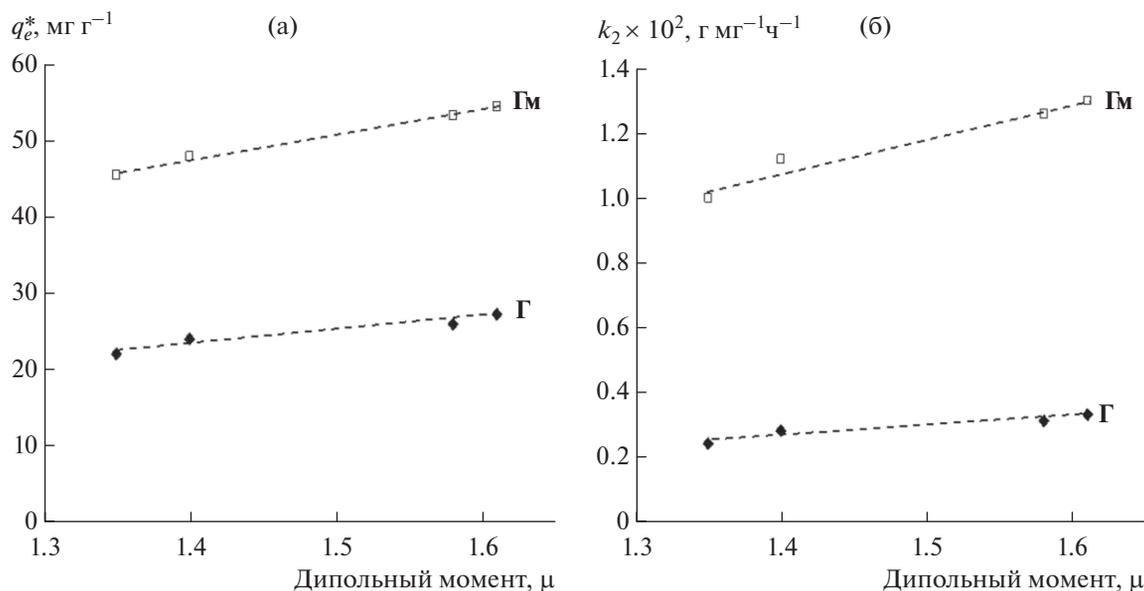


Рис. 7. Зависимость предельной сорбционной емкости (а) гликанов исходной костры (Г) и модифицированного субстрата (Гм) и константы скорости сорбции (б) от величины дипольного момента фенола и его производных.

коэффициент пропорциональности возрастает в 3.6 раза:  $\Delta k_2 = (1.038 \times \Delta \mu) \times 10^{-2}$ . Влияние дипольного момента на прирост предельной сорбционной емкости гликанов до модификации ( $\Delta q_e^* = 17.06 \times \Delta \mu$ ) усиливается после модификации субстрата в 1.93 раза ( $\Delta q_e^* = 32.86 \times \Delta \mu$ ).

Корреляций между величинами дипольного момента сорбатов и кинетическими параметрами их связывания на модифицированном лигнине (Лм) не наблюдается, несмотря на наличие алифатических гидроксильных групп и в его молекуле. Это позволяет предполагать, что в данных системах преобладающую роль играют другие виды сорбционных взаимодействий.

#### Анализ термодинамических параметров сорбции паров фенольных соединений

Природу хемосорбционного связывания фенола и изомеров крезоло на биополимерных компонентах костры проясняет анализ термодинамических параметров межфазного массопереноса. Для построения изотерм сорбции определены значения параметра  $q_e^*$  при температурах 298, 303, 313 и 333 К.

Термодинамические параметры сорбционных взаимодействий определяли в отношении активно участвующих полимерных компонентов в льяных материалах. В соответствии с подходом, предложенным в ([47], С. 122), для анализа использовали показатель удельного объема удерживаемого сорбата  $V_g$  (мл/г), величину которого определя-

ли по данным  $q_e^*$  с учетом сведений о мольном объеме веществ при соответствующей температуре [48]:  $V_g = q_e^* V_m / M \times 1000$ , где  $M$  – молярная масса крезоло (г/моль);  $V_m$  – мольный объем ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ).

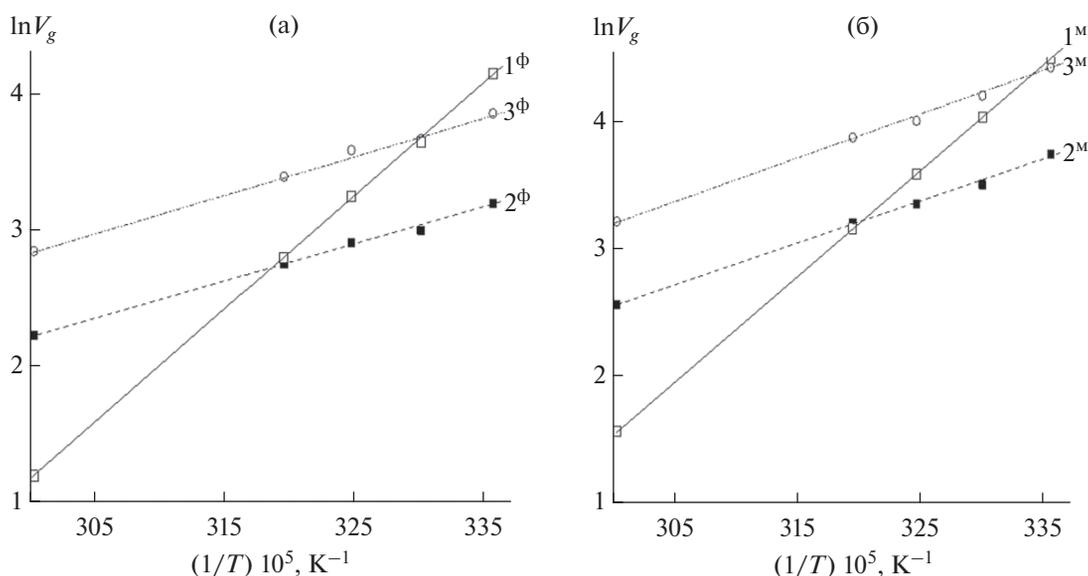
Продемонстрированная на рис. 8 линеаризация результатов в полулогарифмических координатах свидетельствует, что изменения адсорбционного равновесия в исследуемом интервале температур подчиняются распределению Аррениуса. Это позволяет определить энтальпийный и энтропийный вклады в энергетику адсорбционных взаимодействий. Выражения для определения внутренней энергии ( $\Delta H$ ), энтропии адсорбции ( $\Delta S$ ) и свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) по данным удельного объема сорбированных веществ имеют 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 ( $R = 8.314 \text{ кДж/моль}$ );  $T$  – температура, К.

В табл. 2 термодинамические характеристики сорбции фенола и м-крезола сопоставлены с данными [40] для поглощения паров орто- и пара-изомеров крезоло. Общим для всех систем является типичное для адсорбционных процессов уменьшение свободной энергии поверхности ( $\Delta G < 0$ ). Поглощение паров фенольных соединений на всех субстратах протекает самопроизвольно и сопровождается выделением тепла ( $\Delta H < 0$ ). Энтропийная составляющая адсорбции также характеризуется отрицательными значениями, поскольку



**Рис. 8.** Температурная зависимость равновесной абсорбции фенола ( $\Phi$ ) и *m*-крезола ( $^M$ ) на гликанах и лигнине льняной костры: 1 $\Phi$ , 1 $^M$  – лигнин модифицированной костры; 2 $\Phi$ , 2 $^M$  – гликаны исходной костры; 3 $\Phi$ , 3 $^M$  – гликаны модифицированной костры.

молекулы сорбата при взаимодействии утрачивают определенное количество степеней свободы и ограничивают сегментальную подвижность молекул полимеров.

Для каждого из сорбатов энтальпия связывания на образцах Г и ГМ имеет сопоставимые значения и соответствует энергии образования водородной связи (20–30 кДж/моль) [49]. При этом просматривается закономерное нарастание величины экзотермического эффекта адсорбции с повышением величины дипольного момента сорба-

та. Пошаговый прирост энтальпии в ряду *o*-крезол–фенол–*n*-крезол–*m*-крезол осуществляется с коэффициентом пропорциональности 18.54 Дж для нативных гликанов и 18.63 Дж для гликанов модифицированной костры. Также несложно проследить нарастание абсолютной величины показателя  $\Delta S$ , что отражает повышение стабильности адсорбционного комплекса с ростом полярности фенолов.

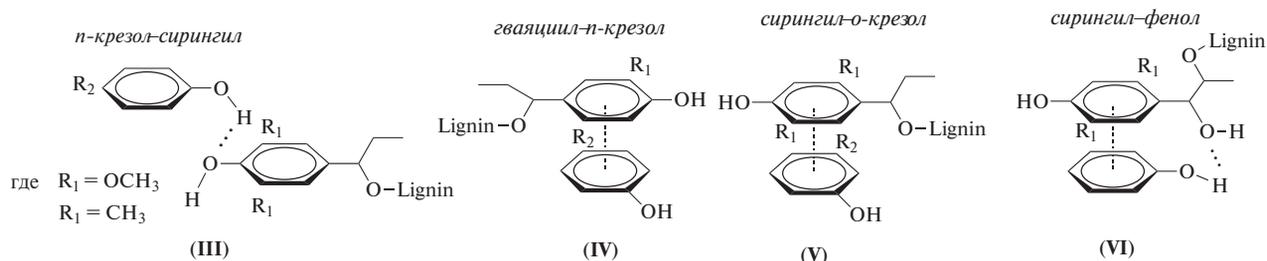
Анализ значений  $\Delta H$  для всей совокупности фенольных соединений на модифицированном

**Таблица 2.** Термодинамические параметры сорбции паров фенольных соединений на активных полимерных компонентах исходной и модифицированной льняной костры

Сорбат	Сорбент	$-\Delta H$ , кДж моль $^{-1}$	$-\Delta S$ , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$-\Delta G$ , кДж моль $^{-1}$		
				298 К	313 К	333 К
Фенол	Г	23.12	50.99	7.93	7.16	6.14
	ГМ	23.94	48.23	9.56	8.84	7.88
	ЛМ	69.87	199.96	10.28	7.28	3.28
<i>m</i> -Крезол	Г	27.97	62.76	9.27	8.33	7.07
	ГМ	28.49	58.84	10.95	10.07	8.89
	ЛМ	69.02	194.27	11.12	8.21	4.32
<i>o</i> -Крезол	Г	22.18	45.08	8.75	8.07	7.17
	ГМ	22.00	38.60	10.50	9.93	9.15
	ЛМ	60.09	165.56	10.85	8.57	4.96
<i>n</i> -Крезол	Г	25.18	56.60	9.12	8.31	7.23
	ГМ	25.02	47.39	10.90	10.19	9.24
	ЛМ	35.29	91.92	7.90	6.52	4.69

лигнине позволяет выявить преимущественный тип взаимодействия с учетом преобладания в полимере звеньев сирингилового типа (см. рис. 4) и положения заместителя в молекуле крезола. Наименьшее значение энтальпии зафиксировано для *p*-крезола, причем его величина лишь ненамного превышает уровень теплового эффекта при образовании водородных связей. С учетом подразделяемых авторами [42, 50] вариантов ориентации сорбируемой молекулы фенолов в данном случае наиболее вероятной формой взаимодействий с сирингиловыми звеньями макромолекулы является концевое связывание через функциональ-

ность  $-OH$  (III). Сближению бензольных колец *p*-крезола и сирингила препятствует совпадающее расположение заместителей. При этом гваяциловые звенья, переведенные в структурно высвобожденное состояние, могут связывать *p*-крезол за счет электростатических  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий бензольных колец, реализуя при этом единственный вариант ориентации заместителей для планарного расположения (IV). Как следствие, усредненное значение энтальпии превышает предельную величину показателя для межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий.

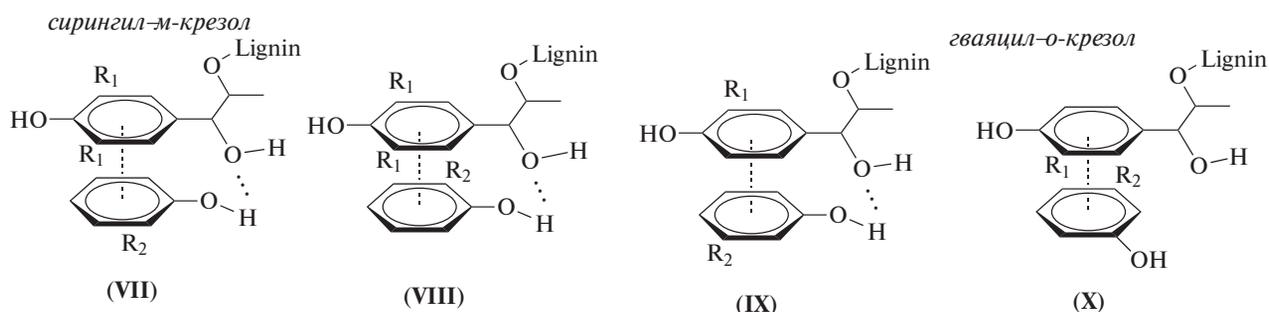


Для *o*-крезола величина энтальпии преодолевает энергетический уровень возникновения межплоскостных стеклинг-взаимодействий (50 кДж/моль) [49]. Единственный вариант планарной ориентации его молекулы с сирингиловым звеном лигнина, исключающий стерические препятствия метоксильных группировок, демонстрирует схема (V).

В случае сорбции фенола и *m*-крезола значения энтальпии существенно превышают величину энергетического уровня стеклинг-взаимодействий. Очевидной причиной обнаруженного эффекта является наличие условий для комбинированной формы создания ассоциатов с одновременным проявлением двух типов взаимодействий. Известно [51], что гидроксильная группа в феноле имеет изогнутую форму с почти тетраэдрическим

углом связи  $109.5^\circ$ . Благодаря этому, при наличии  $OH$ -группы в  $\alpha$ -положении фенилпропанового звена, совпадает расположение атома водорода фенольной группы и электроотрицательного атома кислорода в алифатическом гидроксиле, что благоприятно для возникновения водородной связи в дополнение к межплоскостному взаимодействию бензольных колец (VI).

Положение метильной группы в *m*-крезоле также позволяет реализовать два варианта ориентации его молекулы относительно сирингилового звена для беспрепятственного возникновения стеклинг-взаимодействий (VII) и (VIII). При этом оба варианта обеспечивают одностороннюю ориентацию (*син*-расположение) гидроксильных группировок, участвующих в дополнительном образовании водородной связи.



Комбинированная форма образования ассоциата возможна также при связывании *o*-крезола

на доступных гваяциловых звеньях (IX). При наличии альтернативного варианта планарного рас-

положения (X) в данной системе водородная связь является не просто дополнительным якорем, а обеспечивает перевод ее в наиболее термодинамически выгодное состояние. По-видимому, максимальная степень образования комплекса (IX) при имеющемся дефиците гваяцильных звеньев в структуре полимера обеспечивает достижение итоговой величины энтальпии сорбции *o*-крезола с превышением уровня теплового эффекта стекнинг-взаимодействий.

Большое практическое значение имеет необратимость сорбционного связывания исследуемых фенольных соединений, обладающих повышенной летучестью. Сопоставление значений показателя  $\Delta S$  наглядно демонстрирует преимущества используемого биохимического метода трансформации лигнина не только с целью увеличения сорбционной емкости субстрата, но и для повышения устойчивости адсорбционных комплексов в результате комбинированной формы межмолекулярных взаимодействий.

Анализируя совокупность полученных значений показателя  $\Delta G$ , следует отметить усиление влияния температурного фактора при переходе от систем с межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием к более устойчивым формам образования адсорбционных комплексов. Обратимость сорбционного связывания фенольных соединений на гликанах предопределяет одновременное ускорение с повышением температуры как целевого, так и обратного массообмена. При этом в исследуемом интервале температур достоверно воспроизводится тенденция к снижению работы адсорбции на гликанах в 1.15–1.3 раза. В то же время для модифицированного лигнина снижение энергии Гиббса достигает от 1.6 раза в случае наименее прочно связываемого *n*-крезола до 3.1 раза при поглощении фенола. В практическом аспекте это означает, что при наличии нагретых газовых выбросов биомодифицированные льняные сорбенты целесообразно использовать с максимальным приближением к техногенному источнику загрязнений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценена эффективность биохимической модификации льняной костры для обеспечения радиальной проницаемости клеточных стенок ксилемы за счет формирования мультимодальной системы мезопор с величиной внутреннего свободного объема 0.12 см<sup>3</sup>/г. На ИК-спектрах лигнина определены полосы поглощения для характеристики соотношения в полимере структурных единиц сиригилового и гваяцилового типа, а также полноты протекания в процессе биомодификации реакций редокс-превращений и деполимеризации с образованием сорбционно активных оксиарильных звеньев. При описании

кинетики сорбции паров фенола и *m*-крезола определены значения константы скорости сорбции и предельной сорбционной емкости дифференцированно для полисахаридных компонентов (гликанов) и лигнина, которые сопоставлены с величиной показателей для связывания паров *пара*- и *орто*-изомеров крезола. Выявлено усиление сорбции фенольных соединений на гликанах с ростом дипольного момента их молекулы, влияние которого на прирост сорбционной емкости и скорость сорбции после модификации возрастает соответственно в 1.93 и 3.6 раза.

По изотермам сорбции фенольных соединений при 298–333 К определены термодинамические параметры, которые позволяют сопоставить энергетику сорбционных процессов с участием гликанов и модифицированного лигнина. Установлены возможные варианты и преимущественный вид межмолекулярных взаимодействий с учетом степени метоксилирования фенолпропановых звеньев лигнина и положения заместителей в молекуле сорбата. Наибольший тепловой эффект сорбции фенола и *m*-крезола (более 69 кДж/моль) и максимальную устойчивость адсорбционного ассоциата обеспечивает комбинированная форма донорно-акцепторных и стекнинг-взаимодействий с одновременным участием ароматического фрагмента и алифатических гидроксильных фенолпропановых звеньев лигнина. Для *o*-крезола комбинированные взаимодействия возможны только с гваяциловыми звеньями. Взаимодействие *n*-крезола с сиригильным звеном лигнина, также как и с гликанами осуществляется по механизму образования межмолекулярной водородной связи.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (проект № 01201260484) для реализации по программе СТАРТ Фонда содействия инновациям (контракт № 3645ГС1/60536).

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2021 год. М.: Росгидромет, 2022. 220 с.  
<http://downloads.igce.ru/publications/reviews/review2021.pdf>
2. Santana C.M., Ferrera Z.S., Torres-Padrón M.E. et al. // *Molecules*. 2009. V. 14. № 1. P. 298.  
<https://doi.org/10.3390/molecules14010298>
3. Rahel C., Bhatnagar M. // *IJIRSET*. 2017. V. 6. № 2. P. 2479.  
<https://doi.org/10.15680/IJIRSET.2017.0602063>

4. Макаревич Н.А., Третьяков С.И., Богданович Н.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 601.  
<https://doi.org/10.1134/S0044185619050164>
5. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Романов Ю.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 579.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185620050204>
6. Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Решетникова Ю.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 487.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185621050065>
7. Магомедбеков Э.П., Меркушкин А.О., Обручиков А.В. // Перспективные материалы. 2021. № 10. С. 17.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-10-17-26>
8. Фазуллин Д.Д., Фазуллина Л.И., Маврин Г.В. // Перспективные материалы. 2022. № 3. С. 46.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-3-46-54>
9. Han S., Kim J., Ko S.H. // Mater. Today Adv. 2021. V. 9. 100134.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100134>
10. Gao H., Yang Y., Akampumzuza O. et al. // Environ. Sci. Nano. 2017. V. 4. P. 864.  
<https://doi.org/10.1039/C6EN00696E>
11. Liu H., Zhang S., Liu L. et al. // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. № 1904108.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201904108>
12. Zhang J., Liu N.-X., Gong H. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 336. № 39. 111836.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111836>
13. Sepahvand S., Jonoobi M., Ashori A. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2022. V. 203. P. 601.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.156>
14. Zaman A., Huang F., Jiang M. et al. // Energy Built. Environ. 2020. V. 1. № 1. P. 60.  
<https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2019.09.002>
15. Gong C., Ni J.P., Tian C. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2021. V. 172. P. 573.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.080>
16. Lippi M., Riva L., Caruso M. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 3. P. 976.  
<https://doi.org/10.3390/ma15030976>
17. Ukkola J., Lampimäki M., Laitinen O. et al. // J. Clean. Prod. 2021. V. 310. 127498.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127498>
18. Moon S.M., Min H., Park S. // RSC Advances. 2019. V. 9. № 39. P. 22205.  
<https://doi.org/10.1039/c9ra03948a>
19. Petrova A., Kozlova L., Gorshkov O. et al. // Front. Plant Sci. 2021. V. 12. 660375.  
<https://doi.org/10.3389/fpls.2021.660375>
20. Koksharov S.A., Lepilova O.V., Aleeva S.V. // Int. J. Chem. Eng. 2019. № 4137593. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.1155/2019/4137593>
21. Crini G., Bradu C., Cosentino C. et al. // Rev. Chim. 2021. V. 72. № 1. P. 25.  
<https://doi.org/10.37358/RC.21.1.8401>
22. Mongiovi C., Lacalamita D., Morin-Crini N. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 15. 4574.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26154574>
23. Пучков Е.М., Галкин А.В., Ущановский И.В. // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. 2019. Т. 20. № 5. С. 517.  
<https://doi.org/10.30766/2072-9081.2019.20.5.517-525>
24. Goliszek M., Sobiesiak M., Fila K. et al. // Adsorption. 2019. V. 25. P. 289.  
<https://doi.org/10.1007/s10450-019-00008-6>
25. Podkościelna B., Goliszek M., Sevastyanova O. // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 1. P. 161.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2016-1009>
26. Pejić B.M., Kramar A.D., Obradović B.M. et al. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 236. 116000.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116000>
27. Mohammed B.B., Yamni K., Tijani N. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 296. 111997.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111997>
28. Karamipour M., Fathi S., Safari M. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2021. P. 1–20.  
<https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1915299>
29. Dargahi A., Samarghandi M., Shabanloo A. et al. // Biomass Conv. Bioref. 2021. P. 1–15.  
<https://doi.org/10.1007/S13399-021-01601-Y>
30. Dehmani Y., Lainé J., Daouli A. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 452. 139171.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139171>
31. 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>
32. Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В. и др. // Журн. физ. хим. Сер. А. 2018. Т. 92. № 8. С. 1308–1315.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453718080162>
33. Кошкиаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. // Рос. хим. журн. 2021. Т. 65. № 1. С. 12–35.  
<https://doi.org/10.6060/rcj.2021651.2>
34. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кошкиаров С.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 41–49.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185621010034>
35. Кошкиаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. / Патент RU 2666769 // Б. И. 2018. № 26.
36. Кошкиаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. и др. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. Т. 352. № 2. С. 54–60.  
[https://doi.org/10.47367/0021-3497\\_2021\\_2\\_54](https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_2_54)
37. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кошкиаров С.А. // Журн. Орг. Хим. 2012. Т. 48. № 1. С. 88–93.  
<https://doi.org/10.1134/S1070428012010125>
38. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кошкиаров С.А. // Журн. Прикл. Спектр. 2020. Т. 87. № 5. С. 694–699.  
<https://doi.org/10.1007/s10812-020-01069-0>
39. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кошкиаров С.А. // Журн. Прикл. Спектр. 2021. Т. 88. № 4. С. 603–610.  
<https://doi.org/10.1007/s10812-021-01240-1>
40. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кошкиаров С.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 16–25.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185622010028>
41. Pretsch E., Buhlmann P., Badertscher M. Structure Determination of Organic Compounds. Berlin- Heidelberg: Springer. 2009. 478 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>

42. *Polat H., Molva M., Polat M.* // Int. J. Miner. Process. 2006. V. 79. № 4. P. 264.  
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.003>
43. *Sharma G., Kumar A., Chauhan Ch. et al.* // Sustain. Chem. Pharm. 2017. V. 6. P. 96.  
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.10.003>
44. *Ho Y.S.* // Scientometrics. 2004. V. 1. № 59. P. 171.  
<https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
45. *Douven S., Paez C.A., Gommers C.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 448. P. 437.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>
46. *Афанасьев Н.И., Прокишин Г.Ф., Личутина Т.Ф. и др.* // Журн. прикл. хим. 2007. Т. 80. № 10. С. 1695.
47. *Гуревич В.Л., Сосновский Н.П.* Избирательные растворители в переработке нефти. М.-Л.: Гостоптехиздат. 1953. 320 с.
48. *Suresh S.J., Naik V.M.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9727.  
<https://doi.org/10.1063/1.1320822>
49. *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.
50. *Singh D.D.* // Indian J. Chem. 1971. V. 9. P. 1369.
51. *Sobiesiak M.* Chemical Structure of Phenols and Its Consequence for Sorption Processes. In: Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications. Intech. 2017.  
<https://doi.org/10.5772/66537>