

УДК 544.653.3+541.64

Н. А. Багровская, О. В. Алексеева

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУЛЛЕРЕНАМИ

ADSORPTION PROPERTIES OF CELLULOSE MODIFIED CARBON NANOSIZED PARTICLES

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
153045 Иваново, Академическая, 1. E-mail: ova@isc-ras.ru

Методом импрегнирования проведена модификация целлюлозы наноразмерными углеродными частицами. Изучены кинетика и равновесие сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Cd(II) на целлюлозе и композиционном материале. Установлено, что в результате модификации целлюлозы возрастает сорбционная емкость полимера по отношению к ионам тяжелых металлов и сокращается период полусорбции. На основании данных ИК-спектроскопии высказано предположение, что взаимодействие целлюлозы и фуллера в процессе модификации обусловлено силами Ван-дер-Ваальса.

Ключевые слова: адсорбция, целлюлозосодержащие материалы, фуллерен, ионы металла.

Polymer native cellulose matrix modification was made by impregnation method using carbon nanosized particles. Kinetics and equilibrium of adsorption of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions on native cellulose and composite materials are studied. It is determined, that modifying of cellulose effectively increases adsorption capacity of an adsorbent for heavy metal ions and reduces the half adsorption period. It was suggested according to IR-spectroscopy data that in the composite material between the polymer and the fullerene there realized Van der Waals interaction.

Keywords: adsorption, cellulose materials, fullerene, metal ions.

Введение

В настоящее время ведутся активные работы по исследованию и практическому использованию природных полисахаридов, что позволяет создавать на их основе экологически безопасные материалы с разнообразными свойствами, такие как сорбенты, мембраны, матрицы для лекарственных препаратов [1 – 4]. Применяемые в различных технологиях универсальные сорбенты характеризуются высокой сорбционной емкостью, но не обладают селективными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов и теряют свою активность в неводных средах [5]. Для концентрирования и выделения микроэлементов из водной среды и технологических растворов перспективными являются волокнистые сорбенты, полученные на основе природного полимера – целлюлозы. Кроме того, целлюлозосодержащие материалы проявляют селективность, легко регенерируются и сохраняют работоспособность в водно-органических средах [6]. Введение в полимерную матрицу в качестве наполнителей адсорбционно активных нано-

углеродных частиц, фуллеренов, позволяет получать материалы с улучшенными сорбционными характеристиками. Однако многие аспекты влияния модифицирующих добавок в структуре полимера на процессы адсорбции оказались мало изученными.

Настоящая работа посвящена получению фуллеренсодержащих нанокompозитов на основе целлюлозы и изучению их сорбционно-кинетических свойств.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила древесная целлюлоза марки РБ. В качестве модифицирующего агента использовали фуллерен (95,5 % C₆₀, продукт фирмы «Фуллереновые технологии», Санкт-Петербург). Модифицирование целлюлозы проводили методом импрегнирования: навеску полимера 1,23 г заливали 20 мл 0,035 мас.% раствора фуллерена в *o*-ксилоле и выдерживали 30 минут. Далее полимер отделяли от раствора и высушивали на воздухе до удаления растворителя. Модифицированная целлюлоза имела светло-коричневую окраску.

Сорбционные свойства исходного и модифицированного целлюлозосодержащего материала были исследованы в статических условиях при 293 К. Кинетику сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Cd(II) проводили методом ограниченного объема [7] при модуле равным 100 {отношение объема раствора (мл) к массе (г) сорбента}. В серию пробирок с одинаковыми навесками полимера *m* (0,05 г) и одинаковыми объемами *V* (0,005 л) водного раствора сульфата металла помещали в термостат и выдерживали от 10 мин до 24 часов при перемешивании. Начальная концентрация ионов Cu(II) и Ni(II) Cd(II) в растворе (*C*₀) составляла 5,4·10⁻⁵ моль/л. После определенного времени выдержки (*τ*) растворы отфильтровывали и в фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли остаточную концентрацию ионов меди (*C*_τ). Количество сорбированных фазой полимера ионов металла в данный момент времени (*A*_τ) находили из соотношения:

$$A_{\tau} = (C_0 - C_{\tau})V/m. \quad (1)$$

Для получения изотерм сорбции ионов меди в серию пробирок с одинаковыми навесками (*m*) по 0,1г сорбента приливали по 10 мл (*V*) раствора с различными начальными концентрациями (*C*₀^{*}) ионов Cu(II) – от 0,005 до 0,02 моль/л. При достижении сорбционного равновесия, время которого установлено из кинетических опытов, раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нём равновесную концентрацию (*C*_p) ионов металла. Из соотношения (2) рассчитывали статическую сорбционную емкость полимера (*A*) по отношению к ионам меди:

$$A = (C_0^* - C_p)V/m \quad (2)$$

Относительная погрешность при определении величин *A*_τ, *A* не превышала 7 %. Степень завершенности процесса (*F*) определяли по формуле $F = A_{\tau}/A$. Коэффициент распределения (*K*_d), определяли как отношение концентрации ионов металла в фазе сорбента к концентрации ионов металла в растворе при равновесии: $K_d = A/C_p$.

ИК-спектры образцов целлюлозы и нанокompозита регистрировали в области 400 – 4000 см⁻¹ на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены кинетические кривые, характеризующие накопление ионов Cu(II) целлюлозой и фуллеренсодержащей целлюлозой во времени. Видно, что количество сорбированных ионов Cu(II) на немодифицированном образце достигает своего максимума через 60 мин, после начала процесса сорбции и далее практически не изменяется. Модификация полимера приводит к небольшому увеличению содержания ионов металла в сорбенте и сокращению времени установления сорбционного равновесия в системе полимер – раствор электролита до 35 мин.

Для определения периода полусорбции ($\tau_{1/2}$) и стадии, лимитирующей скорость процесса сорбции, использован графоаналитический метод построения зависимостей $F - \tau$ и $F - \sqrt{\tau}$ [8]. Период полусорбции ($\tau_{1/2}$) ионов Cu(II) на целлюлозе составляет 9 мин, на модифицированном полимере – 5 мин (рис. 2, а). На основании линейности начального участка зависимости $F - \sqrt{\tau}$ (рис. 2, б) можно сделать предположение о значительном вкладе в механизм сорбции диффузии ионов Cu(II) внутри полимера.

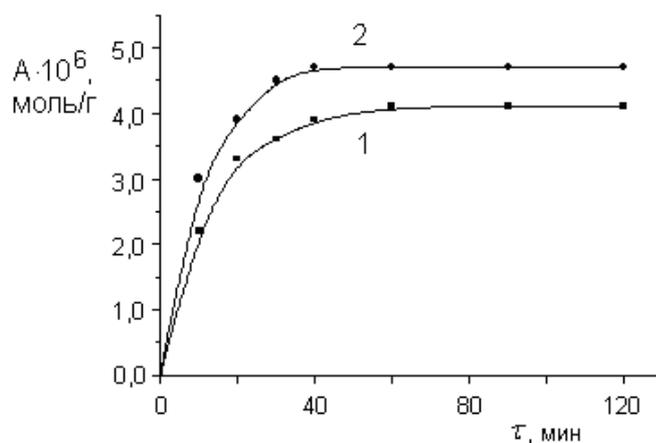


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов Cu(II) из водного раствора CuSO₄:
1 – на целлюлозе, 2 – на модифицированной целлюлозе

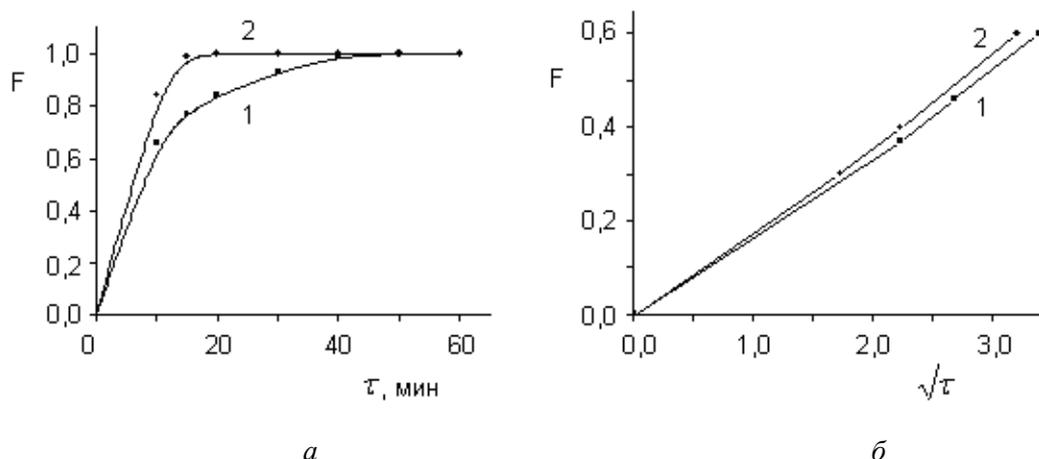


Рис. 2. Зависимость степени завершенности (F) процесса сорбции ионов Cu(II):
1 – на целлюлозе, 2 – на модифицированной целлюлозе: а – от времени τ ; б – от $\sqrt{\tau}$

Высокие кинетические характеристики целлюлозы объясняются наличием в макромолекуле гидрофильных -ОН групп, кроме того, целлюлоза относится к пористым материалам, что увеличивает поверхность сорбента и возможность контакта функциональных групп с ионами металла.

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства природного и модифицированного полимера, были получены изотермы сорбции ионов Cu(II). Вид изотермы сорбции ионов Cu(II) на целлюлозе формально соответствует изотерме мономолекулярной сорбции Ленгмюра, которая описывается уравнением:

$$A = A_{\infty} K C_p / (K C_p + 1), \quad (3)$$

где K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль; A_{∞} – концентрация насыщенного мономолекулярного слоя, моль/г.

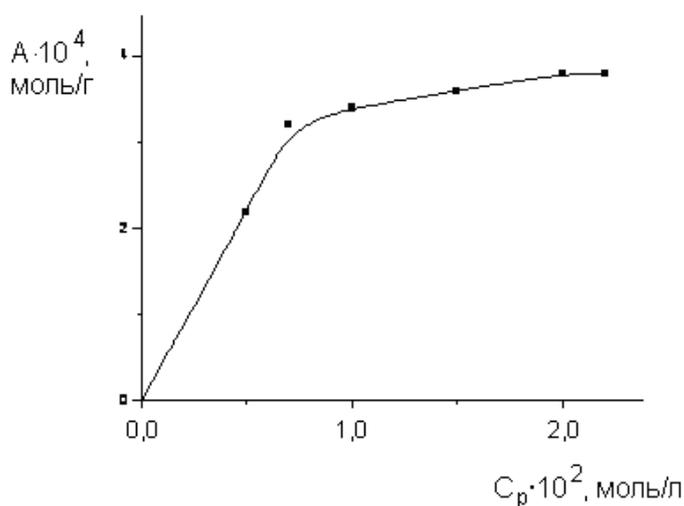


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов Cu(II) из водного раствора CuSO₄ на целлюлозе

Экспериментальные данные были представлены в линейных координатах уравнения Ленгмюра:

$$1/A = 1/A_{\infty} + (1/A_{\infty} K) \cdot (1/C_p), \quad (4)$$

что позволило определить значение предельной сорбционной емкости исходного полимера по отношению к ионам меди: $A_{\infty} = 3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Концентрационная зависимость сорбции ионов Cu(II) на модифицированной целлюлозе имеет S-образный характер: при равновесной концентрации ионов металла в растворе более $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л начинается резкое увеличение поглотительной способности сорбента. Такой вид изотерм соответствует полимолекулярной адсорбции на однородных поверхностях и свидетельствует о различии механизма сорбции на начальных стадиях заполнения сорбента и при высоких степенях его насыщения сорбатом. В этом случае для определения концентрации насыщенного мономолекулярного слоя (A_{∞}) используют уравнение БЭТ, которое для адсорбции в неограниченном стенками пор адсорбционном пространстве имеет вид:

$$C_p/A (C_H C_H - C_p) = 1/KA_\infty + (K-1)C_p/KA_\infty C_H, \quad (5)$$

где C_H – концентрация насыщенного раствора (растворимость).

Обработка экспериментальных данных по уравнению (5) показала, что изотерма сорбции ионов меди на модифицированной целлюлозе удовлетворительно описывается уравнением БЭТ в диапазоне равновесных концентраций $Cu(II)$ от 0 до $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($R = 0,94$).

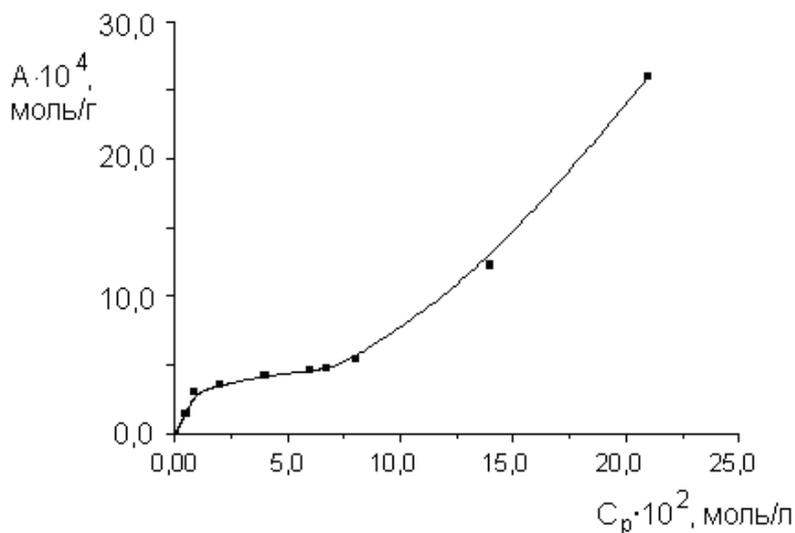


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов $Cu(II)$ из водного раствора $CuSO_4$ на модифицированной целлюлозе

Результаты расчетов, определенные по уравнениям 4 и 5 для исходного и модифицированного образцов целлюлозы, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сорбционные и кинетические характеристики и целлюлозы и нанокompозита

Сорбент	$A_\infty \cdot 10^4$, моль/г	$S_{уд}$, м ² /г	$\tau_{1/2}$, мин
Целлюлоза	3,8	77	9
Целлюлоза + C_{60}	4,8	98	5

Улучшение сорбционных и кинетических характеристик модифицированной целлюлозы по сравнению с аналогичными данными для немодифицированных образцов, можно объяснить тем, что в результате модификации полимера фуллереном происходит увеличение его удельной поверхности и количества сорбционных центров.

Избирательная сорбционная способность целлюлозы, модифицированной фуллереном, по отношению к ионам металлов различной природы оценена коэффициентом распределения (K_d), табл. 2. При одинаковой начальной концентрации ионов металлов в растворе, селективность сорбционного процесса на модифицированном сорбенте по отношению к ионам меди и никеля значительно выше, чем к ионам кадмия, и характеризуется рядом $Ni(II) > Cu(II) > Cd(II)$.

Таблица 2

**Сорбция ионов переходных металлов наноккомпозитом
из водного раствора CuSO_4 ($C_0 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)**

Ион	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)
K_D , л/г	0,20	0,38	0,04

Информация о характере взаимодействия целлюлозы и фуллерена была получена при анализе колебательных спектров исходных и модифицированных образцов полимера (рис. 5). В ИК-спектре целлюлозы наблюдается широкая полоса в области $3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильных групп, включенных в водородные связи, поглощение в области 2900 см^{-1} относится к валентным колебаниям CH_2 и CH групп.

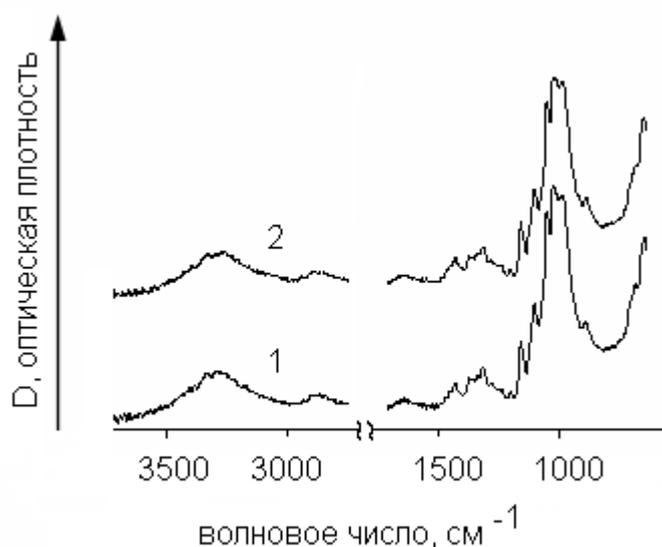


Рис. 5. ИК-спектры целлюлозы (1) и фуллеренсодержащей целлюлозы (2)

Полоса поглощения при 1642 см^{-1} принадлежит кристаллизационной воде, полоса при 1425 см^{-1} идентифицируется как $\delta(\text{CH}_2)$ и $\delta(\text{CH})$. Деформационные плоскостные колебания связи O-H проявляются в области $1360 - 1280 \text{ см}^{-1}$. Широкая полоса с интенсивным максимумом при 1028 см^{-1} содержит валентные колебания группы C-O , деформационные колебания групп CH и OH [9]. В ИК-спектре молекулы C_{60} четыре колебания являются активными с полосами поглощения при $527, 577, 1183$ и 1429 см^{-1} . Колебания полосы при 1429 см^{-1} являются наиболее чувствительными к переносу заряда [10].

Спектры целлюлозы и модифицированной фуллереном целлюлозы имеют некоторые различия. В спектрах модифицированных образцов целлюлозы наблюдается сдвиг положения максимума полосы $\nu(\text{OH})$ при 3280 см^{-1} в низкочастотную область на 10 см^{-1} и ее сужение. Отмечается изменение контура широкой полосы в области $1140 - 800 \text{ см}^{-1}$. В работе предпринята попытка полуколичественного анализа ИК-спектров изученных образцов с использованием метода базовой линии и внутреннего стандарта [11], в качестве которого была выбрана полоса поглощения связи C-H при 896 см^{-1} .

В табл. 3 приведены отношения оптических плотностей ряда характеристических полос в спектрах образцов к оптической плотности полосы 896 см^{-1} .

В спектре образца целлюлозы, модифицированной фуллереном, происходит некоторое снижение относительной интенсивности полос, характеризующих различные типы колебания связи О-Н (3280 , 1369 и 1028 см^{-1}), что свидетельствует о невысокой степени переноса электронной плотности с донорного атома кислорода на акцепторную молекулу фуллерена.

Таблица 3

Относительные интенсивности полос поглощения в спектрах образцов исходной и модифицированной фуллереном целлюлозе

Отнесение полос	Целлюлоза		Модифицированная целлюлоза	
	ν , см^{-1}	D/D_{896}	ν , см^{-1}	D/D_{896}
$\nu(\text{O-H})$	3280	0,54	3270	0,51
$\delta(\text{C-H}_2)+\delta(\text{C-H})$	1425	0,44	1427	0,48
$\delta(\text{O-H})$	1369	0,48	1367	0,47
$\nu(\text{C-OH})$, $\delta(\text{O-H})$	1028	2,28	1026	2,09
$\delta(\text{C-H})$	896		896	

Небольшое увеличение относительной интенсивности полосы 1425 см^{-1} в спектре модифицированной целлюлозы, вероятно, связано с наложением колебаний групп $\delta(\text{C-H}_2)$ и $\delta(\text{C-H})$ в молекуле целлюлозы и активного колебания при 1429 см^{-1} в молекуле фуллерена. Совокупность изменений в спектрах модифицированной целлюлозы обусловлена, по видимому, взаимодействием целлюлозы с фуллереном за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Выводы

1. Проведена модификация целлюлозы наночастицами углерода – фуллереном. Показано, что введение добавок фуллеренов в полимерную матрицу целлюлозы позволяет получить полимерные материалы с улучшенными сорбционными свойствами, способными извлекать ионы меди, никеля и кадмия из водных растворов электролитов.
2. Изучена кинетика сорбции ионов меди на целлюлозе и модифицированном полимере. Определены периоды полусорбции и лимитирующая стадия процесса как внутри диффузионная кинетика.
3. Показано, что сорбционное равновесие ионов меди на целлюлозе описывается уравнением Ленгмюра, а на модифицированном полимере – уравнением БЭТ.
4. Методами ИК-спектроскопии установлено, что взаимодействие целлюлозы и фуллерена в процессе модификации обусловлено силами Ван-дер-Ваальса.

Список литературы

1. Седелкин В. М., Рябухова Т. О., Окишева Н. А. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 12. С. 59 – 62.

-
2. Дружинина Т. В., Смоленская Л. М., Струганова М. А. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 1. С. 1976 – 1980.
 3. Земскова Л. А., Войт А. В., Шепелева И. В. и др. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 1. С. 1856 – 1859.
 4. Багровская Н. А., Алексеева О. В., Рожкова О. В. и др. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 1 – 4.
 5. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 286 с.
 6. Солдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
 7. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
 8. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
 9. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974. Т. 1. 504 с.
 10. Конарев Д. В., Любовская Г. Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 22 – 44.
 11. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. / Под ред. А. А. Мальцева. М.: Мир, 1982. 328 с.

Поступила в редакцию 23.03.2009 г.