

Дж. Гемати, Дж. Алиуш

СОРБЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕР

Лаборатория полимерных исследований,
университет "М'хамед Бугара",
г. Бумердес, Алжир
ghemati_d@yahoo.fr

Исследовано образование комплекса акрилоамидометилированного β -циклодекстрина с последующей его прививкой на целлюлозном полимере. Проведение прививки инициируется ионами $Se(IV)$ и подтверждается с помощью инфракрасного анализа FTIR (инфракрасной спектроскопии на основе Фурье-преобразования) и анализа SEM (сканирующей электронной микроскопии). Эксперименты по изучению равновесной адсорбции активных, кислотных и катионных красителей проводили в водных растворах в течение 24 ч при pH 3; 6 и 11. Полученные результаты указывают на образование постоянной химической связи между β -циклодекстрином и полимерными материалами. Кроме того, выявлено, что привитые графт-функции повышают способность удерживать жидкости целлюлозой. Результаты адсорбции красителей в водной среде свидетельствуют, что модифицированный полимер связывает органические красители и, следовательно, его можно использовать для очистки промышленных жидких отходов. Различия в адсорбционной способности могут быть обусловлены влиянием структуры красителя.

Ключевые слова: адсорбция, красители, прививка, β -циклодекстрин, целлюлозные полимеры.

Введение. Функционализация полимеров – это процесс включения нового функционального агента на поверхность полимера, который может заключать в себе химическую или физическую обработку со специальными графт-функциями [1].

Красящее вещество – это первый загрязнитель, который подлежит распознаванию в сточных водах; присутствие даже очень малых его количеств в воде становится достаточно заметным и является нежелательным. Если пренебречь этой эстетической проблемой, то основной экологической задачей, связанной с красителями, является

© Дж. Гемати, Дж. Алиуш, 2014

их абсорбция и отражение солнечного света, попадающего в воду, что препятствует росту бактерий, ограничивая его на уровне, который является недостаточным для биологического разрушения загрязняющих веществ в воде. Таким образом, удаление подобных окрашенных частиц из водных растворов является важным экологическим и технически значимым фактором [2 – 4].

Среди многочисленных способов удаления красителя предпочтительным является адсорбция на модифицированных полимерах, поскольку может использоваться для удаления различных типов красящих материалов, и, следовательно, может быть полезной для защиты окружающей среды [5, 6].

β -циклодекстрин представляет собой торообразный олигосахарид, состоящий из семи 1,4-связанных групп D-глюкопираноз с внутренней гидрофобной полостью [7]. Известно [3], что эта структура порождает способность образовывать инклюдированные комплексы (комплексы включения) в растворе с органическими молекулами посредством взаимодействий хозяин – гость. Таким образом, комплексообразование β -циклодекстрина наиболее предпочтительно среди возможных методов извлечения загрязняющих веществ.

Цель данной работы – изучение прививки акрилоамидометилированного β -циклодекстрина (CDNMA) на целлюлозе, а также исследование адсорбции синтетических красителей (активных красителей, метилоранжа, метиленового голубого) на целлюлозном полимере с образованием инклюдированного комплекса (комплекса включения) в полостях циклодекстрина при различных значениях pH. Прививка инициировалась ионами Ce (IV) и была подтверждена с помощью инфракрасного анализа FTIR (инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье) и анализа SEM (сканирующей электронной микроскопии).

Методика эксперимента. В работе использовали распушенную целлюлозу волокнистого типа (Biofluff TD), которая представляет собой обработанную крафт-целлюлозу на основе смеси приморской сосны и лесопильных отходов (компания "Tartas S.A.", Франция). Физическая форма материала – белые короткие волокна, плотность заполнения – $4 \cdot 10^6$ волокон/г, длина волокон – 2,2 мм, линейная масса – 30 мг/100 м, влажность – 7 %, содержание целлюлозы > 85 %, плотность – 1,50 г/см³.

N-метилолакриламид ("Aldrich"), гидратированный β -циклодекстрин, $C_{42}H_{72}O_{36} \cdot H_2O$ ("Aldrich"), муравьиная кислота, азотная кислота, углекислый натрий, ацетон ("Merck") и цериевый нитрат аммония

("Aldrich") имели квалификацию "ч. д. а.". Их использовали в исходном виде (без дополнительной обработки). Метиленовый голубой, метило-ранж и активные красители поставлялись компанией "Aldrich".

Процедура прививки. Прививку проводили в два этапа. Вначале синтезировали CDNMA, а затем осуществляли его прививку на целлюлозный полимер следующим образом: некоторое количество β -циклодекстрина смешивали с водным раствором N-метилолакриламида в колбе, добавляли муравьиную кислоту (катализатор) и проводили реакцию при перемешивании и постоянной температуре в течение 30 мин. Реакцию прекращали путем добавления ацетона, после чего полученную смесь хранили при 5°C в течение 24 ч для полного осаждения CDNMA. Следует отметить, что прививку осуществляли в атмосфере азота в плоскодонной колбе (колба Эрленмейера), оснащенной охлаждающим средством.

Далее образец целлюлозы смешивали с раствором цериевого нитрата аммония в азотной кислоте, представляющей собой радикальный инициатор, в течение 20 мин при перемешивании. Добавляли определенное количество CDNMA, и полученную смесь встряхивали в атмосфере азота в течение одного часа при 40°C. Наконец, образец тщательно промывали дистиллированной водой для удаления непрореагировавших препаратов, нейтрализованных водным раствором Na_2CO_3 и дважды промытых водой, после чего промывали горячей водой в течение 30 мин, окончательно просушивали и взвешивали.

Уровень прививки (%) измеряли путем определения увеличения массовой доли следующим образом:

$$\text{Graft} = [(w_g - w_0) / w_0] 100, \quad (1)$$

где w_0 и w_g – масса соответственно исходного и привитого образцов.

Измерение адсорбции красителей. Точно взвешенное количество красителя растворяли в бидистиллированной воде для приготовления исходного (концентрированного) раствора. Растворы для адсорбционных исследований готовили из исходного раствора путем последовательного разбавления до требуемых концентраций. Далее определенное количество целлюлозы помещали в водный раствор красителя на 24 ч в закрытой плоскодонной колбе при регулярном помешивании при 23°C. Концентрацию красителя измеряли с помощью оптического спектрофотометра модели Shimadzu U-1202. Равновесное адсорбированное количество целлюлозы $Q_{\text{равн}}$ (г/кг) определяли в виде

$$Q_{\text{равн}} = (C_{\text{нач}} - C_{\text{равн}}) V / W, \quad (2)$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{равн}}$ – начальная и равновесная концентрации жидкой фазы, г/м³, V – объем раствора, м³, W – масса целлюлозы, кг.

Результаты и их обсуждение. Показатель эффективности прививки, полученный для изучаемых волокнистых основ с помощью инфракрасного анализа, составлял $\sim 39,2 \pm 2$ %. Необходимые измерения записывали на спектрофотометре Shimadzu, модель M850. Результаты прививки были подтверждены с помощью характеристики новых полос мономеров:

– полосы при 1028 – 1033 и 1157 см⁻¹, показанные на рис. 1, кривая 1, представляют собой характеристику β-циклодекстрина (C–O–C). Такие же полосы наблюдаются на спектре адсорбента целлюлоза-g-CDNMA (кривая 3), которые подтверждают прививку. Эти полосы наблюдались также авторами работ [8] и [9];

– полоса при 1647 см⁻¹ (рис. 1, кривая 1) является характеристикой карбонильных групп (C=O), что подтверждает закрепление N-метилолакриламида на циклодекстрине. Полоса при 945 см⁻¹, представляющая характеристику монозамещенных алкеновых групп, указывает в спектре на образование комплекса CDNMA (кривая 1), а его исчезновение в спектре (кривая 3) свидетельствует о прививке CDNMA на целлюлозе.

На основании изложенного можно отметить изменение в морфологии волокон, вызванное процессом прививки. Необработанные волокна (рис. 2) имеют поверхность, состоящую из фибрилл; в типичном случае волокна являются сглаженными, имеющими форму ленты с неоднородной фибриллярной структурой. На рис. 3 можно наблюдать полимерный слой, покрывающий привитые волокна (графт-волокна), при этом они становятся более толстыми и пухлыми.

Адсорбция активного красителя. Изотермы адсорбции активного красителя на необработанные и привитые волокна адсорбента целлюлоза-g-CDNMA показаны соответственно на рис. 4 и 5.

Форма изотерм указывает на поведение типа L2 по классификации [10]. Адсорбция растворенной краски на поверхности адсорбента расширяется до образования монослоя [10]. Форма изотермы, представленной на рис. 5, свидетельствует о высоком сродстве между поверхностью адсорбента и молекулами активного красителя. Даже при невысоких

начальных концентрациях привитый полимер эффективно удаляет краситель; при более высоких его концентрациях изотермы достигают максимума. Большинство известных в литературе изотерм адсорбции активного красителя относятся к типу L2 [11–13].

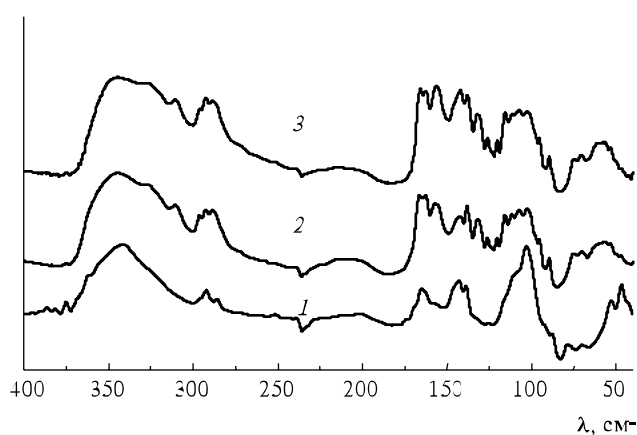


Рис. 1. Спектры инфракрасной спектроскопии на основе Фурье-преобразования (FTIR) для CDNMA (1), необработанных (2) и привитых волокон целлюлозы-g-CDNMA (3).

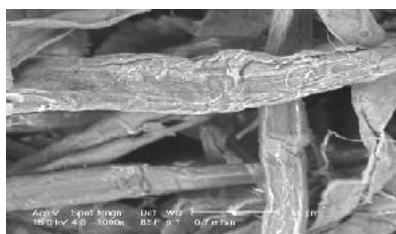


Рис. 2. РЭМ-изображение необработанных волокон целлюлозы.



Рис. 3. РЭМ-изображение привитых волокон целлюлозы-g-CDNMA.

Изотермы адсорбции описывают процесс взаимодействия загрязняющих веществ с сорбирующими материалами и, следовательно, такие изотермы играют важную роль при использовании адсорбентов. Для оптимизации разрабатываемой системы адсорбции, предназначенной для удаления красителей из растворов, важно установить наиболее подходящую корреляцию для равновесной кривой.

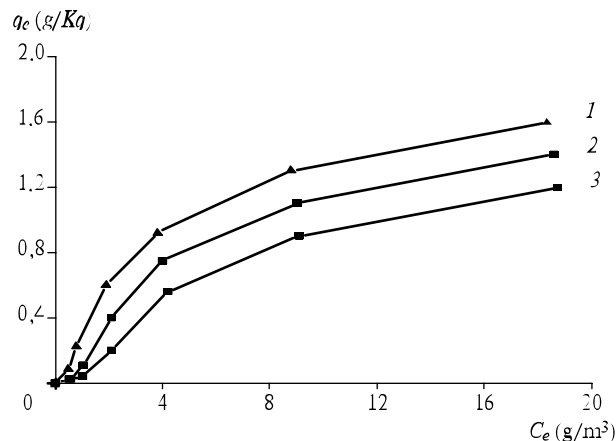


Рис. 4. Равновесная адсорбция активного красителя на необработанных волокнах целлюлозы ($T - 25^{\circ}\text{C}$; $C_0 - 0,025\%$). pH: 3(1), 6(2), 11(3).

Известны несколько уравнений изотермы для анализа экспериментальных равновесных данных сорбции [14]. Последние вводили в модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Соответствующие линейные уравнения имеют вид:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{q_{\text{равн}}} = \frac{1}{K} + \frac{a_L}{K_L} C_{\text{равн}}; \quad (3)$$

$$\ln q_{\text{равн}} = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_{\text{равн}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{равн}}$, г/м³ и $q_{\text{равн}}$, г/кг – концентрации соответственно жидкой и твердой фаз адсорбата в состоянии равновесия; K_L и a_L , г/м³ – константы изотермы Ленгмюра; K_F – постоянная Фрейндлиха, г/м³, $1/n_F$ – коэффициент неоднородности поверхности.

Величина $1/n_F$ – это мера линейного отклонения адсорбции. Значение $1/n_F$ лежит в диапазоне от 0 до 1 и отображает степень нелинейности между концентрацией раствора и адсорбцией: чем больше неоднородность поверхности, тем ближе значение $1/n_F$ к 0.

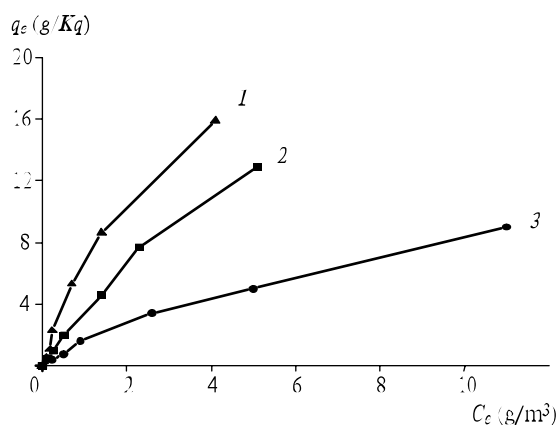


Рис. 5. Равновесная адсорбция активного красителя на привитых волокнах целлюлозы-g-CDNMA ($T - 25^{\circ}\text{C}$; $C_c - 0,025\%$). pH: 3(1), 6(2), 11(3).

Максимальная адсорбционная емкость адсорбента (q_{\max}) численно равна отношению K_L/a_L .

Основные свойства изотермы Ленгмюра можно выразить с помощью безразмерной константы, называемой фактором разделения R_L , который также является равновесным параметром и определяется с помощью уравнения [15]

$$R_L = 1/(1+a_L C_0), \quad (5)$$

где C_0 – начальная концентрация адсорбата. Значение R_L указывает, что форма изотерм может быть либо неблагоприятной ($R_L > 1$), линейной ($R_L = 1$), благоприятной ($0 < R_L < 1$) либо необратимой ($R_L = 0$) [16].

Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для случая адсорбции активных красителей на целлюлозе представлены в табл. 1 и 2.

Линеаризованные формы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха оказались линейными во всем исследованном диапазоне концентраций. Однако анализ результатов нелинейной регрессии свидетельствует, что модель Фрейндлиха ($R > 0,97$) обеспечивает более эффективную корреляцию, чем модель Ленгмюра (см. табл. 1).

Таблица 1. Параметры изотермы Ленгмюра для адсорбции активного красителя на привитых волокнах целлюлозы-g-CDNMA

pH	3	6	11
K_L	3,813	7,204	1,684
a_L/K_L	0,0246	0,0268	0,0610
Емкость монослоя q_{max}	40,650	37,313	16,393
Коэффициент корреляции R	0,9470	0,7705	0,9671
Среднеквадратичное отклонение SD	0,0176	0,0382	0,0743
Фактор разделения R_L	0,977	0,954	0,975
Энергия адсорбции ΔG_{ads} , кДж	-3,32	-4,89	-1,29

Таблица 2. Параметры изотермы Фрейндлиха для адсорбции активного красителя на привитых волокнах целлюлозы-g-CDNMA

pH	K_F	$1/n_F$	n_F	R	SD
3	3,289	0,9155	1,092	0,9970	0,1079
6	5,771	0,9004	1,111	0,9754	0,3194
11	1,422	0,8060	1,241	0,9945	0,1384

В водном растворе анионные активные красители имеют отрицательный результирующий заряд вследствие присутствия сульфатных групп (SO_3^-); заметное уменьшение адсорбционной емкости наблюдается для этих красителей в условиях сильнощелочной среды (т.е. снижение адсорбции более чем на 40 % при pH 11). Это подтверждается снижением значения константы K_L , что свидетельствует о менее благоприятной адсорбции при возрастании pH. Такое снижение может быть обусловлено электростатическим отталкиванием между отрицательно заряженной целлюлозой и депротонированными молекулами красителя. Подобное поведение адсорбции красителей при изменении pH описано в [17, 18].

Значение R_L лежит в диапазоне от 0 до 1, что указывает на эффективность адсорбции красителя. Значения величины $1/n_F$ близкие к

единице, свидетельствуют о благоприятной адсорбции на волокнистой поверхности по сравнению с однородной поверхностью.

Адсорбция метилоранжа. На рис. 6, 7 показаны изотермы адсорбции метилоранжа соответственно на необработанной и привитой целлюлозе. По сравнению с активным красителем адсорбция метилоранжа сокращается на 30 % для необработанной целлюлозы и на 60 % – для привитой. Метилоранж является анионным красителем, его поведение совпадает с таковым активного красителя. Однако адсорбционная емкость метилоранжа находится на более низком уровне, что обусловлено типом его структуры; при $pH > 3$ адсорбционная способность резко снижается (более чем на 30 % при $pH 11$). Это также подтверждается снижением значения K_L .

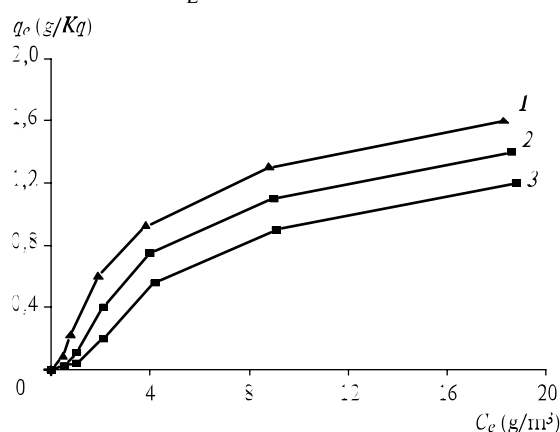


Рис. 6. Равновесная адсорбция метилоранжа на необработанных волокнах целлюлозы ($T - 25^{\circ}C$; $C_0 - 0,025 \%$). pH : 3(1), 6(2), 11(3).

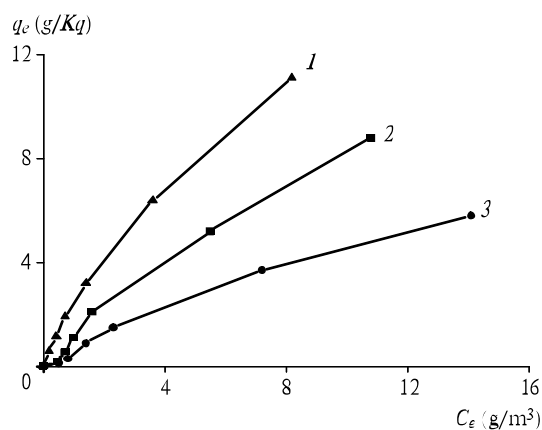


Рис. 7. Равновесная адсорбция метилоранжа на привитых волокнах целлюлозы-g-CDNMA ($T - 25^{\circ}C$; $C_0 - 0,025 \%$). pH : 3(1), 6(2), 11(3).

Адсорбция метиленового голубого. Краситель метиленовый голубой демонстрирует адсорбционную способность, подобную для активного красителя (рис. 8, 9). Адсорбция метилоранжа протекает менее заметно, чем метиленового голубого. Это объясняется иным типом красителя, т.е. иной его структурой. Структура катионного красителя метиленового голубого имеет положительный заряд и не является дипольной, что улучшает взаимодействие с внутренней полостью циклодекстрина. Кроме того, минимальная молекулярная масса этого красителя, вероятно, подтверждает селективность циклодекстрина по отношению к гостевым молекулам.

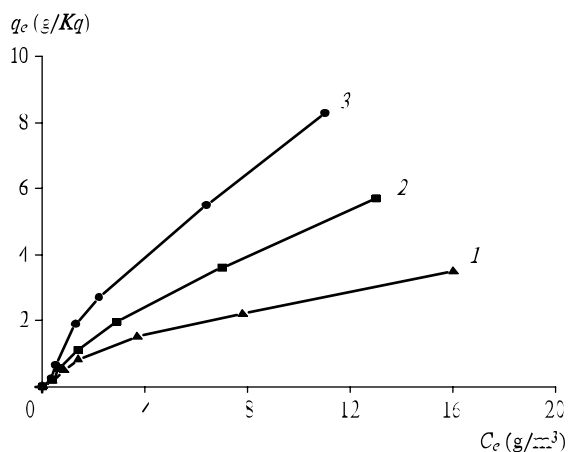


Рис. 8. Равновесная адсорбция метиленового голубого на необработанных волокнах целлюлозы ($T = 25^\circ\text{C}$; $C_i = 0,025\%$). pH: 3(1), 6(2), 11(3).

Изменение свободной энергии (ΔG) адсорбции при 25°C было рассчитано по уравнению [3, 19, 20]

$$\Delta G = -RT \ln K_L, \quad (6)$$

где T – температура (°К); R – газовая постоянная (8,314 Дж/молК). Отрицательное значение изменения свободной энергии указывает на спонтанный характер сорбции и подтверждает сродство сорбента к органическим красителям.

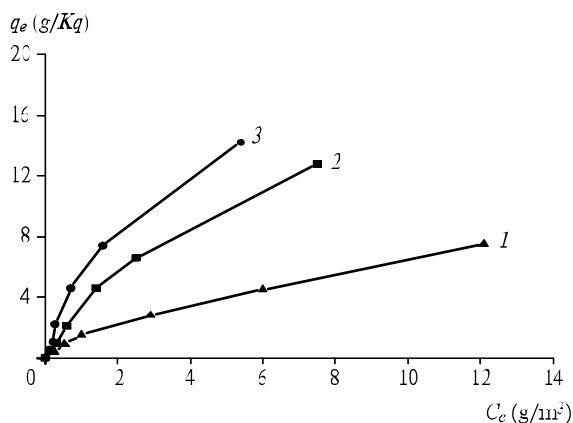


Рис. 9. Равновесная адсорбция метиленового голубого на привитых волокнах целлюлозы-g-CDNMA ($T = 25^\circ\text{C}$; $C_c = 0,025\%$). pH: 3(1), 6(2), 11(3).

Выводы. Целлюлозные волокна, обработанные с целью повышения их адсорбционной способности, могут быть эффективно использованы для адсорбции красителей из воды. При этом они должны подвергаться регенерации после одного цикла применения. Отрицательное значение изменения свободной энергии указывает на спонтанный характер сорбции и подтверждает сродство основы (сорбента) к органическим красителям.

Необработанная целлюлоза проявляет пониженную сорбционную способность. В этом случае адсорбция основывается только на присутствии физической адсорбции в полимерной сетке и образовании водородных связей между гидроксильными группами полимера и молекулами красителя. Для целлюлозы-g-CDNMA наблюдается заметное увеличение сорбционной способности. Это свидетельствует, что молекулы циклодекстрина существенно улучшают механизм адсорбции для образования инклюдированных комплексов (комплексов включения).

Включение молекул красителя в полость циклодекстрина обусловлено несколькими взаимодействиями: гидрофобными эффектами, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, образованием водородных связей между молекулой-хозяином и гидроксильными группами внутри полости, влиянием растворителя и стерическими (пространственными) эффектами.

Резюме. Досліджено утворення комплексу акрилоамидометилированого β -циклодекстрина з подальшим його щепленням на целюлозному полімері. Проведення щеплення ініціюється іонами Ce (IV) і підтверджується за допомогою інфрачервоного аналізу FTIR (інфрачервоної спектроскопії на основі Фур'є-перетворення) та аналізу SEM (скануючої електронної мікроскопії). Експерименти по вивченню рівноважної адсорбції активних, кислотних і катіонних барвників проводили у водних розчинах впродовж 24 ч при рН 3; 6 і 11. Отримані результати вказують на утворення постійного хімічного зв'язку між β -циклодекстрином і полімерними матеріалами. Крім того, виявлено, що прищеплені графт-функції підвищують здатність утримування рідин целюлозою. Результати адсорбції барвників у водному середовищі свідчать, що модифікований полімер зв'язує органічні барвники і, отже, його можна використати для очищення промислових рідких відходів. Відмінності в адсорбційній здатності можуть бути обумовлені впливом структури барвника.

Dj. Ghemati, Dj. Aliouche

STUDY OF THE SORPTION OF SYNTHETIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTION ONTO CELLULOSIC MODIFIED POLYMER

Summary

The aim of this work is synthesis of new adsorbent materials for synthetic dyes removal from wastewater. Therefore, we report a study on the formation of the complex acrylamidomethylated- β -cyclodextrin, then on the grafting on cellulosic polymer. The infrared analysis (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were carried out to evaluate properties of structure and surface of grafted polymers. The experiments of balance adsorption of reactive dye, methyl orange, methylene blue were made in aqueous solutions for 24 h at pH 3; 6, and 11. Our results indicate formation of a permanent chemical bond between β -cyclodextrin and polymer materials. In addition, absorption tests showed that the grafted functions clearly improve retention of liquids by cellulose. The results of dye adsorption in aqueous medium show the ability of modified polymer to fix organic dyes, and to be used in the industrial liquid waste processing. The negative value change of free energy indicated the spontaneous nature of adsorption and easy regeneration of polymeric material.

Список использованной литературы

- [1] *Fir M., Vince J., Surca V.A., Vilcnik A., Jovanovski V., Mali G. et al. // Acta Chim. Slovenica, 2007, 54, P. 144–148.*
- [2] *Holme I. //Color. Technol., 2007, 123, P. 59–73.*
- [3] *Crini G. //Dyes and Pigments, 2008, 77, P. 415–426.*
- [4] *Orfao J., Silva A., Pereira J., Barata S., Fonseca I., Faria P. et al. // J. Colloid. Interface. Sci., 2006, 296, P. 480–489.*
- [5] *Andres Y., Texier A.C., Cloirec P.L. // Environ. Technol., 2003, 24, P. 1367–1375.*
- [6] *Crini G. // Biores. Technol., 2006, 97, P. 1061–1085.*
- [7] *Martin Del Valle E.M. //Process Biochem., 2004, 39, P. 1033–1046.*
- [8] *George B., Govindaraj M., Ujje H., Freeman H., Hudson S. Integration of Fabric Formation and Coloration Processes, National Textile Center Research Briefs, Chemistry Competency, USA (2004).*
- [9] *Zhang J-T., Huang S-W., Xizhuo R. //Macromol. Chem. Phys., 2004, 205, P. 107–113.*
- [10] *Giles C., Smith D. // J. Colloid. Interface. Sci., 1974, 47, P.755–765.*
- [11] *Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., Khraisheh M.A., Ahmad M.N., Allen S.J. // Separ. Sci. Technol., 2004, 39, P. 97–111.*
- [12] *Wang S., Boyjoo Y., Choueib A., Zhu H. //Water Res., 2005, 39, P. 129–138.*
- [13] *Faria P., Orfao J., Pereira M. //Ibid., 2004, 38, P. 2043–2052.*
- [14] *Denizli A., Cihangir N., Tizmen N., Alsancak G. // Biores. Technol., 2005, 96, P. 59–62.*
- [15] *Guo Y., Zhao J., Zhang H., Yang S., Qi J., Wang, Z. //Dyes and Pigments, 2005, 66, P. 123–128.*
- [16] *Ching-Yuan C., Tsai W.T. //J. Chem. Technol. Biotechnol., 1994, 61, P. 145–151.*
- [17] *Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S. //J. Colloid. Interface. Sci., 2004, 270, P. 255–261.*
- [18] *Namasivayam C., Kavitha D. //Dyes and Pigments, 2002, 54, P. 47–58.*
- [19] *Gupta V., Suhas V., Mohan D. // J. Colloid. Interface. Sci., 2003, 265, P. 257–264.*
- [20] *Gimenez-Martin E., Lopez-Andrade M., Ontiveros-Ortega A., Espinosa-Jimenez M. //Cellulose, 2009, 16, P. 467–479.*

Поступила в редакцию 23.05.2012 г.