

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи

Asmaa

Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед

**НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И
ГАЛЛУАЗИТНЫХ НАНОТРУБЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
СОРБЦИИ ИОНОВ Cu (II) И Zn (II)**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидат химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре технологии органического синтеза Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Научный руководитель: **Ковалева Елена Германовна**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Джардималиева Гульжиан Искаковна**,
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка), заведующий лабораторией металлополимеров
Первова Инна Геннадьевна,
доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет» (г. Екатеринбург), директор химико-технологического института
Семищев Владимир Сергеевич,
кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», физико-технологический институт (г. Екатеринбург), доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии.

Защита состоится 13 апреля 2023 года в 12:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4453>

Автореферат разослан « » марта 2023

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда
Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Адсорбция обычно считается экономически эффективным методом очистки от широкого спектра загрязнителей, обладающим простотой в использовании и незначительным количеством токсичных побочных продуктов. Эффективная адсорбция загрязнителей воды приводит к ее очищению, что особенно важно для сохранения ее минерального состава. Кроме того, следует отметить, что все большее значение приобретает регенерация адсорбентов для их повторного использования, что еще больше снижает затраты на сорбционный процесс. Большое количество исследований было посвящено изучению адсорбционных материалов, таких как минералы железа, биосорбенты, глинистые минералы, хитозан, нанотрубчатый галлуазит (HNT) и т. д.

Нанотрубчатый галлуазит (HNT) является природным неорганическим адсорбентом, обладающим особой структурой, реакционной способностью, а также рядом таких уникальных особенностей, как морфология, химический состав, расположение функциональных групп, благодаря чему достигается лучшая адсорбция загрязняющих веществ. HNT представляет собой природный глинистый минерал с нанометровым размером частиц, имеющий трубчатую структуру, и входит в группу глинистых минералов каолина. Его структурную формулу можно записать как $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$. Каждый слой галлуазита состоит из тетраэдрических (Si–O) и октаэдрических (Al–OH) слоев и одного октаэдрического слоя оксида алюминия, идентичного таковому в каолините. По сравнению с каолинитом HNT имеет, в целом, более высокое, но непостоянное содержание воды в межслоевых пространствах. Благодаря меньшему размеру частиц и большей площади поверхности глинистые минералы продемонстрировали хорошие адсорбционные характеристики, о чем свидетельствуют обзорные статьи, посвященные исследованию различных глинистых материалов. Использование HNT для решения экологических проблем привлекло внимание только в последнее десятилетие. Как правильно отметили Юань и др., прежнее отсутствие интереса к HNT, вероятно, было вызвано его химическим сходством с каолинитом, который считается более плохим адсорбентом, чем другие глинистые минералы, обладающие высокой емкостью катионного обмена, такие как монтмориллонит. Появление новой информации о структуре и реакционной способности HNT постепенно выявило его уникальные свойства для достижения лучшей адсорбции загрязняющих веществ. Например, HNT характеризуется пористой структурой и значительно большей удельной поверхностью по сравнению с непористым микронным каолинитом. Кроме того, сорбционная способность в основном определяется минеральной структурой и свойствами, которые можно легко изменять в HNT путем модификации внутренней или внешней поверхности. Таким образом, модифицированные адсорбенты на основе HNT могут иметь широкую область применений, включая различные технологические решения. С другой стороны, хитозан является биосорбентом с ожидаемо высоким сродством к ионам металлов благодаря большому количеству амино- и гидроксильных функциональных групп. Хитозан обычно менее кристаллический, чем хитин, что, по-видимому, делает его более удобным для реагентов и, следовательно, более растворимым. Большинство водных кислот растворяют хитозан. Протонирование аминогрупп кислотами вдоль цепи хитозана создает множество катионных центров, что делает его более растворимым за счет увеличения полярности. Это уникальное свойство расширяет возможности применения хитозана, включая его способность поглощать различные загрязняющие вещества. Модификация хитозана с помощью различных физических и химических методов привлекла внимание как перспективный способ

извлечения органических (красителей и фармацевтических препаратов) и неорганических (ионов металлов) загрязнителей из водной среды. Наличие в его молекулярной структуре групп $-NH_2$ и $-OH$ вносит основной вклад в возможное адсорбционное взаимодействие между молекулами хитозана и адсорбата. Хитозан находит широкое применение в качестве адсорбента, в том числе и для очистки объектов окружающей среды, благодаря его стоимости, более простому процессу полимеризации и функционализации, а также хорошей устойчивости.

Степень разработанности темы исследования. Хитозан используется в качестве адсорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из-за наличия большого количества реакционноспособных гидроксильных ($-OH$) и амино- ($-NH_2$) групп. Тем не менее, хитозан имеет некоторые недостатки, например, низкую устойчивость к воздействию кислот, изменению температуры и механическим воздействиям которые ограничивают его применение. Таким образом, некоторые исследователи использовали физическую и/или химическую модификацию для дальнейшего улучшения его адсорбционных свойств по отношению к ионам металлов. Несмотря на то, что хитозан был модифицирован несколькими методами для лучшего извлечения ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$, в соответствии с литературными данными, структурный поиск по базам данных SciFinder показал, что аминокарбоксиметилхитозан и его применение для сорбции ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ практически не изучено и до недавнего времени не упоминалось. С другой стороны, HNT характеризуется пористой структурой и гораздо большей площадью поверхности по сравнению с непористым каолинитом микронного размера. Кроме того, сродство к ионам в основном определяется структурой минерала и свойствами, которые можно легко изменять в галлуазите посредством модификации внутренней или внешней поверхности. Например, кальцинированный и нанотрубчатый дегидратированный галлуазит, модифицированные диэтаноломином $(CH_2CH_2OH)_2NH$ (DEA) или триэтаноломином $(CH_2CH_2OH)_3N$ (TEA), были использованы для сорбции ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$, как указано в литературе. Однако структурный поиск, проведенный в базах данных SciFinder, показал, что функционализация полиэтиленимином хлоридного производного HNT и его применение для сорбции ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ практически не изучены и до недавнего времени не упоминались в литературе.

Цели и задачи исследования. Целью данной работы является исследование и сравнение активности впервые синтезированных аминокарбоксиметилхитозана и нанотрубчатого галлуазита, модифицированного полиэтиленимином, в качестве адсорбентов для извлечения ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$, а также определение кинетических и термодинамических моделей, описывающих процессы адсорбции на этих материалах.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Изучение процессов аминокарбоксиметилирования хитозана для использования в качестве вторичного биоматериала для адсорбции ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$.
2. Изучение влияния полярности растворителя, мольного соотношения HNT:силан, времени, температуры и присутствия катализатора на модифицирование поверхности галлуазитных нанотрубок с использованием (3-замещенных пропилтриметокси)силановых производных для повышения степени их привития к поверхности нанотрубчатого галлуазита (HNT).
3. Синтез HNT, модифицированного полиэтиленимином, и изучение сорбционной способности по отношению к ионам металлов $Cu(II)$ и $Zn(II)$.
4. Установление зависимости сорбционной емкости полученных материалов от pH, концентрации ионов металлов, времени контакта фаз и температуры.

5. Определение кинетических и термодинамических моделей процесса адсорбции.
6. Изучение возможности применения синтезированных адсорбентов в многократных циклах сорбции-десорбции.

Научная новизна

1. Впервые изучена сорбционная способность аминокарбоксиметилпроизводного хитозана по отношению к ионам Cu (II) и Zn (II).
2. Впервые изучена сорбционная способность HNT, модифицированного полиэтиленимином, по отношению к ионам Cu (II) и Zn (II).
3. Впервые изучено влияние полярности растворителя, мольного отношения HNT:силан, времени, температуры и присутствия катализатора на степени функционализации поверхности HNT.
4. Впервые исследованы термическая устойчивость, кристаллографическая структура и поверхностный заряд модифицированного аминокарбоксиметилхитозана и модифицированного полиэтиленимином HNT.
5. Впервые определены оптимальные условия (рН, концентрация ионов металлов, время контакта фаз и температура) адсорбции ионов металлов Cu (II) и Zn (II) с использованием модифицированных аминокарбоксиметилхитозана и HNT с привитым полиэтиленимином.
6. Впервые предложены кинетические и термодинамические модели, которые согласуются с данными по адсорбции ионов Cu (II) и Zn (II) модифицированным аминокарбоксиметилхитозана (CTS-CAA) и галлазитных нанотрубок с привитым полиэтиленимином (HN-PEI).

Теоретическая и практическая значимость работы. Модификация хитозана путем формирования на его поверхности реакционноспособных групп –COOH имеет большое значение, так как повышает его адсорбционные свойства по отношению к ионам металлов. Основываясь на принципе жёстких и мягких кислот и оснований, мягкие кислоты реагируют быстрее и образуют более прочные связи с мягкими основаниями, тогда как жесткие кислоты реагируют быстрее и образуют более прочные связи с жесткими основаниями. Ожидается, что эти функциональные группы будут иметь сильное электростатическое взаимодействие с ионами Cu (II) и Zn (II). Различные способы привития силанов к поверхности HNT с его последующей модификацией для создания нового адсорбента с многочисленными реакционноспособными центрами позволят контролировать и регулировать адсорбционные свойства HNT по отношению к конкретному загрязняющему веществу (либо полярному/неполярному, либо положительно/отрицательно заряженному). Особое значение имеют материалы с ковалентно закрепленными органическими молекулами, обладающие высокой устойчивостью в водных растворах, что делает их перспективными адсорбентами для очистки воды. В данной работе обсуждается возможность использования аминокарбоксиметилхитозана и HNT, модифицированных производными полиэтиленимина, для адсорбции ионов Cu (II) и Zn (II) из их водных растворов.

Положения, выносимые на защиту

1. Анализ данных, полученных при исследовании зависимости степени функционализации поверхности HNT с использованием (3-замещенных пропилтриметокси)силанов от различных факторов – полярности растворителя, мольного соотношения HNT:силан, времени, температуры и присутствия катализатора.
2. Физико-химические свойства модифицированного аминокарбоксиметилхитозана (CTS-CAA) и модифицированного полиэтиленимином нанотрубчатого глинистого материала галлазита (HN-PEI) на основе данных методов дифференциальной сканирующей

калориметрии, рентгеновской дифрактометрии, ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

3. Оценка pH_{PZC} для адсорбентов CTS-CAA и HN-PEI для определения поверхностного заряда в исследованном диапазоне pH.

4. Механизм адсорбции ионов Cu (II) и Zn (II) с использованием синтезированных адсорбентов CTS-CAA и HN-PEI.

5. Результаты моделирования сорбционных данных по различным кинетическим моделям и выбор оптимальной модели.

6. Характеристики многократного использования адсорбентов CTS-CAA и HN-PEI в циклах адсорбции/десорбции.

Степень достоверности и апробация результатов. обеспечивается использованием современных методов исследования и хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных. Все синтезированные материалы были охарактеризованы комплексом современных методов анализа, а физико-химические характеристики измерены на современном оборудовании, таком как элементный анализатор Perkin Elmer PE 2400, портативный ИК-Фурье спектрометр ALPHA II, сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO LS 10, рентгеновский дифрактометр Panalytical X'PERT PRO MRD, снабженный антикатодом из Cu K α . Изотермы адсорбции/десорбции азота были измерены при температуре 77 K с использованием Micrometrics Gemini VII 2390. Термогравиметрия в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (TGA-DSC) была проведена на термоанализаторе NETZSCH STA449F3 на воздухе при скорости нагрева 10 K/мин. Удельную поверхность исходного HNT и модифицированного (HN-PEI) сорбента оценивали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера на основе данных адсорбции/десорбции при парциальном давлении (P/P_0), изменяющемся в пределах от 0,01 до 0,99, а распределение пор по размерам было выполнено на основе метода Барретта–Джойнера–Халенда. Спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре SHIMADZU: UV-2600 240V IVDD.

Методология и методы научных исследований. При выполнении диссертационной работы использовались методы классической физической химии. Для характеристики и установления структуры модифицированных хитозана и HNT был применен комплекс физических и физико-химических методов, включая инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FT-IR), элементный анализ, сканирующую электронную микроскопию (SEM), дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC), рентгеноструктурный анализ (XRD) и изотермы адсорбции/десорбции азота.

Личный вклад автора. Автором собраны, систематизированы и проанализированы литературные данные по методам модификации и исследованию свойств адсорбентов на основе HNT и хитозана. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, обсуждении, обобщении полученных результатов, формулировке выводов и написании научных работ.

Апробация научных результатов. Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях, таких как "XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием" Проблемы теоретической и экспериментальной химии, посвященная 150-летию Периодической таблицы химических элементов (Екатеринбург, 23–26 апреля 2019 г.), VI Международная молодежная научная конференция "Физика, Технологии. Innovation ФТИ–2019", посвященная 70-летию образования физико-технического института УрФУ, 20–24 мая 2019 г., East -West

Scientific Conference, Palermo, Italy (November 13–15, 2019, г.), Международная научная конференция «Актуальные проблемы органической химии и биотехнологии» (18–21 ноября 2020 г., УрФУ, Екатеринбург), VIII Международная конференция молодых ученых «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ–2021» (17–21 мая 2021 г.), V Международная конференция «Современные синтетические методологии создания лекарственных средств и функциональных материалов» (МОСМ 2021) (8–12 ноября 2021 г., УрФУ, Екатеринбург) (17–21 мая 2021 г.), XXXII Российская молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 110-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер (19–22 апреля 2022 г.).

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 9 статей в рецензируемых научных журналах, цитируемых в базах данных WoS и Scopus, а также 7 тезисов в материалах и трудах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена в объеме 155 страниц печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и приложений. Данная работа содержит 293 ссылки на литературные источники, 64 рисунка, 27 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение раскрывает актуальность и практическую значимость работы. Во введении сформулированы цель и задачи исследования. В главе 1 представлен аналитический обзор литературных данных о методах модификации ННТ и хитозана и создании эффективных адсорбентов на их основе. Глава 2 включает в себя экспериментальную часть, в которой основное внимание уделяется объектам исследований, оборудованию, материалам, методам и способам функционализации поверхности, идентификации, исследованию свойств и применению полученных материалов. Глава 3 посвящена изучению различных факторов, влияющих на модифицирование поверхности ННТ различными 3-замещенными пропилтриметоксисиланами. В главе 4 представлены результаты исследования адсорбционного извлечения ионов Cu (II) и Zn (II) двумя модифицированными материалами, для описания сорбционного взаимодействия использованы различные кинетические и термодинамические модели.

ГЛАВА 2

2.1 Функционализация поверхности ННТ 3-замещенными пропилтриметоксисиланами

Навеску ННТ массой 1,3 г смешивали с 40 мл различных растворителей в течение 10 минут, затем добавляли различное количество 3-замещенного пропилтриметоксисилана (таблицы 2.1–2.3). Смесь диспергировали ультразвуком в течение 60 минут, затем кипятили в течение различных промежутков времени при постоянном перемешивании и температуре, соответствующей температуре кипения используемого растворителя. Модифицированный ННТ отделяли от реакционной смеси центрифугированием и трижды тщательно промывали 30 мл используемого при функционализации растворителя для удаления непрореагировавших органосиланов. Отделенный продукт сушили при температуре 60 °С в течение 12 ч.

2.2 Синтез ННТ модифицированного полиэтиленимином (HN–PEI)

Модифицирование поверхности осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили функционализацию поверхности ННТ (3-хлорпропил)триметоксисиланом. В сухой плоскодонной колбе смешивали ННТ, (3-хлорпропил)триметоксисилан и деминерализованную воду в мольном соотношении (ННТ:СРТМС:H₂O), равном (1:1:3). Затем по каплям добавляли 20 мл толуола, смесь выдерживали при комнатной температуре

в течение 20 мин. После этого к реакционной смеси добавляли 0,5 мл Et₃N, 0,5 мл NH₄OH и кипятили с обратным холодильником при температуре 100 °С в течение 4 ч при постоянном перемешивании.

Таблица 2.1 – Условия функционализации поверхности HNT (3-меркаптопропил)триметоксисиланом (MPTMS) и рассчитанные значения степени функционализации.

Образец	HNT:MPTMS:H ₂ O:катализатор (мольное соотношение)	Растворитель	Концентрация дисперсного галлуазита (г/мл)	Время кипячения (ч)	Степень функционализации (%)
HNT – A1	1:1,33:0:0	Толуол	0,0325	4	51,63
HNT – B2	1:1,33:0:0	ТГФ	0,0325	4	8,79
HNT – C3	1:1,33:3:0	Толуол	0,0325	4	39,78
HNT – D4	1:2,64:0:0	Этанол	0,0325	4	8,07
HNT – E5	1:1,33:0:0	Ацетонитрил	0,0325	4	8,60
HNT – F6	1:1,33:0:0	Ацетонитрил	0,1300	4	18,13
HNT – G7	1:1,33:0:0	Толуол	0,0325	48	28,12
HNT – H8	1:2:0:0	Толуол	0,0325	48	25,13
HNT – I9	1:1,33:0:0	Толуол	0,1300	4	30,44
HNT – J10	1:1,33:0:0	Толуол	0,0173	4	34,88
HNT – K11	4,64:6,034:0:0	н-Гексан	0,0325	4	32,19
HNT – L12	1:1,3:0:0	1,4-Диоксан	0,0325	4	32,37
HNT – M13	1:1:8,26:0	Толуол	0,0650	4	33,49
HNT – N14	1:1:0:0,308 (C ₂ H ₅) ₃ N	Толуол	0,0650	4	53,53
HNT – O15	1:1:0:1,027 Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Толуол	0,0650	4	30,39
HNT – P16	1:1:0:5,59 NH ₄ OH	Толуол	0,065	4	99,8

Таблица 2.2 – Условия функционализации поверхности HNT (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом (GOPTMS) и рассчитанные значения степени функционализации.

Образец	HNT:GOPTMS:H ₂ O (мольное соотношение)	Растворитель	Концентрация дисперсного галлуазита (г/мл)	Катализатор	HNT:катализатор (мольное соотношение)	Время кипячения (ч)	Степень функционализации (%)
HNT – R1	1:1,42:0	Толуол	0,0325	–	–	4	45,60
HNT – R2	1:1,42:0	ТГФ	0,0325	–	–	4	43,47
HNT- R3	1:1,42:3,15	Толуол	0,0325	–	–	4	50,53
HNT – R4	1:1,42:0	Этанол	0,0325	–	–	4	23,16
HNT – R5	1:1,42:0	Толуол	0,13	–	–	4	37,32
HNT – R6	1:1,42:0	Толуол	0,0325	–	–	35	48,80
HNT – R7	1:2,85:0	Толуол	0,0325	–	–	4	21,48
HNT – R8	1:4,27:0	Толуол	0,0325	–	–	4	18,91
HNT – R9	1:1,42:0	Гексан	0,0325	–	–	4	93,36
HNT – R10	1:1,42:0	1,4-Диоксан	0,0325	–	–	4	21,01
HNT – R11	1:1,42:0	Толуол	0,0163	–	–	2	24,76
HNT – R12	1:1,42:0	Толуол	0,0325	Et ₃ N	1:0,308	2	26,52
HNT – R13	1:1,42:0	Ацетонитрил	0,0325	–	–	4	21,01
HNT – R15	1:1,06:8,5	Толуол	0,0325	–	–	4	37,25
HNT – R17	1:1,42:0	Гексан	0,065	–	–	4	88,59
HNT – R18	1:1,42:0	Гексан	0,13	–	–	4	51,10
HNT – R19	1:1,42:0	Гексан	0,0163	–	–	4	70,53
HNT – R20	1:1,06:8,5	Гексан	0,0325	–	–	4	95,67
HNT – R21	1:2,15:0	Гексан	0,065	–	–	4	19,88
HNT – R22	1:2,85:0	Гексан	0,065	–	–	4	18,47
HNT – R23	1:1,42:0	Гексан	0,065	NH ₄ OH	1:5,59	4	98,43
HNT – R24	1:1,42:0	Гексан	0,065	NH ₄ OH	1:11,18	4	97,01
HNT – R25	1,43:1:0	Гексан	0,13	–	–	4	33,59

*(-) без катализатора

Таблица 2.3 – Условия функционализации поверхности HNT (3-хлорпропил)триметоксисиланом (CPTMS) и рассчитанные значения степени функционализации.

Образец	HNT:CPTMS:H ₂ O (мольное соотношение)	Раствори- тель	Концентрация дисперсного галлузита) (г/мл)	Катали- затор	HNT:катализатор (мольное соотношение)	Время кипяче- ния (ч)	Степень функцио- нализации (%)
HNT – Q1	1:1:0	Толуол	0,0325	-	-	4	24,29
HNT – Q2	1:1,33:0	ТГФ	0,0325	-	-	4	11,00
HNT – Q3	1:1:3	Толуол	0,0325	-	-	4	36,50
HNT – Q4	1:1:0	Этанол	0,0325	-	-	4	10,75
HNT – Q5	1:1,33:0	Толуол	0,13	-	-	4	12,84
HNT – Q6	1:1:0	Толуол	0,0325	-	-	35	22,50
HNT – Q7	1:1:0	Толуол	0,0325	-	-	48	21,16
HNT – Q8	1:2:0	Толуол	0,0325	-	-	4	17,13
HNT – Q9	1:2:0	Толуол	0,038	-	-	48	21,19
HNT – Q10	1:1:3	Толуол	0,0325	Et ₃ N	1:0,6163	7	48,26
HNT – Q11	1:1:3	Толуол	0,0325	Мочевина	1:0,6635	4	27,77
HNT – Q12	1:1,33:0	н-гексан	0,0325	Et ₃ N	1:0,6163	4	33,83
HNT – Q13	1:1,33:0	1,4-диоксан	0,0325	Et ₃ N	1:0,6163	4	24,34
HNT – Q14	1:1,33:0	н-гексан	0,0325	-	-	4	15,32
HNT – Q15	1:1,33:0	1,4-диоксан	0,0325	-	-	4	14,30
HNT – Q16	1:1:3	Толуол	0,0325	Et ₃ N	1:0,6163	4	54,19
HNT – Q17	1:1:3	Толуол	0,0163	Et ₃ N	1:0,6163	4	50,95
HNT – Q18	1:1:3	Толуол	0,0325	Et ₃ N + NH ₄ OH	1: (0,6163 Et ₃ N + 5,59 NH ₄ OH)	4	81,35
HNT – Q19	1:1:0	Толуол	0,0325	(EtO) ₄ Ti	1:1,027	4	35,49
HNT – Q20	1:1:3	Толуол	0,0325	Et ₃ N + NH ₄ OH	1: (0,6163 Et ₃ N + 1,542 NH ₄ OH)	4	50,67

*(-) без катализатора

Полученный продукт фильтровали и промывали толуолом, а затем ацетоном, после чего высушивали в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 6 ч. Данный материал получил наименование HN–CPTM. Второй этап представлял собой дальнейшую модификацию HN–CPTM разветвленным полиэтиленимином. HN–PEI получали путем взаимодействия HN–CPTM с разветвленным полиэтиленимином при мольном соотношении [(HN–CPTM): PEI], равном (1: 1) в присутствии 20 мл этанола и кипячении в течение 12 ч при температуре 80 °С. Полученный материал фильтровали и промывали горячей деминерализованной водой, затем ацетоном, после чего высушивали в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 6 ч. Данный материал получил наименование HN–PEI.

2.3 Синтез аминокарбоксиметилхитозана CTS–CAA

Модификацию хитозана проводили в четыре последовательных этапа.

1. *Сшивание хитозана глутаровым альдегидом.* Навеску хитозана массой 4 г растворяли в 200 мл 5 М раствора уксусной кислоты. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки до получения гомогенного раствора. Затем добавляли 2 мл раствора 50%-го глутарового альдегида. Смесь выдерживали при слабом нагревании (40 °С) в течение 2 ч. Полученный материал фильтровали, промывали этанолом и высушивали. Полученный материал получил наименование CTS–GL.

2. *Реакция CTS–GL с эпихлоргидрином.* Смешивали 15 мл эпихлоргидрина с 200 мл смеси ацетон : вода с объемным соотношением (1:1). Затем добавляли 4 г CTS–GL, который предварительно смешивали с 150 мл изопропанола в течение 30 мин при перемешивании. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч при 65 °С.

Полученный материал фильтровали, промывали этанолом и сушили для использования на третьей стадии. Этот материал был назван CTS–EC.

3. *Реакция CTS–EC с диэтилентриамином.* 4 г CTS–EC смешивали с 200 мл смеси этанола и воды с объемным соотношением (1:1) при перемешивании при температуре 25 °С. Затем в реакционную среду вводили 10 мл диэтилентриамин и выдерживали при температуре 65 °С в течение 12 ч при постоянном перемешивании. Полученный материал отделяли фильтрованием, промывали этанолом и сушили для использования на четвертом этапе. Полученный материал был назван CTS–DET.

4. *Реакция CTS–DET с монохлоруксусной кислотой.* На данном этапе 4 г CTS–DET смешивали с 55 мл растворителя (44 мл изопропилового спирта и 11 мл воды). Затем к смеси медленно добавляли 6 г монохлоруксусной кислоты и далее проводили реакцию на водяной бане при перемешивании при температуре 60 °С в течение 5 ч. Реакцию прерывали добавлением 150 мл 60 %-го этанола. Полученный продукт отделяли фильтрованием, промывали этанолом и высушивали для использования в сорбционном эксперименте. Продукт получил наименование CTS–CAA.

2.4 Идентификация модифицированных образцов HNT и хитозана

Модифицированные образцы HNT и хитозана были охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК–Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа и анализа методом БЭТ. pH_{PZC} определяли с использованием метода сдвига pH для HN–PEI и CTS–CAA.

2.5 Исследование процессов сорбции и десорбции модифицированных образцов HNT и хитозана

Адсорбционную способность HN–PEI и CTS–CAA изучали в статических условиях при 25 °С. Для этого в коническую колбу помещали навеску HN–PEI или CTS–CAA и 0,05 л водного раствора $Cu(NO_3)_2$ или $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией (C_i) 1,573 ммоль/л и 1,529 ммоль/л ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ соответственно. Значения pH сорбционных растворов варьировали в диапазоне от 2 до 6. После достижения равновесия концентрацию (C_f , ммоль/л) ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ измеряли спектрофотометрически с использованием органических реагентов купризона и пиридилазонафтола (PAN) для ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ соответственно. Сорбционную емкость адсорбентов HN–PEI и CTS–CAA (ммоль·г⁻¹) рассчитывали по уравнению:

$$Q_{max} = (C_i - C_f) \cdot V/M, \quad (1)$$

где C_i , C_f – начальная и конечная концентрации иона металла в растворе, ммоль/л, соответственно; V – объем раствора, л; M – масса HN–PEI или CTS–CAA, г.

Десорбцию ионов металлов изучали после предварительного сорбционного извлечения ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ исследуемыми адсорбентами при оптимальных условиях (значение pH , концентрация, время контакта и температура). Затем проводили регенерацию HN–PEI и CTS–CAA такими элюентами как мочевины, ЭДТА, NH_4Cl , HCl , H_2SO_4 и HNO_3 .

ГЛАВА 3

Данная глава включает в себя обсуждение влияния различных параметров, влияющих на функционализацию поверхности HNT (3-замещенными пропил)триметоксисиланами на основании данных методов ИК–Фурье спектроскопии и элементного анализа. Также в данной главе представлена оценка эффективности функционализации HNT полиэтиленмином, а хитозана – диэтилентриамином и монохлоруксусной кислотой на основании анализа различных свойств модифицированных материалов.

3.1 Различные параметры, влияющие на функционализацию ННТ

3.1.1 Влияние полярности растворителя

В настоящей работе в качестве растворителя для функционализации использовали толуол, тетрагидрофуран, этанол, н-гексан, 1,4-диоксан и ацетонитрил.

Из таблицы 2.1 видно, что наибольшая степень функционализации (СФ) ННТ (3-меркаптопропил)триметоксисиланом (МРТМС) достигается при использовании толуола (образец ННТ – А1). Это указывает на то, что толуол является лучшим растворителем для модифицирования поверхности ННТ с помощью МРТМС. При использовании полярных растворителей, таких как тетрагидрофуран и этанол, были получены образцы с самой низкой степенью функционализации, что указывает на невозможность применения данных растворителей в процессах модификации поверхности. Это объясняется тем, что алкилсилоксаны более склонны вступать в конкурирующие реакции взаимодействия с гидроксильными группами растворителей путем образования водородных связей, чем с гидроксильными группами, находящимися на поверхности сорбента. Увеличение количества воды в реакционной смеси с 13,92 ммоль до 38,33 ммоль приводит к снижению СФ с 39,78% до 33,49% (таблица 2.1). Это подтверждает гипотезу о снижении СФ поверхности с увеличением полярности растворителя.

При использовании в качестве модифицирующего реагента (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом (ГОРТМС) наибольшая СФ, в соответствии с данными таблицы 2.2, достигалась для образца ННТ–R20. Это указывает на то, что н-гексан является наиболее подходящим растворителем при функционализации поверхности ННТ данным модифицирующим реагентом. Это подтверждает, что растворитель с низким значением диэлектрической проницаемости больше подходит для функционализации. Увеличение количества воды в реакционной смеси с 13,92 ммоль до 37,80 ммоль приводит к снижению СФ с 50,52% до 37,25%, как указано в таблице 2.2. Самая высокая СФ с использованием (3-хлорпропил)триметоксисилана (СРТМС) в качестве модифицирующего агента достигалась для образца ННТ–Q1, как видно из таблицы 2.3, что указывает на то, что толуол является лучшим растворителем для функционализации поверхности ННТ с помощью СРТМС.

3.1.2 Влияние количества моль органосилана

Данные элементного анализа, свидетельствуют о том, что с увеличением количества силана степень функционализации уменьшается, однако увеличение количества силана в реакционной среде должно интенсифицировать взаимодействие большего количества силанольных групп с поверхностными гидроксильными группами. Это наблюдение не имеет четкого объяснения. По данным элементного анализа, оптимальными мольными соотношениями для ННТ:МРТМС, ННТ:ГОРТМС и ННТ:СРТМС являются (1:1,33), (1:1,42) и (1:1), соответственно.

3.1.3 Влияние объема растворителя

На основании полученных данных, представленных в таблицах 2.1–2.3, было установлено, что наиболее подходящие объемы растворителя для прививки МРТМС, ГОРТМС и СРТМС на поверхности ННТ равны 40 мл для каждого растворителя.

3.1.4 Влияние присутствия катализатора

Триэтиламин (Et_3N), раствор аммиака (NH_4OH) и тетраэтоксититан ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) были использованы в качестве катализаторов для функционализации ННТ с помощью МРТМС, поскольку они действуют как акцепторы протонов, и это способствует протеканию реакции конденсации между гидроксильными группами на поверхности ННТ и метоксигруппами силанов. Было обнаружено, что образец, полученный при функционализации его

поверхности в присутствии раствора аммиака в качестве катализатора (HNT-P16), обеспечивает наивысшую СФ (см. таблицу 2.1). В случае привития GOPTMS к поверхности HNT в качестве катализаторов использовались триэтиламин и раствор аммиака. Было обнаружено, что образец, полученный при функционализации поверхности в присутствии раствора аммиака в качестве катализатора (HNT – R23), имеет наивысшую СФ (см. таблицу 2.2). Для функционализации HNT с использованием СРТMS в качестве катализаторов использовались мочевины, триэтиламин, раствор аммиака и тетраэтоксититан. Было установлено, что образец (HNT – Q18), полученный при функционализации его поверхности в присутствии смеси триэтиламина и раствора аммиака, имеет наибольшую СФ (см. таблицу 2.3).

3.2 Характеристика поверхности HNT, модифицированного полиэтиленимином (HN-PEI)

Кривая титрования для оценки точки нулевого заряда pH_{pzc} представлена на рисунке 1 (а). В диапазоне pH от 3 до 7 аминогруппы HN-PEI протонируются и находятся в виде NH_3^+ , из-за чего поверхность адсорбента заряжается положительно. При значениях pH 2–4 предполагается, что аминогруппы сильно протонированы, вследствие чего их взаимодействие с катионами затрудняется. При повышении pH протонирование аминогрупп будет уменьшаться, что облегчает связывание ионов металлов за счет электростатического притяжения. На рисунке 1 (б) показано сравнение дифрактограмм для HNT и HN-PEI. Расстояние d (Å) оценивали для двух пиков, которые значительно изменились до и после модификации. Значения базового расстояния для этих пиков немного изменились с 7,527 Å и 3,66 Å до 7,203 Å и 3,568 Å для исходного материала HNT и HN-PEI, соответственно.

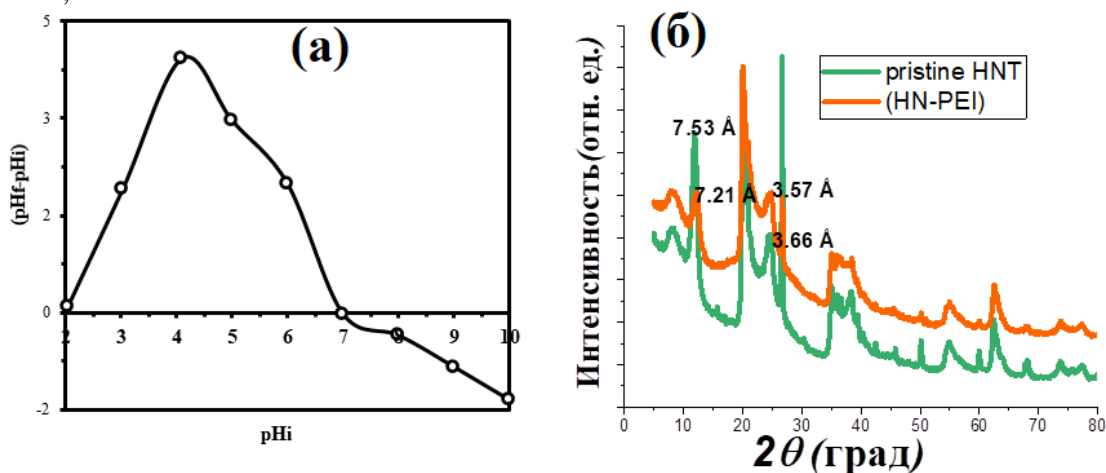


Рисунок 1 – Кривая титрования HN-PEI, диспергированного в растворе 0,1 М NaCl и [HN-PEI] = 25 мг/15 мл (а), и дифрактограмма HNT и HN-PEI (б).

ИК-Фурье спектры этих образцов представлены на рисунке 2. В спектре HN-PEI новые полосы, появившиеся при волновых числах 3247 см^{-1} , 1662 см^{-1} и 1529 см^{-1} , соответствуют NH-валентным и ножничным колебаниям группы NH_2 соответственно.

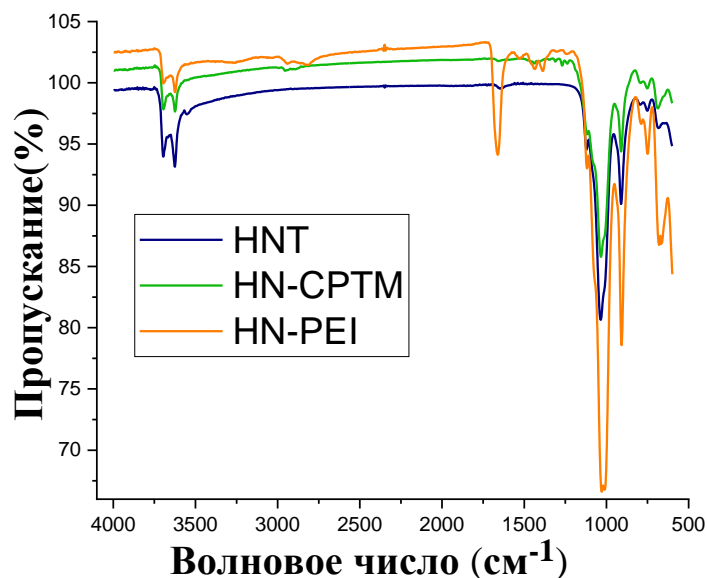


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектры HNT, HN-CPTM и HN-PEI.

На рисунке 3 представлены SEM-изображения, демонстрирующие морфологию HNT, HN-CPTM и HN-PEI. Трубоччатая структура поверхности HNT стала более сглаженной после проведения химической модификации полиэтиленимином. После реакции HNT с CPTM морфология образца изменилась за счет заметного слипания нанотрубок.

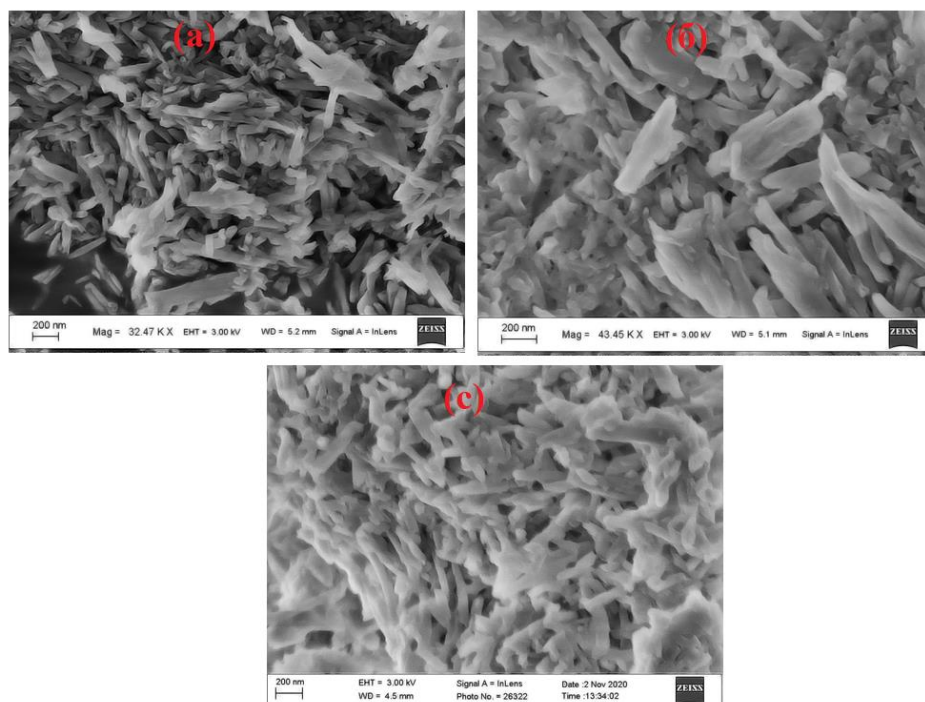


Рисунок 3 – SEM-изображения для HNT (а), HN-CPTM (б) и HN-PEI (с).

На рисунке 4 (а) представлены кривые ТГА исследуемых образцов. Основная потеря массы для исходного HNT и функционализированного HN-PEI наблюдалась в интервале 384–529°C и 215–564°C, соответственно. Это можно объяснить дегидратацией

гидроксильных групп на поверхности HNT и разрушением полиэтилениминовых фрагментов на поверхности HN-PEI. На рисунке 4 (б) представлены кривые ДСК как для HNT, так и для HN-PEI. Эндотермический пик, наблюдаемый при 327 °С для HN-PEI, соответствует теплоте, необходимой для протекания процесса дегидратации.

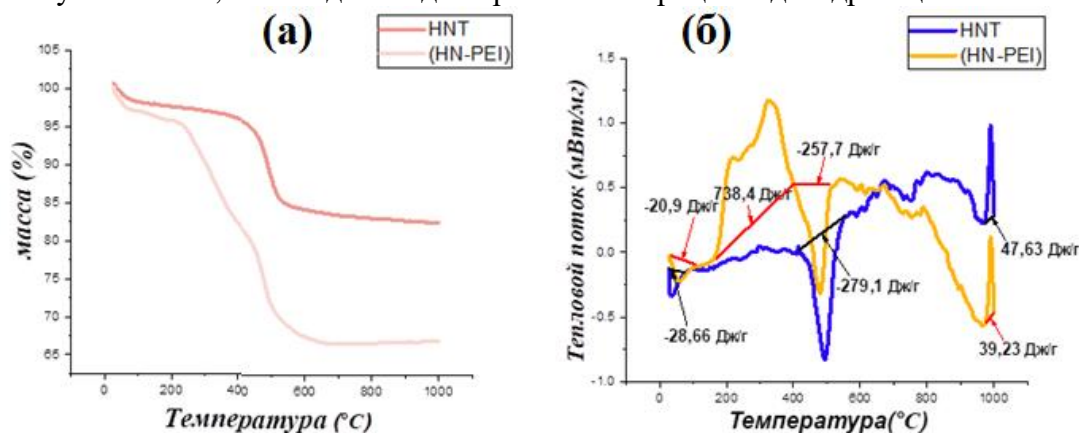


Рисунок 4 – Кривые ТГА (а) и ДСК(б) HNT и HN-PEI.

На рисунке 5 (а) приведены изотермы адсорбции–десорбции азота для HNT и HN-PEI. В соответствии с данными, представленными на рисунке 5 (б), размер пор HNT находится в диапазоне 20–50 нм, в то время как для HN-PEI он составляет 4–15 нм. Объем пор HNT больше, чем HN-PEI. Это означает, что модифицирование поверхности HNT полиэтиленимином приводит к уменьшению объема пор за счет образования нового органического слоя.

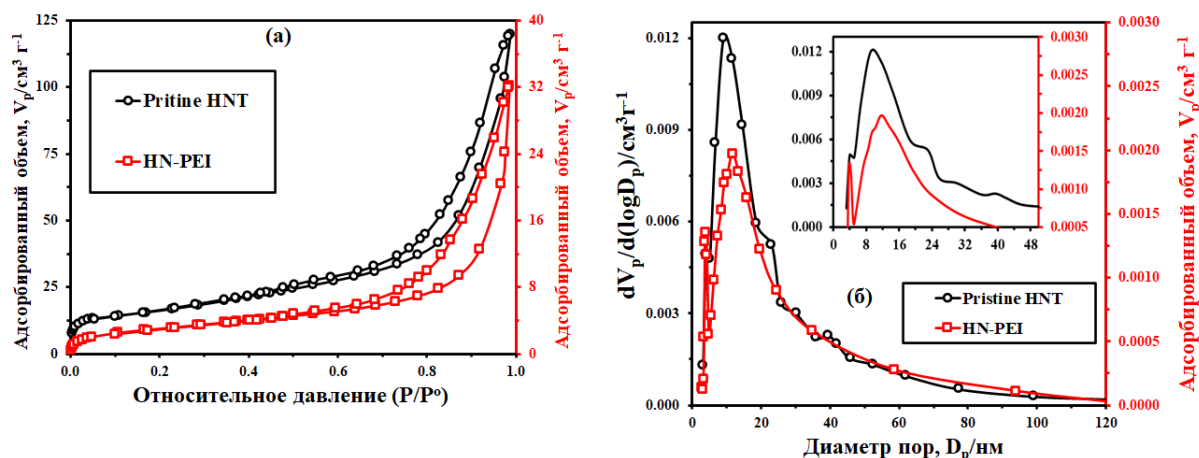


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для HNT и HN-PEI.

3.3 Характеристика поверхности аминокарбоксиметилхитозана CTS-CAA

На рисунке 6 представлены ИК–Фурье спектры немодифицированного хитозана, CTS-GL, CTS-EC, CTS-DET и CTS-CAA. В спектре CTS-CAA обнаружен дополнительный узкий пик при 1714 см⁻¹, связанный с растяжением связи C=O карбоновых кислот, свидетельствующий о взаимодействии между CTS-DET и монохлоруксусной кислотой. Как показано на SEM–изображениях (см. рисунок 7), модификация хитозана карбоксильными группами CTS-CAA влияет на морфологию поверхности биополимера.

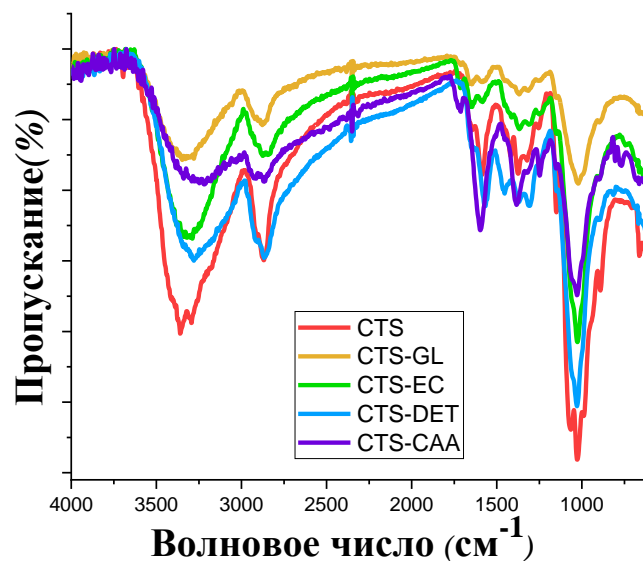


Рисунок 6 – ИК-Фурье спектры немодифицированного хитозана и его модифицированных производных CTS-GL, CTS-EC, CTS-DET и CTS-CAA.

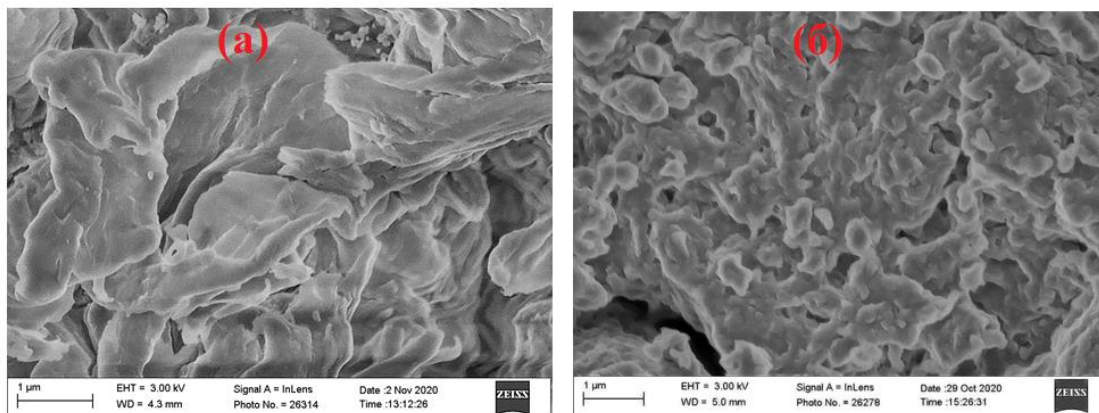


Рисунок 7 – SEM-изображения для немодифицированного хитозана (а) и CTS-CAA (б).

Кривая титрования для определения pH_{PZC} для образца CTS-CAA представлена на рисунке 8 (а). Поверхность CTS-CAA была заряжена отрицательно при $pH > 3$ из-за депротонирования карбоксильных групп. Следовательно, в исследованном диапазоне pH можно ожидать протекание процессов образования хелатов при адсорбции ионов тяжелых металлов. На рисунке 8 (б) представлены рентгенограммы хитозана до и после функционализации карбоксильными группами. Можно сделать вывод, что функционализация хитозана приводит к сдвигу первого пика в сторону меньшего значения 2θ , тогда как для второго пика обнаружен противоположный эффект. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что межплоскостное расстояние в хитозане сильно изменилось после модификации. Уширение пиков отражения в образце CTS-CAA может быть связано с высокой степенью функционализации хитозана. На рисунке 9 (а) представлены кривые ТГА как для немодифицированного хитозана, так и для CTS-CAA. Полное разложение обоих материалов происходит, приблизительно, при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Модификация хитозана приводит к снижению гидрофильности биополимера. В сравнении с немодифицированным хитозаном расщепление органических фрагментов происходит в более широком температурном интервале (около $180\text{--}580\text{ }^{\circ}\text{C}$) за счет добавления карбоксильных фрагментов.

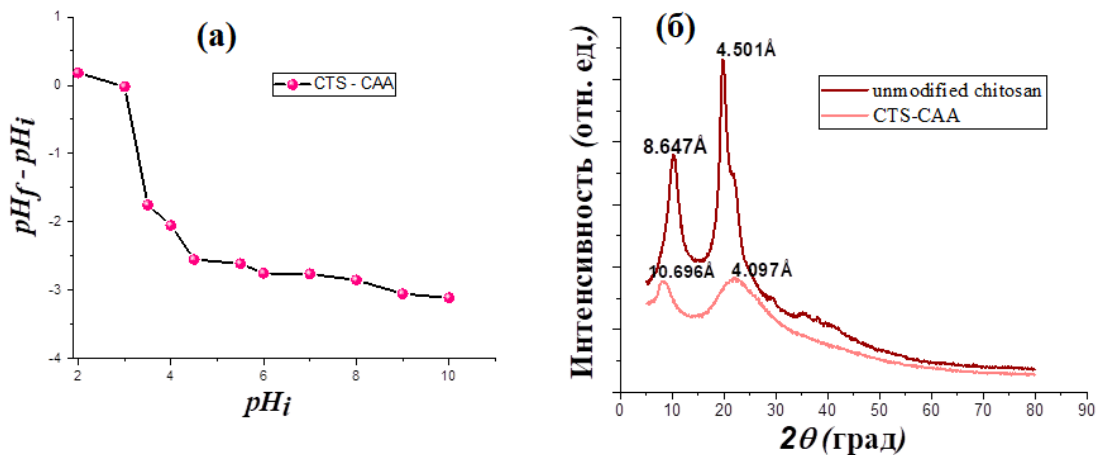


Рисунок 8 – Зависимость pH_{pzc} для CTS–CAA в 0,1 М растворе NaCl на основе метода титрования (а) и дифрактограммы немодифицированного хитозана и CTS-CAA (б).

Как показано на рисунке 9 (б), кривые ДСК как для немодифицированного хитозана, так и для CTS–CAA имеют экзотермический пик примерно при 76 °С. Наблюдалось заметное увеличение площади эндотермического пика, принадлежащего CTS–CAA, по сравнению площадью пика, полученной для немодифицированного хитозана. Это может быть связано с тем, что водородные связи между аминогруппами и молекулами воды в случае немодифицированного хитозана слабее, чем с концевыми карбоксильными группами для CTS–CAA.

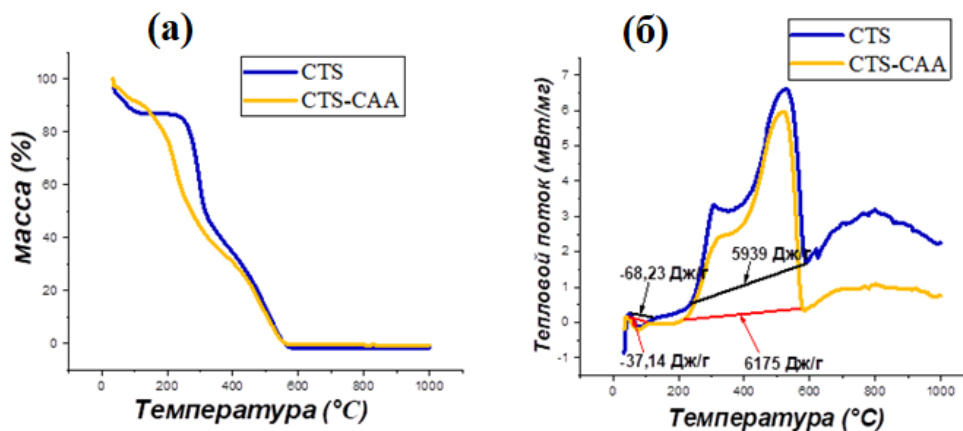


Рисунок 9 – Кривые ТГА (а) и ДСК (б) для немодифицированного хитозана и CTS–CAA.

ГЛАВА 4

В данной главе представлены результаты исследования различных параметров, влияющих на адсорбцию ионов металлов Cu (II) и Zn (II) на двух модифицированных адсорбентах и десорбцию этих ионов с их поверхности. Кроме того, данный раздел включает описание результатов адсорбционных экспериментов различными кинетическими и термодинамическим моделями.

4.1 Влияние pH

Влияние концентрации ионов водорода на сорбцию ионов Cu (II), Zn (II) адсорбентом HN–PEI оценивали в диапазоне pH от 2,5 до 6 при комнатной температуре (см. рисунок 10 (а)). Наибольшая сорбционная емкость ионов металлов Cu (II) и Zn (II) достигается при

pH 4,5, что обусловлено депротонированием аминогрупп. Это облегчает связывание ионов металлов за счет электростатического притяжения.

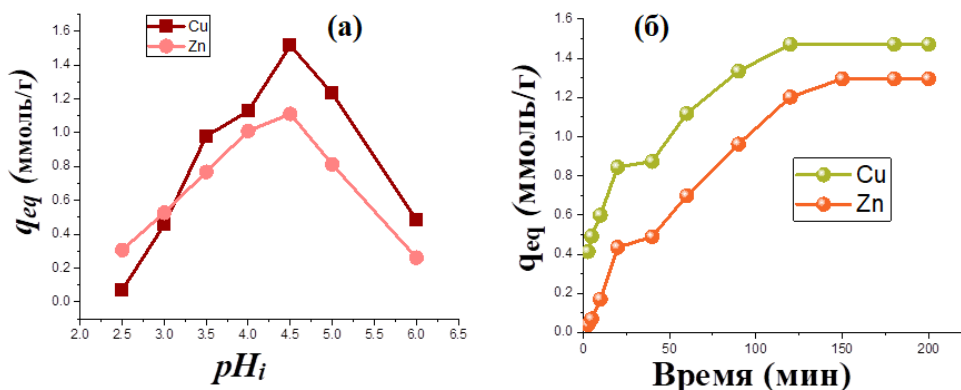


Рисунок 10 – Сорбционная емкость ионов металлов Cu (II) и Zn (II) (ммоль/г) в зависимости от pH раствора (а) и времени контакта фаз (мин) (б) для сорбента HN-PEI.

Для сорбента CTS-CAA значение pH водной среды варьировали в диапазоне от 2 до 6,2 при комнатной температуре (см. рисунок 11 (а)). Наибольшая сорбционная емкость как для ионов Cu (II), так и для ионов Zn (II) наблюдается при pH 3,5. Процессы хелатирования металлов при данном значении кислотности среды можно объяснить депротонированием карбоксильных групп.

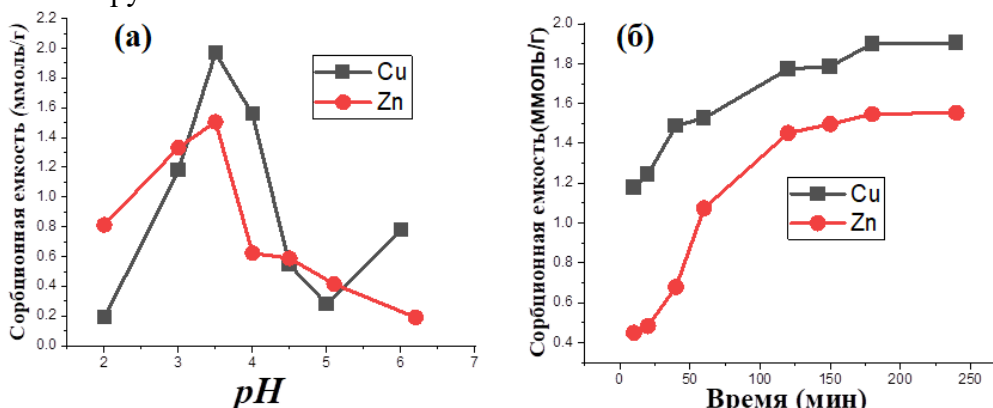


Рисунок 11 – Влияние pH (а) и времени контакта фаз (б) на сорбционную способность образца CTS-CAA по отношению к ионам Cu (II) и Zn (II).

4.2 Кинетика адсорбционного взаимодействия

Для адсорбента HN-PEI сорбционная емкость возрастает с увеличением времени его контакта с раствором соли металла. Время достижения равновесия сорбции ионов Cu (II) и Zn (II) составляет 120 и 150 минут соответственно (см. рисунок 10 (б)). Интегральные кинетические кривые были обработаны по различным кинетическим моделям, параметры которых представлены в таблице 4.1. Адсорбция ионов Cu (II) и Zn (II) наилучшим образом описывается моделями псевдо-второго и псевдо-первого порядка соответственно. Экспериментально полученное значение q_e наиболее близко к значениям q_2 и q_1 для Cu (II) и Zn (II) соответственно. Полученные данные для сорбции обоих ионов металлов описываются моделью внутричастичной диффузии.

Для адсорбента CTS-CAA наибольшую сорбционную емкость (более 60% при насыщении) по ионам Cu (II) и Zn (II) достигается через 40 и 60 мин после контакта соответственно (см. рисунок 11 (б)).

Таблица 4.1 – Значения параметров, полученных в результате описания экспериментальных данных сорбции ионов Cu (II) и Zn (II) материалом HN–PEI кинетическими моделями.

Кинетическая модель	Параметры	Cu (II)	Zn (II)
Равновесная сорбционная емкость	q_e	1,471	1,295
Псевдо-первого порядка	q_1	1,125	1,301
	K_1	0,022	0,014
	R^2	0,960	0,973
Псевдо-второго порядка	q_2	1,602	2,362
	K_2	0,035	0,003
	R^2	0,999	0,889
Модель внутрочастичной диффузии	K_i	0,090	0,111
	Z	0,345	-0,144
	R^2	0,941	0,977
Уравнение Еловича	B	3,623	3,004
	a	0,304	0,073
	R^2	0,961	0,937
Модель Думвальда–Вагнера	K_{fd}	0,022	0,014
	R^2	0,960	0,973
Кинетическая модель Бэнгхэма	K_γ	8,904	0,552
	γ	0,382	0,948
	R^2	0,982	0,974

В таблице 4.2 представлены параметры, полученные при обработке интегральных кинетических кривых сорбции ионов меди (II) и цинка (II) поверхностью CTS–CAA по различным кинетическим моделям. На основании значений R^2 (см. таблицу 4.2) можно утверждать, что модели псевдо-второго порядка и Еловича являются наиболее оптимальными для описания результатов адсорбции как для Cu (II), так и для Zn (II). С другой стороны, модель Думвальда–Вагнера не дала надежных параметров.

Таблица 4.2 – Кинетические параметры, полученные в результате описания экспериментальных данных сорбции ионов Cu (II) и Zn (II) материалом CTS–CAA кинетическими моделями.

Кинетическая модель	Параметры модели	Cu (II)	Zn (II)
Равновесная сорбционная емкость	q_e	1,904	1,553
Псевдо-первого порядка	q_1	1,282	2,166
	K_1	0,024	0,028
	R^2	0,783	0,943
Псевдо-второго порядка	q_2	1,991	1,948
	K_2	0,039	0,0099
	R^2	0,998	0,975
Диффузионная модель Вебера-Морриса	K_i	0,063	0,106
	Z	1,022	0,117
	R^2	0,958	0,928
Уравнение Еловича	B	4,006	2,385
	a	2,291	0,085
	R^2	0,979	0,941
Модель Думвальда–Вагнера	K_{fd}	0,024	0,028
	R^2	0,783	0,943
Кинетическая модель Бэнгхэма	K_γ	26,479	4,038
	γ	0,212	0,533
	R^2	0,982	0,950

4.3 Изотермы адсорбции

Для адсорбента HN-PEI зависимость C_{eq} (ммоль/л) от q_{eq} (ммоль/г) изображена на рисунке 12. По мере увеличения C_{eq} значение q_{eq} увеличивается, пока не достигнет равновесного значения при $C_{eq} \sim 6$ ммоль/л для ионов металлов Cu (II) и Zn (II).

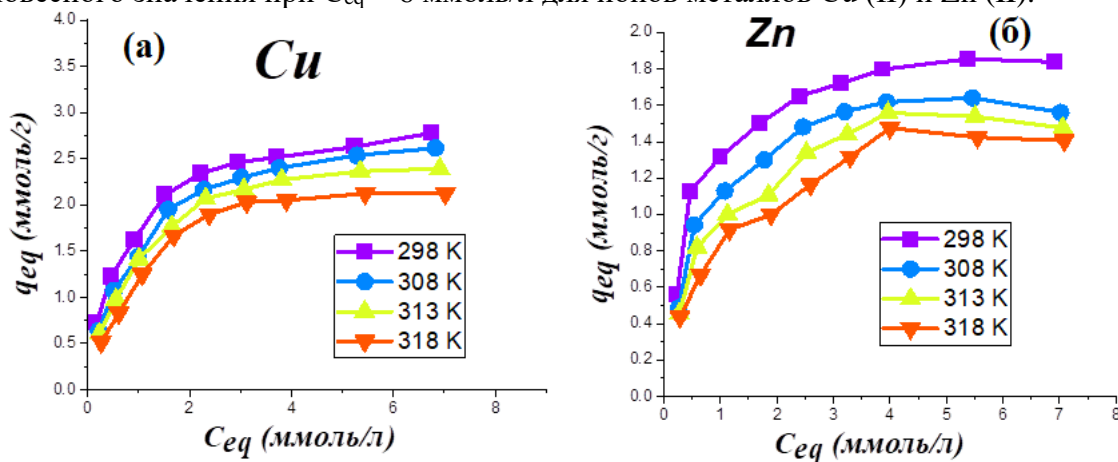


Рисунок 12 – Изотермы адсорбции Cu (II) (а) и Zn (II) (б) для образца HN-PEI.

Процесс извлечения ионов металлов можно описать как мономолекулярную адсорбцию на энергетически однородных поверхностях материала HN-PEI. Уравнение изотермы Ленгмюра было использовано для описания процесса сорбции (см. рисунок 13). Для ионов Cu (II) и Zn (II) параметр R_L принимает значения между 0,6–0,06, поэтому сорбция этих металлов на HN-PEI является энергетически выгодным процессом. Параметры уравнения Ленгмюра, а также термодинамические параметры сорбции ионов Cu (II) и Zn (II) приведены в таблицах 4.3 и 4.4 соответственно. Отрицательные значения ΔG° при исследованных значениях температуры свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции.

Таблица 4.3 – Параметры уравнения изотермы Ленгмюра и термодинамические параметры сорбции ионов Cu (II) адсорбентом HN-PEI.

T, K	Параметры уравнения изотермы Ленгмюра			Термодинамические параметры		
	q_x	K_L	R^2	$\Delta S,$ Дж/(К моль)	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta G,$ Дж/моль
298	2,948	1,606	0,9988	-68,68	-21,603	-1134,3
308	2,966	1,128	0,998	-68,68	-21,603	-447,519
313	2,797	1,084	0,9979	-68,68	-21,603	-104,085

Таблица 4.4 – Параметры уравнения изотермы Ленгмюра и термодинамические параметры сорбции ионов Zn (II) адсорбентом HN-PEI.

T, K	Параметры уравнения изотермы Ленгмюра			Термодинамические параметры		
	q_x	K_L	R^2	$\Delta S,$ Дж/(К моль)	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta G,$ Дж/моль
298	2.035	1,853	0,9982	-80,12	-25,507	-1631,24
308	1.860	1,513	0,9977	-80,12	-25,507	-830,027
313	1.803	1,166	0,9918	-80,12	-25,507	-429,42

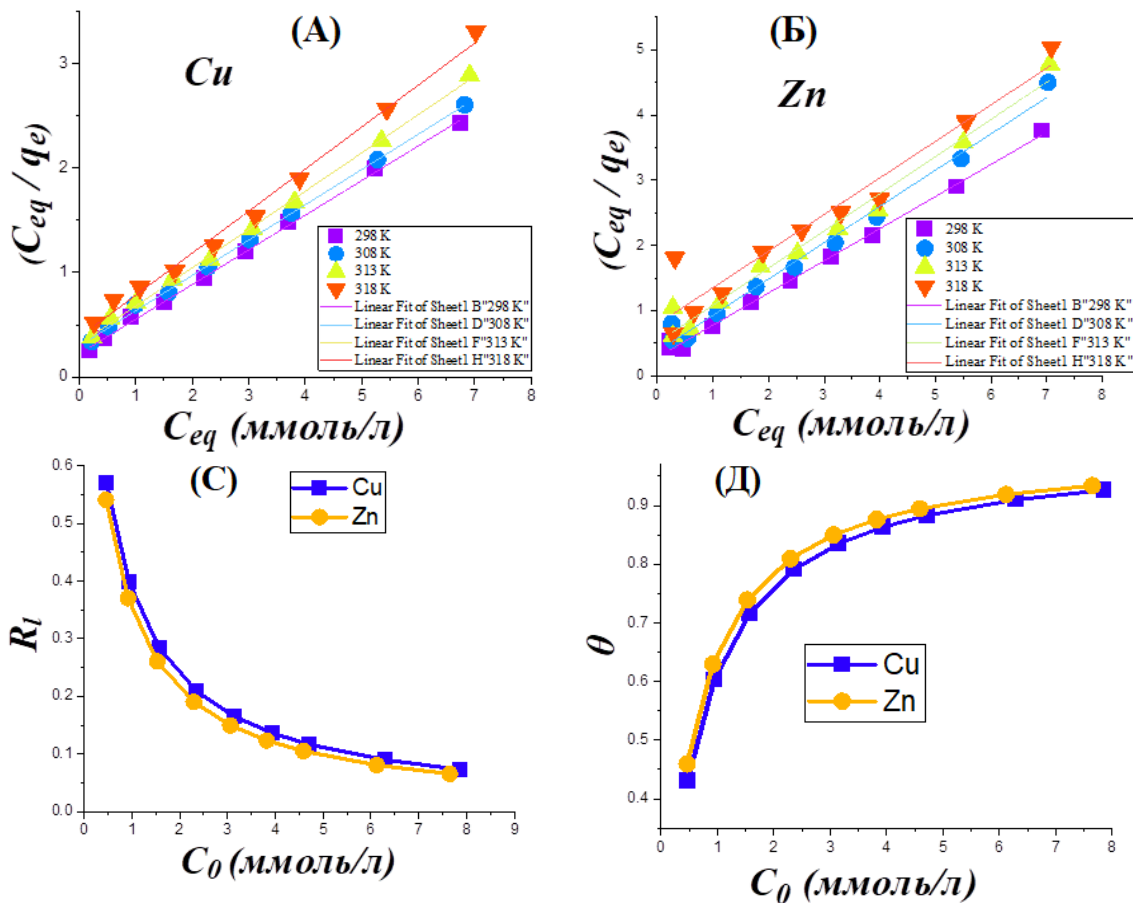


Рисунок 13 – Изотерма адсорбции ионов Cu (II) (А) и Zn (II) (Б), построенная в координатах Ленгмюра, зависимости коэффициента разделения (С) и степени насыщения (Д) для ионов Cu (II) и Zn (II) от их начальной концентрации в растворе.

Меньшая степень разупорядочения при извлечении Cu (II) и Zn (II) на HN-PEI подтверждается отрицательными значениями ΔS° при исследуемых температурах. Рассчитанные значения параметра n больше 1 для сорбционных процессов с исследуемыми металлами. Это свидетельствует о том, что модель Фрейндлиха не подходит для описания экспериментальных результатов.

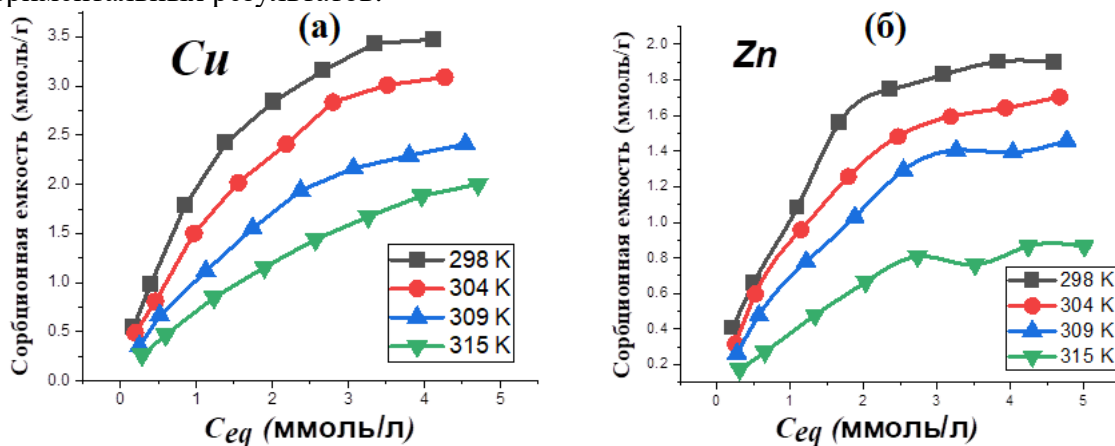


Рисунок 14 – Изотермы адсорбции для ионов Cu (II) (а) и Zn (II) (б).

Для модифицированного хитозана CTS–CAA изотермы адсорбции ионов металлов Cu (II) и Zn (II) при различных температурах представлены на рисунке 14. По мере увеличения значения C_{eq} поглощение катионов металлов увеличивалось до достижения равновесного значения. Установлено, что модель Ленгмюра дает наиболее достоверные результаты для описания процесса адсорбции (см. рисунок 15).

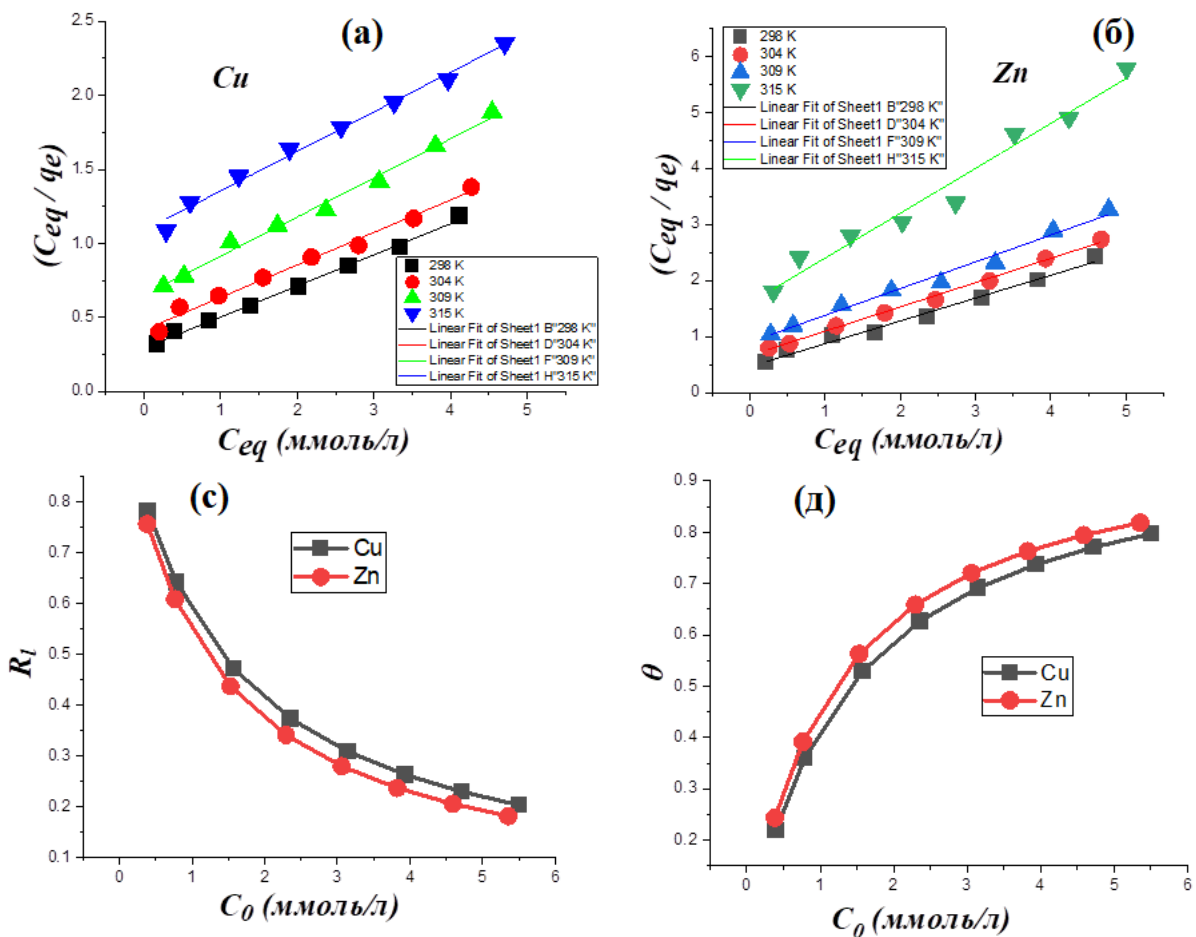


Рисунок 15 – Изотерма адсорбции ионов Cu (II) (а) и Zn (II) (б) на модифицированном хитозане, построенная в координатах Ленгмюра, зависимости коэффициента разделения (с) и степени насыщения (д) для ионов Cu (II) и Zn (II) от их начальной концентрации в растворе.

Параметр R_l принимает значения, лежащие в интервале 0,78–0,20 и 0,75–0,18 для ионов Cu (II) и Zn (II) соответственно. Эти результаты указывают на возможность применения CTS–CAA в качестве адсорбирующего материала для обоих металлов. Параметры уравнения Ленгмюра и термодинамические параметры для адсорбции ионов металлов Cu (II) и Zn (II) приведены в таблицах 4.5 и 4.6 соответственно. Рассчитанные значения ΔH° составляют – 48,28 и –25,83 кДж/моль для Cu (II) и Zn (II), соответственно. С другой стороны, были определены значения ΔS° , равные –164,44 и – 88,33 Дж/(К·моль) для ионов Cu (II) и Zn (II), соответственно. Модель Фрейндлиха не подходит для описания процесса адсорбции металлов на CTS–CAA, что обусловлено тем, что параметр n принимает значения больше 1 для ионов обоих металлов. Учитывая, что значения $E < 8$ кДж/моль, можно утверждать о физическом механизме сорбции обоих ионов металлов на CTS–CAA.

Таблица 4.5 – Параметры уравнения изотермы Ленгмюра и термодинамические параметры сорбции ионов Cu (II) адсорбентом CTS–CAA.

<i>T, K</i>	<i>Параметры уравнения изотермы Ленгмюра</i>			<i>Термодинамические параметры</i>		
	<i>q_x</i>	<i>K_l</i>	<i>R²</i>	$\Delta S,$ <i>Дж/(К моль)</i>	$\Delta H,$ <i>кДж/моль</i>	$\Delta G,$ <i>Дж/моль</i>
298	4.766	0,713	0,9962	-164,44	-48,28	719,51
304	4.559	0,525	0,987	-164,44	-48,28	1706,16
309	3,792	0,404	0,9919	-164,44	-48,28	2528,37
315	3,748	0,245	0,9905	-164,44	-48,28	3515,03

Таблица 4.6 – Параметры уравнения изотермы Ленгмюра и термодинамические параметры сорбции ионов Zn (II) адсорбентом CTS–CAA.

<i>T, K</i>	<i>Параметры уравнения изотермы Ленгмюра</i>			<i>Термодинамические параметры</i>		
	<i>q_x</i>	<i>K_l</i>	<i>R²</i>	$\Delta S,$ <i>Дж/(К моль)</i>	$\Delta H,$ <i>кДж/моль</i>	$\Delta G,$ <i>Дж/моль</i>
298	2,473	0,843	0,9871	-88,327	-25,82	493,45
304	2.295	0,66	0,9964	-88,327	-25,82	1023,42
309	2.093	0,528	0,9856	-88,327	-25,82	1465,06
315	1,257	0,489	0,9716	-88,327	-25,82	1995,027

4.4 Десорбция металлов и возможность повторного использования HN-PEI

Для регенерации адсорбента HN–PEI использовались такие элюенты, как 1 М HNO₃, 1 М HCl, 1,5 М H₂SO₄, 0,4 М ЭДТА, 0,4 М мочевины и 0,6 М NH₄Cl. Тогда как для адсорбента CTS–CAA использовали 0,5 М HNO₃, 0,5 М HCl, 0,5 М H₂SO₄, 0,2 М ЭДТА, 0,2 М мочевины и 0,2 М NH₄Cl. Время контакта фаз при проведении регенерации материалов составило 110 мин и 120 мин, а количество сорбента – 0,4 г/л и 0,5 г/л для HN–PEI и CTS–CAA, соответственно. Наилучшие результаты десорбции ионов Cu (II) и Zn (II) с поверхности HN–PEI были получены при использовании 1 М HCl и 1,5 М H₂SO₄, соответственно. Количественная десорбция ионов Cu (II) и Zn (II) с поверхности материала CTS–CAA достигается при использовании 0,5 М HNO₃ и 0,2 М мочевины, соответственно.

Выводы

- Поверхность нанотрубчатого галлуазита (HNT) была модифицирована (3-хлорпропил)триметоксисиланом (CPTMS), (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом (GOPTMS) и (3-меркаптопропил)триметоксисиланом (MPTMS), степень функционализации составила 81%, 93% и 99% , соответственно.

- Наилучшим растворителем для функционалирования поверхности HNT реагентами MPTMS и CPTMS является толуол, а в случае GOPTMS – н-гексан. Это обусловлено отсутствием у неполярных растворителей гидроксильных групп, способных образовывать водородные связи с алкилсилоксаном, тем самым препятствовать взаимодействию последнего с поверхностными гидроксильными группами HNT.

- Поверхность HNT была функционалирована полиэтиленмином, сродство ионов Cu (II) и Zn (II) к модифицированному материалу HN–PEI максимально при значении pH 4,5, что объясняется депротонированием аминогрупп при уменьшении кислотности раствора. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов меди (II) и цинка (II) наилучшим образом описываются моделями псевдо-второго и псевдо-первого порядков, соответственно, поскольку экспериментальное значение q_e близко к значениям q₂ и q₁ для

Cu (II) и Zn (II), соответственно. Полученные данные для сорбции обоих ионов металлов описываются моделью внутримолекулярной диффузии.

- Для адсорбента HN-PEI отрицательные значения ΔG° при исследованных значениях температуры свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции. Меньшая степень разупорядочения при извлечении ионов Cu (II) и Zn (II) на HN-PEI подтверждается отрицательными значениями ΔS° .

- Синтезирован модифицированный аминокарбоксиметилхитозан CTS-CAA. Наибольшее сродство ионов Cu (II) и Zn (II) к CTS-CAA было достигнуто при pH 3,5, при котором возникают сильные электростатические притяжения. В диапазоне pH 3,1–10 поверхность материала CTS-CAA заряжена отрицательно, что и объясняет образование связи между ионами металлов и карбоксильными группами адсорбента. Модель псевдовторого порядка и уравнение Еловича являются оптимальными для описания результатов адсорбции ионов Cu (II) и Zn (II), в то время как модель Думвальда-Вагнера не дала надежных параметров.

- Для адсорбента CTS-CAA отрицательные значения ΔH° указывают на экзотермический характер сорбции ионов Cu (II) и Zn (II). Так как $E < 8$ кДж/моль, то можно утверждать о физическом механизме сорбции обоих ионов металлов на CTS-CAA.

- Скорость адсорбции ионов на модифицированном аминокарбоксиметилхитозане больше, чем на HN-PEI, что связано с более выраженными адсорбционными характеристиками хитозана.

- Высокую адсорбционную способность CTS-CAA по отношению к ионам Cu (II) и Zn (II) можно объяснить наличием большого количества карбоксильных групп на поверхности хитозана после его модифицирования, а также высоким содержанием аминокислотных и гидроксильных функциональных групп. Сорбционная емкость материалов CTS-CAA и HN-PEI составила: 3,47 ммоль/г⁻¹ и 2,78 ммоль/г⁻¹ для ионов Cu (II); 1,89 ммоль/г⁻¹ и 1,84 ммоль/г⁻¹ для ионов Zn (II) соответственно.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Галлуазитовые нанотрубки, модифицированные (3-хлорпропил)триметоксисиланом (CPTMS), (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом (GOPTMS) и (3-меркаптопропил)триметоксисиланом (MPTMS), могут быть дополнительно модифицированы для создания поверхности, оканчивающейся -COOH, -PR₃ или SO₃H. Ожидается, что эти новые модифицированные материалы будут пригодны для извлечения многих металлов, таких как ванадий, цирконий, мышьяк и галлий.

Извлеченные металлы ценны с экономической точки зрения и используются во многих областях.

Основное содержание работы представлено в следующих публикациях

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Abu El-Soad A.M. Chitosan functionalized with carboxyl groups as a recyclable biomaterial for the adsorption of Cu (II) and Zn (II) ions in aqueous media / **A.M. Abu El-Soad**, Giuseppe Lazzara, Mahmoud O. Abd El-Magied, Giuseppe Cavallaro, Jamelah S. Al-Otaibi, M. I. Sayyed and Elena G. Kovaleva // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23. – P. 2396-2412. 1,41 п.л./0,5 п.л. (Scopus, WoS)
2. Osipova V.A. Functionalization of halloysite with N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane / V.A. Osipova, A.V. Pestov, A.V. Mekhaev, **A.M.A. Abuelsoad**, D.P.

- Tambasova, E.G. Kovaleva // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – V. 70, №. 6. – P. 1180-1184. 0,5 п.л./0,38 п.л. (Scopus, WoS)
3. Abu El-Soad A.M. Effect of polarity of solvent on silanization of halloysite nanoclay using (3-glycidyloxy propyl) trimethoxy silane / **A.M. Abu El-Soad**, G. Lazzara, A.V. Pestov, G. Cavallaro, N.A. Martemyanov, E.G. Kovaleva // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2021. – V. 31. – P. 2569-2578. 0,71 п.л./0,5 п.л. (Scopus, WoS)
 4. Abu El-Soad A.M. Grafting of (3-chloropropyl)-trimethoxy silane on halloysite nanotubes surface / **A.M. Abu El-Soad**, G. Lazzara, A.V. Pestov, D.P. Tambasova, D.O. Antonov, G. Cavallaro, E.G. Kovaleva // Applied Sciences. – 2021. – V. 11, №. 12. – P. 5534-5541. 0,68 п.л./0,49 п.л. (Scopus, WoS)
 5. Abu El-Soad A.M. Insights into grafting of (3-Mercaptopropyl) trimethoxy silane on halloysite nanotubes surface / **A.M. Abu El-Soad**, A.V. Pestov, D.P. Tambasova, V.A. Osipova, N.A. Martemyanov, G. Cavallaro, E.G. Kovaleva, G. Lazzara // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – V. 915. – P. 121224-121229. 0,71 п.л./0,46 п.л. (Scopus, WoS)
 6. Osipova V.A. Functionalization of halloysite by 3-aminopropyltriethoxysilane in various solvents / V.A. Osipova, A.V. Pestov, A.V. Mekhaev, **A.M.A. Abuelsoad**, D.P. Tambasova, D.O. Antonov, E.G. Kovaleva // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60, №. 5. – P. 597-600. 0,33 п.л./0,38 п.л. (Scopus, WoS)
 7. Abu El-Soad A.M. Modified halloysite minerals for radiation shielding purposes / **A.M. Abu El-Soad**, M. I. Sayyed, K. A. Mahmoud, Erdem Şakar & E. G. Kovaleva // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. – 2020. – V. 13. – P. 94-101. 0,64 п.л./0,43 п.л. (WoS)
 8. Abu El-Soad A.M. Synthesis and characterization of modified sulfonated chitosan for beryllium recovery / **A.M. Abu El-Soad**, Mahmoud O. Abd El-Magied, Mohamed S. Atrees, Elena G. Kovaleva, Giuseppe Lazzara // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – V. 139. – P. 153-160. 0,91 п.л./0,5 п.л. (Scopus, WoS)
 9. Abu El-Soad A.M. Simulation studies for gamma ray shielding properties of Halloysite nanotubes using MCNP-5 code / **A.M. Abu El-Soad**, M.I. Sayyed, K.A. Mahmoud, Erdem Şakar, E.G. Kovaleva // Applied Radiation and Isotopes. – 2019. – V. 154. – P. 108882-108887. 0,75 п.л./0,41 п.л. (Scopus, WoS)

Тезисы и материалы конференций:

10. Abu El-Soad A.M. Adsorption of copper and zinc on halloysite nanotubes modified by polyethylene imine: kinetic and thermodynamic studies / **A.M. Abu El-Soad**, G. Lazzara, A.A. Galhoum, A.V. Pestov, G. Cavallaro, E.G. Kovaleva // Russian Youth Scientific Conference with International Participation "Problems of Theoretical and Experimental Chemistry" April 19-22, 2022 г- Екатеринбург, УрФУ, 2022, С. 282. 0,13 п.л / 0,41 п.л.
11. Abu El-Soad A.M. Grafting of (3-chloropropyl)-trimethoxy silane on halloysite nanotubes surface / **A.M. Abu El-Soad**, G. Lazzara, A.V. Pestov, D.P. Tambasova, D.O. Antonov, E.G. Kovaleva // VIII Международная молодежная научная конференция Екатеринбург, 17-21 мая 2021 г- Екатеринбург, УрФУ, 2021, С. 504. 0,12 п.л / 0,43 п.л.
12. Abu El-Soad A.M. Synthesis and characterization of amino-based carboxymethyl chitosan and its adsorption features towards Cu (II) and Zn (II) ions / **A.M. Abu El-Soad**, Abd El-Magied M.O., N. A. Martemyanov, E.G. Kovaleva // V International conference "Modern Synthetic Methodologies For Creating Drugs And Functional Materials" (MOSM 2021), 8 - 12 November 2021 г- Екатеринбург, УрФУ, 2021, С. 300. 0,11 п.л / 0,47 п.л.

13. Abu El-Soad A. M. Various parameters that effect on silanization of halloysite nanotubes by using (3-Glycidyl oxypopyl) trimethoxy silane / **A. M. Abu El-Soad**, A. V. Pestov, D. P. Tambasova, V. A. Osipova, N. A. Martemyanov, E. G. Kovaleva // International Scientific Conference Actual Problems of Organic Chemistry and Biotechnology, 18–21 November 2020 г- Екатеринбург, УрФУ, 2020, С. 266. 0,11 п.л / 0,45 п.л.
14. Abu El-Soad A.M. Optimization of some relevant factors for grafting organosilanes on halloysite nanotubes / **A.M. Abu El-Soad**, D.P. Tambasova, D.O. Antonov, V.A. Osipova, A.V. Pestov, E.G. Kovaleva // Проблемы теоретической и экспериментальной химии – XXIX, 23–26 апреля 2019 г- Екатеринбург, УрФУ, 2019, С. 329. 0,11 п.л / 0,49 п.л.
15. Abu El-Soad A.M. Beryllium biosorption on chemically modified sulfonated chitosan: kinetics and thermodynamics studies / **A.M. Abu El-Soad**, M.O. Abd El-Magied, E.G. Kovaleva // VI Международная молодежная научная конференция, 20-24 мая 2019 г- Екатеринбург, УрФУ, 2019, С. 371. 0,13 п.л / 0,45 п.л.
16. Abu El-Soad Asmaa Silylation of halloysite nanotubes with (3-chloropropyl)-trimethoxy silane / **Asmaa Abu El-Soad**, Alexander Pestov, Daria Tambasova, Viktoria Osipova, Giuseppe Lazzara and Elena Kovaleva // East-West chemistry conference, 13-15 November 2019 г- Italy, Università degli Studi di Palermo, 2019, С. 49-51. 0,13 п.л / 0,49 п.л.