

FUNKCJONALIZOWANE ADSORBENTY WĘGLOWE DO EFEKTYWNEGO USUWANIA JONÓW METALI Z WODY

Małgorzata Nadolska, Kamila Żelechowska

Streszczenie: W niniejszej pracy zbadano skuteczność adsorpcyjnego usuwania jonów metali (Hg^{2+} , Sr^{2+}) z roztworów wodnych z wykorzystaniem funkcjonalizowanych materiałów węglowych. Jako adsorbenty zastosowano nanorurki węglowe, tlenek grafenu oraz węgiel aktywny. Oprócz często stosowanej praktyki jaką jest wykorzystanie materiałów węglowych, które na swojej powierzchni zawierają tlenowe grupy funkcyjne, zaproponowano, aby na powierzchnię materiałów wprowadzić grupy fosfonowe. W celu określenia rodzaju grup funkcyjnych oraz oszacowania ich ilości, materiały scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopowych (FTIR, Raman), TGA oraz SEM.

Słowa kluczowe: materiały węglowe, adsorbenty węglowe, powierzchniowe grupy funkcyjne

1. Wstęp

Jednym z głównych obszarów zastosowań materiałów węglowych jest adsorpcja. Materiały te są powszechnie wykorzystywane w przemyśle m.in. do odbarwiania substancji czy do odzyskiwania rozpuszczalników. Adsorbenty węglowe odgrywają również ogromną rolę w ochronie środowiska, gdzie stosuje się je do usuwania zanieczyszczeń z wód pitnych oraz do oczyszczania ścieków [Menéndez-Díaz i Gullón 2006; J. Tascón 2012]. Tak liczne zastosowania wynikają z wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej materiałów węglowych, a także z ich dobrej odporności termicznej i chemicznej. Niewątpliwy wpływ na zdolności adsorpcyjne ma również chemiczna struktura powierzchni i znajdujące się na niej grupy funkcyjne. Często stosowanym zabiegiem jest modyfikacja powierzchni adsorbentów węglowych poprzez przyłączenie do nich dodatkowych grup funkcyjnych bądź związków chemicznych. Ma to na celu zwiększenie selektywności oraz efektywności adsorpcji, a co za tym idzie dostosowaniu materiału do konkretnych zastosowań [Xuab i in. 2018].

W niniejszej pracy uwagę skupiono na wpływie tlenowych oraz fosfonowych grup funkcyjnych na zdolności adsorpcyjne struktur węglowych. Z uwagi na obecność tych grup, materiały powinny wykazywać hydrofilowy charakter powierzchni i charakteryzować się dobrą zdolnością kationowymienną, a tym samym dobrą zdolnością sorpcyjną jonów metali z wody. Zdolności adsorpcyjne przetestowano względem rtęci, która już w niewielkiej ilości może być szkodliwa dla zdrowia człowieka, oraz strontu- stanowiącego problematyczny odpad radioaktywny.

2. Materiał i metody

Funkcjonalizacja materiałów węglowych:

Funkcjonalizację przeprowadzono wykorzystując metodę, która bazuje na reakcji grup karboksylowych z chlorkiem fosforu(III) (PCl_3) w obecności wody [Żelechowska i in. 2017]. Jako sorbenty wykorzystano komercyjnie dostępne wielościenne nanorurki węglowe z grupami karboksylowymi (CNT-COOH, firmy Cheaptubes), węgiel aktywny (WA, Pol-Aura) oraz tlenek grafenu (GO) otrzymany zmodyfikowaną metodą Hummersa. W przeciwieństwie do CNT-COOH i GO, węgiel aktywny w swojej strukturze zawiera jedynie niewielką ilość grup karboksylowych. Z uwagi na to, przed przystąpieniem do właściwego procesu funkcjonalizacji w pierwszej kolejności należało go poddać procesowi utleniania. W tym celu 1 g WA wsypano do kolby i zalano mieszaniną kwasu siarkowego (H_2SO_4) i azotowego (HNO_3) w proporcji objętościowej 3:1. Całość umieszczono na mieszadle magnetycznym i pozostawiono na 2 doby. Po tym czasie, otrzymany materiał odwirowano, jednocześnie przemywając wodą dejonizowaną i wysuszono w 40°C w suszarce próżniej. Końcowy produkt, w postaci proszku, oznaczono jako WA-Ox.

Właściwy proces funkcjonalizacji, mający na celu wprowadzenie grup fosfonowych na powierzchnię materiału, przeprowadzono zgodnie z następującą procedurą: do kolby okrągłodennej zawierającej 5 ml wody dejonizowanej, powoli dolano 20 ml PCl_3 . Następnie, do tak przygotowanego roztworu dodano po 0,3 g adsorbentu węglowego. W celu efektywnego zajścia funkcjonalizacji całość ogrzano do 65°C i mieszano w takiej temperaturze przez 24 h. Po tym czasie do kolby dodano dużą ilość wody dejonizowanej i ogrzewano przez godzinę w 50° . Ostatecznie końcowy produkt oczyszczono i wysuszono w suszarce próżniowej (30°C , 0.01 bar). Otrzymane w ten sposób produkty oznaczono jako CNT- PCl_3 , GO- PCl_3 i WA- PCl_3 .

Metody badawcze

W celu identyfikacji grup występujących w próbkach wykorzystano spektroskopię w podczerwieni (FTIR). Widma rejestrowano w zakresie $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ przy pomocy spektrometru fourierowskiego (PerkinElmerFrontier) pracującego w trybie transmisji. Aby wykonać pomiar niewielką ilość próbki utarto z bromkiem potasu a następnie sprasowano (przez jedną minutę z naciskiem wynoszącym $\sim 1\text{ tona/cm}^2$) do postaci pastylki. Pomiar termogravimetryczne (TGA) wykonane zostały przy użyciu aparatu Netzsch STA 449 F1 w atmosferze argonu oraz w zakresie temperatur od 40°C do 900°C (z prędkością grzania $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Morfologię próbek badana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta Feg 250 FEI.

W dalszej kolejności oceniono zdolności adsorpcyjne materiałów względem jonów Hg^{2+} i Sr^{2+} . Badania sorpcyjne wykonano stosując 1 mg adsorbentu oraz 10 ml roztworu jonów. Adsorpcja prowadzona była w warunkach statycznych- podczas badań nie wytrząsano, mieszano czy też ogrzewano roztworów. Jedyne, w celu odfiltrowania adsorbentu, po określonym czasie kontaktu roztwór przesączało próżniowo z użyciem papierowych sączków. Stężenie jonów w roztworach oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na aparacie SensAA firmy GBC Scientificequipment. Stopień adsorpcji jonów przez adsorbent wyrażono za pomocą efektywności adsorpcji, którą obliczano ze wzoru:

$$E\% = \frac{C_0 - C_k}{C_0} \cdot 100\%$$

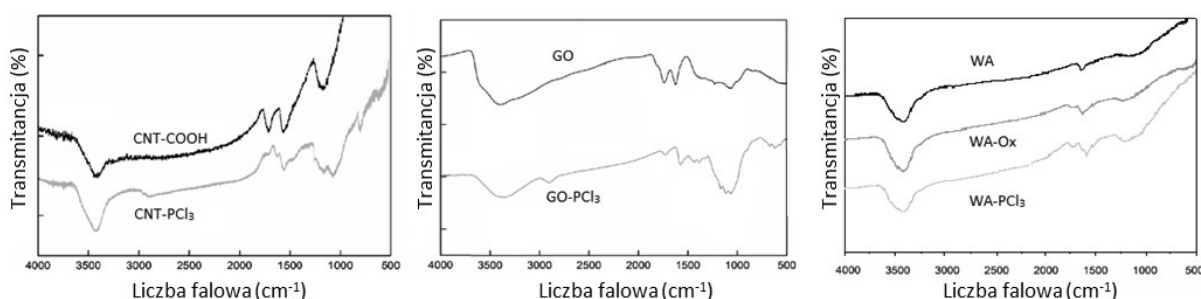
gdzie:

C_0 - początkowe średnie stężenie jonów [$mg \cdot L^{-1}$], C_k - średnie stężenie jonów po procesie adsorpcji [$mg \cdot L^{-1}$].

3. Wyniki i dyskusja

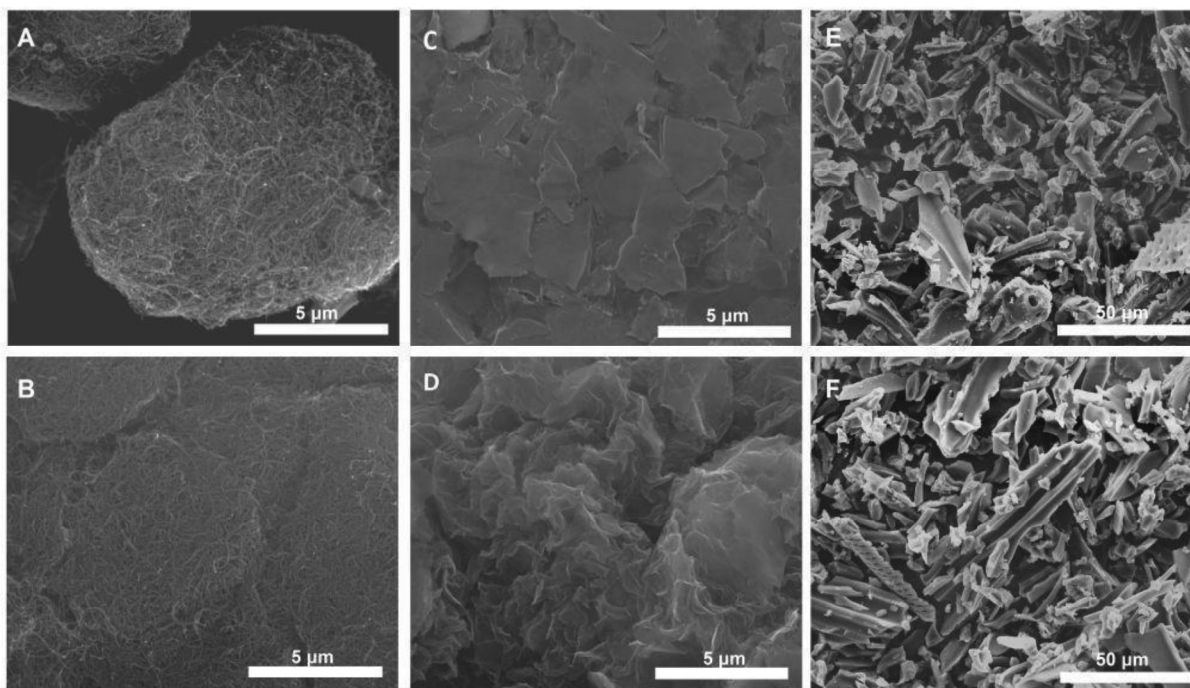
Charakterystyka adsorbentów węglowych

Zarejestrowane dla CNT-COOH, GO i WA widma są charakterystyczne dla tego typu materiałów, a widoczne w nim pasma można przyporządkować drganiom odpowiednich grup tlenowych oraz drganiom podwójnych wiązań między atomami węgla (ryc.1). Szerokie pasmo położone przy najwyższych liczbach falowych (powyżej 3000 cm^{-1}) pochodzi od drgań rozciągających wiązań O-H obecnych w grupie fenolowej, karboksylowej i od zaadsorbowanej na powierzchni wody. Pasma przy ok. 1560 cm^{-1} odpowiada drganiom wiązań C=C sprzężonych z C=C lub C=O. Z kolei w obszarze $1400\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ widocznych jest kilka pasm związanych z obecnością wiązań C–O, występujących w alkoholach, kwasach karboksylowych czy epoksydach. Ponadto w widmie CNT-COOH i GO widoczne jest pasmo pojawiające się w zakresie $1800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgań wiązań C=O [Żelechowska i in. 2017]. Dla WA takie pasmo pojawia się dopiero po utlenianiu. Ponadto, w porównaniu do WA, maksimum pasma pochodzącego od wiązań C-O ($1200\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$) przesuwają się w stronę wyższych liczb falowych. Zmiany te potwierdzają, że w wyniku utleniania, zgodnie z oczekiwaniami, na powierzchnie materiału wprowadzone zostały grupy karboksylowe. Po reakcji materiałów z PCl_3 widać znaczną zmianę w wyglądzie widm. W widmach CNT- PCl_3 , GO- PCl_3 i WA- PCl_3 pojawiają się dwa intensywne sygnały, które przypisać można drganiom wiązań podwójnych (1185 cm^{-1}) i pojedynczych (1072 cm^{-1}) pomiędzy atomami fosforu i tlenu. Ponadto, w miejscu pasma C=O pojawia się głębsze i lekko przesunięte pasmo, które pochodzi od drgań wiązań –OH w strukturze $O=P(OH)_2$. Wyniki te potwierdzają, że proces funkcjonalizacji przebiegł pomyślnie i doprowadził do przekształcenia grup karboksylowych w grupy fosfonowe. Analizując widma zauważono także, że pasmo związane z oscylacjami podwójnych wiązań C=C dla próbek po fosfonowaniu przesuwają się o kilka cm^{-1} w stronę mniejszych liczb falowych, co wskazuje na częściową redukcję materiałów. Reakcja prowadzona była w podwyższonej temperaturze w warunkach redukujących w wyniku czego mniej stabilne grupy uległy dekompozycji.



Ryc. 1. Widma FTIR dla próbek przed i po fosfonowaniu oraz dla WA po utlenianiu, źródło własne

Na ryc.2 przedstawiono obrazy SEM próbek przed i po fosfonowaniu. Jak można zauważyć, w przypadku nanorurek i węgla aktywnego przeprowadzona funkcjonalizacja nie wpływa na morfologię powierzchni. Próbki CNT-COOH i CNT- PCl_3 składają się ze splątanych nanorurek węglowych o średnicy w zakresie kilku/kilkudziesięciu nanometrów i długości rzędu mikrometrów. Próbki WA i WA- PCl_3 składają się z niejednorodnych płatków o grubości kilku nanometrów oraz szerokości i długości kilku mikrometrów. Znaczną różnicę w morfologii obserwuje się natomiast dla próbek GO i GO- PCl_3 . GO charakteryzuje się warstwową strukturą składającą się z płaskich płytek grafitowych. Płytki te są nierównomiernie rozłożone, mają nieregularny kształt a ich rozmiar nie przekracza kilku mikrometrów. Z kolei w przypadku GO- PCl_3 wielowarstwową strukturę tworzą cienkie, mocno pofałdowane arkusze. Pomiędzy nachodzącymi na siebie arkuszami widoczne są liczne pory, które świadczą o dobrze rozwiniętej powierzchni próbki. Warto zauważyć, że morfologia GO- PCl_3 przypomina morfologię charakterystyczną dla zredukowanego tlenku grafenu, co potwierdza przypuszczenia z wcześniejszych badań, że w trakcie funkcjonalizacji GO nastąpiła jego jednoczesna redukcja.



Ryc. 2. Obrazy SEM próbek przed i po fosfonowaniu: CNT- COOH (a) i CNT- PCl₃ (b), GO (c) i GO-PCl₃ (d), WA (e) i WA- PCl₃ (f), źródło własne.

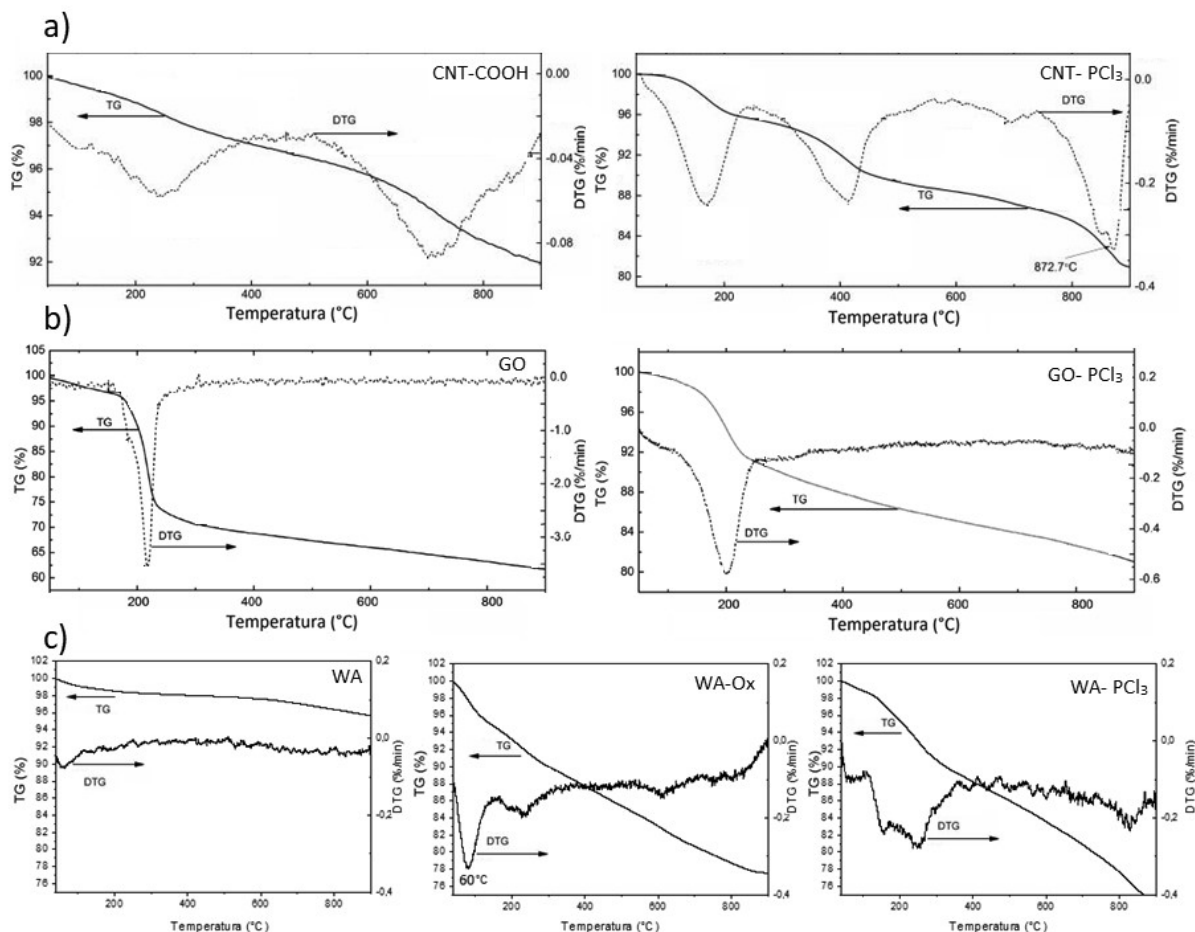
Na zarejestrowanych dla próbek przed i po fosfonowaniu krzywych TG, a także dla węgla aktywnego przed i po utlenianiu, wyróżnić można inne stopnie dekompozycji. Ponadto widoczne na krzywej DTG maksima występują przy różnych temperaturach (ryc.3). Te dwie różnice potwierdzają obecność odmiennych grup funkcyjnych, które dekomponują w różnym zakresie temperatur. Dodatkowo, w tab.1 zebrane zostały ubytki masy dla trzech zakresów temperaturowych oraz dla całego zakresu pomiarowego. Obserwowany ubytek masy w obszarze niskich temperatur (do 150°C) związany jest z desorpcją wody z powierzchni materiału, natomiast w temperaturach wysokich (powyżej 500°C) z rozkładem węglowego szkieletu. Najbardziej interesujący, z punktu widzenia oceny stopnia funkcjonalizacji, jest środkowy obszar (150-500°C), który odpowiada dekompozycji grup funkcyjnych.

Tab. 1. Procentowy ubytek masy wyznaczony na podstawie krzywych TG, źródło własne.

próbka	Ubytek masy w zakresie temperatur, %			
	40-150°C	150-500°C	500-900°C	40-900°C
CNT-COOH	0,6	2,8	4,6	8
CNT-PCl ₃	0,4	11	8,6	19
GO	3,2	28,6	6,4	38,2
GO-PCl ₃	0,8	13,5	4,7	19
WA	1,22	0,91	2,2	4,33
WA-Ox	5,21	9,36	7,8	22,37
WA-PCl ₃	2,44	11,54	12,09	26,07

Zgodnie z oczekiwaniami najmniejszym ubytkiem masy w tym obszarze charakteryzuje się WA, co świadczy o niewielkim stopniu funkcjonalizacji próbki. Największym natomiast GO, który po syntezie na swojej powierzchni zawiera sporą ilość tlenowych grup funkcyjnych. Dla próbek po fosfonowaniu oczekuje się, że w wyniku zastosowanej procedury funkcjonalizacji w miejscu jednej grupy karboksylowej (obecnej w strukturze materiału) wprowadzone zostaną dwie grupy fosfonowe. Biorąc pod uwagę masę molową tych grup oraz zakładając, że wszystkie grupy karboksylowe zostaną przekształcone, ubytek masy dla próbek po fosfonowaniu powinien być około 4x większy niż dla próbek przed. Takie wyniki zostały otrzymane jedynie dla nanorurek węglowych. W przypadku węgla aktywnego ubytek masy dla WA-PCl₃ jest jedynie o ok. 0,2x większy niż dla WA-Ox, natomiast dla GO-PCl₃ jest o ponad połowę mniejszy od GO. Należy pamiętać, że zarówno WA-Ox jak i GO w swojej strukturze oprócz grup karboksylowych posiadają również inne grupy tlenowe. Grupy te w wyniku podwyższonej temperatury procesu funkcjonalizacji zostają usunięte, a próbka ulega redukcji, co zostało potwierdzone przy pomocy innych metod badawczych (FTIR, SEM). Na tej podstawie można

wnioskować, że ubytek masy w zakresie 150-500°C pochodzi głównie od dekompozycji grup fosfonowych. W tym miejscu należy również zwrócić uwagę na fakt, że grupy fosfonowe są zdecydowanie cięższe niż grupy tlenowe co sprawia, że większy ubytek masy dla próbek po fosfonowaniu nie oznacza większej ilości grup powierzchniowych.



Ryc. 3. Krzywe TG i DTG zarejestrowane dla CNT- COOH i CNT- PCl₃ (a), GO i GO-PCl₃ (b) oraz WA, WA-OX i WA- PCl₃ (c), źródło własne.

Właściwości sorpcyjne badanych materiałów

Przedstawione powyżej wyniki badań pozwoliły na określenie rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych oraz oszacowanie ich ilości. Potwierdziły również, że przeprowadzona reakcja z PCl₃, zgodnie z oczekiwaniami skutkuje wprowadzeniem na powierzchnię ugrupowań fosfonowych.

W dalszej kolejności ocenie poddano zdolności adsorpcyjne materiałów względem jonów Hg²⁺ i Sr²⁺. Na ryc.4 porównano efektywność adsorpcji po 24 h. Spośród badanych materiałów, najskuteczniejszym w usuwaniu jonów strontu był GO (44%). W przypadku jonów rtęci dużą zdolność sorpcyjną wykazywały się zarówno CNT- PCl₃ jak i GO- PCl₃ (ponad 98%). Materiały pod względem efektywności adsorpcji uszeregować można w następujący sposób:

efektywność adsorpcji względem jonów Sr²⁺:

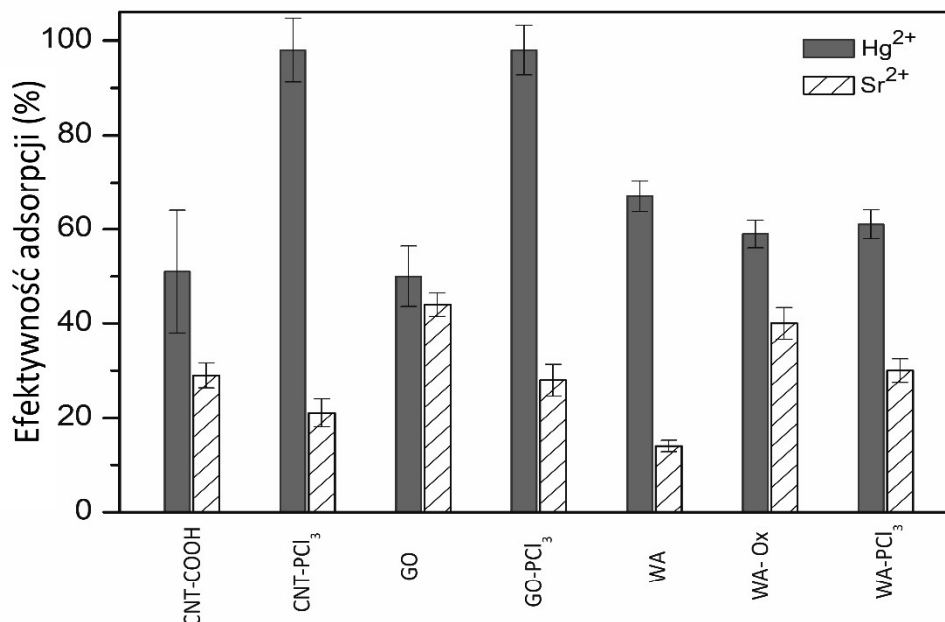


efektywność adsorpcji względem jonów Hg²⁺:



Analizując wyniki uzyskane dla roztworów strontu, można zauważyć, że w przypadku tych samych materiałów próbki posiadające grupy tlenowe charakteryzują się większą zdolnością adsorpcyjną niż próbki zawierające grupy fosfonowe. Należy również zauważyć, że najbardziej efektywny był GO, który zawiera największą ilość grup funkcyjnych. Ostatnie miejsce zajmuje natomiast WA, czyli materiał posiadający niewielką ilość grup. Na tej podstawie można wnioskować, że na skuteczność adsorpcji wpływa w głównej mierze ilość grup funkcyjnych a dominującym mechanizmem adsorpcji są oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią a dodatnim jonem metalu.

Z kolei w przypadku adsorpcji jonów Hg^{2+} należy zauważyć, że mimo obecności tlenowych grup funkcyjnych o ładunku ujemnym, dla struktur niefosfonowanych bardzo niewielki procent jonów został zaadsorbowany. Na tej podstawie można przypuszczać, że zdolność wiązania rtęci w przypadku również ujemnych grup fosfonowych nie wynika jedynie z oddziaływań elektrostatycznych, a bardziej wyrafinowanych mechanizmów kompleksowania. Szczególnie obiecujące wyniki dotyczą fosfonowanych nanostruktur, dla których efektywność adsorpcji sięga nawet 99%.



Ryc. 4. Porównanie efektywności adsorpcji względem jonów Hg^{2+} i Sr^{2+} , źródło własne.

4. Podsumowanie

Przedstawione badania dotyczą wykorzystania funkcjonalizowanych materiałów węglowych (nanorurek węglowych, tlenku grafenu i węgla aktywnego) do adsorpcji jonów metali (Hg^{2+} , Sr^{2+}) z roztworów wodnych. W pracy uwagę skupiono na wpływie tlenowych oraz fosfonowych grup funkcyjnych na zdolności adsorpcyjne struktur węglowych. Materiały scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopowych (FTIR, Raman) oraz analizy termogravimetrycznej. Otrzymane wyniki potwierdzają korzystny wpływ powierzchniowych grup funkcyjnych na efektywność adsorpcji jonów metali. Zauważono, że w przypadku adsorpcji jonów Sr^{2+} główny wpływ na efektywność adsorpcji ma ilość grup funkcyjnych, znajdujących się na powierzchni materiałów węglowych. Z kolei materiały, zawierające na swojej powierzchni grupy fosfonowe, charakteryzują się zdecydowanie wyższą zdolnością sorpcyjną względem jonów Hg^{2+} . Szczególnie obiecujące wyniki dotyczą adsorpcji rtęci z wykorzystaniem fosfonowanych nanostruktur: CNT-PCl₃ i GO-PCl₃, dla których zdolność adsorpcyjna przekracza 98%. W dalszym etapie badań planowane jest określenie zdolności sorpcyjnej otrzymanych struktur wobec innych jonów metali (metali ciężkich i wapniowców) oraz barwników.

5. Literatura

- Menéndez-Díaza J., Gullón M.** 2006, Types of carbon adsorbents and their production. *Interface Science and Technology* 7: 1-47
- Tascón J.** 2012 *Novel Carbon Adsorbents*, first ed., Elsevier
- Xuab J., Caoa Z., Zhang Y., Yuan Y., Louc Z., Xuc X., Wang X.** 2018, A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere* 195: 351-364
- Żelechowska K., Przeźniak-Welenc M., Łapiński M., Kondratowicz I., Miruszewski T.** 2017, Fully scalable one-pot method for the production of phosphonic graphene derivatives. *Beilstein J. Nanotechnol.* 8: 1094–1103

Podziękowania:

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, projekt Nr 2016/23/D/ST5/02800.

Nazwa instytucji: Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego

Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Wojciech Sadowski

Adres do korespondencji: malgorzata.nadolska@pg.edu.pl