

МОДИФИЦИРАНЕ НА ПОЛИАМИДЕН ПЛАТ С ХИДРОГЕЛ, СЪДЪРЖАЩ НАНОЧАСТИЦИ И ПРИЛОЖЕНИЕТО МУ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ

Десислава СТАНЕВА, Даниела АТАНАСОВА, Ава ШЕНГОВА

Химикотехнологичен и металургичен университет - София, катедра "Текстил и кожи"

РЕЗЮМЕ

Настоящото изследване е свързано с едновременно фотоиндуцирано получаване на акрилатен хидрогел и синтеза на наночастици от метални оксиди (цинков оксид или желязен оксид), които са равномерно разпределени върху повърхността на полиамиден плат. Получените композитни материали са изследвани като адсорбенти, катализатори и фотокатализатори при разграждането на замърсители във водата (реактивно багрило, електролит, повърхностно активни вещества) до безопасни продукти на разграждане.

Ключови думи: полиамиден плат, наночастици, хидрогел, адсорбция, фотокатализатор

MODIFICATION OF POLYAMIDE FABRIC WITH A HYDROGEL CONTAINING NANOPARTICLES AND ITS USE FOR THE PURIFICATION OF WASTE WATER

Desislava STANEVA, Daniela ATANASOVA, Ava SHENGOVA

University of Chemical Technology and Metallurgy - Sofia,
Department of Textile and Leather

ABSTRACT

The present work reports on the photoinduced formation of acrylate hydrogel and in situ synthesis of metal oxide nanoparticles (zinc oxide or iron oxide) dispersed uniformly on the polyamide fabric surface. The resulting composite materials have been used in processes of adsorption, catalytic and photocatalytic degradation of the pollutants (reactive dye, electrolyte, detergents) to harmless degradation products.

Keywords: polyamide fabric, nanoparticles, hydrogel, adsorption, photocatalyst

ВЪВЕДЕНИЕ

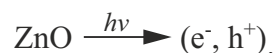
Отпадъчните води след багрение на текстилните материали са сериозен екологичен проблем. Например при багрение с реактивни багрила степента на фиксиране върху материала е между 50 и 90%, а отпадъчните води съдържат хидролизирало багрило и различни текстилни спомагателни средства (алкални вещества, електролити, мокрители, диспергатори и др.) [1]. Дори в минимални количества багрилата водят до видимо оцветяване, а повечето от багрилните молекули са устойчиви на разграждане при традиционните методи за третиране на водата (коагулация, адсорбция, обратна осмоза, ултрафилтриране и биологично третиране) [2]. Затова подобряването на технологиите за пречистване на отпадъчните води е актуално и е свързано с постигане на показатели като комплексност (отстраняване на неорганични, органични и биологични замърсители), безопасни продукти на разграждане, бързина и цена. В най-голяма степен до тези изисквания се доближават т. нар. окислителни процеси за пречистване на водата. Те се основават на образуването на силно реактивоспособни съединения, като хидроксилни ($\cdot\text{OH}$) и хидропероксилни ($\text{HO}_2\cdot$) радикали и постигане на пълната минерализация на замърсителите. Образуваните хидроксилни радикали ($\cdot\text{OH}$) са мощни оксидни частици с много висок окислителен потенциал (2.80 V) [3].

Допълнително оптимизиране на тези процеси може да бъде постигнато с помощта на бързоразвиващите се нанотехнологии. Голямото съотношение повърхност/обем, което е характерно за наночастиците е причина за повишения им адсорбционен капацитет, каталитичните им свойства и биоактивност. За целта се използват разнообразни наночастици от метални оксиди (Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CuO и др.), с чието участие се постига минерализиране на замърсителите до неорганични йони и вода. Включването им в композитни материали води до получаването на нови адсорбенти и хетерогенни катализатори, които могат да се използват многократно, могат да се регенерират и рециклират. Редица изследвания показват, че чрез използване на различни източници на енергия (слънчева радиация, микровълнова радиация и ултразвукова енергия) се постига допълнително ускоряване на процесите.



Фигура 1 Механизъм на фотокаталитична активност на ZnO

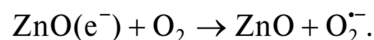
На *Фигура 1* е представен механизмът на фотокаталитична активност на ZnO . Предполага се, че във фотокатализатора протича създаването на двойка електрон-дупка под въздействие на енергия, равна или по-голяма от ширината на забранената зона (за ZnO $\Delta E_g = 3.5 \text{ eV}$) [4]



Фотогенерираните положителни дупки от валентната зона взаимодействат с адсорбираната вода или хидроксилни групи върху повърхността на ZnO . Този процес води до образуването на хидроксилни радикали, които имат силно окислителни свойства.



Електронната зона на проводимост взаимодейства с акцепторите на електрони, като разтворения във водата или адсорбиран на повърхността кислород. При този процес се образуват супероксидни радикали.



Получените високоефективни радикали взаимодействат със замърсителя, при което се образуват различни междинни съединения, които по-нататък се превръщат до неорганични съединения. Установено е, че подобни силно реактивоспособни съединения (хидроксилни (OH) и хидропероксилни (HO_2) радикали) се образуват и с участието на железни оксиди, под въздействие на УВ и видима светлина и при добавяне на водороден пероксид в силно кисела среда.

Целта на тези изследвания е получаването чрез фотополимеризация на хидрогел, върху

повърхността на полиамиден плат, с равномерно разпределени в структурата му наночастици от метални оксиди (цинков оксид или железен оксид) и изследване на получените композитни материали като адсорбенти, катализатори и като фотокатализатори при обезцветяване на отпадъчни води след багрене с реактивно багрило.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Получаване и охарактеризиране на композитен материал полиамиден плат-хидрогел-наночастици от цинков оксид или железен оксид

Получаването на композитните материали е проведено в четири етапа: 100% полиамиден плат е обработен с модифициран еозин по метода на извличане при pH 4 [5]. Вторият етап от получаването на композитния материал е напояване с воден разтвор на цинкови йони (30% спрямо плата) или железни йони (10% спрямо плата) и изсушаване. Третият етап е напояване с воден разтвор на мономерите (акриламид и N,N'-метилен-бис-акриламид) в присъствие на N-метилдиетаноламин, който е съинициатор на полимеризацията. Четвъртият етап е облъчване с видима светлина, при стайна температура, във въздушна среда в продължение на 5 часа. След това мострите престояват в сушилни при 80 °C в продължение на 30 минути. Температурата се покачва до 140 °C и термообработка продължава 3 минути [6,7].

Получените мостри са означени с PAZn (съдържащи частици от цинков оксид) и с PAFe (съдържащи частици от железен оксид). Морфологията и размерът на гела и частиците от метални оксиди са анализирани със сканиращ електронен микроскоп (SEM).

2. Определяне условията за употреба на получените материали

2.1. Композитен материал полиамиден плат-хидрогел-наночастици от цинков оксид

Композитният материал полиамиден плат-хидрогел-наночастици от цинков оксид е изследван като адсорбент и фотокатализатор при обезцветяване на моделен разтвор на реактивно багрило Drimaren Rot K-7B. За охарактеризирането му и определяне параметрите му на приложимост като адсорбент са приложени различни кинетични модели, адсорбционни изотерми и други термодинамични анализи. За да се изследва едновременната адсорбция и фотокаталитичното разграждане на багрилото, разтворът му е облъчен с УВ лампа, излъчваща UVA и UVB лъчи в нормално осветена лабо-

ратория, при което мостра от материала (13.3 g L⁻¹) е използвана трикратно в продължение на 150 минути при всяка обработка и след потапяне в нов разтвор (3 mL) с концентрация на багрилото 50 mg L⁻¹. Изследвана е кинетиката на обезцветяване на багрилния разтвор при облъчване с УВ светлина и различна концентрация на H₂O₂.

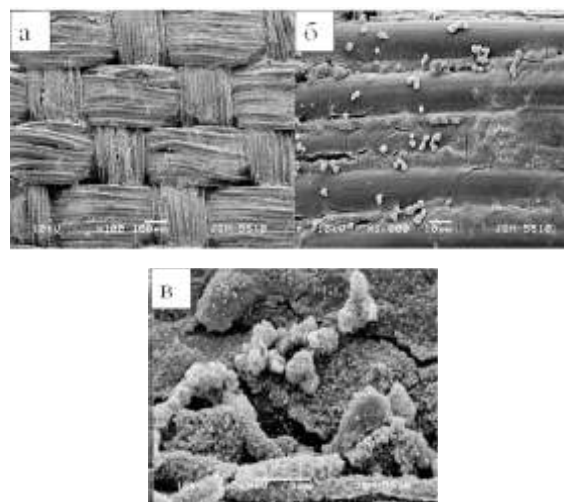
2.2. Композитен материал полиамиден плат-хидрогел-наночастици от железен оксид

Определено е влиянието на pH и концентрацията на H₂O₂ върху скоростта на процеса на обезцветяване. Мостра от материала е използвана четирикратно, след което е охарактеризирана със СЕМ. Изследвано е влиянието на електролит (натриев хлорид) и повърхностно активни вещества (ПАВ), които съпътстват хидролизиралото багрило в реалните отпадъчни води след багрене с реактивно багрило.

РЕЗУЛТАТИ

Композитен материал полиамиден плат-хидрогел-наночастици от цинков оксид

Размерът, формата и разпределението на синтезираните частици от цинков оксид, в структурата на хидрогела върху полиамидния плат, са анализирани с помощта на СЕМ. Вижда се, че влакната са покрити със слой от хидрогел, който ги слепва и обединява заедно (Фигура 2 а,б). Частици от цинков оксид, със сферична форма и микроразмери, сравнително равномерно са разпределени върху повърхността на плата (Фигура 2 б). При по-голямо увеличение се вижда, че тези частици имат подобна на цвете структура, а освен тях в хидрогела са включени многобройни други частици със зърнеста структура и наноразмери (Фигура 2 в).



Фигура 2 Микрографии при различно увеличение на композитен материал PAZn

Композитният материал (PAZn) е приложен като адсорбент за обезцветяване разтвор на реактивно багрило Drimaren Rot K-7B, намиращо употреба при багрение на текстил. Изследвано е влиянието на различни реакционни параметри (количество на адсорбента, концентрацията на багрилото, температурата, времето за контакт между адсорбента и адсорбата) [8,9]. Установено е, че адсорбционният капацитет на адсорбента намалява с увеличаване на количеството му, което вероятно се дължи на незапълването на свободните активни зони в процеса на адсорбция, но нараства степента на обезцветяване на разтвора. При нарастване концентрацията на багрилото адсорбционният капацитет на материала нараства и се адсорбират повече багрилни молекули, но обезцветяването се затруднява. За оценка ефективността на адсорбцията са използвани изотермите на Лангмюир, свързани с получаване на мономолекулен слой върху адсорбента и изотермата на Фройндлих при многоцентрова адсорбция при неравни повърхности. Установено е, че при температура 298 °K адсорбцията на изследваното багрило от композитния материал се описва по-добре с изотермата на Фройндлих, отколкото с изотермата на Лангмюир и адсорбцията е благоприятна.

Известно е, че адсорбцията на разтворено вещество от адсорбента включва четири основни етапа: дифузия на разтвореното вещество в разтвора до граничния слой разтворител около адсорбента. Преминаване на разтвореното вещество през този хипотетичен слой разтворител. Дифузия в порите на адсорбента до адсорбционните центрове и свързване на адсор-

бата към активните центрове [10]. Резултатите показваха, че обезцветяването нараства с нарастване на температурата, от което следва, че процесът на адсорбция е ендотермичен. В този случай вероятно се ускорява дифузията на багрилните молекули през външния граничен слой и вътрешните пори на адсорбента; повишава се порьозността и общия обем на порите на адсорбента с времето; увеличават се активните адсорбционни центрове [11].

За описване на адсорбционната кинетика са използвани следните кинетични модели (псевдопърви порядък, псевдо-втори порядък и дифузионния модел във вътрешността на частиците). Установено е, че адсорбцията следва псевдо-втори порядък и зависи от граничния слой на границата на адсорбента, а също и от структурата му.

Термодинамичните параметри (енталпия ΔH° , ентропия ΔS° и свободна енергия на Гибс ΔG°) за адсорбцията на багрилото върху композитния материал са изчислени от графиката получена от зависимостта на коефициента на разпределение на багрилото между твърдата и течната фаза (K_D) спрямо температурата. Получените резултати са представени в **Таблица 1**. От стойността на енталпията и активиращата енергия се вижда, че адсорбцията е ендотермичен и физичен процес. Енергията на Гибс е положителна, което показва, че процесът е неспонтанен при 298 °K, но поради положителната стойност на ентропията протича, тъй като с времето хидрогелът върху повърхността на влакната набъбва, което увеличава броя на активните центрове и подпомага достъпа на багрилните молекули до тях.

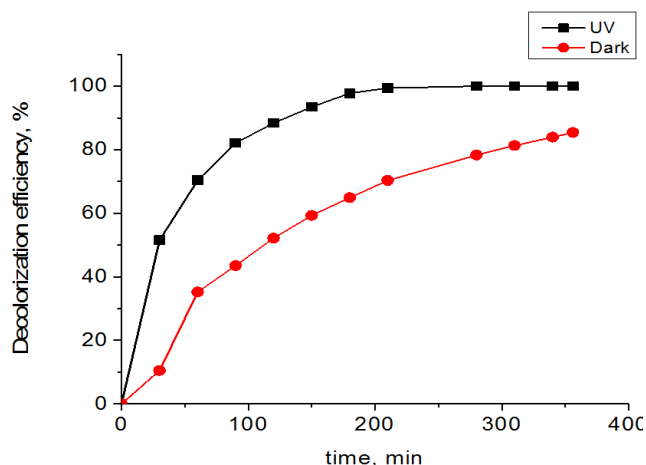
Таблица 1

Термодинамични данни за адсорбцията на реактивно багрило Drimaren Rot K-7B от композитен материал PAZn

T (K)	LnKD	ΔS° (kJ/mol/K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)
298	-2.40	0.047	19.74	5.936	28.58

За да се изследва възможността за ускоряване процеса на обезцветяване на багрилния разтвор е използвана фотокаталитичната активност на частиците от цинков оксид при облъчване с УВ светлина, както и добавянето на водороден пероксид в реакционната система. Установено е, че при облъчване се постига 100% обезцветяване за около 200 мин., докато на тъмно при 350 мин. обезцветяването е 86%

(**Фигура 3**). Това се дължи на увеличеното количество на образуваните хидроксилни радикали, което ускорява и процеса на разграждане на багрилото. Добавянето на 0.07 mmol/L и на 0.14 mmol/L H_2O_2 води съответно до 89% и 95% обезцветяване след 90 мин., докато при наличие само на композитен материал PAZn, обезцветяването на разтвора е 83%.



Фигура 3

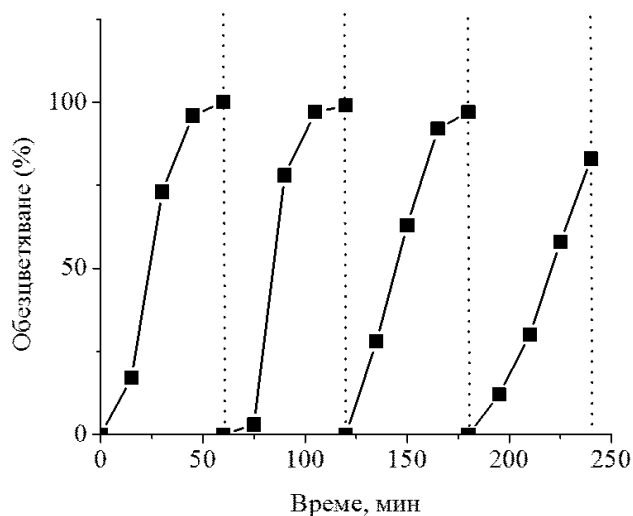
Обезцветяване на тъмно и под действие на УВ светлина на багрилен разтвор с концентрация 50 mg L^{-1} и композитен материал PAZn (13.3 g L^{-1})

Мостра от материала PAZn е използвана многократно за обезцветяване на багрилен разтвор. Установено е, че при втората и третата употреба настъпва забавяне в процеса на обезцветяване, съответно 80% и 66% за 150 минути. Реакциите се описват с кинетичен модел от първи порядък, когато активните центрове на композитния материал са повече на брой и количеството на образуваните радикали с окислителни свойства е по-голямо. Това се наблюдава при облъчване с УВ светлина, при добавяне на H_2O_2 , а също и при втората употреба. Едва при третата употреба на мострите регресионните коефициенти R^2 за втори порядък стават по-големи спрямо тези за първи порядък, което вероятно се дължи на промяна в структурата на адсорбента, свързано с намаляване на броя на активните центрове.

Композитен материал полиамиден плат-хидрогел-наночастици от железен оксид

Композитният материал (PAFe) полиамиден плат-хидрогел-наночастици от железен оксид (9.4 g L^{-1}) е използван при обезцветяването на моделен разтвор от реактивно багрило Drimaren Rot K-7B (100 mg L^{-1}). Изследвано е влиянието на рН на разтвора върху скоростта на процеса на обезцветяване. Установено е, че обезцветяването при рН 2 протича по-бързо спрямо разтвор с рН 3 и рН 4. При определяне влиянието на концентрацията на H_2O_2 върху скоростта е наблюдавано 100% обезцветяване на багрилния разтвор за 60 минути и при четирите изследвани концентрации на H_2O_2 . За по-

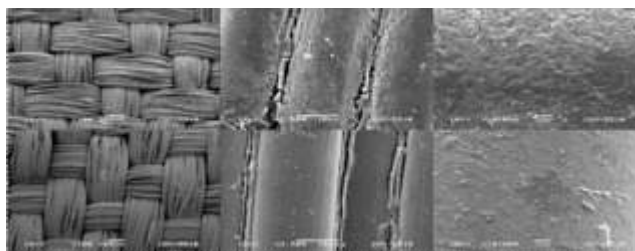
нататъшните изследвания е използвана концентрация $93.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, тъй като след 50 мин. при тази концентрация и при концентрация $132.2 \text{ mmol L}^{-1}$ обезцветяването е 80%, докато при концентрация 15.5 mmol L^{-1} и 54.4 mmol L^{-1} се наблюдава 60% обезцветяване. Резултатите, получени при многократна употреба на композитния материал, съдържащ наночастици от железен оксид при обезцветяване на багрилния разтвор са представени на **Фигура 4**. До третата употреба разтвора на багрилото се обезцветява до 100 % за 60 минути. При четвъртата употреба настъпва слабо забавяне на процеса.



Фигура 4

Многократна употреба на материал PAFe (11.0 g L^{-1}) при обезцветяване на багрилен разтвор (100 mg L^{-1}) при добавяне на $93.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ и рН 2.

Повърхността на материала преди употреба и след четвъртата употреба е наблюдавана със СЕМ и микрографиите са представени на фиг. 5. Вижда се, че след четвъртата употреба се наблюдава ерозия на слоя на хидрогела и ясно се виждат отделните влакна, а самата им повърхност е по-гладка.



Фигура 5 Микрографии при различно увеличение на мостра PAFe. Горен ред: преди употреба; Долен ред: след четирикратна употреба

При багрено с реактивни багрила, поради ниската им субстантивност и реакционна способност, използването на електролит е задължително, тъй като той подпомага извличането на багрилото. Затова интерес представляваше да се изследва влиянието на концентрацията на натриев хлорид и повърхностно активни вещества върху скоростта на обезцветяване на моделния багрилен разтвор. Установено е забавяне на процеса с увеличаване концентрацията на натриевия хлорид, но все пак се достига до 100% обезцветяване, тъй като от хлорните йони се получават радикали с по-малък окислителен потенциал от хидроксилните радикали. Добавянето ПАВ води до много по-голямо забавяне на процеса на обезцветяване, тъй като присъствието им в разтвора над критичната концентрация на мицелообразуване води до екраниране на багрилните молекули спрямо въздействието на радикалите.

ИЗВОДИ

Получени са нови композитни материали, съдържащи частици от цинков оксид или железен оксид, които равномерно са разпределени в структурата на хидрогел върху повърхността на полиамидни влакна. С помощта на електронна микроскопия е наблюдавано, че при по-голямо количество на цинковите йони, използвани при синтеза на материалите се образуват многобройни наночастици със зърнеста структура, но също йерархични структури с микроразмери и подобна на цвете структура. Тези частици притежават голяма адсорбционна способност, което е предимство при технологиите за пречистване на отпадъчни води. Установено е, че получените композитни материали комбинират адсорбционни с фотокаталитични свойства и бързо обезцветяват разтвор на реактивно багрило. Добавянето на H_2O_2 допълнително ускорява този процес. За оценка ефективността на адсорбция и за оптимален дизайн на адсорбционния и фотокаталитичен процес са направени различни кинетични и термодинамични изчисления. Те показват, че процесите са ефективни при стайна температура, но могат да бъдат ускорени с повишаване на температурата и количеството на адсорбента. Получените материали могат да бъдат използвани многократно, но настъпва слабо забавяне на процеса поради ерозия на активния слой под действие на образуваните радикали. Наличието на текстилни спомагателни средства забавя процеса. Интерес представлява едно бъдещо изследване на възможностите за тяхното регенериране чрез облъчване с УВ светлина в сухо състояние и самопочистващите им свойства, което би удължило тяхната употреба и икономическа ефективност.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Behnajady, N. Modirshahla, H. Fathi, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H(2)O(2) processes., J Hazard mater., 2006, 136(3), 816-21.
- [2] St. Ledakowicz, L. Bilinska, Application of Fenton reagent in the textile wastewater treatment under industrial conditions, Proceedings of ECOpole, 2012, 6(1), 13-20.
- [3] M. Petrovic, J. Radjenovic, D. Barcelo, Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment elimination of pharmaceuticals, The Holistic Approach to Environment, (2011), 2, 63-74.
- [4] И. Пронин, Н. Канева, А. Божинова, И. Аверин, К. Папазова, Д. Димитров, В. Мошников, Фотокаталитическое окисление фармацевтических препаратов на тонких наноструктурированных пленках оксида цинка, Кинетика и катализ, 2014, 55(2), 1-5.
- [5] A. Soleimani-Gorgani, J.A. Taylor, Dyeing of nylon with reactive dyes. Part 1. The effect of changes in dye structure on the dyeing of nylon with reactive dyes, Dyes and Pigments 2006, 68, 109-117.
- [6] D. Staneva, D. Atanasova, E. Vasileva-Tonkova, V. Lukanova, I. Grabchev, A cotton fabric modified with a hydrogel containing ZnO nanoparticles. Preparation and Properties study, Applied Surface Science, 345 (2015) 72-80.
- [7] D. Staneva, I. Grabchev, P. Bosch, Fluorescent Hydrogel-Textile Composite Material Synthesized by Photopolymerization, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 64:16 (2015) 838-847.
- [8] R. Srivastava, D.C. Rupainwar, Eucalyptus bark powder as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for various dyes", Desalination Water Treatment, 2009, 11, 302-313.
- [9] Tabrez A. Khan, Sarita Dahiy, Imran Ali, Removal of Direct Red 81 Dye from Aqueous Solution by Native and Citric Acid Modified Bamboo Sawdust - Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses, Gazi University Journal of Science, 2012, 25(1), 59-87.
- [10] Z. Abdeen, S. Mohammad, Study of the Adsorption Efficiency of an Eco-Friendly Carbohydrate Polymer for Contaminated Aqueous Solution by Organophosphorus Pesticide, Open Journal of Organic Polymer Materials, 2014, 4, 16-28
- [11] T. Sismanoglu, A. Ercag, S. Pura, E. Ercag, Kinetics and Isotherms of Dazomet Adsorption on Natural Adsorbents, J. Braz. Chem. Soc., 2004, 15, (5), 669-675.