

УДК 544.723+546.62

А. Р. Газизянова, Т. Н. Кропачева

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ (ГИДР)ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: оксиды алюминия, химическое модифицирование поверхности, фосфоновые комплексоны, сорбция ионов металлов.

Представлены результаты исследования химического модифицирования поверхности бемита (γ -AlO(OH)) фосфоновым комплексом-нитрилотри(метилефосфоновой) кислотой (НТФ) с целью получения нового хелатирующего сорбента, способного связывать ионы тяжелых металлов. Исходный и модифицированный бемит (НТФ-бемит) были изучены методами РФА, БЭТ, ИК-Фурье спектроскопии, кислотно-основного титрования. Разработана методика модифицирования бемита путем обработки 1 г бемита 10 см³ 0,1 моль/дм³ раствора НТФ при 65°C в течение 4 часов с последующим фильтрованием и сушкой сорбента при 60°C. По результатам анализа количество привитого комплексона на поверхности составляет 0,50 ммоль/г. Модифицированный сорбент стабилен при pH 2,0–8,0, но при дальнейшем увеличении щелочности среды наблюдается постепенная десорбция НТФ с поверхности. На ИК-спектре НТФ-бемита в области 900–1100 см⁻¹ наблюдаются характеристические полосы поглощения фосфоновых групп –PO(OH)₂. Исследование кислотно-основных свойств НТФ-бемита показало, что на его поверхности присутствуют кислотные центры $\equiv\text{Al}-\text{LH}_3$, константы ступенчатой диссоциации которых составляют: $pK_{a1} = 5,8 \pm 0,2$, $pK_{a2} = 8,1 \pm 0,2$, $pK_{a3} = 10,4 \pm 0,1$. Основность НТФ при связывании с поверхностью уменьшается с 6 до 3, что предполагает взаимодействие двух фосфоновых групп с поверхностью, в то время как одна фосфоновая группа остается свободной и может участвовать в связывании ионов тяжелых металлов. Изучение сорбции катионов Cd(II) и Cu(II) показало что при увеличении pH раствора степень сорбции бемитом и НТФ-бемитом возрастает. Более высокая сорбционная способность наблюдается для катионов Cu(II); значения кислотности среды, соответствующее 50% сорбции составляют: $pH_{50} = 5,5$ для Cu(II) и $pH_{50} = 7,0$ для Cd(II). В кислой среде (pH=5–7) НТФ-бемит сорбирует катионы металлов значительно сильнее по сравнению с бемитом. Изотермы сорбции катионов Cd(II) на исходном и модифицированном бемите могут быть описаны уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Улучшение сорбционных свойств бемита в результате модифицирования его поверхности фосфоновыми комплексонами может быть использовано для более эффективного извлечения ионов тяжелых металлов из загрязненных водных сред.

A. R. Gazizyanova, T. N. Kropacheva

OBTAINING AND PROPERTIES OF CHELATING SORBENTS BASED ON ALUMINUM (HYDR)OXIDES

Keywords: aluminum oxides, chemical surface modification, phosphonic complexons, metal ion sorption.

This paper presents the results of chemically modifying the boehmite (γ -AlO(OH)) surface with a phosphonic complexon, i.e., nitrilo tris(methylene phosphonic) acid (NTMP), to obtain a new complexing sorbent capable of binding heavy metal ions. The original and the modified boehmite (NTMP-boehmite) were studied using the methods of X-ray phase analysis, BET, FTIR spectroscopy, and acid-base titration. Boehmite modification methods have been developed, based on treating 1 g boehmite with 10 cm³ 0.1 mol/dm³ NTMP solution at 65°C for 4 hours, followed by filtering and drying the sorbent at 60°C. According to the analytic findings, the amount of the grafted complexon on the surface is 0.50 mmol/g. The modified sorbent is stable at pH 2.0–8.0, but with a further increase of the medium alkalinity, a gradual desorption of NTMP from the surface is observed. On the IR spectrum of NTMP-boehmite in 900–1100 cm⁻¹ region characteristic absorption bands of phosphonic groups –PO(OH)₂ are observed. The study of acid-base properties of NTMP-boehmite showed that its surface contains acid centers $\equiv\text{Al}-\text{LH}_3$, whose step dissociation constants are: $pK_{a1} = 5.8 \pm 0.2$, $pK_{a2} = 8.1 \pm 0.2$, $pK_{a3} = 10.4 \pm 0.1$. The basicity of NTMP decreases with binding to the surface from 6 to 3, which implies the interaction of two phosphonic groups with the surface, while one phosphonic group remains free and can participate in the binding of heavy metal ions. The study of sorption of Cd(II) and Cu(II) cations showed that with an increase of solution pH, the degree of sorption by boehmite and NTMP-boehmite increases. A higher sorption capacity is observed for Cu(II) cations; the values of the acidity corresponding to 50% sorption are: $pH_{50} = 5,5$ for Cu(II) and $pH_{50} = 7,0$ for Cd(II). In acidic medium (pH = 5–7), NTMP-boehmite sorbs metal cations much stronger compared to boehmite. The sorption isotherms of the Cd(II) cations on the original and modified boehmite can be described by the Langmuir and Freundlich equations. Improving the sorption properties of boehmite, as a result of modifying its surface with phosphonic complexons, can be used for more efficiently extracting heavy metal ions from polluted aqueous media.

Введение

В настоящее время одной из важных задач химии является поиск новых эффективных сорбентов на основе природных соединений для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов (Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Hg(II),

Cr(III), Cr(VI), Bi(III) и др.) [1]. Неорганические оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды алюминия (аморфный Al(OH)₃, гиббсит (гидраргиллит) γ -Al(OH)₃, байерит α -Al(OH)₃, бемит γ -AlO(OH), диаспор α -AlO(OH), оксид алюминия γ -Al₂O₃) уже находят применение в качестве сорбентов для извлечения из воды металлов-загрязнителей [2–4].

С целью дальнейшего улучшения сорбционных свойств, поверхность (гидр)оксидов Al(III) может быть химически модифицирована органическими веществами, содержащими комплексообразующие группы. В качестве «якорной» группы для закрепления модификатора на поверхности (гидр)оксидов алюминия перспективно использовать фосфоновую группу $-PO(OH)_2$, однако, среди использованных ранее для этих целей фосфоновых кислот отсутствовали комплексообразующие реагенты [5]. Перспективными модификаторами поверхности (гидр)оксидов алюминия могут служить фосфоновые комплексоны, образующие с ионами тяжелых металлов устойчивые комплексные соединения [6]. Действительно, в проведенных ранее исследованиях сорбционных процессов в системах Cd(II)/Cu(II)/ Zn(II)–НТФ– γ -AlO(OH), Cd(II)/Cu(II)/ Zn(II)–НТФ– γ -Al₂O₃ было показано, что в определенных условиях сорбция ионов металлов происходит в результате их взаимодействия с поверхностно-связанным фосфоновым комплексом [7,8]. В связи с этим, целью данной работы являлась разработка метода получения сорбентов на основе химической «пришивки» фосфоновых комплексонов к поверхности (гидр)оксидов алюминия и исследование сорбционных свойств полученных носителей по отношению к ионам тяжелых металлов. В качестве модификатора поверхности был использован коммерчески доступный фосфоновый комплексон–нитрил(триметиленфосфоновая) кислота (НТФ). Для изучения влияния модификации на сорбционную способность были выбраны ионы Cu(II) и Cd(II), являющиеся наиболее распространенными и токсичными металлами-загрязнителями окружающей среды.

Экспериментальная часть

Исходные водный раствор НТФ готовили растворением точной навески препарата (х.ч. продукт AP 1 Серия Cublen® A фирмы Zschimmer & Schwarz) в дистиллированной воде с последующим установлением точной концентрации методом рН-метрического титрования. Раствор солей получали растворением навески препаратов Cd(NO₃)₂·4H₂O (х.ч.) и Cu(NO₃)₂·3H₂O (х.ч.) в дистиллированной воде с последующей стандартизацией путем комплексонометрического титрования раствором ЭДТА. Концентрацию Al(III) в растворах определяли спектрофотометрическим методом с использованием алюминона на спектрофотометре UNICO 1200/1201.

В работе использовался коммерческий препарат оксида алюминия ООО «АО РЕАХИМ», который согласно данным РФА (см. далее), является бемитом γ -AlO(OH). Препарат стабилен в широком интервале рН = 2–11 (степень растворения менее 0,2%). Химическое модифицирование поверхности бемита проводили путем обработки 1,0 г сорбента водным раствором НТФ (10 см³ с концентрацией 0,1 моль/дм³) при рН=2 в течение 4 ч при 65°C. Далее модифицированный бемит отфильтровали, промывали водой и сушили на воздухе при температуре 60°C. Для определения содержания

НТФ на поверхности бемита раствор НТФ после фильтрации разбавляли до ~0,1 ммоль/дм³ и подвергали мокрой минерализации. Для этого к 50 см³ раствора добавляли 1 см³ разбавленной серной кислоты с концентрацией 34%, 0,4 г кристаллического (NH₄)₂S₂O₈ и медленно упаривали на водяной бане при температуре 95°C в течение 2 ч. Концентрацию фосфат-ионов в растворе после окисления определяли спектрофотометрическим методом с молибдатом аммония в присутствии восстановителя. Для изучения возможности десорбции НТФ с поверхности 0,1 г модифицированного бемита обрабатывали 50 см³ водного раствора с различной кислотностью в течении определенного времени (30 мин и 24 ч). Далее сорбент отфильтровывали и определяли содержание НТФ в фильтрате как это было описано ранее.

Исследование кислотно-основных свойств сорбентов проводили рН-метрическим титрованием суспензии сорбента (0,25 г сорбента в 25 см³ 0,1 моль/дм³ раствора KNO₃) раствором КОН с концентрацией 0,1 моль/дм³. Значения рН регистрировали с помощью иономера И-160МИ.

Сорбцию ионов металлов проводили в статистических условиях при перемешивании в течение 30 мин. Время установления равновесия было определено в ходе предварительных кинетических экспериментов. При изучении зависимости степени сорбции от рН (кислотность раствора регулировали растворами HNO₃ и КОН) исходная (постоянная) концентрация ионов металлов составлял 0,1 ммоль/дм³, а исследуемый диапазон исходных рН от 3 до 11 (фоновый электролит 0,1 моль/дм³ KNO₃). При изучении изотерм сорбция исходная концентрация ионов варьировалась в диапазоне от $2 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а рН поддерживался постоянным. После проведения сорбции сорбент отфильтровывали через бумажный фильтр, измеряли значение рН фильтрата и определяли остаточное содержание ионов металлов в растворе потенциометрическим методом с использованием ионселективных электродов «НИКО АНАЛИТ» марки «ЭЛИТ-241» для ионов Cd (II) и «ЭЛИТ-227» для ионов Cu (II). Предварительное изучение характеристик электродов показало, что анализ можно проводить при рН от 3 до 9, при этом линейность электродной функции наблюдается для концентрации иона металла от 10^{-2} до 10^{-5} моль/дм³. Для поведения анализа был использован метод Грана (в исследуемый раствор объемом 25 см³ последовательно вводили пять стандартных добавок иона металла объемом 0,25 см³ с концентрацией иона металла приблизительно в 10 раз большей концентрации исследуемого раствора).

Степень сорбции металлов рассчитывали по формуле: $\Gamma(\%) = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot 100 / C_0$. Сорбцию рассчитывали следующим образом $\Gamma = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V / m$, где C_0 – начальная концентрация металла в растворе, ммоль/дм³; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация металла в растворе после сорбции,

ммоль/дм³, V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г. Статистическая обработка результатов параллельных сорбционных опытов показала, что относительная погрешность определения сорбции составляет 5%.

ИК-Фурье спектры образцов регистрировали на ИК-спектрометре ФС-2201 в таблетке КВг. Для этого 1 мг сорбента измельчали в агатовой ступке с 250 мг КВг и прессовали таблетку с помощью ручного гидравлического пресса. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение Fe-Kα, λ=0,193728 нм, интервал брэгговских углов 25–115° с шагом 0,1°, время набора импульсов в точке 10 с). Для идентификации кристаллических фаз использовали базы данных. Для определения удельной поверхности сорбентов был использован четырехточечный метод BET; измерения были проведены на приборе Sorbi M@.

Для определения констант кислотно-основных равновесий была проведена математическая обработка результатов в программе Nureqquad 20008.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновская порошковая дифрактограмма используемого в работе препарата оксида алюминия (рис.1) указывает, что в его составе преобладает бемит γ-AlO(OH) (ICPDS card 5-190, card 3-65) с небольшими примесями гиббсита γ-Al(OH)₃ (ICPDS card 2-183) и корунда α-Al₂O₃ ((ICPDS card 42-1468). Средний размер кристаллитов (d) был рассчитан по формуле Дебая-Шеррера: $d = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta)$, где K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера=0,94); λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ); θ – угол дифракции (брэгговский угол). Полученное значение d=34,8±3,4 нм. Удельная площадь поверхности бемита, определенная методом БЭТ, составляет S_{уд}=36±3 м²/г.

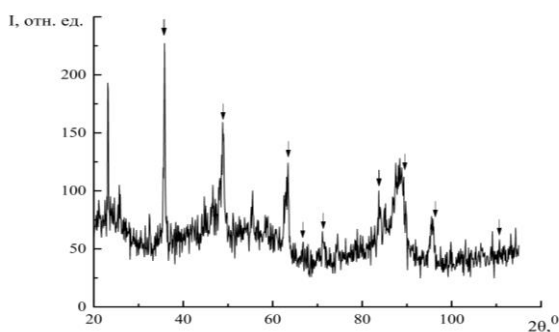
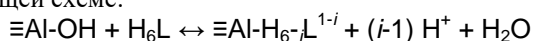


Рис. 1 – Порошковая рентгенограмма исследуемого оксида алюминия. Стрелками отмечены линии, относящиеся к бемиту

Химическое модифицирование бемита, подобно модификации других оксидов металлов фосфоновыми кислотами [5], основано на реакции замещения поверхностных OH-групп бемита (≡Al-OH) на фосфоновую группу (группы) НТФ (Н₆L) по общей схеме:



Было установлено, что модификации способствует кислая среда (рН=2–3) и повышенная температура (60–90°С). Полученная плотность прививки НТФ составляет ~0,50 ммоль/г или ~8 групп/нм². Модифицирующее покрытие стабильно при рН 2,0–8,0 (степень десорбции за 24 ч составляет менее 2%). Однако с ростом щелочности среды наблюдается постепенная десорбция НТФ с поверхности. Так, при рН=11–12 содержание НТФ на поверхности снижается на 32% за 30 мин и на 49% за 24 ч.

В ИК-спектре исходного образца бемита присутствуют полосы поглощения при 638, 592, 449 см⁻¹ (валентные колебания связи Al-O), полосы 1633 и 3467 см⁻¹ (валентные и деформационные колебания связи O-H, соответственно) [9]. На спектре НТФ-модифицированного бемита в области 900-1100 см⁻¹ появляется новая полоса поглощения, связанная с наличием на поверхности фосфоновых групп. На основании литературных данных по изучению ИК-спектров НТФ, адсорбированной на бемите [10], наблюдаемую полосу можно отнести к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям Р-OAl с участием депротонированной фосфоновой группы НТФ (RPO₃²⁻).

Кривые кислотно-основного титрования исходного и НТФ-модифицированного бемита существенно отличаются друг от друга (рис.2). На поверхности оксидов алюминия существует координационно-ненасыщенные атомы кислорода (основание Льюиса) и алюминия (кислота Льюиса), а также мостиковые и терминальные гидроксильные группы, являющиеся Бренстедовскими кислотными центрами [2, 9]. Состояние поверхностных OH-групп описывается реакциями протонирования и депротонирования:

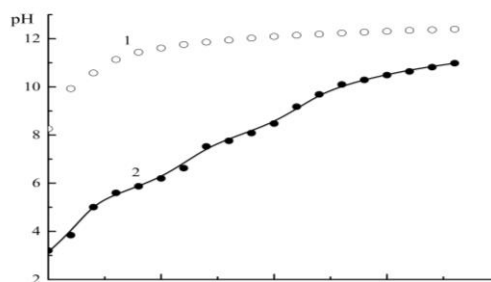
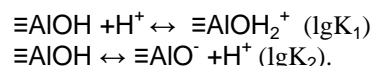


Рис. 2 – Кривые кислотно-основного титрования бемита (1), НТФ-бемита (2). Линия проведена на основании расчетных данных. С_{сорбент}=10 г/дм³, С_{кон}=0,1 моль/дм³

По литературным данным, значения этих констант для бемита составляют: lgK₁=7,3, lgK₂ = -9,8 [8]. Изоэлектрическая точка бемита соответствует рН=8,5 (ниже этого значения поверхность имеет положительный заряд, а выше – отрицательный).

На поверхности НТФ-модифицированного бемита появляются новые кислотные центры $\equiv\text{Al}-\text{LH}_i$. Математическая обработка кривой титрования НТФ-бемита показала, что экспериментальные данные могут быть хорошо описаны моделью, включающей наличие на поверхности трехосновных кислотных центров ($\equiv\text{Al}-\text{LH}_3$). Константы их ступенчатой диссоциации составляют: $\text{p}K_{a1}=5,8\pm 0,2$, $\text{p}K_{a2}=8,1\pm 0,2$, $\text{p}K_{a3}=10,4\pm 0,1$. Таким образом, при закреплении на поверхности основности НТФ уменьшается с 6 до 3, что предполагает участие двух фосфоновых групп во взаимодействии с поверхностью, в то время как одна фосфоновая группа остается свободной и может принимать участие в связывании ионов металлов (рис.3).

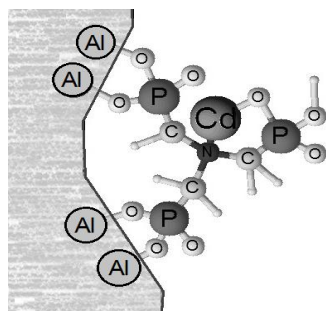
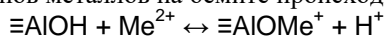
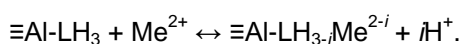


Рис. 3 – Схема связывания иона Cd(II) НТФ-модифицированным бемитом

Как ожидалось, химическое модифицирование бемита комплексообразующим лигандом, должно привести к улучшению его сорбционных свойств по отношению к ионам различных металлов. Основным фактором, влияющим на протекание сорбционных процессов с участием ионов металлов, является кислотность среды. С увеличением pH раствора степень сорбции катионов Cd(II) и Cu(II) исходным и модифицированным бемитом возрастает (рис.4). Значение кислотности среды, соответствующее 50% сорбции, ($\text{pH}_{50}=5,5$ для Cu(II) и $\text{pH}_{50}=7,0$ для Cd(II)) указывает на значительно более высокую сорбционную способность Cu(II), что согласуется с поведением этих ионов в других сорбционных системах, включая (гидр)оксиды алюминия [2, 7, 8]. Согласно существующим представлениям, сорбция ионов металлов на бемите происходит по схеме:



Для НТФ-модифицированного бемита наблюдается значительное увеличение степени сорбции ионов Cd(II) в кислой среде ($\text{pH}=5-7$) по сравнению с немодифицированным сорбентом (рис.4). В случае ионов Cu(II) наблюдается аналогичное, но более слабое влияние модификации на степень сорбции. Рост сорбционной способности НТФ-бемита связан с существованием на модифицированной поверхности более сильных сорбционных центров в роли которых выступают свободные функциональные группы НТФ. Сорбция в этом случае обусловлена поверхностной реакцией по схеме:



При этом так же, как и в растворах [6], поверхностно-закрепленная НТФ вероятно выступает в качестве хелатирующего лиганда, образуя устойчивый пятичленный металлоцикл с участием свободной фосфоновой группы и третичного атома азота (рис.3).

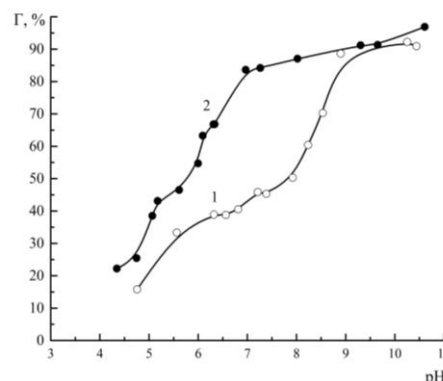


Рис. 4 – Зависимость степени сорбции Cd(II) на бемите (1) и НТФ-бемите (2) от кислотности среды. $C_{\text{Cd(II)}}=0,1$ ммоль/дм³, $C_{\text{сорбент}}=1$ г/дм³

Изотермы сорбции Cd(II) на исходном и модифицированном бемите (рис.5) при постоянном значении pH были описаны уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, причем, последняя модель несколько лучше соответствует экспериментальным данным (табл. 1).

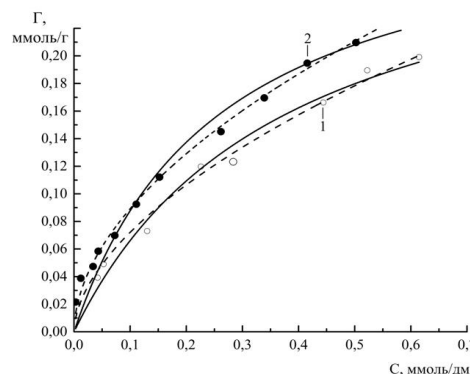


Рис. 5 – Изотермы сорбции Cd(II) на бемите (1) и НТФ-бемите (2). Линии проведены на основании рассчитанных констант по уравнениям Ленгмюра (сплошная линия) и Фрейндлиха (пунктирная линия). $C_{\text{сорбент}}=1$ г/дм³, $\text{pH}=5,5-6,5$

Таблица 1 - Параметры сорбции Cd(II) на бемите и НТФ-бемите

Параметры уравнения Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C / (1 + K_L \cdot C)$			Параметры уравнения Фрейндлиха $\Gamma = K_F \cdot C^{1/n}$		
Γ_{max} , ммоль/г	K_L , дм ³ /ммоль	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Бемит					
0,32 ±0,05	2,66 ±0,87	0,95	0,26 ±0,02	0,56 ±0,04	0,98
НТФ-бемит					
0,32 ±0,03	3,84 ±0,82	0,97	0,30 ±0,06	0,53 ±0,02	0,99

В результате модифицирования емкость бемита по отношению к ионам Cd(II) не изменяется. Полученное значение (0,32 ммоль/г или 36 мг/г) значительно выше, чем было найдено для других (гидр)оксидов алюминия (5–8 мг/г [3]).

Таким образом, в ходе проведенной работы была разработана методика химического модифицирования поверхности (гидр)оксидов алюминия фосфоновыми комплексонами. Было установлено, что НТФ-модифицированный сорбент в кислой среде проявляет более высокую сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов, что может быть использовано для их эффективного извлечения из загрязненных водных сред.

Литература

1. Е. С. Климов, М. В. Бузаева. *Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод*, УлГТУ, Ульяновск, 2011, 201 с.
2. I.G Sposito, *The environmental chemistry of aluminum*, CRC Press, Inc. 1996, P. 331.
3. Y.J.O. Asenciosa, M. R. Sun-Koub, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 24, 10002-10011 (2012).
4. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, Lu. Lv, Q. Zhang *J. Hazard. Mater.*, **211-212**, 317-331 (2012).
5. П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин, *Успехи химии*, **75**, 6, 604-624 (2006).
6. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов, *Комплексоны и комплексоны металлов*, Химия, Москва, 1988, 544 с.
7. L. Hein, M.C. Zenobi, E. Rueda, *J. Colloid Interface Sci.*, **314**, 1, 317–323 (2007).
8. M.C. Zenobi, E.H. Rueda, *Quim. Nova.*, **35**, 3, 505-509 (2012).
9. Г.Д. Чукин *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций*, Типография Паладин, ООО «Принта», Москва, 2010, 288 с.
10. M. C. Zenobi, C. V. Luengo, M. J. Avena, E. H. Rueda, *Spectrochimica Acta Part A*, **75**, 4, 1283–1288 (2010).

© **А. Р. Газизянова** – аспирант, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: gazizyanova_114@mail.ru; **Т. Н. Кропачева** – кандидат химических наук, доцент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: krop@uni.udm.ru.

© **A. R. Gazizyanova** – Postgraduate Student, Departments of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: gazizyanova_114@mail.ru; **T. N. Kropacheva** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Udmurt State University», e-mail: krop@uni.udm.ru.