

Szelektív adszorbens előállítása cellulózból nagy energiájú sugárzással iniciált ojtással

Fekete Tamás

Budapesti Műszaki és
Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
svartr@freemail.hu

Takács Erzsébet

Magyar Tudományos Akadémia
Energiatudományi Kutatóközpont
Izotópkutató Intézet,
Óbudai Egyetem
Rejtő Sándor Könnyűipari és
Környezetmérnöki Kar
erzsebet.takacs@energia.mta.hu

Borsa Judit

Budapesti Műszaki és
Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Óbudai Egyetem
Rejtő Sándor Könnyűipari és
Környezetmérnöki Kar
jborsa@mail.bme.hu

1. Bevezetés

A cellulóz alapú textíliák számos előnyös tulajdonságuk miatt a szintetikus szálanyagok fejlődése mellett sem veszítenek népszerűségükből, sőt, a divat még a lakástextíliák terén is a természetes szálaknak kedvez.

Az Európai Textil-Platform céljai között szerepel a szálakkal kapcsolatos ismeretek kamatoztatása a hagyományostól különböző területeken. Ennek legjobb példája a műszaki textíliák előretörése. Jelentős hajtóerőt képvisel a fenntartható fejlődésre törekvés is, amely a természetes alapanyagokat preferálja az olajalapú szintetikus szálanyagokkal szemben.

A cellulóz mint nyersanyag, ojtás

A cellulóz a legnagyobb mennyiségben megújuló nyersanyag, ezért világszerte élénk kutatás folyik alkalmazásaira a legkülönbözőbb területeken. A felhasználás egyik fontos útja a cellulóz molekula kémiai módosítása, amelyre számos eljárás ismert. Ezek egyike az ojtás: a cellulóz makromolekulán aktív centrumokat hoznak létre, amelyekhez monomert kapcsolva oldal-láncok alakulnak ki (a folyamat a kertészetben alkalmazott eljárásról kapta nevét: a fába ojtással juttatnak más fából származó oldalágat). Az aktív centrum kialakításának (az ún. iniciálásnak) egyik módja a nagyenergiájú (általában gamma) sugárzás. A sugárzással *iniciált ojtás* során a cellulózban gyökök keletkeznek, ezek indítják az ojtást. A módszer előnye a nagyfokú tisztaság: kémiai iniciáló szerekre nincs szükség. Az eljárás két csoportba sorolható: a besugárzással egyidőben történő ojtás, illetve a besugárzást követő ojtás.

Az így keletkezett termék az ún. ojtott kopolimer. A monomer minőségének és az ojtási reakció körülményeinek változtatásával nagyon sokféle cellulóz alapú kopolimer állítható elő, amelyeket különféle célokra használnak, ill. alkalmazásukra további kutatások folynak. *Ha cellulóz alapú szálon/kelmén végzünk ojtást, akkor a cellulóz szál/kelme a ráojtott polimer hordozójaként funkcionál.*

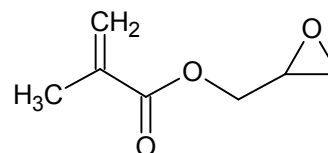
Szennyvízkezelés, cellulóz alapú adszorbensek

Napjainkban a szennyvíztisztítás kulcsfontosságú művelet. A szennyvíz jelentős mennyiségű és nagyon változatos összetételű szennyeződések tartalmazhat, ezért kezelése is igen sokrétű, több lépésből álló feladat. A mechanikai és biológiai tisztításon kívül fizikai-kémiai kezelések (főként oxidációs és adszorpciós eljárások) is szükségesek. A leggyakrabban alkalmazott adszorbens az aktív szén. Manapság, mint minden

területen, törekednek a természetes, megújuló anyagok – így a legnagyobb mennyiségben rendelkezésre álló cellulóz – alkalmazására. A természetes cellulóz tulajdonságai azonban sok területen (pl. bizonyos szennyeződések adszorpciója) nem megfelelőek: a poláris cellulóz nem alkalmas apoláris szennyeződések megkötésére, ezért a cellulóz módosítására van szükség. Erre a célra több megoldás létezik, melyek egyike az *ojtás*. (Egyébként folynak kutatások a cellulóz karbonizálására, aktív szén előállítására is.)

Előzmények

A cellulózra ojtható monomerek száma nagy. A glicidil-metakrilát (GMA) (2,3-epoxi-propil-metakrilát, 1. ábra) iránt növekvő érdeklődés (Reddy et al., 2005; Hirotsu, 2006; Nyström et al., 2006; Sokker et al., 2009; Vismara et al., 2009; Sekine et al., 2010) egyik oka, hogy a monomer reaktív epoxi-csoportot tartalmaz, amely további módosításokra ad lehetőséget. A GMA ezért nemcsak a különböző aromás vegyületek és fémek adszorpcióját javítja, hanem a szálra ráojtva az epoxi-csoportokon keresztül az adszorpciót javító további vegyületek is kapcsolhatók hozzá.



1. ábra. Glicidil-metakrilát

Egy korábbi munkában (Desmet et al, 2011) a cellulóz vízfelvétele az ojtás mértékével közel lineárisan csökkent.

A munka célja

Az ojtott cellulóz hidrofób jellegénél fogva várhatóan több apoláris szennyező megkötésére képes, mint a kiindulási anyag. Munkánkban fenol és növényvédőszer (2,4-diklór-fenoxi-ecetsav: 2,4 D) adszorpcióját tanulmányoztuk a besugárzással egy időben végzett ojtással módosított pamutcellulózon.

2. Kísérletek

Fehérített pamutszövetet (ISO 105-FO2, Testfabrics Inc., USA, No 405) három órán át Soxhlet extraktorban metanollal tisztítottunk, majd szobahőmérsékleten szárítottunk. Az ojtást a korábbi munkában (Desmet et al, 2011) meghatározott paraméterekkel végeztük: víz:metanol 1:4 arányú elegyében, 0,38 mol dm⁻³ monomer és 0,6 mol dm⁻³ sztirol adagolásával, utóbbi a

homopolimer képződés visszaszorítását szolgálta (Badawy et al., 2001). A pamut mintát a monomer oldatot tartalmazó üvegampullába behelyeztük, az oldat:minta arány 50:1 volt. Az oldatot ezután 5 percen át folytatott nitrogén buborékolatással oxigénmentesítettük, majd az ampullát leforrasztottuk, és 5 kGy dózis (6 kGy/óra dózisteljesítmény) alkalmazásával besugároztuk. (^{60}Co γ sugárforrás, panoráma típusú, max. 8 kGy/óra teljesítményű berendezés; 1 Gy = 1 J/kg).

Az ojtási százalék (DG = degree of grafting, a cellulóz tömegére számított ojtott polimer mennyisége, amelyet tíz párhuzamos mintán gravimetriásan határoztunk meg) ezen paraméterek alkalmazásával 70% volt. Ennek az ojtott mintának a vízfelvevő képessége a kiindulási cellulóznak a fele volt (Desmet et al, 2011). A szálak morfológiájának jellemzésére a kezeletlen és az ojtott (összehasonlításként a 30, ill. 70%-os ojtású) mintákról – arannyal történő bevonás után – elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk (SEM, JSM 5600LV, JEOL Ltd).

A fenol és a 2,4 D növényvédőszer adszorpcióját a kezeletlen cellulózon és a 70%-os ojtási fokú mintán vizsgáltuk. A szennyező oldatoknak (0,2-1,5 mmol dm⁻³) a behelyezett cellulóz, ill. ojtott cellulóz minta (folyadékarány 100:1) hatására változó koncentrációját az idő függvényében 30 órán át UV spektroszkópiával (JASCO U-550 UV/VIS követtük).

3. Eredmények

Morfológia

Az ojtott mintákon apró pettyek láthatók (2. ábra), amelyek a GMA homopolimer jelenlétére utalnak, annak ellenére, hogy az ojtás során a homopolimerizációt gátló segédanyagot (sztirol) adagoltunk. A homopolimer képződése nem függ az ojtás mértékétől (30 ill. 70%).

Szennyeződés-megkötés: fenol és 2,4 D adszorpciója

A kezeletlen cellulózon gyakorlatilag nem adszorbeálódnak a szennyező anyagok (3. és 4. ábra). A 2,4 D esetén (4. ábra) már a kezdetektől negatív adszorpciót tapasztaltunk, ami azt jelenti, hogy a cellulóz a vizes szennyoldatban a víz felvételét preferálja, vagyis az oldat a cellulóz jelenlétében töményedik. Fenol esetén negatív adszorpció csak néhány óra elteltével mutatkozik. Az ojtás hatására a szennymegkötő képesség jelentősen nő.

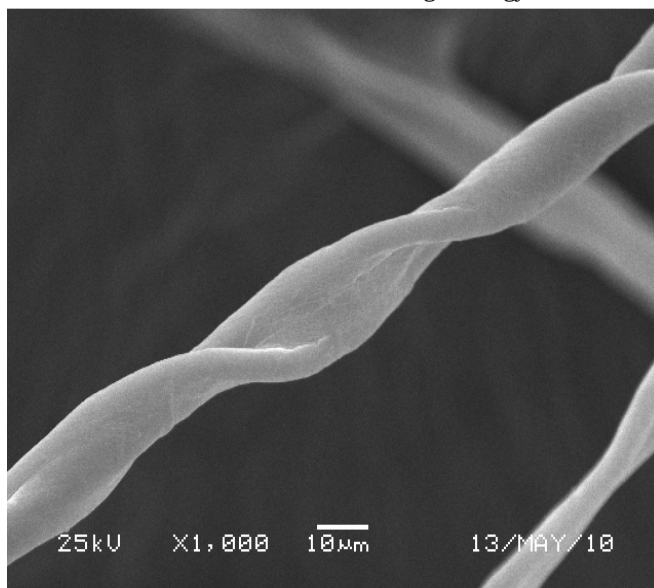
4. Összefoglalás, következtetések

A cellulóz glicidil-metakriláttal ojtott kopolimerje alkalmas apoláris szennyező anyagok megkötésére szennyvízből. Kelme formájú szubsztrátumot alkalmazva a cellulóz alapú szövet a glicidil-metakrilát polimer hordozójaként funkcionál. A glicidil-metakrilát epoxisorportja további módosító reakciók indulásául szolgálhat.

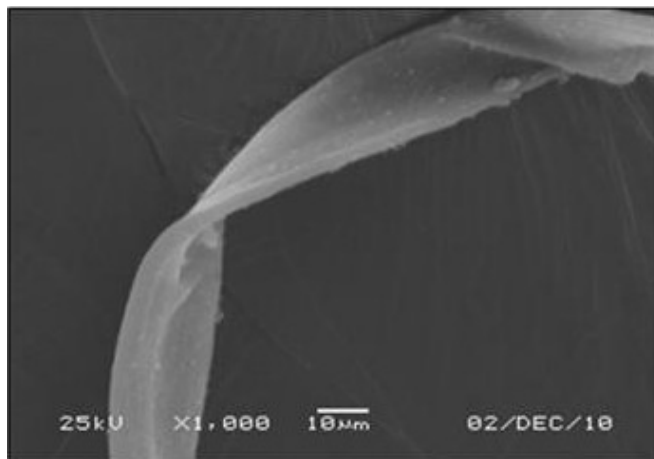
5. Irodalom

Badawy, S. M. Dessouki, A. M., Nizam El-Din, H. M., 2001. Direct pyrolysis mass spectrometry of acrylonitrile-cellulose graft copolymer prepared by radiation-induced graft polymerization in presence of styrene as homopolymer suppressor. *Radiat. Phys. Chem.* 61, 143–148.

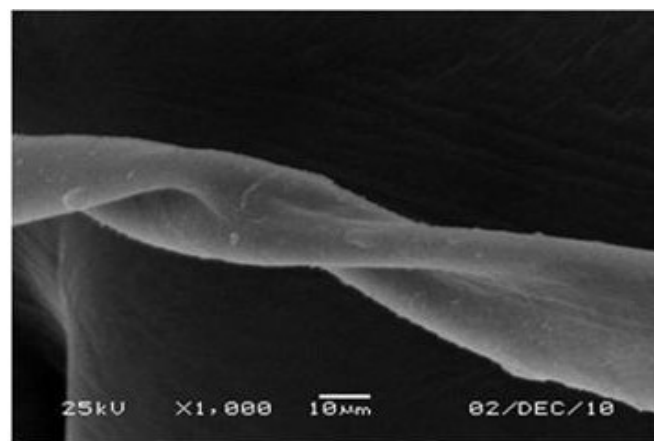
Desmet, G., Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., 2011. Cellulose functionalization via high-energy irradiation-



Kezeletlen pamutszál



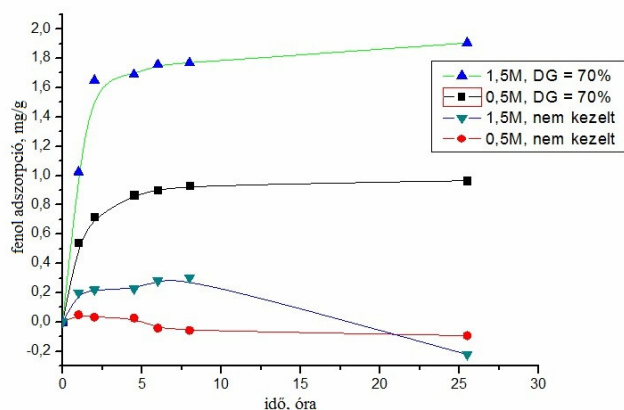
Ojtott pamutszál: 70%



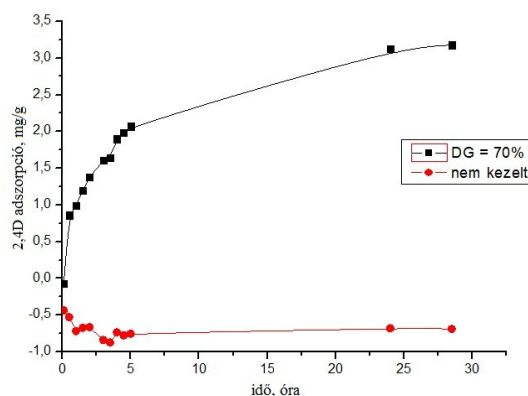
Ojtott pamutszál: 30%

2. ábra. Pamutszálak elektronmikroszkópi képe

Desmet, G., Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., 2011. Cellulose functionalization via high-energy irradiation-initiated grafting of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization. *Radiat. Phys. Chem.* 80, 1389-0392.



3. ábra. A fenol adszorpciója ojtott (DG = 70%) és nem ojtott mintákon az idő függvényében



4. ábra. A 2,4D adszorpciója ojtott (DG = 70%) és nem ojtott mintákon az idő függvényében. Kiindulási oldatkoncentráció: 1,5 mol dm⁻³

- Hirotsu, T., 2006. Plasma graft polymerisation of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization. *Thin Solid Films* 506-507, 173–175.
- Nyström, D., Lindquist, J., Östmark, E., Hult, A., Malmström, E., 2006. Superhydrophobic bio-fibre surfaces via tailored grafting architecture. *Chem. Commun.* 34, 3594–3596.
- Reddy, P. R. S., Agathian, G., Kumar, A., 2005. Ionizing radiation graft polymerized and modified flame retardant cotton fabric. *Radiat. Phys. Chem.* 72, 511–516.
- Sekine, A., Seko, N., Tamada, M., Suzuki, Y., 2010. Biodegradable metal adsorbent synthesized by graft polymeriza-

tion onto nonwoven cotton fabric. *Radiat. Phys. Chem.* 79, 16–21.

- Sokker, H. H., Badawy, S. M., Zayed, E. M., Nour Eldien, F. A., Farag, A. M., 2009. Radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate onto cotton fabric waste and its modification for anchoring hazardous wastes from their solutions. *J. Hazard. Mater.* 168, 137–144.
- Vismara, E., Melone, L., Gastaldi, G., Cosentino, C., Torri, G., 2009. Surface functionalization of cotton cellulose with glycidyl methacrylate and its application for the adsorption of aromatic pollutants from wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 170, 798–808.