

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СКОРЛУПЫ ГРЕЦКИХ ОРЕХОВ ПУТЕМ
КАРБНИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

(Институт проблем горения, КазНУ им. аль-Фараби)

Two different carbons, namely CWS-P-500_1-1 and CWS-P-500_2-1, were prepared from walnut shells by H_3PO_4 -activation at H_3PO_4 /precursor (wt/wt) impregnation ratio of 1:1 and 2:1 respectively in self-generated atmosphere for 1 hour at 500 °C. Low-temperature nitrogen adsorption studies showed that the estimated specific surface area was at least 668 m²/g for CWS-P-500_1-1 and 943 m²/g for CWS-P-500_2-1; however methylene blue batch adsorption studies results at equilibrium conditions, which fitted Langmuir model with high R² values, showed that the maximal methylene blue monolayer capacity varies insignificantly and amounts to 592 mg/g for CWS-P-500_1-1 and 649 mg/g for CWS-P-500_2-1 respectively. These high values of adsorption capacity signify for potential application of the obtained sorbents in water purification processes.

Углеродные адсорбенты находят широкое применение в различных процессах очистки от вредных примесей и рекуперации ценных веществ из жидких и газообразных сред. Активированные угли применяют в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, винодельческой, масложировой и других отраслях промышленности, все шире их используют в медицине. Возобновляемым сырьём, которое уже находит широкое применение в промышленности, являются лигноцеллюлозные материалы: косточки различных плодов, а также скорлупа грецких орехов (СГО), которые являются отходами производства [1]. Необходимость в дешевых сорбентах, соответствующих требованиям производства (хорошая сорбционная емкость, регулируемые размеры и структура пор и т.д.), приводит к разработке новых способов получения сорбентов. Активированный уголь на основе растительного сырья является дешевым и легкодоступным сорбентом, отличающимся высокой пористостью, прочностью и возможностью многократного использования. В Институте проблем горения на протяжении многих лет проводятся исследования по технологии разработки углеродных наноструктурированных сорбентов на основе растительного сырья [2-5].

Материалы и методы исследований

1 Методика получения углеродного адсорбента. Углеродные материалы СГО-Р-500 были получены путём дробления и пропитки скорлупы грецких орехов раствором 70% фосфорной кислоты в необходимом массовом соотношении, с последующей прекарбонизацией в сушильном шкафу в течение 12 часов при 200 °С. Полученную массу поместили в кварцевый реактор и карбонизовали в вертикальной цилиндрической печи снабженной термопарой, в течение 1 часа при 500 °С, при ограниченном доступе воздуха. После этого была проведена отмывка сорбента дистиллированной водой от кислоты до нейтральной среды, путём многократного кипячения и декантации. Сорбент сушили в течение 12 часов при 105 °С, взвешивали и определяли выход продукта. Первые порции раствора при отмывке от фосфорной кислоты концентрировали путём упаривания, определяли плотность и объем полученного раствора и рассчитывали процент возврата фосфорной кислоты.

2 Методы исследования

2.1 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ/EDAX). Исследования морфологии образцов проводились на микроскопе QUANTA 3D 200i (FEI, США) с ускоряющим напряжением 30 кВ. Для проведения локального анализа химического состава образца, микроскоп оборудован энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX, оснащенный полупроводниковым детектором с энергетическим разрешением 128 эВ (полимер, окошко d = 0,3 мм.). Электрический пучок фокусируется.

2.2 Определение удельной поверхности методом БЭТ по данным адсорбции азота. Информацию о текстуре образцов СГО-Р-500 получали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе СОРБТОМЕТР предназначенного для определения величины общей удельной поверхности мезо- и макропористых веществ и материалов методом тепловой десорбции газа-адсорбата методом БЭТ в соответствии с ГОСТ 23401-90. Диапазон измерения удельной поверхности- до 1000 м²/г.

2.3 Исследования адсорбции метиленового голубого (МГ). Модельные растворы с необходимыми концентрациями красителя готовили путем последовательного разбавления исходного раствора с концентрацией 4000 мг/л. Навеску 0,1±0,001 г растертого в агатовой ступке угля переносили в стеклянную емкость вместимостью 100 мл, добавляли 25 мл раствора МГ, накрывали чашкой Петри и перемешивали в течение 20 минут на магнитной мешалке. Угольную суспензию переносили в пробирки и центрифугировали в течение 15 минут. Отбирали 5 мл осветленного раствора для измерения оптической плотности, в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм на фотоэлектроколориметре с использованием синего светофильтра. По значению оптической плотности, используя градуировочный график, определяли остаточную концентрацию МГ в растворе. На

основании результатов сорбции МГ на углеродном материале рассчитаны значения равновесной адсорбционной способности по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

По результатам экспериментов, в координатах $C_e/q_e - C_e$ построены изотермы адсорбции Лангмюра в линеаризованной форме, имеющей следующий вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

где C_e – равновесная концентрация МГ, мг/л;

q_e – адсорбционная способность в условиях равновесия, мг/г;

K_L – константа Лангмюра, л/мг;

q_{\max} – сорбционная емкость монослоя (максимальная адсорбционная способность), мг/г.

Результаты и обсуждение

В данной работе проведена активация предварительно прекарбонизованных с 70% фосфорной кислотой образцов скорлупы грецкого ореха в соотношении 1:1 и 2:1 (по массе, в пересчете на “чистые вещества”), окончательная карбонизация проводилась в реакторе с ограниченным доступом воздуха, но без подачи инертного газа, при температуре 500 °С. Время карбонизации 1ч, а соответствующие углеродные материалы, полученные с выходами 39% и 37% будут далее именоваться СГО-Р-500_1-1 и СГО-Р-500_2-1 соответственно.

По данным сканирующей электронной микроскопии, представленным на рис.1 (а, в), поверхность частиц образца СГО-Р-500_2-1 претерпела глубокие структурные изменения, в ходе карбонизации в присутствии фосфорной кислоты в сравнении с образцом СГО-Р-500_1-1, сохранившим упорядоченную макроканальную структуру характерную для исходного материала.

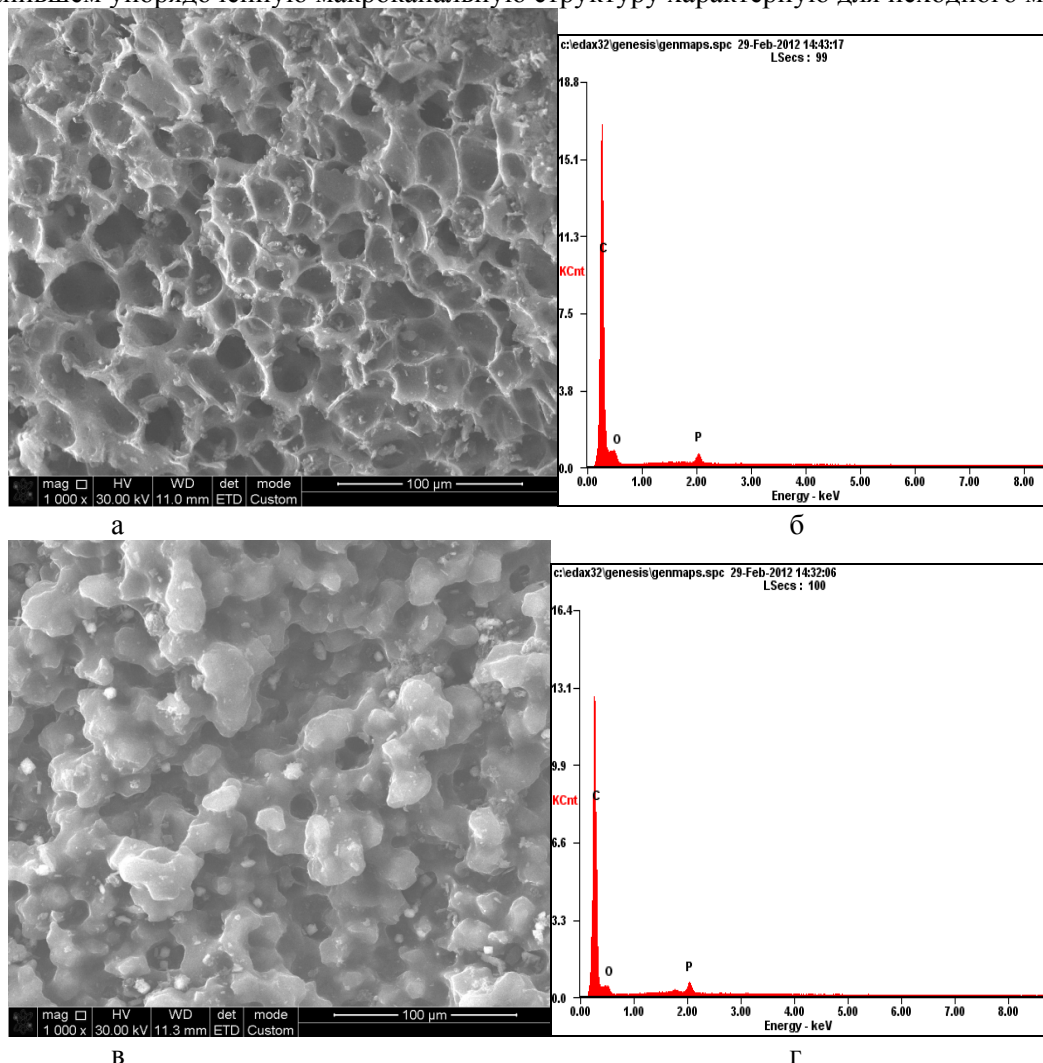


Рис. 1 – СЭМ /EDX- анализ образца СГО-Р-500_1-1 (а, б) и СГО-Р-500_2-1 (в, г)

Элементный анализ образцов определен с помощью метода энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), представленного на рис.1 (б, г) и являющимся дополнением к исследованиям методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты элементного анализа, представленные в табл. 1, свидетельствует о наличии большого количества фосфора. Это косвенно свидетельствует о присутствии С-О-Р связей (в составе ковалентно-связанных фосфатных групп), т.к. известно, что пирофосфорная кислота формирует эфирные связи в процессе химической активации лигноцеллюлозных материалов, встраиваясь в углеродную матрицу образующегося материала. В обоих образцах велико содержание углерода, что свидетельствует о достаточной глубине протекания карбонизации. Чем больше степень карбонизации, тем больше содержание углерода, меньше кислорода, и меньше выход продукта.

Табл. 1. Текстульные параметры и элементный состав образцов СГО-Р-500

| Образец | SBЭТ, М2/г | СЕ по МГ, q _{max} , мг/г | KL, л/г | R ² | С, % | О, % | Р, % | Выход, % |
|---------------|------------|-----------------------------------|---------|----------------|------|------|------|----------|
| СГО-Р-500_1-1 | 648 | 592 | 11,3 | 0,9895 | 91,3 | 8,2 | 0,53 | 39 |
| СГО-Р-500_2-1 | 943 | 649 | 40,3 | 0,9995 | 92,6 | 6,7 | 0,68 | 37 |

По данным адсорбции азота, представленным в табл. 1, приблизительная удельная поверхность S_{БЭТ} образца СГО-Р-500_2-1 оказывается в полтора раза выше, чем образца СГО-Р-500_1-1. Однако адсорбционные исследования по метиленовому голубому, напротив, показывают сопоставимые значения сорбционных емкостей.

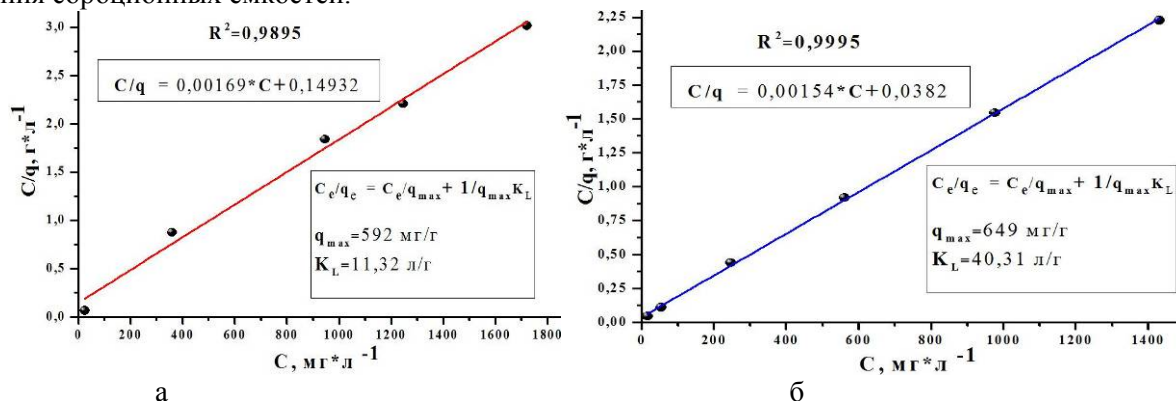


Рис. 2 –Изотермы Лангмюра для МГ на СГО-Р-500_1-1(а) и СГО-Р-500_2-1(б)

Оба изученных образца показали хорошее соответствие с моделью Лангмюра, предполагающей формирование мономолекулярного слоя на поверхности сорбента. Согласно расчетным данным, представленным в табл. 1 и на рис. 2, коэффициенты корреляции (R²) для СГО-Р-500_1-1 и СГО-Р-500_2-1 составили 0,9895 и 0,9995 соответственно. Высокие значения сорбционной емкости монослоя МГ (табл. 1) для обоих образцов также свидетельствуют о высокой мезопористости, т.к. известно, что молекула МГ доступна для пор диаметром более 1,5 нм. Кроме того, зная посадочную площадку и количество молекул МГ в монослое, можно также оценить удельную поверхность.

Таким образом, согласно адсорбционным исследованиям, образцы являются высокопористыми материалами с развитой удельной поверхностью.

Закключение.

Путем карбонизации скорлупы грецких орехов в присутствии фосфорной кислоты, были получены два различных углеродных материала: СГО-Р-500_1-1 и СГО-Р-500_2-1, отличающимися соотношением пропитки– 1:1 и 2:1 соответственно. По данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов различается в 1,5 раза, тогда как адсорбционные исследования красителя метиленового голубого показали, что максимальная сорбционная емкость, полученная из линеаризованного уравнения Лангмюра, меняется незначительно и превышает 600 мг/г. Высокие значения сорбционной емкости полученных сорбентов предполагают эффективность их дальнейшего использования в процессах водоочистки.

1. Мансурова Р.М. Углеродсодержащие композиции. Химия и химическая технология. Современные проблемы. - Алматы: XXI век, 2001. - С. 152-175.

2. Evaluation of synthetic conditions for H3PO4 chemically activated rice husk and preparation of honeycomb monoliths Jandosov J.M., Shikina N.V., Bijsenbayev M.A., Shamalov M.E., Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A. Eurasian Chemico-technological journal. Almaty, 2009, V.11. -№3. – P. 245 – 252

3. Mesoporous Carbon-based Rhodium Catalysts for Benzene Hydrogenation, J. M. Jandosov, Z. A. Mansurov, M. A. Biisenbayev, Z.R.Ismagilov, N.V.Shikina, I.Z. Ismagilov, S .R. Konuspayev, M. Shaymardan, "Carbon2011", July 24-29,2011, Conference in Shanghai,China, CD-Author index # 880

4. Mansurov Z.A. Some Applications of Nanocarbon Materials for Novel Devices // Gross R. et al (eds.). Nonoscale-Devices – Fundamentals.- Springer, 2006. - P. 355-368.

5. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья// Под ред. З.А.Мансурова. Алматы: Қазақ университеті. 2010. - С.207-274.

УДК 615.9::574. 579.842.11

**А.П. Зарубина¹, Е.П. Лукашев¹, Л.И. Деев¹, И.М. Пархоменко¹, А.Б. Рубин¹,
С.А. Шойынбекова², О.Т. Жылқыбаев², Н.Б. Кұрманкұлов³**

**ЛЮМИНИСЦЕНТТІ БАКТЕРИЯЛАРДЫҢ ТЕСТ-ЖҮЙЕЛЕРІН ПАЙДАЛАНЫП БІР
ҚАБАТТЫ КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ ЭФФЕКТТЕРІН
БИОТЕСТІЛЕУ**

(М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу ұлттық университеті, Мәскеу қаласы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты)

Табиғи люминисцентті *Photobacterium leiognathi* теңіз бактерияларының **lux**-опероны енгізіліп клондалған *Escherichia coli* K12 TG1 штаммының клеткаларына бір қабатты көміртекті нанотүтікшелердің әсері зерттелді. Атомды-күш микроскопы көмегімен нанотүтікшелер әсері динамикадағы бактерия клеткаларының морфологиясының өзгеруі анықталып, КТБ саны бойынша бақыланған клеткалардың тіршілікке қабілеттілігінің төмендегені тіркелді. Клеткалардың тіршілікке қабілеттілігінің төмендеуі мен морфологиялық бұзылуының алдында оттекті тұтыну жылдамдығы және бактериялар биолюминисценциясы интенсивтілігінің өзгеруі байқалды. Бұл бактериялардың тірі дақылдарын ғана емес, сонымен қатар стандартты лиофилді кептірілген «Эколум» жүйесінің биосенсорларын пайдалану арқылы, кең қолданыстағы және ыңғайлы биолюминисценттік тестті наноматериалдардың бастапқы улылығын бағалаудың мүмкін екендігін көрсетеді.

Сонғы жылдардағы наноматериалдардың биологиялық нысандармен әрекеттесуіне деген зерттеушілер қызығушылығының артуы, оларды қолдану мүмкіндігінің перспективасының зор екендігіне байланысты. Бірақ наноматериалдардың басқа заттардан өзге токсикологиялық қауіпті қасиеттері болуы мүмкін, сондықтан жаңа наноматериалдардың зиянды әсерін зерттеп, бағалаудың қажеттілігі өзекті мәселе болып табылады [1]. Көміртекті материалдар, әресе нанотүтікшелер биологияда, медицинада, күнделікті қолданыстағы және жоғары технологиялық өнімдер өндірісінде практикалық маңызға ие наноматериалдар болып табылады. Мұндай нанобөлшектер метанның, жанар майлардың, газдардың жану өнімдерінің құрамына қоршаған ортаға көп мөлшерде бөлінеді [1,2]. Бірақ олардың биологиялық жүйелерге әсері зерттелмеген деуге болады [3,4].

Алдыңғы жасалған зерттеулерде біз бір қабатты көміртекті нанотүтікшелер бактериялы клеткалардың қою суспензиясына бактерицидті әсер ететінін анықтадық. Атомдық-күш микроскопиясы және комбинациялы шашырату спектрлерін үйлестіре отырып, бактериалды клеткалардың морфологиясының өзгеру сипаты сулы суспензияда шоғырланған бактерия клеткалар мен нанотүтікшелердің ірі агрегаттары пайда болған кезде байқалатындығы көрсетілді. Тазартылған және тазартылмаған нанотүтікшелердің бактерия клеткаларына әсерін салыстыра отырып, зерттеп, бактерицидты әсер олардың құрамынадағы коспалардың болуына емес, тікелей нанотүтікшелерге байланысты деген тұжырым жасалды [5].

Kang S. әріптестерімен ұқсас морфологиялық өзгерістер байқаған [3]. Олар бактериалды клеткалар мен нанотүтікшелер агрегаттарының әрекеттесуін екі түрлі жағдайда зерттеді: *Escherichia coli* бактерияларын көміртекті нанотүтікшелермен тұзды ерітіндіде инкубациялау арқылы және миллисаңылаулы фильтрге жұқтырылған клеткаларға тазартылған көміртекті нанотүтікшелердің агрегаттарының әсерін салыстырды. Авторлар суспензияда дара нанотүтікшелердің клеткаларға іс жүзінде әсер етпейді деп есептейді. Біз бұл тұжырыммен келіспейміз, себебі дара нанотүтікшелердің цитотоксикологиялық әсері шектеулі критерийлермен бағаланған.

Ұсынылып отырған жұмыста *E. coli* бактериясы суспензиясында жеке бір қабатты көміртекті нанотүтікшелердің және олардың ұсақ агрегаттарының бактерицидты әсері бағаланды. Мұнда клеткалардың тіршілікке қабілеттілігінің өзгерістері мен морфологиялық зақымдалуы ғана емес, сонымен қатар, олардың метаболизмін сипаттайтын көрсеткіштері: оттекті тұтыну қабілеті және бактериялар биолюминисценциясының интенсивтілігі зерттелді. Бұл жеке бір қабатты көміртекті нанотүтікшелердің цитотоксикологиялық әсерін анықтап қана қоймай, сонымен бірге наноматериалдардың улы қасиеттерінің мониторингінің перспективті әдісін ұсынуға мүмкіндік туғызды.