

SECTION 2. CHEMICAL TECHNOLOGY

2.1 Применение фуллерена и фуллереноподобных веществ при разработке препаратов адсорбентов

Анализ литературных данных по основным характеристикам ряда сорбционных материалов, полученных в результате термической обработки растительного сырья, показал эффективность температуры на производительность пиролиза растительного сырья и свойства карбонизатов, образующихся в диапазоне температур 250–450°C.

Проведенные исследования позволяют заключить, что температура является основным фактором, влияющим на процесс карбонизации и выхода конечного продукта. Независимо от атмосферы пиролиза выход продукта из растительного сырья со значительным увеличением температуры снижается. В настоящее время основным сырьем для промышленного получения адсорбентов являются во многих исследованиях органические вещества – древесина, ископаемые уголь, торф, остатки переработки сельскохозяйственного производства из-за их дешевизны и большого количества. Таким образом, есть основания для создания сорбентов на основе растительного сырья с включением в их состав таких наноструктур как гидратированные фуллерены, обладающие сорбционными свойствами. Концентрированные водные растворы гидратированного C₆₀ (фуллерены), сокращенно C₆₀FWS, являются молекулярно-коллоидными системами сферических фрактальных кластеров, структурной единицей которых является прочный, высокогидрофильный супрамолекулярный комплекс. Комплекс состоит из молекулы фуллерена C₆₀, заключенной в первую гидратную оболочку 24 молекулы воды – гидратированный фуллерен C₆₀ (C₆₀H_уF_n). Включение фуллеренов в состав препарата создаст возможность использования углеродсодержащего нанокompонента в качестве сорбента для утилизации вредных веществ из воды.

В работе показано, что одной из основных операций, определяющих процесс получения углеродных материалов является их термическая обработка, при этом происходят различные физико-химические изменения, что существенно влияет на эксплуатационные свойства готовой продукции. На примере таких углеродных материалов как кокс, сажа, и др. показана возможность целенаправленной модификации и изменения их свойств контролируемой термической обработкой или окислением. В зависимости от условий и последовательности обработки углеродных материалов, свойства их существенно различаются.

Последние годы уделяется большое внимание материалам на основе углерода [109–112]. Изделия на их основе имеют высокую прочность при малом весе, устойчивы к воздействию высоких и низких температур, химических агентов. Углеродные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Особое место среди углеродных материалов занимают высокопористые тела, имеющие развитую поверхность. К таковым относятся активный уголь, сажа, терморасширенный графит, сибунит и другие материалы, полученные на основе углерода [113–116].

Гидратированные фуллерены создают в своем окружении упорядоченную, структурно гетерогенную водную среду, в которой направленность и кинетика процессов отличается от происходящих в чистой (неупорядоченной) воде. Они способствуют образованию пор, необходимых для активной сорбции. При взаимодействии с карбонизированными материалами, полученными из растительных отходов сельскохозяйственного производств (например лузги из семян подсолнечника или семенного ядра фиников) можно добиться получения поровых материалов, которые могут служить сорбентами. Полученные из растительного сырья сорбенты можно применять для извлечения тяжелых металлов из нефтесодержащих вод а также способствовать очистке воды от нефтяных примесей.

Высопористыми углеродными материалами (УМ) также являются углеродные нанотрубки и нановолокна. К углеродным нановолокнам можно

отнести и материал, образующийся в результате термокаталитического действия на углеводороды или диспропорционирования монооксида углерода на поверхности железа, кобальта, никеля и др. [112]. Следует отметить, что ранее УМ рассматривали как нежелательный продукт, который приводит к дезактивации катализаторов переработки углеводородного сырья и СО-содержащих газов. В последние годы, в связи с появлением перспективы практического использования УМ, отношение к ним изменилось. Об этом свидетельствуют многочисленные публикации отечественных и зарубежных журналов [113].

Имеются данные об обнаружении «полой молекулы», состоящей из закрученных слоев графита. В 1973г. предсказана возможность наличия устойчивого замкнутого иона из 60 атомов углерода, а затем теоретически рассчитана такая структура (C_{60}) Поверхность такого соединения представлена 20 неравносторонними пятиугольниками, в которых каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам, и одному пятиугольнику (подобно крышке футбольного мяча) [111-112]. И только через несколько лет после синтеза фуллеренов они были обнаружены в естественном природном виде – в карельских шунгитах. Начаты попытки использования минералов шунгита. Шунгитовые фильтры оказались существенно более эффективными, чем обычные угольные. Шунгиты являются не только хорошими сорбентами, но и обеспечивают выделение в воду фуллеренов в комплексе с органическими молекулами и микроэлементами, чем и обуславливается их многочисленные свойства [113, 114].

Все больше внимания уделяется разработке модифицированных сорбционных материалов (СМ) с заданными свойствами: биоразлагаемых, с активными группами, стимулирующими процесс сорбции тех или иных компонентов, с высокой удельной поверхностью, пористостью, гидрофобностью, хорошей плавучестью, способностью к регенерации и многократному использованию. Для получения адсорбента наш выбор на основании литературных данных основан на одном из способов получения

углеродного сорбента из растительного сырья. Метод включает нагрев со скоростью 10–15°C/мин химически обработанного растительного сырья до температуры 250–450°C с последующей временной выдержкой его и его карбонизацию.

В качестве растительного сырья использовали отходы обмолота лузги – оболочки семян семечек подсолнечника, химическую обработку которых осуществляют водным раствором тетрафторбората аммония с концентрацией 25–35% и соотношением 1:1 одновременно с карбонизацией нагревом и временной выдержкой в течение 5 минут.

Кроме того для создания эффективного сорбирующего материала можно применять сочетание продуктов растительных отходов в кооперации с гидратированными фуллеренами.

Концентрированные водные растворы гидратированного C60, сокращенно C60FWS, являются молекулярно-коллоидными системами сферических фрактальных кластеров, структурной единицей которых является прочный, высокогидрофильный супрамолекулярный комплекс, состоящий из молекулы фуллерена C60, заключенной в первую гидратную оболочку (24 – гидратированный фуллерен C60 (C60HyFn). Стабильно первая близкосвязанная гидратная оболочки, поддерживается следующими упорядоченными водными оболочками.

Размер C60HyFn соответствует 1,6–1,8 нм. Кластеры (вторичные ассоциаты) C60HyFn образуются путём слияния их гидратных оболочек. Размеры таких сферических кластеров соответствуют ряду значений: 3.4; 7.1; 10.9; 14.5; 18.1; 21.8; 25.4; 28.8; 32.4; 36.0 нм.

Гидратированные фуллерены создают в своем окружении упорядоченную, структурно гетерогенную водную среду, в которой направленность и кинетика химических и биохимических процессов отличается от происходящих в чистой (неупорядоченной) воде [117–119]. Водные растворы гидратированного фуллерена C60 обладают большим и универсальным спектром даже положительной биологической активности. Поэтому актуальна разработка

экспериментальных методов для определения гидратированных фуллеренов в растворе с биологическими добавками.

Для определения количества фуллеренов в растворе изучали акустическую эмиссию (АЭ), проводившуюся с применением современного акустико-эмиссионного комплекса A-Line32 [121]. Этот метод использовался для доказательства существования структурных образований в воде с гидратированными фуллеренами и исследования динамики их превращений. Акустическая эмиссия легко регистрируется при растворении в воде различных солей, смешивании гомогенных жидкостей, плавлении льда, химических реакциях и других аналогичных процессах [122-123].

Размеры кластеров в значительной степени зависят от концентрации $C_{60}H_{y}F_n$ в растворе. Чем меньше концентрированный раствор, тем меньше в нем средний размер кластера. При разведении $C_{60}FWS$ происходит динамический процесс перераспределения молекулярных структурных единиц до установления равновесного состояния с определенным дисперсным распределением кластеров, характерным для данных условий. Процесс установления дисперсионного равновесия может длиться достаточно продолжительное время. Установлено, что концентрация $C_{60}H_{y}F_n$, эквивалентная 144 мг/л (200 микро/л) C_{60} , является одной из оптимальных при длительном хранении $C_{60}FWS$.

Растворы с концентрацией 14,4 и 1,0 мг/л (20 и 1,4 микро/л, соответственно) удобны для испытаний малых и сверхмалых доз $C_{60}H_{y}F_n$, поскольку при разведении растворов с концентрацией 14,4 мг/л происходит быстрое разукрупнение кластерных структур. При концентрации 1,0 мг/л и менее, единичные $C_{60}H_{y}F_n$ существуют в растворе в виде изолированных структур.

При применении $C_{60}FWS$ рекомендованный диапазон концентраций гидратированного фуллерена C_{60} в конечном продукте составляет: – в продуктах водосодержащих (вода питьевая, вода для приготовления пищевых продуктов, алкогольные напитки, безалкогольные напитки, нефтепродукты и т.п.) – $(0,01–10) \times 10^{-3}$ /л. Проведение контроля содержания фуллерена C_{60} необходимо для

обеспечения безопасности применяемых сорбентов. Диапазон обнаружения методики составляет от 0,5 мг/дм³ до 500 мг/кг.дм³. 1. Краткая характеристика фуллерена C₆₀ Общепринятое название: фуллерен C₆₀. Номер CAS: 99685-96-8. Фуллерены представляют собой мелкокристаллические порошки черного цвета, без запаха, практически не растворимые в полярных растворителях, слабо растворимы в алканах нормального строения, наиболее высокой растворимостью фуллеренов характеризуются ароматические углеводороды и их производные.

Методика определения фуллерена C₆₀ в безалкогольных и водных нефтесодержащих растворах, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Принцип метода: Методика основана на определении фуллерена в жидких растворах методом обращеннофазной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора (длина волны 340 нм) после экстракции фуллерена из образца бромбензолом.

Подготовка пробы для анализа

Навеску 0,0250 г ± 0,0001 г кристаллического фуллерена C₆₀ количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, растворяют в 15 см³ бромбензола, тщательно перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения, доводят полученный раствор бромбензолом до метки (25 см³) и тщательно перемешивают.

0,70 см³ ± 0,01 см³ тщательно перемешанного образца помещают в пробирку для центрифугирования типа «эппендорф» и добавляют 0,70 см³ бромбензола. Пробирку плотно закрывают, тщательно встряхивают в течение 10 минут и центрифугируют 25 минут в интервале оборотов от 4000 до 10000 об/мин. Верхний слой (водный) отбирают и отбрасывают. Аликвота нижнего слоя (200–300 мм, V₀, бромбензол) переносится в виалы с пластиковыми вставками. Виалы устанавливаются в отделение автосемплера. При использовании ручного инжектора алиquotным слоем, содержащим бромбензол, заполняют петлю инжектора.

В случае высоких концентраций фуллерена аликвоту слоя, соответствующего бромбензолу, разбавляют бромбензолом.

Обнаружение и количественное определение фуллерена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [ВЭЖХ]

Образцы анализируют методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе с насосом высокого давления с подачей растворителя от 0,1 до 5,0 см/мин., оборудованном диодноматричным детектором с переменной длиной волны и системой для сбора и обработки хроматографических данных.

Калибровка хроматографа

Для градуировки в хроматограф вводят пробы рабочих стандартных растворов фуллерена концентрациями 100, 20 и 2 мкг/см объемами 4, 10 и 20 мм (от 8 до 2000 нг), регистрируют их площади и времена удерживания на хроматограммах. При использовании ручного инжектора объем вводимой пробы должен соответствовать объему используемой петли. В этом случае рабочие растворы дополнительно разбавляют, чтобы получить необходимое количество точек в указанном интервале.

Условия проведения обращено-фазовой ВЭЖХ

Детектирование осуществляют при аналитической длине волны 340 нм (при использовании фотодиодноматричного детектора дополнительным подтверждением наличия фуллерена является совпадение УФ-спектра анализируемого вещества в диапазоне от 200 до 400 нм с УФ-спектром фуллерена).

Идентификацию компонентов на хроматограмме осуществляют путем сравнения со временем удерживания стандарта фуллерена и совпадения спектральных данных.

Если пик фуллерена в исследуемом растворе выходит за пределы линейности, хроматографическое разделение проводят повторно после разбавления исследуемого раствора (рис.1).

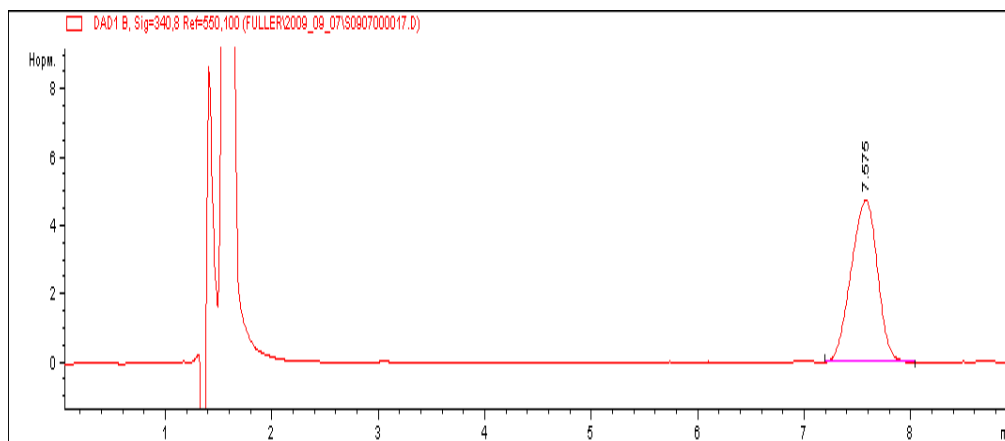


Рис. 1. Пример хроматограммы экстракта фуллерена из раствора (экстрагент – бромбензол), содержащего фуллерен в концентрации 2 мкг/см. Ось абсцисс: время, минуты; ось ординат – интенсивность пика, милливольты. Пики, вышедшие на 1–2 минутах соответствуют бромбензолу.

Пик на 7,6 минуте соответствует фуллерену. Оптическая плотность 340 нм.

Обработка результатов измерения

Содержание фуллеренов в образцах препаратов рассчитывают методом абсолютной калибровки.

Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольного определения. Контроль состоит в разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой ($C'_{\text{оп}}$), пробы без добавки ($C_{\text{оп}}$) и величиной добавки ($C_{\text{доб}}$) с нормативом оперативного контроля (K). Решение об удовлетворительной погрешности принимается при выполнении следующего условия (при $P=0,95$):

$$|C'_{\text{оп}} - C_{\text{оп}} - C_{\text{доб}}| \leq K.$$

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формуле ($P=0,95$):

$$K = 0,84 \times (\Delta C'_{\text{оп}} + \Delta C_{\text{оп}}).$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы.

Так как фуллерены изменяют структуру воды, это может отразиться на ее плотности. Если воспользоваться электронным измерителем плотности (с

точностью до 5-го знака...1,0000n±m) то по разнице можно сделать оценку структурированности. Для калибровки можно использовать талую воду.

Изучение акустической эмиссии (АЭ) проводилось с применением современного акустико-эмиссионного комплекса. Этот метод использовался для доказательства существования структурных образований в воде с гидратированными фуллеренами и исследования динамики их превращений. Акустическая эмиссия легко регистрируется при растворении в воде различных солей, смешивании гомогенных жидкостей, плавлении льда, химических реакциях и других аналогичных процессах [116].

В том случае, если превращение химической энергии происходит одновременно в виде сотен тысяч отдельных молекулярных актов или в больших сверхмолекулярных образованиях, то выделяемой энергии оказывается достаточно для регистрации акустических колебаний. Параметры АЭ: продолжительность генерации акустических импульсов, сумма импульсов АЭ, активность АЭ (количество импульсов в сек.), энергия импульсов и т.д. существенно изменяются в зависимости от природы соединения и характера процесса. При сохранении одинаковых условий это позволяет использовать ее как новый метод исследования.

Данные таблицы 1 подтверждают факт высокой способности фуллеренов к стабильности физико-химических показателей.

Таблица 1.

Параметры акустической эмиссии при добавлении 0,4 мл разных растворов воды разного молекулярного строения

Параметры АЭ	Вещество, которое добавляют в воду		
	Дистиллированная вода, 0,4 мл	Лед/талая вода, 0,4 мл	Раствор гидратированных фуллеренов, 0,4 мл в жидкости дрожжевых отходов

Продолжение таблицы 1.

Длительность генерации акустических импульсов	1,5	89	150
Сумма импульсов	6	150	300
Активность АЕ, количество импульсов	до 6	до 200	до 400
Амплитуда, дБ	35	94,5	324,5
Энергия, дБ	71	85	98
Длительность сигнала, мкс	557	до 5000	До 10000
Время нарастания, мкс	102	95	84

Процесс генерации сигналов АЭ раствора гидратированных фуллеренов по сравнению с талой водой постепенно увеличивал интервалы между импульсами. Возникновение сигналов АЭ в талой воде и растворе дрожжевых отходов с гидратированными фуллеренами можно объяснить только структурными перестройками в них. Экспериментальные результаты показывают, что талая вода некоторое время (до суток) может находиться в «активном» метастабильном состоянии. А гидратированные фуллерены резко изменяют структурную организацию вещества, в которое они были добавлены.

Проведенные исследования обнаружили, что при нормальных температурных режимах у стенок посуды, в которой содержится вода, образуются линейные молекулярные цепи молекул воды, которые располагаются перпендикулярно стенкам сосуда. Они включают в себя до шестидесяти молекул. Наличие столь длинных молекулярных цепей объясняется тем, что на стенках сосуда в обычных условиях образуются статические электронные заряды, которые и заставляют молекулы воды выстраиваться в такие длинные молекулярные цепочки. При этом, чем больше статический заряд на стенках сосуда, тем больше образуется цепочек из молекул воды. Потому и происходит выстраивание молекул воды в такие цепи структурированной воды (рис.1)

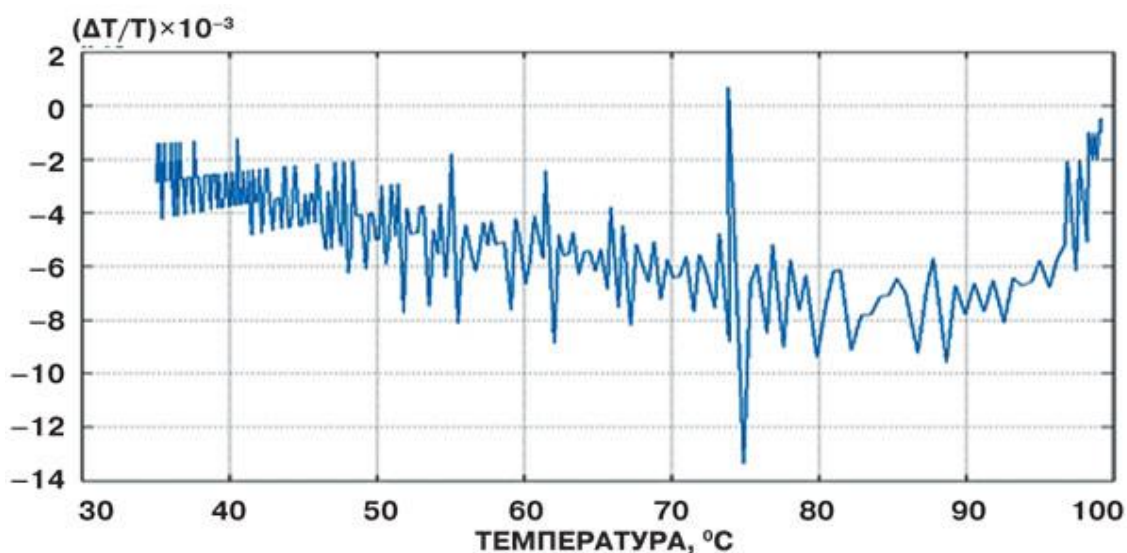


Рис.1. Зависимость изменение амплитуды сигнала АЭ от температуры раствора гидратированных фуллеренов в смеси с биологически активной жидкостью.

Экспериментальное исследование раствора гидратированных фуллеренов (РГФ) и его молекулярной структуры проводили с помощью квантового – силового микроскопа. Такой микроскоп называют "туннельным". Суть этого уникального эксперимента состоит в том, чтобы зарегистрировать энергию соприкосновения связанных агрегатов воды со специальным датчиком – щупом, который с помощью специального устройства перемещался под водой (рис.4). По величине выделенной энергии, с помощью компьютера, определялись размеры и структура частиц, с которыми столкнулся датчик – щуп. По интенсивности сигналов спин-спиновой релаксации исследуемых образцов делали выводы о степени структурирования воды в системах, а также определяли скорость структурирования воды в течение всего исследуемого периода. Установлено, что при хранении интенсивность сигнала ЯМР (Т) для всех систем уменьшается при практически неизменной массе образцов. Это позволяет заключить, что с добавлением гидратированных фуллеренов часть влаги переходит в более структурированное состояние. Если предположить, что T_0 – интенсивность в начале хранения, T_n – интенсивность в конце хранения, T – текущее значение интенсивности. Представив переменную T , получим условное относительное изменение интенсивностей сигналов ЯМР, которое для всех образцов будет

изменяться от 0 до 1. Считается, что интенсивность процессов максимальна в пределах, когда амплитуда уменьшается в несколько раз, то есть величина T равна 0,45 усл.ед.

Таким образом установлено, что для разных образцов переменная T приобретает значение 0,45 через разные промежутки времени. Так, напиток (Н), содержащий РГФ (10%), переменная T приобретает значение 0,45 через 2 суток, для (Н) с РГФ 4% – через 3–4 суток. Из экспериментальных данных видно, что процессы структуризации воды в Н и РГФ происходят с относительно большей скоростью (в течение 2 суток). Впоследствии этот процесс протекает менее интенсивно или полностью прекращается, что свидетельствует о стабильности систем (рис.2).

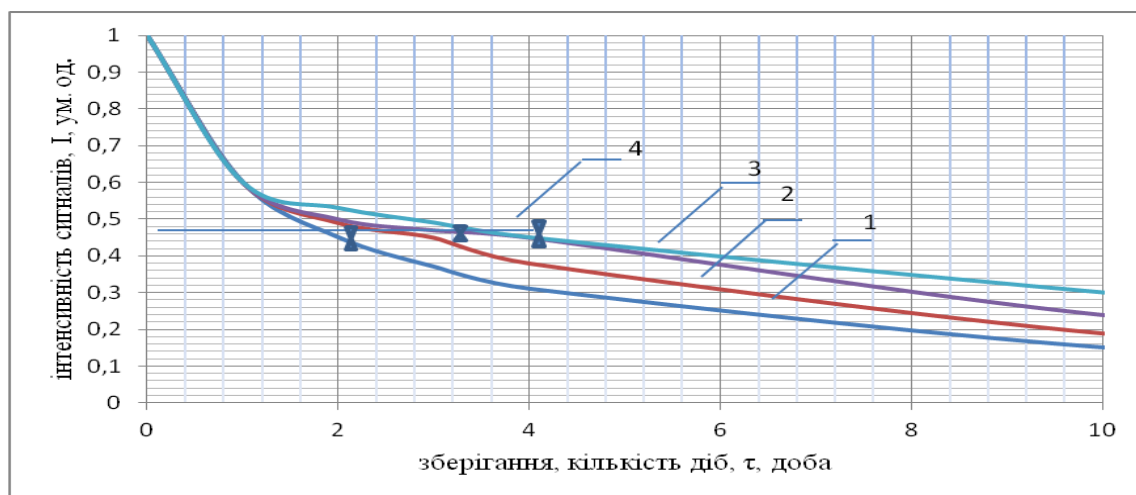


Рис. 2. – Интенсивность сигналов спиновой релаксации: Н – (7%) + РГФ (10%), 2 РГФ (8%), 3–РГФ (6%), 4 –РГФ (4%)

Анализируя полученные закономерности во взаимосвязи с концентрацией сорбента и раствором гидратированных фуллеренов, следует подчеркнуть правильность вывода о снижении подвижности воды как результат формирования метастабильного состояния при использовании более концентрированных РГФ. Про изменение форм связи влаги делали выводы, изучая процесс испарения раствора (РГФ – 4–10%) (рис.3.).

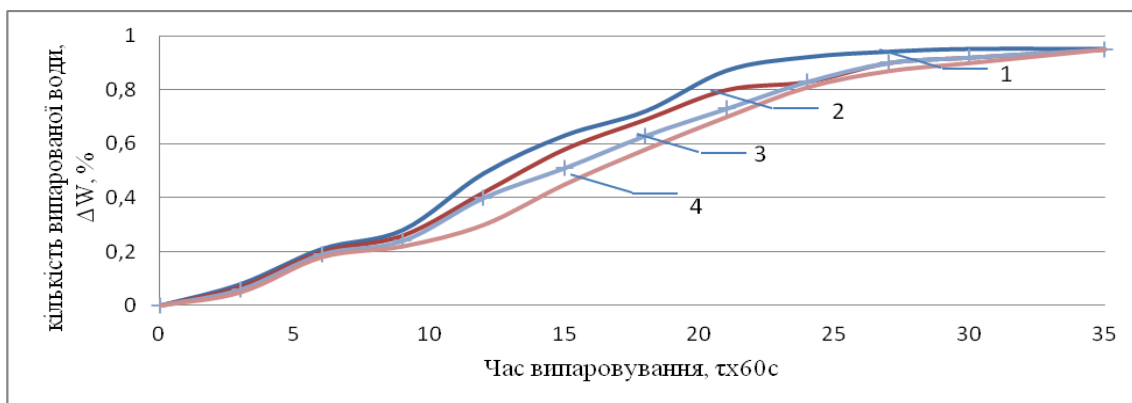


Рис. 3. – Кинетика испарения жидкости относительно её содержания в растворах 1–Н (7%); 2– Н (7%)+РГФ (10%); 3– Н (7%)+РГФ (6%); 4–Н (7%)+РГФ (4%).

На основании данных рис. 3 видно, что с введением в систему раствора сорбента фуллеренов увеличивается влагоудерживающая способность системы. Так, из сорбент+РГФ 4% через 15 минут воды испарилось на 22% меньше, чем в системе сорбент 7%. Эти данные коррелируют с ЯМР-исследованием, подтверждающим увеличение доли структурированной влаги при введении раствора гидратированных фуллеренов. Возможность корректировать скорость испарения воды при термической обработке является важным технологическим фактором с точки зрения понимания процесса термической обработки. Увеличением в препарате частицы связанной воды, снижением ее подвижности можно существенно скорректировать свойства продуктов с гетерогенной структурой. При этом увеличить их технологическую стабильность, поэтому фуллерены были выбраны нами для структурирования раствора жидкости в составе сорбентов.

Определение теплоты испарения проводилось на дериватографе Д3427-И000 (ВМР). Данный прибор позволяет по термографическим кривым определить массу, скорость ее изменения, рассчитать изменение энтальпии различных физико-химических превращений, энергию связи между молекулами. На рис.4-5. показана дериватограмма РВО, совместно с гидратированными фуллеренами разной концентрации в системах. Кривая Т (температурная кривая) характеризует изменение температуры в исследуемом образце, ТС (термографическая кривая) – спад массы образца, ДТК (деривативная

термографическая кривая) – скорость ее уменьшения, ДТА (кривая дифференциального термического анализа) – тепловые эффекты в условиях линейно-растущей температуры. Образцы нагревались с неизменной скоростью 0,61 град/с. Интервал температур 20...110°C. Отклонение кривой ДТА в сторону низких температур и прохождение ее через минимум говорит о протекании эндотермического процесса. В исследуемых растворах в данном интервале процессы испарения воды сопровождаются угасанием теплоты.

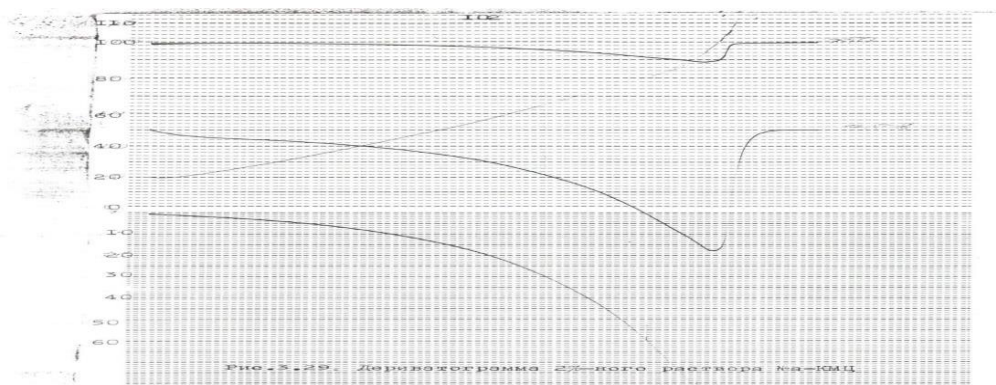


Рис.4 Напиток + РГФ (5%)

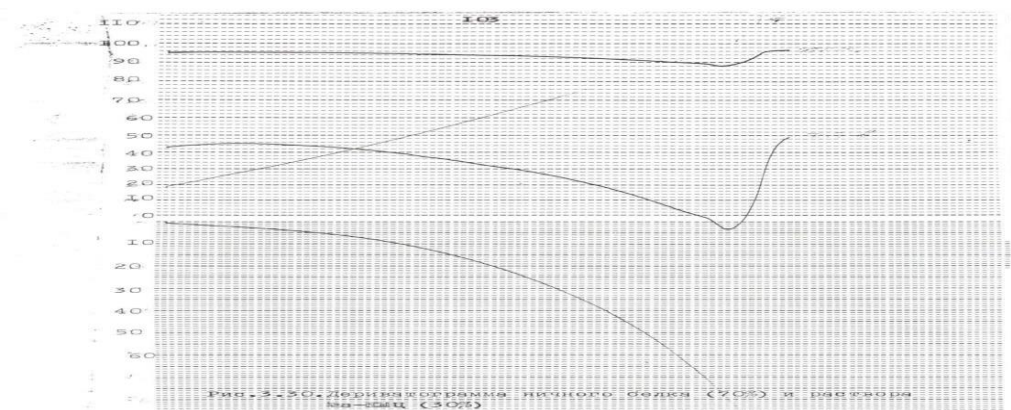


Рис. 5 Напиток + РГФ (10%)

Исходя из данных термографического исследования были построены зависимости (рис. 6:

$$\ln \Delta m = f \frac{1000}{T} \ln \Delta m = f \frac{1000}{T}$$

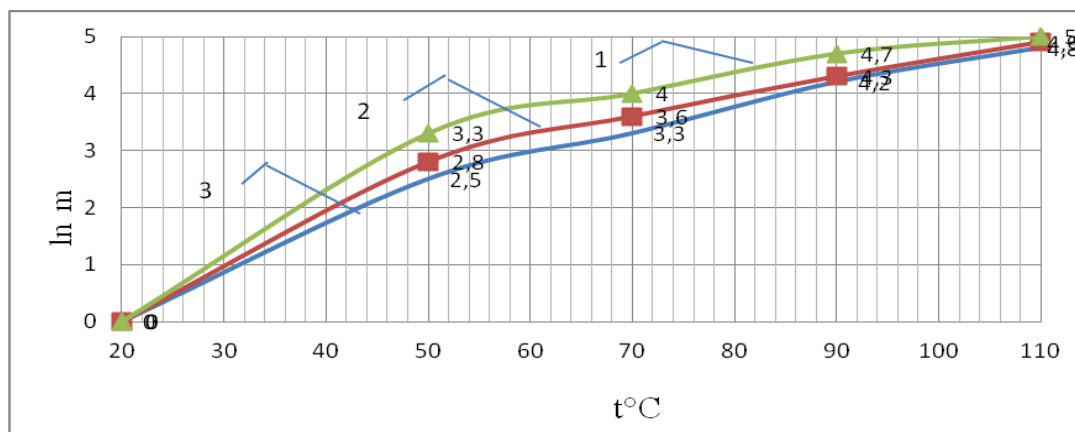


Рис. 6. Зависимость теплоты испарения от температуры для систем:

1 – Напиток 2 – и РГФ (5%); 3 – напиток и РГФ (10%)

Анализируя полученные результаты по поведению фуллеренов при добавлении в них воды или льда можно констатировать, что добавление к раствору отходов дрожжевого производства гидратированных фуллеренов также приводит к молекулярной структурированности воды, которая добавляется при производстве препарата. Теплота испарения воды в значимой степени констатирует повышение крепости связей воды и частиц вещества на молекулярном уровне.

Благодаря полученным данным можно констатировать, что в процессе хранения препарата не будет наблюдаться его расслоения. Препарат будет иметь одинаковую консистенцию а применение фуллерена в препарате обосновано..

Выводы

1. ВРГФ – C₆₀H₁₂F₁₂ имеют возможность связывать воду, то есть происходит перестройка внутренней структуры жидкостей, за счет концентрации ионов [H] и [OH-]. В растворе гидратированных фуллеренов это составляет 1,4–5,0·10⁻⁶ моль/л, а в обычной воде концентрация при 20°C – 0,35 10⁻⁶ моль/л, то есть на три порядка больше.

2. Совместное присутствие напитка и раствора гидратированных фуллеренов приводит к стабилизации молекул воды в системе.

3. Присутствие гидратированных фуллеренов в растворах, в частности их совместное присутствие позволило разработать препарат, который при

хранении не подвергается расслаиванию за счет связывающих свойств фуллеренов.

4. Особенности поведения фуллеренов в растворах могут быть объяснены обнаруженным экспериментально явлением образования в растворе кластеров, состоящих из некоторого количества молекул фуллеренов.