

# ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАЗЛИЧНЫХ СФЕРАХ, КОТОРЫЕ ОБЕСПЕЧАТ ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ

## APPLICATIONS OF NANOCELLULOSE IN VARIOUS AREAS THAT WILL ENSURE ENVIRONMENTAL SAFETY

G. Trukhin

*Summary.* Nanocellulose is a very promising and undervalued material in our industry. In addition to the fact that its addition leads to improvements in the strength characteristics of the material, it can also be used in environmental protection. This article describes examples of the use of nanocelluloses in various fields that will ensure environmental safety.

*Keywords:* nanocellulose; ecology; nonofibrillar cellulose.

Трухин Глеб Олегович

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Glebtrukhin1402@gmail.com

*Аннотация.* Наноцеллюлоза — весьма перспективный и недооцененный материал в нашей индустрии. Кроме того, что добавление его ведет к улучшениям прочностных характеристик материала, он также может применяться в защите окружающей среды. В данной статье рассмотрены примеры применения наноцеллюлоз в различных сферах, которые обеспечат экологическую безопасность.

*Ключевые слова:* наноцеллюлозы; экология; монофибрилярная целлюлоза.

## Введение

**Н**аноцеллюлоза вызвала большой интерес как источник нанометрового размера материалы из-за их биоразлагаемости, легкодоступности и связанных с ними характеристик, таких как очень большое отношение поверхности к объему и выдающиеся механические свойства.

Наноцеллюлоза, которая является разновидностью полисахарида, представляет собой индивидуальное целлюлозное нановолокно. Около 50% углерода растительного организма хранится в виде целлюлозы, как источника наноцеллюлозы, и он широко распределяется в природе. Обильные запасы целлюлозы стали основной причиной ее широкого использования.

Наноцеллюлоза изготавливается из целлюлозы с использованием определенных химических, физических и биологических методов. Наноразмерная целлюлоза приобретает некоторые отличные свойства в отношении ее поверхностного эффекта и эффекта небольшого размера, в то же время предпринимались различные химические модификации в отношении целлюлозных нановолокон, которые обладают естественным преимуществом изобилия гидроксильных групп на поверхности.

Эти группы могут быть функционализированы путем введения функциональных групп для различных целевых функций. Из-за ограничений традиционного материала в источниках и характеристиках, использование новых материалов становится обсуждаемой темой.

Учитывая обильное распределение, разработанные методы приготовления и биоразлагаемые свойства наноцеллюлозы, она была подчеркнута в качестве перспективного материала для защиты окружающей среды. Комбинация биоразлагаемой целлюлозы и возобновляемых полимеров особенно привлекательна с экологической точки зрения.

## 1. Применение наноцеллюлозы в качестве адсорбента

Стоит отметить, что наноцеллюлоза имеет высокое отношение поверхности к массе (или объему), которое является основным свойством адсорбента, большая площадь контакта повышает способность к физической адсорбции. Кроме того, наноцеллюлоза может быть химически модифицирована для повышения способности связывать металлы путем введения новых функциональных групп.

В последние несколько лет многие ученые обращают внимание на удаление тяжелых металлов из водного раствора с помощью наноцеллюлозы в качестве адсорбента.

Были проведены исследования, в которых использовали наноцеллюлозные гибриды, содержащие реакционноспособные полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны, для исследований адсорбции, и результат показал, что модифицированная целлюлоза обладает превосходной адсорбционной способностью  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , значительно выше, чем немодифицированная целлюлоза. [1]

В другом эксперименте был выбран  $Pb^{2+}$  в качестве объективного загрязнителя, и используя бактериальную целлюлозу сульфата аммония (ASBC) в качестве адсорбента, и эксперимент дал результат, в котором ASBC при низкой концентрации  $Pb^{2+}$  обладает хорошим адсорбционным эффектом. [2]

Так же были проведены исследования на кинетику процесса. Результаты показали, что кинетика адсорбции почти соответствовала кинетической модели псевдо второго порядка, которая предполагает, что хемосорбция является механизмом регулирования скорости. Отрицательное значение  $\Delta G_{0ads}$ ,  $\Delta H_{0ads}$  и  $\Delta S_{0ads}$  соответственно, указывало на спонтанность, экзотермическую природу и вероятность благоприятной природы в качестве адсорбента. [3]

Также другое применение наноцеллюлозы адсорбции — удаление красителей из воды. Окрашивание сточных вод является важным классом источников загрязнения, сброс которых имеет серьезные экологические последствия, такие как усугубление ухудшения качества воды, увеличение БПК, ХПК, СС воды. Наноцеллюлозные гибриды могут быть использованы в качестве нового биосорбента для красителей. Гибрид наноцеллюлозы, содержащий полиэдрический олигомерный силсесквиоксан с мульти-N-метилолом (R-POSS), обладает высокой способностью к удалению реакционноспособных красителей.

## 2. Применение наноцеллюлозы в энергетической промышленности

### 2.1. Солнечные панели

Наноконпозиты на основе наноцеллюлозы также могут применяться в производстве топливных элементов, солнечных батарей и литий-ионных аккумуляторов. Топливные элементы — это устройства, которые могут преобразовывать химическую энергию в электричество. Топливо (обычно  $H_2$ ) каталитически окисляется на аноде, а  $O_2$  на катоде каталитически восстанавливается до  $H_2O$ . Электроны текут от анода к катоду через внешнюю цепь. Было установлено, что бактериальная целлюлоза (БЦ) является хорошим субстратом для размещения большого количества наноразмерных анодных катализаторов. Когда мембрану БЦ замачивали в 5мМ растворе гексахлоропалладата аммония, в мембране БЦ осаждали PdNP. Однако инкубация растительной целлюлозы в растворе гексахлоропалладата не приводила к осаждению. Касание

Режим АСМ показал, что растительная целлюлоза обладает плотной тканой и упорядоченной волокнистой структурой, в то время как волокна БЦ были организо-

ваны в туннели и были значительно более рыхлыми. Соответственно, осаждение PdNP в БК объясняется доступностью восстанавливающих групп в пределах их более слабой структуры. Нативная мембрана БЦ, помещенная между наноконпозитами PdNP/БЦ, использовалась в качестве мембранного электродного узла (МЕА) в топливном элементе. Толщина МЭА составляла 150 мкм, а плотность палладия в анодной и катодной мембранах составляла 0,4 мг / см<sup>2</sup> (сухой вес).

$H_2$ , нанесенный на анод PdNP /БЦ, был окислен, и был обнаружен максимальный ток около 0,26мА, что указывает на возможность применения этого наноконпозита в устройствах преобразования энергии. Эта мембрана PdNP /БЦ обладает преимуществами по сравнению с другими полиэлектrolитными мембранами благодаря более высокой термостабильности и меньшему переходу газа.

Солнечные элементы — это устройства, которые могут преобразовывать солнечную энергию в электричество. Поскольку наноцеллюлозная бумага является прозрачной, гладкой и механически прочной, она является многообещающим кандидатом для использования в качестве подложки солнечного элемента.

Также был сконструирован солнечный элемент на основе прозрачной наноцеллюлозной бумаги. Более подробно, пленка оксида индия и олова (ITO) была нанесена на наноцеллюлозную бумагу радиочастотным магнетронным распылением мишени, состоящей из 90%  $In_2O_3$  и 10%  $SnO_2$ . После нанесения первоначально прозрачная бумага стала полупрозрачной. Затем наноцеллюлозную бумагу с ITO-покрытием обрабатывали поли (3-гексилтиофеном) (P3HT) и метиловым эфиром масляной кислоты [б:б]-фенил- $C_{61}$  (PCBM) в качестве светопоглощающего слоя. Прозрачная нанобумага увеличила длину пути света через поглощающий слой, что приводит к большему поглощению солнечного света. Приготовленный солнечный элемент показал эффективность преобразования энергии на уровне 0,4%, что иллюстрирует возможность применения наноцеллюлозной бумаги для фотоэлектрических применений. Однако, поскольку сопротивление листа ITO на нанобумаге в 50–100 раз выше, чем на стекле.

Ток короткого замыкания и общая эффективность преобразования энергии (PCE) солнечного элемента на основе нанобумаги были ниже, чем у солнечного элемента на основе стекла.

### 2.2. Аккумуляторы

В дополнение к топливным элементам и солнечным элементам, наноцеллюлозу также можно использовать

в литий-ионных аккумуляторах (LIB). LIB являются популярными перезаряжаемыми накопителями энергии, которые широко используются в потребительских электронных продуктах.

Наноцеллюлозная бумага дает возможность создавать тонкие, гибкие и высокопроизводительные LIB. Проводились исследования о наноцеллюлозах, используемых в качестве электрода, сепаратора и электролита в элементах LIB. Также был разработан гибкий анод графит/MFC LIB путем вакуумной сушки суспензии графит/MFC при 313<sup>0</sup>K в течение ночи. В дополнение к аноду графит/MFC элемент содержал также катод из фольги Li и LiPF<sub>6</sub> в этиленкарбонате и диэтилкарбонате в качестве электролита.

Графит/MFC анод показал такую же зарядную/разрядную емкость, что и обычно используемый графит/поливинилиденфторид (PVdF), и хорошую стабильность, что указывает на то, что устойчивые MFC могут заменить синтетический химический PVdF для изготовления анода LIB.

Также были разработаны покрытые Si SiT/наноцеллюлозную бумага (Si-нанобумага), используемую в качестве электрода LIB. Сначала бумага CNT/ наноцеллюлоза была приготовлена лиофильной сушкой гомогенно смешанного гидрогеля CNT/наноцеллюлоза. Добавление CNT придает нанокомпозиту высокую электропроводность. Также тонкий слой Si был нанесен на бумагу CNT/наноцеллюлоза методом CVD (PECVD) с усилением плазмы. Наконец, элемент был построен из Si-нанобумаги, металлической фольги Li и сепаратора Celgard 2250, пропитанного электролитом (LiPF<sub>6</sub> в этиленкарбонате / диэтилкарбонате). Полученная Si-нанобумага показала стабильную емкость 1200 мА ч г<sup>-1</sup> после 100 циклов зарядки / разрядки, значение, которое более чем в 3 раза превышает теоретическую емкость обычно используемого графитового анода.

Высокая стабильность Si-нанобумаги может быть объяснена гибкой и высокопористой структурой бумаги CNT/наноцеллюлоза, которая обеспечивает достаточно места для размещения расширяющегося объема слоя Si во время литирования. 29 Leijonmarck et al. интегрировали электрод и сепаратор на основе MFC в одну бумагу для создания гибкой ячейки LIB.

Ячейка была изготовлена путем последовательной вакуумной фильтрации суспензии отрицательного электрода (MFC + графит), суспензии сепаратора (MFCs + SiO<sub>2</sub>) и суспензии положительного электрода (MFC + LiFePO<sub>4</sub>) на фильтровальной бумаге. Высушенная ячейка содержит три слоя, уложенных вместе с двумя электродами снаружи и сепаратором посередине. Гибкая бу-

мажная батарея прочная и имеет достаточную емкость цикла зарядки / разрядки. MFC здесь используются в качестве связующего и обеспечивают прочный и гибкий каркас для ячейки LIB. За исключением использования в электроде или сепараторе, наноцеллюлоза также может использоваться в электролитах для усиления.[4]

### 3. Бактерицидная целлюлоза, применение ее в качестве мембраны

Бактериальная целлюлоза возникает в виде белой желатиновой пленки на поверхности жидкой среды при температуре около 30 °C в статической культуре, содержащей *acetobacter xylinum*, загрязнитель при производстве уксуса и аэробную грамотрицательную бактерию. Контролируя физиологические условия роста бактерий, такие как составляющая питательной среды, ее pH, температура и напряжение кислорода, получают бактериальную целлюлозу, которую можно легко превратить в мембраны желаемой толщины. Мембрана обладает превосходными механическими свойствами, такими как высокая стойкость к коррозионным химическим веществам, способность к биологическому разложению, легкость адаптации и экономичная обработка.

Были проведены исследования, для которых были выбраны репрезентативную органику, включающую летучие органические химические вещества (ЛОС), такие как ацетон (Ac), формалин (HCHO) и этанол (EtOH), которые могут образовывать обширные водородные связи с водой, такие как этиленгликоль (EG) и глицерин (Gly).

Результат показал, что гидрофильная бактериальная целлюлозная мембрана приобрела высокую сорбцию для органических веществ, таких как Gly и EG, которые образуют обширную связь с целлюлозными единицами в мембране.

Присутствие воды в водных бинарных смесях органических химикатов увеличивает общую сорбцию за счет пластификации мембраны. Мембрана преимущественно сорбирует воду из бинарных смесей, чтобы она могла играть роль материалов для разделения.[5]

### Заключение

Многие преимущества наноцеллюлозы, такие как биоразлагаемость, механическая прочность, химическая и морфологическая контролируемость, делают ее новым материалом, функциональным для окружающей среды.

Как разновидность наноразмерного волокна, наноцеллюлоза является перспективным кандидатом для производства биоканнокомпозита. Такие новые дорого-

стоящие материалы являются предметом постоянных исследований и представляют коммерческий интерес с точки зрения оборудования для защиты окружающей среды. Последние достижения в области наноцеллюлозы и их применения в окружающей среде указывают на значимость и потенциальную ценность.

Наноцеллюлоза использовалась в качестве адсорбента тяжелых металлов и красителей, механизм этих процессов адсорбции обсуждался. Следует признать, что большинство исследований было сосредоточено на промышленных сточных водах, в которых содержится большое количество тяжелых металлов. Для превосходных адсорбционных характеристик наноцеллюлозы, без сомнения, ее можно применять для дополнительной очистки сточных вод. Кроме того, бактериальная целлюлоза является своего рода разделительным материалом, который может быть далее использован для очистки органических сточных вод. Более того, хотя наноцеллюлоза была исследована как перспективный материал, ее применение ограничено экспериментами

в лабораториях. Таким образом, реализация промышленного производства наноцеллюлозы ставит перед нами задачу. Итак, совершенствование технологии производства наноцеллюлозы является ключевым. Другая проблема применения наноцеллюлозы в качестве биомембраны или адсорбента биомассы заключается в том, как ее можно эффективно обновить без вторичного загрязнения.

Нанесение традиционных материалов на наномасштабы приводит к наномодификаторам структуры, что приведет к появлению новых материалов с новыми и более совершенными свойствами; новые виды материалов с более высоким сопротивлением, более дешевые и более легкие, безусловно, самый передовой материал для двадцать первого века. В целях развития потенциально го применения наноцеллюлозы в технике и обеспечения того, чтобы наноцеллюлоза широко использовалась для замены некоторых невозобновляемых дорогостоящих материалов, следует продолжить дальнейшие исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kongliang Xie, Lixia Jing, Weiguo Zhao, Yanli Zhang. Adsorption Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from Waste Water Using Nano-Cellulose Hybrids Containing Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, 2864–2871 (2011)
2. LU Min, GUAN Xiaohui, WEI Dezhou, LI Yanying. Adsorption Property and Mechanism of Ammonium Sulfamate Bacterial Cellulose to Pb<sup>2+</sup>, *Journal of Northeastern University*, Vol 32, No. 7
3. Chen, Shiyang, Shen, Wei, Yu, Feng, Wang, Huaping, Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> onto amidoximated bacterial cellulose, *Springer Berlin / Heidelberg*, Volume: 63, Issue: 2, 29 April 2009, Pages 283–297.
4. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites Haoran Wei, Katia Rodriguez, Scott Renneckard and Peter J. Vikesland
5. Nanocellulose Applications in Environmental Protection Jin Shufang, Chen Ying and Liu Min College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China

© Трухин Глеб Олегович ( Glebrukhin1402@gmail.com ).

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»