

バナナ繊維を用いた金属イオン捕集材の合成と レアメタルイオンの吸着特性

梶山 哲人*¹⁾ 井上 潤*¹⁾ 吉野 徹*²⁾

Synthesis of a metal ion adsorbent using banana fibers and its rare metal ions adsorption properties

Tetsuto Kajiyama*¹⁾, Jun Inoue*¹⁾, Toru Yoshino*²⁾

The synthesis of metal ion adsorbents using modified banana fibers having a Schiff base as a base material was investigated. In addition, the metal ion adsorption properties of the derived adsorbent were evaluated. Banana fibers (BF)-g-(glycidyl methacrylate)(GMA)(BF-GMA) were synthesized. A Schiff base derivative, 2-2'-(iminobis[ethane-2,1-diyl]nitro(E)methylidene)] bisphenol, was synthesized by the reaction of diethylenetriamine with 5-bromo-salicylaldehyde in methanol. A metal ion adsorbent (BF-GMA(Br)) was synthesized by the reaction of the Schiff base derivative with BF-GMA. Over 90 % of all the metal ions (La^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Lu^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Eu^{3+} and Er^{3+}) from pH 6.0 to 6.6 were adsorbed by the synthesized metal ion adsorbent. In addition, a maximum adsorption rate of almost 100 % at a pH of 3.0 to 4.0 for In^{3+} , and about 95% at a pH 3.9 for Ga^{3+} was demonstrated. For In^{3+} , an adsorption rate of about 15% at a pH of 1.4 to 1.6, and about 25 % at a pH of 1.8 was demonstrated. For Ga^{3+} , almost no adsorption property was demonstrated at a pH of 1.4 to 1.8. Therefore, separation of In^{3+} and Ga^{3+} is possible at a pH of 1.4 to 1.8. These results demonstrate the possibility of using banana fibers as a metal ion adsorbent.

キーワード：バナナ繊維，レアメタルイオン，捕集材

Keywords : Banana fiber, Rare metal ion, Adsorbent

1. はじめに

赤道近辺の国を中心に廃棄されている植物系廃棄物は年間十億トンをはるかに超えると言われており，バイオマス資源として有効活用が検討されている^{(1)~(5)}。著者らも，バイオマス資源を用いた各種金属イオンの分離回収法に関する研究を行っている^{(6),(7)}。

本研究では廃棄物であるバナナ葉部に着目し，バナナ繊維 (BF) にシッフ塩基を導入した (図 1)。得られた新規バ



図 1. 新規バイオマス系金属イオン捕集材

イオマス系金属イオン捕集材のレアメタル吸着能について検討したので報告する。レアメタルは先端材料科学に関連する様々な分野で利用されており，工業的に応用できる価値の高い重要な元素である。よって，今後の安定供給に向けて各金属間の分離技術を構築していくことは重要である。

2. 実験

2.1 材料 BF はフィリピン産のバナナ葉部を後述のようにアルカリ処理して使用した。メタクリル酸グリシジル (GMA)，ジエチレントリアミンおよび 5-ブromo-サリチルアルデヒドは東京化成工業製，硝酸二アンモニウムセリウムはナカライテスク製を使用した。各種金属イオン標準溶液は和光純薬工業製を用い，水で希釈して使用した。

2.2 バナナ繊維のアルカリ処理⁽⁴⁾ BF (図 2) を 20 mass% の水酸化ナトリウム水溶液に室温で 2 時間浸漬し，流水で洗浄した (図 3)。水酸化ナトリウム水溶液の量は BF100 g に対して 3000 cm^3 とした。また，洗浄はバナナ繊維に付着した水の pH がアルカリ性を示さなくなるまで行った。その後，70°C で一晩乾燥し，5 mm 程度にカットして使用した。

事業名 平成 25 年度 基盤研究

*¹⁾ 城南支所

*²⁾ 環境技術グループ



図 2. 使用したフィリピン産バナナ繊維⁽⁸⁾

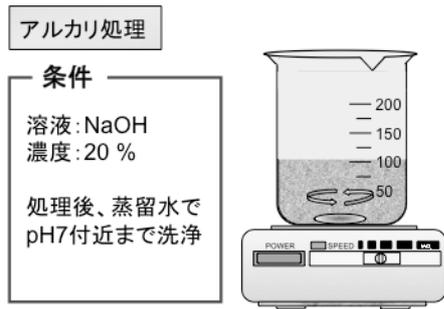


図 3. バナナ繊維のアルカリ処理方法

2.3 SEM 観察 BF をカーボンテープでアルミニウム製試料台に固定し, そのまま走査型電子顕微鏡 (SEM) で BF 表面を観察した。

2.4 シッフ塩基の合成⁽⁹⁾ シッフ塩基 (2-2'-{イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]}ビスフェノール誘導体) は 10.3 g のジエチレントリアミンと 40.2 g の 5-ブromo-サリチルアルデヒドを 1000 cm³ のメタノール中, 室温, 5 日間反応させて合成した (図 4)。

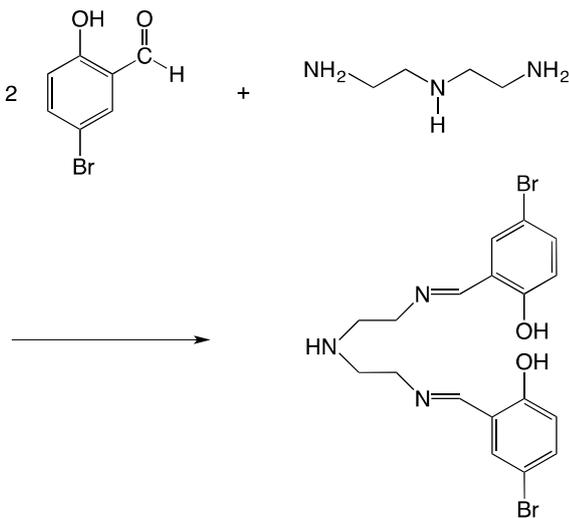


図 4. シッフ塩基の合成

得られた黄色粉末をメタノールにより数回洗浄した。黄色

粉末は ¹H NMR により同定した。収量: 31.1 g (収率: 66.4%), 融点: 60.0~62.0°C, ¹H NMR (アセトン-d₆): 2.9 ppm (-CH₂, 4H), 3.7 ppm (-CH₂-, 4H), 6.8 ppm (-CH=N-, 2H), 7.4 ppm-8.5 ppm (C₆H₃, 6H), 13.6 ppm (-OH, 2H)。

2.5 BF-GMA の合成⁽¹⁰⁾ BF-GMA は 10.0 g の BF と 4.0 g の GMA と 0.1 g の硝酸二アンモニウムセリウムを 200 cm³ の水中, 60°C, 窒素下にて 25 分間反応させて合成した (図 5)。得られた合成物は FT-IR により同定した。FT-IR: 1719 cm⁻¹ (カルボニル基), 849 cm⁻¹ (エポキシ基)。

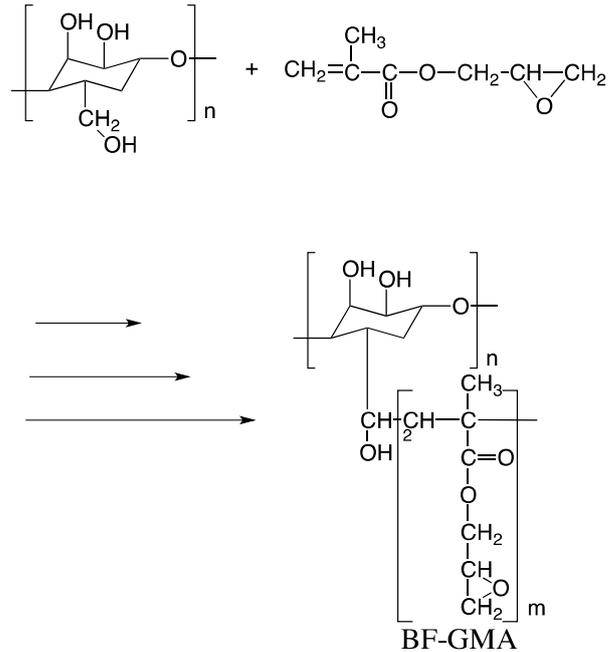


図 5. BF-GMA の合成

2.6 BF-GMA(Br)の合成 金属イオン捕集材 BF-GMA(Br) は 10.0 g の 2-2'-{イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]}ビスフェノール誘導体と 5.0 g の BF-GMA を 200 cm³ のメタノール中, 室温, 1 日間反応させて合成した (図 6)。得られた合成物は FT-IR により同定した。FT-IR: 1718 cm⁻¹ (カルボニル基), 818 cm⁻¹ (フェニル基)。

2.7 レアアース吸着能の評価 水相は金属イオン (La³⁺, Gd³⁺, Tm³⁺, Pr³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺, Lu³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺, Eu³⁺, Er³⁺) 2.0×10⁻⁵ mol/dm³ と過塩素酸ナトリウム 1.0×10⁻² mol/dm³ を混合し, 緩衝剤として 2-モルホリノエタンスルホン酸, 一水和物 (MES) 1.0×10⁻² mol/dm³ と酢酸 1.0×10⁻² mol/dm³ を加えて調製した。遠心沈殿管に水相 20 cm³ と捕集材 0.2 g を加え, 14 日間, 室温で振とうした。捕集材をろ過し, 水相の pH を測定後, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いて金属イオン濃度を測定し, 水相の初濃度との差から吸着量を求めた。

2.8 In³⁺ と Ga³⁺ 吸着能の評価 水相は金属イオン (In³⁺, Ga³⁺) 1.0×10⁻⁴ mol/dm³ と過塩素酸ナトリウム 1.0×10⁻¹

mol/dm³を混合し、緩衝剤として酢酸 1.0×10⁻² mol/dm³を加えて調製した。遠心沈殿管に水相 30 cm³と捕集材 0.3 gを加え、5日間、室温で振とうした。捕集材をろ過し、水相のpHを測定後、ICP-OESを用いて金属イオン濃度を測定し、水相の初濃度との差から吸着量を求めた。

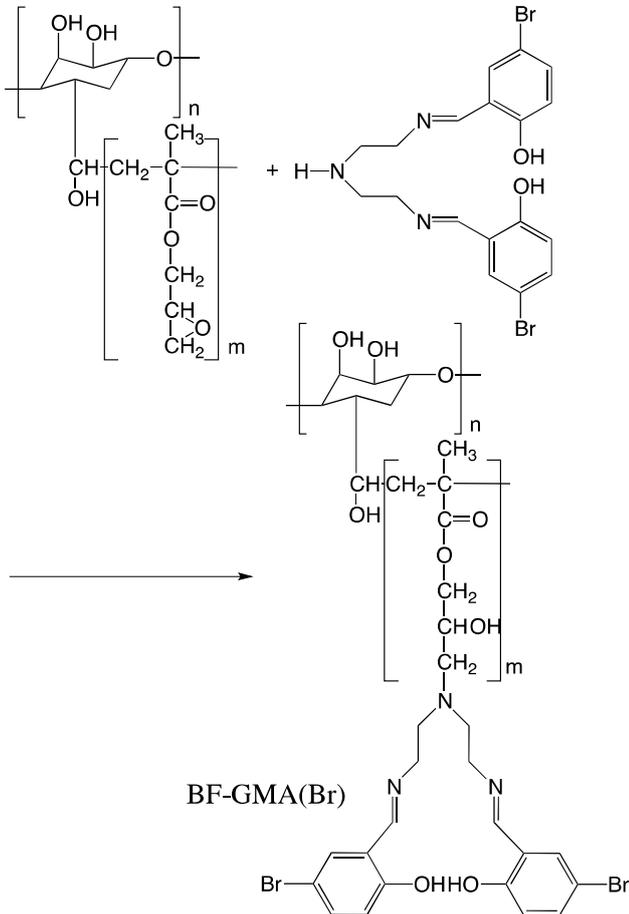


図 6. BF-GMA(Br)の合成

3. 結果と考察

3.1 BFのアルカリ処理 SEMにより観察したBF表面の写真を図7, 8に示す。

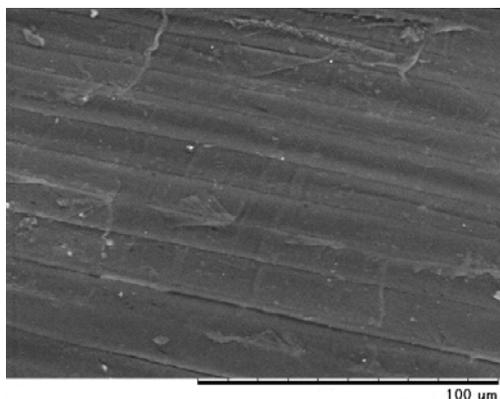


図 7. バナナ繊維のSEM写真(未処理)⁽⁸⁾

たのみであり、多くのリグニンおよびヘミセルロースが存在していると考えられる^{(11),(12)}。アルカリ処理を行うことにより、凹凸のある表面状態になっており、リグニンおよびヘミセルロースが除去されたことを示している。

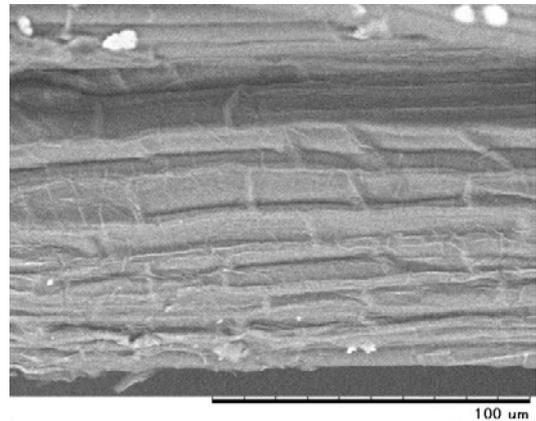


図 8. バナナ繊維のSEM写真(アルカリ処理後)⁽⁸⁾

そして、アルカリ処理したことによってセルロース由来の水酸基がBF表面に多数存在し、GMAとの反応が速やかに行われると考えられる。

3.2 BF-GMA(Br)のレアメタル吸着特性 図9に合成した捕集材であるBF-GMA(Br)のレアアース吸着能とpHの関係を示す。

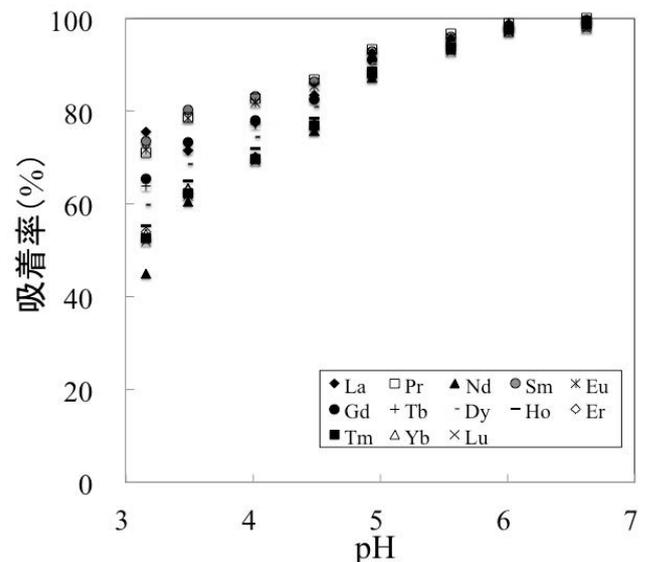


図 9. レアアースの吸着における pH の影響⁽⁸⁾

pH 6.0から6.6においては全ての金属イオンが90%以上の吸着率を示した。pHが6.0以下になると徐々に吸着率が低下する傾向を示した。これらの結果は、BF-GMA(Br)はレアアースイオンを分離できる可能性は低い、捕集材としては高い可能性を持つことを示している。

また、検討した全レアアースイオンに関して pH と吸着率の関係性は類似しており、イオン交換反応機構および生成

フィリピンから購入した BF は現地では石けん洗浄を行っ

する配位子構造は同一であると推察される。

3.3 BF-GMA(Br)の In^{3+} と Ga^{3+} 吸着特性 図10に In^{3+} と Ga^{3+} の吸着能とpHの関係を示す。 In^{3+} と Ga^{3+} の吸着率は、酸性側からpH3付近まで向上するが、pH4以上では加水分解の影響により低下していった。

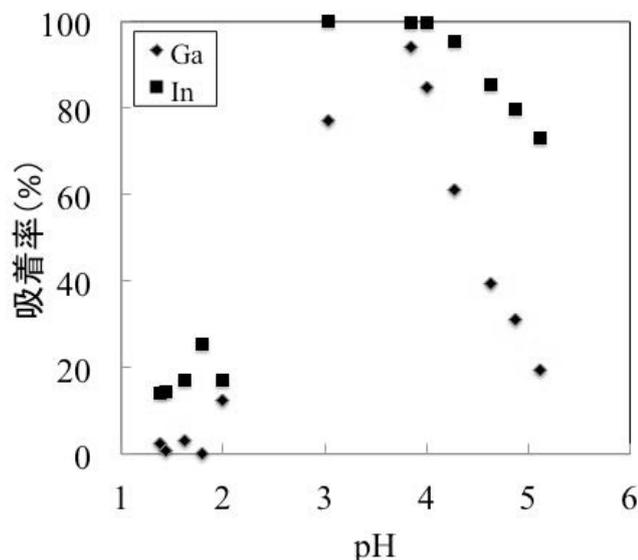


図10. In^{3+} と Ga^{3+} の吸着におけるpHの影響⁽⁸⁾

また、 Ga^{3+} はpH1.9まではほとんど吸着されないが、 In^{3+} は約20%の吸着率を示した。この結果は、BF-GMA(Br)を用いることによって In^{3+} と Ga^{3+} の分離ができることを示している。しかしながら、pH1.4から1.8における In^{3+} の吸着率は決して高くない。よって、BF-GMA(Br)中へシッフ塩基である2-2'-[イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]]ビスフェノール誘導体の導入率を向上させるなどの検討を行う必要があると考えられる。

また、レアアースと In^{3+} と Ga^{3+} を別々に検討した理由は、 In^{3+} と Ga^{3+} の分離に関しては、具体的に電子機器廃棄物および処理残渣中からの In^{3+} と Ga^{3+} の分離を想定しているためである。

4. まとめ

金属イオン捕集材 BF-GMA(Br)の合成条件について詳細に検討した。

合成した捕集材のレアメタルイオンの吸着特性を評価したところ、pH6.0から6.6においては検討した全てのレアメタルイオンが90%以上の吸着率を示した。pH6.0以下になると徐々に吸着率が低下する傾向を示した。本結果は、バナナ繊維がレアメタルイオン捕集材として活用できる可能性を示唆した。

また In^{3+} と Ga^{3+} の吸着特性を評価したところ、 In^{3+} では、pH1.4から1.6において約15%、pH1.8の時に約25%の吸着率を示したのに対して、 Ga^{3+} はpHが1.4から1.8ではほとんど吸着性を示さなかった。したがって、pH1.4から1.8

では In^{3+} と Ga^{3+} の分離が可能であることが明らかとなった。

今後は、BF-GMA(Br)中へのシッフ塩基である2-2'-[イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]]ビスフェノール誘導体の導入率を向上させるなどの検討を行う必要がある。

本技術は、水溶液中からの各種金属イオン回収・分離に应用することができるので、排水処理メーカーおよびレアメタル精錬メーカーなどでの活用が期待される。

謝辞

本研究の一部は、環境省の環境研究総合推進費補助金(3K143003)により実施された。

(平成28年7月1日受付, 平成28年7月29日再受付)

文 献

- (1) 樋口明久, 橋本京子, 山本直文:「バナナの繊維化技術と実用化に向けて」, 加工技術, Vol.40, pp.225-230 (2005)
- (2) 小川俊彦, 高田誠, 佐藤幸泰, 久保修, 鬼頭秀和, 安立光宏, 永井しのぶ, 品川俊一:「バナナ・パイナップル繊維のバルブ化および製紙適正」, 機能紙研究会誌, No.43, pp.29-33 (2004)
- (3) R. Zuluaga, J.L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon, P. Ganan: "Cellulose Microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization", Cellulose, Vol.14 pp.585-592 (2007)
- (4) T. Kajiyama, T. Yasuda, S. Mimoto, K. Shimizu, T. Yamanaka and M. Murakami: "Effect of hexamethylene diisocyanate as compatibilizer on the mechanical properties of banana fiber/poly(butylene succinate) composites", Int. Polym. Process., pp. 58-63 (2013)
- (5) 安田健, 梶山哲人, 「改質天然繊維/ポリブチレンサクシネート複合体の機械的特性」, 成形加工, Vol. 25 pp. 592-597 (2013)
- (6) T. Kajiyama, S. Sakai, J. Inoue and H. Kokusen: "Adsorption properties of modified banana fiber to transition metal ions", J. Ion Exch., Vol. 25, No.4, pp. 155-159 (2014)
- (7) T. Kajiyama and H. Kokusen: "Study of adsorption behavior of cesium and strontium ions with banana fiber adsorbent", J. Ion Exch., Vol. 27, No.1, pp. 8-12 (2016)
- (8) T. Kajiyama, S. Sakai, J. Inoue, T. Yoshino, S. Ohmuro, K. Arai and H. Kokusen: "Synthesis of metal ion adsorbent using banana fibers and its adsorption properties to rare metal ions", J. Ion Exch., Vol. 27, No.3, (2016)
- (9) L. Shi, H.-M. Ge, S.-H. Tan, H.-Q. Li, Y.-C. Song, H.-L. Zhu and R.-X. Tan: "Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde", Eur. J. Med. Chem., Vol.42 pp.558-564 (2007)
- (10) C. Tyagi, L.-K. Tomar and H. Singh: "Surface modification of cellulose filter paper by glycidyl methacrylate grafting for biomolecule immobilization: Influence of grafting parameters and urease immobilization", J. Appl. Polym. Sci., Vol.11 pp.1381-1390 (2009)
- (11) N. Venkateshwaran, and A. Elayaperumal: "Banana fiber reinforced polymer composites - a review", J. Reinf. Plast. Comp., Vol.66 pp.2387-2396 (2010)
- (12) Nilza, G. J-Smith, G. Jr. Virgo, and V.-E. Buchanan: "Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials", Mater. Char., Vol.59 pp.1273-1278 (2008)