

Синтез сорбентів на основі пектину та поліетиленіміну

С.М. Кобилінський, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Проведено синтез поліетиленімінвмісних сорбентів на основі цитрусового пектину. Отримано сполуки з вмістом поліетиленіміну від 30 до 71 % мас. і концентрацією аміногруп від 7,59 до 11,19 ммоль/г. Вивчено сорбцію йонів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} залежно від рН і часу сорбції. Встановлено, що найбільшу спорідненість сорбенти проявляють з йонами Cu^{2+} , Hg^{2+} та Ag^{2+} . Для йонів Cu^{2+} кінетика сорбції описується рівнянням псевдо-другого порядку.

Пектин – природний полісахарид, який входить до складу клітинної тканини різних рослин, цитрусових і складається із залишків α -галактуранової кислоти, які зв'язані α -(1→4) глікозидними зв'язками. Завдяки його желатинуючим властивостям він широко використовується в медицині, фармацевтиці, харчовій промисловості. Крім цього, пектин також здатний зв'язувати йони важких і радіоактивних металів [1]. Дослідження взаємодії пектину та катіонного водорозчинного полімеру поліетиленіміну, який, у свою чергу, утворює стійкі комплекси з йонами металів [2, 3] – перспективні в плані створення ефективних сорбентів для видалення не тільки йонів металів, а також і органічних речовин зі стічних вод. У літературі описані здебільшого приклади модифікації поліетиленіміном вугілля [4, 5], силікагелю [6–9], біомаси [10], целюлози [11] і хітозану [12, 13], у той же час дані з модифікації пектину практично відсутні.

Виходячи з вищенаведеного, метою роботи був синтез поліетиленімінвмісних похідних пектину, вивчення їхніх сорбційних властивостей щодо різних йонів металів, визначення механізму комплексоутворення та будови комплексів Cu^{2+} у розчині та на поверхні сорбентів.

Експериментальна частина

Для експериментальних досліджень використовували цитрусовий пектин (полігалактуранова кислота) зі ступенем етерифікації 76, концентрація карбоксильних груп, визначена з кондуктометричного титрування, становила 1,34 ммоль /г. Поліетиленімін (ПЕІ) Aldrich (розгалужений, $M_n = 10000$, $M_w = 25000$, співвідношення первинних, вторинних і третинних аміногруп становило 30:40:30).

Кондуктометричне та потенціометричне титрування, а також вимірювання значень рН розчинів проводили на приладі MPC227 “METTLER TOLEDO” (Швейцарія). Титрування проводили так: наважку зразка (0,07 г) заливали 25 мл 0,1 н розчину NaCl або H_2O та титрували 0,1 н HCl або 0,1 н NaOH, вимірюючи

рівноважне значення рН або питомої електропровідності. З графіків залежності C (ммоль/г) від рН (χ) визначали концентрацію функціональних груп.

Сорбцію йонів металів вивчали в статистичних умовах, шляхом контакту наважки сорбенту (50 мг) з водними розчинами солей металів. Після перемішування протягом певного часу тверду фазу відфільтровували, промивали водою та висушували за температури 60 °С. Фільтрат аналізували на вміст металу трилонометрично з мурексидом [15] і за допомогою кондуктометрії [16]. Концентрацію йонів Ag^+ визначали кондуктометричним титруванням розчином KCl [15]. Сорбційну ємність (A , ммоль/г) визначали за різницею початкової та рівноважної концентрації йонів M^{2+} у розчині за формулою:

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m},$$

де: m – наважка сорбенту, V – об'єм розчину, C_n та C_p – початкова та рівноважна концентрації йонів металу відповідно. Константу Ленгмюра розраховували як описано в роботі [17]. Для створення необхідного значення рН суспензії використовували 0,1 н розчини HNO_3 та NaOH відповідно.

Спектри дифузійного відбиття записували на спектрометрі “Specord M-40” в області 12000–40000 cm^{-1} . Електронні спектри у видимій області у водному розчині записували на спектрометрі “Shimadzu” UV-2400 PC.

ІЧ-спектри отримані за допомогою приладу “Tensor” (з Фур'є перетворенням) у діапазоні 400–4000 cm^{-1} у вигляді таблеток з KBr.

Прищеплення ПЕІ здійснювали за такою методикою: до водного розчину ПЕІ додавали необхідну кількість пектину в співвідношенні від 1:1 до 1:4 (моль). Суміш при цьому перетворювалась на гідрогель, який піддавали термічній обробці за температури 105 °С протягом 8 год. Отриману речовину подрібнювали, промивали H_2O та висушували за температури 50 °С.

Таблиця 1. Характеристика похідних пектину з прищепленим ПЕІ

№ п/п	Вагове співвідношення Пектин:ПЕІ	% прищеплення ПЕІ	% ПЕІ	C, ммоль/г (ПЕІ)
1	1:1	44	30,8	7,58
2	1:2	112	53	10,8
3	1:4	247	71,2	11,19

В отриманих сорбентах розраховували відсоток ПЕІ за формулами:

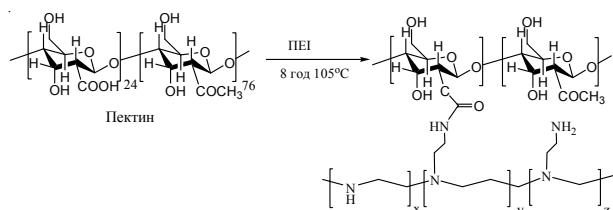
$$\%PEI = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m_1}, \quad \%прищеплення = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m_0},$$

де: m_1 і m_0 – маси модифікованого та вихідного зразків.

Обговорення результатів

Синтез поліетиленімінвмісних похідних пектину

Взаємодія пектину з молекулами ПЕІ, за рахунок взаємодії різнозаряджених функціональних груп, призводила до утворення інтерполімерного комплексу (ІПК), який мав властивості гідрогелю. Але оскільки такі продукти нестійкі в лужному та кислому середовищах, проводили їх термообробку, в результаті якої йон-молекулярні зв'язки, що існують в ІПК, переходили в амідні і при цьому утворювався зшитий продукт:



Кількість прищепленого ПЕІ становила від 31 до 71 % мас., сумарна концентрація аміногруп розрахована з кондуктометричного титрування – 7,58–11,52 ммоль/г (табл. 1).

Судячи з ІЧ-спектрів (рис. 1) отриманих зразків, утворення амідних зв'язків відбувалось за рахунок як

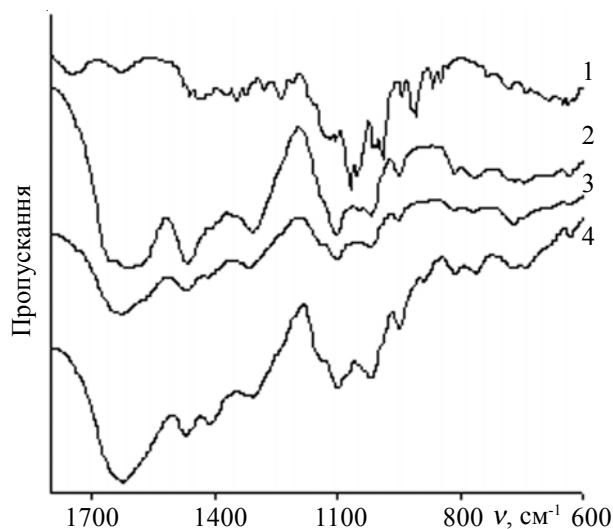


Рис. 1. ІЧ-спектри пектину (1) і зразків пектин-ПЕІ з вмістом 30,8 (2), 53 (3) і 71,2 % мас. ПЕІ (4)

карбоксільних, так і естерних груп, що підтверджувалось зникненням смуги при 1737 cm^{-1} , яка відповідала валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ COOH - і COCH_3 -груп. Коливання $\text{C}-\text{N}$ CH_2 -групи у макромолекулі ПЕІ проявлялись у вигляді ножичних коливань при 1460 cm^{-1} та маятникових коливань при 806 і 754 cm^{-1} . Інтенсивна смуга при 1610 – 1620 cm^{-1} належить до валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ амідної групи та деформаційних коливань первинних аміногруп. Зсув $\delta(\text{NH}_2)$ у довгохвильову область порівняно з вихідним ПЕІ та низьке положення $\nu(\text{C}=\text{O})$ може бути наслідком утворення водневих зв'язків між цими групами. При максимальному вмісті ПЕІ частина груп не утворювали водневих зв'язків, що проявлялось у наявності плечей при 1640 і 1580 cm^{-1} .

Кондуктометричне титрування в $0,1 \text{ n}$ KCl і потенціометричне в H_2O зразка з 53 %-вим вмістом ПЕІ наведено на рис. 2. Перший перегин на кривій кондуктометричного титрування, згідно з розрахунками, відповідав титруванню вторинних і первинних аміногруп і досить добре узгоджувався з даними потенціометричного титрування. На ділянці між третім і першим перегинами відтитровувались третинні аміногрупи (87 % від усієї кількості).

Сорбція йонів Cu^{2+}

Досліджено сорбцію йонів міді для зразків із різним вмістом ПЕІ та залежно від рН середовища і тривалості сорбції (рис. 3).

У табл. 2 наведено дані сорбційної ємності щодо йонів міді та константи адсорбційної рівноваги,

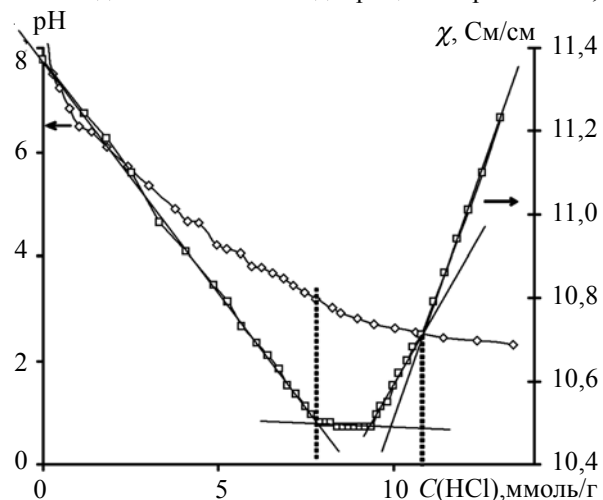


Рис. 2. Дані потенціометричного та кондуктометричного титрування зразка Пектин-ПЕІ з 53 %-вим вмістом ПЕІ

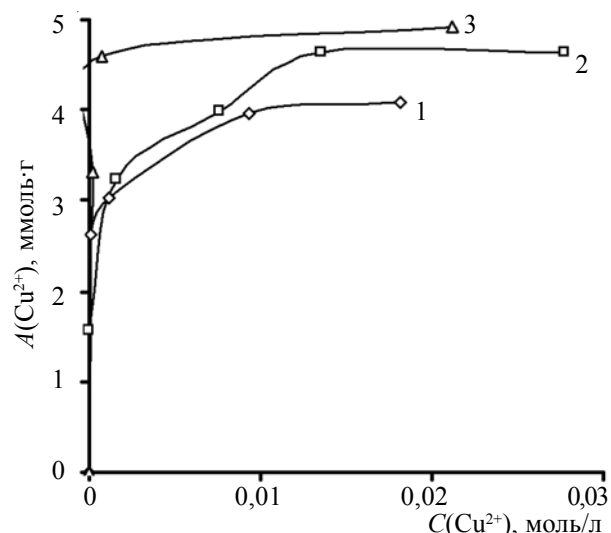


Рис. 3. Ізотерми сорбції йонів міді на зразках із вмістом ПЕІ: 30,8 – 1; 53,0 – 2 і 71,2 % – 3

Таблиця 2. Параметри сорбції йонів міді зразками пектин-ПЕІ

Тип сорбенту	Вміст ПЕІ, %	Cu ²⁺	
		A, ммоль/г	K·10 ⁻³ , л/моль
1	30,8	4,08	2,81
2	53,0	4,63	5,66
3	71,4	4,93	13,92

визначеної за рівнянням Ленгмюра. Обидва параметри сорбції, як видно з отриманих даних, зростають зі збільшенням вмісту ПЕІ, що зумовлено зростанням концентрації аміногруп. Покращення спорідненості з йонами Cu²⁺ викликано утворенням комплексів з різною геометрією, а саме з різною кількістю атомів азоту, що входять у внутрішню координаційну сферу.

Зміна рН середовища з 4,5 до 1,8 внаслідок блокування координаційних центрів істотно зменшувала сорбційну ємність, яка становила при цьому 0,02 ммоль/г.

Кінетика сорбції йонів Cu²⁺

Кінетика сорбції йонів Cu²⁺ на зразку пектин-ПЕІ (53 %-вий вміст ПЕІ) подана на рис. 4а. Як видно з рисунка, значна кількість металу сорбується за перші 10–20 хв. Значення параметрів кінетики сорбції визначали з графіка залежності t/A від t, за рівнянням псевдо-другого порядку [10]:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k \cdot A^2} + \frac{1}{A} t = \frac{1}{v_0} + \frac{1}{A} t,$$

Таблиця 3. Параметри кінетики сорбції йонів міді

C (Cu ²⁺), моль/л	Cu ²⁺ :L, ммоль/г	рН	A, ммоль/г	k, г·ммоль ⁻¹ ·хв ⁻¹	v ₀ , ммоль·г ⁻¹ ·хв ⁻¹
0,0046	2,04	5,3	2,04	0,19	0,85
0,0030	1,56	5,3	1,56	0,40	0,99
0,0042	5,64	3,3	1,14	0,27	0,38
0,0100	6,47	3,3	1,78	0,29	0,95

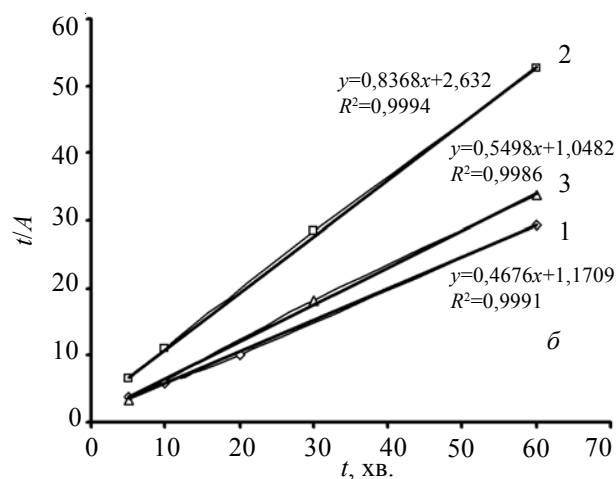
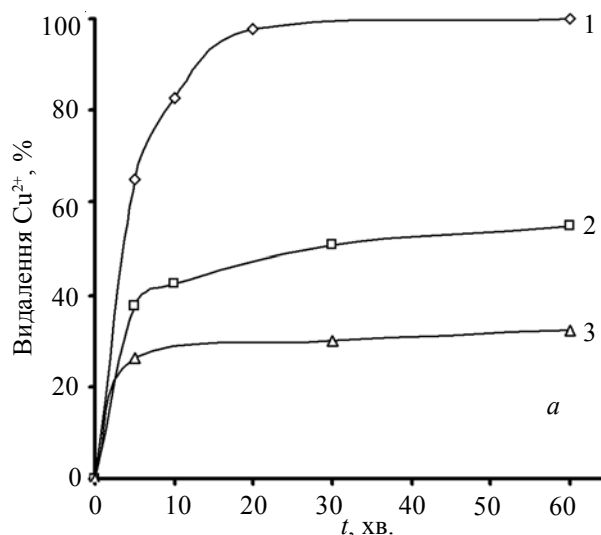


Рис. 4. Кінетика сорбції (а) та експериментальні дані (б) у координатах рівняння сорбції псевдо-другого порядку C(Cu²⁺) 0,0046 моль/л і рН 5,3 (1); 0,0420 і 3,3 (2); 0,0100 і 3,3 (3) відповідно

де: k – константа швидкості сорбції (г/ммоль·хв⁻¹); A та A_t – максимальна сорбційна ємність і сорбційна ємність за час t; v₀ – початкова константа сорбції (ммоль·г⁻¹·хв⁻¹).

Відомо [18], що лімітуючим фактором сорбції є дифузія йонів металу в об'єм сорбенту. Оскільки отримані сорбенти є зшитими, то для них швидке встановлення адсорбційної рівноваги прогнозоване. Розподіл координаційних центрів у сорбентах неоднорідний, тому початкову швидкість і константу швидкості можна віднести відповідно до сорбції на поверхні та в об'ємі сорбенту. Характер зміни для цих параметрів

Таблиця 4. Дані УФ-спектрів комплексів Cu^{2+} з ПЕІ

№ зразка	Мольне співвідношення ПЕІ:Cu	pH	ν , cm^{-1}	Тип комплексу
1	7,5:1	10,00	15820	$[\text{CuN}_5\text{SO}_4]$
2	1,5:1	10,00	16080	$[\text{CuN}_4\text{OSO}_4]$
3	7,5:1	3,03	16130	$[\text{CuN}_4\text{OSO}_4]$
4	7,5:1	2,27	15670	$[\text{CuN}_3\text{O}_2\text{SO}_4]$
5	7,5:1	1,93	14550	$[\text{CuN}_2\text{O}_3\text{SO}_4]$
6	1,5:1	2,29	14750 пл. 12750	$[\text{CuN}_2\text{O}_3\text{SO}_4]$ $[\text{CuO}_5\text{SO}_4]$
7	1,5:1	2,10	12400	$[\text{CuO}_5\text{SO}_4]$

Таблиця 5. Дані спектрів дифузійного відбиття комплексів Cu^{2+}

Сорбент	A (Cu^{2+}), ммоль/г	Час сорбції	pH	ν , cm^{-1}	Тип комплексу	
Пектин-ПЕІ (53%-вий вміст ПЕІ)	1	1,00	5 хв	5,5	15400	$[\text{CuN}_3\text{O}_2\text{SO}_4]$
	2	1,40	10 хв	5,5	18200, 21500	$[\text{CuN}_4]\text{SO}_4$
	3	1,56	24 год	5,5	14560, 15920	$[\text{CuN}_2\text{O}_3\text{SO}_4]$ $[\text{CuN}_5\text{OSO}_4]$
	4	0,02	24 год	1,81	16040	$[\text{CuN}_5\text{OSO}_4]$
	5	1,24	24 год	2,27	16640	$[\text{CuN}_5\text{SO}_4]$

пояснюються тим, що початкова швидкість буде зростати при збільшенні надлишку ліганду, тобто при цьому будуть утворюватись більш стійкі комплекси, як і у випадку збільшення стійкості при зростанні в сорбентах вмісту ПЕІ (табл. 3). Тоді як, швидкість сорбції в об'ємі сорбенту буде зростати при підвищенні концентрації йону металу, що сприяє кращій дифузії.

Комплексоутворення в розчині

Для дослідження складу та стійкості комплексів Cu^{2+} з ПЕІ при різній кислотності середовища проведено аналіз їх електронних спектрів при значеннях pH від 9,5 до 1,9. Аналіз спектрів показав, що при початковому значенні pH 9,5, при різних мольних співвідношеннях ПЕІ:Cu, комплекси мають однаковий хелатний вузол 4N, а незначна різниця в положенні максимумів $d-d$ переходів (табл. 4) зумовлена координацією атомів азоту за аксіальним положенням. Підтвердження цього – зсув указаної смуги у високо-частотну область при pH 3,03, що відбувається завдяки протонуванню азоту аміногрупи, яка знаходиться в аксіальному положенні комплексу. Подальше підкислення розчину призводило до утворення комплексів з 3-ома і 2-ома атомами азоту при pH 2,27. Варто зауважити, що комплекси, утворені при надлишку йонів міді, менш стійкі до дії кислоти. Так, при значенні pH 2,3 в УФ-спектрі спостерігали лише плече в області 14750 cm^{-1} , а повний розпад такого комплексу відбувається при pH 2,1, при цьому спектр відповідав спектру аквакомплексу міді.

Комплексоутворення на поверхні

В спектрах дифузійного відбиття комплексів міді (при їх надлишку) спостерігали широкі смуги, що зумовлено утворенням комплексів із різним складом і геометрією. Більш чіткі максимуми смуг $d-d$ переходів

отримано при невеликому вмісті міді. При дослідженні комплексів, отриманих при різному часі сорбції (зразки 1, 2 та 3 у табл. 5), встановлено, що комплексоутворення проходить ступінчасто. Так, спочатку (час сорбції 5 хв.) утворювались комплекси з 3-ома атомами азоту в координаційній сфері $[\text{CuN}_3\text{O}_2\text{SO}_4]$, при тривалості сорбції 10 хв. у координаційну сферу входили вже 4-и атоми азоту (хромофор 4NO), а за 24 год. сорбції утворювалась суміш комплексів з 5-ма та 2-ома атомами азоту.

Порівняння геометрії комплексів у розчині та на поверхні показало, що утворюються подібні структури з 4-ма та 5-ма атомами азоту у координаційній сфері.

Сорбція йонів металів

На сорбенті з 53 %-вим вмістом ПЕІ досліджено

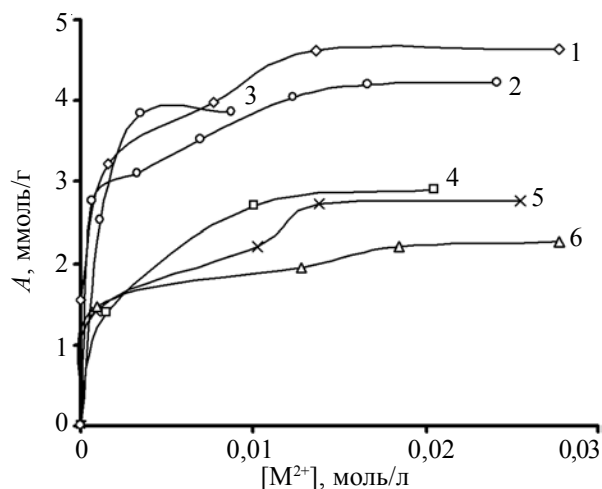


Рис. 5. Ізотерми сорбції йонів різних металів на зразку пектин-ПЕІ (53 %-вий вміст ПЕІ): 1 – Cu^{2+} ; 2 – Ag^+ ; 3 – Hg^{2+} ; 4 – Ni^{2+} ; 5 – Zn^{2+} і 6 – Co^{2+}

Таблиця 6. Параметри сорбції йонів металів сорбентом з 53 %-вим вмістом ПЕІ

% ПЕІ		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Hg ²⁺			Pb ²⁺	Cd ²⁺	
							pH	1,7	2,6	4,5	6,7	4,9
53	A, ммоль/г	4,63	2,91	4,20	2,77	2,21	3,76	3,84	0,39	2,44	0,17	
	K·10 ⁻³ , л/моль	5,66	0,86	1,13	0,58	0,52	0,08	2,40	0,46	2,05	-	

сорбцію різних йонів: Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ і Pb²⁺. Ізотерми сорбції наведені на рис. 5, а параметри сорбції (сорбційна ємність і константа Ленгмюра) у табл. 6. Стійкість комплексів для дослідженого сорбенту можна розташувати у такий ряд: Cu²⁺ > Hg²⁺ > Cd²⁺ > Ag⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Pb²⁺, який цілком узгоджується з рядом, відомим для ПЕІ у розчині [19]. Сорбцію йонів Hg²⁺ досліджували при двох значеннях pH – 1,7 і 2,6, сорбційна ємність при цьому не змінювалась, тоді як константа Ленгмюра збільшувалась у 3 рази. При pH=2 досліджувані йони металів, крім Hg²⁺, майже не сорбувались.

Отже, нами показано, що прищеплення поліетиленіміну на пектин проходить досить ефективно і, на відміну від інших матеріалів, дає змогу отримувати сорбенти з високим вмістом ПЕІ: в отриманих сорбентах його максимальний вміст становив 71 % мас. Загалом, сорбційна ємність для кожного з досліджених йонів металів була більшою ніж 2 ммоль/г. Виходячи з цього, перспективним у подальшому буде детальне дослідження впливу pH середовища на сорбційні характеристики цих матеріалів, що може бути використано для селективного розділення йонів металів.

Література

1. Хотимченко М.Ю., Ленская К.В., Петракова М.Ю., Хотимченко Ю.С., Ковалев В.В. // Биология моря. – 2006. – **32**, № 5. – С. 367–370.
2. Гембицкий П. А. Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин – М.: Наука, 1971. – 203 с.
3. Осипова Е.А. // Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – № 8. – С. 40–47.
4. Jung Y., Kim S., Park Soo-Jin, Kim J.M. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Vol. 313–314. – P. 292–295.
5. Yin C.Y., Aroua M.K., Daud W. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – **307**, № 1–3. – P. 128–136.
6. Jung Y., Kim S., Park S.-J., Kim J.M. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Vol. 313–314. – P. 162–166.
7. An F., Gao B. // J. of Hazardous Materials. – 2008. – **152**, № 3. – P. 1186–1191.
8. Gao B., An F., Liu K. // Applied Surface Science. – 2006. – **253**, № 4. – P. 1946–1952.
9. An F., Gao B. // J. of Hazardous Materials. – 2007. – **145**, № 3. – P. 495–500.
10. Deng S., Ting Y.P. // Water Science and Technology. – 2007. – **55**, № 1–2. – P. 177–185.
11. Navarro R.R., Sumi K., Fujii N., Matsumura M. // Water Research. – 1996. – **30**, № 10. – P. 2488–2494.
12. Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. // J. Chem. Engineering of Japan. – 1998. – **31**, № 1. – P. 115–118.
13. Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. // J. Chem. Engineering of Japan. – 1998. – **31**, № 1. – P. 1–6.
15. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
16. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. – М.: Высшая школа, 1975. – 206 с.
17. Кобилінський С.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України 2004. – № 8. – С. 157–160.
18. Muzarelli R.A.A. Chitin. – Oxford: Pergamon Press. – 1977. – 305 p.
19. Волченкова И.И. // Теорет. и эксперим. химия. – 1973. – **9**, № 5. – С. 627–634.

Надійшла до редакції 22 липня 2008 р.

Синтез сорбентов на основе пектина и полиэтиленимина

С.Н. Кобылинский, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Проведен синтез поліетиленімінсодержащих сорбентов на основе цитрусового пектина. Получены соединения с содержанием полиэтиленимина от 30 до 71 % мас. и концентрацией аминогрупп от 7,59 до 11,19 ммоль/г. Изучена сорбция ионов Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в зависимости от pH и времени сорбции. Установлено, что наибольшее сродство сорбенты проявляют по отношению к ионам Cu^{2+} , Hg^{2+} и Ag^+ . Для ионов Cu^{2+} кинетика сорбции описывается уравнением псевдо-второго порядка.

Synthesis of sorbents based on pectine and polyethyleneimine

S.M. Kobylinskiy, S.V. Riabov, Yu. Yu. Kercha

Institute of Macromolecular Chemistry the NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

Synthesis of sorbents based on citrus pectin and polyethyleneimine (PEI) is carried out. Compounds obtained have PEI content ranging from 30 to 71 % w., and concentration of amino groups from 7,59 to 11,19 mmol/g, respectively. Sorption characteristics of the following ions: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} depending on pH value and adsorption time were studied and shown that highest affinity they demonstrate towards Cu^{2+} , Hg^{2+} and Ag^+ ions. Sorption kinetics for Cu^{2+} ions is shown to be described by the pseudo-second order equation.