

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ α -ОКСИКИСЛОТАМИ

Н.В. Коренева, Е.Б. Толкушкина, В.В. Коньшин, Н.А. Чемерис

Проведено исследование адсорбционных свойств сложных эфиров целлюлозы с алифатическими α -оксикислотами по отношению к ионам поливалентных металлов: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Th^{4+} .

Ключевые слова: сложные эфиры целлюлозы, адсорбция, уравнение Дубинина-Радушкевича.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время очистка сточных вод и других жидких сред от ионов тяжелых металлов является актуальной экологической проблемой. Наиболее простыми, менее дорогостоящими, доступными и эффективными являются сорбционные методы очистки. В качестве дешевых и эффективных сорбентов могут быть использованы различные продукты растительного происхождения [1-4].

Нами на основе природного растительного полимера – целлюлозы был проведен синтез сложных эфиров целлюлозы (СЭЦ) с алифатическими α -оксикислотами. В данной работе проведено исследование сорбционной способности СЭЦ по отношению к некоторым ионам тяжелых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения сорбционных свойств полученных СЭЦ использовались стандартные растворы, содержащие ионы следующих металлов: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Th^{4+} . Концентрации растворов исследуемых ионов, а также методика их определения были взяты из соответствующих ГОСТов [7-9].

Для сравнения адсорбционной способности синтезируемых СЭЦ использовали целлюлозу.

В связи с тем, что в данном случае протекают процессы ионной адсорбции на неэквивалентной поверхности, для описания изотерм адсорбции катионов металлов было использовано уравнением Дубинина – Радушкевича:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_{ef}} \right)^2 \times \left[\ln \left(\frac{c_{ucx}}{c_{onp}} \right) \right]^2,$$

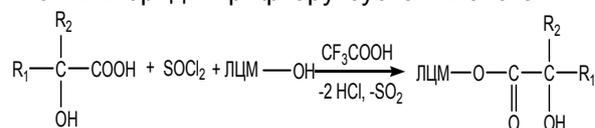
где a – величина равновесной адсорбции, моль/г; a_0 – величина предельной адсорбции, моль/г; R – универсальная газовая постоянная

8,31 Дж/(моль·К); T – температура, К; E_{ef} – эффективная энергия адсорбции катионов металлов, кДж/моль; c_{ucx} – исходная концентрация, мг/л; c_{onp} – концентрация после адсорбции, мг/л.

В ходе проведенных исследований были определены сорбционная емкость и эффективная энергия адсорбции СЭЦ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения СЭЦ использовали предварительно гидролизованную древесину осины (ЛЦМ-ОН), которую в дальнейшем подвергали взаимодействию с системой « α -оксикислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота»:



где $R_1 = -CH_3, -C_6H_5; R_2 = -H, -CH_3$.

Реакции проводились при условиях оптимальных для каждой кислоты. Для α -оксиизомасляной и миндальной – температура синтеза 40°C, продолжительность синтеза 3 часа, для молочной – 30°C, 3 часа. [5-6]. По окончании реакции продукт высаживали в воду (для α -оксиизомасляной и миндальной) или изопропиловый спирт (для молочной), промывали до нейтральной реакции и высушивали.

Как показали проведенные исследования (рис. 1-4 и таблица 1), СЭЦ лучше по сравнению с чистой целлюлозой сорбируют ионы Cu^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+} . Слабые адсорбционные свойства СЭЦ по отношению к ионам Fe^{2+} может быть обусловлены снижением заряда на поверхности полимера при ацилировании исходной целлюлозы α -оксикислотами.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ α -ОКСИКИСЛОТАМИ

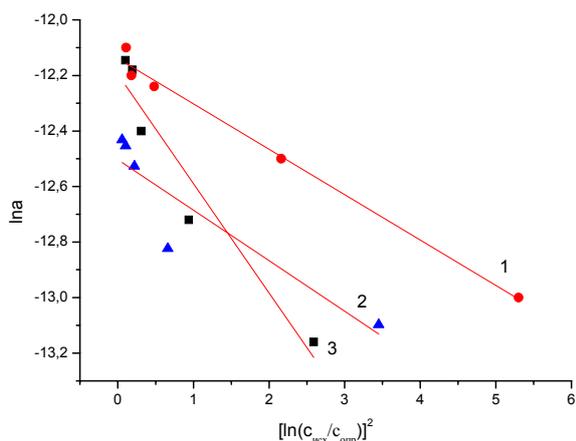


Рисунок 1. Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} СЭЦ с: 1 – миндальной кислотой, 2 – молочной кислотой, 3 – α -оксиизомасляной кислотой.

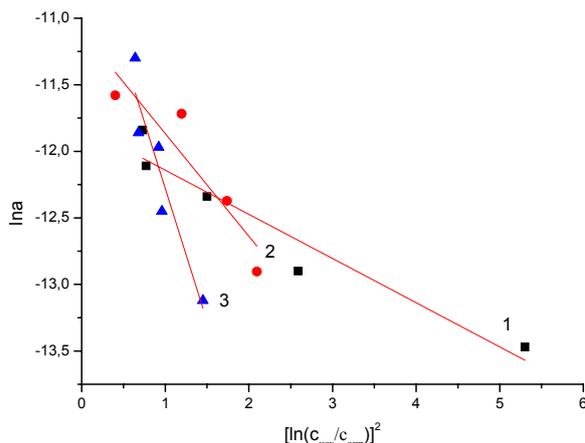


Рисунок 3 - Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} СЭЦ с: 1 – α -оксиизомасляной кислотой, 2 – миндальной кислотой, 3 – молочной кислотой.

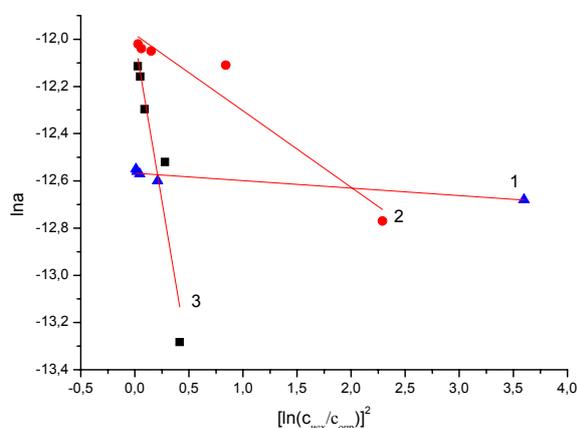


Рисунок 2. Изотермы адсорбции ионов Fe^{2+} СЭЦ с: 1 – молочной кислотой, 2 – миндальной кислотой, 3 – α -оксиизомасляной кислотой.

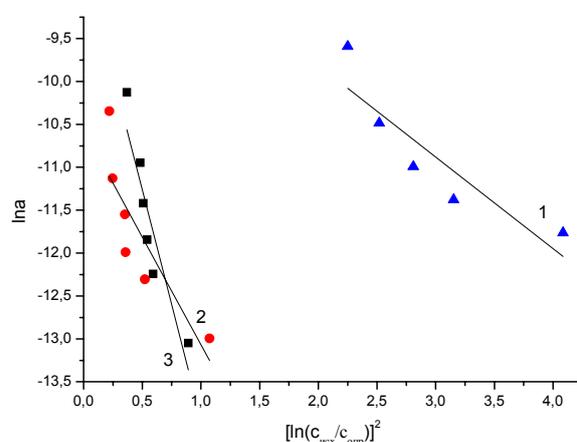


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции ионов Th^{4+} СЭЦ с: 1 – молочной кислотой, 2 – миндальной кислотой, 3 – α -оксиизомасляной кислотой.

Таблица 1

Сорбционная емкость и эффективная энергия адсорбции для СЭЦ с α -оксикикислотами

α -оксикикислота входящая в состав СЭЦ	Сорбционная емкость, a_0 , моль/г* 10^5				Эффективная энергия адсорбции, E_{ef} , кДж/моль			
	Ионы металлов							
	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Th^{4+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Th^{4+}
α -оксиизомасляная	6,51	7,44	5,01	18,58	1,50	4,30	4,29	1,07
Миндальная	7,45	11,30	6,58	2,58	4,35	2,82	5,97	1,56
Молочная	3,54	12,50	3,89	46,20	13,91	1,97	4,27	2,40
Целлюлоза	15,49	7,59	1,52	6,91	2,77	3,62	1,61	1,52

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проделанной работы, можно сделать вывод о том, что СЭЦ с алифатическими α -оксикикислотами целесообразно использовать для адсорбции ионов Pb^{2+} , Th^{4+} и Cu^{2+} из растворов низких концентраций от 0,02 мг/л до 0,5 мг/л для Cu^{2+} , от 0,8 мг/л до 20 мг/л для Th^{4+} и от 0,01 мг/л до 0,1 мг/л для Pb^{2+} . При этом возможно приме-

нение исследованных продуктов в качестве носителей микроэлементов необходимых для жизнедеятельности организма (в частности для ионов Cu^{2+} и Fe^{2+}). По значению предельной сорбционной ёмкости СЭЦ алифатическими α -оксикикислотами не уступают адсорбентам на основе растительного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А. и др. // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 5–14.

2. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н. и др. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 171–176.
3. Соловцова О.В. Влияние структуры полимеров на основе хитозана и целлюлозы на их адсорбционные свойства. Диссертация канд. хим. наук, Москва, 2009.
4. Браварова О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров. Диссертация канд. хим. наук, Архангельск, 2006.
5. Патент РФ № 2374263. Способ получения сложного эфира целлюлозы / Князева Н.В., Коньшин В.В., Попова А.Б., Беушев А.А., Чемерис М.М., Чемерис Н.А.
6. Князева Н.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Чемерис Н.А. // Журнал прикладной химии. - 2008. - Т. 81, вып. 6. - С. 1047-1049.
7. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
8. ГОСТ 4388-72 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди.
9. ГОСТ 18293-72 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ С ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОМ(III) КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина

На основе концепции жестко мягких кислот и оснований рассмотрены возможности взаимодействия солей металлов с гекса(изотиоцианато)хроматом(III) калия в водных растворах.

Ключевые слова: комплексные соединения, тиоцианаты, металлы, жестко- мягкие кислоты и основания.

ВВЕДЕНИЕ

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) калия $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot x nH_2O$ (**1**) применяется для прямого синтеза двойных комплексных соединений (ДКС) [1- 6], являющихся, в свою очередь, прекурсорами для получения функциональных материалов. Для разработки условий синтезов ДКС представляет интерес изучение взаимодействия различных металлов с комплексной солью **1** и рассмотрение полученных экспериментальных результатов с позиций концепции жестко- мягких кислот и оснований (ЖМКО) [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения взаимодействия соединения **1** с солями тяжелых металлов в качестве исходных препаратов использованы нитраты серебра (I), таллия (I), меди (II), кадмия (II), ртути (II), свинца (II), висмута (III). При сливании водных растворов исходных веществ и высушивании сразу же выпавших осадков получены ярко окрашенные мелкодисперсные порошки.

Составы соединений установлены методами химического анализа на компоненты по

разработанным для каждой группы комплексов методикам в соответствии с [8].

Строение веществ установлено ИК - спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения лигандов (инфракрасный Фурье-спектрометр System-2000, таблетки в матрице KBr).

Смешивание сильно концентрированных растворов нитрата лантана(III) с комплексом **1** (мольное отношение компонентов 1:1) привело к образованию осадка, в то время как из более разбавленных растворов твердая фаза не получена.

Взаимодействие вещества **1** с нитратом лантана (III) изучено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов [9]. Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Aрех.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мелкокристаллические порошки комплексов серебра (I), таллия (I), кадмия (II) имеют сиреневую окраску, меди (II) – темно – желтую, ртути (II) – темно – розовую, свинца (II) – ярко –желтую, висмута (III) – оранжевую.

Соединения имеют состав $M^I_3[Cr(NCS)_6]$ ($M^I = Ag, Tl$), $M^{II}[Cr(NCS)_6]_2$ ($M^{II} = Cu, Hg, Pb$),