

V. Makhankova, PhD.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF DINUCLEAR PIVALATE MANGANESE(II) COMPLEX WITH 1,10-PHENANTHROLINE

Dinuclear manganese(II) complex with formula $[Mn_2(piv)_4(phen)_2] \cdot H_2O$, where piv – pivalate $(CH_3)_3CCO_2^-$, phen – 1,10-phenanthroline was synthesized by the reaction of oxidative dissolution of metal. Weak antiferromagnetic interaction are present between two Mn centres in dimer. To estimate the energy order of this probable interaction, density-functional theory calculations were performed. Dimers are not stable in the solutions as it was demonstrated by EPR spectroscopy.

Key words: manganese, crystal structure, EPR spectroscopy, magnetic properties.

УДК 544.723, 547.458

Т. Будняк, асп.,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ,
Е. Яновська, канд. хім. наук, М. Іщенко, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
В. Тьортих, д-р хім. наук,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ХІТОЗАНОМ, ЗШИТИМ ГЛУТАРОВИМ АЛЬДЕГІДОМ

Досліджено адсорбцію мікрокількостей катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з водних розчинів хітозановими кульками, попередньо зшитими глутаровим альдегідом. Оцінено сорбційну ємність отриманого адсорбенту щодо досліджуваних йонів при оптимальних рН середовища.

Ключові слова: хітозан, токсичні важкі метали, адсорбція, водопідготовка.

Вступ. Протягом останніх років зростає занепокоєність щодо підвищення рівня антропогенного забруднення навколишнього середовища. Найбільшу небезпеку викликає неконтрольоване накопичення важких металів у водних об'єктах, оскільки ці токсиканти мають мутагенну дію та швидко знижують інтенсивність біохімічних процесів.

Багато робіт було присвячено пошуку та розробці ефективних та відносно недорогих адсорбентів для вилучення йонів важких металів із забруднених вод. Підвищений інтерес спостерігається до використання матеріалів біологічного походження, а саме відходів агропромислового виробництва та морепродуктів (водорості, гриби, кавові зерна, зелений чай, алое, ячмінь, пшениця, кукурудза, кокосова шкаралупа, рисова оболонка, панцирі ракоподібних тощо) [1, 2]. Деякі з цих матеріалів виявляють високу сорбційну здатність та, на відміну від синтетичних матеріалів, характеризуються такими важливими властивостями як біосумісність, нетоксичність, здатність до біодеградації, а також мають відносно невисоку собівартість та відновлюються у природі. Одним з таких сорбентів є хітозан, широко розповсюджений природний полісахарид. Завдяки високому вмісту функціональних аміно- та гідроксильних груп, хітозан є ефективним біоадсорбентом щодо деяких токсичних йонів, барвників та органічних забрудників [3–5]. Систематичне вивчення фізико-хімічних властивостей хітозану та його похідних дає перспективу створення нових ефективних сорбентів на їх основі. Разом із тим, є необхідність проведення систематичних досліджень особливостей адсорбції катіонів та оксоаніонів в залежності від хімічного складу і рН середовища з тим, щоб визначити оптимальні умови застосування та сорбційну ємність композитів на основі хітозану. У даній роботі досліджено адсорбційні властивості хітозанових кульок, поперечно зшитих біфункціональним реагентом, глутаровим альдегідом, щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з водних розчинів.

Експериментальна частина. Хітозанові кульки були синтезовані шляхом поперечного зшивання полімеру глутаровим альдегідом. Для синтезу використовували: хітозан, Sigma Aldrich, N 417963, з молекулярною масою від 190000 до 370000 Да, ступенем деацетилювання – понад 75% та розчинністю 10 мг/мл; концент-

рований розчин аміаку та водний розчин глутарового альдегіду, Sigma Aldrich. Адсорбент готували за наступною методикою: 2,5 г хітозану розчиняли у 85 мл 2% ацетатної кислоти, розчин перемішували на магнітній мішалці та настоювали протягом двох діб. У концентрований розчин аміаку поступово вносили по 1 мл розчину хітозану. Потім, хітозанові кульки промивали багаторазовою декантацією дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод. Отримані кульки поміщали у 12,5 мл 0,25% розчину глутарового альдегіду та перемішували при нагріванні до 50°C дві години. Така кількість глутарового альдегіду забезпечує зшивання 5% доступних аміногруп полімеру. Зшиті хітозанові кульки фільтрували, промивали дистильованою водою і сушили дві доби у сушильній шафі при температурі 50°C. Схему зшивання хітозану глутаровим альдегідом наведено на рис. 1.

ІЧ-спектри зразків вихідного хітозану та зшитого глутаровим альдегідом, реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США). Для цього зразки хітозану перетирали в агатовій ступці та спресовували з KBr, а хітозанові кульки після набухання у 2% розчині оцтової кислоти поміщали поміж скельця. Температуру деградації вихідного та модифікованого полімеру та вологість матеріалів визначали термогравіметричним методом на дериватографі марки Q-1500 фірми MOM (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних в області температур 15–1000°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв. Одночасно реєстрували криві ДТА, ТГ і ДТГ.

Дослідження адсорбційних властивостей одержаного композиту щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) проводили у статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. Для цього зразки синтезованого адсорбенту масою 0,05 г приводили в контакт з 25 мл розчинів різної концентрації солей обраних йонів: ZnCl₂, CuCl₂·2H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Pb(NO₃)₂, FeCl₃, NH₄VO₃, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, (NH₄)₂Cr₂O₇ марки "ос. ч.", пригованими за рекомендаціями [6].

Фотометричні дослідження рівноважних розчинів здійснювали згідно з описаними в [7] методиками на спектрофотометрі СФ-46 (ЛОМО, Росія) з використанням квадратних кювет з довжиною оптичного шляху

$l = 1$ см та атомно-абсорбційним методом аналізу. Рівноважну концентрацію металів визначали методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрометрі AAS-1N (Carl Zeiss Jena, Німеччина), обладнаному пальником для полум'я ацетилен-повітря і комплектом спектральних ламп.

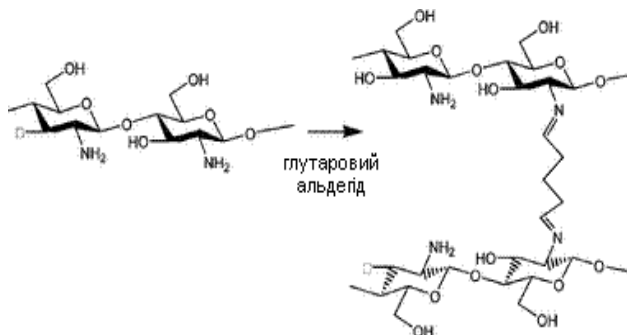


Рис. 1. Схема зшивання хітозану глутаровим альдегідом

Ступінь адсорбції (R) розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - m)/m_0 \cdot 100\%$$

де m_0 – маса металу у вихідному розчині, m_{ads} – маса адсорбованого металу, m – маса металу у рівноважному розчині після адсорбції, яку розраховували як $m = C \cdot V$, де C – рівноважна концентрація металу та V – об'єм рівноважного розчину.

Результати та обговорення. У ІЧ-спектрі зшитого хітозану спостерігається зсув смуги деформаційних коливань $-\text{NH}_2$ в порівнянні із спектром вихідного хітозану. Зшивання частини аміногруп полімеру підтверджується наявністю смуги поглинання при 1633 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням азотеничних зв'язків $\text{C}=\text{N}$. ДТГ-крива зшитих хітозанових кульок характеризується двома піками при 240 та 280°C , а ДТГ-крива вихідного хітозану – при 105 та 290°C . Повна деградація вихідного хітозану спостерігається при 750°C , а зшитого хітозану – при 900°C . Зміщення температурних піків може бути пов'язане з утриманням зшитим хітозаном більшої кількості адсорбованої води та з розкладом зшиваючого агенту (рис. 2).

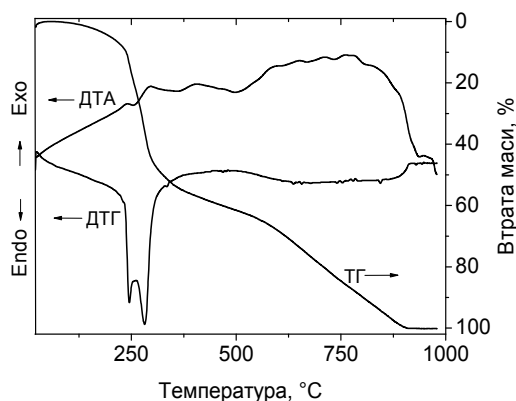
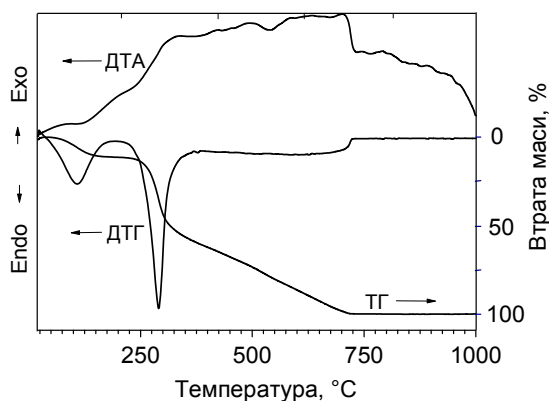


Рис. 2. ДТА, ДТГ, ТГ-криві для вихідного хітозану (а) та зшитих хітозанових кульок (б)

З літературних джерел встановлено, що біохітозан виявляє адсорбційну активність щодо катіонів важких металів, а саме Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Fe(III) у слабколужному середовищі, а щодо оксоаніонів V(V) , Mo(VI) , Cr(VI) – у кислому середовищі [8–11]. Тому дослідження адсорбційних властивостей синтезованого адсорбенту проводили при цих рН та порівнювали з ізотермами адсорбції з нейтрального середовища.

Для встановлення значень адсорбційної ємності частково зшитого хітозану були досліджені ізотерми адсорбції кожного з йонів у статичному режимі. Як видно з рис. 3, у нейтральному середовищі, йони цинку(II) у вигляді $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ адсорбуються зшитим хітозаном краще ($0,02$ ммоль/г), ніж йони $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ у слабколужному середовищі (рН 8), створеному аміачно-ацетатним буфером ($0,01$ ммоль/г). Аналогічні результати було одержано в результаті досліджень адсорбційних властивостей зшитих хітозанових кульок щодо йонів Pb(II) та Fe(III) у слабколужному та нейтральному середовищах. Встановлено, що у нейтральному середовищі частково зшиті хітозанові кульки адсорбують суміш катіонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ з максимальною сорбційною ємністю $0,04$ ммоль/г. Із слабколужного середовища, створеного аміачно-ацетатним буфером, синтезований адсорбент вилучає йони $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ у кількості $0,04$ ммоль/г.

Знайдено, що йони Cd(II) сорбуються краще зшитими хітозановими кульками у слабколужному (рН 8, аміа-

чно-ацетатний буфер), ніж у нейтральному середовищі: з дистильованої води 1 г синтезованого адсорбенту вилучає $0,25$ ммоль йонів $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а при рН 8 – $0,35$ ммоль йонів $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (рис. 4).

З рис. 4 та 5 видно, що зшитий біополімер виявляє кращу адсорбційну здатність щодо оксоаніонів багатовалентних перехідних металів у порівнянні із значеннями адсорбційної ємності для досліджених катіонів. Також, при рН 2,5, створеному оцтовою кислотою, отриманий адсорбент адсорбує оксоаніони V(V) , Mo(VI) , Cr(VI) значно краще, ніж у нейтральному середовищі. Зшитий глутаровим альдегідом хітозан адсорбує суміш поліванадат-йонів при рН 2,5 з максимальною адсорбційною ємністю $3,58$ ммоль/г, а з нейтрального середовища вилучає ванадат-йони з адсорбційною ємністю $0,98$ ммоль/г. Суміш полімолібдат-йонів адсорбується при рН 2,5 хітозановими кульками з адсорбційною ємністю $4,04$ ммоль/г. Проте з нейтрального середовища 1 г синтезованого адсорбенту концентрує $1,01$ ммоль молібдат-йонів MoO_4^{2-} . Адсорбційна ємність частково зшитих глутаровим альдегідом хітозанових кульок щодо $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ перевищує $1,24$ ммоль/г при рН 2,5 (оцтова кислота) та $0,95$ ммоль/г щодо HCrO_4^- у нейтральному середовищі. Катіони Cu(II) , що існують у слабколужному середовищі, створеному аміачно-ацетатним буфером, у вигляді $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ адсорбуються хітозановими кульками з адсорбційною ємністю $3,17$ ммоль/г (рис. 5).

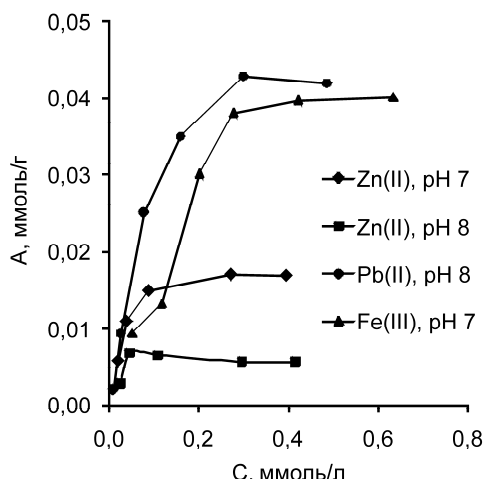


Рис. 3. Ізотерми адсорбції катіонів Zn(II), Pb(II), Fe(III) при різних рН середовища частково зшитими хітозановими кульками

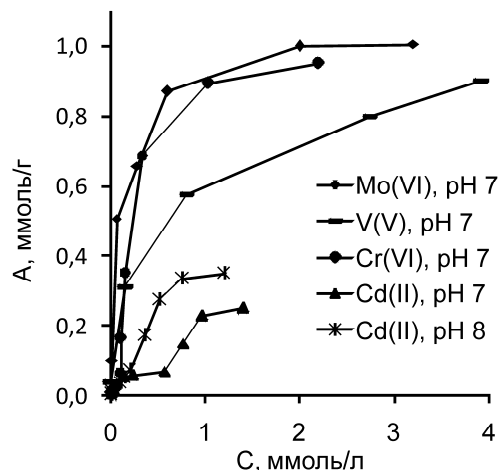


Рис. 4. Ізотерми адсорбції катіонів Cd(II) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) при різних рН середовища частково зшитими хітозановими кульками

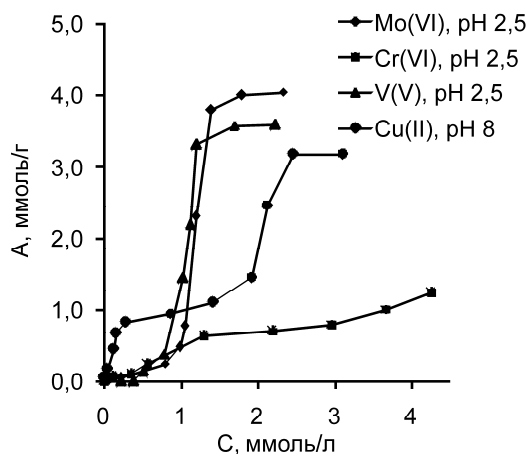


Рис. 5. Ізотерми адсорбції катіонів Cu(II) при рН 8 та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) при рН 2,5 частково зшитими хітозановими кульками

Отримані в ході дослідження залежності пояснюються тим, що сорбція металів може включати в себе різні механізми в залежності від складу розчину та рН-середовища, оскільки ці параметри можуть впливати на протонування полімеру і на наявність тих чи інших іонних форм металів у розчині. У кислому середовищі поверхня полімеру заряджена позитивно, у зв'язку з чим відбувається відштовхування катіонів металу, а сорбція

можлива лише за механізмом комплексоутворення при належній кількості аміно- та гідроксильних груп, що приймають участь в утворенні комплексу з катіонами двохвалентних металів. Сорбція оксоаніонів відбувається за механізмом електростатичної взаємодії від'ємно заряджених іонів з протонуваними аміногрупами полімеру у кислому середовищі [3].

Таблиця 2

Адсорбційна ємність частково зшитого хітозану

Іон	Zn(II)		Cu(II)	Cd(II)		Pb(II)	V(V)		Mo(VI)		Cr(VI)	
рН середовища	7	8	8	7	8	8	2,5	7	2,5	7	2,5	7
Ємність, ммоль/г	0,02	0,01	3,17	0,25	0,35	0,04	3,58	0,98	4,04	1,01	1,24	0,95

Визначені з ізотерм величини адсорбційної ємності зшитого хітозану щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) і Fe(III) та оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з вихідних розчинів різної концентрації наведено в таблиці 2.

Висновки. Шляхом зшивання хітозану глутаровим альдегідом синтезовано новий адсорбент. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено факт часткового зшивання хітозану та наявності вільних незв'язаних аміногруп полімеру, що є важливим для сорбції іонів металів. Знайдено, що синтезований матеріал зберігає закономірності адсорбції металоїонів від кислотності середовища, що притаманні біохітозанам, а саме: найкращі адсорбційні властивості синтезований матеріал має щодо мікрокількостей оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) у

кислому середовищі (при рН 2,5) завдяки іонообмінному механізму адсорбції та трохи гірші адсорбційні властивості щодо катіонів важких металів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) у слабколужному та нейтральному середовищах.

Список використаних джерел

- Kolodynska D. Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid / Kolodynska D. // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 173. – P. 520–529.
- Kolodynska D. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation / Kolodynska D. // Chem. Eng. J. – 2012. – V. 179. – P. 33–43.
- Будняк Т.М. Хітозан та його похідні, як ефективні сорбенти для вилучення іонів металів / Будняк Т.М., Тьортих В.А., Яновська Е.С. // Поверхня. – 2013. – Вип. 5(20). – С. 118–134.

4. Li C. B. Biosorption of chitin and chitosan / Li C. B., Hein S., Wang K. // Mater. Sci. Technol. – 2008. – V. 24. – N 9. – P. 1088–1097.
 5. Ravi Kumar Majeti N.V. A review of chitin and chitosan applications / Ravi Kumar Majeti N.V. // React. Funct. Polym. – 2000. – V. 46. – P. 1–27.
 6. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / Коростылев П.П. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
 7. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов / Марченко З.М. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
 8. Wan Ngah W.S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads / Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. // React. Func. Pol. – 2002. – V. 50. – P. 181–190.

9. Varma A.J. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review / Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. // Carbohydr. Polym. – 2004. – V. 55. – P. 77–93.
 10. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment / Grini G. // Prog. Polym. Sci. – 2005. – V. 30. – P. 38–70.
 11. Guibal E. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies / Guibal E., Milot C., Tobin J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37, N 4. – P. 1454–1463.

Надійшла до редколегії 12.05.14

Т. Будняк, асп.

Інститут хімії поверхності ім. А.А. Чуйко НАН України, Київ,
 Э. Яновская, канд. хим. наук, Н. Ищенко, канд. хим. наук
 КНУ имени Тараса Шевченко, Київ,
 В. Тертых, д-р хим. наук
 Інститут хімії поверхності ім. А.А. Чуйко НАН України, Київ

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ХИТОЗАНОМ, СШИТЫМ ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ

Изучена адсорбция микроколичеств катионов Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) и оксоанионов V(V), Mo(VI), Cr(VI) из водных растворов хитозановыми шариками, предварительно сшитыми глутаровым альдегидом. Оценена сорбционная емкость полученного адсорбента относительно исследуемых ионов при оптимальных pH среды.

Ключевые слова: хитозан, токсичные тяжелые металлы, адсорбция, водоподготовка.

T. Budnyak, PhD student

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,
 E. Yanovska, PhD, M. Ischenko, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
 V. Tertykh, Professor
 Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,

ADSORPTION OF HEAVY METALS BY CHITOSAN CROSSLINKED WITH GLUTARALDEHYDE

Adsorbent based on chitosan beads has been prepared by crosslinking of biopolymer with glutaraldehyde. Crosslinking of chitosan was confirmed by IR spectroscopy. Adsorption of microquantities of Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) cations and V(V), Mo(VI), Cr(VI) oxoanions from aqueous solutions has been studied by obtained adsorbent taking into account the most suitable pH of the medium. The highest sorption capacities were observed with respect to molybdenum(VI) oxoanions (4.04 mmol/g at pH 2,5 and 1.01 mmol/g at pH 7), vanadium(V) oxoanions (3.58 mmol/g at pH 2.5 and 0.98 mmol/g at pH 7), and copper(II) cations (1.45 mmol/g at pH 8). Chromium(VI) oxoanions extracted by crosslinked chitosan with the adsorption capacity more than 0.63 mmol/g at pH 2.5 and 0.89 mmol/g from the neutral medium. One gram of synthesized composite adsorbs more than 0.23 mmol Cd(II) cations in the neutral medium and 0.33 mmol in the slightly alkaline medium (pH 8); Pb(II) and Fe(III) – about 0.04 mmol at pH 8 and 7, respectively. The synthesized composites were found to show the lowest adsorption capacity with respect to zinc(II) ions.

Keywords: chitosan, toxic heavy metals, adsorption, water treatment.

УДК 546.05+546.56

Д. Кисельов, студ. В. Овчинников, канд. хім. наук, В. Амірханов, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
 С. Ставицька, канд. хім. наук, М. Циба, наук. співроб.,
 О. Піддубна, мол. наук. співроб., О. Пузій, д-р хім. наук
 Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

МОДИФІКУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТОМ ДЛЯ СОРБЦІЇ ЙОНІВ Cu(II) ТА La(III)

Отримано три типи активованого вугілля, модифіковані (трихлорацетил)фосфорамід дихлоридом $Cl_2C-C(O)N(H)P(O)Cl_2$. За допомогою потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії виявлено утворення нових поверхневих груп, що містять рухливі протони на всіх досліджуваних зразках. Пориста структура отриманих матеріалів досліджена методом адсорбції-десорбції азоту. Вивчені сорбційні властивості отриманих сорбентів по відношенню до іонів Cu(II) та La(III).

Ключові слова: активоване вугілля, купрум, лантан, адсорбція, карбациламідфосфат, іммобілізація.

Вступ. Карбациламідфосфати (КАФ) - структурні аналоги β-дикетонів, в яких одна з двох карбонільних груп заміщена на фосфорильну, а місткова метиленова група - на амідну з утворенням функціонального фрагменту складу $-C(O)N(H)P(O)=$. КАФ сполуки використовувалися у розробці нових екстрагентів для вилучення і розділення рідкоземельних металів і урану [1], а також у розробці люмінофорних матеріалів через можливість використання цих лігандів як ефективних "антен" для збудження люмінесценції іонів лантанідів [2]. У зв'язку з наявністю декількох донорних атомів, КАФ ліганди

можуть утворювати бі- і поліядерні комплекси, в тому числі гетерометалічні. Наявність у складі КАФ-сполук Р=О групи обумовлює їх високу спорідненість до іонів лантаноїдів, актиноїдів, і d-металів. Перелічені особливості КАФ-сполук роблять їх перспективними об'єктами для модифікування поверхні пористих матеріалів (як, наприклад, активоване вугілля) та для розробки нових селективних адсорбентів.

Об'єкти і методи досліджень. Для модифікування вугілля було обрано сполуку (трихлорацетил)фосфорамід дихлорид, синтезовану за наведеною схемою (рис. 1).

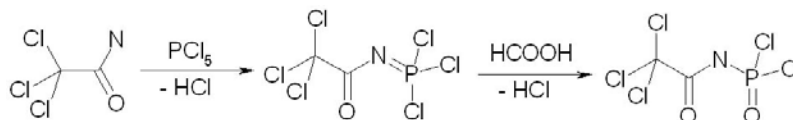


Рис. 1. Схема синтезу модифікатора (трихлорацетил)фосфорамід дихлориду

Три типи активованого вугілля були використані для модифікування, а саме: вихідне вугілля Aquasorb 607C

(Chemviron) (AC), окиснене азотною кислотою (AC-Ox) і оброблене фосфорною кислотою при 800 °C (AC-P800)