



УДК 547.28:541.183.2

Равновесные характеристики сорбции ванилина полифункциональным низкоосновным анионообменником

Воронюк И.В., Лобова Н.А., Черникова И.Ю., Елисеева Т.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 10.06.2012 г.

Аннотация

В настоящей работе проведено исследование системы низкоосновный анионообменник – раствор ванилина в равновесных условиях. На основе анализа изотерм сорбции замещенного гидроксibenзальдегида установлен полимолекулярный характер его поглощения сорбентом. Рассчитаны равновесные характеристики сорбционного процесса.

Ключевые слова: гидроксibenзальдегид, ванилин, низкоосновный анионообменник, хемосорбция, физическая сорбция, энергия сорбции

A system weak-base anion exchanger – solution of vanillin in equilibrium conditions is studied in this article. Based on the analysis of the sorption isotherms of the substituted hydroxybenzaldehyde the multilayer nature of the uptake is shown. The equilibrium characteristics of the process have been calculated.

Keywords: hydroxybenzaldehyde, vanillin, weak-base anion exchanger, chemisorption, physical sorption, sorption energy

Введение

Анионообменные материалы способны извлекать из жидких сред большое число органических соединений, причем сорбция может идти как по обменному, так и необменному механизму. Исследование особенностей необменного механизма поглощения веществ имеет важное значение при изучении процессов сорбции слабоионизированных соединений, не способных к реакции ионного обмена с функциональными группами сорбента. В таких случаях удерживание сорбтива в анионообменнике может осуществляться, во-первых, за счет возникновения слабых связей (например, водородных) в исследуемой системе, во-вторых, возможно протекание хемосорбции в системе анионообменник – раствор органического соединения. Изучение подобных механизмов извлечения органических веществ является актуальной задачей, так как расширяет область применения анионообменных материалов.

Ранее установлено, что анионообменники, имеющие в своей структуре первичные и вторичные аминогруппы, проявляют селективность к соединениям с карбонильной группой [1-7]. Цель настоящей работы – определение равновесных

характеристик процесса сорбции ванилина (замещенного ароматического гидроксibenзальдегида) низкоосновным анионообменником.

Теоретическая часть

Исследование сорбции ванилина низкоосновными анионообменниками затрудняется тем, что в строении данного соединения помимо карбонильной группы присутствуют гидрокси- и метоксигруппы, которые также могут участвовать во взаимодействиях с сорбентом. Поглощение рассматриваемого гидроксibenзальдегида возможно как по пути химического взаимодействия с образованием иминов [5-6], так и по механизму необменного поглощения за счет образования водородных связей между азотом аминогруппы сорбента и водородом гидроксильной группы сорбтива подобно фенолам [8-9]. Кроме того, ванилин является слабой кислотой ($pK_a=7.40$), то есть в сильнощелочных средах нельзя пренебрегать долей обменного взаимодействия с анионообменником.

Таким образом, сорбционное извлечение данного соединения возможно на анионообменниках различного типа и основности. К ванилину проявляют определенную селективность как высокоосновные, так и низкоосновные анионообменные смолы [10-13]. В работе [13] установлено, что полифункциональные низкоосновные анионообменники с первичными, вторичными и третичными аминогруппами являются эффективными сорбентами при извлечении гидроксibenзальдегида из его индивидуальных растворов. Методом ИК-спектроскопии установлен факт образования иминов в фазе сорбента после сорбции ванилина, что вызвано взаимодействием первичных аминогрупп анионообменника с карбонильной группой сорбтива. В настоящей работе проведена оценка равновесия в системе низкоосновный анионообменник – раствор ванилина во всем диапазоне концентраций данного альдегида до предела его растворимости в воде (0.07 моль/дм³).

Эксперимент

В качестве низкоосновного анионообменника использовали полифункциональный сорбент Purolite A 830 на основе полиакриловой матрицы с первичными, вторичными и третичными функциональными группами. Исследование сорбции ванилина проводили на анионообменнике, предварительно переведенном в форму свободного основания.

Равновесие в системе анионообменник А 830 – раствор ванилина изучали путем анализа изотерм сорбции альдегида, полученных методом переменных концентраций при температурах 298, 308, 318 и 328 ± 2 К. Для соблюдения условия неограниченного объема навеску ионообменника 0.5 ± 0.0002 г заливали 200 см³ водного раствора альдегида в диапазоне концентраций $2\cdot 10^{-4}$ - $7\cdot 10^{-2}$ моль/дм³. После достижения равновесия в системе раствор сорбтива – сорбент проводили определение концентрации ванилина во внешнем растворе. Количество гидроксibenзальдегида, сорбированного анионообменником, рассчитывали по убыли его концентрации во внешнем растворе в процессе сорбции. Концентрацию ванилина определяли спектрофотометрическим методом на приборе спектрофотометр «СФ-56» при длине волны 280 нм.

Обсуждение результатов

Исследование изотермы сорбции гидроксибензальдегида из водных растворов с концентрацией до $9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ позволило установить селективность анионообменника А 830 к сорбтиву [13]. Однако для использования анионообменников при извлечении ванилина из более насыщенных растворов необходимо изучение сорбции альдегида во всем диапазоне концентраций, ограниченном его растворимостью в воде. В настоящей работе получена изотерма сорбции ванилина при его содержании в анализируемом растворе в диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (рис. 1).

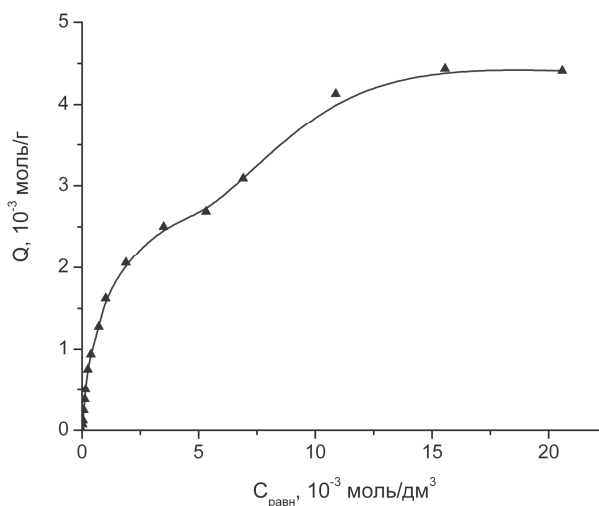


Рис. 1. Изотерма сорбции ванилина анионообменником А 830

Отмечено, что сорбция изучаемого гидроксибензальдегида низкоосновным анионообменником имеет полимолекулярный характер. При концентрации ванилина выше $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ происходит дополнительное поглощение сорбтива, при этом максимальная емкость анионообменника по ванилину составляет $4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Увеличение емкости сорбента обусловлено свойствами ванилина. При его высоких концентрациях в растворе полимолекулярная сорбция может быть вызвана как образованием ассоциатов молекул ванилина, так и дополнительным связыванием гидроксибензальдегида за счет его молекулярной сорбции на анионообменнике с образованием водородных связей между азотом функциональной группы и водородом гидроксигруппы ванилина (рис. 2).

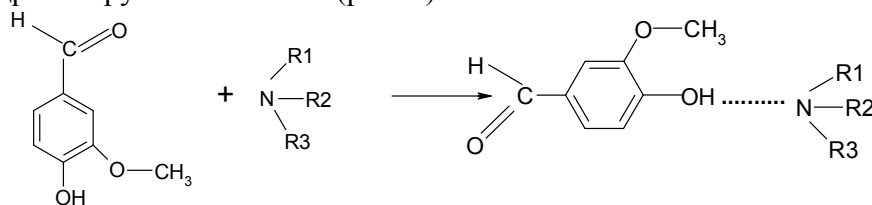


Рис. 2. Схема необменного взаимодействия ванилина с функциональными группами анионообменника

Сорбция гидроксибензальдегида на начальном участке изотермы обусловлена реализацией преимущественно хемосорбционного механизма, что подтверждено ИК-спектрами сорбента после поглощения ванилина при его концентрации в растворе менее $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ [13].

В настоящей работе проведено исследование сорбции ванилина на начальных участках изотерм, полученных при различных температурах, что позволило установить некоторые равновесные характеристики поглощения гидроксibenзальдегида за счет образования иминов.

Одним из важнейших сорбционных параметров системы в состоянии равновесия является константа равновесия исследуемого процесса. Ввиду сложности изучаемой системы оценить термодинамическую константу практически невозможно вследствие возникающих трудностей при определении коэффициентов активности реагирующих компонентов. Для оценки равновесия в системе водный раствор ванилина – низкоосновный анионообменник в настоящей работе расчет проводился по уравнению типа Ленгмюра:

$$Q = Q_{\max} \frac{b \cdot C_{\text{равн}}}{1 + b \cdot C_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

где Q – величина сорбции при равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$, моль/г; Q_{\max} – величина предельной сорбции, соответствующая максимальному заполнению всех активных центров, моль/г; b – константа сорбционного взаимодействия.

При линеаризации начального участка изотермы с использованием данного уравнения графическим способом рассчитывают величину b , характеризующую константу сорбционного равновесия (рис. 3). Линеаризация изотермы проводилась с использованием уравнения (1), приведенного к следующему виду:

$$\frac{C'_{\text{равн}}}{Q} = \frac{C'_{\text{равн}}}{Q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot Q_{\max}}, \quad (2)$$

где $C'_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация альдегида в растворе, нормированная

относительно стандартного состояния $C'_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{равн}}}{a_{\text{равн}}^o}$, когда $a_{\text{равн}}^o = 1$ моль/дм³. В этом

случае величина b , определенная в результате линеаризации, будет безразмерной величиной.

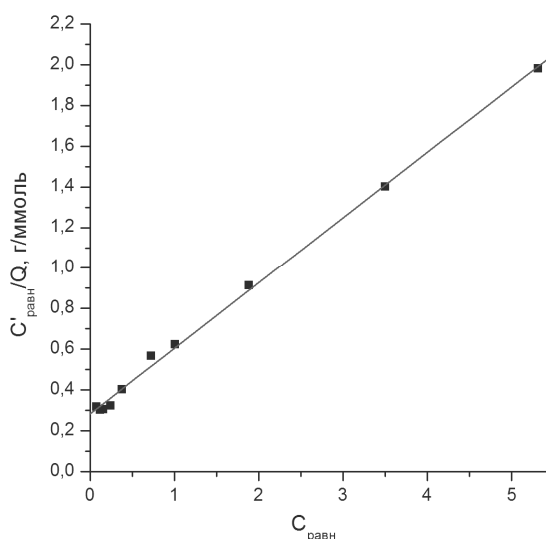


Рис. 3. Линеаризованные изотермы сорбции ванилина на анионообменнике А 830

Котангенс угла наклона прямой позволяет оценить величину предельной сорбции. По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, рассчитывали значения константы сорбционного равновесия (b).

Линеаризация изотерм сорбции, снятых при различных температурах, с целью определения констант сорбционного равновесия b_{T_i} позволяет оценить влияние температурного фактора на исследуемую систему, а, следовательно, рассчитать не только кажущуюся энергию сорбции (3), но и величины энтальпийного и энтропийного вкладов в эту энергию (4)-(5).

$$\Delta G' = -RT \ln b, \quad (3)$$

$$\Delta H' = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{b_{T_2}}{b_{T_1}} \right), \quad (4)$$

$$\Delta G' = \Delta H' - T \Delta S', \quad (5)$$

где $\Delta G'$ – кажущаяся энергия сорбционного процесса, кДж/моль; b_{T_i} – константа сорбционного равновесия при температуре системы T_i , К.

Полученные равновесные характеристики сорбции ванилина на анионообменнике А 830 отражены в табл. 1.

Таблица 1. Равновесные характеристики сорбции в системе водный раствор ванилина – низкоосновный анионообменник

Равновесные параметры	Расчет равновесных параметров с использованием константы сорбционного равновесия b
Кажущаяся энергия сорбции ванилина, кДж/моль	-17
Энтальпия, кДж/моль	-32
Энтропия, кДж/(моль·К)	-0.05

Энергия сорбции ванилина низкоосновным анионообменником отрицательна, что свидетельствует о выигрыше в энергии при взаимодействиях, протекающих в системе раствор сорбтива – сорбент. Процесс поглощения гидроксibenзальдегида сопровождается выделением теплоты (процесс экзотермический), данное явление характерно для большинства систем органической сорбтив - сорбент.

Хемосорбционный механизм поглощения гидроксibenзальдегидов влияет на энергетические характеристики системы. В случае сорбции ванилина низкоосновным анионообменников А 830, когда поглощение идет по хемосорбционному механизму и механизму молекулярной сорбции, определяющим энергию сорбции является энтальпийный фактор (табл. 1). В то же время при рассмотрении системы водный раствор ванилина – низкоосновный анионообменник МВП-3 (функциональная группа - пиридиниевое основание), где поглощение сорбтива идет только за счет молекулярной сорбции, отмечается, что энтропийный фактор оказывает существенное влияние на изменение энергии сорбционного процесса [12].

Заключение

Проведенные в работе исследования позволяют оценить эффективность применения низкоосновного полифункционального анионообменника А 830 для использования в качестве сорбента при извлечении ванилина из водных растворов. Высокие значения емкости анионообменника и коэффициентов распределения гидроксibenзальдегида характеризуют высокую селективность низкоосновных анионообменников с первичными и вторичными функциональными аминогруппами не только к ряду алифатических альдегидов [5-6], но и к гидроксibenзальдегидам.

Анализ равновесных характеристик сорбции ванилина из растворов с концентрацией ниже $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ позволяет говорить о существенном влиянии энтальпийного фактора на энергию процесса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы
Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036.*

Список литературы

1. Ray W.J., Puvathingal J.M. A Simple procedure for removing contaminating aldehydes and peroxides from aqueous solutions of polyethylene glycols and of nonionic detergents that are based on the polyoxyethylene linkage // *Analytical Biochemistry*. 1985. Vol. 146. P. 307-312.
2. Rendina A.R., Cleland W.W. Separation of aldehydes and ketones by chromatography on Dowex-50 in the ethylenediamine form // *Analytical biochemistry*. 1981. Vol. 117. P. 213-218.
3. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В., Знаменский Ю.П. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // *Теория и практика сорбционных процессов*. Воронеж, 1968. вып.2. С. 171-174.
4. Раков Э.М. Сорбция формальдегида низкоосновными анионитами / Э.М. Раков // *Журн. прикл. химии*. 1973. Т. 46, № 11. С. 2449-2452.
5. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Безруков Н.Е., Буховец Е.Г. Хемосорбция этанала слабоосновным анионообменником // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6, вып. 6, ч. 2. С. 1040-1044.
6. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция метанала низкоосновным анионообменником // *Журн. физической химии*. 2010. Т. 84, № 8. С. 1555-1560.
7. Zhao F., Wu X. Statics and kinetics of sorption of streptomycin on macroporous weak-base ion exchange resin D302×6 // *Reactive Polymers*. 1990. Vol. 13. P. 93-101.
8. Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, V. 338. I. 2. P. 402–409.
9. Carmona M., Lucas A., Valverde J., Velasco B. et al. Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420 // *Chemical Engineering Journal* 2006, V. 117, I. 2, P. 155–160.
10. Андреева Л.Г., Копылова В.Д. и др. Сорбция ванилина анионитами // *Иониты и ионный обмен : Сб. статей под ред. Г.В. Самсонова*. М.: Наука, 1975. С. 205-209.
11. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др. Сорбционное выделение ванилина с применением анионита МВП-3 // *Химико-фарм. ж.*, 1972, Т. 6, № 7, С. 44-47.

12. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. Термодинамические функции процесса сорбции ванилина анионитом МВП-3 // Химико-фарм. ж., 1974, Т. 8, № 8, С. 32-34.
13. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю., Хмырова А.А. Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. Т. 10, вып. 2. С. 260-265.

Воронюк Ираида Владимировна – к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Лобова Надежда Алексеевна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Черникова Ирина Юрьевна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Voronyuk Iraida V. – Assistant, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Lobova Nadezhda A. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Chernikova Irina Yu. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Eliseeva Tatiana V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh