

## ЛІТЕРАТУРА

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах.– К.: Наук. думка, – 1975. – 351 с.
2. Адсорбційне очищення хромовмісних стоків в поліграфії /Р. Баранська, Л. Гудзовська, Р. Мервинський, Ю. Ротер// Українсько-Польська науково-технічна конференція «Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стічних вод». – Львів. – 1996. – С. 379–384.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, – 1976. – 778 с.
4. Krzysztof Kaczmarek Kolumna Chromatograficzna v2.03 [Електронний ресурс] /Katedra Inzynierii Chemicznej I Procesowej.-Politechnika Rzeszowska.-kkaczmarek@prz.rzeszow.pl.

Надійшла

УДК 541.64 : 543.544

**ВЗАЄМОДІЯ ПОЛІГЛЮКАНУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ  
БІОПОЛІСАХАРИДУ КСАНТАНУ ТА БЛОКОВАНИХ ПОЛІІЗОЦІАНАТІВ  
З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СОЛЕЙ  $Co^{2+}$**

А.В. ГУБІНА, , Н.В. КОЗАК

Інститут хімії високомолекулярних сполук нан України

М.В. ПОЛІЩУК, Л.Д. МАСЛЕННІКОВА

Національний авіаційний університет

*У цій статті розглянута здатність зшитих поліуретанів на основі мікробного полісахариду ксантану та блокованого поліізоціанату виділяти солі  $Co^{2+}$  з водного середовища. Методами електронної спектроскопії та кондуктометрії показана можливість використання такого сорбенту для очищення вод, забруднених солями металів*

Інтенсивний розвиток промисловості комунального і сільського господарства спричиняє значне зростання споживання чистої питної і технічної води, призводить до збільшення кількості забруднених різними домішками відпрацьованих стічних вод. Створення сорбентів на основі біополімерів дозволяє отримувати високоефективні сорбційні системи, о з основних переваг яких є використання екологічно безпечної та біологічно відтворюваної сировини. [1,2]. Метою даного дослідження була перевірка можливості використання сорбенту на основі біополісахариду ксантану та блокованих поліізоціанатів для очищення забруднених неорганічними солями вод. Поліглюкануретани (ПГУ) – гідроксилорганічні поліуретанові сітки на основі біополімеру (мікробного екзополісахариду ксантану) [3] і блокованого поліізоціанату (ПІЦБ) [4], є перспективними сорбційними матеріалами для очищення стічних вод. Перевагами ПГУ є використання при їх одержанні біологічно поновлюваної гідроксилорганічної сировини, поліпшення ряду характеристик отриманого продукту, застосування безпечної латентної форми ізоціанатного компоненту, здатного при підвищених температурах розщеплюватися з утворенням вільної NCO – групи. В даній роботі досліджено можливість використання таких поліуретанів у технології очищення води. Зокрема взаємодію зшитих ПГУ, що відрізняються вмістом гідрофільних та гідрофобних

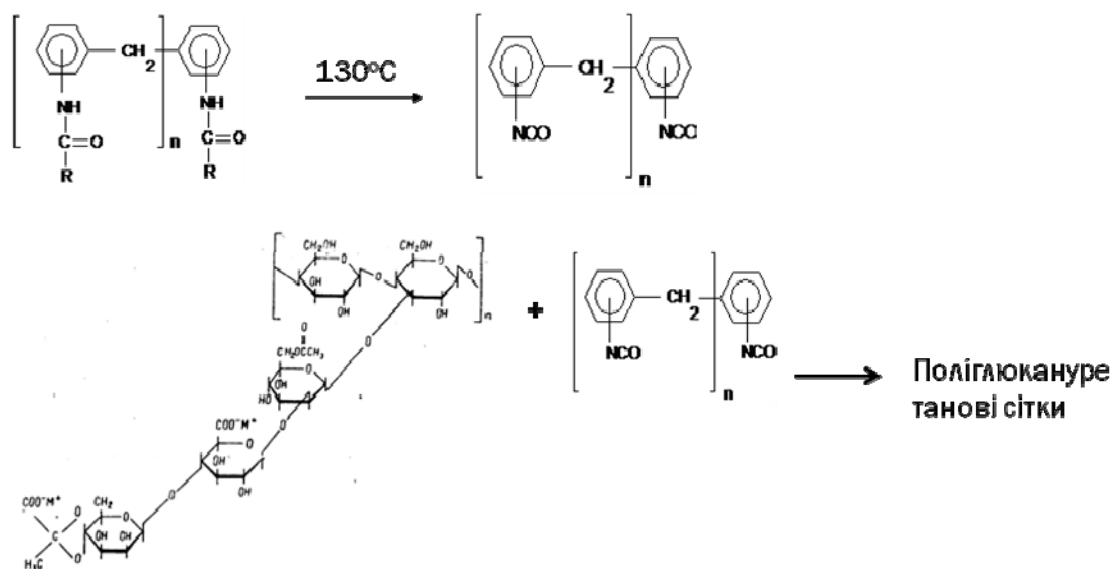
центрів комплексоутворення, з водними розчинами солей  $\text{Co}^{2+}$ . (гідрофільні – OH, гідрофобні-полуретанові групи).

#### Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом та предметом дослідження є сорбент на основі біополісахариду ксантану та блокованого ізоціанату (ПІЦБ). При вирішенні завдань, поставлених у цій роботі, було використано кондуктометричний метод та метод електронної спектроскопії.

Поліглюкануретанові сітки одержували взаємодією первинних та/або вторинних гідроксильних груп ксантану з ізоціанатними групами що вивільняються внаслідок деблокування ПІЦБ при температурі  $125^\circ\text{C}$  і вище.

Реакцію проводили у твердій фазі протягом 30 хв. за температури  $150^\circ\text{C}$ , використовуючи попередньо гомогенізовану суміш порошкоподібних реагентів, що відповідають участі в реакції уретаноутворення: 40, 60 та 80% від загальної кількості гідроксильних груп ксантану.



Надалі для зразків ПГУ з різним ступенем заміщення OH-груп використані такі позначення : ПГУ-40, ПГУ-60 та ПГУ-80 для ПГУ з заміщеними 40%, 60% та 80% OH-груп, відповідно.

Для кондуктометричних досліджень водні розчини солі кобальту концентрацією 50, 125, 250 та  $500\text{ мг/дм}^3$  готували розчиненням відповідної наважки хлориду кобальту в дистильованій воді.

Вивчали взаємодію ПГУ з розчинами, які мали концентрації 50 і  $500\text{ мг/дм}^3$ . Взаємодію ПГУ з водними розчинами досліджували у статичному режимі. Концентрацію початкового, проміжних та кінцевого розчину контролювали за допомогою кондуктометра CON – 11 в умовах термостатування, враховуючи залежність провідності  $\sigma$  від температури. Використовували скляний електрод, з 2-ма платиновими кільцями, що мають корозійну стійкість, та ультратермостат U 10 типу NBE.

Кондуктометричне дослідження сорбції проводилось в стаціонарному режимі експонуванням наважки ПГУ масою  $1,25\text{ г}$  у  $50\text{ см}^3$  розчину при кімнатній температурі та постійному механічному струшуванні з частотою 2 Гц протягом 74 годин. Провідність визначали через 2, 12 та 74 години експонування ПГУ у водних розчинах. Контейнерами для експонування порошкоподібних ПГУ слугували мішечки, виготовлені з поліамідного волокна. Проміжні та кінцеві значення концентрації солі

у розчині визначали з калібрувальної кривої (рис. 1а) залежності провідності розчину від концентрації солі (лучше оставить, т.к. рядом на рис.1б калибровка для электронных спектров). Дослідження проводились в області лінійності концентраційної залежності солі при різних концентраціях.

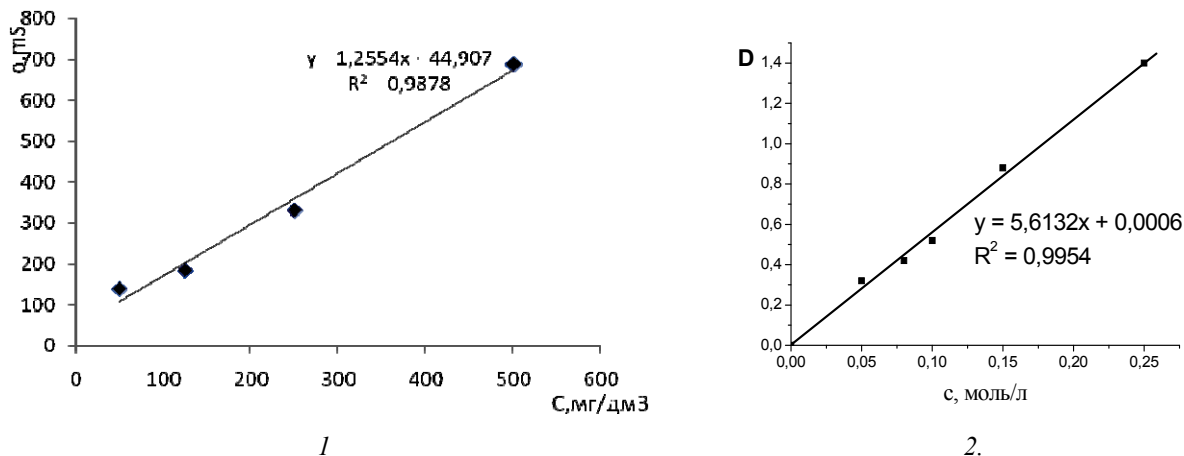


Рис.1. Калібрувальні залежності для визначення концентрації солі у розчині: 1— залежність провідності водних розчинів  $\text{CoCl}_2$  від концентрації солі; 2 – залежність оптичної густини водних розчинів  $\text{CoCl}_2$  від концентрації солі

Здатність синтезованих матеріалів сорбувати йони металів в динамічному режимі досліджували на водних розчинах  $\text{CoCl}_2$  різної концентрації. Як сорбент використовували порошкоподібний ПГУ з 60% заміщених гідроксильних груп полісахариду.

Концентрацію початкового та кінцевого розчину контролювали за допомогою електронної спектроскопії у видимій області з використанням приладу Specord UV-Vis. Для контролю концентрації розчину вимірювали інтенсивність смуги d-d-переходів (в околі 510 нм) у аквайоні  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Експеримент проводили без нагрівання, температура становила  $18^\circ\text{C}$ . Розчин кобальту відомої концентрації пропускали через колонку, наповнену порошкоподібним сорбентом, після чого знімали електронний спектр кінцевого розчину.

Наважка сорбенту становила 7 г, об'єм розчину солі – 50 мл. Дослідження сорбції проводили для розчинів  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з концентраціями 0,1 М та 0,05 М. Час проходження водного розчину солі через наповнену сорбентом колонку складав від 60 до 120 сек.

Для розрахунку концентрації одержаних розчинів будували калібрувальну криву для 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 та 0,2 М концентрацій  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Калібрувальний графік наведено на рис.1б З рівняння, яке описує калібрувальну пряму, розраховували кількісно зміну концентрації в розчинах після пропускання їх через сорбент.

Мікрображення зразків ПГУ «на просвічування» були отримані з використанням оптичного мікроскопа XY-B2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 і системою обробки зображення AMCAP/VIDCAP (Microsoft).

**Результати та їх обговорення**

Рис. 2 ілюструє залежність провідності розчинів солі кобальту високої концентрації (500 мг/дм<sup>3</sup>) від часу експонування в них ПГУ-40 і ПГУ-80. У табл. 1 наведені дані залежності провідності розчинів солі кобальту різної концентрації від часу експонування в них ПГУ.

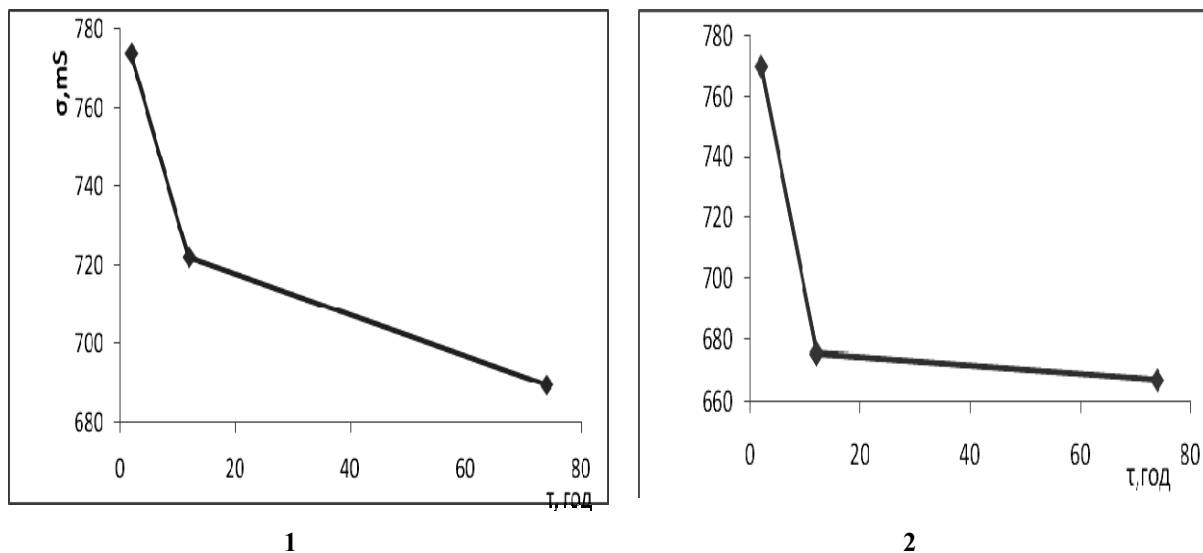


Рис. 2. Залежність провідності розчину  $\text{CoCl}_2$  концентрація 500 мг/дм<sup>3</sup> від часу експонування сорбенту : 1 – ПГУ 40% , 2 – ПГУ 80%

Таблиця 1. Залежність провідності розчинів та концентрації хлориду кобальту від часу експонування ПГУ.

ПГУ %	С, мг/дм <sup>3</sup>	Час, год			Час, год		
		2	12	74	2	12	74
		Значення $\delta$ , mS			Зміна С, %		
40	50	308	195,75	231,4	11,20	43,40	33,08
80	50	245	160,6	219,9	29,20	53,56	36,40
40	500	774	722	500	55,00	58,04	60,00
80	500	547	491	485	55,24	60,73	61,24

Видно, що падіння йонної сили розчинів після експонування зразків ПГУ протягом 74 год. є більшим для ПГУ-80 при концентрації 50 мг/дм<sup>3</sup>. Аналогічна тенденція спостерігається при експонуванні ПГУ-80 протягом 2 і 12 годин. Для зразків з концентрацією 500 мг/дм<sup>3</sup> спостерігається аналогічна залежність. У всіх випадках падіння йонної сили розчину є більшим для зразків з ПГУ-80.

З одержаних даних можна зробити висновок, що ПГУ-80 є більш ефективним при короткому періоді експонування розчинів з концентрацією 500 мг/дм<sup>3</sup>.

Слід зауважити, що для розчинів з концентрацією 500 мг/дм<sup>3</sup> встановлення рівноваги не спостерігали як для ПГУ-40 так і для ПГУ-80.

З наведених даних видно, що більше падіння концентрації іонів металу спостерігається для концентрованих розчинів при довготривалому експонуванні (74 год), тоді як у менш концентрованих розчинах найбільша ефективність сорбції досягається при експонуванні протягом 12 год.

Особливості сорбції с іонів  $\text{Co}^{2+}$  з водних розчинів у динамічному режимі ілюструє рис 3.

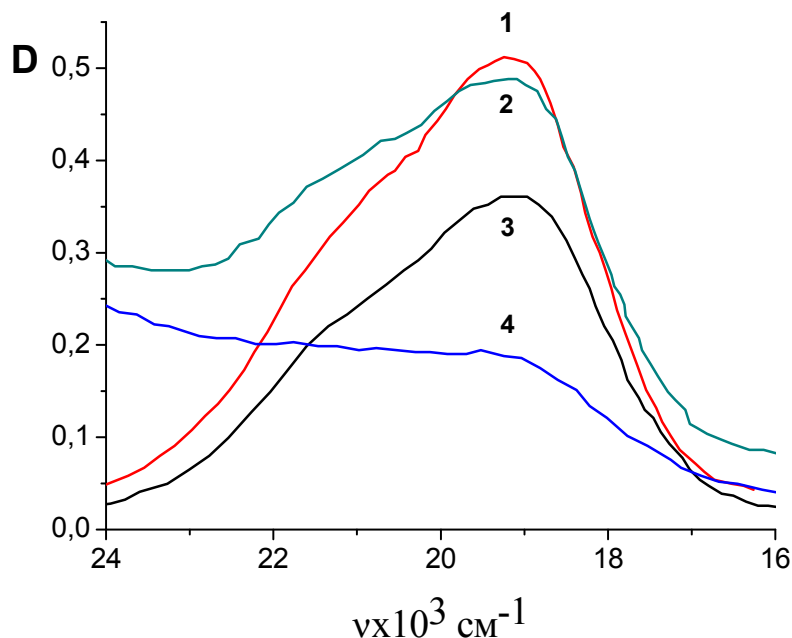


Рис.3. Електронні спектри розчинів  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  до та після сорбції.

**1 – 0,1 М розчин хлориду кобальту у воді; 2 – 0,1М розчин хлориду кобальту у воді після взаємодії з ПГУ-60; 3 – 0,05 М розчин хлориду кобальту у воді ; 4 – 0,05 М розчин хлориду кобальту у воді після взаємодії з ПГУ-60**

Як видно, при динамічному контакті водних розчинів кобальту з ПГУ навіть протягом короткого періоду часу відбувається зменшення інтенсивності смуги d-d переходів у акваіоні  $\text{Co}(2+)$ , що вказує на зменшення його концентрації у кінцевих розчинах.

Вигляд електронного спектру поглинання розчинів дещо змінюється. Окрім зменшення інтенсивності смуги з максимумом при 510 нм, також стає помітним незначне поглинання у короткохвильовій області, яке можна пов'язати з частковим вимиванням сорбенту з колонки при динамічному прокачуванні.

Розрахована концентрація іонів кобальту у кінцевих розчинах становила 0,08 М для вихідного 0,1 М розчину та 0,03 М для вихідного 0,05 М розчину, що відповідає вилученню 20% та 40% іонів металу, відповідно.

Механізм утримання іонів металів поліглюкануретанами пов'язаний з утворенням комплексів хелатної будови „ПГУ – йон металу” і детально досліджений раніше методами ЕПР, електронної спектроскопії та квазіпружного розсіювання теплових нейтронів [5]. Було показано, що варіюванням

ступеню заміщення ОН-груп при зшиванні ксантану досягається ефективне регулювання комплексоутворення та утримання йонів металів у матриці ПГУ.

Мікрофотографії висушеного ПГУ-60 до проведення сорбції (рис.4а) та після проведення сорбції (рис.4б) ілюструють зміну структури сорбенту, зумовлену утворенням комплексів кобальту на поверхні поліглюкануретану.

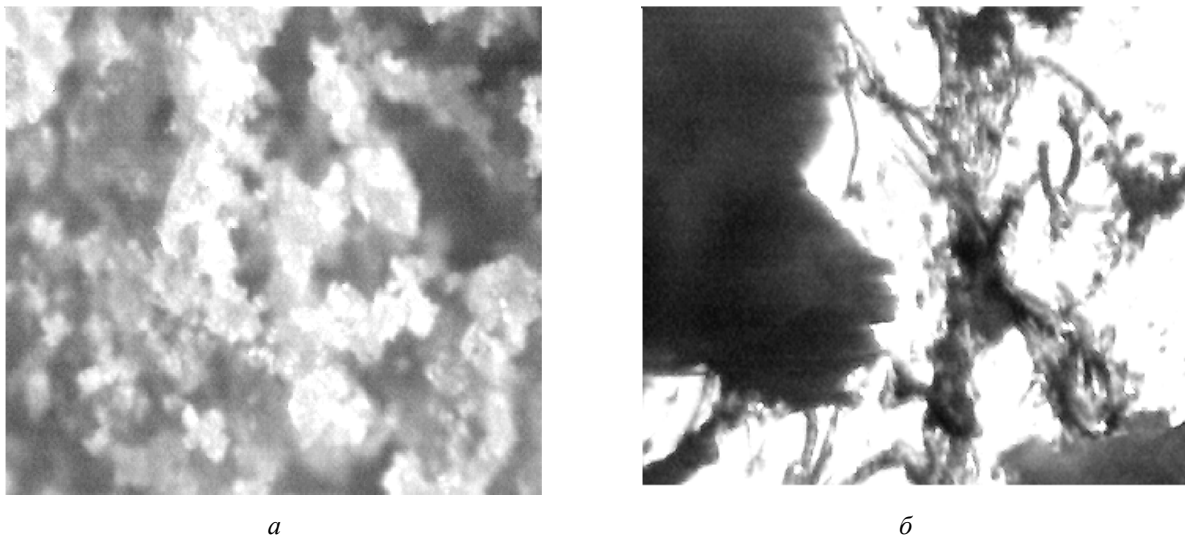


Рис. 4. Мікрофотографії висушеного ПГУ-60

*a* – ПГУ-60 до проведення сорбції; *б* – ПГУ-60 після взаємодії з розчином  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

#### **Висновки**

Дослідження взаємодії поліглюкануретанів, що відрізняються вмістом гідрофільних та гідрофобних центрів комплексоутворення, з водними розчинами солей  $\text{Co}^{2+}$  показали здатність зшитих гідроксилівмісних поліглюкануретанів вилучати солі  $\text{Co}^{2+}$  з водного середовища.

В результаті дослідження електропровідності розчину  $\text{CoCl}_2$  з різними концентраціями, було встановлено, що сорбційна здатність ПГУ залежить від ступеню заміщення ОН-груп полісахариду, а також є різною для водних розчинів солей кобальту різної концентрації. При короткотривалому експонуванні вона є кращою для розчинів високої концентрації. Для концентрованих розчинів найбільший ефект досягається протягом 74 год сорбції у статичному режимі. У всіх випадках більше падіння концентрації металу спостерігали для зразків ПГУ 80%.

При статичному експонуванні максимальне падіння концентрації металу у розчині відбувається протягом 12 год.

Виявлено, що при динамічному режимі експонування більш ефективно вилучення йонів металу відбувається для розчинів низької концентрації.

Одержані результати вказують на перспективність використання поліглюкануретанів для стічних вод з урахуванням оптимальних значень вмісту гідрофільних та гідрофобних центрів у сорбенті, режиму експонування, та часу сорбції для неорганічних забруднень різної концентрації.

#### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater

treatment // Progr.Polym.Sci. – 2005. – V.30. – P.38 – 70

2. Ciesielski W, Lii CY, Yen MT, Tomasik P. Interactions of starch with salts of metals from the transition groups. Carbohydr Polym – 2003.51:47–56.

3. Патент № 59873 Україна. Н.В.Козак, Л.Ф.Косянчук, Ю.Н.Низельский и др.

4. Микробный полисахарид ксантан / Р.И.Гвоздяк, М.С. Матышевская, Е.Ф. Григорьева, О.А. Литвинчук. – К.: Наукова думка. – 1989. – 212 с.

5. Н.В.Козак, А.В.Губина, В.В.Клепко, О.А. Василькевич, В.И.Слисенко Взаимодействие сшитых полиглюкануретанов с водными растворами солей переходных металлов, Межвузовский сборник «Физико-химия полимеров», – 2010, вып.16.

Надійшла