

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.74

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИОННОГО СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ ПЕКТИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. С. В. Алеева¹, *, О. В. Лепилова¹, С. А. Кокшаров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: sva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 10.09.2020 г.

Принята к публикации 17.09.2020 г.

Методом ИК-спектроскопии полимерных пленок оценено комплексное влияние сорбции ионов кадмия на состояние пектиновых веществ по изменению полос поглощения, формируемых валентными колебаниями связи С–О карбоксильных групп пектатов, а также деформационными колебаниями связи О–Н вторичных гидроксидов и валентными колебаниями карбонила в сложноэфирных группах. Проведен анализ изотерм адсорбции Cd^{2+} при 293–308 К. Для образцов пектина, выделенных из биомассы лопуха *Arctium lappa* L., ревеня *Rheum* и цитрусовых культур, а также для модельных субстратов пектината, пектата и пектовой кислоты на их основе получено адекватное описание сорбционного процесса с помощью модели сорбции Ленгмюра. Определены термодинамические параметры адсорбции, которые количественно характеризуют связывание кадмия по механизмам ионного обмена с группами –COOH, катионного замещения с группами –COO $\text{Ca}_{1/2}$ и координационных взаимодействий с участием спиртовых гидроксидов и карбонильного кислорода метоксилированных галактуронатных звеньев.

Ключевые слова: пектин, строение галактуронатных звеньев, ИК-спектроскопия, адсорбция, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044185621010034

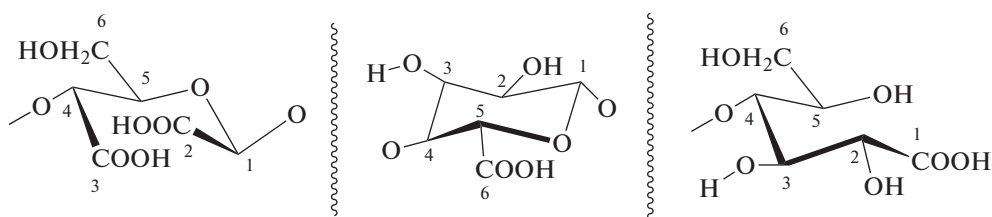
ВВЕДЕНИЕ

Решение проблем экологии неразрывно связано с необходимостью сокращения объемов сточных вод, загрязненных различными химическими токсикантами, включая соли тяжелых металлов. Одним из высокотоксичных металлов, содержащихся в водных стоках, является кадмий, который наряду с мышьяком, свинцом, ртутью отнесен к 1 классу опасности. Согласно СанПин 2.1.4.1074-01 предельно допустимая концентрация кадмия в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0.001 мг/дм³. Наиболее интенсивными источниками загрязнения окружающей среды кадмием являются металлургия, гальванотехника, лакокрасочные производства. Повышенный уровень антропогенного загрязнения окружающей среды ионами Cd^{2+} отмечается для процессов сжигания твердого и жидкого топлива.

С 2010 по 2016 г. сброс загрязненных стоков в России снижен с 16.5 до 14.7 млрд м³. Однако их доля в общем объеме водоотведения составляет примерно 1/3 [1]. Более 75% в указанных объемах

составляют промышленные стоки с недостаточной степенью очистки. Их количество в течение указанного периода также сокращено с 13.1 до 11.3 млрд м³, но темпы снижения недостаточны. Для ускоренного развития водоочистных технологий существенное значение имеет совершенствование сорбционных методов, в том числе с применением биополимерных сорбентов [2, 3].

В числе достоинств природных сорбентов отмечают доступность, дешевизну, простоту изготовления, применения и утилизации, а среди ограничительных факторов – недостаточную селективность и невысокую сорбционную емкость [4]. Часто адсорбционные свойства растительных материалов рассматривают лишь в отношении к основному полимерному компоненту – целлюлозе – с поиском методов ее целенаправленной модификации [5, 6]. В частности считают [7], что связывание ионов металлов обеспечивают карбоксильные группы, которые в целлюлозе могут присутствовать при 1, 2, 3 и 6 атомах углерода пиранозного цикла:



В природной целлюлозе COOH-группы практически отсутствуют и могут появляться в результате химической обработки растительного сырья для очистки целлюлозы от примесей. Использование окислительной деструкции целлюлозы может быть оправдано, например, для модификации хлопковых волокон [8], содержащих 95–98% целлюлозы. Для многих видов растительного сырья сорбционные свойства обусловлены присутствием нецеллюлозных полисахаридов [9, 10]. Например, повышенный уровень карбоксильной кислотности биомассы стебля топинамбура (0.82 мг-экв/г) [7] обусловлен присутствием в субстрате 8–10 мас. % полиуронидных соединений.

Комплексообразующую способность пектинов преимущественно связывают с участием во взаимодействиях галактуронатных звеньев с незамещенной карбоксильной группой. В модельных исследованиях часто применяют пектовые кислоты, состоящие в основном из деметоксилированной полигалактуроновой кислоты. Этерификация карбоксилатов понижает реакционную способность биополимера. В частности, высокометоксилированные пектины связывают ионы Pb^{2+} в 1.7 слабее, особенно в кислой среде [11].

Часть галактуронатных звеньев в растительных пектинах присутствует в виде кальциевой соли. Ионы Ca^{2+} образуют межцепные связи, обеспечивая поперечную сшивку макромолекул пектина [12, 13]. Это не исключает возможность участия кальций-пектатных форм в сорбционном связывании неорганических поллютантов в связи с легкостью протекания замены Ca^{2+} на ионы тяжелых *d*- и *f*-металлов. По уровню проявляемого сродства к пектовой кислоте ионы располагаются в возрастающей последовательности: $K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Pb^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$. При этом по величине сродства к низкометоксилированному пектину ионы кадмия превышают показатель для ионов свинца: 0.051 и 0.017 ммоль/г соответственно [14].

Настоящая работа продолжает изучение связи между сорбционными свойствами и характеристиками молекулярного строения пектинов. Ранее на примере препаратов растительного пектина и модельных субстратов на их основе выявлены закономерности изменения кинетических характеристик и адсорбционной емкости по кальцию [15].

Показано, что вклад в суммарную сорбционную емкость незамещенного галактуронатного звена превышает активность кальций-пектатных форм и метилгалактуронатных звеньев в 10 и 13 раз соответственно. Предполагается, что различия отражают участие в сорбционном процессе рассматриваемых структурных фрагментов по механизмам ионного обмена, катионного замещения и координационного связывания.

В развитие применяемых подходов к получению пектиновых субстратов с целенаправленным изменением состояния карбоксильных групп и выявлением отклика в изменении их сорбционной активности проведена оценка закономерностей влияния химического строения полиуронидов на проявление сорбционных свойств в отношении растворов солей кадмия. Результаты позволят расширить представления о природе и механизмах протекания взаимодействий и методах управления системой для максимального использования ресурсов, которыми обладают биополимерные растительные материалы с различным сочетанием адсорбционных центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применены коммерческий препарат цитрусового пектина P_C (производитель Yantai Andre Pectin, Китай), а также пектины лопуха *Arctium lappa* L. (P_{AL}) и ревеня *Rheum* (P_R), выделение и идентификация которых проведена в соответствии с описанием в работе [15].

В качестве дополнительных модельных сорбентов использованы препараты пектинатов, пектатов и пектовой кислоты, которые применяются для количественной оценки долевого содержания в пектине галактуронатных звеньев с незамещенной карбоксильной группой (unsubstituted group, G_{ug}), а также в метилгалактуронатной (methylgalacturonate group, G_{mg}) и кальций-пектатной (calcium pectate, G_{cp}) формах. Получение модельных сорбентов и анализ карбоксильных групп в полимерах осуществлены в соответствии с рекомендациями [16]. Параметры молекулярного строения исследуемых субстратов представлены в табл. 1. Содержание форм галактуронатных звеньев выражено в долевого соотношении к их общему количеству, принимаемому за единицу.

Таблица 1. Параметры химического строения сравниваемых образцов пектина и модельных препаратов на их основе

Образец пектина	Долевое соотношение форм галактуронатных звеньев в субстратах						
	пектин			пектинат		пектовая кислота	пектат
	G_{ug}	G_{mg}	G_{cp}	G_{mg}	G_{cp}	G_{ug}	G_{cp}
P_{AL}	0.30	0.46	0.24	0.46	0.54	1	1
P_R	0.28	0.53	0.19	0.53	0.47	1	1
P_C	0.15	0.68	0.17	0.68	0.32	1	1

Для исследования изменения состояния пектинов при сорбции ионов кадмия использован метод ИК-спектроскопии полимерных пленок. Анализ образцов проведен на спектрофотометре AVATAR-360 в режиме на пропускание в области частот 400–2000 см^{-1} . Выделение пектиновых веществ из исходной суспензии и после ее обработки в растворе сульфата кадмия осуществляли путем осаждения полимера 96%-ным этанолом. Отделяемый пектиновый коагулят промывали 70 и 96%-ным этанолом и сушили при 303 К. Для получения пленок 10 мл водного раствора пектина с концентрацией 6 г/л выливали на шаблон из фторопласта площадью 60 см^2 и высушивали на воздухе. Поверхностная плотность получаемых пленок составляла 1.0 ± 0.1 мг/см².

Для нивелирования колебания толщины пленки испытуемых образцов при анализе спектрограмм использован прием оценки изменения интенсивности характеристических полос поглощения в относительном выражении к полосе внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса валентных колебаний связей С–С и С–О в пиранозном цикле $\nu_{\text{ас}}(\text{C}–\text{C}) = 1020$ см^{-1} , характеризующая содержание мономерных звеньев.

Показатель относительной оптической плотности dD^i для адсорбционных центров в исследуемых образцах с учетом внутреннего стандарта рассчитывали по формуле:

$$dD^i = \frac{D^i}{D^{1020}}, \quad (1)$$

где D^{1020} – оптическая плотность полосы внутреннего стандарта.

Величину оптической плотности D в максимуме полосы внутреннего стандарта и i -той полосы колебаний для соответствующих функциональных групп, участвующих в адсорбционном процессе, определяли из соотношения:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (2)$$

где I_0 , I – интенсивность соответственно падающего и прошедшего света.

Величину I_0 определяли с использованием приема построения базисной линии, позволяющей учесть различия толщины анализируемых пленок и изменений величины фона, обусловленных дефектами их поверхности. Базисную линию строили через минимумы поглощения при 1850 и 860 см^{-1} , полностью охватывая зону изменений.

Для получения изотерм сорбции проведены серии экспериментов с варьированием начальной концентрации Cd^{2+} в рабочем растворе сульфата кадмия (квалификация “х. ч.”) в интервале 1–50 ммоль/л при фиксированном значении рН 4.5 с термостатированием в интервале 293–308 К. Остаточное содержание Cd^{2+} в растворе определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ААС-3 по ГОСТ 24596.11-2015. По кинетике взаимодействия Cd^{2+} и пектина установлена продолжительность выхода системы на сорбционное равновесие – 1 час. По истечению необходимого времени сорбент отделяли центрифугированием и определяли равновесную концентрацию ионов кадмия в супернатанте. Равновесную сорбционную емкость пектиновых субстратов (A , ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = V(C_0 - C_p)/m, \quad (3)$$

где V – объем раствора в инкубационной емкости, л; C_0 и C_p – соответственно начальная и равновесная концентрация Cd^{2+} в растворе, ммоль/л; m – масса пектинового образца, г.

Обработка изотерм поглощения Cd^{2+} образцами пектиновых сорбентов для описания молекулярной адсорбции на полимерах осуществлена с применением модели Ленгмюра. Уравнение изотермы Ленгмюра имеет следующий вид:

$$A = A_m K_L C_p / (1 + K_L C_p), \quad (4)$$

где A_m – адсорбционная емкость сорбента при насыщении, ммоль/л; K_L – константа адсорбционного равновесия, л/ммоль.

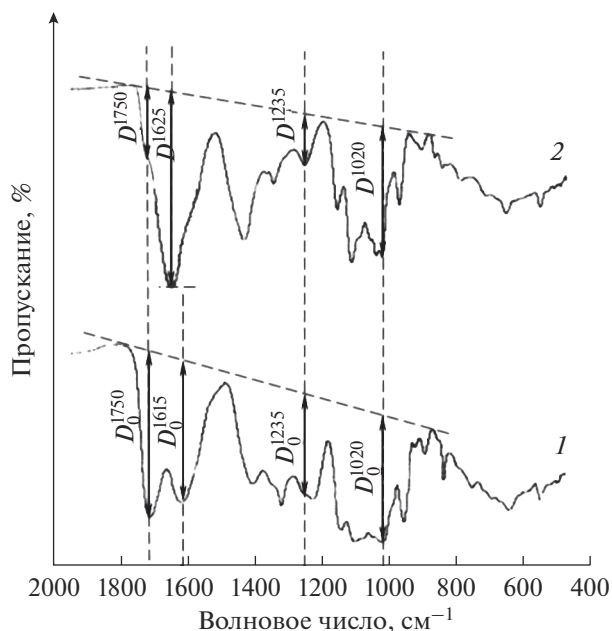


Рис. 1. ИК-спектры пленок пектина P_R (1) и его комплекса с кадмием (2).

Для определения параметров A_m и K_L использовали линейную форму уравнения (4):

$$C_P/A = (K_L A_m)^{-1} + C_P/A_m. \quad (5)$$

Представление экспериментальных данных в координатах $C_P/A = f(C_P)$ линейного уравнения (5) позволяет графически определить значения A_m и K_L соответственно по тангенсу угла наклона и свободному члену линейной зависимости.

Из величины константы K_L определяли параметры коэффициента распределения ионов металла между фазой раствора и фазой полимерного материала K_D :

$$K_D = K_L \times 1000 \times C_0. \quad (6)$$

Сопоставление термодинамических параметров сорбции проведено по показателям свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), внутренней энергии (ΔH , кДж/моль) и энтропии адсорбции (ΔS , Дж/К моль). Расчеты выполнены в соответствии с фундаментальным уравнением термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_D, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/К моль); T – температура, К.

Предполагая, что ΔH в узком исследованном интервале температур не зависит от температуры, уравнение (7) можно представить в интегральном виде:

$$\ln K_D = -\Delta H/RT + \text{const}. \quad (8)$$

Тепловой эффект сорбции определяли графически из уравнения прямой линии в координатах Аррениуса $\ln K_D = f(1/T)$.

ΔS рассчитывали из уравнения термодинамики (7).

Математическая обработка экспериментальных данных проведена с использованием программы Statgraphics PLUS 2000 Professional.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка изменения ИК-спектров пектиновых веществ при сорбционном связывании катионов Cd^{2+} демонстрирует комплексный характер взаимодействий с участием нескольких реакционных центров полимера. На рис. 1 приведены спектрограммы пленок пектина ревеня P_R до и после обработки раствором сульфата кадмия. Выделены пики валентных колебаний, отражающие отклик структурных элементов макромолекулы:

– 1235 см^{-1} – деформационные колебания связи в спиртовой ОН-группе вторичных гидроксильных галактуронатных звеньев $\delta(\text{OH})$;

– $1610\text{--}1625 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связи С–О карбоксильных групп пектатов с ионами металлов $\nu_{\text{as}}(\text{COO}-)$;

– 1750 см^{-1} – валентные колебания карбонила в сложноэфирных группах $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$.

Представленные в табл. 2 результаты обработки ИК-спектров демонстрируют однотипные отклики для всей совокупности полимерных субстратов и получаемых адсорбционных комплексов. Основные отклонения зафиксированы для карбоксильных групп, обеспечивающих ковалентное связывание катионов кадмия. Полоса валентных колебаний связи С–О после сорбции Cd^{2+} смещается в сторону увеличения волнового числа с 1615 до 1625 см^{-1} и возрастает по амплитуде. Для комплекса $\text{Cd}-P_R$ величина относительной оптической плотности dD^{1625} в 2.2 раза превышает значение dD^{1615} для исходного образца P_R . При переходе к соответствующим пикам для образцов на основе P_C и P_{AL} прирост относительной оптической плотности составляет 1.9 и 2.4 раза. Усиление эффекта согласуется с потенциальной способностью препаратов к связыванию металла не только за счет перевода незамещенной формы галактуронатных звеньев в пектат кадмия, но и замещения катиона в кальций-пектатных фрагментах (см. табл. 1).

Сорбция кадмия приводит к уменьшению амплитуды полосы деформационных колебаний гидроксильных групп галактуронатного звена. Для всех адсорбционных комплексов получено одинаковое снижение величины dD^{1235} в 2–2.1 раза, что характеризует равные возможности уча-

Таблица 2. Изменение характеристических полос поглощения ИК-спектров пектиновых веществ при адсорбционном связывании ионов кадмия

Образец	Оптическая плотность					Относительная оптическая плотность			
	D^{1020}	D^{1615}	D^{1625}	D^{1235}	D^{1750}	dD^{1615}	dD^{1625}	dD^{1235}	dD^{1750}
P_{AL}	0.468	0.355		0.271	0.459	0.76		0.58	0.98
$Cd-P_{AL}$	0.512		0.855	0.148	0.149		1.67	0.29	0.29
P_R	0.433	0.364		0.234	0.355	0.84		0.54	0.82
$Cd-P_R$	0.494		0.998	0.133	0.133		2.02	0.27	0.27
P_C	0.476	0.305		0.291	0.566	0.64		0.61	1.19
$Cd-P_C$	0.467		0.569	0.135	0.149		1.22	0.29	0.32

ствия вторичных гидроксидов в координационных взаимодействиях с Cd^{2+} не зависимо от исходного состояния пектиновых веществ.

Изменение амплитуды пика валентных колебаний связи $C=O$ в сложноэфирных группах позволяет считать карбонильный кислород метоксилированных звеньев активным участником комплексообразования. Снижение величины dD^{1750} нарастает с 3 раз для комплекса $Cd-P_{AL}$ до 3.4 и 3.7 раза при переходе соответственно к образцам на основе P_R и P_C . Увеличение эффекта коррелирует с величиной долевого содержания мономерных звеньев G_{mg} в сопоставляемых образцах пектиновых веществ (см. табл. 1).

На рис. 2 продемонстрирован ход зависимостей равновесной сорбции ионов кадмия от концентрации Cd^{2+} в термостатируемом растворе для сравниваемых препаратов пектина и модельных субстратов на основе образца P_R . Аналогичные исследования проведены для температурного интервала 293–308 К.

Зависимости, полученные для каждой из исследуемых биополимерных систем, имеют традиционный вид изотермы адсорбции Ленгмюра для случая химического взаимодействия между поглощаемым веществом и частицами адсорбента. Представленные данные отражают характерную для всех условий сорбционного эксперимента тенденцию к нарастанию величины равновесного поглощения в ряду $P_C < P_R < P_{AL}$. При этом ход изотермы адсорбции модельным образцом пектовой кислоты многократно превышает уровень значений для базового препарата P_R . В свою очередь результаты сорбции модельным субстратом пектата кальция уступают показателям исходного биополимера, но превосходят сорбционную способность пектината.

Аналитическое описание изотерм равновесной адсорбции кадмия на биополимерных материалах осуществлено путем интерпретации результатов в координатах линейного уравнения Ленгмюра $C_p/A = f(C_p)$. Высокую степень аппрок-

симации экспериментальных данных отражают значения коэффициентов детерминации R^2 , указанные в табл. 3.

Применение модели Ленгмюра позволяет охарактеризовать процесс сорбции по двум ключевым показателям: константа адсорбционного равновесия K_L и предельная сорбция A_m . Достижимый уровень A_m отражает количество активных центров в молекулярной цепи полиуронида, которые могут взаимодействовать с Cd^{2+} . Величина константы K_L характеризует изменение энергии взаимодействия с сорбентом. С ростом показателя K_L увеличивается сродство сорбируемого вещества к адсорбционным центрам биополимера, повышается прочность возникающих связей в системе “сорбент–металл”. Расчетные параметры моделирования равновесных закономерностей адсорбционного процесса для сравниваемых биополимер-

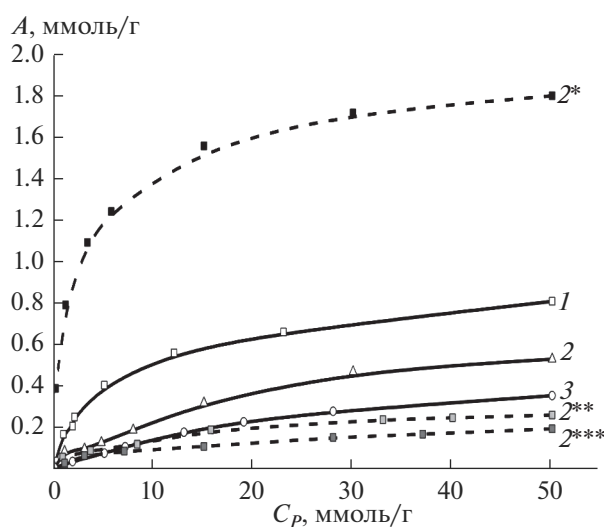


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов кадмия сравниваемыми образцами пектина (1–3) и модельными препаратами на основе пектина ревеня (2*–2***) при 303 К: 1 – P_R ; 2 – P_{AL} ; 3 – P_C ; 2* – пектовая кислота; 2** – пектат; 2*** – пектинат.

Таблица 3. Результаты анализа сорбционной способности исследуемых препаратов пектиновых веществ в отношении ионов кадмия по модели Ленгмюра при 303 К

Образцы сорбентов		R^2	A_m , ммоль/г	K_L , л/ммоль
	P_C	0.986	0.35	0.048
	P_{AL}	0.996	0.84	0.196
	P_R	0.983	0.54	0.065
Модельные субстраты на основе P_R	Пектовая кислота	0.995	1.79	0.535
	Пектат	0.995	0.26	0.125
	Пектинат	0.986	0.19	0.088

ных материалов даны в табл. 3. Анализ показал, что выбранный вариант зависимости удовлетворяет условиям адекватности, поскольку различие расчетной величины A_m и экспериментальных значений сорбционной емкости сорбентов (см. рис. 2) не превышает 5%.

Нетрудно проследить связь между расчетной величиной предельной сорбции и характеристиками молекулярного строения исследуемых пектинов. Возрастание показателя A_m симбатно увеличению содержания свободных карбоксильных групп и кальций пектатных форм при снижении доли метоксилированных звеньев в цепи полиуронида. Данные для модельных субстратов позволяют сопоставить роль структурных фрагментов макромолекулы как в плане изменений доступности адсорбционных центров, так и проявляемого к ним сродства сорбируемого вещества.

Получаемые в рамках модели Ленгмюра результаты еще не дают представления о механизме взаимодействий в системах. Вместе с тем выявленные значения константы адсорбционного равновесия K_L позволяют перейти к термодинамическому описанию процесса и количественно охарактеризовать роль структурных компонентов

полимера в суммарном результате реализации различных механизмов хемосорбции.

На рис. 3 приведены температурные зависимости адсорбционного равновесия в координатах Аррениуса для базовых образцов и для модельных субстратов. Интерпретация данных проведена с применением коэффициента распределения ионов металла между фазами раствора и полимерного материала K_D , величина которого определена исходя из данных константы K_L по уравнению (6). Представленные результаты свидетельствуют о высокой степени аппроксимации расчетных параметров K_D всех полимерных сорбентов ($R^2 > 0.98$), что обеспечивает корректное определение основных энергетических составляющих в соответствии с фундаментальными уравнениями термодинамики (7)–(8). Результаты обработки зависимостей представлены в табл. 4.

Для всех рассматриваемых субстратов поглощение Cd^{2+} протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) и сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$). Для образцов с однородным составом функциональных группировок – пектовой кислоты и пектата – протекание процесса сорбции более эффективно при низких температурах. При нагревании систем наблюдается уменьшение свободной энергии Гиббса. Максимальная амплитуда различий зафиксирована для варианта сорбции Cd^{2+} на незамещенных карбоксилах пектовой кислоты. Экзотермический эффект сорбции и достигаемый уровень энтальпии для пектовой кислоты свидетельствуют о протекании хемосорбционных взаимодействий с образованием стабильных хелатных структур; сорбция кадмия практически необратима.

Подобная характеристика применима и для образцов пектата из разных препаратов пектина. Меньший уровень показателей ΔH и ΔG обусловлен более существенными энергозатратами на вытеснение из субстрата ионов кальция.

Отрицательные значения структурной (энтропийной) составляющей сорбции для пектовой кислоты и пектата отражают утрату молекулами адсорбтива при взаимодействии опреде-

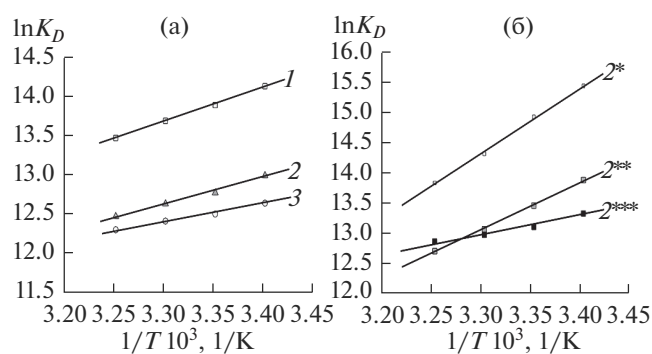


Рис. 3. Температурная зависимость адсорбционного равновесия для исследуемых образцов пектинов (а) и для модельных препаратов на основе полиуронида ревеня (б); 1 – P_R ; 2 – P_{AL} ; 3 – P_C ; 2* – пектовая кислота; 2** – пектат; 2*** – пектинат.

Таблица 4. Термодинамические параметры сорбции ионов кадмия пектиновыми веществами

Препараты пектина		ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К моль)	ΔG , кДж/моль		
				293 К	298 К	303 К
Пектин	P_C	-15.01	48.39	-29.19	-29.43	-29.67
	P_R	-22.59	26.07	-30.22	-30.35	-30.48
	P_{AL}	-30.95	7.14	-33.04	-33.07	-33.11
Пектовая кислота	P_C	-80.67	-155.81	-35.28	-34.57	-33.94
	P_R	-79.88	-153.17	-35.00	-34.24	-33.47
	P_{AL}	-80.27	-154.49	-35.17	-34.40	-33.83
Пектат	P_C	-54.74	-72.63	-33.74	-33.37	-32.91
	P_R	-54.34	-71.30	-33.45	-33.09	-32.73
	P_{AL}	-54.19	-70.77	-33.33	-32.97	-32.51
Пектинат	P_C	-10.69	50.00	-25.34	-25.59	-25.84
	P_R	-20.35	20.74	-26.43	-26.53	-26.63
	P_{AL}	-24.94	14.34	-28.71	-28.78	-28.85

ленного количества степеней свободы, включая способность к перемещению по адсорбирующей поверхности, к вращательным и колебательным движениям. В наибольшей степени этот эффект проявляется при переходе пектовой кислоты в состояние пектата кадмия. В этом случае резко ограничивается сегментальная подвижность и молекул полимера, уменьшается возможное число конформаций пиранозных звеньев. Для кальций-пектатной формы результат ионного замещения выражен в меньшей степени, поскольку в исходном виде она уже обладает высокой степенью упорядоченности.

Для пектина и пектината, являющихся полимерами со смешанным составом функциональных групп, с повышением температуры свободная энергия процесса нарастает. По-видимому, в этом случае определяющий вклад вносят метоксилированные звенья полимерной цепи. Хемосорбция для таких систем менее выражена. Показатель энтальпии снижается при уменьшении содержания формы G_{ug} в сравниваемых препаратах пектина, а также при увеличении содержания формы G_{mg} , что обусловлено низким уровнем теплового эффекта для случаев образования координационной связи (10–15 кДж/моль).

Характеризуя энтропийный фактор в рассматриваемых системах, следует отметить, что при связывании кадмия пектинами и пектинатами зафиксировано возрастание показателя и переход в область положительных значений ($\Delta S > 0$). По-видимому, это отражает наименьшую стабильность адсорбционного комплекса на основе координационного связывания ионов металла этерифицированными участками полимерной цепи.

Для поиска корреляций между величиной теплоты адсорбции и строением пектиновых субстратов сформирован подход к оценке вклада структурных фрагментов в величину показателя ΔH с помощью многопараметровой зависимости общего вида:

$$\Delta H = x_1 G_{mg} + x_2 G_{cp} + x_3 G_{ug}. \quad (9)$$

Величину прицеленных множителей удалось определить путем последовательного усложнения состава рассматриваемых биополимерных систем с учетом данных табл. 1 и 4.

Для группы двухкомпонентных пектинатов на основе пектинов из цитрусового сырья и ревеня вклад метоксилированной и кальций-пектатной форм структурных звеньев отражает система уравнений (10), которая трансформируется в равенство (11):

$$\begin{cases} \Delta H^{P_C} = x_1 G_{mg}^{P_C} + x_2 G_{cp}^{P_C} \\ \Delta H^{P_R} = x_1 G_{mg}^{P_R} + x_2 G_{cp}^{P_R}, \end{cases} \quad (10)$$

$$x_1 = \frac{\Delta H^{P_C} - x_2 G_{cp}^{P_C}}{G_{mg}^{P_C}} = \frac{\Delta H^{P_R} - x_2 G_{cp}^{P_R}}{G_{mg}^{P_R}}. \quad (11)$$

Выражение (11) позволяет определить величину множителя $x_2 = -54.87$, которая должна быть неизменной для всех видов пектиновых веществ с учетом постоянства значений ΔH в исследуемой группе пектатов (см. табл. 4). Используя значение x_2 при решении уравнений системы (10), получаем численные варианты множителя $x_1 = 10.10$ для пектината на основе P_C и $x_1 = 10.32$ для пектината на основе P_R .

Верификация расчета значений x_1 с использованием зависимости для пектината на основе пектина лопуха: $\Delta H^{PAL} = x_1 G_{mg}^{PAL} + x_2 G_{cp}^{PAL}$ – дает численный вариант множителя $x_1 = 10.56$ для пектината на основе P_{AL} . Среднее значение множителя при показателе G_{mg} в уравнении (9) составляет 10.33 при величине отклонений в дисперсии менее 3%.

Проверка корректности определения множителя x_2 проведена с учетом соблюдения зависимости $\Delta H = x_2 G_{cp}$ по результатам сорбции ионов

кадмия модельными препаратами пектатов на основе исследуемых образцов пектина. Полученные значения показателя составили -54.74 для пектата P_C , -54.34 для пектата P_R и -54.19 для пектата P_{AL} . Таким образом, отличия расчетных значений x_2 для исследуемой группы пектатов от величины, полученной из системы уравнений (10) для пектинатов не превышают 2.0%.

Решая систему уравнений (12) для сорбции кадмия образцами пектиновых препаратов с учетом средних значений x_1 и x_2 находим численные варианты множителя x_3 :

$$\begin{cases} \Delta H^{P_C} = x_1 G_{mg}^{P_C} + x_2 G_{cp}^{P_C} + x_3 G_{ug}^{P_C} & \Rightarrow x_3 = -84.71 \\ \Delta H^{P_R} = x_1 G_{mg}^{P_R} + x_2 G_{cp}^{P_R} + x_3 G_{ug}^{P_R} & \Rightarrow x_3 = -80.03 \\ \Delta H^{P_{AL}} = x_1 G_{mg}^{P_{AL}} + x_2 G_{cp}^{P_{AL}} + x_3 G_{ug}^{P_{AL}} & \Rightarrow x_3 = -82.55. \end{cases} \quad (12)$$

Полученные значения сопоставлены с условиями реализации зависимости $\Delta H = x_3 G_{ug}$ по результатам сорбции Cd^{2+} модельными препаратами пектовой кислоты. Соответствующие значения показателя x_3 составляют -80.67 ; -79.88 и -80.27 для модельных субстратов на основе P_C , P_R и P_{AL} . Отклонения результатов от среднего значения $x_3 = -81.35$ не превышают 3%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обобщенная математическая модель для описания влияния химического строения пектина на величину теплового эффекта сорбции Cd^{2+} имеет вид:

$$\Delta H = -81.35 G_{ug} - 54.87 G_{cp} + 10.33 G_{mg}. \quad (13)$$

Величина приращенных множителей отражает уровень тепловых эффектов адсорбции катионов кадмия по механизмам:

- ионного обмена на незамещенных карбоксильных группах (-81.35 кДж/моль);
- катионного замещения на участках галактуронатных звеньев в кальций-пектатной форме (-54.87 кДж/моль);
- координационного связывания с участием адсорбционных центров метилгалактуронатных звеньев (10.33 кДж/моль).

Величина множителя при G_{mg} отражает протекание взаимодействия по механизму физической сорбции. Примечателен положительный вклад структурных фрагментов G_{mg} в суммарную величину энтальпии сорбции кадмия многокомпонентными биополимерными материалами. Очевидно, в этом случае процесс сорбции контролируется внутренней диффузией Cd^{2+} в структуре

полимера, которая ускоряется с повышением температуры. Это обстоятельство определяет эндотермический характер связывания ионов металлов на метоксилированных участках полимера, что проявляется в температурной зависимости параметра ΔG для пектинов и пектинатов (см. табл. 4).

Полученная модель адсорбционной активности пектиновых веществ обладает высокой прогностической способностью и позволяет оценить внутреннюю энергию процесса сорбции для любого соотношения форм мономерных галактуронатных звеньев в структуре полимера. Результаты исследований являются обоснованием для развития технологических подходов к повышению сорбционных свойств пектинсодержащих сорбентов, в частности, за счет проведения биокатализируемых процессов демеоксилирования полимера с использованием ферментов пектинэстераза.

Исследования проведены в рамках Государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (проект № 012012 60483). В работе использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://water-uf.ru/water/gosdoc/31.html>
2. Lipatova I.M., Makarova L.I., Yusova A.A. // Chemosphere. 2018. V. 212. P. 1155–1162. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.158>
3. Al-Homaidan A.A., Al-Qahtani H.S., Al-Ghanayem A.A. et al. // Saudi J. Biol. Sci. 2018. V. 25. № 8. P. 1733–1738. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.07.011>

4. *Ahmaruzzaman Md.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 143. P. 48–67.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
5. *Titov V.A., Stokozenko V.G., Titova Yu.V. et al.* // *High Energ. Chem.* 2015. V. 49 № 6. P. 459–464.
<https://doi.org/10.1134/S0018143915050148>
6. *O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F.* // *J. Appl. Polym. Sci.* V. 99. № 6. P. 2888–2897.
<https://doi.org/10.1002/app.22568>
7. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 3. С. 243–271.
<https://doi.org/10.7868/S0044185616030219>
8. *Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А. и др.* // *Химия растительного сырья.* 2009. № 1. С. 5–14.
9. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Курзанова П.Ю. и др.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 2. С. 80–85.
<https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5512>
10. *Qin F., Wen B., Shan X.Q. et al.* // *Environ. Pollut.* V. 144. P. 669–680,
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.036>
11. *Khotimchenko M., Kovalev V., Khotimchenko Yu.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 149. P. 693–699.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.030>
12. *Assifaoui A., Lerbret A., Uyen H.T. et al.* // *Soft Mater.* 2015. V. 11. № 3. P. 551–560.
<https://doi.org/10.1039/c4sm01839g>
13. *Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокишаров С.А.* // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. Вып. 1. С. 68–73.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218010147>
14. *Ленская К.В.* // *Автореф. ... канд. биол. наук:* 14.00.25. Владивосток: ВГМУ. 2007. 22 с.
15. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 8. С. 1308–1315.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418080022>
16. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Кокишаров С.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. № 10. С. 118–121.