

УДК 66.081.2:544.723.5

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ И $\text{Mn}^{2+}$ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПРИРОДНОМ ПОЛИМЕРЕ – ПЕКТИНЕ\*

© *Р.Х. Мударисова<sup>1\*\*</sup>, О.С. Куковинец<sup>2</sup>, А.Ф. Сагитова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Уфимский институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054,  
Россия, [mudarisova@anrb.ru](mailto:mudarisova@anrb.ru)

<sup>2</sup> Уфимский университет науки и технологий, ул. Мингажева, 100, Уфа,  
450078, Россия

Получены сорбционные материалы на основе яблочного пектина, модифицированного биологически активными органическими кислотами (салициловой, антралиновой, 5-аминосалициловой, никотиновой), способные эффективно извлекать ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  из водных растворов их солей. Исследованы закономерности кинетики сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными образцами пектина. Выявлено увеличение эффективности извлечения ионов d-металлов модифицированными пектиновыми сорбентами по сравнению с исходным полисахаридом. Получены изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами и проанализированы на соответствие известным теоретическим моделям. Получены интегральные кинетические кривые, рассчитаны значения экспериментальной сорбционной емкости биосорбентов. Обнаружено, что процесс сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  на изучаемых биосорбентах протекает в диффузионном режиме. Установлено преобладание внешнедиффузионного характера лимитирующей стадии процесса извлечения ионов переходных металлов модифицированными пектинами. Рассчитаны константы скорости сорбционных процессов. Определены значения кажущейся энергии активации сорбционного процесса. Рассчитаны термодинамические параметры процесса извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  пектиновыми сорбентами. Установлено, что сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными полисахаридными материалами представляет собой экзотермический процесс, который можно рассматривать как физическую адсорбцию ионов металлов за счет сольватации и комплексообразования с участием сорбционных центров сорбента и молекул растворителя (воды). Полученные новые высокоактивные биосорбенты могут быть рекомендованы в качестве энтеросорбентов для детоксикации организма человека.

*Ключевые слова:* сорбция, ионы d-металлов, пектин, модификация, кинетические кривые, термодинамические параметры.

---

**Для цитирования:** Мударисова Р.Х., Куковинец О.С., Сагитова А.Ф. Изучение механизма сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  на модифицированном природном полимере – пектине // Химия растительного сырья. 2024. №1. С. 111–123. DOI: 10.14258/jcprm.20240112308.

---

### **Введение**

В настоящее время одной из актуальных задач биохимии и биотехнологии является разработка новых сорбционных материалов на основе возобновляемого природного сырья, способных к эффективному извлечению ионов тяжелых d-металлов. Являясь важными микроэлементами, в небольших количествах они (например, 14.8 мкмоль ионов меди; 0.71 мкмоль ионов кобальта; 2.18 мкмоль ионов марганца на 70 кг веса человека) необходимы живому организму, но превышение физиологических норм приводит к отравлению [1]. Так, избыток ионов меди депонируется преимущественно в печени, что приводит к рвоте и раздражению стенок пищеварительного тракта. Избыток ионов кобальта подавляет активность SH-групп в ферментах и вызывает увеличение числа эритроцитов. В связи с этим необходимым является расширение ассортимента сорбционных материалов, которые обладали бы способностью эффективно извлекать ионы тяжелых металлов и могли быть использованы в качестве энтеросорбентов для детоксикации организма человека.

---

\* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20240112308s.

\*\* Автор, с которым следует вести переписку.

Перспективно в этом плане использование растительного полисахарида – пектина (ПК), который является экологически чистым, нетоксичным, биологически инертным сорбентом и может быть получен из недорогого и доступного природного сырья. Пектины, содержащие в своей структуре карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, являются селективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов [2–11]. В свою очередь, качественные показатели сорбентов на основе пектинов могут быть повышены различными методами (биохимическая, физическая, химическая активация), что позволяет создавать новые материалы с заданными свойствами [12–16]. Из биохимических методов модифицирования наиболее распространен метод ферментативной модификации. Так, в работе [17] разработан сорбент на основе цитрусового ПК путем щелочного и ферментативного расщепления полисахарида до более короткой основной цепи и в сторону уменьшения боковой цепи. Такие пектины с более короткими цепочками легко растворяются в воде и легче усваиваются организмом по сравнению с ПК с длинной цепью. В частности, авторами [18] продемонстрирована способность ПК с более короткими цепями связывать тяжелые металлы и выводить их без вреда для организма. К наиболее распространенным физическим способам модифицирования биополимерных материалов относятся механохимическое воздействие (размол, экструзия), замораживание, нагревание, ультразвуковая обработка, микроволновое излучение,  $\gamma$ -облучение. Например, авторами [19] получен высокоэффективный сорбент на основе ПК с использованием  $\gamma$ -облучения, который обладает высокой селективностью по отношению к ионам серебра.

Наиболее часто применяется химическое модифицирование пектиновых материалов, что обусловлено доступностью, относительно низкой стоимостью химических реагентов и селективностью как самого процесса, так и возможностью создания сорбционных материалов, селективных по отношению ко многим ионам металлов. Существуют, главным образом, два основных подхода, позволяющих превращать ПК в биосорбент, способный эффективно извлекать ионы металлов из водных растворов: первый подход основан на методах, предполагающих прямое модифицирование макромолекулы ПК. Второй – связан с прививкой определенных мономеров, как правило, содержащих аминогруппы, к макромолекуле ПК. Химическую модификацию проводят при помощи как неорганических, так и органических модификаторов. Например, получен магнитный нанокомпозит ПК с оксидом железа, который обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с нативным ПК [20] или с помощью сшивки ПК с адипиновой кислотой [13] улучшена сорбционная способность ПК по отношению к ионам тяжелых металлов.

Одним из эффективных способов является комплексообразование ПК путем введения в полимерную матрицу биологически активных органических агентов, имеющих сорбционно-активные функциональные группы. При этом наблюдается изменение гидрофильности, заряда макромолекулы полимера, комплексообразующей способности, морфологических и структурных характеристик пектина, что может отражаться на его сорбционных свойствах [10, 16]. В то же время для практического использования любых биосорбентов в аналитических или технологических целях необходимым условием является наличие информации о механизме процесса сорбции. Подобная информация может быть получена при изучении кинетических и термодинамических параметров процесса сорбции, однако до настоящего времени подобных исследований в отношении сорбентов на основе модифицированных пектинов практически не проводились.

В связи с этим целью работы является изучение кинетических и термодинамических характеристик процесса сорбции ионов d-металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) на модифицированных биологически активными органическими кислотами (салициловой, 5-аминосалициловой, антралиловой, никотиновой) образцах яблочного пектина.

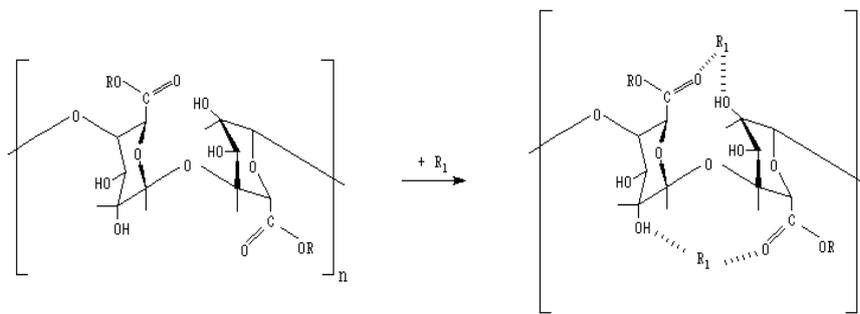
### *Экспериментальная часть*

В работе использовали яблочный пектин товарной марки UnipectineXPP 240 (производитель FuYuan pectin industry Co Ltd) с молекулярной массой 26000 Da и степенью этерификации 66.0%. В качестве модифицирующих агентов (МА) применяли никотиновую (НК), антралиловую (АК), 5-аминосалициловую (5АСК) и салициловую (СК) кислоты ч.д.а. В качестве источников катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  использовали  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ч.д.а. (производитель АО «База № 1 Химиреактивов»).

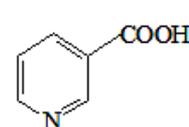
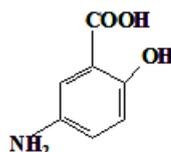
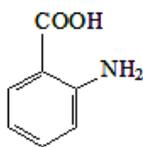
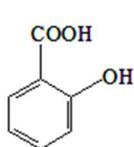
Методика получения модифицированных пектинов (МП): растворяли 1.0 г ПК (5.68 осново-ммоль) в 20 мл дистиллированной воды и 5.68 ммоль модифицирующего агента в 20 мл дистиллированной воды и доводили pH до  $7.0 \pm 0.1$  раствором 0.1 М NaOH. К раствору ПК при постоянном перемешивании прикапывали раствор МА при температуре 25 °С и выдерживали в течение 4–5 ч. После окончания реакции продукт

осаждали ацетоном, переосаждали этиловым спиртом, осадок отделяли и трижды промывали этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Использованные для определения физико-химических свойств пектиновых сорбентов приборы, материалы и реагенты описаны в работе [21]. Структура модифицированных пектинов была ранее изучена в работе [22].

Согласно полученным спектральным данным, предполагаемую структуру МП [22] можно представить в следующем виде:



где  $R = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $R_1 =$



Салициловая кислота    Антралиловая кислота    5-аминосалициловая кислота    Никотиновая кислота

Изучение процесса сорбции модифицированными пектинами ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  осуществляли в статических условиях при перемешивании и термостатировании при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и при оптимальном значении pH  $\sim 4\text{--}7$  для каждой сорбционной системы. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок ( $V=20$  мл) помещали навески сорбента по 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора сульфата меди (II), хлорида кобальта (II), или хлорида марганца (II) с начальной концентрацией  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л, доводили до 20 мл дистиллированной водой и выдерживали от 15 до 240 мин. Начальная концентрация ( $C_0$ ) ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  составляла  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Через каждые 15 мин раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ( $C_t$ ) ионов  $\text{Cu}^{2+}$  методом йодометрического титрования [23], ионов  $\text{Co}^{2+}$  – титрованием броматом калия в присутствии индигокармина [24], ионов  $\text{Mn}^{2+}$  – спектрофотометрическим методом по реакции с формальдоксимом при  $\lambda = 447$  нм [23].

Сорбционную емкость ( $A_t$ ) сорбентов в момент времени  $t$  рассчитывали по формуле:  $A_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m$  (табл. 1 электронного приложения). В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию сорбатов в растворе ( $C_p$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость ( $A_p$ ):

$$A_p = (C_0 - C_p) \cdot V/m \quad (1)$$

Степень извлечения ( $R$ ) ионов металлов (II) определяли по формуле:

$$R = (C_0 - C_p) \cdot 100\% / C_0 \quad (2)$$

Термодинамические параметры сорбции рассчитывали по уравнениям [25]:

$$K_D = \frac{A_{\text{равн}}}{C_{\text{равн}}} \quad (3)$$

$$\ln K_D = \frac{DS^\circ}{R} - \frac{DH^\circ}{R \cdot T} \quad (4)$$

$$DG^\circ = DH^\circ - T \cdot DS^\circ \quad (5)$$

где  $\Delta H^\circ$  – тепловой эффект реакции (кДж/моль);  $\Delta S^\circ$  – энтропия реакции (Дж/моль·К);  $\Delta G^\circ$  – изменение свободной энергии (кДж/моль);  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/моль·К);  $T$  – температура (К);  $K_D$  – константа распределения ионов металлов (II) на поверхности сорбента (л/ммоль).

Уравнение (4) показывает, что в графической форме температурная зависимость  $\ln K_D = f(1/T)$  представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой позволяет найти  $\Delta H^\circ/R$ , а отсечение на графике дает  $\Delta S^\circ/R$ . Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  вычисляли по уравнению (5).

### Обсуждение результатов

Исследование кинетики сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  из водных растворов их солей пектином и его модифицированными образцами показало, что время достижения равновесия в системе МП – водный раствор соли металла (II) сокращается по сравнению с немодифицированным пектином в 6–1.3 раза, а степень извлечения ионов металлов (II) увеличивается до 12.5% в зависимости от природы МА и иона металла (II) (рис. 1).

Видно, что в начальный период сорбции количество сорбирующегося на поверхности МП катиона металла (II) увеличивается быстро, а затем, по мере приближения к равновесию, сорбционный процесс замедляется. Увеличение сорбционной емкости в начале процесса сорбции может указывать как на быстрый массоперенос катионов металлов (II) из раствора к активным центрам сорбентов [26], так и на быстрое химическое связывание катионов металлов (II) с активными центрами пектиновых сорбентов на их поверхности [27]. Различие в сорбционной способности МП по отношению к катионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  можно объяснить появлением новых функциональных групп, ответственных за взаимодействие с катионами металлов (II), а также изменением структурно-адсорбционных характеристик МП, таких как пористость, площадь удельной поверхности, размер частиц, что приводит к повышению доступности активных центров сорбентов (электронное приложение).

Исследование сорбционного равновесия и механизма сорбционного процесса предполагает описание концентрации сорбируемого вещества в твердой фазе в зависимости от его равновесной концентрации в жидкой фазе. Вычисление определенных констант для описания экспериментальных изотерм сорбции и расчет величин равновесной сорбционной емкости с использованием полученных констант являются основными практическими задачами. Анализ изотерм позволяет также определять оптимальные условия процесса сорбции. Выбор модели для описания экспериментальных изотерм сорбции определяется высокими значениями коэффициентов корреляции. Для определения предельной сорбционной емкости сорбентов получены изотермы сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  из водных растворов их солей (рис. 2).

Обнаружено, что по форме изотермы сорбции ионов металлов (II) модифицированными пектинами соответствуют изотермам Ленгмюра. Это свидетельствует в пользу того, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные центры обладают равной энергией сорбции. Сорбция, в таком случае, является локализованной и происходит за счет химических сил, которые обеспечивают когезионную прочность между сорбатом и сорбентом. Экспериментальные изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  из водных растворов их солей обработаны в рамках двух уравнений адсорбции: Ленгмюра и Фрейндлиха, наиболее часто используемых исследователями при описании полученных изотерм сорбции ионов различных металлов пектинсодержащими материалами [28].

Уравнение Ленгмюра обычно используется для описания равновесной изотермы сорбции, которая справедлива для однослойной сорбции с ограниченным количеством идентичных участков и представляется в виде формулы:

$$A = \frac{A_\infty \times K_D \times C}{1 + K_D \times C}, \quad (6)$$

где  $A_\infty$  – предельная сорбционная емкость сорбента (ммоль/г);  $C$  – конечная равновесная концентрация  $\text{M}^{2+}$  (ммоль/л);  $A$  – сорбционная емкость сорбента при конечной равновесной концентрации (ммоль/г);  $K_D$  – константа распределения, связанная с аффинностью участков связывания (л/ммоль) и рассматривается как химическое сродство между сорбентом и сорбатом.

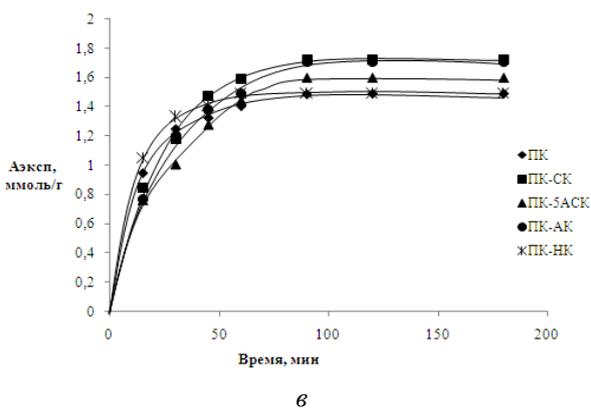
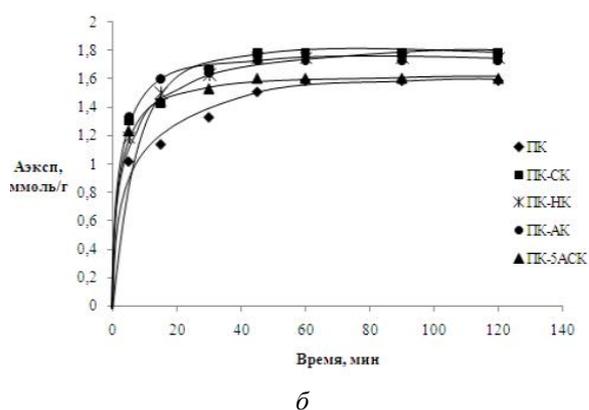
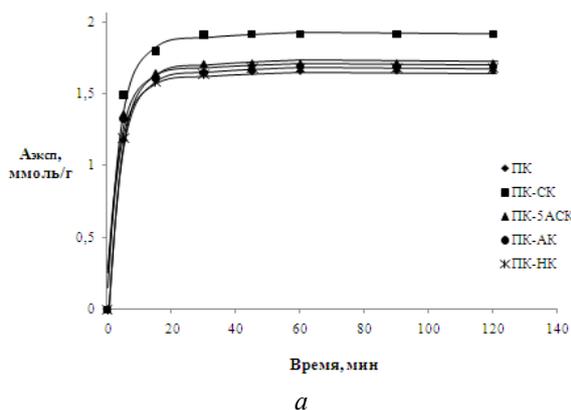


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  (а),  $\text{Co}^{2+}$  (б),  $\text{Mn}^{2+}$  (в) из водных растворов пектиновыми сорбентами

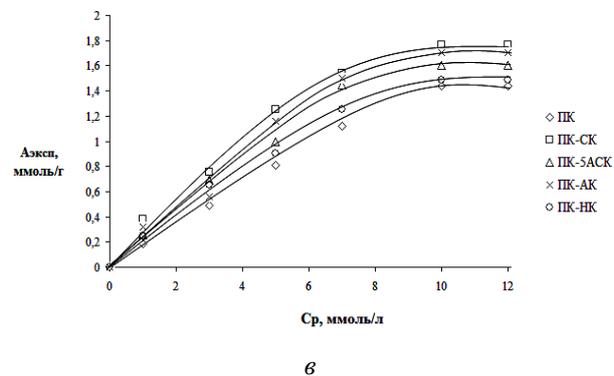
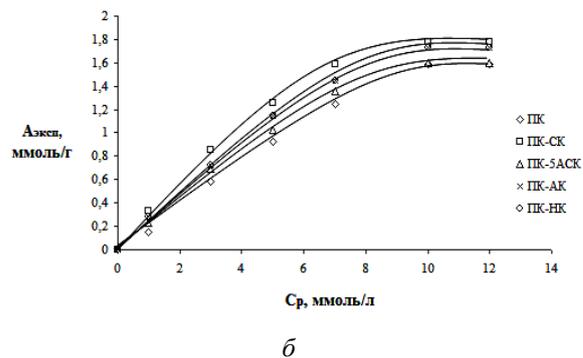
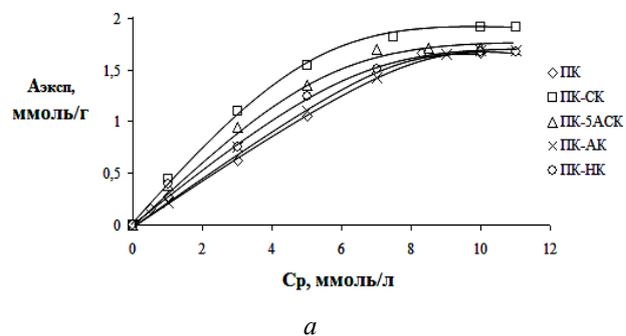


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а),  $\text{Co}^{2+}$  (б),  $\text{Mn}^{2+}$  (в) модифицированными пектинами из водных растворов их солей

Также используется следующий линеаризованный график уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C}{A} = \frac{C}{A\varphi} + \frac{1}{A\varphi \times K_D} \quad (7)$$

Сродство между ионами металлов (II) и сорбентами оценено с использованием параметра уравнения Ленгмюра  $K_D$  по величине безразмерного коэффициента разделения  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_D \times C_0} \quad (8)$$

Сорбционный процесс в зависимости от коэффициента  $R_L$  (табл. 1) может быть оценен следующим образом: при  $R_L > 1$  условия для процесса сорбции неблагоприятны, при  $R_L = 1$  наблюдается линейная зависимость, при  $0 < R_L < 1$  условия для сорбции благоприятны и при  $R_L = 0$  можно предположить, что процесс сорбции будет протекать необратимо. Из табличных значений  $R_L$  видно, что условия проведения сорбционного процесса для всех биосорбентов по отношению к исследуемым катионам металлов благоприятны.

Константа распределения  $K_D$  в уравнении Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия сорбата с сорбентом, то есть химическое сродство  $\Delta G^\circ$ . Из полученных результатов видно, что наибольшим сродством к катионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  обладает сорбент ПК-СК, что закономерно для данной системы, обладающей не только самой большой удельной площадью поверхности, самым маленьким размером частиц, но и самой меньшей  $pK_a$  (электронное приложение).

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха обычно используется для описания сорбции молекул на гетерогенной поверхности:

$$\log A = \log K + \frac{1}{n} \log C, \quad (9)$$

где  $K$  и  $n$  – константы Фрейндлиха, указывающие на сорбционную способность (ммоль/г) и интенсивность, соответственно.  $K$  и  $n$  можно определить с помощью линейного графика  $\log A$  от  $\log C$ .

Для поиска подчиненности изучаемого процесса сорбции находили эмпирические константы уравнения (9) и проводили сравнительный анализ с величинами экспериментальной адсорбции (табл. 2).

В уравнении Фрейндлиха количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента служит параметр  $K$ , который отражает относительную сорбционную способность сорбента. Его значения подтверждают, что модификация ПК органическими кислотами приводит к увеличению сродства ионов исследуемых металлов к поверхности МП, и что наибольшим сродством к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  обладает система ПК-СК. В то же время в ряду металлов сродство ионов  $\text{Cu}^{2+}$  к МП выше, чем к ионам  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$ .

Константа  $n$  характеризует интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров. Если  $n < 1$ , энергия связей возрастает, при  $n > 1$  энергия связи сорбент-сорбат уменьшается по мере заполнения поверхности, в случае  $n = 1$  все сорбционные центры эквивалентны. Из значений константы  $n$  можно сделать вывод о том, что модификация приводит к уменьшению энергии связи между МП и катионом металла.

Таблица 1. Параметры обработки изотерм сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами по уравнению Ленгмюра

Сорбент	$1/(A \infty K_D)$	$A \infty$ , ммоль/г	$K_D$ , л/ммоль	$R_L$	$R^2$
$\text{Cu}^{2+}$					
ПК	0.87	1.66	0.69	0.993	0.999
ПК-СК	0.70	1.91	0.75	0.992	0.998
ПК-АК	0.89	1.69	0.66	0.993	0.998
ПК-5АСК	0.86	1.71	0.68	0.993	0.999
ПК-НК	1.01	1.67	0.59	0.994	0.997
$\text{Co}^{2+}$					
ПК	1.19	1.59	0.53	0.995	0.998
ПК-СК	0.84	1.78	0.67	0.993	0.996
ПК-АК	0.86	1.73	0.66	0.993	0.996
ПК-5АСК	1.00	1.60	0.63	0.994	0.996
ПК-НК	0.95	1.74	0.61	0.994	0.990
$\text{Mn}^{2+}$					
ПК	1.40	1.49	0.48	0.995	0.994
ПК-СК	1.31	1.72	0.45	0.996	0.995
ПК-АК	1.44	1.70	0.41	0.996	0.997
ПК-5АСК	1.53	1.60	0.41	0.996	0.992
ПК-НК	1.26	1.49	0.53	0.995	0.993

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами по уравнению Фрейндлиха

Сорбент	K, ммоль/г	1/n	n	R <sup>2</sup>
$\text{Cu}^{2+}$				
ПК	0.74	0.69	1.45	0.997
ПК-СК	0.88	0.55	1.81	0.953
ПК-АК	0.73	0.67	1.50	0.988
ПК-5АСК	0.75	0.65	1.54	0.989
ПК-НК	0.69	0.70	1.42	0.985
$\text{Co}^{2+}$				
ПК	0.62	0.84	1.18	0.979
ПК-СК	0.78	0.61	1.64	0.978
ПК-АК	0.76	0.65	1.55	0.974
ПК-5АСК	0.68	0.77	1.31	0.985
ПК-НК	0.73	0.65	1.54	0.957
$\text{Mn}^{2+}$				
ПК	0.55	0.98	1.02	0.969
ПК-СК	0.64	0.73	1.38	0.923
ПК-АК	0.62	0.76	1.31	0.893
ПК-5АСК	0.55	0.92	1.09	0.942
ПК-НК	0.58	0.90	1.11	0.984

Таким образом, теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра дает хорошую сходимость с нашими экспериментальными результатами для сорбции на модифицированных пектинах, о чем говорят высокие коэффициенты корреляции, полученные при линеаризации экспериментальных изотерм по модели Ленгмюра по сравнению с моделью Фрейндлиха.

В процессе обмена, происходящего между функциональными группами МП с катионами d-металлов ( $\text{M}^{2+}$ ), можно выделить три последовательных стадии массопереноса катионов  $\text{M}^{2+}$ , на поверхность МП. Первая стадия характеризует диффузию катионов  $\text{M}^{2+}$  из объема водного раствора через внешний диффузионный слой (неподвижную водяную пленку, образующуюся при контакте сорбентов с водным раствором) к поверхности частиц МП (внешнедиффузионный массоперенос). Вторая стадия относится к диффузии катионов  $\text{M}^{2+}$  в частицах МП к активным центрам (внутридиффузионный массоперенос). Вытесняющий катион перемещается сквозь слой уже адсорбированных поверхностью сорбента катионов вглубь частиц МП через систему пор и капилляров. Третья стадия – собственно ионообменный процесс.

Для определения лимитирующей стадии сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  исследуемыми сорбентами, полученные кинетические кривые сорбции представляли в координатах уравнения Бойда-Адамсона, которое возможно применять для случая внешней и внутренней диффузии [29]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \times n^2 \times \rho^2 \times t}{r^2} \frac{\pi^2}{\pi^2}\right) = \frac{A_t}{A_\infty} \quad (10)$$

где  $F$  – степень завершенности процесса сорбции;  $A_t$  – количество сорбированного катиона металла в момент времени  $t$  (ммоль/г);  $A_\infty$  – количество сорбированного катиона металла в состоянии равновесия (ммоль/г);  $t$  – время, мин;  $D$  – эффективный коэффициент диффузии вещества внутри зерна сорбента ( $\text{см}^2/\text{мин}$ );  $n$  – число слагаемых – целые числа 1, 2, 3 и т.д.;  $r$  – средний радиус зерна сорбента (см);  $D \cdot \rho^2 / r^2$  – кинетический коэффициент.

Преобладание внешнедиффузионного механизма адсорбции характеризуется прямолинейной зависимостью в координатах « $-\ln(1-F)=f(t)$ ». На примере сорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами на рисунке 3 приведена зависимость  $-\ln(1-F) = f(t)$ . Линейность зависимости в исследуемом диапазоне концентраций характеризуется достаточно высокими коэффициентами корреляции, что позволяет сделать предположение о преобладании внешнедиффузионного механизма сорбционного процесса. Для оценки вклада внутренней диффузии проведена обработка кинетических кривых в координатах « $F=f(t^{1/2})$ ». Результаты показывают (рис. 4), что по мере увеличения продолжительности контактирования МП с катионами  $\text{Mn}^{2+}$ , количество сорбированных катионов возрастает пропорционально величине  $t^{1/2}$  вплоть до достижения равновесия. Полученные зависимости являются мультилинейными и не выходят из начала координат, что свидетельствует о многостадийном взаимодействии сорбата с сорбентом. Анаморфозы кинетических кривых

сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  модифицированными пектинами в координатах уравнений, описывающих внешне- и внутридиффузионные процессы являются анаморфозам кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Значения коэффициентов диффузии ( $D$ ) при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  нативным пектином находятся в диапазоне значений от  $(1.6-3.6) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{мин}$ , тогда как модифицированными пектинами –  $(2.0-8.1) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{мин}$ .

Для оценки кинетического вклада в сорбционный процесс, экспериментальные данные были обработаны с использованием двух кинетических моделей – псевдопервого и псевдовторого порядков, наиболее часто используемых в литературе при анализе кинетических данных. На примере сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  нативным и модифицированными пектинами в Приложении приведена обработка кинетических кривых в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно. Анаморфозы кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами в координатах уравнений, описывающих реакции псевдо-первого и псевдо-второго порядков являются анаморфозам кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Модель кинетики псевдопервого порядка недостаточно хорошо описывает кинетику сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  пектинсодержащими материалами, о чем свидетельствуют сравнительно невысокие коэффициенты корреляции, полученные при обработке кинетических кривых. В результате обработки кинетических кривых сорбции в координатах, описывающих уравнение псевдовторого порядка получены высокие коэффициенты корреляции для всех пектинсодержащих образцов (табл. 3).

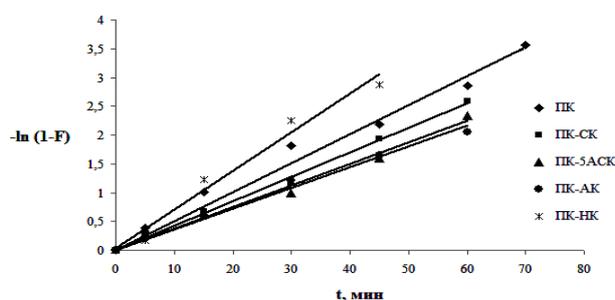


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  пектиновыми сорбентами в координатах уравнений, описывающих внешнедиффузионные процессы

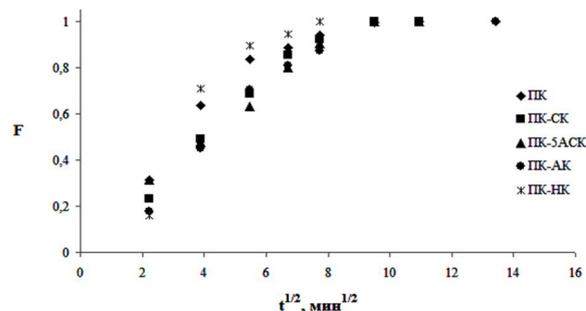


Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  пектиновыми сорбентами в координатах уравнений, описывающих внутридиффузионные процессы

Таблица 3. Параметры обработки кинетических моделей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами

Сорбент	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдовторого порядка	
	$k_1 \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$	$R^2$	$k_2, \text{ г/ммоль} \cdot \text{ мин}$	$R^2$
$\text{Cu}^{2+}$				
ПК	1.59	0.740	0.58	1.000
ПК-СК	2.54	0.877	0.69	0.999
ПК-5АСК	2.06	0.875	0.72	0.999
ПК-АК	1.93	0.858	0.63	1.000
ПК-НК	1.58	0.920	1.09	0.999
$\text{Co}^{2+}$				
ПК	0.67	0.929	3.41	0.998
ПК-СК	1.84	0.900	1.58	1.000
ПК-5АСК	1.83	0.727	0.93	0.999
ПК-АК	1.95	0.905	0.99	1.000
ПК-НК	1.57	0.725	1.71	0.999
$\text{Mn}^{2+}$				
ПК	0.25	0.925	6.99	0.999
ПК-СК	0.34	0.726	9.67	0.995
ПК-5АСК	0.08	0.858	11.16	0.994
ПК-АК	0.22	0.890	12.43	0.996
ПК-НК	0.54	0.501	4.32	0.998

Псевдвторой порядок кинетической кривой соответствует сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  на разных по своей природе центрах нативного и модифицированных пектинов, что выражается в неодинаковых скоростях сорбционного процесса. Значения констант скорости псевдвторого порядка при извлечении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами выше, чем при извлечении этими же сорбентами ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Это согласуется с относительно меньшим временем установления равновесия в системах МП- $\text{Cu}^{2+}$  и МП- $\text{Co}^{2+}$ .

В результате изучения и обработки кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  на МП были выбраны оптимальные величины времени контакта раствора с сорбентом для статических экспериментов. Также установлено, что механизм процесса довольно сложен. Низкая концентрация раствора соли металла (II) ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) приводит к тому, что диффузия в пленке раствора вносит свой вклад в общую скорость процесса. Смешаннодиффузионный механизм свидетельствует о вкладе диффузии в зерне сорбента. Причиной замедленности этой стадии может быть различная доступность функциональных групп, находящихся на поверхности и в объеме сорбента. Применение уравнений химической кинетики показало, что определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами МП (электронное приложение). Разделить вклад диффузии и химической стадии на основании применения формальных кинетических уравнений не представляется возможным. Вероятнее всего, наблюдается суммарный эффект действия этих двух стадий.

Также известно, что значения энергии активации ( $E_a$ ) при диффузионном механизме сорбции не должны превышать 50 кДж/моль [30]. Значения  $E_a$  для процессов, лимитирующей стадией которых является химическая реакция, как правило, еще выше. Кажущуюся энергию активации сорбционного процесса определяли по уравнению:

$$\Delta E_a = \Delta H^\circ + R \cdot T \quad (11)$$

В таблице 4 приведены значения кажущейся  $\Delta E_a$  процесса сорбции ионов переходных металлов на модифицированных пектинах, из которых видно, что энергия активации находится в пределах значений, характерных для диффузионного процесса.

Обнаружено, что с увеличением температуры от 273 до 333 К степень извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  модифицированными пектинами заметно снижается. Термодинамические параметры  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  сорбционного процесса представлены в электронном приложении. Значения  $\Delta H^\circ$  имеют отрицательные величины, что свидетельствует об экзотермичности процесса сорбции, который можно рассматривать как обратимую хемосорбцию с участием сорбционных центров и молекул растворителя в реакциях сольватации и комплексообразования [31]. Отрицательное значение  $\Delta G^\circ$  свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов  $\text{M}^{2+}$  из водного раствора в фазу сорбента. Энтропия, в свою очередь, принимает как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от природы компонентов сорбционной системы. Так, в случае сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  нативным пектином, ПК-5АСК, ПК-АК и ПК-НК, значения  $\Delta S^\circ$  положительны, что, вероятно, связано с изменением структуры биополимерного материала, приводящего к росту беспорядка системы, тогда как отрицательные величины энтропии в процессах сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  пектиновыми сорбентами могут указывать на увеличение упорядоченности при взаимодействии иона металла с поверхностью сорбента [32, 33].

Нам также представлялось интересным сопоставить представленные в нашей работе результаты по такому важному критерию как величина предельной сорбции модифицированных пектиновых сорбентов с результатами, полученными другими авторами, работающими в данной области исследований. В основном в литературе представлены работы по изучению сорбции ионов свинца, либо ионов радиоактивных металлов. Однако мы можем проанализировать некоторые работы, в которых изучали сорбцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  пектиновыми материалами. Например, для пектина, модифицированного адипиновой кислотой сорбционная емкость по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  составляла 68.5 мг/г при времени достижения равновесия 120 мин [14]. Или в работе [13] после кислотно-аммиачной модификации пектина сорбционная емкость по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  достигала порядка 97–102 мг/г. Сравнение полученных нами результатов (сорбционная емкость, например, системы ПК-СК по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  достигает 121.3 мг/г) с литературными данными позволяют однозначно говорить о перспективности представленного нами способа модификации пектиновых полисахаридов для последующего использования в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов.

Таблица 4. Значения кажущейся энергии активации сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  пектиновыми сорбентами

Полисахаридная матрица	$-\Delta E_a$ процесса сорбции ионов $\text{Cu}^{2+}$ , кДж/моль	$-\Delta E_a$ процесса сорбции ионов $\text{Co}^{2+}$ , кДж/моль	$-\Delta E_a$ процесса сорбции ионов $\text{Mn}^{2+}$ , кДж/моль
ПК	3.7±0.1	32.4±0.5	21.8±0.5
ПК-СК	24.7±0.4	29.0±0.3	46.2±0.4
ПК-АК	2.2±0.1	18.6±0.3	43.1±0.5
ПК-5АСК	7.9±0.2	20.2±0.4	35.0±0.3
ПК-НК	9.2±0.2	34.4±0.5	20.9±0.4

### Выводы

1. Обнаружено, что пектины, модифицированные биологически активными органическими кислотами, обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  по сравнению с нативным пектином, а благодаря более пористой структуре и высокой площади удельной поверхности МП обеспечивается быстрый массоперенос ионов d-металлов к поверхности сорбента.

2. Установлено, что сорбционная емкость модифицированных пектинов изменяется в рядах: ПК-СК>ПК-5АСК>ПК-АК>ПК-НК>ПК при извлечении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ; ПК-СК>ПК-НК>ПК-АК>ПК-5АСК>ПК при извлечении ионов  $\text{Co}^{2+}$ ; ПК-СК>ПК-АК>ПК-5АСК>ПК-НК>ПК при извлечении ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , которая варьирует при извлечении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от 106.0 до 121.3 мг/г, при извлечении ионов  $\text{Co}^{2+}$  – от 94.3 до 104.9 мг/г, при извлечении ионов  $\text{Mn}^{2+}$  – от 81.9 до 94.6 мг/г.

3. Обработка изотерм сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  из водных растворов пектиновыми сорбентами в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха показывает, что зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в большей степени подчиняется уравнению Ленгмюра ( $R^2 \sim 0.99$ ).

4. Обнаружено, что полученные значения энергии активации находятся в пределах, характерных для диффузионного процесса. Оценка вклада диффузионной и кинетической составляющей в сорбционный процесс показала, что в изучаемом диапазоне значений концентраций и температуры лимитирующей стадией сорбции является как диффузионный процесс, так и химическое взаимодействие.

5. Согласно рассчитанным термодинамическим параметрам процесса сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  пектиновыми сорбентами установлено, что сорбция ионов  $\text{M}^{2+}$  полисахаридными материалами представляет собой экзотермический процесс, который можно рассматривать как физическую адсорбцию.

### Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprm.20240112308s>) приведен дополнительный материал экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

### Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Уфимского института химии УФИЦ РАН и выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий на 2022–2024 гг. (госзадание «Развитие фундаментальных основ управления структурой полимеров и кинетикой процесса в каталитической полимеризации, направленной модификации синтетических и биогенных полимеров и получение полимерных систем для биомедицинских приложений» № 1021062311391-0-1.4.4) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

### Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник, предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

### Список литературы

1. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш. Фармакохимические основы применения пектинов и альгинатов. Пятигорск, 2016. 260 с.
2. Zhang W., Song J., He Q., Wang H., Lyu W., Feng H., Chen L. Novel pectin based composite hydrogel derived from grapefruit peel for enhanced Cu (II) removal // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 384. 121445. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121445.

3. Liang R., Li P., He X., Kuang M., Chen J., Liu C. Effects of citrus pectin with different degree of sterification on adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and its mechanism // *Science Technology of Food Industry*. 2018. Vol. 39, no. 6. Pp. 13–18.
4. Karmakar M., Mondal H., Mahapatra M., Chattopadhyay P.K., Chatterjee S., Singha N.R. Pectin-grafted terpolymer superadsorbent via N-H activated strategic protrusion of monomer for removals of Cd (II), Hg (II), and Pb (II) // *Carbohydrate Polymers*. 2019. Vol. 206. Pp. 778–791. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.032.
5. Kaushal S., Kaur N., Kaur M., Singh P.P. Dual-Responsive Pectin/Graphene Oxide (Pc/GO) nano-composite as an efficient adsorbent for Cr (III) ions and photocatalyst for degradation of organic dyes in waste water // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020. Vol. 403. 112841. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112841.
6. Kodoth A.K., Badalamoole V. Silver nanoparticle-embedded pectin-based hydrogel for adsorptive removal of dyes and metal ions // *Polymer Bulletin*. 2020. Vol. 77, no. 2. Pp. 541–564. DOI: 10.1007/s00289-019-02757-4.
7. Martins J.G., Facchi D.P., Berton S.B.R., Nunes C.S., Matsushita M., Bonafe E.G., Martins A.F. Removal of Cu(II) from aqueous solutions imparted by a pectin-based film: Cytocompatibility, antimicrobial, kinetic, and equilibrium studies // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 152. Pp. 77–89. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.220.
8. Shao Z., Lu J., Ding J., Fan F., Sun X., Li P., Hu Q. Novel green chitosan-pectin gel beads for the removal of Cu(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solution // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 176. Pp. 217–225. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.037.
9. Wang X.D., Li Y., Dai T.T., He X.M., Chen M.S., Liu C.M., Liang R.H., Chen J. Preparation of pectin/poly(m-phenylenediamine) microsphere and its application for  $\text{Pb}^{2+}$  removal // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 260. 117811. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117811.
10. Liang R., Li Ya, Li H., Wang X., Hu X., Liu C., Chen M., Chen J.  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption by ethylenediamine-modified pectins and their adsorption mechanisms // *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 234. 115911. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115911.
11. Zhu W., Yang J., Hu D., Wang Z. Removing  $\text{Pb}^{2+}$  with a pectin-rich fiber from sisal waste // *Food & Function*. 2021. Vol. 12, no. 6. Pp. 2418–2427. DOI: 10.1039/d0fo02829k.
12. Li J., Yang Z., Ding T., Song Y.-J. The role of surface functional groups of pectin and pectin-based materials on the adsorption of heavy metal ions and dyes // *Carbohydrate Polymers*. 2022. Vol. 276. 118789. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118789.
13. Kupchik L.A., Kartel' N.T., Bogdanov E.S., Bogdanova O.V., Kupchik M.P. Chemical modification of pectin to improve its sorption properties // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006. Vol. 79, no. 3. Pp. 457–460. DOI: 10.1134/S1070427206030256.
14. Li F.T., Yang H., Zhao Y., Xu R. Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr (VI) ion removal from aqueous solution // *Chinese Chemical Letters*. 2007. Vol. 18. Pp. 325–328. DOI: 10.1016/j.ccl.2007.01.034.
15. Arachchige M.P., Mu T., Ma M. Effect of high hydrostatic pressure-assisted pectinase modification on the  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption capacity of pectin isolated from sweet potato residue // *Chemosphere*. 2021. Vol. 262. 128102. DOI: 10.1016/j.chemosphere.
16. Praveen S., Kshipra S., Pankaj T., Manoj C., Kalpana C. Spherically shaped pectin-g-poly(amidoxime)-Fe complex: A promising innovative pathway to tailor a new material in high amidoxime functionalization for fluoride adsorption // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 140. Pp. 78–90.
17. Eliaz I., Weil E., Wilk B. Integrative medicine and the role of modified citrus pectin/alginate in heavy metal chelation and detoxification—five case reports // *Forsch Komplementmed*. 2007. Vol. 14. Pp. 358–364. DOI: 10.1159/000109829.
18. Eliaz I., Hotchkiss A.T., Fishman M.L., Rode D. The effect of modified citrus pectin on urinary excretion of toxic elements // *Phytotherapy Research*. 2006. Vol. 20. Pp. 859–864. DOI: 10.1002/ptr.1953.
19. Bhuyan M., Okabe H., Hidaka Y., Hara K. Pectin-((3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride-co-acrylic acid) hydrogel prepared by gamma radiation and selectively silver (Ag) metal adsorption // *Journal of Applied Polymer Science*. 2018. Vol. 135. P. 8. DOI: 10.1002/app.20171479.
20. Gong J.-L., Wang X.-Y., Zeng G.-M., Chen L. Copper (II) removal by pectin-iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 185–186. Pp. 100–107. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.050.
21. Мударисова Р.Х., Сагитова А.Ф., Куковинец О.С. Анализ сорбционной активности яблочного пектина, модифицированного органическими фармакофорами по отношению к катионам d-металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58, №5. С. 480–488. DOI: 10.31857/S0044185622050175.
22. Mudarisova R., Kukovinets O., Sagitova A., Novoselov I. Intermolecular interactions of apple pectin modified by pharmacophores with iodine and antimicrobial activity of iodine-containing pectin materials // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2020. Vol. 10, no. 4. Pp. 5724–5732. DOI: 10.33263/BRIAC104.724732.
23. Мугинова С.В. Методические указания к курсу аналитической химии. М., 2007. 81 с.
24. Гайдук О.В., Панталер Р.П. Быстрый титриметрический метод определения кобальта (III, IV) индигокармином // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14, №1. С. 25–28.
25. Hawari A., Rawajfih Z., Nsour N. Equilibrium and thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by olive oil mill solid residues // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 168. Pp. 1284–1289. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.014.
26. Ho Y.S., Ng J.C., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separation and Purification Methods*. 2000. Vol. 29, no. 2. Pp. 189–232.

27. Lazaridis N.K., Karapantsios D., Georgantas D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption // *Water Research*. 2003. Vol. 37. Pp. 3023–3033. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00121-0.
28. Кокотов Ю.А., Золотарев Г.Э., Елькин, П.П. Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы. Л., 1986. 280 с.
29. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics // *Journal of the American Chemical Society*. 1947. Vol. 69, no. 10. Pp. 2836–2848.
30. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена. М., 1962. 490 с.
31. Farooq U., Kozinski J.A. Biosorption of Heavy Metal Ions Using Wheat Based Biosorbents—A Review of the Recent Literature // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. Pp. 5043–5053.
32. Schiewer S. Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 157. Pp. 8–17. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.076.
33. Reddy N.S., Rao K.M., Vani T.J.S., Rao K.S.V.K., Lee Y.I. Pectin/poly(acrylamide-co-acrylamidoglycolic acid) pH sensitive semi-IPN hydrogels: selective removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>, modeling, and kinetic studies // *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57, no. 14. Pp. 1–12. DOI: 10.1080/19443994.2015.1008053.

Поступила в редакцию 19 декабря 2022 г.

После переработки 12 октября 2023 г.

Принята к публикации 16 октября 2023 г.

Mudarisova R.Kh.<sup>1\*</sup>, Kukovinets O.S.<sup>2</sup>, Sagitova A.F.<sup>2</sup> STUDY OF THE MECHANISM OF SORPTION OF Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, AND Mn<sup>2+</sup> IONS ON A MODIFIED NATURAL POLYMER – PECTIN

<sup>1</sup> Ufa Institute of Chemistry, Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Oktyabrya av., 71, Ufa, 450054, Russia, e-mail: mudarisova@anrb.ru

<sup>2</sup> Ufa University of Science and Technology, Mingazheva st., 100, Ufa, 450078, Russia

Sorption materials based on apple pectin modified with biologically active organic acids (salicylic, anthranilic, 5-aminosalicylic, nicotinic) capable of effectively extracting Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions of their salts have been obtained. The regularities of the sorption kinetics of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions by modified pectin samples were studied. An increase in the efficiency of extraction of d-metal ions by modified pectin sorbents compared to the original polysaccharide was revealed. Sorption isotherms of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ions by modified pectins have been obtained and analyzed for compliance with known theoretical models. Integral kinetic curves have been obtained, and the values of the experimental sorption capacity of biosorbents have been calculated. It was found that the process of sorption of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions on the studied biosorbents proceeds in the diffusion mode. The predominance of the external diffusion nature of the limiting stage of the process of extracting transition metal ions with modified pectins was established. The rate constants of sorption processes are calculated. The values of the apparent activation energy of the sorption process are determined. The thermodynamic parameters of the extraction of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions by pectin sorbents have been calculated. It has been established that the sorption of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> ions by modified polysaccharide materials is an exothermic process, which can be considered as physical adsorption of metal ions due to solvation and complex formation with the participation of sorbent sorption centers and solvent (water) molecules. The obtained new highly active biosorbents can be recommended as enterosorbents for detoxification of the human body.

**Keywords:** sorption, d-metal ions, pectin, modification, kinetic curves, thermodynamic parameters.

**For citing:** Mudarisova R.Kh., Kukovinets O.S., Sagitova A.F. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 1, pp. 111–123. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240112308.

## References

1. Kaysheva N.Sh., Kayshev A.Sh. *Farmakokhimicheskiye osnovy primeneniya pektinov i al'ginatov*. [Pharmacochemical basis for the use of pectins and alginates]. Pyatigorsk, 2016, 260 p. (in Russ.).
2. Zhang W., Song J., He Q., Wang H., Lyu W., Feng H., Chen L. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, vol. 384, 121445. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121445.
3. Liang R., Li P., He X., Kuang M., Chen J., Liu C. *Science Technology of Food Industry*, 2018, vol. 39, no. 6, pp. 13–18.
4. Karmakar M., Mondal H., Mahapatra M., Chattopadhyay P.K., Chatterjee S., Singha N.R. *Carbohydrate Polymers*, 2019, vol. 206, pp. 778–791. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.032.
5. Kaushal S., Kaur N., Kaur M., Singh P.P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, vol. 403, 112841. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112841.
6. Kodoth A.K., Badalamoole V. *Polymer Bulletin*, 2020, vol. 77, no. 2, pp. 541–564. DOI: 10.1007/s00289-019-02757-4.

\* Corresponding author.

7. Martins J.G., Facchi D.P., Berton S.B.R., Nunes C.S., Matsushita M., Bonafe E.G., Martins A.F. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 152, pp. 77–89. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.220.
8. Shao Z., Lu J., Ding J., Fan F., Sun X., Li P., Hu Q. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 176, pp. 217–225. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.037.
9. Wang X.D., Li Y., Dai T.T., He X.M., Chen M.S., Liu C.M., Liang R.H., Chen J. *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 260, 117811. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117811.
10. Liang R., Li Ya, Li H., Wang X., Hu X., Liu C., Chen M., Chen J. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 234, 115911. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115911.
11. Zhu W., Yang J., Hu D., Wang Z. *Food & Function*, 2021, vol. 12, no. 6, pp. 2418–2427. DOI: 10.1039/d0fo02829k.
12. Li J., Yang Z., Ding T., Song Y.-J. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 276, 118789. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118789.
13. Kupchik L.A., Kartel' N.T., Bogdanov E.S., Bogdanova O.V., Kupchik M.P. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, no. 3, pp. 457–460. DOI: 10.1134/S1070427206030256.
14. Li F.T., Yang H., Zhao Y., Xu R. *Chinese Chemical Letters*, 2007, vol. 18, pp. 325–328. DOI: 10.1016/j.ccllet.2007.01.034.
15. Arachchige M.P., Mu T., Ma M. *Chemosphere*, 2021, vol. 262, 128102. DOI: 10.1016/j.chemosphere.
16. Praveen S., Kshipra S., Pankaj T., Manoj C., Kalpana C. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 140, pp. 78–90.
17. Eliaz I., Weil E., Wilk B. *Forsch Komplementmed*, 2007, vol. 14, pp. 358–364. DOI: 10.1159/000109829.
18. Eliaz I., Hotchkiss A.T., Fishman M.L., Rode D. *Phytotherapy Research*, 2006, vol. 20, pp. 859–864. DOI: 10.1002/ptr.1953.
19. Bhuyan M., Okabe H., Hidaka Y., Hara K. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135, p. 8. DOI: 10.1002/app.20171479.
20. Gong J.-L., Wang X.-Y., Zeng G.-M., Chen L. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 185–186, pp. 100–107. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.050.
21. Mudarisova R.Kh., Sagitova A.F., Kukovinets O.S. *Fiziko-khimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2022, vol. 58, no. 5, pp. 480–488. DOI: 10.31857/S0044185622050175. (in Russ.).
22. Mudarisova R., Kukovinets O., Sagitova A., Novoselov I. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2020, vol. 10, no. 4, pp. 5724–5732. DOI: 10.33263/BRIAC104.724732.
23. Muginova S.V. *Metodicheskiye ukazaniya k kursu analiticheskoy khimii*. [Guidelines for the course of analytical chemistry]. Moscow, 2007, 81 p. (in Russ.).
24. Gayduk O.V., Pantaler R.P. *Analitika i kontrol'*, 2010, vol. 14, no. 1, pp. 25–28. (in Russ.).
25. Hawari A., Rawajfih Z., Nsour N. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 168, pp. 1284–1289. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.014.
26. Ho Y.S., Ng J.C., McKay G. *Separation and Purification Methods*, 2000, vol. 29, no. 2, pp. 189–232.
27. Lazaridis N.K., Karapantsios D., Georgantas D. *Water Research*, 2003, vol. 37, pp. 3023–3033. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00121-0.
28. Kokotov Yu.A., Zolotarev G.E., Yel'kin. P.P. *Teoreticheskiye osnovy ionnogo obmena: Slozhnyye ionoobmennyye sistemy*. [Theoretical foundations of ion exchange: Complex ion exchange systems]. Leningrad, 1986, 280 p. (in Russ.).
29. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, vol. 69, no. 10, pp. 2836–2848.
30. Gel'ferikh F. *Ionity: Osnovy ionnogo obmena*. [Ion exchangers: Fundamentals of ion exchange]. Moscow, 1962, 490 p. (in Russ.).
31. Farooq U., Kozinski J.A. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, pp. 5043–5053.
32. Schiewer S. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 157, pp. 8–17. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.076.
33. Reddy N.S., Rao K.M., Vani T.J.S., Rao K.S.V.K., Lee Y.I. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, no. 14, pp. 1–12. DOI: 10.1080/19443994.2015.1008053.

Received December 19, 2022

Revised October 12, 2023

Accepted October 16, 2023

#### Сведения об авторах

*Мударисова Роза Ханифовна* – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, mudarisova@anrb.ru

*Куковинец Ольга Сергеевна* – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технической химии и материаловедения, Ku47os@yandex.ru

*Сagitова Алина Фаиловна* – кандидат химических наук, доцент, старший преподаватель кафедры технической химии и материаловедения, alinusic93@mail.ru

#### Information about authors

*Mudarisova Roza Khanifovna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, mudarisova@anrb.ru

*Kukovinets Olga Sergeevna* – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Technical Chemistry and Materials Science, Ku47os@yandex.ru

*Sagitova Alina Failovna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Technical Chemistry and Materials Science, alinusic93@mail.ru