



УДК 544.726

## Особенности сорбции ванилина низкоосновным анионообменником

Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю., Хмырова А.А.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 20.12.2009 г.

### Аннотация

В работе исследованы особенности сорбции ванилина на низкоосновном анионообменнике с полиаминами в качестве функциональных групп. Установлено время достижения равновесия в системе раствор ванилина – анионообменник. Рассчитаны равновесные характеристики процесса поглощения оксиальдегида низкоосновным ионообменником. Методом ИК-спектроскопии подтверждены структурные изменения в фазе ионообменника, сорбирующего ванилин.

**Ключевые слова:** ванилин (4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид), сорбция, низкоосновный анионообменник

The peculiarities of vanillin sorption by weak basic anion-exchange resin with polyamines as functional groups are studied. The time of equilibrium attainment in the system vanillin solution - anion-exchange resin has been established. The equilibrium characteristics of oxyaldehyde sorption by weak basic anion-exchange resin have been calculated. The IR-spectroscopy method confirms structural changes in the phase of ion-exchange resin after vanillin uptake.

**Keywords:** vanillin( 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde), sorption, weak basic anion-exchange resin

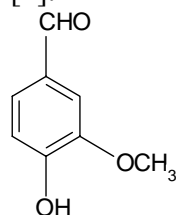
### Введение

Ванилин широко применяется в качестве ароматизатора в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности. Получение данного вещества обычно проводят методом химического синтеза из лигнина. Одной из главных задач предприятий, производящих ванилин в промышленных объемах, является очистка сточных вод от целевого продукта. Концентрация ванилина в таких водах может достигать 7-10 г/дм<sup>3</sup>. Одним из способов извлечения ванилина может быть сорбционная очистка маточных растворов.

Вследствие того, что ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) является представителем замещенных бензальдегидов, целью настоящих исследований являлось установление возможности его выделения из водных растворов низкоосновными анионообменниками с полиаминами в качестве функциональных групп по механизму хемосорбции и изучение особенностей поглощения на сорбентах данного типа.

## Теоретическая часть

Ванилин (3-метокси-4-окси-бензальдегид) является представителем замещенных ароматических альдегидов [1].



За счет присутствия в его структуре гидроксильной группы соединение проявляет слабокислотные свойства ( $pK_a=7.40$ ). Диаграмма распределения протонированной и депротонированной форм ванилина представлена на рис. 1.

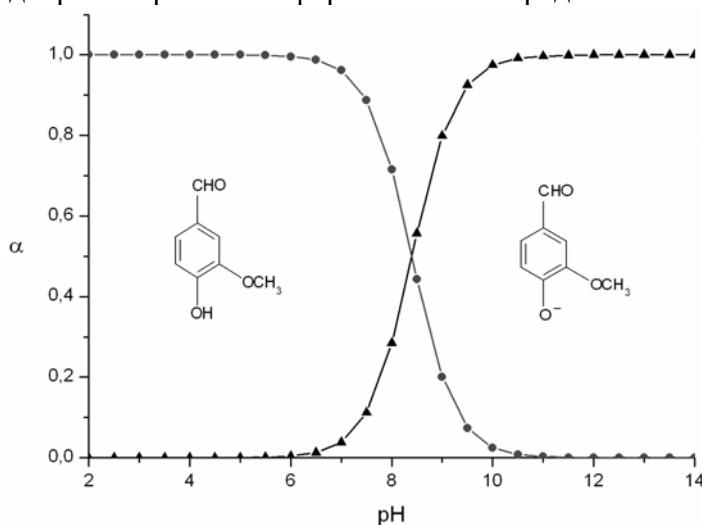


Рис. 1. Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм ванилина

Как видно из рис. 1, при работе с растворами ванилина в кислых средах ( $pH < 6$ ) исключается присутствие аниона оксиальдегида. Следует отметить, что pH маточных растворов и растворов чистого ванилина лежат в слабокислых средах, следовательно, в таких условиях в растворе находятся только нейтральные молекулы ванилина.

Ранее [2-4] исследована сорбция 3-метокси-4-окси-бензальдегида на низкоосновных анионообменниках на основе винилпиридинов (МВП-3 и др.). В работе [2] установлено, что поглощение оксиальдегида низкоосновным анионообменником МВП-3 осуществляется за счет водородных связей между фенольным гидроксилем ванилина и азотом пиридиниевого цикла сорбента.

В настоящей работе установлена возможность сорбции ванилина на низкоосновных анионообменниках с функциональными первичными, вторичными и третичными аминогруппами. Сорбция ванилина на ионообменниках такого рода возможна по двум механизмам: физической и химической сорбции.

В работах [5-7] исследована селективность низкоосновных анионообменников к извлечению алифатических альдегидов из жидких сред за счет специфических взаимодействий карбонильной группы сорбата с первичными и вторичными группами сорбента.

Вследствие того, что ванилин в своей структуре имеет гидроксильную и карбонильную группы, можно предположить, что его извлечение на низкоосновных анионообменниках с полиаминами в качестве функциональных групп будет

обусловлено несколькими механизмами. Гидроксильные группы ванилина способны образовывать водородные связи с третичными аминогруппами сорбента, а карбонильная группа может присоединяться к первичным и вторичным аминогруппам с образованием сложных продуктов реакции (оснований Шиффа и др.).

### Экспериментальная часть

Для исследования особенностей сорбции ванилина из водных растворов в качестве сорбента выбран низкоосновный анионообменник Purolite A 830 с полиаминами в качестве функциональных групп.

Концентрацию ванилина определяли спектрофотометрическим методом на приборе спектрофотометр «СФ-56».

Кинетику сорбции оксиальдегида исследовали в статических условиях при постоянном перемешивании. Навеску сорбента  $0.5000 \pm 0.0002$  г в форме свободного основания помещали в водный раствор ванилина ( $V=200$  см<sup>3</sup>) с концентрацией 200 мг/дм<sup>3</sup>. Через определенные промежутки времени контролировали содержание ванилина в растворе над ионообменником до тех пор, пока его изменения не были в пределах погрешности методики определения концентрации сорбата. Количество поглощенного ионообменником ванилина рассчитывали по его убыли во внешнем растворе. Изотермы сорбции получали методом переменных концентраций. Коэффициент распределения ванилина в системе «анионообменник - раствор» рассчитывался как отношение его концентраций в сорбенте и растворе.

ИК-спектры анионообменника в форме свободного основания и форме, насыщенной ванилином, снимали в режиме пропускания в виде таблеток с бромидом калия на приборе Фурье-ИК спектрометр Bruker VERTEX 70 в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>.

### Обсуждение результатов

Для установления времени достижения равновесия в системе ионообменник – раствор ванилина получена кинетическая кривая сорбции (рис.2 .)

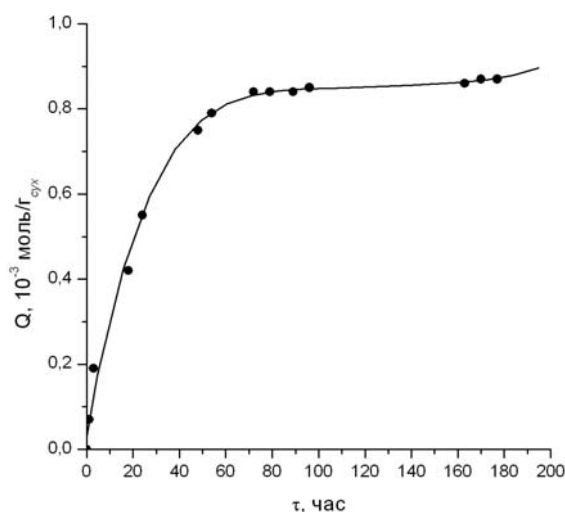


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции ванилина на низкоосновном анионообменнике A 830

Время достижения равновесия составляет 72 часа, что говорит о достаточно низкой скорости сорбции ванилина на анионообменнике.

Для рассмотрения особенностей механизма сорбции ванилина на анионообменнике А 830 исследованы некоторые характеристики его поглощения в условиях равновесия, полученные из изотермы сорбции (рис. 3.).

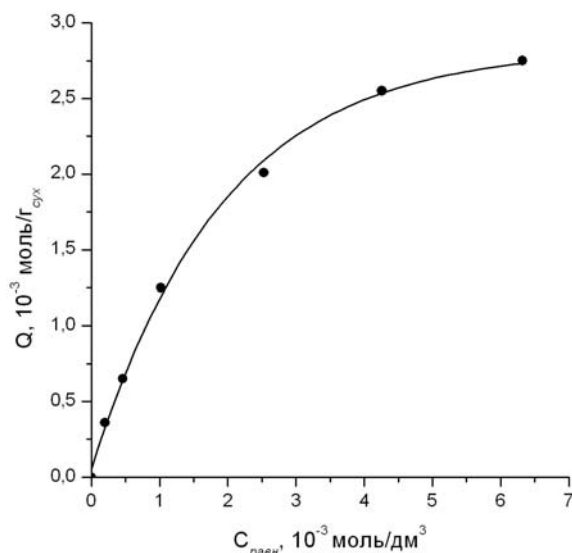


Рис. 3. Изотерма сорбции ванилина из водного раствора на анионообменнике А 830

Изотерма сорбции ванилина на анионообменнике А 830 имеет вид кривой, выпуклой относительно оси абсцисс. По классификации Гильса [8] такой тип изотермы можно отнести к L-классу (классу Ленгмюра), что свидетельствует о селективности ионообменника к сорбату.

На основе полученной изотермы сорбции ванилина рассчитаны коэффициенты распределения (К) замещенного бензальдегида в системе сорбент - раствор при различных концентрациях внешнего раствора (рис. 4).

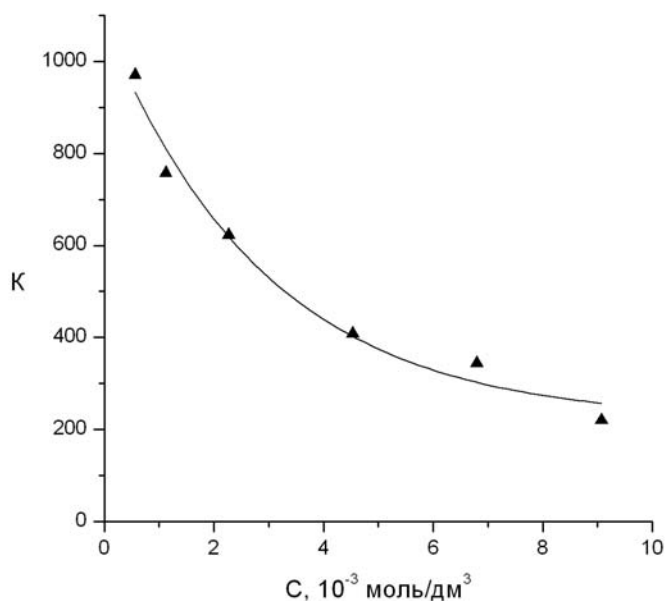


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения ванилина (К) от концентрации внешнего раствора (С)

Как видно из рисунка,  $K$  уменьшается с ростом концентрации внешнего раствора, что связано со стерическими затруднениями при сорбции ванилина из растворов с большим содержанием альдегида. Высокие коэффициенты распределения также подтверждают селективность низкоосновных анионообменников и к замещенным ароматическим альдегидам.

Для установления структурных изменений в фазе сорбента после сорбции ванилина были получены ИК-спектры анионообменника в форме свободного основания и форме, насыщенной сорбатом.

В ИК-спектре ионообменника в форме, насыщенной ванилином, отмечается появление новых пиков, обусловленных, в основном, появлением в структуре сорбента бензольного кольца ванилина. Об образовании иминов в фазе смолы свидетельствует появление полосы пропускания в области  $1590 \text{ см}^{-1}$ , что характеризует связь  $\text{C}=\text{N}$ , находящуюся в сопряжении с двойными связями, – бензольное кольцо ванилина смещает поглощение иминогруппы в область более низких частот.

### Заключение

Таким образом, в работе исследованы особенности сорбции ванилина на низкоосновном анионообменнике. Установлена селективность анионообменника А 830 к извлечению 3-метокси-4-окси-бензальдегида из водных растворов. Методом ИК-спектроскопии подтверждены структурные изменения в фазе сорбента после сорбции ванилина, обусловленные образованием новых продуктов реакции между функциональными группами ионообменника и ванилином.

### Список литературы

1. Химический энциклопедический словарь / под ред. И. Л. Кнунянц.— М. : Сов. энциклопедия, 1983 .— 791 с.
2. Андреева Л.Г., Копылова В.Д. и др. Сорбция ванилина анионитами // Иониты и ионный обмен: Сб. статей под ред. Г.В. Самсонова.— М.: Наука, 1975 .— С. 205-209.
3. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. и др. Сорбционное выделение ванилина с применением анионита МВП-3 // Химико-фарм. ж., 1972, Т. VI, № 7, С. 44-47.
4. Андреева Л.Г., Романчук М.А., Зубакова Л.Б. Термодинамические функции процесса сорбции ванилина анионитом МВП-3 // Химико-фарм. ж., 1974, Т. VIII, № 8, С. 32-34.
5. Тулупов П.Е. Аниониты как сорбенты альдегидов из водных растворов // Теория и практика сорбционных процессов : сб. науч. тр. - Воронеж, 1968. – вып. 2. – С. 171-174.
6. Раков Э.М. Сорбция формальдегида низкоосновными анионитами // Журн. прикл. химии. - 1973. - Т.46, № 11. – С. 2449-2452.
7. Воронюк И.В., Елисеева Т.В. Особенности сорбции этанала полифункциональным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы.— Воронеж, 2009 .— Т. 9, вып. 2. – С. 275-280.
8. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Ред: Г. Парфит, К. Рочестер.— М. : Мир, 1986 .— 488 с.

9. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии.— М.: Мир, 1967.— 279 с.

10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул.— М.: Изд-во иностранной литературы, 1957.— 444 с.

---

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

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

**Ищенко Кристина Юрьевна** – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Хмырова Анна Андреевна** – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Voronyuk Iraida V.** – Assistant, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [chem.vrn@mail.ru](mailto:chem.vrn@mail.ru)

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

**Ishenko Kristina Yu.** – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Hmyrova Anna A.** – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh