

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.21 + 773.432

СОРБЦИЯ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ  
ГИДРОГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО  
ПОЛИАКРИЛАМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛИФАТИЧЕСКИМИ  
ДИАМИНАМИ

© 2022 г. В. А. Липин<sup>а</sup>, А. Н. Евдокимов<sup>а</sup>, В. Г. Алексеев<sup>б</sup>, Т. А. Суставова<sup>а,\*</sup>, Ю. А. Петрова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>б</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия

\*e-mail: [tatiana.sustavova94@mail.ru](mailto:tatiana.sustavova94@mail.ru)

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 10.06.2021 г.

Исследована сорбция анионных красителей индигокармина и пиразолонового желтого полиамфолитными гидрогелями на основе гидролизованного полиакриламида, модифицированного алифатическими диаминами. Установлена более высокая сорбционная способность гидрогелей в отношении индигокармина (40–129 мг/г). Показано, что взаимодействие красителей и гидрогелей протекает по механизму физической сорбции ( $E < 0-4$  кДж/моль). Моделирование взаимодействия анионов красителей и макромолекул полиамфолитного гидрогеля на основе этилендиамина методом молекулярной динамики показало возможность образования водородных связей между ними.

**Ключевые слова:** сорбция красителей, полиамфолитные гидрогели, гидролизованный полиакриламид, индигокармин, пиразолоновый желтый

**DOI:** 10.31857/S0044453722020157

Присутствие красителей в сточных водах оказывает негативное влияние на экосистему водоемов, препятствуя фотосинтезу растений [1]. Очистка водных растворов от красителей осложняется тем, что они трудно поддаются био- и фоторазложению [2]. Традиционно очистку водных растворов от красителей проводят адсорбцией на угле или анионных/катионных обменниках [3]. Повышение эффективности процесса сорбции является актуальной задачей.

Сложности в проведении сорбции красителей связаны с наличием в очищаемых водных растворах противоположно заряженных частиц и изменениями pH в процессе очистки [4]. Эффективность сорбента в основном зависит от его химической структуры [5]. Поэтому наибольший интерес представляют полиамфолитные гидрогели, которые способны ассоциироваться с красителями различной природы в широком диапазоне значений pH [6, 7].

В работе ставилась цель получения полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и различных алифатических диаминов и изучение их сорбционной способности по отношению к анионным красителям.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиамфолитные гидрогели получали взаимодействием частично гидролизованного полиакриламида (степень гидролиза ~60%) и алифатических диаминов – этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА) [8].

Сорбционную способность полиамфолитных гидрогелей исследовали на примере водных растворов индигокармина (ИК) и пиразолонового желтого (ПЖ) с концентрацией 50 мг/л при температуре 25°C по методике [9]. Количество сорбированного/десорбированного красителя определяли спектрофотометрическим методом по концентрации красителя в растворе. Оптическую плотность водных растворов индигокармина до сорбции измеряли при 610 нм, а пиразолонового желтого – при 350 нм.

Десорбцию проводили в 0.01 н. водном растворе NaOH. Известно, что при pH > 11 происходит изменение цвета раствора индигокармина на желтый [10]. В связи с этим оптическую плотность водных растворов после десорбции измеряли при 350 нм. Все измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре UNICO 2100.

**Таблица 1.** Сорбционная емкость ( $q_e$ ) и десорбция ( $D$ ) анионных красителей полиамфолитными гидрогелями

Полиамфолитный гидрогель	$q_e$ , мг/г	$D$	
		мг/г	%
Индигокармин			
ЭДА	77.0	12.47	16.2
ПДА	129	53.54	41.5
БДА	40.3	8.71	21.1
Пиразолоновый желтый			
ЭДА	60.3	29.12	48.3
ПДА	70.40	53.43	75.9
БДА	61.46	26.49	43.1

Компьютерное моделирование взаимодействия макромолекул полиамфолитного гидрогеля с анионами красителей было проведено методом молекулярной динамики с использованием программы MacroModel. Модель полиамфолитного гидрогеля, модифицированного этилендиамином, представляла собой олигомер цвиттер-ионного строения, включающий 24 амидные группы, 24 карбоксильные группы, 6 карбоксилатных групп, 6 аммонийных групп. Условия моделирования: force field OPLS3, time step 1.5 fs, simulation time 9 ns, simulation temperature 300 K [11, 12].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбцию и десорбцию рассчитывали по следующим формулам:

$$q_e = \frac{(C_e - C_0)V}{m},$$

где  $C_e$  и  $C_0$  – равновесная и исходная концентрация красителя в водном растворе соответственно, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сухой навески полиамфолитного гидрогеля, мг,

$$D = \frac{A_i - A_0}{A_i} \times 100\%,$$

где  $A_i$  – оптическая плотность раствора после десорбции,  $A_0$  – оптическая плотность холостой пробы.

По результатам исследований сорбционной способности было установлено, что полиамфолитные гидрогели на основе ЭДА и ПДА обладают большей сорбционной способностью по отношению к индигокармину по сравнению с азокрасителем (табл. 1), а гидрогель на основе БДА – к пиразолоновому желтому. Более низкие значения сорбции пиразолонового желтого обусловлены увеличением молекулярной массы красителя ( $MM_{ик} = 466$  г/моль,  $MM_{пж} = 534$  г/моль).

Десорбция индигокармина при pH 12 составила 16–42%, а пиразолонового желтого – 43–76%. Эффективность десорбции изменяется, как и в случае сорбции в зависимости от  $pK_B$  в гомологическом ряду алифатических диаминов. Наибольшей эффективностью десорбции азокрасителя обладает гидрогель на основе ПДА.

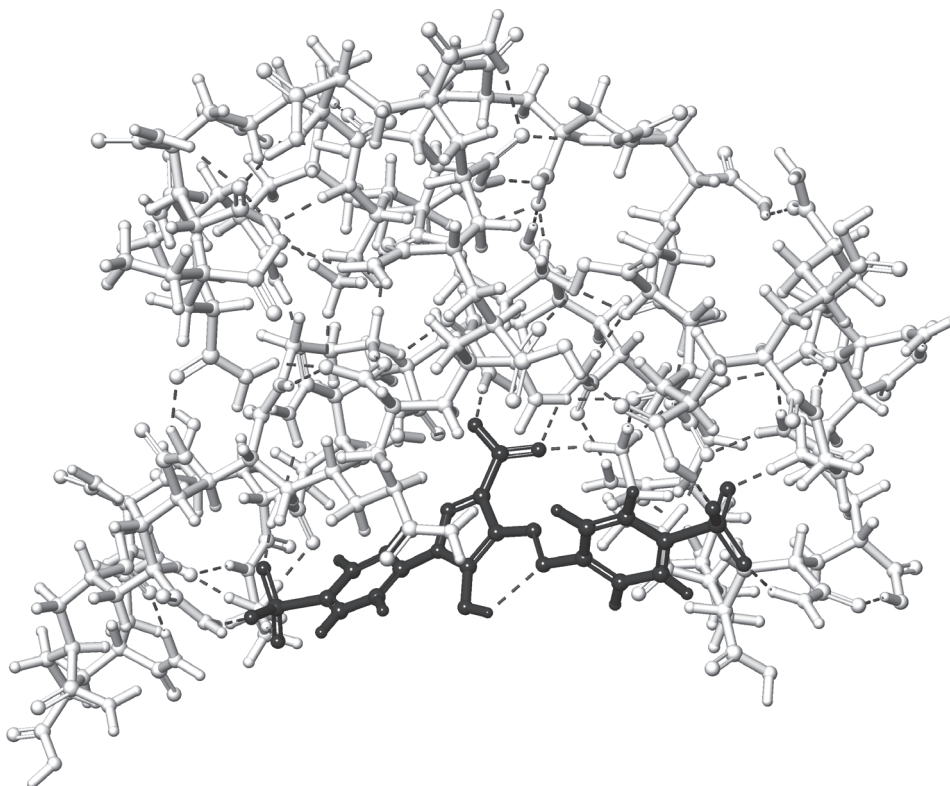
Данные о равновесной сорбции были обработаны по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радущкевича и Темкина. Рассчитанные параметры сорбции приведены в табл. 2.

Параметры  $K_L$ ,  $1/n$ ,  $K_{DR}$  и  $B$  рассчитывали как тангенс угла наклона прямой, а  $K_F$  – по пересечению с осью ординат. Константы изотерм рассчитывали по формулам, приведенным в [13].

Сорбция индигокармина хорошо описывается моделью Ленгмюра ( $R^2 > 0.826$ ), в то время как сорбция пиразолонового желтого – моделью Ду-

**Таблица 2.** Параметры моделей равновесной сорбции

Полиамфолитный гидрогель	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			Модель Дубинина–Радущкевича			Модель Темкина		
	$K_L$ , л/мг	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$K_{DR}$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$R^2$	$B$ , кДж/моль	$A_T$ , л/г	$R^2$
Индигокармин												
ЭДА	0.432	0.044	0.826	0.35	0.90	0.650	$8 \times 10^{-7}$	0.790	0.718	24.78	4.30	0.456
ПДА	1.068	0.018	0.995	0.79	0.93	0.982	$3 \times 10^{-7}$	1.290	0.968	51.49	1.68	0.962
БДА	0.078	0.204	0.962	1.13	1.59	0.763	$3 \times 10^{-8}$	4.082	0.863	12.26	4.50	0.794
Пиразолоновый желтый												
ЭДА	0.089	0.183	0.932	1.11	0.89	0.978	$9 \times 10^{-8}$	2.357	0.982	36.30	1.40	0.943
ПДА	0.083	0.194	0.915	1.23	0.90	0.941	$6 \times 10^{-7}$	0.912	0.981	42.90	1.38	0.968
БДА	0.066	0.232	0.903	1.52	0.66	0.967	$4 \times 10^{-8}$	3.535	0.980	37.16	2.80	0.965



**Рис. 1.** Комплекс олигомера полиамфолитного гидрогеля (светло-серая структура) с пиразолоновым желтым (темно-серая структура) по результатам молекулярно-динамического моделирования.

бинина–Радушкевича ( $R^2 > 0.98$ ). Таким образом, при сорбции индигокармина молекулы красителя связываются только с одной функциональной группой полиамфолитных гидрогелей, а основными силами взаимодействия между молекулами пиразолонового желтого и группами гидрогелей являются силы Ван-дер-Ваальса. Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции анионных красителей ( $E$ ) полиамфолитными гидрогелями по модели Дубинина–Радушкевича ( $< 8$  кДж/моль) свидетельствуют о протекании процесса по механизму физической сорбции. Значения безразмерного коэффициента  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) Ленгмюра указывают на благоприятную сорбцию.

Компьютерное моделирование показало, что анионы пиразолонового желтого способны образовывать водородные связи с полиамфолитным гидрогелем ЭДА (рис. 1). В образовании водородных связей участвуют сульфоновые и карбонильные группы аниона индигокармина, сульфоновые и карбоксильные группы аниона пиразолонового желтого, аммонийные, амидные и карбоксильные группы НРАМ.

Таким образом, во взаимодействии гидрогелей с красителями участвуют не только силы Ван-дер-Ваальса, согласно рассчитанным значениям  $E$  по модели Дубинина–Радушкевича, но и образующиеся водородные связи.

Результаты проведенных исследований показали, что полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов обладают высокой сорбционной способностью по отношению к анионным красителям. Наибольшая эффективность десорбции полученных гидрогелей достигается для пиразолонового желтого (до 75%). Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции показали, что процесс взаимодействия анионных красителей и гидрогелей протекает по механизму физической сорбции. Сорбция индигокармина хорошо описывается моделью Ленгмюра, а азокрасителя — моделью Дубинина–Радушкевича. Результаты моделирования методом молекулярной динамики показали, что во взаимодействии красителя и полиамфолитного гидрогеля участвуют не только силы Ван-дер-Ваальса, но и водородные связи. Полученные полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов могут быть использованы в качестве сорбентов для удаления анионных красителей из водных растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaplan M., Kasgoz H. // Polym. Bull. 2011. V. 67. P. 1153. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0444-9>

2. Конькова Т.В., Рысев А.П., Малькова Ю.О. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. Вып. 1. С. 28.  
<https://doi.org/10.31857/S004445372101012X>
3. Xu Sh., Wang J., Wu R. et al. // Chem. Eng. J. 2006. V. 117. P. 161.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.12.012>
4. Chowdhury M.F., Khandaker S., Sarker F. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. P. 114061.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114061>
5. Тарасов А.Е., Родин М.Д., Евдокимов П.П. и др. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 5. С. 62.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461821050108>
6. Ali I. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5073.  
<https://doi.org/10.1021/cr300133d>
7. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Klivenko A.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. P. 43784.  
<https://doi.org/10.1002/APP.43784>
8. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. Способ получения полиамфолита. Пат. РФ 2714670 // Б.И. 2020. № 5.
9. Липин В.А., Евдокимов А.Н., Суставова Т.А., Петрова Ю.А. // Вестн. ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 4. С. 149.  
<https://doi.org/10.26456/vtchem2020.4.17>
10. Encyclopedia of Analytical Science / Editors P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole. 2<sup>nd</sup> ed. UK: Elsevier, 2005. P. 371–377.  
<https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00271-5>.
11. Korth M. // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 3808.  
<https://doi.org/10.1021/ct100408b>
12. Hermans J. // Adv. Protein Chem. 2005. V. 72. P. 105.  
[https://doi.org/10.1016/s0065-3233\(05\)72004-0](https://doi.org/10.1016/s0065-3233(05)72004-0)
13. Inyinbora A.A., Adekola F.A., Olatunji G.A. // Water Resour. Ind. 2016. V. 15. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.001>