

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.21 + 773.432

КИНЕТИКА И РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ КАТИОНА  $\text{Cu}^{2+}$   
ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ  
ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА  
И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

© 2022 г. В. А. Липин<sup>а</sup>, А. Н. Евдокимов<sup>а</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

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

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

После доработки 03.08.2021 г.

Принята к публикации 12.08.2021 г.

Исследована сорбционная способность полиамфолитных гидрогелей, синтезированных на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов, в отношении катиона  $\text{Cu}^{2+}$ . Экспериментальные данные о равновесной сорбции описаны моделью Ленгмюра, а результаты кинетического исследования сорбции – моделью псевдотортого порядка, что свидетельствует о сопровождении процесса химическим взаимодействием.

*Ключевые слова:* полиамфолитные гидрогели, гидролизованный полиакриламид, алифатические диамины, сорбция, кинетика,  $\text{Cu(II)}$

DOI: 10.31857/S0044453722030165

Различные виды человеческой деятельности, а также развивающаяся химическая промышленность, приводят к повышению концентрации тяжелых металлов в водных объектах окружающей среды [1, 2]. Получение новых сорбционных материалов для удаления тяжелых металлов из водных растворов – актуальная задача химической технологии [3, 4]. Перспективными сорбционными материалами являются полимерные гидрогели амфотерного типа, которые способны координировать тяжелые металлы за счет наличия кислотных и основных групп, образуя при этом устойчивые нерастворимые комплексы [5]. В работе [6] установлено, что в процессе комплексообразования катионов некоторых тяжелых металлов с полиамфолитными гидрогелями участвуют как карбоксильные, так и аминогруппы. Таким образом, наличие большего числа активных центров в полиамфолитных гидрогелях по сравнению с традиционными полиэлектролитными сорбентами позволит использовать полимеры амфотерного типа в качестве эффективных материалов для удаления тяжелых металлов из водных растворов.

В литературе отсутствуют данные о сорбционной способности полиамфолитных гидрогелей, синтезированных на основе полиакриловой, полиметакриловой кислот, а также гидролизован-

ного полиакриламида и алифатических диаминов. Цель работы – изучение комплексообразующей способности полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиамфолитные гидрогели получали на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов – этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА) и 1,4-диаминобутана (БДА) по запатентованному нами способу [7]. Для исследования равновесной сорбции гидрогелей готовили водные растворы  $\text{CuSO}_4$  с концентрациями 1, 10, 100 и 250  $\text{мг}_{\text{экв}}/\text{л}$ . Полученные данные обрабатывали с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радушкевича [8]. Кинетику сорбции исследовали на примере водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией 250  $\text{мг}_{\text{экв}}/\text{л}$ . Полученные данные обрабатывали с помощью моделей псевдотортого и псевдотортого порядка, Еловича и Морриса–Вебера [9].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что катион  $\text{Cu}^{2+}$  образует с кислот- и азотсодержащими соединениями устойчи-

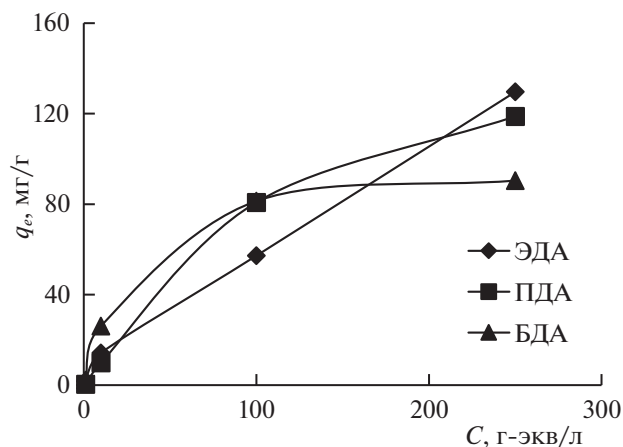


Рис. 1. Сорбция  $\text{CuSO}_4$  полиамфолитными гидрогелями.

вые комплексы [10]. В зависимости от природы лиганда, комплексы могут быть не растворимыми в большинстве растворителей. Однако следует учитывать “растворимость” подобных комплексов в сильных протонных кислотах, которые десорбируют медь по механизму ионного обмена. Сорбция ионов металла полиамфолитными гидрогелями сопровождается сильной гидрофобизацией образующегося комплекса. При этом аминогруппы координируют ионы меди, а карбоксильные — присоединяют к себе  $\text{Cu}^{2+}$ , тем самым экранируя свободные гидрофильные группы [11].

Из полученных данных о зависимости сорбционной емкости от концентрации  $\text{CuSO}_4$  (рис. 1) следует, что наибольшей эффективности достигает полиамфолитный гидрогель на основе ЭДА. По-видимому, увеличение основности в рассматриваемом гомологическом ряду алифатических

диаминов приводит к увеличению электростатического отталкивания между одноименно заряженными ионами в растворе, снижая при этом сорбционную емкость гидрогеля.

Полученные данные о равновесной сорбции обрабатывали с помощью моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радушкевича (табл. 1). Экспериментальные данные о равновесной сорбции достоверно описываются моделью Ленгмюра ( $R^2 > 0.99$ ), т.е. наибольший вклад в сорбцию катиона меди вносит только одна функциональная группа. Можно предположить, что в присоединении меди участвует в основном карбоксильная группа, за счет образования соли. Как следует из рассчитанных значений  $R_L$ , система стремится к необратимому состоянию, что подтверждает нерастворимость полученного комплекса в таких растворителях, как этанол, диметилформамид, диметилсульфоксид, бензол, ацетон.

Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции  $E$  показывают, что сорбция меди полиамфолитными гидрогелями является физической. Однако следует учитывать химическое взаимодействие карбоксильных групп с катионом меди. Модель Дубинина–Радушкевича хорошо описывает физическую сорбцию, в предположении, что присоединение сорбата происходит путем проникновения молекул внутрь микропор сорбента. Молекулы сорбата при этом удерживаются на поверхности сорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса. Однако, в случае исследуемых полиамфолитных гидрогелей сорбция металла происходит не путем объемного заполнения пор сорбента, а путем заключения металла в полимерную сетку карбоксильными и аминогруппами.

Таблица 1. Параметры равновесной сорбции полиамфолитных гидрогелей

Гидрогель на основе	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$K_L$ , л/мг	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
ЭДА	0.346	0.011	0.999	2.79	0.708	0.988
ПДА	2.322	0.0017	0.994	1.49	1.039	0.962
БДА	0.228	0.0172	0.993	5.77	0.571	0.873
	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	$K$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$R^2$	$B$ , Дж/моль	$A_T$ , л/г	$R^2$
ЭДА	$-9 \times 10^{-8}$	2.357	0.806	128.33	1.021	0.792
ПДА	$-2 \times 10^{-7}$	1.581	0.878	112.41	1.169	0.909
БДА	$-7 \times 10^{-8}$	2.627	0.938	164.74	1.013	0.993

Для характеристики происходящих процессов при сорбции металла используемыми полиамфолитными гидрогелями также была исследована кинетика сорбции, которая позволяет не только рассчитать скорость процесса, но и определить лимитирующую стадию. Из полученных зависимостей (рис. 2) видно, что сорбция  $\text{Cu}^{2+}$  всеми гидрогелями уже при 40 мин достигает некоего равновесного состояния, при этом сорбционная емкость продолжает незначительно увеличиваться. В отличие от полученных данных равновесной сорбции, увеличение основности в ряду алифатических диаминов приводит к увеличению скорости процесса. При этом наибольшие изменения сорбционной емкости после 40 мин происходят у гидрогеля на основе БДА.

Для обработки полученных данных были выбраны наиболее распространенные модели: псевдопервого порядка, псевдovторого порядка, модель Еловича, диффузионная модель Морриса–Вебера.

Исходя из данных табл. 2 видно, что кинетика процесса наиболее достоверно описывается моделью псевдovторого порядка реакции. Модель псевдovторого порядка предполагает, что лимитирующей стадией процесса сорбции является химическая реакция. В этом случае предполагается, что реакция между сорбатом и функциональными группами сорбента – реакция второго порядка, и они взаимодействуют между собой в соотношении 1 : 1. Это свидетельствует о том, что наибольший энергетический вклад в сорбцию  $\text{Cu}^{2+}$  вносит карбоксильная группа, которая образует с металлом прочные ионные связи, в согласии с приведенными выше данными о равновесной сорбции. Следовательно, данные по модели псевдovторого порядка подтверждают, что сорб-

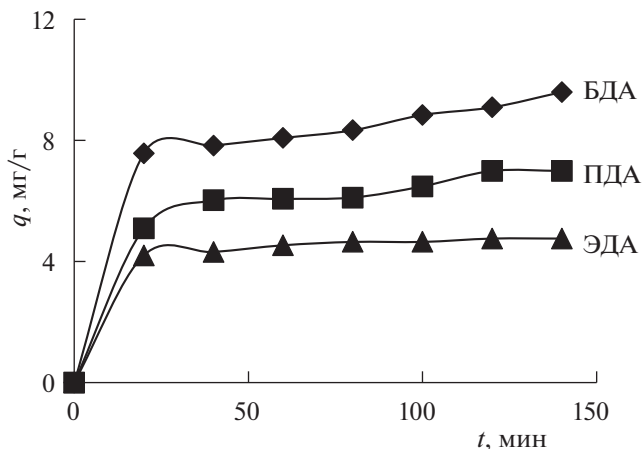


Рис. 2. Кинетика сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  полиамфолитными гидрогелями.

ция меди полиамфолитными гидрогелями сопровождается химическим взаимодействием.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что полиамфолитные гидрогели обладают высокой сорбционной способностью по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$  (40–120 мг/г). Полученные данные о равновесной сорбции описываются моделью Ленгмюра, т.е. наибольший вклад в образование устойчивого комплекса вносит только одна функциональная группа. Значения параметра  $R_L$  свидетельствуют о том, что система “полиамфолит–металл” стремится к необратимому состоянию. Данные о кинетике сорбции по модели псевдovторого порядка свидетельствует о химическом взаимодействии в процессе сорбции.

Таблица 2. Параметры кинетики сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  полиамфолитными гидрогелями

Гидрогель на основе	Модель псевдопервого порядка			Модель Еловича			
	$k_{ad}$ , мин <sup>-1</sup>	$q_e$ , мг/г	$R^2$	$\alpha$ , мг/(г мин)	$\beta$ , г/мг	$R^2$	
ЭДА	0.0368	5.610	0.670	8.972	1.017	0.907	
ПДА	0.0138	3.076	0.927	80.11	1.016	0.859	
БДА	0.0230	0.923	0.933	110.34	3.236	0.962	
	Модель псевдovторого порядка			Модель Морриса–Вебера			
	$k$ , г/(г мин)	$q_e$ , мг/г	$R^2$	$h$ , мг/(г мин)	$k_d$ , мг/(г мин <sup>1/2</sup> )	$C$	$R^2$
ЭДА	0.0106	7.634	0.992	0.619	0.03	0.587	0.900
ПДА	0.00862	10.101	0.992	0.880	0.028	0.641	0.939
БДА	0.0453	4.902	0.999	1.089	0.016	0.811	0.949

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев Г.И., Гуцин А.А., Гриневич В.А. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 279.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453721020102>
2. Dall'Orto V.C., Lázaro-Martínez J.M. // Design, Characterization, and Environmental Applications of Hydrogels with Metal Ion Coordination Properties (Chapter 5). Ed. by S.B. Majee / Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels. Rijeka: InTech, 2016. P. 101.  
<https://doi.org/10.5772/62902>
3. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. // Water Res. 1999. V. 33. № 11. P. 2469.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)
4. Zhou G., Luo J., Liu Ch. et al. // Ibid. 2016. V. 89. P. 151.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.053>
5. Luo F., Sun T.L., Nakajima T. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 17. P. 2722.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201500140>
6. Tieke B., Chapuis G. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 2895.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1984.170221114>
7. Липин В.А., Евдокимов А.Н., Суставова Т.А., Горкина Т.Е. Способ получения полиамфолита: Пат. 2714670 РФ // Б.И. 2020. № 5. С. 22.
8. Inyinbor 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>
9. Kumar P.S., Kirthika K. // J. Eng. Sci. Technol. 2009. V. 4. № 4. P. 351.
10. Karlsson T., Persson P., Skyllberg U. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. № 8. P. 2623.  
<https://doi.org/10.1021/es052211f>
11. Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L. et al. // Appl. Geochem. 2007. V. 22. № 2. P. 249.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>