

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К КРАСИТЕЛЯМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2024 г. В. А. Липин^а, А. Н. Евдокимов^а, Т. А. Пошвина^{а, *}, Ю. А. Петрова^а,
Д. Д. Эрнандес Гарсиа^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Высшая школа технологий и энергетики Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: tatiana.sustavova94@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

После доработки 06.10.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Исследована сорбционная способность полиамфолитных гидрогелей, полученных модификацией полиакриламида этилендиамином, 1,3-диаминопропаном, 1,4-диаминобутаном, по отношению к красителям различной природы – конго красный, метиловый оранжевый и метиленовый голубой. Установлено, что наличие в растворе сильного электролита приводит к уменьшению сорбции красителей полиамфолитными гидрогелями. Показано, что сорбция красителей достоверно описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, а сам процесс носит физический характер.

Ключевые слова: полиамфолитные гидрогели, сорбция, красители, алифатические диамины

DOI: 10.31857/S0044453724070132, EDN: PUSRLB

Очистка промышленных водных растворов (в том числе, сточных вод), содержащих красители, является актуальной проблемой многих химико-технологических процессов. Удаление красителей из водных растворов затрудняется их высокой растворимостью в водной среде, в связи с чем для их очистки необходимо использовать специальные дорогостоящие химические реагенты или оборудование [1–3].

Одним из методов очистки водных растворов от красителей является сорбция из-за своей высокой эффективности, универсальности, отсутствия необходимости использования дорогостоящих реагентов и специального оборудования. В настоящее время для этих целей используют активированный уголь и иные природные сорбенты. Однако их использование ограничено сниженной эффективностью в различном диапазоне pH.

Перспективными сорбентами являются полиамфолитные гидрогели, особенностью которых является наличие в их структуре основных и кислотных функциональных групп, что обеспечивает возможность их использования как в кислотной, так и в основной среде. В последнее время ведутся интенсивные работы по получению таких материалов с высокой сорбционной способностью по отношению к красителям различной природы [4,5].

Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств полиамфолитных гидрогелей

(ПАГ) на основе частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов (этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА)) по отношению к красителям различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частично гидролизованный полиакриламид получали путем щелочного гидролиза полиакриламида при температуре 50–55°C. Реакция проводилась в течение 2 ч, затем реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой до нейтрального значения pH.

Полиамфолитные гидрогели (ПАГ) получали по реакции полимер-аналогичных превращений путем смешения частично гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА), взятых соответственно в соотношениях 1:0.25 и 1:0.1. Реакцию проводили при температуре 50–60°C. Далее гидрогели, полученные на основе этих алифатических диаминов, будут обозначаться: ЭДА, ПДА и БДА соответственно [6].

Было проведено исследование равновесной сорбции красителей конго красного (КК), метиленового голубого (МГ) и метилового оранжевого (МО) полиамфолитными гидрогелями. Для этого

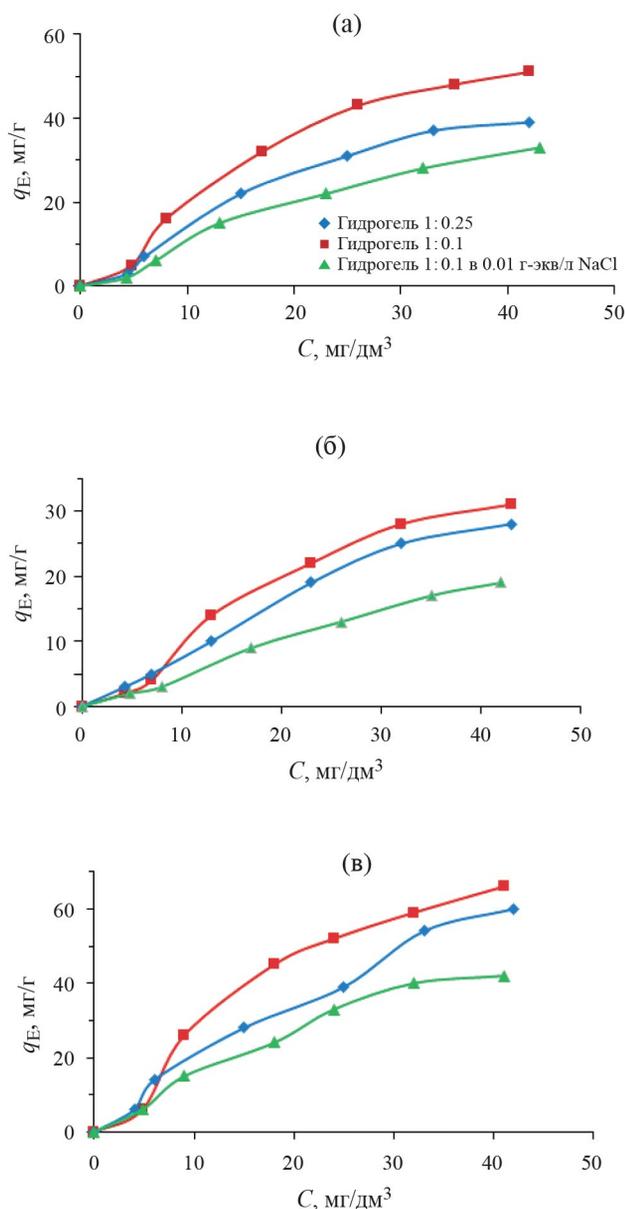


Рис. 1. Зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в) от равновесной концентрации конго-красного.

были приготовлены водные растворы красителей с концентрациями 5–50 мг/л. Также исследовалось влияние присутствия в растворе электролита на сорбцию красителей. В качестве электролита был использован хлорид натрия, его концентрация составляла 0.1 Н, время процесса сорбции составляло 48 часов при соотношении массы образцов полиамфолитных гидрогелей к объему растворов красителей (Т:Ж) = 5:5000.

Сорбционную емкость гидрогелей (мг/кг) рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{V(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}})}{W},$$

где V – объем раствора красителя, дм³; $C_{\text{нач}}$ – исходная концентрация красителя в растворе, мг/дм³; $C_{\text{кон}}$ – концентрация красителя в растворе после сорбции, мг/дм³; W – масса навески гидрогеля, г.

Полученные результаты сорбции были обработаны изотермами Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радушкевича [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании экспериментальных данных были получены зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей (ЭДА, ПДА, БДА) от равновесной концентрации красителей в растворе (рис. 1–3).

Сорбционная емкость полиамфолитных гидрогелей возрастает с увеличением равновесной концентрации красителей (рис. 1–3). Однако в присутствии NaCl происходит снижение способности гидрогелей сорбировать красители, что может быть связано с конкурирующей способностью ионов электролита и красителей. Увеличение содержания алифатических диаминов в структуре полиамфолитных гидрогелей также приводит к снижению сорбционной способности гидрогелей. Вероятнее всего, это может быть связано с особенностями ионизации функциональных групп, а также с увеличением электростатического взаимодействия между разноименно заряженными группами.

Полученные экспериментальные данные были обработаны с помощью изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радушкевича, описывающих взаимодействие сорбента и красителя. Совместная обработка данных с помощью нескольких моделей позволит точнее предположить механизм и описать особенности взаимодействия между полиамфолитными гидрогелями и красителями различной природы.

Изотерма адсорбции Ленгмюра количественно описывает образование монослоя сорбата на гомогенной поверхности сорбента, после чего дальнейшая адсорбция не происходит. Таким образом, модель Ленгмюра представляет собой равновесное распределение ионов металлов между твердой и жидкой фазами

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (1)$$

где C_e – равновесная концентрация адсорбата (мг/л⁻¹), q_e – количество металла, адсорбированного на грамм адсорбента при равновесии (мг/г), Q_0 – максимальная покрывающая способность монослоя (мг/г), K_L – константа изотермы Ленгмюра (л/мг).

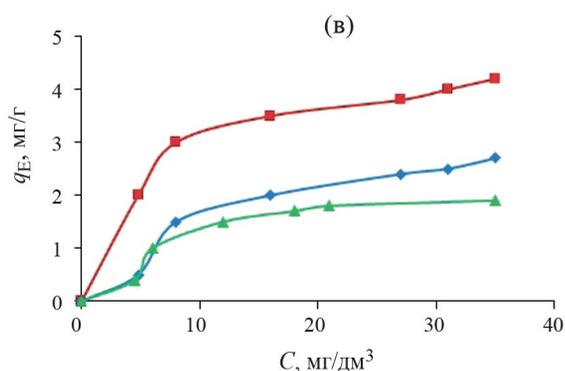
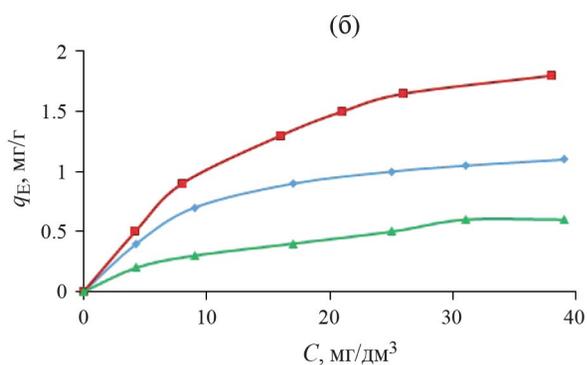
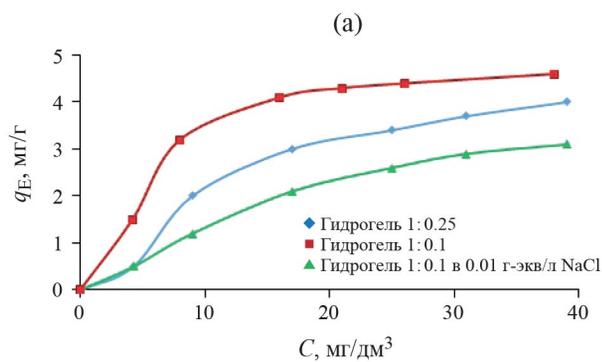


Рис. 2. Зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в) от равновесной концентрации метилового оранжевого.

Существенные особенности изотермы Ленгмюра могут быть выражены через параметр равновесия R_L , который представляет собой безразмерную константу, называемую коэффициентом разделения или параметром равновесия

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)}, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация, K_L – константа, связанная с энергией адсорбции (константа Ленгмюра). Значение R_L указывает на то, что

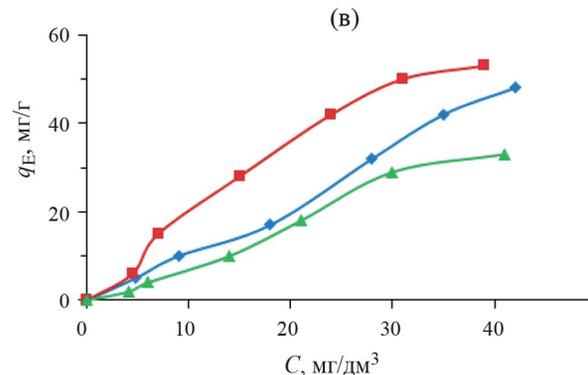
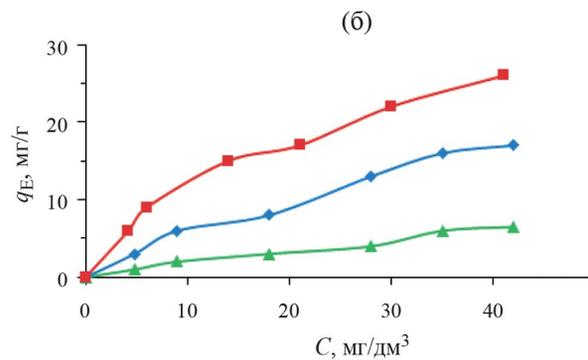
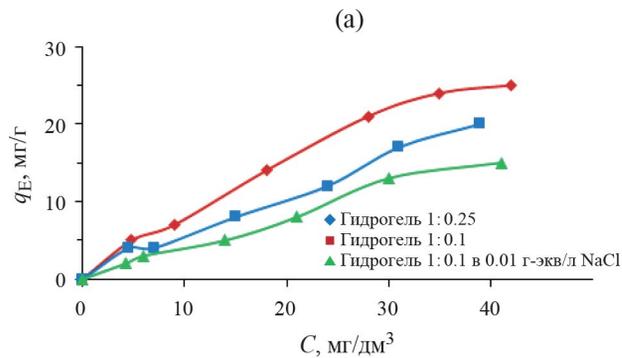


Рис. 3. Зависимости сорбционной емкости полиамфолитных гидрогелей ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в) от равновесной концентрации метилового голубого.

природа адсорбции либо неблагоприятная, если $R_L > 1$, линейная, если $R_L = 1$, благоприятная, если $0 < R_L < 1$, и необратимая, если $R_L = 0$.

Изотерма адсорбции Фрейндлиха обычно используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

где K_f – константа изотермы Фрейндлиха (мг/г), n – интенсивность адсорбции, C_e – равновесная

концентрация адсорбата (мг/л), Q_e – количество металла, адсорбированного на грамм адсорбента при равновесии (мг/г). Константа K_f является приблизительным показателем адсорбционной способности, а $1/n$ является функцией силы адсорбции в процессе адсорбции. Если $n=1$, то разделение между двумя фазами не зависит от концентрации. Если n находится между единицей и десятью, это указывает на благоприятный процесс сорбции.

Изотерма адсорбции Темкина содержит фактор, учитывающий взаимодействия адсорбент–адсорбат. Игнорируя чрезвычайно низкие и большие значения концентраций, модель предполагает, что теплота адсорбции как функция температуры всех молекул в слое будет линейно уменьшаться по мере сорбции. Как подразумевается в уравнении, его вывод характеризуется равномерным распределением энергии связи (до некоторого максимального значения), который был осуществлен путем построения зависимости q_e от $\ln C_e$, а константы были определены по наклону и пересечению. Модель Темкина задается следующим уравнением:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e), \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln C_e, \quad (5)$$

$$B = \frac{RT}{b_T}, \quad (6)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e, \quad (7)$$

где A_T – константа равновесного связывания изотермы Темкина (л/г), b_T – постоянная изотермы Темкина, R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)), T – температура 298 К, B – Константа, связанная с теплотой сорбции (Дж/моль).

Изотерма Дубинина – Радужкевича обычно применяется для выражения механизма адсорбции с гауссовым распределением энергии на неоднородной поверхности. Модель часто успешно соответствует высокой активности растворенных веществ и данным промежуточного диапазона концентраций.

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^2), \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln(q_s) - (K_{ad} \varepsilon^2), \quad (9)$$

где q_e – количество адсорбата в адсорбенте при равновесии (мг/г), q_s – теоретическая емкость насыщения изотермы (мг/г), K_{ad} – константа изотермы Дубинина–Радужкевича (моль²/кДж²), ε – постоянная изотермы Дубинина–Радужкевича.

Этот подход обычно используется для различения физической и химической адсорбции ионов металла ($E < 8$ кДж/моль–физическая, $E > 8$ кДж/моль–химическая) с его средней свободной энергией, E на молекулу адсорбата (для удаления молекулы с ее местоположения в сорбционном пространстве до бесконечности) можно вычислить по соотношению

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \right]. \quad (10)$$

Между тем, параметр ε можно рассчитывался по формуле

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (11)$$

Значения параметров уравнений изотерм сорбции КК, МО и МГ представлены в таблице 1. Погрешность расчетов параметров моделей не превышала 5%.

В подавляющем большинстве случаев процесс сорбции наиболее достоверно описывает модель Ленгмюра ($R^2 > 0.99$). Однако в некоторых системах процесс описывает модель Фрейндлиха. Подобные результаты можно объяснить природой полиамфолитных гидрогелей, так как в процессе сорбции будут участвовать как кислотные, так и основные группы. Однако в связи с несбалансированностью исследуемых полимеров амфотерного типа степень участия основных групп будет много меньше по сравнению с доминирующими кислотными.

Рассчитанные значения $0.01 < R_L < 0.5$ показывают, что несмотря на присутствие сильного электролита условия для сорбции являются благоприятными, а сам процесс является обратимым. Таким образом, полиамфолитные гидрогели после сорбции легко могут быть подвергнуты регенерации для повторного использования.

Согласно модели Дубинина–Радужкевича численные значения кажущейся энергии сорбции E позволяют установить механизм процесса сорбции. Полученные значения $E < 7.9$ кДж/моль во всех случаях свидетельствуют о физической природе сорбции, протекающей за счет Ван-дер-Ваальсовых сил и возникающих водородных связей. Такой механизм хорошо согласуется с имеющимися представлениями, согласно которым сорбция красителей гидрогелями протекает в основном за счет поглощения воды, увлекающей за собой краситель. Кроме того, проведенные ранее нами исследования [9] показали способность анионных красителей образовывать водородные связи с ионизирующими группами полиамфолитных гидрогелей.

Таблица 1. Значения параметров моделей, описывающих сорбцию красителей полиамфолитными гидрогелями

ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Конго красный						
ЭДА 1:0.1	0.49	0.39	0.99	0.46	1.40	0.95
ЭДА 1:0.25	0.54	0.036	0.98	0.09	2.69	0.78
ЭДА+NaCl	2.00	0.010	0.99	14.55	0.41	0.98
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Конго красный						
ЭДА 1:0.1	-8.0×10^{-7}	791	0.88	0.26	130	0.91
ЭДА 1:0.25	-8.0×10^{-7}	745	0.68	0.26	47	0.65
ЭДА+NaCl	-1.0×10^{-8}	7071	0.70	5.23	246	0.91
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Конго красный						
ПДА 1:0.1	0.34	0.055	0.98	0.16	1.72	0.90
ПДА 1:0.25	0.54	0.036	0.88	1.66	1.14	0.84
ПДА+NaCl	1.36	0.015	0.99	4.99	1.49	0.91
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Конго красный						
ПДА 1:0.1	-9.0×10^{-7}	745	0.79	0.23	132	0.65
ПДА 1:0.25	-4.0×10^{-7}	1118	0.59	3.45	200	0.62
ПДА+NaCl	-1.0×10^{-7}	2236	0.74	0.83	61	0.70
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Конго красный						
БДА 1:0.1	1.82	0.011	0.99	21.43	0.48	0.91
БДА 1:0.25	1.47	0.013	0.99	17.25	0.89	0.92
БДА+NaCl	1.52	0.013	0.99	14.79	0.95	0.91
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Конго красный						
БДА 1:0.1	-8.0×10^{-9}	7906	0.76	7.82	180	0.75
БДА 1:0.25	-4.0×10^{-8}	3536	0.83	2.49	98	0.89
БДА+NaCl	-6.0×10^{-8}	2882	0.90	1.99	90	0.79

Таблица 1. (продолжение)

ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метилловый оранжевый						
ЭДА 1:0.1	0.08	0.210	0.99	0.09	1.05	0.84
ЭДА 1:0.25	1.42	0.014	0.86	2.56	0.15	0.66
ЭДА+NaCl	0.18	0.101	0.83	1.52	0.55	0.51
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метилловый оранжевый						
ЭДА 1:0.1	-9.0×10^{-7}	745	0.856	0.26	1587	0.800
ЭДА 1:0.25	-1.0×10^{-7}	2236	0.83	99.33	4658	0.62
ЭДА+NaCl	-6.0×10^{-7}	913	0.78	1.36	2098	0.44
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метилловый оранжевый						
ПДА 1:0.1	0.11	0.156	0.89	4.98	0.51	0.72
ПДА 1:0.25	0.12	0.147	0.71	0.14	0.65	0.88
ПДА+NaCl	1.20	0.016	0.85	3.76	0.26	0.62
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метилловый оранжевый						
ПДА 1:0.1	-5.0×10^{-7}	1000	0.73	1.72	2841	0.52
ПДА 1:0.25	-5.0×10^{-7}	1000	0.62	0.29	3733	0.80
ПДА+NaCl	-2.0×10^{-7}	1581	0.80	8.08	1475	0.64
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метилловый оранжевый						
БДА 1:0.1	0.95	0.021	0.82	2.026	0.19	0.54
БДА 1:0.25	0.25	0.073	0.81	1.18	0.39	0.53
БДА+NaCl	0.95	0.021	0.91	2.94	0.44	0.80
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метилловый оранжевый						
БДА 1:0.1	-2.0×10^{-7}	1581	0.83	40.17	4097	0.51
БДА 1:0.25	-4.0×10^{-7}	1118	0.77	2.72	3439	0.53
БДА+NaCl	-3.0×10^{-7}	1291	0.82	1.08	642	0.78

Таблица 1. (окончание)

ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метиленовый голубой						
ЭДА 1:0.1	0.57	0.034	0.79	0.67	0.98	0.82
ЭДА 1:0.25	0.50	0.039	0.99	0.5	1.21	0.97
ЭДА+NaCl	1.63	0.012	0.99	9.3	0.81	0.96
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метиленовый голубой						
ЭДА 1:0.1	-5.0×10^{-7}	1000	0.58	0.27	260	0.66
ЭДА 1:0.25	-7.0×10^{-7}	845	0.83	0.24	178	0.74
ЭДА+NaCl	-7.0×10^{-8}	2673	0.73	1.34	114	0.86
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метиленовый голубой						
ПДА 1:0.1	0.16	0.111	0.87	0.08	1.42	0.90
ПДА 1:0.25	0.30	0.063	0.97	0.45	0.91	0.90
ПДА+NaCl	1.20	0.017	0.99	3.11	0.91	0.96
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метиленовый голубой						
ПДА 1:0.1	-1.0×10^{-6}	707	0.76	0.19	351	0.86
ПДА 1:0.25	-6.0×10^{-7}	913	0.83	0.31	178	0.81
ПДА+NaCl	-2.0×10^{-7}	1581	0.81	0.54	114	0.82
ПАГ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	K_L , л/мг	R_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Метиленовый голубой						
БДА 1:0.1	1.09	0.018	0.99	2.62	1.14	0.85
БДА 1:0.25	1.46	0.063	0.99	12	0.65	0.77
БДА+NaCl	1.06	0.017	0.99	2.74	0.94	0.98
ПАГ	Модель Дубинина–Радушкевича			Модель Темкина		
	K , моль ² /кДж	E , Дж/моль	R^2	B , Дж/моль	A_T , л/г	R^2
Метиленовый голубой						
БДА 1:0.1	-3.0×10^{-7}	1291	0.76	0.55	102	0.60
БДА 1:0.25	-9.0×10^{-8}	3257	0.93	2.30	150	0.75
БДА+NaCl	-3.0×10^{-7}	1291	0.87	0.51	139	0.90

Сорбция красителей полиамфолитными гидрогелями наиболее достоверно описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, что свидетельствует об участии в процессе сорбции как кислотных, так и основных групп полиамфолитных гидрогелей. Увеличение в составе гидрогелей содержания алифатических диаминов приводит к некоторому снижению сорбционной способности красителей полиамфолитными гидрогелями. Добавление электролита в растворы красителей также несколько снижает их сорбционную способность, что может быть связано с конкуренцией ионов сильного электролита с ионами красителей в процессе сорбции. Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции E позволяют предположить, что процесс сорбции красителей полиамфолитными гидрогелями носит физический характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ugochukwu E., Oluwaseyi D.S., Kanika D., et al.* // J. Water Process Eng. 2022. V.50. P. 103273. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103273
2. *Qi X, Wu L, Su T, et al.* // Colloids Surf. B. 2018. P.364. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.06.036
3. *Джубару М.К., Алексеева Н.В., Базияни Г.И., Таха В.С.* // Изв. ТПУ. 2021. Т. 7.С.54. DOI:10.18799/24131830/2021/7/3263
4. *Lipin V.A., Sustavova T.A., Petrova Y.A.* // Fibre chemistry. 2021. V. 53. (1). P.11. DOI: 10.1007/s10692-021-10230-0.
5. *Липин В.А., Суствова Т.А., Евдокимов А.Н., и др.* Пат. 2765637 РФ. 2021. № 2020111376/02
6. *Raghunath S., Anand K., Gengan R.M. et al.* // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2016. P. 189. DOI:10.1016/j.jphotobiol. 2016.10.012
7. *Salehi R., Dadashian F., Ekrami E.* // J. Photochem. Photobiol. B. 2018. V. 11. P. 9. DOI:10.1016/j.jphotobiol.2016.10.012
8. *Farah A., Razak A.S., Krishnan S. et al.* // Cleaner Waste Systems. 2022. V.3. P. 100051 DOI:10.1016/j.clwas.2022.100051
9. *Липин В.А., Евдокимов А.Н., Алексеев В.Г., и др.* // Журн.физ.химии. 2022. Т. 96 (2). С. 266. DOI: 10.31857/S0044453722020157