

УДК 544.77.022.84 + 628.345.4:546.562 + 644.773.432

САМЧЕНКО Ю., КОРОТИЧ О., КЕРНОСЕНКО Л., ПОЛТОРАЦЬКА Т., ЛІТЦИС О.,
ПАСМУРЦЕВА Н., ЛЕГЕНЧУК О., КРИКЛЯ С

**ВИДАЛЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ
ГІБРИДНОГО ГІДРОГЕЛЮ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛФОРМАЛЮ ТА
ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ**

Досліджено сорбційні властивості гібридних суперпористих гідрогелевих матеріалів на основі ацеталів полівінілового спирту (полівінілформалю) та гідрогелів акрилового ряду по відношенню до сполук важких металів: цинку (II), нікелю (II) та свинцю (II). Продемонстровано високий ступінь вилучення катіонів металів (до 90 %) з індивідуальних водних розчинів їх солей з концентрацією металу до 5 мМ. Показана можливість майже повної регенерації полімерного сорбенту шляхом його обробки 0,1 М розчином НСІ.

Ключові слова: гібридні гідрогелі, рН-чутливі гідрогелі, сорбенти, важкі метали, сорбція іонів металів, очищення води.

Исследована сорбционная способность гибридных суперпористых гидрогелевых материалов на основе ацеталей поливинилового спирта (поливинилформалей) и гидрогелей акрилового ряда по отношению к соединениям тяжелых металлов: цинка (II), никеля (II) и свинца (II). Продемонстрирована высокая эффективность удаления катионов металлов (до 90 %) из индивидуальных водных растворов их солей с концентрацией металла до 5 мМ. Показана возможность регенерации полимерного сорбента путем его обработки 0,1 М раствором НСІ.

Ключевые слова: гибридные гидрогели, рН-чувствительные гидрогели, сорбенты, тяжелые металлы, сорбция ионов металлов, очистка воды.

Sorption properties of highly porous hybrid hydrogel materials based on acetal of polyvinyl alcohol (polyvinyl formal) and acrylic hydrogel towards heavy metals such as zinc (II), nickel (II), and lead (II) have been studied. The highly efficient removal of metal ions (up to 90 %) from their individual solutions with a concentration of metal cations up to 5 mM was demonstrated. The possibility of almost complete regeneration of the polymer sorbent under its treatment with 0.1 M hydrochloric acid solution was shown.

Keywords: hybrid hydrogel, pH-sensitive hydrogel, sorbent, heavy metal, metal ions sorption, water purification.

Іони важких металів (ВМ) небезпечні для навколишнього середовища через їх токсичність та біонакопичення у водоймах [1]. Надходження вказаних забруднювачів до навколишнього середовища зумовлено перш за все промисловою діяльністю, яка пов'язана, наприклад, з видобутком та очищенням металів, збагаченням ядерного палива та гальванічною промисловістю [2, 3]. Накопичення іонів важких металів в організмі людини супроводжується втратою пам'яті, сплутаністю свідомості, хронічною втомою та висипами на шкірі [4]. Через високу токсичність свинцю та інших ВМ їх вміст у навколишньому середовищі має бути контрольований та зведений до мінімуму [5]. Для більшості регіонів України гранично допустима концентрація (ГДК) свинцю в стічних водах не повинна перевищувати 0,05 мг/л, нікелю – 0,1 мг/л, цинку – 1 мг/л. Варто також відмітити, що у промисловості видалення іонів важких металів, таких як свинець, цинк, мідь, нікель, ртуть, кадмій та хром із техногенно-забруднених стічних вод здійснюється не тільки для боротьби із забрудненням оточуючого середовища, але й для видобування цінної сировини [6].

Для очистки техногенних стічних вод застосовують різноманітні методи, а саме коагуляцію, флокуляцію, хімічне осадження, мембранну сепарацію, зворотній осмос, електродіаліз, озоноліз тощо [7, 8]. Однак, серед перерахованих методів, сорбційні методи відрізняються своєю ефективністю, селективністю, економічністю, а також можливістю регенерації сорбенту [9, 10]. Найбільш перспективними серед сорбентів для вилучення важких металів із техногенно забруднених стічних вод є полімери, гідрогелі [11–14] та, особливо, гібридні матеріали на їх основі.

Гідрогелі являють собою просторово-зшиті гідрофільні полімери, що можуть поглинати та утримувати значну кількість полярного розчинника (насамперед, води), зберігаючи свою геометричну форму і не переходячи до розчинного стану [15]. Так звані «розумні» гідрогелі здатні прогнозованим чином реагувати на незначні зміни у зовнішньому середовищі, такі як рН, температура чи іонна сила розчину [16]. При цьому фізико-хімічні властивості гідрогелів, такі як рівноважний водовміст, міцність, еластичність, проникність тощо можуть змінюватися в десятки та сотні разів [17]. Завдяки своїй біосумісності та нетоксичності, а також легкості отримання та відносно низькій вартості, гідрогелі в останні десятиліття широко використовуються у медицині та фармакології – для створення систем спрямованого транспорту та керованого вивільнення лікарських засобів, м'яких контактних лінз, протиопікових та ранових покриттів, імплантатів для ендопротезування тощо [18–20]. Завдяки наведеним вище характеристикам гідрогелі, особливо такі, що містять активні функціональні групи (карбоксылну, гідроксылну, амінну тощо), видаються доволі перспективними для застосування в мембранних технологіях та при очистці техногенно-забруднених стічних вод [21, 22]. Значний потенціал як сорбентів ВМ мають також сітчасті полімери на основі ацеталів полівінілового спирту (ПВС) – полівінілформалю (ПВФ), що відрізняються, поряд з відсутністю токсичності та чудовою гідрофільністю, ще й високою механічною міцністю [23]. Незважаючи на це, нам відомі лише поодинокі статті, присвячені застосуванню ПВФ для видалення важких металів з розчинів [24].

Враховуючи все вищенаведене, можна очікувати, що гібридні матеріали на основі ПВФ та функціональних гідрогелів зможуть об'єднати переваги компонентів, з яких вони сконструйовані. Поєднання властивостей акрилових полімерів (рН-чутливості, селективності щодо позитивно заряджених іонів та можливості їх регенерації) та ПВФ (механічній міцності та пористості) може дозволити досягти ефективного вилучення важких металів із забруднених стічних вод. Тому цю статтю ми присвятили дослідженню вилучення катіонів свинцю, нікелю та цинку з використанням гібридних гідрогелів (ГГ) на основі ПВФ та поліакрилової кислоти (ПАК).

Матеріали та методи

Гідрогелі на основі акрилової кислоти (АК) були отримані шляхом радикальної полімеризації водного розчину мономерів (АК та N,N'-метиленабісакриламід (МБА)) при температурі 70 °С. Персульфат амонію (ПСА) був використаний для ініціювання реакції. Склад рН-чутливих акрилових гідрогелів наведений у таблиці 1. З детальним описом синтезу можна ознайомитися у нашій попередній роботі [25].

Таблиця 1

Склад рН-чутливих гідрогелів на основі акрилової кислоти

Компоненти	ω, мас %
АК	9,9
МБА	0,1
ПСА	34,7
Дистильована вода	55,3

Після синтезу гідрогелі відмивали від компонентів реакційної суміші, які не прореагували, у дистильованій воді при температурі 45 °С протягом тижня. Воду міняли двічі на добу, а процес відмивання контролювали спектрофотометрично з використанням УФ-спектрометра SPECORD M40 (Carl Zeiss).

Матриці на основі полівінілформалю (ПВФ) були отримані обробкою полівінілового спирту формальдегідом у присутності сильної кислоти (таблиця 2).

Таблиця 2

Склад пористої губки на основі ПВФ

Компоненти	ω, мас %
ПВС	9,1
формалін	3,5
сульфатна кислота	3,2
дистильована вода	84,2

Гібридні матеріали на основі ПВФ та рН-чутливого гідрогелю отримували шляхом просочення губок ПВФ у гелеутворюючій композиції (таблиця 1) протягом 5 хв з подальшим їх витримуванням в атмосфері інертного газу протягом 24 год при температурі 60 °С. Для отримання частково наповнених гібридних гідрогелевих систем з відкритими транспортними порами відразу після просочення з губки видаляли частину гелеутворюючої композиції шляхом її віджимання при проведенні просочування у шприці. При цьому гібридні гідрогелі позначали як ГГ-Х, де Х – відносний вміст (об. %) гідрогелевої композиції у губці (після її просочення та віджимання) у порівнянні з повністю заповненою невіджатою губкою.

Аналіз функціональних груп акрилових гідрогелів, матриць на основі ПВФ та гібридних сорбентів проводили з використанням ІЧ-спектрометра Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer). Спектри реєстрували, використовуючи метод порушеного повного внутрішнього відбиття (спектроскопія внутрішнього відбиття), у діапазоні 550–4000 см⁻¹ з роздільною здатністю 2 см⁻¹. Для зменшення випадкових абсорбційних артефактів для кожного зразку було усереднено 8 ІЧ спектрів.

Детальну інформацію про структуру порового простору полімерних систем було отримано з аналізу зроблених з використанням скануючого електронного мікроскопа JSM-6060 LA (JEOL (Японія), роздільна здатність 4 нм) мікрофотографій. Підготовку зразків проводили таким чином: полімерні зразки висушували ліофільно у сублімаційній установці УЗВ-10 (Харків, Україна), прикріплювали їх до стандартних тримачів за допомогою двосторонньої електропровідної плівки та покривали шаром Au/Pd товщиною 25 нм у іонно-розпилюючій установці Gatan 682 Precision Etching and Coating System (PECS) (Gatan). Фотографії отримували при використанні детектору вторинних електронів з енергією 10 keV.

У якості модельних сполук для сорбційних експериментів ми обрали плюмбум ацетат (Pb(CH₃COO)₂), нікель (II) сульфат (NiSO₄·7H₂O) та цинк (II) сульфат (ZnSO₄·7H₂O). Досліди щодо сорбції катіонів металів проводили наступним чином. Полімерний сорбент відомої маси вносили у 10-мл шприць, у який набирали необхідний об'єм розчину важких металів. Масове співвідношення між сорбентом та розчином становило 1 : 20. Через певні проміжки часу розчин видаляли зі шприцу, а сорбент віджимали за допомогою поршню. Концентрацію катіонів металів у розчинах після сорбції визначали з використанням рентгенофлуоресцентного аналізатора CEP-01 ElvaX по отриманим для розчинів з відомою концентрацією катіонів металів калібрувальним кривим. Вихідна концентрація Ni²⁺ та Zn²⁺ у розчинах становила 3,5 мМ, тоді як для Pb²⁺ сорбційні експерименти були проведені у діапазоні концентрацій 0,5–2,0 мМ. Всі експерименти були виконані при кімнатній температурі 22 °С. Десорбцію катіонів важких металів з насиченого полімерного сорбенту

проводили у дистильованій воді та 0,1 М розчині HCl за допомогою шейкера (320 об/хв) аналогічним способом.

Питома абсорбцію A (мг/г) розраховували за формулою (1), ефективність абсорбції S (%) – за формулою (2), ефективність десорбції D – за формулою (3):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m_{\text{сорбенту}}} \quad (1)$$

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$D = \frac{C}{C_0 - C_{\text{залиш.}}} \cdot 100\% \quad (3)$$

де C_0 – вихідна концентрація катіонів металів (мг/л);
 C – рівноважна концентрація катіонів металів після сорбції (мг/л);
 $C_{\text{залиш.}}$ – залишкова концентрація катіонів металів після десорбції (мг/л);
 V – об'єм розчину (л);
 m – маса сухого сорбенту (г).

Marvin Sketch (version 17.4.3, 2017) ChemAxon (<http://www.chemaxon.com>) нами використано для зображення хімічних структур, а також хімічного моделювання. Теоретично розраховане значення pK_a акрилової кислоти та розподіл дисоційованих та недисоційованих молекул акрилової кислоти використані при поясненні експериментальних сорбційних даних. Відповідні розрахунки проведені у діапазоні рН від 0 до 14 із кроком 0,1 при температурі 298 °К та з використанням стандартних налаштувань (результати до другого знаку після коми).

Усі математичні розрахунки проведені у Microsoft Excel 2016 (Microsoft). Origin Pro (Origin Lab) був використаний для побудови графіків, графічного регресійного аналізу, лінійного і нелінійного апроксимування експериментальних даних.

Результати та їх обговорення

Гідрогелі на основі ПАК характеризуються рН-чутливістю та значними ступенями набухання у полярних розчинниках таких як, наприклад, вода. Але, незважаючи на їх здатність сорбувати значну кількість рідини, рівноважний ступінь набухання гідрогелів досягається тільки через декілька годин [22]. З іншого боку, полімерним губкам на основі ПВФ притаманна добре розвинена система відкритих розгалужених транспортних пор і як наслідок їх високої питомої поверхні – швидке набухання. Але, незважаючи на ці переваги, губки здатні поглинати лише відносно невеликий об'єм розчинника порівняно з акриловими гідрогелями, проте – за лічені хвилини. Тому ми очікуємо, що гібридні матеріали на основі ПВФ та АК завдяки поєднанню властивостей їх складових будуть мати покращені механічні властивості, будуть проявляти підвищену чутливість до незначних змін рН зовнішнього розчину та, вочевидь, за швидкістю та ступенем набухання зможуть бути віднесені до суперсорбуючих полімерних систем.

Як видно із сканованих електронних мікрофотографій полімерних сорбентів (рис. 1), ПВФ характеризуються добре розвинутою системою з'єднаних пор розміром менше 1 мм, а також наявністю пор з діаметром у декілька сотень мікрометрів. Варто також відмітити, що стінки ПВФ мають пористу структуру з приблизним діаметром пор 10 мкм та товщиною стінок у декілька мікрометрів. На відміну від ПВФ рН-чутливий гідрогель на основі ПАК має непористу структуру стінок значно меншої товщини (набагато менше 1 мкм), а також нез'єднану між собою систему пор з діаметром приблизно 100 мкм. У випадку гібридного сорбенту структура порового простору подібна до ПВФ з невеликими відмінностями:

пористість стінок менша ніж у випадку ПВФ, що пояснюється полімеризацією у них гідрогелевої композиції, а також наявністю гідрогелевих кластерів розміром приблизно 100-500 мкм у порах з діаметром менше 1 мм.

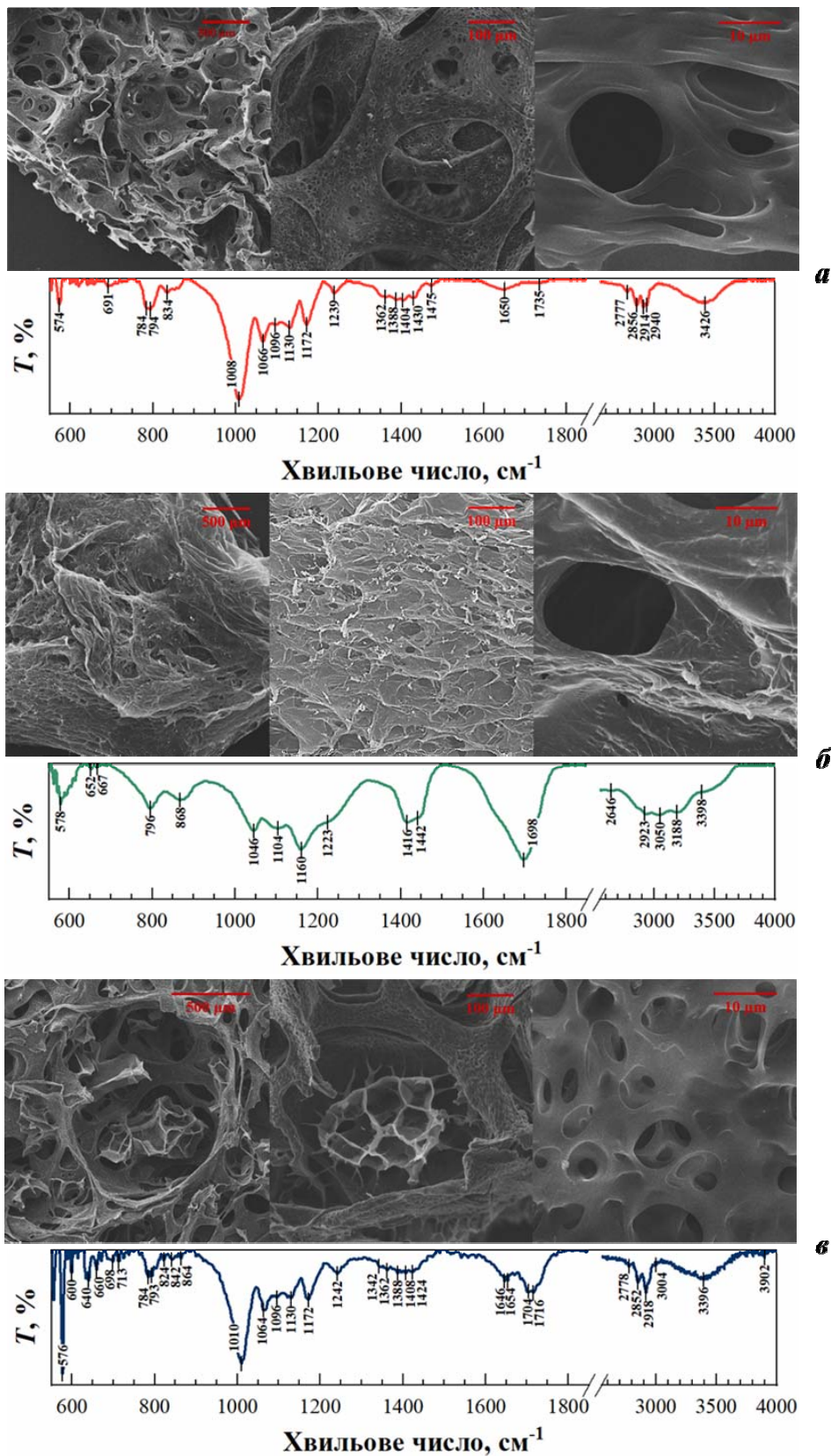


Рис. 1. Мікрофотографії (SEM) та ІЧ-спектри сорбентів на основі ПВФ (а), рН-чутливого поліакрилового гідрогелю (б) та гібридного гідрогелю (ГГ-100) на їх основі (в).

Функціональні групи ненаповнених пористих матриць на основі ПВФ, рН-чутливих поліакрилових гідрогелів (ПАГ) чи гібридних матеріалів на основі ПВФ та ПАК були ідентифіковані виходячи з отриманих ІЧ-спектрів (рис. 1). Як нам відомо на основі аналогії зі спектрами простих сполук та з теоретично розрахованих частот коливань різних функціональних груп, смуги, які відповідають характеристичним коливанням sp^3 -гібридизованих С–Н зв'язків, спостерігаються у трьох діапазонах: 2800 – 3000, 1300 – 1400 та нижче 700 cm^{-1} . Пов'язані зі скелетними коливаннями смуги мають низьку інтенсивність та з'являються у діапазоні 700 – 1100 cm^{-1} (валентні коливання) та нижче 500 cm^{-1} (деформаційні коливання). Смуги валентних коливань С–Н груп спостерігаються у спектрах всіх полімерних сорбентів у діапазоні 2800 – 3000 cm^{-1} .

Для ненаповненого ПВФ (рис. 1а) в ІЧ-спектрі спостерігається широка смуга поглинання з максимумом у 3426 cm^{-1} , яку ми віднесли до валентних коливань гідроксильної групи ОН. Уширення цієї смуги та її зсув у низькочастотну область зумовлений утворенням водневих зв'язків між гідроксильними групами. У той же час абсорбція при 1008 cm^{-1} може бути віднесена до валентних коливань С–О гідроксильної групи (С–ОН) чи С–О–С груп у шестичленному циклі з накладанням деформаційних коливань сусідніх С–С зв'язків. У свою чергу наявність зазначених коливань може свідчити про присутність непрореагувавших ланок полівінілового спирту у складі ПВФ.

У рідкому та твердому стані карбоксильні кислоти існують у вигляді димерів (cis-cis and trans-trans) (рис. 2а, б) чи «полімерних» структур за рахунок утворення сильних водневих зв'язків [26].

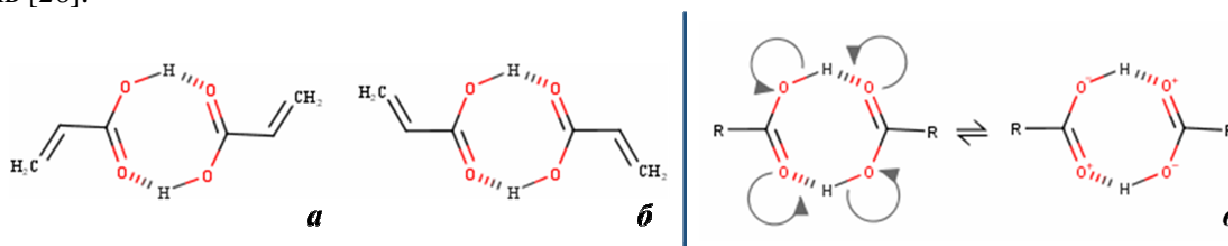


Рис. 2. Можливі конформації димерів карбоксильних кислот (cis-cis (а) та trans-trans (б) конформації) та їх резонансна структура (в).

Виняткова міцність водневого зв'язку пояснюється на підставі значного внеску іонної резонансної структури (рис. 2в). Через сильну асоціацію, міжмолекулярні димери/«полімери» карбоксильної кислоти характеризуються наявністю дуже широкої та інтенсивної смуги з центром при 3050 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням гідроксильної групи з накладанням менш інтенсивних валентних коливань С–Н груп (рис. 1б). Структурні обмеження у ПАГ та ГГ призводять до зменшення ступеня асоціації гідроксильних груп і послаблення міжмолекулярних водневих зв'язків. Це у свою чергу призводить до зсуву смуги валентних коливань О–Н групи з 3076 cm^{-1} (для мономерної форми) до 3398 cm^{-1} .

У спектрі ПАГ та ГГ смуга поглинання при 1698 та 1704–1717 cm^{-1} пов'язана із характеристичними коливаннями карбонільної групи С=О (Рис. 1б, в). Для мономерної форми акрилової кислоти відповідна смуга спостерігається при 1732 cm^{-1} і її зсув у низькочастотну область вказує на подальше збільшення ступеня асоціації карбоксильних груп за рахунок утворення водневих зв'язків. Також варто відмітити, що у спектрі ПВФ (Рис. 1а) спостерігається низько інтенсивна смуга при 1735 cm^{-1} , яку ми віднесли до валентних коливань карбонільної групи залишкових ацетатних груп.

Таким чином, детальний аналіз ІЧ-спектрів полімерних сорбентів підтвердив успішне інкорпорування рН-чутливої ПАК до складу гібридного гідрогелевого сорбенту та

присутність у складі ПВФ та гібридного гідрогелю на його основі залишкових гідроксильних а також ацетатних груп.

Губки на основі ПВФ з повністю заповненим гідрогелем поровим простором (невіджати) характеризуються практично таким же низьким рівноважним водовмістом (14,7 г/г при рН 9.18), як і вихідний немодифікований ПВФ сорбент (19,5±0,8 г/г). Причому водовміст гібридного гідрогелю залежить від рН, як і у випадку ПАК, тоді як зміна рН не впливає на ступінь набухання ПВФ. При цьому максимальний ступінь набухання, який співрозмірний з ступенем набухання ПАГ, спостерігається для ПВФ із частковим заповненням пор. Більш детально процес набухання губок на основі ПВФ з різним ступенем наповнення при різних рН та у різних розчинниках описано нами в нашій попередній роботі [27].

Як відомо, сорбційна здатність полімерного сорбенту по відношенню до катіонів металів залежить від реакційної здатності функціональних груп гідрогелів. Так, у випадку полімерних сорбентів з карбоксильними групами сорбційна здатність сорбенту та ступінь іонізації груп залежить від рН розчину [28]. Тому дослідження сорбційної здатності пористих полімерних сорбентів на основі ПВФ та ПАК по відношенню до катіонів важких металів були проведені в залежності від рН розчину та складу гібридного гідрогелевого сорбенту (рис. 3а), а також від концентрації металу (рис. 4). Оскільки сорбція важких металів відбувається за рахунок електростатичних взаємодій між позитивно зарядженими іонами металів та негативно зарядженими функціональними групами, сорбційна здатність ГГ має зростати із збільшенням рН.

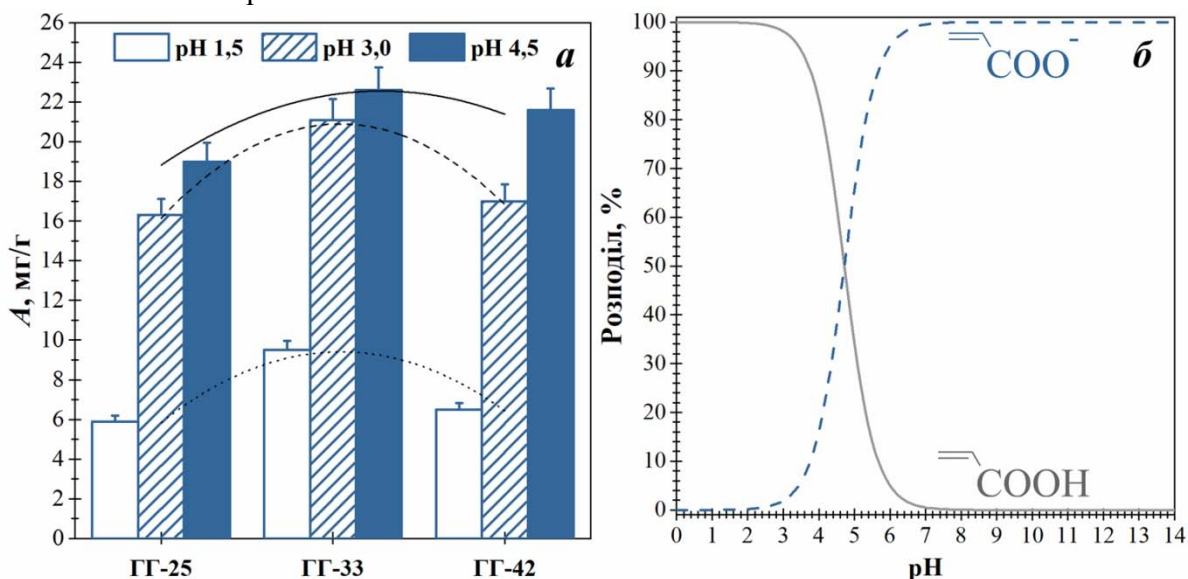


Рис. 3. Питома абсорбція (а) Pb²⁺ гібридними гідрогелями на основі ПВФ та ПАК в залежності від відсоткового вмісту ПАГ та рН розчину, а також теоретично розрахований розподіл дисоційованих та недисоційованих молекул акрилової кислоти (б). Вихідна концентрація катіонів металу – 1 мг/мл; масове співвідношення між розчином та сорбентом 1 : 25.

На прикладі катіонів Плюмбуму (II) продемонстровано, що підвищення рН розчину з 1,5 до 3 та 4,5, як і очікувалося, призводить до збільшення абсорбції катіонів металу за рахунок збільшення кількості дисоційованих карбоксильних груп рН-чутливих сорбентів (рис. 3). Теоретично розрахований розподіл дисоційованих та недисоційованих молекул акрилової кислоти з *pK_a* 4,72 в залежності від рН наведено на рис. 3б. При рН менше трьох

¹ Відповідно до літературних даних [Kushwaha, SKS, Saxena P, Rai, AK. Stimuli sensitive hydrogels for ophthalmic drug delivery: A review. *International Journal of Pharmaceutical Investigation*. – 2012. – Vol. 2. – P.54-61] *pK_a* поліакрилової кислоти приблизно становить 5,5.

сорбція катіонів металу на гібридних пористих сорбентах майже не відбувається, оскільки згідно рівняння Хендерсона-Хасельбаха (Henderson–Hasselbach equation) відносна кількість дисоційованих груп становить менше 6 % при співвідношенні між $-\text{COO}^-$ та $-\text{COOH}$ менше 1 : 16. При збільшенні рН поверхня полімеру набуває негативного заряду за рахунок дисоціації карбоксильних груп, що у свою чергу також призводить до його набухання внаслідок збільшення осмотичного тиску протиіонів та електростатичного відштовхування між дисоційованими карбоксильними групами. При цьому сорбція катіонів при підвищенні рН відбувається швидше (дані не наведені), що пояснюється не лише збільшенням кількості дисоційованих карбоксильних груп, а також і полегшенням дифузії катіонів металу у об'єм. Варто також відзначити, що для уникнення осадження іонів Pb^{2+} та катіонів інших важких металів з розчину за рахунок утворення нерозчинних гідроксидів всі сорбційні експерименти були проведені при максимальному рН 5 [29].

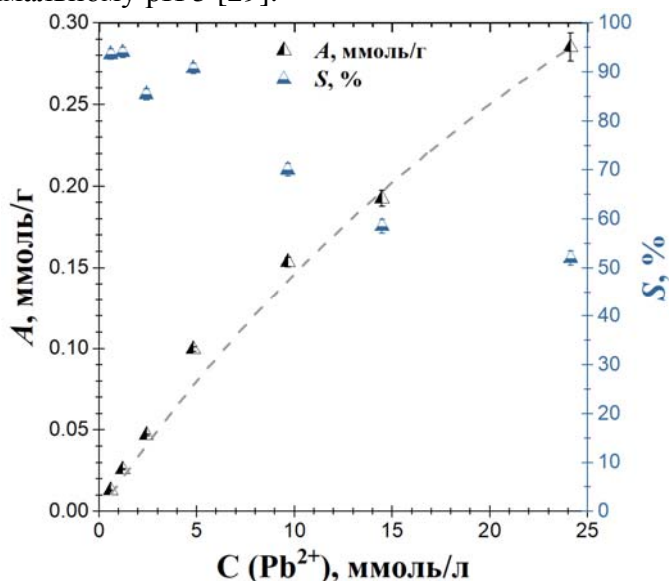


Рис. 4. Ізотерма сорбції та ефективність сорбції Pb^{2+} ГГ-33 на основі ПВФ та ПАК з індивідуального розчину $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при рН 4,5. Масове співвідношення між розчином та сорбентом 1 : 25. Перервна лінія на графіку відповідає рівнянню 4.

Рівноважна ізотерма сорбції є однією з найбільш важливих характеристик для опису сорбційних явищ, з якої можна отримати інформацію про рівноважний розподіл сорбату між рідкою та твердою фазою. Як видно з рис. 4, ізотерма сорбції Pb^{2+} належить до ізотерми мономолекулярної адсорбції типу I, яка є характерною для мікропористих тіл з відносно невеликою питомою поверхнею. Наведена ізотерма сорбції у подальшому може бути використана для визначення оптимальних параметрів сорбції катіонів важких металів із водних розчинів полімерними сорбентами.

Як нам відомо, у 1917 р. Ленгмюр вивів рівняння ізотерми адсорбції для границі розділу тверде тіло-газ, але кінетичні принципи, на яких базується вищезазначене виведення, є справедливими також для будь-якої границі, у тому числі для границі тверде тіло-рідина [30]. Тому експериментальні дані по сорбції катіонів важких металів полімерними сорбентами ми описали у рамках теорії Ленгмюра з використанням нижченаведених рівнянь (загальна (4) та лінеалізована (5) форми):

$$A = A_{\infty} \frac{K_L C}{1 + K_L C}, \quad (4)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty} K_L} + \frac{1}{A_{\infty}} C, \quad (5)$$

де A – питома сорбція катіонів важких металів (ммоль/г);
 A_{∞} – гранична сорбція катіонів важких металів (ммоль/г);
 C – рівноважна концентрація катіонів Pb^{2+} у розчині (ммоль/л);

K_L – константа рівноваги сорбційного процесу (л/ммоль), яка виражається через відношення швидкостей сорбції та десорбції.

На основі даних графічного регресійного аналізу (дані не наведено), а також значень нормалізованого коефіцієнту детермінації ($R_{adj}^2 = 0,99211$) можна прийти до висновку, що рівняння 4 добре описує сорбцію Pb^{2+} гібридним гідрогелевим сорбентом (рис. 4). Розрахована гранична сорбція катіонів Pb^{2+} та константа рівноваги Ленгмюра становить $42,69 \pm 13,01$ ммоль/г та $0,020 \pm 0,004$ л/ммоль відповідно.

Варто також зазначити, що у випадку дуже низьких концентрацій (менше 0,6 ммоль/л) $K_L C \ll 1$ і $A = A_\infty K_L C$, тобто залежність сорбції від концентрації лінійна. На цій ділянці, де кількість вільних дисоційованих карбоксильних груп значна, рівняння ізотерми сорбції відповідає закону Генрі. При інших граничних умовах, коли $K_L C \gg 1$, рівняння 4 зводиться до $A = A_\infty$. Таким чином, другою асимптотою є горизонтальна крива, яка відповідає граничній сорбції.

Крім того, дані для ізотерми адсорбції Ленгмюра можна представити за допомогою безрозмірного коефіцієнту розділення R [31]:

$$R = \frac{1}{1 + K_L C}. \quad (6)$$

Значення коефіцієнту розділення R використовують для опису типу сорбційного процесу, який класифікують згідно наведених значень у таблиці 3.

Таблиця 3

Тип сорбційного процесу в залежності від значень коефіцієнту розділення Ленгмюра R

Значення R	Тип сорбційного процесу
$R > 1$	несприятлива
$R = 1$	лінійна
$0 < R < 1$	сприятлива
$R = 0$	необоротна

Як видно із рис. 5, коефіцієнт розділення Ленгмюра R для сорбції Pb^{2+} гібридним сорбентом знаходиться між 0,6 та 1, що свідчить про те, що сорбція катіонів Pb^{2+} гібридним сорбентом є сприятливим процесом.

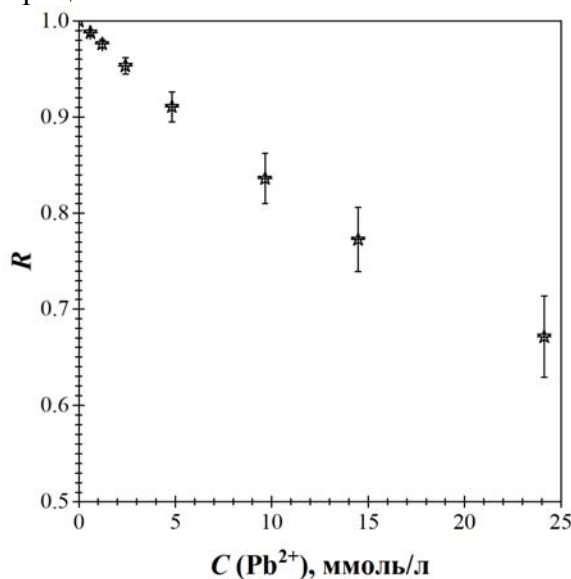


Рис. 5. Концентраційна залежність коефіцієнту Ленгмюра R для сорбції Pb^{2+} ГГ-33 на основі ПВФ та ПАК з індивідуального розчину $Pb(CH_3COO)_2$ при рН 4,5. Масове співвідношення між розчином та сорбентом 1 : 25.

На відміну від ПАГ, де рівноважна питома сорбція досягається протягом доби [22], встановлення сорбційної рівноваги для пористих гібридних гідрогелів на основі ПВФ та ПАК спостерігається менше ніж за годину. При цьому ефективність видалення важких металів ГГ-33 з їх індивідуальних розчинів зростає зі збільшенням рН (як і у випадку Pb^{2+}) і в нейтральному середовищі становить близько 86.8 ± 4.3 % для Zn^{2+} та більше 61.3 ± 6.0 % для Ni^{2+} , тоді як у розчинах з низьким рН сорбція відповідних катіонів становить менше 20 % (рис. 6). Слід зауважити, що, на відміну від пористих гібридних гідрогелів, при використанні вихідного ненаповненого ПВФ ступінь вилучення катіонів перехідних металів нікелю та цинку не перевищує 8 % у всьому досліджуваному діапазоні рН (дані не наведено).

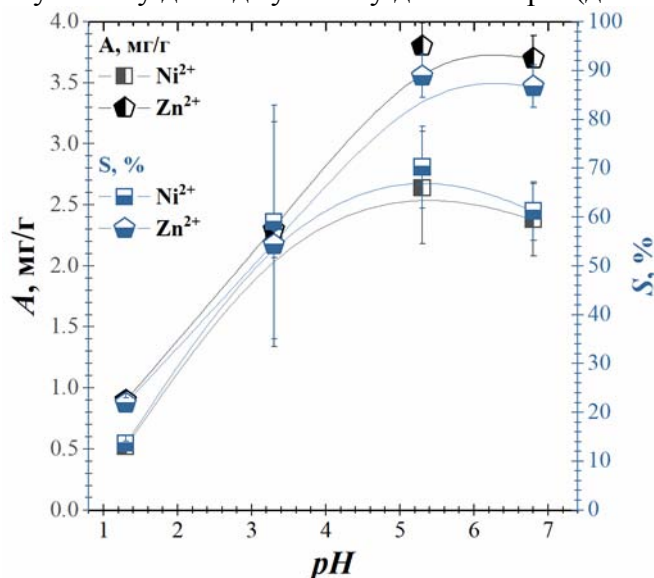


Рис. 6. Питома абсорбція та ефективність сорбції катіонів Ni^{2+} та Zn^{2+} гібридними гідрогелями (ГГ-33) на основі ПВФ та ПАК при різних рН. Вихідна концентрація металів – $3,4 \pm 0,4$ ммоль/л; масове співвідношення між розчином та сорбентом 1 : 25.

При дослідженні десорбції катіонів важких металів за різних значень рН встановлено, що в 0,1 Н розчині HCl десорбція катіонів досліджених металів складає майже 90 %, тоді як у дистильованій воді десорбція майже не відбувається. Отримані дані вказують на міцне зв'язування катіонів важких металів з карбоксильними групами гібридного гідрогелю та на їх високу спорідненість із розробленим сорбентом, а також можливість регенерації та повторного використання гібридних гідрогелевих сорбентів.

У подальших дослідженнях ми плануємо провести додаткові експерименти по сорбції катіонів інших важких металів, у першу чергу сполук хрому, дослідити селективність полімерних сорбентів по відношенню до різного типу катіонів металів, детально вивчити кінетику сорбції, та апробувати розроблені пористі гібридні сорбенти на основі ПВФ та ПАК для очищення стічних вод, що утворюються під час виробництва шкір.

Висновки

Було синтезовано рН-чутливі пористі гібридні гідрогелі на основі полівінілформалю та поліакрилової кислоти і розроблено методи запобігання закорковування гідрогелевим наповнювачем транспортних пор у вихідній пористій матриці завдяки частковому вилученню з неї гелеутворюючої композиції. Структуру отриманих гібридних гідрогелевих сорбентів охарактеризовано з використанням ІЧ-спектроскопії, а їх поровий простір досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Доведено ефективність застосування синтезованих гібридних гідрогелів у якості сорбентів для вилучення катіонів свинцю (II), нікелю (II) та цинку з водних розчинів. Проведені дослідження продемонстрували можливість ефективної сорбції вищезазначених катіонів важких металів гібридними гідрогелями, їх регенерації, а також можливість повторного використання

полімерних сорбентів, що може стати основою ефективної технології видалення важких металів із водних розчинів.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Li X, Li Y, Zhang S, Ye Z.** Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly(vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2012. № 183. P. 88-97.
2. **Anirudhan TS, Rijith S, Tharun AR.** Adsorptive removal of thorium (IV) from aqueous solutions using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: process design and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. № 368. P. 13-22.
3. **Dalida MLP, Mariano AFV, Futralan CM, Kan CC, Tsai WC, Wan MW.** Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination*. 2011. № 275. P. 154-159.
4. **Paulino AT, Belfiore LA, Kubota LT, Muniz EC, Tambourgi EB.** Efficiency of hydrogels based on natural polysaccharides in the removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2011. № 168. P. 68-76.
5. **Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E.** Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004. № 56. P. 91-106.
6. **Sastre J, Sahuquillo A.** Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2002. № 462. P. 59-72.
7. **Cheng R, Xiang B, Li Y, Zhang M.** Application of dithiocarbamate-modified starch for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. № 188. P. 254-260.
8. **Panic VV, Velickovic SJ.** Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: kinetics, equilibrium study and image analysis. *Separation and Purification Technology*. 2014. № 122. P. 384-394.
9. **Futralan CM, Kan CC, Dalida ML, Hsien KJ, Pascua C, Wan MW.** Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*. 2011. № 83. P. 528-536.
10. **Fu F, Wang Q.** Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*. 2011. № 92. P. 407-418.
11. **Liu Y, Wang W, Wang A.** Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/attapulgite hydrogel composites. *Desalination*. 2010. № 259. P. 258-264.
12. **Najafi MP, Hasanzadeh R, Khalafy J.** Preparation of SMA functionalized sulfanilic acid hydrogels and investigation of their metal ions adsorption behavior. *Iranian Polymer Journal*. 2013. № 22. P. 133-142.
13. **Mahdavinia GR, Iravani S, Zoroufi S, Hosseinzadeh H.** Magnetic and K⁺-cross-linked kappa-carrageenan nanocomposite beads and adsorption of crystal violet. *Iranian Polymer Journal*. 2014. № 23. P. 335-344.
14. **Mahdavinia GR, Massoudi A, Baghban A, Massoumi B.** Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye. *Iranian Polymer Journal*. 2012. № 21. P. 609-619.
15. **Tanaka T.** Gels. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 7 New York, USA: John Wiley & Sons, 1987. 514 p.
16. **You JO, Auguste DT.** Conductive, physiologically responsive hydrogels. *Langmuir*. 2010. № 26. P. 4607-4612.
17. **Samchenko Yu, Ulberg Z, Korotych O.** Multipurpose smart hydrogel systems. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. Vol.168. P. 247-262.

18. **Mehrdad Hamidi, Amir Azadi, Pedram Rafiei.** Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2009. Vol. 60, № 15. P. 1638-1649.
19. **Yuhui Li, Guoyou Huang, Xiaohui Zhang, Baoqiang Li, Yongmei Chen, Tingli Lu, Tian Jian Lu, Feng Xu.** Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Advanced Functional Materials*. 2013. Vol. 23, № 6. P. 660-672.
20. **Peppas N, Huang Y, Torres-Lugo M.** Physicochemical, foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2000. Vol. 2. P. 9-29.
21. **Stadniy IA, Konovalova VV, Samchenko YuM, Pobigay GA, Burban AF, Ulber ZR.** Development of hydrogel polyelectrolyte membranes with fixed sulpho-groups via radical copolymerization of acrylic monomers. *Materials Sciences and Applications*. 2011. № 2. P. 270-275.
22. **Nikovskaya GN, Godinchuk NV, Samchenko YuM.** Removal of heavy metals from aqueous solutions by hydrogels. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2011. Vol. 33, № 6. P. 363-368.
23. **Kao WC, Wu JY, Chang CC, Chang JS.** Cadmium biosorption by poly(vinyl alcohol) immobilized recombinant Escherichia coli. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. №169. P. 651-658.
24. **Yahya HF, Ghada A, Mahmoudb MA, Abdel Khalekc.** Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 2014. Vol. 7, № 2. P. 135-145.
25. **Крикля С.О., Самченко Ю.М., Коновалова В.В., Полторацька Т.П., Пасмурцева Н.О., Ульберг З.Р.** Гібридні рН- та термочутливі гідрогелі на основі полівінілового спирту та акрилових мономерів. *Магістеріум. Хімічні науки*. 2016. Випуск 63. С. 20-28.
26. **Charles SW, Cullen FC, Owen NL, Williams GA.** Infrared spectrum and rotational isomerism of acrylic acid. *Journal of Molecular Structure*. 1987. Vol. 157. P. 17-29.
27. **Самченко Ю.М., Керносенко Л.О., Крикля С.О., Пасмурцева Н.О., Полторацька Т.П.** Селективні сорбенти на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилових гідрогелів. *Журнал хроматографічного товариства*. 2016. Т. 16, № 1-4. С. 14-23.
28. **Kryklya SO, Samchenko YuM, Poltoratska TP, Konovalova VV.** pH-sensitive hybrid hydrogel materials with incorporated nanoparticles. *Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2013): 3rd International conference, September 16-23, 2013, Alushta*, Edited by: A. Pogrebnyak. Sumy: Sumy State University, 2014. Vol. 3, № 1. P. 4-8.
29. **Anirudhan TS, Rijith S.** Glutaraldehyde crosslinked epoxyaminated chitosan as an adsorbent for the removal and recovery of cooper(II) from aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. № 351. P. 52-59.
30. **Фридрихсберг ДА.** Курс коллоидной химии. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1984. С.80-84.
31. **Chen J, Zhang W, Li X.** Adsorption of Cu(II) ion from aqueous solutions on hydrogel prepared from Konjac glucomannan. *Polymer Bulletin*. 2016. Vol. 73, № 7. P. 1965-1984.

*Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України,
м. Київ*

*Надійшло до редакції
15.03.2017*