

УДК: 541.64.

Адсорбционная способность азотсодержащих полимерных сорбентов на основе мочевино-формальдегидной смолы и аминокислотной кислоты по отношению к ионам тяжёлых металлов

© 2023 г. Н.А. Эрмуратова¹, Х.Х. Тураев², К.Н. Корнилов^{3,□},

М.Ж. Абдувалиева¹, Н.Б. Чориева¹

¹*Термезский инженерно-технический институт
190100 Термез, ул. Ислама Каримова, 228а, Узбекистан*

²*Термезский государственный университет
190111 Термез, ул. Баркамол авлод, 43, Узбекистан*

³*Российский биотехнологический университет (Росбиотех)
125080 Москва, ул. Врубеля, 12*

□ *kornilovkn@mgipp.ru*

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 14.11.2023 г.

Принята к публикации 08.12.2023 г.

Получены новые модификации полиамфолита-сорбента на основе карбамида (мочевины), формальдегида и аминоксусной кислоты, различающиеся соотношением реагентов при синтезе. Показано, что оптимальная температура синтеза составляет 90 °С. Проанализирована термическая стабильность полиамфолита. Исследованы сорбционные свойства полиамфолита по отношению к ионам d-элементов. Изучено влияние температуры синтеза на удельный объём и статическую обменную емкость полиамфолита. Охарактеризовано влияние рН среды на сорбцию полиамфолитом ионов меди (II). Установлено, что для всех исследованных сорбентов степень сорбции максимальна в интервале рН от 5.5 до 6.5. Показано, что наиболее высокую сорбционную способность по отношению к ионам d-элементов имеет полиамфолит, получаемый при соотношении мочевины, формальдегида и аминоксусной кислоты 2 : 5 : 0.7. Скорость сорбции максимальна при температуре раствора 20 °С. Установлено, что адсорбция подчиняется уравнению Фрейндлиха.

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменными свойствами обладают многие природные полимерные соединения и химические вещества, получаемые искусственным путем [1]. Первое место среди них занимают иониты на основе синтетических полимеров [2, 3], которые иногда называют полиамфолитами или ионообменными смолами.

За последние годы достигнуты значительные успехи в области получения полиамфолитов. Однако многие из них, особенно полиамфолиты поликонденсационного типа, до сих пор не отвечают требованиям по доступности, эффективности, сорбционной и селективной способности, что приводит к необходимости синтеза новых ионообменных полимеров [4]. В связи с этим разработке новых полиамфолитов и совершенствованию процессов их получения уделяется большое внимание во всем мире [5]. Масштабное использование ионообменных материалов в различных областях промышленного производства стимулирует дальнейшее развитие и совершенствование процессов их получения [6]. Кроме того, применение ионитов приводит к увеличению выхода продуктов в разных процессах, снижению энерго- и материальных затрат, упрощению технологических схем.

Иониты-адсорбенты зарекомендовали себя и как вещества, применяемые в целях уменьшения вреда, наносимого окружающей среде: например, для очистки сточных вод от ядовитых ионов [7, 8].

В современных технологиях очистки сточных вод широко используются полимерные сорбенты с хелатообразующими свойствами [9]. Поиск новых ионитов, обладающих повышенной термической и химической стойкостью, избирательностью к ионам редких и цветных металлов (молибден, медь, кобальт, никель и другие), имеющих важное значение в технике, является одной из актуальных задач современной науки и промышленности [10]. В целом модификация ионообменных материалов в настоящее время – чрезвычайно интенсивно развивающаяся отрасль современной химии. Однако, несмотря на достигнутые в последнее время успехи, проблема получения полиамфолитов продолжает оставаться одной из наиболее актуальных.

Ранее был синтезирован хелатообразующий сорбент на основе мочевины, формальдегида и гидрата гидразина и изучен процесс комплексообразования с ним ионов Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) [11]. Был исследован также процесс ковалентного закрепления указанных ионов на матрице карбамид-формальдегидной смолы с 2-аминопентандиовой (глутаминовой) кислотой (сорбент МФГ) [12] и дитизоном (МФД) [13]. Установлено, что данные полифункциональные аниониты обладают улучшенными ионообменными

свойствами по отношению к ионам таких солей, как сульфаты, нитраты и хлориды [14].

Нашей главной целью является получение широкого спектра разных полиамфолитов, способных адсорбировать из растворов ионы металлов. В дальнейшем планируется исследовать возможность использования этих полиамфолитов в качестве адсорбентов для частиц микропластика, которыми загрязнена окружающая среда, особенно вода [15]. В ряде работ установлено, что частицы микро- и нанопластика отчётливо обнаруживаются в самых разных природных объектах и пищевых средах – в воде [16], растительных маслах при их хранении [17] и даже активно выделяются из пирамидальных пакетиков для чая при заваривании [18]. В связи с этим вопрос разработки адсорбентов, способных поглощать и ионы тяжёлых металлов, и микропластик, является очень важным.

В результате исследований, начатых ранее, в работе [19] был получен полиамфолит-сорбент на основе мочевины, формальдегида и аминокислотной кислоты (**МФА**). Изучено влияние pH среды и температуры на его синтез, исследованы его ИК-спектры, проведён элементный анализ синтезированных комплексов, структура их поверхности исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Полиамфолит, полученный поликонденсацией орто-аминобензойной кислоты и эпоксидной смолы, содержащей фрагменты Бисфенола А, совсем недавно исследован нами в работе [20].

В данной работе определяются адсорбционные характеристики различных модификаций сорбента-полиамфолита, синтезированного поликонденсацией мочевино-формальдегидной смолы с аминокислотой. Ее цель – изучение их сорбционных свойств по отношению к ионам меди (II). В работе проводится также анализ механизма сорбции ионов Cu^{2+} адсорбентами-полиамфолитами. Ранее на основании изотермических, кинетических и термодинамических исследований было установлено, что процесс сорбции урана на хелатирующих полимерах следует модели Ленгмюра с механизмом псевдвторого порядка и экзотермической природой [21]. В настоящей работе процесс сорбции анализируется с помощью изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все модификации исследуемого сорбента были получены путём поликонденсации из карбамида (мочевины), формальдегида и аминокислоты по методике [19] при разном соотношении реагентов.

Термоаналитические исследования проводили на анализаторе “Netzsch STA 409 PG” (Германия) с термопарой типа К (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Измерения выполняли в инертной атмосфере азота при скорости потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составил 25–370 °С, скорость нагревания 5 град/мин. Объем пробы для одного измерения

5–10 мг. Для калибровки использовали набор стандартных веществ KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn.

Удельный объём набухших сорбентов определяли по ГОСТ 10898.4–84, статическую обменную ёмкость – по ГОСТ 20255.1–89 “Иониты. Методы определения статической обменной ёмкости” по аналогии с работой [22]. Реактивы имели квалификацию ч. и х.ч.. Растворы реактивов готовили растворением точной навески в известном объеме растворителя.

Для всех синтезированных комплексообразующих сорбентов типа МФА изучали изотерму адсорбции ионов металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}). С этой целью готовили растворы солей указанных металлов в воде с концентрацией 0.1 экв/л и объемом 10 мл. Далее к каждому раствору добавляли по 0.5 г сорбента МФА в гранулах. Сорбент выдерживали в растворе 4 ч, чтобы металл сорбировался. При этом изменялись цвет раствора и сам сорбент за счёт перехода ионов металла в адсорбированное состояние. Далее комплекс сорбента с металлом отделяли от раствора. В результате были получены набухшие разноцветные гранулы, которые затем высушивали в сушильном шкафу при комнатной температуре.

Чтобы определить адсорбционную способность (статическую обменную ёмкость) по отношению к тому или иному иону измеряли концентрацию металла в растворе до адсорбции (в каждом случае 0.1 н) и после адсорбции спектрофотометрическим или комплексонометрическим методами.

Длина кюветы при спектрофотометрическом измерении составляла 5 см. Для иона Cu^{2+} , который образует аммиачные комплексы с разбавленным раствором аммиака (темно-синий раствор), оптическую плотность измеряли при длине волны 610 нм. Для иона Ni^{2+} , образующего комплексы с разбавленным раствором аммиака, (сине-фиолетовый цвет раствора), измерения проводили при длине волны 565 нм. При определении иона Co^{2+} из розового раствора с помощью мурексида образовывался насыщенный желтый раствор (длина волны для измерения 460 нм). Концентрацию ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} находили методом комплексонометрии как в работах [23] и [24] соответственно. При этом использовали растворы дитизона с комплексоном III.

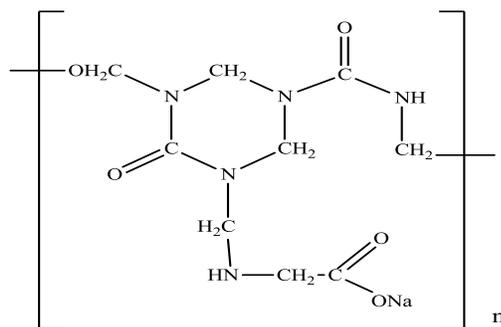
Статическую обменную ёмкость (СОЭ) рассчитывали по формуле

$$\text{СОЭ} = (c^0 - c)/100m,$$

где c^0 – концентрация ионов до адсорбции (0.1 н), c – концентрация ионов после адсорбции, m – насыпная масса адсорбента. В соответствии с ГОСТ 20255.1-89 за результат измерения СОЭ ионита принимали среднеарифметическое значение результатов двух параллельных опытов, если выполняется условие приемлемости $|\text{СОЭ-1} - \text{СОЭ-2}| < 0.025(\text{СОЭ-1} + \text{СОЭ-2})/2$, где СОЭ-1, СОЭ-2 – результаты параллельных определений статической обменной емкости ионита, 0,025 (2.5%) — предела повторяемости при доверительной вероятности $P = 0.95$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предполагаемая структура сорбента-полиамфолита на основе карбамида (мочевины), формальдегида и аминокислоты показана ниже.



Ранее [19] мы получали полиамфолит МФА при мольном соотношении реагентов карбамид: формальдегид: аминокислота (глицин), равном 2 : 5 : 0.2 (МФА-0.2). В данной работе для улучшения адсорбционных свойств состав МФА модифицированы и синтезированы три новых полимера с мольным соотношением реагентов 2 : 5 : 0.5 (МФА-0.5), 2 : 5 : 0,7 (МФА-0.7) и 2 : 5 : 1.0 (МФА-1).

Сначала была исследована термическая стабильность полиамфолита МФА-0.2. По данным ТГА и ДТА (рис. 1), сорбент начинает плавиться при 200 °С. В интервале температур 246–335 °С проявляется эндотермический пик. Разложение полиамфолита начинается при 290 °С. В диапазоне 220–340 °С уменьшение массы образца составило 84.6%. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что причиной потери массы является удаление

Рис.1

влаги и разложение различных функциональных групп. Подобная картина наблюдалась нами ранее при термогравиметрическом анализе полиамфолита сорбента на основе карбамида, формальдегида и дитизона [13].

Далее с целью оптимизации процесса синтеза полиамфолита были изучено влияние температуры на процесс поликонденсации карбамида, формальдегида и глицина для полимера МФА-0.2. Поликонденсацию изучали при температурах: 75, 85, 90 и 100 °С. О завершении реакции судили по превращению жидкой смеси в смолистую массу.

Также были исследованы зависимости статической обменной емкости по 0.1 н раствору NaOH и удельного объема набухшего в воде сорбента от времени реакции. Результаты приведены в табл. 1. Видно, что при низкой температуре (75 °С) продолжительность реакции поликонденсации составляет 3 ч, обменная емкость сополимера 2–2.5 мэкв/г. Причиной большого времени реакции является малая активность реагирующих веществ при данной температуре. При повышении температуры реакции до 100 °С процесс сшивки протекает быстрее и время реакции снижается до 1 ч, однако обменная ёмкость и способность сополимера к набуханию также снижаются. Возможно, структура сополимера, образующегося при более высокой температуре, уплотняется, в результате чего затрудняется подвижность ионных групп.

Табл.1

Таким образом, за оптимальную температуру поликонденсации можно принять 90 °С, время реакции при этом составляет 1.5–2.0 ч, течение реакции

более равномерное, и обменная емкость по 0.1 н раствору NaOH достигает 4.1 мэкв/г. При выбранных условиях далее был осуществлён синтез полиамфолитов с другим соотношением реагентов МФА-0.5, МФА-0.7 и МФА-1.

Для новых модификаций полиамфолита МФА была определена зависимость статической сорбционной емкости по отношению к ионам меди (II) от pH среды (рис. 2). Как следует из рис. 2, сорбционная емкость адсорбентов по отношению к ионам Cu^{2+} имеет максимальное значение в интервале pH от 5 до 6. Сорбционная емкость для МФА-0.5 при pH 5.6 составила 4.3 мэкв/г, для МФА-0.7 при pH 6.0–4.6 мэкв/г, а для МФА-1 при pH 6.0–4.4 мэкв/г. Установлено, что сорбент МФА-0.7 имеет более высокую сорбционную способность по отношению к ионам меди (II) по сравнению с сорбентами МФА-0.2 [19], МФА-0.5 и МФА-1. В слабокислой среде (pH 5-6) Cu^{2+} сорбируется за счет комплексообразования с протонированными функциональными группами. Ухудшение сорбционных свойств МФА-1.0 по сравнению с МФА-0.7 можно объяснить тем, что эффект увеличения количества функциональных групп в полиамфолите нивелируется уплотнением структуры сорбента и уменьшением расстояния между функциональными группами, а также уменьшением сорбционной способности вследствие затруднения диффузии ионов в внутреннюю сферу полимера.

Рис.2

Установление оптимального значения pH среды для работы адсорбентов-полиамфолитов позволило перейти к исследованию адсорбции ионов и других d-элементов: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} . Его результаты приведены в табл. 2, где для указанных ионов представлена зависимость сорбционных свойств ионита от соотношения реагентов при его синтезе.

Исходя из предела повторяемости в 2.5%, отличия в значение COE для некоторых ионов (например, Zn^{2+} и Co^{2+}) можно считать статистическими незначительными, а адсорбционную способность разных модификаций полиамфолитов МФА одинаковой. Однако для Cu^{2+} и Ni^{2+} значения COE для разных модификаций МФА отличаются уже на 5-10%. На основании этого можно предположить, что лучшим адсорбентом является МФА-0.7.

Данные табл. 2 показывают, что при увеличении содержания аминокислотной кислоты обменная ёмкость сначала возрастает, а потом снижается. Такое поведение можно объяснить уменьшением радиуса пор ионообменника и появлением геометрических препятствия для диффузии ионов, а также уменьшением степени набухания. Из проведенных исследований следует, что ионообменники с лучшими характеристиками были получены при соотношении мочевины, формальдегида и аминокислотной кислоты 2: 5: 0.7 (МФА-0.7).

Процесс сорбции ионов Cu^{2+} наиболее эффективным полиамфолитом МФА-0.7 был проанализирован при различных температурах с использованием

изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Наблюдали за изменением концентрации раствора в результате сорбции ионов Cu^{2+} полиамфолитом. Сорбцию проводили при 20, 40, 60 и 80 °С. Эффективность сорбции a (моль/г), т.е. количество компонента в ионитовой фазе, рассчитывали по формуле

$$a = (C_o - C)V/g,$$

где V – объем раствора, л; g – масса ионита, г; C_o - начальная концентрация компонента, моль/л; C -концентрация компонента после сорбции, моль/л.

Уравнения изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха имеют вид

$$a = \Gamma_{\infty}(K_{\text{л}}C/(1 + K_{\text{л}}C))$$

и

$$\lg a = \lg K_{\text{ф}} + (1/n)\lg C$$

соответственно. Здесь $K_{\text{л}}$ и $K_{\text{ф}}$ – константы равновесия, Γ_{∞} – максимальная емкость ионита, моль/г; C – равновесная концентрация компонентов в растворе, моль/л; n – постоянная изотермы Фрейндлиха, характеризующая интенсивность сорбции. Константы, входящие в эти уравнения, находили из экспериментальных данных методом наименьших квадратов с помощью пакета Microsoft Excel 2013.

Как видно из изотерм, представленных на рисунках 4 и 5, сорбция ионов Cu (II) в ионите МФА-0.7 подчиняется модели Фрейндлиха. Рассчитанные по этой модели константы изотерм сорбции ионов Cu (II) приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, константа равновесия $K_{\text{ф}}$ находится в диапазоне от 2.5 до 1.6.

Отсюда можно было сделать вывод о селективности лигандов к ионам Cu (II). Увеличение расчетной максимальной сорбционной емкости сорбента при понижении температуры свидетельствует о прочности координационных связей иона. С понижением температуры растворимость сорбента увеличивается, в результате чего сорбированные ионы глубже проникают в лиганд. По результатам анализа оптимальная температура сорбции ионов Cu²⁺ оказалась равной 20 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые были получены новые модификации полиамфолита, состоящего из карбамида (мочевины), формальдегда и аминокислотной кислоты, синтезированные при разных соотношениях реагентов: МФА-0.5, МФА-0.7, МФА-1.0. Проведено термогравиметрическое исследование полиамфолита МФА-0.2. Установлены закономерности его термической деструкции. Изучены адсорбционные характеристики полиамфолита МФА-0.2, определена его статическая обменная ёмкость в зависимости от условий синтеза. Установлены оптимальные условия получения полиамфолитов МФА: температура поликонденсации 90 °С, время реакции 1.5-2 часа. Для полиамфолитов МФА-0.5, МФА-0.7 и МФА-1.0 измерена статическая обменная ёмкость и охарактеризованы сорбционные свойства по отношению к ионам тяжёлых металлов. Установлено, что лучшими характеристиками обладает полимер, получаемый при соотношении мочевины,

формальдегида и аминокислоты 2: 5: 0.7 (МФА-0.7). Для полимфолита МФА-0.7 процесс сорбции иона Cu^{2+} проанализирован с помощью изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что сорбция ионов Cu^{2+} подчиняется модели Фрейндлиха. Рассчитаны константы изотерм сорбции по этой модели.

Таблица 1. Влияние температуры реакции на свойства синтезируемого сорбента

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Удельный объём набухшего в воде сорбента, мл/г	СОЕ по 0.1 н раствору NaOH, мэкв/г
75	2.5–3.0	1.76	2.5
85	2.0–2.5	1.58	3.1
90	1.5–2.0	1.35	4.1
100	1.0–1.5	1.23	3.7

Таблица 2. Зависимость сорбционных свойств ионита МФА от соотношения реагентов

Мольное соотношение карбамид : формальдегид : аминоуксусная кислота	Статическая обменная ёмкость по 0.1 н растворам, мэкв/г				
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺
2 : 5 : 0.5	4.3	4.1	3.9	4.0	1.5
2 : 5 : 0.7	4.6	4.3	4.5	4.1	1.8
2 : 5 : 1.0	4.4	3.9	4.2	3.8	1.6

Таблица 3. Константы уравнения Фрейндлиха для адсорбции ионов меди полиамфолитом МФА-0.7

$T, ^\circ\text{C}$	$\lg K_\phi$	$1/n$
20	0.39	0.45
40	0.37	0.39
60	0.22	0.15
80	0.21	0.08

Подписи к рисункам

Рис.1. Кривые ТГА и ДТА полиамфолита МФА-0.2. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис.2 . Зависимость статических сорбционных емкостей модифицированных сорбентов по ионам меди (II) от pH среды. 1 – МФА-0.5, 2 – МФА-0.7, 3 – МФА-1.0.

Рис.3. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} с МФА-0.7 в координатах модели Ленгмюра. $T = 20$ (1), 40 (2), 60 (3) и 80 °C (4). Здесь и на рис. 4 прямые линии – линейные аппроксимации данных эксперимента.

Рис.4. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} с МФА-0.7 в координатах модели Фрейндлиха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beaugeard V., Muller J., Graillet A., Ding X., Jean-Jacques R., Monge S.* // *React. Funct. Polymers.* 2020. V. 152. P. 104599.
2. *Спирин Е.К., Миськевич Л.В.* // *Приволжский науч. вестн.* 2013. Т. 20. № 4. С. 5.
3. *Prabhakaran D., Subramanian M.S.* // *Talanta.* 2003. V. 59. № 6. P. 1227.
4. *Игитов Ф.В., Бердыева М.И., Мулатов Ш.А., Торобжонов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А.* // *Совр. материалы, оборудование и технологии поликонденсации.* 2016. Т. 7. № 4. С. 80.
5. *Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В.* // *Журн. Сибирского федерального ун-та. Техника и технологии.* 2015. № 4. С. 482.
6. *Ободовский А.С., Балановский Н.В., Аверина Ю.М., Чередниченко А. Г.* // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2016. № 2. С. 96.
7. *Barakat M.A.* // *Arab. J. Chem.* 2011. № 4. P. 361–377.
8. *Ihsanullah A., Abbas A.M., Al-Amer T., Laoui M.J., Al-Marri M.S., Nasser M., Khraisheh M. A.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. №157. P. 141.
9. *Бабиев М.А., Увасова С.М.* // *Науч. журн. Кубанского гос. аграрного ун-та.* 2016. Т. 4. № 118. С. 1.
10. *Пулатов Х.Л., Турабжанов С.М.* // *Universum: технические науки.* 2016. № 12. С. 29.

11. *Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т.* // *Universum: химия и биология.* Электрон. научн. журн. 2018. № 3. С. 17.
12. *Эрмуратова Н.А., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х.* // *Universum: технические науки.* 2021. №4. С. 71.
13. *Чориева Н., Эрмуратова Н., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А.* // *Химия и хим. технология.* 2020. № 4. С. 19.
14. *Эшкурбонов Ф.Б., Тураев К.К., Эрмуратова Н.А.* // *Universum: технические науки.* 2019. №4. С. 49.
15. *Nelms S. E., Galloway T. S., Godley B. J., Jarvis D. S., Lindeque P.K.* // *Environ. Pollution.* 2018. № 238. P. 999.
16. *Al-Jaibachi R., Cuthbert R. N., Callaghan A.* // *Biol. Lett.* 2018. №14(4). P. 1.
17. *Корнилов К.Н., Роева Н.Н.* // *Health, Food & Biotechnology.* 2020. №2(1).
18. *Hernandez L. M., Genbo E. X., Larsson C. E., Tahara R., Vimal B., Tufenkji N.* // *Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 53. № 21. P. 12300
19. *Эрмуратова Н.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Роева Н.Н.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. № 9. С. 31.
20. *Умирова Г.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Эрмуратова Н.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. № 5. С. 41.
21. *Younes A.A., Masoud A.M., Taha M.H.* // *Separ. Sci. Technol.* 2018. V. 53. №16. P. 2573.

22. *Абдувалиева М.Ж., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Шарофов М.Н.* // *Universum: технические науки.* 2021. №11(4). С. 92.
23. *Джамолова Л.Ю., Тураева Г.С.* // *Вестн. науки и образования.* 2023. №3. С. 134.
24. *Ахметова Т.И.* // *Вестн. Казанского технол. ун-та.* 2013. №12. С. 59.

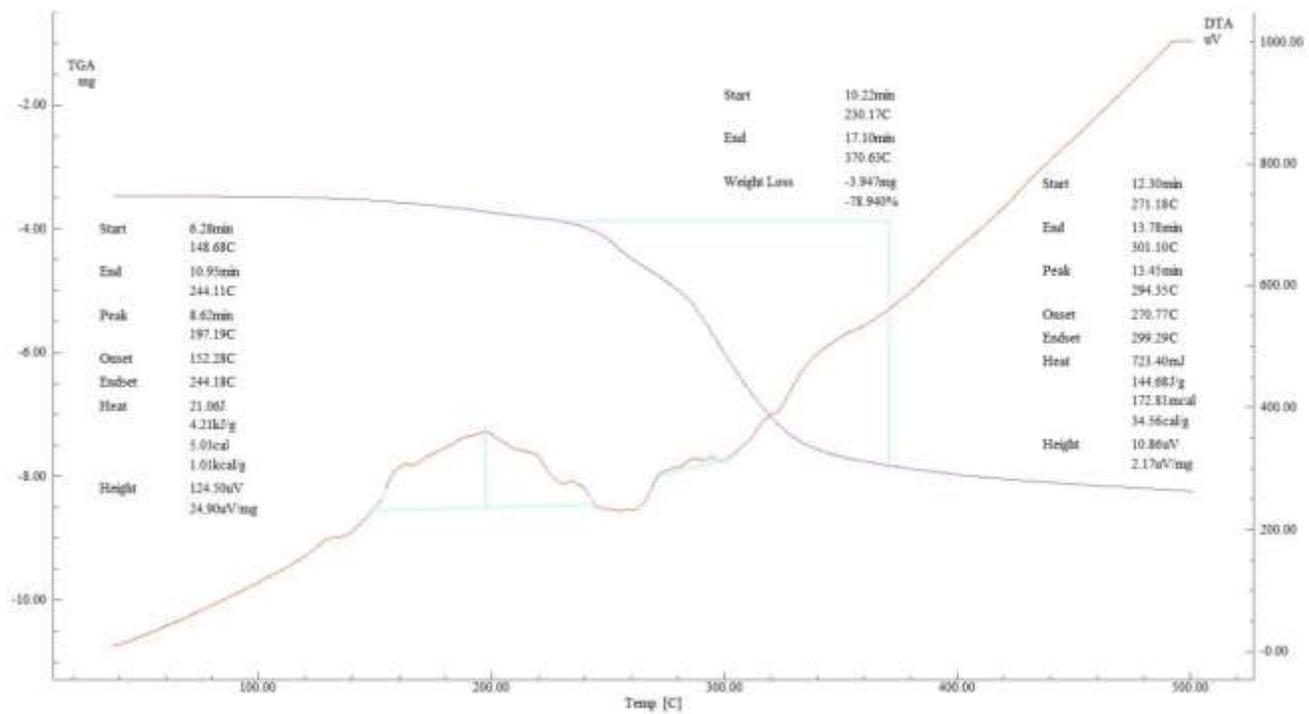


Рис.1.

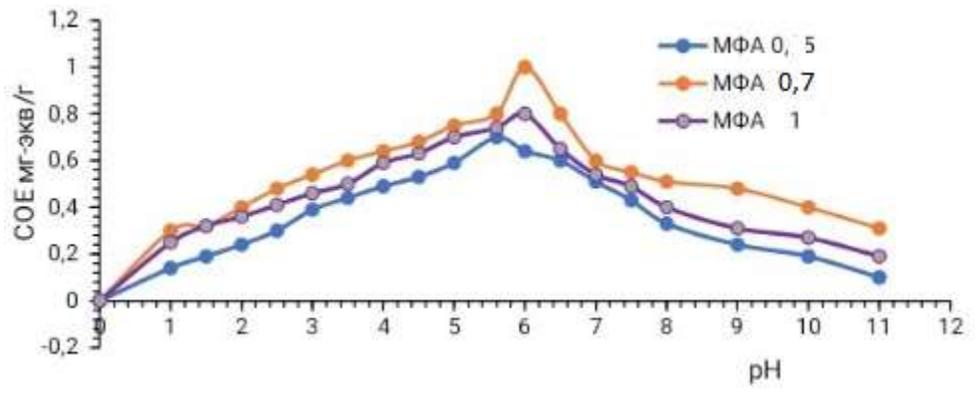


Рис.2

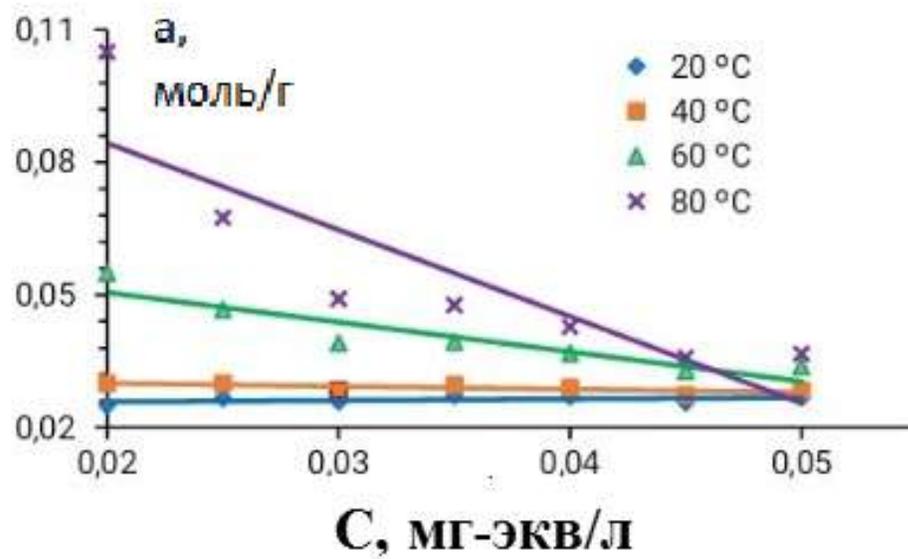


Рис.3

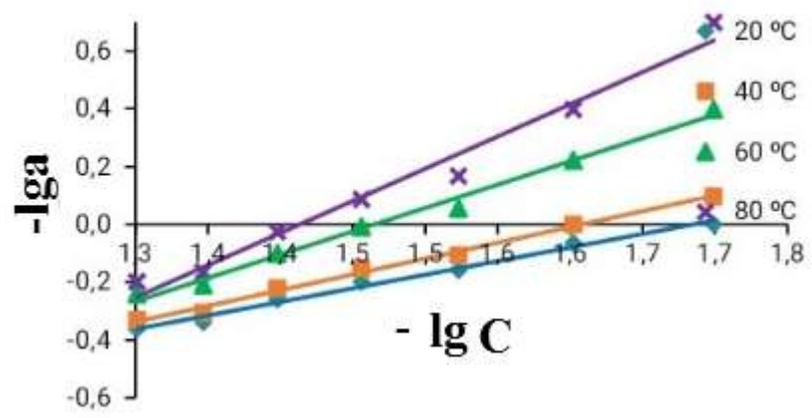


Рис.4