

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ Hg(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА НЕМОДИФИЦИРОВАННОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ ГУММИАРАБИКЕ****<sup>a</sup>Р.Шемшади, <sup>a</sup>Н.А.Зейналов, <sup>a</sup>А.А.Эфендиев, <sup>b</sup>М.Арванд, <sup>b</sup>Л.Лятифи**<sup>a</sup>Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана, Баку<sup>b</sup>Научный факультет отделения химии университета Гилан, Иран

*В данном исследовании немодифицированный и модифицированный глицидилметакрилатом гуммиарабик используются как адсорбенты для удаления Hg(II) из водных растворов. Проведены систематические исследования равновесия в серийном производстве, включающие различные параметры процесса, такие как время перемешивания, количество адсорбента и рН водного раствора. Обнаружено, что адсорбция происходит согласно изотермам Фрейндлиха и Ленгмюра. Механизм адсорбции описывается псевдоторым порядком кинетики. Также было выполнено исследование регенерации.*

Загрязнение воды ядовитыми металлами и органическими соединениями остается серьезной экологической и общественной проблемой. Ионы тяжелых металлов попадают в окружающую среду в результате их широкого промышленного использования. Они являются общими загрязнителями в сточных водах и многие из них, как известно, токсичны и канцерогенны [1,2]. Кроме того, тяжелые металлы не разлагаются микроорганизмами и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах, вызывая различные болезни и нарушения. Поэтому их присутствие в окружающей среде, особенно в воде, должно контролироваться. Строгое законодательство, касающееся выбросов этих токсических продуктов, делает необходимым развитие различных эффективных технологий для удаления загрязнителей из сточных вод. Биологическая очистка [3], мембранные процессы [4,5], процессы окисления [6,7], химические и электрохимические методы [8] и адсорбционные процессы [9,10] являются наиболее широко используемыми для удаления металлов и органических соединений из промышленных сточных вод. Среди всех предлагаемых способов очистки адсорбция является одним из самых популярных методов, поскольку надлежащая разработка процесса адсорбции позволяет производить высококачественные очищенные сточные воды. Фактически адсорбция сейчас признана как наиболее эффективный, действенный и экономически выгодный метод для применения водной дезактивации и раз-

деления в аналитических целях. Адсорбенты могут иметь минеральное, органическое или биологическое происхождение. В качестве примера можно привести активированный уголь, цеолиты, глина, гранулы кремнезема, дешевые адсорбенты (промышленные побочные продукты, сельскохозяйственные отбросы, биомасса) и полимерные материалы [11,12].

Несмотря на широкое использование активированного угля, он остается дорогим материалом, так как чем выше его качество, тем больше и его стоимость. Для активированного угля также требуются комплексообразующие реагенты для улучшения эффективности удаления неорганических веществ. Поэтому данный способ не имеет широкого распространения из-за неэффективности стоимости.

Из-за выше упомянутых проблем в последние годы усилился исследовательский интерес к производству альтернативных адсорбентов для замены дорогостоящего активированного угля. Среди них заслуживают особого внимания полисахариды, такие как гуммиарабик, хитин и крахмал, а также их производные (хитозан, циклодекстрин). Эти биополимеры представляют интересную альтернативу как адсорбенты ввиду их специфической структуры, физико-химических особенностей, химической стабильности, высокой активности и отличной селективности по отношению к ароматическим соединениям и металлам из-за присутствия реакционноспособных гидроксильных, ацетамидных

или аминных групп в их полимерных цепях [11,12].

Модификация полисахаридов методом пересечения глицидилметакрилата (ГМА), используя диметилсульфоксид (ДМСО) в качестве растворителя, стала обычной процедурой [13,14]. Этот метод заключается в соединении двойных связей ГМА со структурой полисахарида, которое позволяет образовываться поперечным связям (желатинирование). Однако эта процедура не может быть использована для видоизменения полисахаридов, нерастворимых в ДМСО, таких как гуммиарабик (ГА).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были применены следующие исходные материалы: ГМА (Acros Organics), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД, Sigma), ДМСО (Sigma), а также неорганические материалы:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Merck),  $\text{HCl}$  37 % (Fluka),  $\text{NaOH}$  99,5 % (Merck). Адсорбентами, используемыми в данной работе, были ГА (фирмы Fluka) и модифицированный глицидилметакрилатом гуммиарабик. Все растворы для эксперимента были приготовлены с дистиллированной водой.

Главная цель этой работы заключается в исследовании возможности применения немодифицированного и модифицированного глицидилметакрилатом гуммиарабика, как возможного биосорбента для удаления и определения  $\text{Hg}$  (II) в загрязненных растворах. Для этого изучено влияние рН, времени установления равновесия и других параметров на эффективность удаления  $\text{Hg}$  (II). Также были изучены адсорбционные изотермы и механизм адсорбции.

Адсорбционные эксперименты проводились при комнатной температуре (298 К) в течение определенного времени. Адсорбционная система состояла из раствора, содержащего  $\text{Hg}$  (II) и различного количества адсорбента. После контакта с адсорбентом раствор отфильтровывали, и фильтрат был исследован при помощи атомно-абсорбционного спектрометра (Perkin-Analyzer 100). Стандартные растворы, содержащие 1,20,50,100 и 500 ppm  $\text{Hg}$  (II) были использованы для калибровки.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предполагается, что возможны 2 пути модификации полисахаридов глицидилметакрилатом (1 – в протонсодержащем растворителе, 2 – в апротонном растворителе). Схема вероятных путей модификации полисахаридов глицидилметакрилатом представлена ниже. При обработке протонсодержащим растворителем полисахарид вступает в реакцию с ГМА путем раскрытия эпоксидного кольца. Считается, что все молекулы ГМА соединены в полисахаридной структуре. Другой путь модификации полисахарида глицидилметакрилатом – это процесс трансэстерификации, который происходит в апротонном растворе. В этом случае глицидный спирт формируется как побочный продукт, и только затем молекула метакрилата соединяется с полисахаридной структурой. Однако путь реакции

раскрытия эпоксидного кольца с ГМА как с химическим модификатором полисахаридов очень мало обсуждался в литературе [15]. Более того, эти исследования едва затронули тему разветвленных кислых гетерополисахаридов комплексной структуры как ГА. Сложная структура ГА выдает большие сигналы в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре, и поэтому невозможно определить зависимость степени модификации от этих сигналов. Следовательно, объем виниловых групп, включенных в ГА, не может быть оценен анализом ЯМР. Согласно литературе [13-14], этот фактор уже был определен анализами  $^1\text{H}$  ЯМР. Однако у изученных полисахаридов, например декстрана и инулина, макромолекулярные структуры менее сложные, чем у ГА.

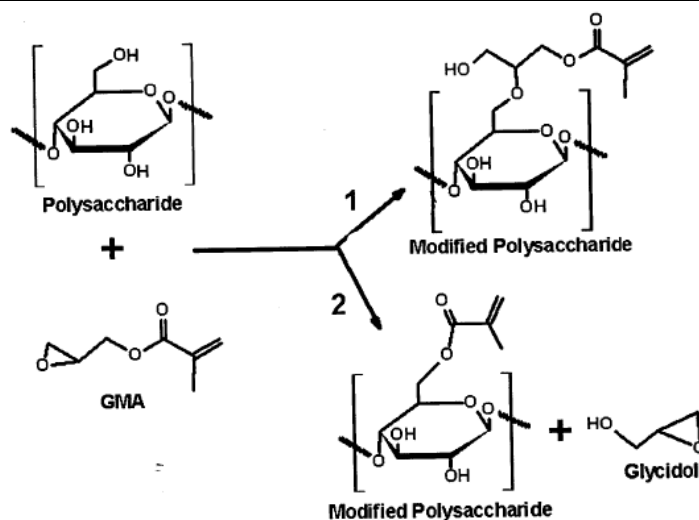


Схема вероятных путей модификации полисахаридов глицидилметакрилатом [15]

pH является важным фактором в адсорбции Hg (II) из водных растворов, так как он влияет на растворимость ионов металлов, концентрацию противоионов, функциональные группы адсорбента и степень ионизации адсорбируемого вещества во время реакции. Для исследования влияния pH на эффективность удаления Hg (II), pH исходного раствора был доведен до соответствующего значения (1.0-8.0), используя 0.1 M HCl или 0.1 M NaOH. Как показано на рис. 1, оптимальная эффективность уда-

ления Hg (II) наблюдается при pH 5 и затем уменьшается при более высоком значении pH. Из рисунка 1 видно, что при pH < 2 адсорбция ионов Hg(II) почти не происходит на ГА и ГМА, вероятно, из-за значительной конкурентоспособной адсорбции водородных ионов. В интервале значений pH 2-5 адсорбционная способность возрастает как для ГА, так и для ГМА-ГА. Адсорбционные исследования при pH > 8 не проводились из-за выпадения в осадок Hg (OH)<sub>2</sub> из раствора.

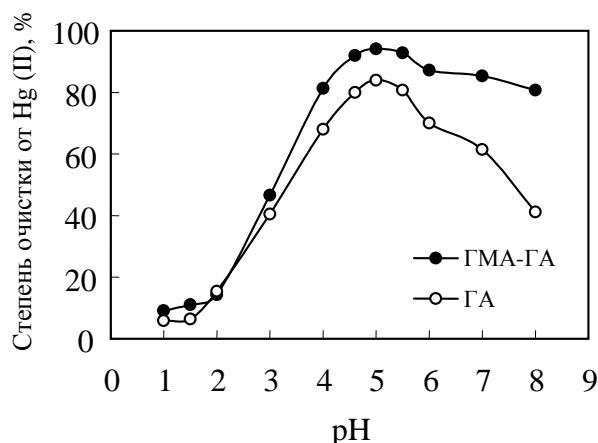


Рис.1. Влияние pH водных растворов на степень очистки от Hg (II) с помощью ГА и ГМА

Согласно [13], изменение адсорбционных свойств с изменением pH раствора (рис.1) может быть объяснено более наглядно следующими уравнениями,

описывающими главные характерные реакции, которые могут быть на границе твердого раствора ГМА-ГА.



Реакции протонирования и депротонирования аминогрупп ГМА-ГА в растворе протекают по уравнению (1). Уравнение (2) показывает образование поверхностных комплексов ионов  $\text{Hg}^{2+}$  с аминогруппами, а уравнение (3) описывает адсорбцию ионов  $\text{OH}^-$  из раствора через водородную связь при высоких значениях рН. Малые значения рН благоприятствуют реакции (1) протонирования аминогрупп в форму  $-\text{NH}_3^+$ . При превращении нескольких групп  $-\text{NH}_2$  в  $-\text{NH}_3^+$  на поверхности ГМА-ГА для адсорбции  $\text{Hg}^{2+}$  по уравнению (2) доступно только несколько положений  $-\text{NH}_2$ . Более того, электростатическое отталкивание между  $\text{Hg}^{2+}$  и поверхностью ГМА-ГА увеличивается с формированием большего количества  $-\text{NH}_3^+$  на поверхности. Все эти воздействия приводят к сокращению адсорбции  $\text{Hg}^{2+}$  на ГМА-ГА с уменьшением рН раствора. С другой стороны, с увеличением рН раствора реакция (1) идет в обратную сторону, приводя к возрастанию числа  $-\text{NH}_2$  групп на поверхности ГМА-ГА по уравнению (2),

повышая, таким образом, адсорбционную способность. При более высоком значении рН раствора может осуществиться реакция по уравнению (3). С одной стороны, может уменьшиться адсорбция ионов  $\text{Hg}(\text{II})$  посредством комплексообразования (уравнение 2), но с другой стороны - увеличится адсорбция ионов  $\text{Hg}(\text{II})$  через электростатическое притяжение, как показано в уравнении (4).

Зависимость сорбции  $\text{Hg}(\text{II})$  от количества адсорбента было изучено, изменяя количество ГМА-ГА и ГА от 0.25 до 3.0 г, поддерживая другие параметры (рН и время контакта) постоянными. На рис. 2 представлена эффективность удаления  $\text{Hg}(\text{II})$  для обоих типов используемых адсорбентов. Из рис.2 видно, что эффективность удаления ГМА-ГА и ГА растет с увеличением количества адсорбента от 0.25 до 1 г, после чего устанавливается максимум адсорбции и количество  $\text{Hg}(\text{II})$  в растворе остается постоянным при дальнейшем увеличении количества адсорбента.

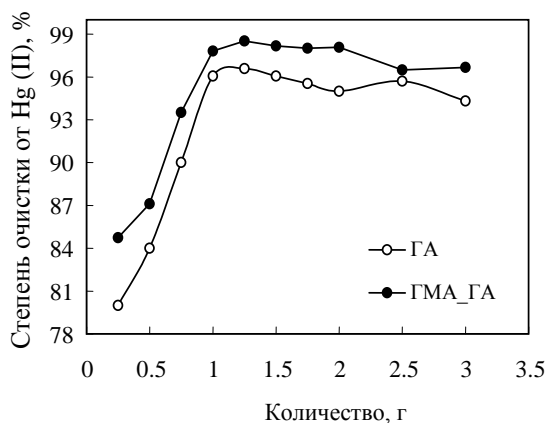


Рис.2. Зависимость степень очистки от Hg (II) от количества адсорбента

Из рис. 3, на котором представлена зависимость влияния времени перемешивания на степень очистки от Hg(II) при 25<sup>0</sup> С, видно, что эффективность удаления Hg(II) повышается с увеличением времени перемешивания при сохранении других параметров, таких как количество адсорбента, рН раствора оптимальными. Оптимальным временем перемешивания для адсорбента ГА является 10 минут. Наличие большого количества функциональных

групп на поверхности ГА и ГМА, которое необходимо для взаимодействия ГА и ГМА и Hg(II), существенно улучшает связывающую способность, что приводит к ускорению процесса. Это важный результат, так как время равновесия является одним из важных параметров для экономичной очистки сточных вод. Было найдено, что оптимальное время контакта для ГМА и ГА составляет 7 минут.

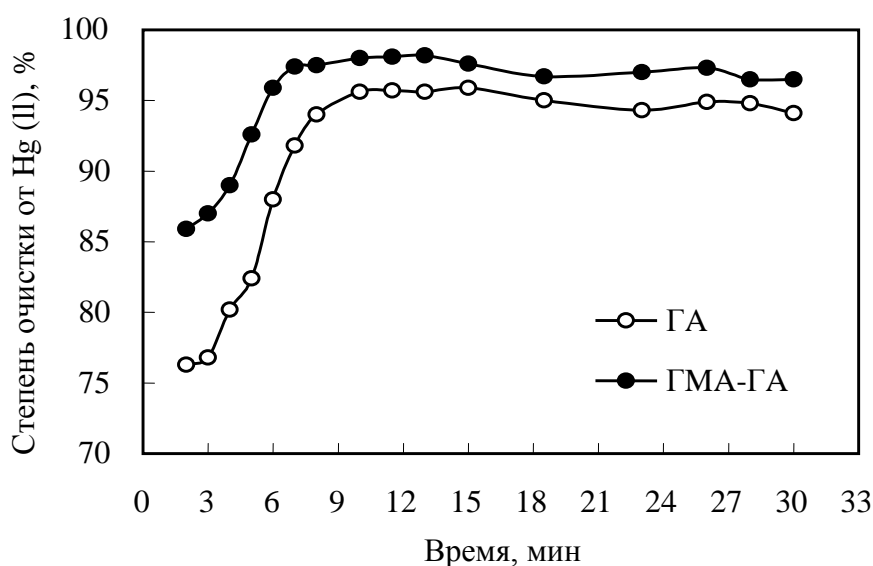


Рис.3. Влияние времени перемешивания на степень очистки от Hg(II)

Эмпирическое выражение Фрейндлиха не указывает конечную поглощательную способность адсорбента. Оно достаточно хорошо применимо к низким

или промежуточным диапазонам концентрации. Уравнение изотермы Фрейндлиха представляют в виде:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

и линеаризовано как:

$$\lg q_e = \lg k_f + 1/n \lg C_e \quad (6)$$

где  $q_e$  – равновесная адсорбционная способность Hg(II) на адсорбенте (мг/г),

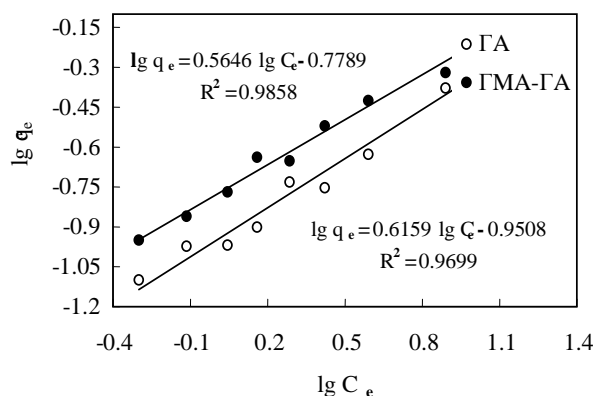
$C_e$  – равновесная концентрация Hg(II) в растворе (мг/л),

$k_f$  – константа Фрейндлиха (л/мг)

$n$  – коэффициент неоднородности.

Полученные данные представлены на рис 4 и показывают относительно хорошую линейность для выражения Фрейндлиха (коэффициент корреляции  $R^2=0.9699$  и  $0.9858$  для ГА и ГМА-ГА соответственно). Линейность выражения показывает на

сильное закрепление Hg(II) к адсорбентам ГА и ГМА-ГА. Значения  $k_f$  и  $n$  были определены по наклону и точке пересечения линейного графика  $\lg q_e - \lg C_e$  (рис 4) с осью ординат.



**Рис.4.** Изотермы Фрейндлиха в случае адсорбции Hg (II) на ГА и ГМА

Изотерма Ленгмюра - наиболее широко используемое уравнение с двумя параметрами. Оно имеет форму:

$$q_e/q_m = bC_e / (1 + bC_e) \quad (7)$$

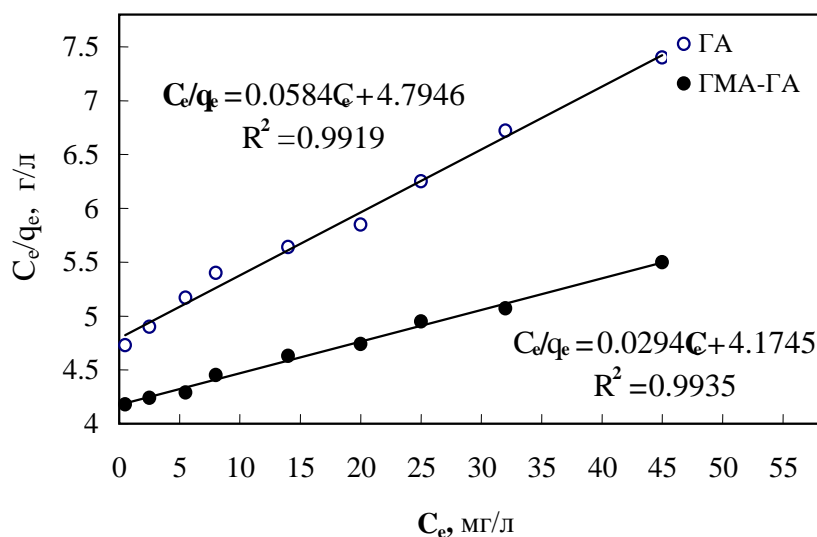
или

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/bq_m \quad (8)$$

$q_m$  – максимальная емкость адсорбента (мг/г)

$b$  – адсорбционная константа изотермы Ленгмюра (л/мг)

Изотерма Ленгмюра для представленных данных приведена на рис. 5. Значения  $q_m$  и  $b$  вычисляются по наклону ( $1/q_m$ ) и по пересечению ( $1/bq_m$ ). Изотермы являются линейными (коэффициент корреляции  $R^2 = 0.9919$  и  $0.9935$  для ГА и ГМА-ГА соответственно), что указывает на сильное закрепление Hg (II) на поверхности ГА и ГМА.



**Рис.5.** Изотермы Ленгмюра в случае адсорбции Hg (II) на ГА и ГМА

Взаимодействие адсорбент-адсорбат были описаны, используя различные кинетические модели. Обычно, модель псевдопервого порядка Лагергрена находит широкое применение. В случае адсорбции, которой предшествует диффузия через границу, процесс в большинстве

случаев протекает согласно уравнению псевдопервого порядка :

$$dq_t/dt = K_{ad}(q_e - q_t) \quad (9)$$

Кривые Лагергрена  $\lg(q_e - q_t)$  от времени перемешивания  $t$  для этих данных не линейны. Следовательно, псевдопервый порядок кинетики не может описать механизм взаимодействия Hg(II)-ГА и

Hg(II)-ГМА-ГА. С другой стороны, некоторые авторы показали, что псевдвторой порядок может описать эти взаимодействия очень хорошо в определенных конкретных случаях [7,16].

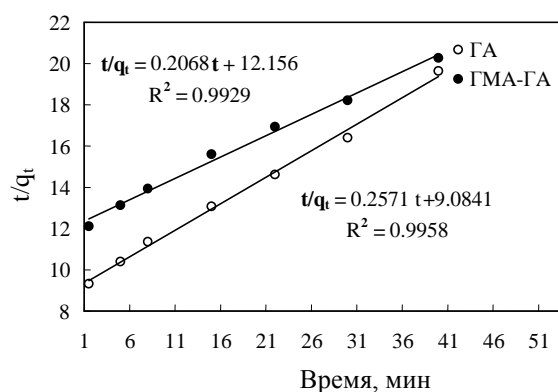
Решая уравнение  $dq_t/dt = K (q_e - q_t)^2$  (10),

мы получаем линейную форму  $t/q_t = 1/(Kq_e^2) + (1/q_e)t$  (11).

Если применим псевдвторой порядок реакции, зависимость  $(t/q_t)$  от  $t$  дает

$$\text{Для ГМА-ГА} \quad t/q_t = 0.2068 t + 12.156 \quad (12)$$

$$\text{Для ГА} \quad t/q_t = 0.2571 t + 9.0841 \quad (13)$$



**Рис.6.** Зависимость  $t/q_t$  от времени в случае адсорбции Hg(II) на ГА и ГМА

Для возможных практических применений очень важно восстановление и повторное использование адсорбента. Из исследований рН выявлено, что адсорбция ионов Hg(II) на ГМА-ГА при рН  $\leq 2.0$  незначительна. Это дает возможность предположить, что десорбция ионов Hg(II) из ГМА-ГА возможна при рН около 2.0. Поэтому для изучения десорбции были использованы растворы HCl с различными значениями рН (2.5, 2.0 и 1.5). Было обнаружено, что в растворах HCl с значениями рН 2.5, 2.0 и 1.5 десорбция составляла 79,91 и 93 % в соответственно. Более высокая эффективность десорбции при меньшем значении рН могла бы относиться к достаточно высокой концентрации

водородных ионов, которые приводят к сильной конкурентной адсорбции.

Пригодность к повторному использованию ГМА-ГА как адсорбента также была изучена после десорбционного процесса. Она проверена отслеживанием адсорбционно-десорбционного процесса для 3-х циклов и эффективности адсорбции в каждом цикле отдельно. Было обнаружено, что адсорбция составляла 31.24, 32.64 и 32.18 мг/г в первом, втором и третьем адсорбционно-десорбционном циклах соответственно. Таким образом, адсорбент ГМА-ГА может быть пригоден к повторному использованию без каких-либо значительных потерь в процессе адсорбции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kozlowski C.A., and Wakhowiak W. //Water Res., 2002. vol. 36. P. 4870.
2. Rios D.A. //Fuel, 2003. vol. 82. P. 153.
3. Pearce C.I., Lloyd J.T., and Guthrie, J.T. //Dyes Pigments, 2003. vol. 58. P. 179.
4. Ning R.Y. //Desalination. 2002. vol. 143. P. 237.
5. Von G.U. //Water Res., 2003. vol. 37. P. 778.
6. Hu Z., Lie L., Li Y. and Ni Y. //Purif. Technol., 2003. vol. 31. P. 13.

7. Venkateswarlu P., Ratnam M.V., Rao D.S. // Intl. J. Phys. Sci., 2007. vol. 2. P. 188.
8. Ravi kumar M.N.V. // React. Funct. Polym., 2000. vol. 46. P. 1.
9. Asheh S.A. and Duvnjak Z. // Sep. Sci. Technol., 1998. vol. 33. P. 1303.
10. Sun G. and Shi W. // Ind. Eng. Chem. Res., 1998. vol. 37. p. 1324.
11. Babel S. and Kurniawan T.A. // J. Hazardous Mater., 2003. vol. 97. P. 219.
12. Nomanbhay S.M., Palanisamy K. // Electronic J. Biotechnol., 2005. vol. 8. P. 43.
13. Reis A.V., Cavalcanti O.A., Rubira, A.F. // Int. J. Pharm., 2003. vol. 267. P.13.
14. Simon S., Picton L., Cerf L.D. and Muller G. // Polymer. 2005. vol. 46. P. 3700.
15. Reis, A.V., Guilherme, M.R., Cavalcanti, O.A., etc. // Polymer. 2006. vol. 47. P. 2023.
16. Demirbas E., Kobya M., Seturk E., and Ozkan T. // Water SA, 2004. vol. 300. P. 533.

***Hg(II)-NİN SULU MƏHLULLARDAN ADSORBSİYASININ QUMMIARABİQDƏ VƏ QLİSİDİLMETAKRİLATLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ QUMMIARABİQDƏ MÜQAYİSƏLİ TƏDQIQI***

*R.Şemşadi, N.A.Zeynalov, A.A.Əfəndiyev, M.Ar vənd, L.latifi*

*Göstərilən tədqiqat işində qummiarabiq və qlisidilmetakrilatla modifikasiya olunmuş qummiarabiq adsorbent kimi Hg(II)-nin sulu məhlullardan ayrılmasında istifadə edilmişdir. Müxtəlif parametrlərin, yəni qarışdırılma müddətinin, adsorbentin miqdarının və sulu məhlulların pH-nın adsorbsiya prosesinə təsiri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, adsorbsiya Freyndlix və Lenqmyur izotermələri üzrə baş verir. Adsorbsiya mexanizmi kinetikanın psevdokinci tərtibinə uyğun gəlir. Eyni zamanda, regenerasiya tədqiqatları da yerinə yetirilmişdir.*

***COMPRATIVE STUDY FOR THE SEPARATION OF Hg(II) OUT OF AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION ON THE GUM ARABIC AND MODIFIED GUM ARABIC***

*R. Shemshadi, N.A.Zeynalov, A.A.Efendiev, M. Arvand, L.Latifi*

*In the present investigation, chemically modified gum arabic and gum arabic are used as adsorbent for the separation of Hg(II) out of aqueous solutions. The equilibrium studies are systematically carried out in a batch process, covering various process parameters that include agitation time, adsorbent dosage, and pH of the aqueous solution. Adsorption behavior is found to follow Freundlich and Longmuir isotherms. The adsorption mechanism is described by a pseudosecond order kinetic. A regeneration study was also carried out.*