

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ И СШИТОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА, СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА

© Т. В. Терзиян, М. М. Никитина, Н. В. Лакиза, А. П. Сафронов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: Tatiana.Terzian@urfu.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2024 г.
После доработки 15 мая 2024 г.
Принята к публикации 14 июня 2024 г.

Синтезированы сорбенты со структурой двойной сетки на основе координационно сшитого альгината кальция и химически сшитого полиакриламида. Координационное сшивание полисахаридных цепей проводили в ходе ионного обмена в фазе гидратированного геля или лиофильно-высушенного криогеля. Гидрофильность полученных сорбентов характеризовали величиной степени набухания в воде. Показано, что лиофилизация приводит к уменьшению гидрофильности материалов со структурой двойной сетки. Установлено, что сорбционная способность синтезированных сорбентов по отношению к ионам Pb^{2+} зависит от плотности химической сетки полиакриламида и распределения сшивок координационной сетки альгината кальция.

Ключевые слова: альгинат кальция; полиакриламид; двойная полимерная сетка; лиофилизация; ионообменная сорбция; ионы Pb^{2+}

DOI: 10.31857/S004446182402004X; EDN: LILHAU

Утилизация сточных вод представляет собой одну из основных проблем, с которыми сталкиваются такие отрасли промышленности, как металлургия, горнодобывающая индустрия, производство удобрений, пестицидов, бумаги, выделка кожи. Промышленные стоки могут содержать тяжелые металлы, которые, попадая в окружающую среду, представляют угрозу для здоровья человека и оказывают пагубное воздействие на водную экосистему. В связи с этим очистка загрязненной воды от тяжелых металлов является актуальной задачей.

Среди всех методов очистки воды наиболее эффективным является сорбционный метод. Его характеризует низкая стоимость, техническая осуществимость и экологическая безопасность. Сорбционные матери-

алы должны отвечать требованиям доступности компонентов для их производства, биосовместимости, безопасной утилизации и наличия функциональных групп связывания ионов тяжелых металлов. Для синтеза сорбентов предлагаются различные биополимеры, в частности, альгинат натрия, как водорастворимый полисахарид, получаемый из возобновляемого природного сырья (бурых водорослей *Macrocystis pyrifera*, *Sargassum* и *Ascophyllum nodosum*) [1–3].

Полимерные цепи альгината натрия линейного строения состоят из чередующихся блоков β -D-маннуроносовой и α -L-гулууроносовой кислот [4, 5]. В растворе альгината натрия под действием двухвалентных катионов происходит образование нерастворимого в воде геля, где полимерные цепи скоординированы

ионами через карбоксильные группы в структуре альгиновой кислоты. Общепринятым представлением о конформации макромолекул альгината в координационно сшитом состоянии является структура, где ионы металла, в частности Ca^{2+} , взаимодействуют с фрагментами гулуруновой кислоты, образуя трехмерную сеть [6, 7]. Центрами сорбции в структуре сорбентов на основе альгината кальция являются координационные шивки ионами Ca^{2+} , а также большое количество гидроксильных и карбоксильных групп несшитых фрагментов цепей биополимера. В работе [8] приведен ряд ионов металлов $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, где сродство к альгинату убывает. Различие в сродстве ионов к альгинату определяет селективность сорбентов на его основе. Таким образом, сорбенты, содержащие альгинат кальция, могут использоваться для очистки объектов окружающей среды от токсичных ионов тяжелых металлов путем обмена на биоконплементарные ионы Ca^{2+} .

Практическое использование биополимеров ограничивается недостаточной механической прочностью материалов на их основе. Значительное улучшение механических свойств может быть достигнуто сочетанием биополимеров с синтетическими полимерами и структурированием по типу двойной сетки [9]. Двойные сетки состоят из двух взаимопроникающих сетчатых полимеров, где один полимер сшит физическими, водородными или координационными связями, а другой — химическими шивками. Координационно сшитый альгинат кальция рассматривается как компонент двойной сетки с химически сшитым полиакриламидом в работах [10, 11]. Сшитые двойные сетки обладают свойством диссипации механической энергии и демонстрируют повышение механической прочности, что необходимо для практического применения сорбентов.

Использование сорбентов предпочтительно в высушенном состоянии. Сухой материал имеет меньший удельный вес, удобен при транспортировке и хранении. Условия высушивания гелей значительно влияют на структуру и свойства получаемых материалов. Воздушно-высушенные ксерогели значительно отличаются от криогелей, получаемых лиофильным высушиванием, которое реализуется с помощью вакуумирования замороженного геля при температуре жидкого азота. Различия наблюдаются в морфологии, плотности, величине удельной поверхности и размере пор [12]. Кроме того, на примере гелей полиакриламида показано увеличение доли метастабильных вакансий в стеклообразной структуре лиофильно-высушенных образцов по сравнению с воздушно-высушенными ксерогелями [13]. В рабо-

те [14] лиофильное высушивание было использовано как дополнительный структурирующий фактор при координационном сшивании альгината кальция. Для этого замещение ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} проводили в фазе лиофильно-высушенного криогеля, помещенного в раствор CaCl_2 , где сшивание сопровождалось процессами набухания образца в воде и диффузией ионов Ca^{2+} к центрам координирования. Показано, что сшитые таким образом гели альгината кальция имеют градиентное распределение плотности как следствие градиентного распределения шивок. Так, от внешней поверхности к центру геля плотность полимера уменьшается [15]. Таким образом, лиофилизация используется не только как способ дегидратации биологических объектов, растворов, гелей полимеров, фармацевтических препаратов [16], но и как метод структурирования и изменения свойств материалов.

Цель работы — изучение влияния состава сорбентов со структурой двойной сетки на основе координационно сшитого альгината кальция и химически сшитого полиакриламида, а также способов проведения координационного сшивания на сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} .

Экспериментальная часть

На первом этапе получения всех сорбентов проводили химическую реакцию синтеза и сшивания сетки полиакриламида в водном растворе альгината натрия. Смешивали альгинат натрия (ч.д.а., Sigma-Aldrich, кат. № 180947-100G) из расчета его содержания в реакционной смеси 1, 3 или 5 мас%, акриламид (х.ч., Sigma-Aldrich, кат. № A8887-500G) в количестве 0.8, 1.6 или 3.2 моль · дм⁻³, сшивающее вещество — метилендиакриламид (х.ч., Merck, кат. № 8.05968.0250) в мольном соотношении 1:100 к мономеру и инициатор радикальной полимеризации — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2)$ (х.ч., Merck, кат. № 1.01201.5000). Концентрация инициатора в реакционной смеси составляла 0.05 моль · дм⁻³. Все компоненты растворяли в дистиллированной воде (водопроводную воду очищали аквадистиллятором АЭ-25 «ОАО ТЗМОИ») так, чтобы объем реакционной смеси составил 3 см³. Полученный раствор переливали в полиэтиленовую форму для синтеза. Полимеризацию проводили в течение 60 мин при температуре 70°C. Таким образом получали гели на основе химически сшитого полиакриламида и линейного альгината натрия, различающиеся относительным содержанием полимерных компонентов. Готовые гели в виде цилиндров извлекали, разрезали на тонкие диски и проводили их дальнейшую обра-

ботку. Ниже приведены три варианта дальнейшей обработки гелей.

1. Диски гелей помещали в 30 см^3 $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствора CaCl_2 (х.ч., АО «Вектон») на 72 ч и оставляли для обмена ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} и формирования координационной сетки альгината кальция. После обработки раствором CaCl_2 гидратированные гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене дистиллированной воды. Далее гели высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Воздушно-высушенные сорбенты с координационным сшиванием в фазе гидратированного геля маркировали как С1.

2. Сорбенты С2 были получены высушиванием гелей со структурой двойной сетки не на воздухе, а с использованием лиофилизатора FreeZone2.5 (Labconco). Для этого гели замораживали при температуре жидкого азота и вакуумировали (6 ч) при остаточном давлении 10^3 Па и температуре ловушки -86°C . Образцы, маркированные как С2, — лиофильно-высушенные сорбенты с координационным сшиванием в фазе гидратированного геля.

3. В технологии получения сорбентов, маркированных как С3, процедуру лиофильного высушивания использовали дважды. Первый раз — на промежуточном этапе перед проведением координационного сшивания альгинатных цепей ионами Ca^{2+} . Для этого диски химически сшитых гелей лиофилизировали и затем помещали в раствор CaCl_2 на 72 ч, где криогели набухали и координационно сшивались. После этого гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене воды, затем лиофильно высушивали второй раз. Так получали лиофильно-высушенные сорбенты с координационным сшиванием в фазе лиофильно-высушенного криогеля.

Оценку гидрофильности сорбентов проводили по величине степени набухания в воде (α), которую определяли гравиметрическим методом. Для этого высушенные сорбенты взвешивали (m_0), затем помещали в воду до достижения состояния равновесного набухания и измеряли массу гидратированного образца (m). Равновесие считали достигнутым, когда при двух последовательных взвешиваниях гидратированного образца получали одинаковые значения массы. Степень набухания рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{m}{m_0}. \quad (1)$$

Сорбционные свойства синтезированных сорбентов по отношению к ионам Pb^{2+} изучали в статическом режиме методом ограниченного объема при рН 5. Определение концентрации ионов металла в

растворе до и после сорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на спектрометре Solaar М6 (Thermo Electron). Экспериментальные результаты выражали в виде величины сорбции (a , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), рассчитанной по формуле

$$a = \frac{V(c_1 - c_2)}{m_0}, \quad (2)$$

где V — объем раствора, 50.0 см^3 ; c_1 и c_2 — концентрации ионов Pb^{2+} в водном растворе до и после сорбции соответственно ($\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$); m_0 — масса сорбента (г).

Стандартный водный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ готовили растворением в дистиллированной воде препарата (х.ч., АО «Вектон»). Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей исходного раствора. Значение рН 5 раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ устанавливали $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствором HNO_3 , приготовленным разбавлением концентрированного раствора (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), и корректировали при необходимости $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствором NaOH , который готовили растворением препарата (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ») в дистиллированной воде. Кислотность растворов контролировали с помощью анализатора жидкости Анион 4100 (ООО НПП «Инфраспек-Аналит»), оснащенного комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601 (ООО «Измерительная техника»). Для расчета относительного содержания ионных форм в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при различных рН использовали программу Maple 18.

Обсуждение результатов

В работе были синтезированы сорбенты на основе химически сшитого полиакриламида и координационно сшитого альгината кальция, различающиеся соотношением полимерных сеток. Соотношение полимеров задавали на этапе синтеза введением в реакционную систему различных количеств акриламида и натриевой соли альгиновой кислоты. В ходе химического синтеза формировалась смесь полимеров со структурой полувзаимопроникающей сетки, где трехмерная сетка синтетического полиакриламида пронизывается обособленными цепями альгината натрия.

Содержание альгината натрия в полимерных смесях для всех сорбентов варьируется от 4.14 до 46.34 мас% (табл. 1). С увеличением содержания как акриламида, так и альгината натрия в реакционной системе увеличивается число цепей в едини-

Таблица 1
Рассчитанные количества альгината натрия в смеси с полиакриламидом

Концентрация акриламида в реакционной системе, моль·дм ⁻³	Концентрация альгината натрия в реакционной системе		
	1 мас%	3 мас%	5 мас%
0.8	14.73	34.13	46.34
1.6	7.95	20.58	30.16
3.2	4.14	11.47	17.56

це объема синтезируемого геля, т. е. увеличивается плотность полимерной сетки. Таким образом, гель с концентрацией альгината натрия в смеси полимеров 14.73 мас% наименее плотный из всех, а с концентрацией 17.56 мас%, наоборот, самый плотный, несмотря на близость составов этих смесей. Эту же закономерность подтверждает расчет плотности полимерной смеси в объеме реакционной системы по данным параметров синтеза. Так, для геля с концентрацией альгината натрия 14.73 мас% плотность смеси полимеров составила 0.07 г·см⁻³, а с концентрацией 17.56 мас% — 0.28 г·см⁻³. Остальные гели имеют промежуточные значения рассчитанной плотности полимерной смеси. Довольно низкие значения плотности смесей полимеров обусловлены тем, что в расчете использовался объем всей реакционной системы, куда входила вода как среда для проведения синтеза. Удаление воды с сохранением пространственной структуры полимеров реализуется в ходе лиофильного высушивания. Поэтому рассчитанные значения плотности полимерных смесей фактически относятся к плотности лиофилизированных ксерогелей тех же составов.

Кроме плотности упаковки цепей сетчатые полимеры характеризуются числом сшивок между полимерными цепями, которые могут иметь как химическую, так и физическую природу. Сорбенты были получены на основе химически сшитого полиакриламида с мольным соотношением количества сшивающего вещества и количества мономерных звеньев 1:100. Таким образом, количество химических сшивок, задаваемых в синтезе, во всех системах одинаковое. Количество физических сшивок сетки полиакриламида прямо пропорционально плотности упаковки цепей, так как с увеличением плотности сетки увеличивается вероятность физических контактов макромолекул и их запутывания в ходе полимеризации.

С увеличением содержания альгината натрия в реакционной смеси увеличивается число центров координирования ионами Ca²⁺, а значит, увеличивается число координационных сшивок сетки альги-

ната. Следует отметить, что в ходе сшивания цепей альгината изменяется молекулярная структура от полувзаимопроникающей сетки к структуре двойной сетки, где химически сшитый полиакриламид пронизывается координационно сшитыми цепями альгината кальция.

Координационное сшивание образцов С1 и С2 проводили в ходе обмена ионов Na⁺ на ионы Ca²⁺ в фазе гидратированного геля, а образцов С3 — в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля.

Процесс сшивания в фазе гидратированного геля сопровождается диффузией ионов кальция из водного раствора в гель, где происходит координирование цепей полисахарида. Очевидно, что химически сшитая сетка полиакриламида ограничивает подвижность цепей альгината натрия. Это может снижать вероятность формирования координационных сшивок. Таким образом, для сорбентов С1 и С2, сшитых в фазе гидратированного геля, сетка альгината кальция может быть представлена как координационными сшивками, так и некоторым количеством несшитых сегментов, нейтрализованных ионами Ca²⁺. Аналогичную структуру координационной сетки можно предположить и для образцов С3, сшивание которых проводили в фазе лиофильно-высушенного криогеля. Кроме того, в данных условиях координационные сшивки распределяются градиентно: по периферии образца плотность сшивки выше, чем в объеме [15].

Подготовка к проведению сорбционного эксперимента включала этап дегидратирования гидрогелей со структурой двойной сетки. Высушивание проводили либо на воздухе при комнатной температуре, либо с помощью лиофилизатора. Воздушно-высушенные ксерогели представляли собой плотные монолитные образцы белого цвета, сильно уменьшившиеся в объеме по сравнению с исходными гидрогелями. Криогели, наоборот, при высушивании практически не изменялись в объеме, что обеспечивалось выраженной пористостью получаемых образцов.

Сорбционные свойства полученных сорбентов изучали по отношению к ионам свинца, находящимся

Таблица 2

Степень набухания (α) в воде сорбентов, характеризующихся различными способами получения и концентрациями исходных компонентов для синтеза

Способ высушивания/способ проведения координационного сшивания	Концентрация акриламида, моль·дм ⁻³	Степень набухания α при концентрации альгината натрия, мас%			
		0	1	3	5
Воздушно-высушенные/в фазе гидратированного геля	0.8	31	47	47	38
	1.6	13	20	16	18
	3.2	8	8	8	8
Лиофильно-высушенные/в фазе гидратированного геля	0.8	20	23	21	18
	1.6	13	13	12	11
	3.2	9	9	8	8
Лиофильно-высушенные/в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля	0.8	16	15	13	10
	1.6	13	12	9	9
	3.2	8	8	7	8

в водной среде. В связи с этим представляло интерес оценить гидрофильность сорбентов по величине их степени набухания в воде.

На величину степени набухания существенно влияют как состав реакционной смеси, так и условия подготовки образцов сорбентов (табл. 2). Как было показано выше, состав реакционной смеси определяет плотность упаковки субцепей химической сетки полиакриламида и координационной сетки альгината кальция. В ходе синтеза сорбентов первой создается химическая сетка полиакриламида, которая задает пространственную структуру и определяет возможность координационного сшивания. Именно сетка полиакриламида, как гибкоцепного полимера, определяет отклик системы на возможное изменение объема в процессе набухания. В связи с этим представляло интерес проанализировать величины приведенной степени набухания сорбентов, пересчитанные из ве-

личин степени набухания на единицу массы сетки полиакриламида.

С ростом содержания полисахарида в реакционной смеси для синтеза сорбентов приведенная степень набухания увеличивается (рис. 1). По-видимому, жесткие цепи альгината оказывают распирающее действие на сетку полиакриламида, что приводит к повышению гидратации системы. Увеличение приведенной степени набухания более выражено для наименее плотных сеток полиакриламида (0.8 моль·дм⁻³), что подтверждает определяющую роль химической сетки в процессе набухания. В большей степени, чем химический состав, на приведенную степень набухания оказывает методика получения сорбента. Так, в случае сорбентов серии С1 (рис. 1, а) высушенных на воздухе, приведенная степень набухания максимальна. В меньшей степени набухают сорбенты серии С2 (рис. 1, б), для которых применяли

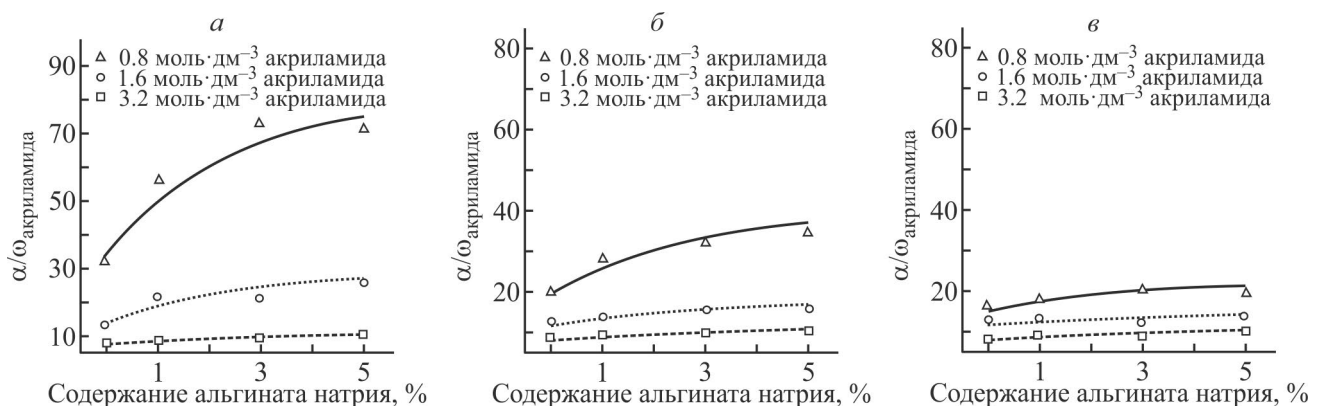


Рис. 1. Приведенные степени набухания в зависимости от содержания компонентов реакционной смеси для синтеза и способов получения сорбентов: высушивание на воздухе (а), лиофильное высушивание (б), сшивание в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля (в).

лиофильное высушивание. В технологии получения сорбентов серии СЗ (рис. 1, в) лиофильное высушивание использовали дважды, и для этих материалов наблюдаются минимальные значения приведенной степени набухания. Таким образом, лиофилизация приводит к уменьшению гидрофильности материалов на основе полиакриламида и альгината кальция со структурой двойной сетки. Этот вывод выглядит нетривиально с учетом того, что пористость материала, получаемая в ходе лиофилизации, традиционно рассматривается как фактор, повышающий поглощающую способность материала. Следует отметить, что поглощение воды сорбентами — это процесс, который реализуется не на поверхности, а в объеме материала сорбента. Степень набухания материала определяется его термодинамическим сродством к воде, в то время как пористость, повышающая удельную поверхность, может оказывать влияние на кинетику процесса.

Термодинамическое сродство высушенных сорбентов к воде зависит от баланса сил межмолекулярного взаимодействия. Сухие сорбенты состоят из двух компонентов — двух полимерных сеток. В процессе набухания в системе появляется третий компонент — вода. Устанавливается баланс взаимодействий полиакриламид/вода, альгинат кальция/вода, полиакриламид/альгинат кальция. В работе [11] изучена термодинамика взаимодействия полиакриламида и альгината кальция. Показано, что образование смесей полимеров термодинамически не выгодно и сопровождается положительными значениями энергии Гиббса смешения. При этом энтальпийный вклад в энергию Гиббса меньше нуля, что свидетельствует о возможности образования межмолекулярных связей. Отсутствие термодинамического сродства в системе определяется энтропийными потерями за счет локального структурирования взаимопроникающих субцепей. Возможно, образование подобных структур зависит от способа высушивания. Леофильное высушивание реализуется при низких температурах, где подвижность субцепей низкая и возможность образования локальных полимерных структур снижена, в отличие от образцов, высушенных при комнатной температуре. Тогда в процессе набухания лиофилизированных образцов выигрыш в энтропии ниже по сравнению с воздушно-высушенными, что приводит к понижению гидрофильности.

На величину сорбции тяжелых металлов альгинатными материалами влияют условия проведения эксперимента. Так, авторами [2] отмечается влияние начальной концентрации ионов металла, навески сорбента, времени достижения адсорбционного рав-

новесия, температуры, содержания сопутствующих ионов и pH среды. В рамках данного исследования представляло интерес установить влияние состава сорбента и параметров его сетчатой структуры на сорбционные характеристики по отношению к ионам свинца, поэтому исходная концентрация ионов металла и навеска сорбента во всех экспериментах оставались неизменными и составляли $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $0.02 \pm 0.01 \text{ г}$ соответственно. Время контакта сорбента с раствором ионов свинца для всех систем было одинаковым — 7 сут при комнатной температуре, что значительно превышает характерное время насыщения для подобных материалов, составляющее в среднем 6–8 ч. Продолжительное время проведения сорбции обеспечивало достижение сорбционного равновесия и моделировало условия длительного контакта сорбента с ионным раствором. Для выбора значения pH при адсорбции ионов свинца из раствора была построена и проанализирована диаграмма распределения свинецсодержащих частиц. При построении диаграммы учитывали общую концентрацию ионов металла и возможности протекания нескольких конкурирующих реакций, таких как гидролиз ионов металла и образование различных комплексов с компонентами раствора. Расчет состава смеси проводили путем решения системы алгебраических уравнений, включающей в себя уравнения трех типов: выражения констант равновесий, уравнения материального баланса и уравнения электронейтральности [17].

Свинец при различных значениях pH присутствует в растворе в различных ионных формах (рис. 2). В кислой среде формируются нитратные комплексы, а при pH больше 6 — гидроксокомплексы различного

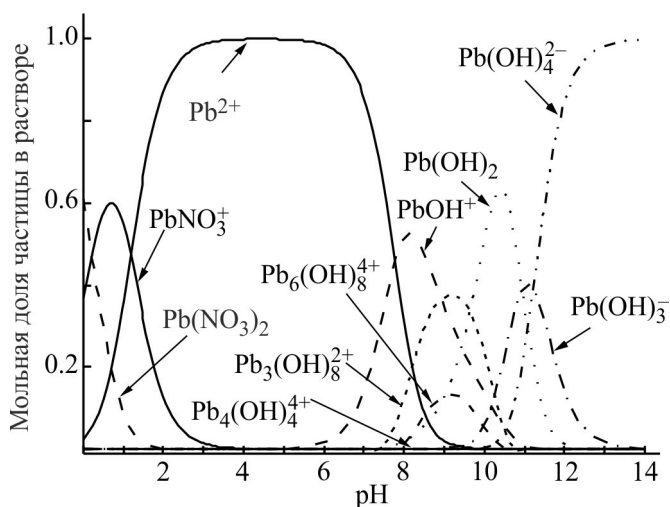


Рис. 2. Зависимость мольной доли свинецсодержащих частиц от pH раствора.

состава. При значениях рН 10–11 начинается осаждение гидроксида металла и формирование на его основе растворимых форм. В диапазоне рН 4–6 ионы Pb^{2+} присутствуют в растворе в виде самой оптимальной для сорбции формы аквакомплексов. Это отвечает данным литературы о том, что оптимальные значения рН [6] для адсорбции ионов металлов различными сорбентами на основе альгината находятся в пределах от 4 до 6. В связи с этим для проведения сорбционного эксперимента было выбрано значение рН 5.

Слабокислая среда растворов не только обеспечивала наличие в растворах аквакомплексов ионов Pb^{2+} , но и способствовала предотвращению возможного протонирования карбоксильных групп в структуре сорбента. Значения pK_a α -L-гулурановой и β -D-маннуроновой кислот в 0.1 моль·дм⁻³ растворе NaCl составляют 3.65 и 3.38 соответственно [18]. Известно [6], что pK_a гомополимера альгината отличается от pK_a остатков мономерных кислот и зависит от концентрации альгината, мономерного состава полимерной цепи и ионной силы раствора. Тем не менее, ориентируясь на значения pK_a мономерных кислот, можно предположить, что в ходе сорбционного эксперимента при рН 5 альгинатные цепи преимущественно существуют в солевой форме.

Увеличение сорбции Pb^{2+} с ростом содержания альгината натрия в реакционной системе связано с тем, что способность извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов обусловлена наличием в сорбентах полисахаридных цепей (рис. 3). Величина сорбции уменьшается с увеличением концентрации акриламида, взятого для синтеза сорбента. Так, наименьшие значения сорбции измерены для сорбентов, синтезированных на основе 3.2 моль·дм⁻³ раствора акриламида, а наибольшие — для сорбентов, где

концентрация акриламида 0.8 моль·дм⁻³. Вероятно, плотность сетки полиакриламида, определяемая концентрацией акриламида, влияет на доступ к центрам сорбции в структуре координационной сетки альгината кальция. Таким образом, величина сорбции существенно зависит от плотности сетки синтетического полимера, непосредственно не участвующего в связывании ионов металла. Кроме того, плотность синтетической сетки обеспечивает возможность проявления различий в способе синтеза сорбентов. На плотных сетках различия в способах получения сорбентов практически нивелируются. Так, для сорбентов, полученных на основе 3.2 моль·дм⁻³ раствора акриламида, сорбционные зависимости практически совпадают для образцов серий С1–С3. Для сеток средней плотности (концентрация акриламида 1.6 моль·дм⁻³) появляются различия в величинах сорбции для образцов разных серий, но остаются в пределах погрешности измерений. Для образцов, полученных на основе наименее плотных сеток (концентрация акриламида 0.8 моль·дм⁻³), сорбционные характеристики зависят от способа синтеза сорбента.

Наибольшие значения величины сорбции были измерены для образцов серий С1 и С2. Образцы серии С3 в наименьшей степени проявляют сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} . Таким образом, методика шивания, которой отличаются сорбенты серии С3, существенно снижает величину сорбции. В синтезе сорбентов серии С3 использовалась технология координационного шивания в фазе лиофильно-высушенного криогеля. При таком способе шивания формируется градиентное распределение координационных шивков, где наибольшее содержание шивков по периферии образца, а наименьшее — в центре. Сшитая полимерная структура

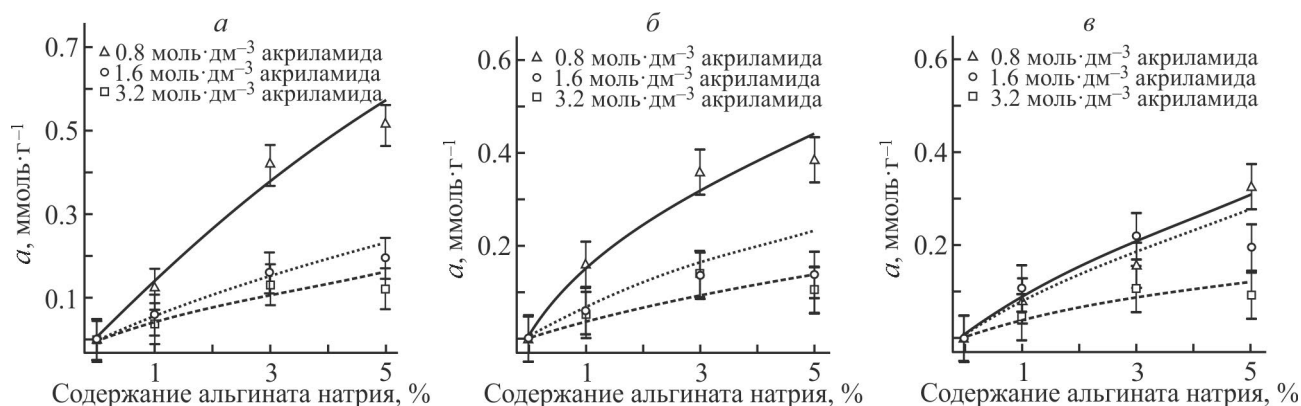


Рис. 3. Величина сорбции Pb^{2+} из водных растворов в зависимости от содержания компонентов реакционной смеси для синтеза и способов получения сорбентов: высушивание на воздухе (а), лиофильное высушивание (б), шивание в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля (в).

может рассматриваться как преграда для свободной диффузии ионов Pb^{2+} в объем сорбента и реализации ионного обмена. Можно предположить, что участие самих координационных сшивков в ионном обмене несущественное. Действительно, высокая концентрация сшивков по периферии образца при их участии в ионном обмене должна способствовать высоким значениям сорбции, но для образцов серии С3 величина сорбции низкая. Возможно, большой размер ионов Pb^{2+} по сравнению с ионами Ca^{2+} препятствует их встраиванию в структуру координационной сшивки. Природа активных центров, участвующих в извлечении ионов тяжелых металлов альгинатсодержащими сорбентами, разнообразна и зависит как от природы сорбента, так и природы извлекаемого иона [2]. Так, кроме координационных сшивков центрами сорбции рассматриваются несшитые фрагменты цепей, которые связывают извлекаемые ионы посредством карбоксильных и гидроксильных групп альгината. По-видимому, именно несшитые участки цепей альгината кальция в большей степени задействованы в ионном обмене. Для образцов серии С3 доступ к несшитым участкам затруднен, поэтому сорбционные свойства этих образцов слабо выражены. Для образцов серий С1 и С2, сшитых в фазе гидратированного геля с равномерным распределением координационных сшивков, доступ к несшитым участкам реализуется в сравнимой степени. В этих условиях для сорбентов серий С1 и С2 наблюдаются хорошие сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} .

Представляет интерес сопоставить сорбционные характеристики полученных сорбентов и традиционных материалов, применяемых на практике для извлечения ионов свинца, в частности цеолитов. Согласно данным литературы, сорбируемость Pb^{2+} цеолитами составляет 0.1–0.3 ммоль \cdot г⁻¹ [19]. Для тех же концентраций растворов величина извлечения ионов Pb^{2+} сорбентами на основе альгината кальция сопоставима или превышает приведенное значение (рис. 3). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования сорбентов с двойной сеткой на основе альгината и синтетического полиакриламида. Существенным результатом является то, что в ионном обмене участвуют несшитые участки сетки альгината. Это обеспечивает возможность десорбции ионов тяжелых металлов при сохранении структуры сорбента, сформированной координационными сшивками, что предопределяет процесс регенерации сорбентов этого типа. В качестве десорбционного агента может быть использована ди-натриевая соль этилендиаминатетрауксусной кисло-

ты [20]. Сорбенты после десорбции, непригодные для последующего применения в силу механической деструкции, могут быть утилизированы посредством биodeградации, которой подвержены соли альгиновой кислоты, как природные полимеры.

Выводы

Состав сорбентов со структурой двойной сетки на основе координационно сшитого альгината кальция и химически сшитого полиакриламида, а также способ проведения координационного сшивания существенно влияют на сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} . Сочетание координационного сшивания и лиофилизации негативно сказывается на сорбционных свойствах вследствие формирования градиентного распределения координационных сшивков. Градиентно-сшитая полимерная структура может рассматриваться как преграда для свободной диффузии ионов Pb^{2+} в объем сорбента и реализации ионного обмена. Этот результат в том числе позволяет сформулировать предположение о механизме сорбции ионов Pb^{2+} , где основными центрами сорбции выступают несшитые участки цепей альгината кальция. Применение лиофилизации в технологии получения сорбентов снижает их гидрофильность. Это можно рассматривать как благоприятный фактор для применения сорбентов, характеризующий стабильность свойств, а именно объема и массы сорбента в водной среде. Для улучшения сорбционных характеристик необходимо проводить координационное сшивание альгината кальция в фазе гидратированного геля, а также увеличивать его содержание в составе сорбента при оптимальном количестве химической сетки полиакриламида. Химическая сетка формирует структуру сорбента, характеризующуюся плотностью и влияющую на доступ к центрам адсорбции. Таким образом, химическая сетка полиакриламида не только обеспечивает необходимые механические свойства сорбентов, но и опосредованно влияет на их сорбционные характеристики.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 20-12-00031.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Терзиян Татьяна Вячеславовна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7077-6208>
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=142744

Никитина Мария Михайловна
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=1208235

Лакиза Наталья Владимировна, к.х.н., доцент
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=151907

Сафронов Александр Петрович, д.ф.-м.н., проф.
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=45214

Список литературы

- [1] Quesada H. B., de Araújo T. P., Vareschini D. T., de Barros M. A. S. D., Gomes R. G., Bergamasco R. Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 164. P. 2535–2549. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118>
- [2] Sutirman Z. A., Sanagi M. M., Wan Aini W. I. Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 174. P. 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.150>
- [3] Aguero L., Alpdagtas S., Ilhan E., Zaldivar-Silva D., Gunduz O. Functional role of crosslinking in alginate scaffold for drug delivery and tissue engineering: A review // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 160. ID 110807. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110807>
- [4] Esmat M., Farghali A. A., Khedr M. H., El-Sherbiny I. M. Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 102. P. 272–283. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.021>
- [5] Gao X., Guo C., Hao J., Zhao Z., Long H., Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent—a review and new perspectives // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 164. P. 4423–4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>
- [6] Hu C., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 177. P. 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086>
- [7] Brus J., Urbanova M., Czernek J., Pavelkova M., Kubova K., Vyslouzil J., Abbrent S., Konefal R., Horský J., Vetchy D., Vyslouzil J., Kulich P. Structure and dynamics of alginate gels cross-linked by polyvalent ions probed via solid state NMR spectroscopy // *Biomacromolecules.* 2017. V. 18. N 8. P. 2478–2488. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00627>
- [8] Papageorgiou S. K., Katsaros F. K., Kouvelos E. P., Nolan J. W., Le Deit H., Kanelloupolous N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 137. N 3. P. 1765–1772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>
- [9] Chen Q., Chen H., Zhu L., Zheng J. Engineering of tough double network hydrogels // *Macromol. Chem. & Phys.* 2016. V. 217. N 9. P. 1022–1036. <https://doi.org/10.1002/macp.201600038>
- [10] Xin H., Brown H. R., Naficy S., Spinks G. M. Mechanical recoverability and damage process of ionic-covalent PAAm-alginate hybrid hydrogels // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2016. V. 54. N 1. P. 53–63. <https://doi.org/10.1002/polb.23899>
- [11] Safronov A. P., Kurilova N. M., Adamova L. V., Shklyar T. F., Blyakhman F. A., Zubarev A. Yu. Hydrogels based on polyacrylamide and calcium alginate: Thermodynamic compatibility of interpenetrating networks, mechanical, and electrical properties // *Biomimetics.* 2023. V. 8. N 3. P. 279–297. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8030279>
- [12] Groult S., Buwalda S., Budtova T. Pectin hydrogels, aerogels, cryogels and xerogels: Influence of drying on structural and release properties // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 149. ID 110386. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110386>
- [13] Адамова Л. В., Сафронов А. П., Терзиян Т. В., Шабаров П. А., Ключкина А. В. Термодинамика набухания в воде лиофилизированных ксерогелей полиакриламида и полиметакриловой кислоты // *Высокомолекуляр. соединения.* 2018. А. Т. 60. № 2. С. 146–153. <https://doi.org/10.7868/S2308112018020086>
[Adamova L. V., Safronov A. P., Terziyan T. V., Shabardov P. A., Klyukina A. V. Thermodynamics of swelling of polyacrylamide and poly(methacrylic acid) lyophilized xerogels in water // *Polym. Sci. Ser. A.* 2018. V. 60. N 2. P. 190–197. <https://doi.org/10.1134/S0965545X18020013>].
- [14] Tang J., Huang J., Zhou G., Liu S. Versatile fabrication of ordered cellular structures double network composite hydrogel and application for cadmium removal // *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 141. P. 105918–105926. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105918>
- [15] Aston R., Sewell K., Klein T., Lawrie G., Grøndahl L. Evaluation of the impact of freezing preparation techniques on the characterisation of alginate hydrogels by cryo-SEM // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 82. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.025>

- [16] *Kasper J. C., Winter G., Friess W.* Recent advances and further challenges in lyophilization // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2013. V. 85. N 2. P. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.05.019>
- [17] *Неудачина Л. К., Лакиза Н. В.* Комплексообразование ионов переходных металлов на поверхности карбоксиэтилированных аминополисилоксанов // *ЖНХ.* 2014. Т. 59. № 6. С. 814–819. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14060154>
[*Neudachina L. K., Lakiza N. V.* Complexation of transition metal ions on the surface of carboxyethylated aminopolysiloxanes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. N 6. P. 632–636. <https://doi.org/10.1134/S0036023614060151>].
- [18] *Pawar S. N., Edgar K. J.* Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications // *Biomaterials.* 2012. V. 33. N 11. P. 3279–3305. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.007>
- [19] *Белова Т. П.* Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2015. Т. 15. № 5. С. 630–635. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/314>
- [20] *da Costa T. B., da Silva M. G. C., Vieira M. G. A.* Lanthanum biosorption using sericin/alginate particles crosslinked by poly (vinyl alcohol): Kinetic, cation exchange, and desorption studies // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 4. P. 105551–105562. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105551>
-