

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 159 – 164

**OBTAINING AND RESEARCH OF SORBENTS
OF THE IONS HEAVY METALS BASED
ON POLYVINYLPIRROLIDONE AND BENTONITE CLAY**

**N. S. Yerzhanova, S. B. Serikpayeva, M. M. Beisebekov,
R. S. Iminova, Sh. N. Zhumagaliyeva, M. K. Beisebekov, Zh. A. Abilov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: sany2994@mail.ru

Key words: sorbent, bentonite clay, polymer-clay compositions, sorption, ions of heavy metals.

Abstract. In this paper were synthesized homo- and composite gels based on non-ionic polymer polyvinylpyrrolidone and bentonite clay of the deposit Manyrak with using the process of intercalation. By atomic force microscope the morphology of the obtained compositions was studied, and evaluated their swellable and sorption capacity in relation to heavy metal ions. It is shown that with increasing content of bentonite clay in gels the swelling degree decreases, and the amount of adsorption of metal ions is substantially increased.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Н. С. Ержанова, С. Б. Серикпаева, М. М. Бейсебеков,
Р. С. Иминова, Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков, Ж. А. Абилов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: сорбент, бентонитовая глина, полимер-глинистые композиты, сорбция, ионы тяжелых металлов.

Аннотация. В работе получены гомо- и композиционные гели на основе неионогенного полимера поливинилпирролидона и бентонитовой глины Манракского месторождения с применением метода интеркаляции. Методом атомно-силовой спектроскопии исследована морфология полученных композиций, оценена их набухающая и сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов. Показано, что с повышением содержания бентонитовой глины в гелях степень набухания уменьшается, а количество сорбции ионов металла существенно увеличивается.

Антропогенное загрязнение атмосферы, почвы и воды достигло, особенно в промышленных регионах, чрезвычайно больших масштабов, и решение этих проблем связано с разработкой и производством нового вида сорбционных материалов многофункционального назначения [1]. Интерес к полимер-глинистым композиционным материалам, обусловлен тем, что такие комплексы, наряду с ценными свойствами самих составляющих обладают улучшенными термическими, механическими и сорбционными свойствами [2]. Кроме этого полимер-глинистые нанокompозиты в настоящее время являются новыми перспективными материалами, обладающими высокими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам и тяжелым металлам [3].

Для достижения существенного улучшения свойств полимерного материала, необходимо достигнуть равномерного распределения наночастиц силиката в полимерной матрице. Перспективным в этом отношении является радикальная интеркаляционная полимеризация *in situ* мономера на поверхности глинистых силикатов [4]. Непрерывной фазой в композитах могут служить синтетические полимеры, а в качестве наполнителя бентонитовые глины (БГ), с преимущественным содержанием минерала монтмориллонит [5]. Стоит отметить, что Казахстан располагает крупными месторождениями глинистых высококачественных минералов, что позволяет использовать их как местное, доступное сырье в различных сферах деятельности [6].

Цель настоящей работы заключается в попытке использования отечественной бентонитовой глины Манракского месторождения (Восточно-Казахстанская область) в качестве наполнителя при создании химически сшитых композиционных гелей неионогенного полимера поливинилпирролидона (ПВП) и изучение возможностей использования их в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. Совмещение неионогенного полимера и отрицательно заряженных частиц БГ может привести к образованию композита с улучшенными сорбционными способностями в отношении ионов тяжелых металлов. Так, ранее [7-9] была показана их перспективность в качестве носителя лекарственного вещества рихлокаина. Было установлено, что полученные композиты за счет БГ приобретают полиэлектролитный характер и по набухающим, сорбционным свойствам занимают промежуточное между гомополимерами и БГ положение. Причем, по набухающей способности близки к полимерным гелям, а по сорбционной способности – к БГ.

В настоящей работе получены гомо- и композиционные гели на основе ПВП и БГ Манракского месторождения, исследована морфология и оценена набухающая, сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Композиционные гели на основе ПВП и БГ получали радикальной полимеризацией с применением метода интеркаляции. Методика синтеза подробно описана в работе [7]. Морфологию и

структуру бентонитовой глины, полимеров и композиционных гелей исследовали с помощью фотографий атомно-силовой микроскопии (АСМ), полученных на зондовом микроскопе фирмы Ntegra Therma (Россия). Степень набухания исследуемых полимер-глинистых гелей исследовали гравиметрически и рассчитывали по общепринятым формулам [8]. Количественное определение сорбции ионов металлов композиитами осуществляли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра ASS Shimadzu 6200 (Япония). Для этого готовили растворы солей металлов разной концентрации в пределах 1-100 мкг/мл, погружали навески образцов и через определенный период времени брали аликвоты. Калибровочные кривые растворов ионов металлов были сняты прибором автоматически. В работе использовали растворы солей: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат свинца (II), $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – гидробромид кадмия (II), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – гидросульфат цинка (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гидрохлорид железа (III) без дополнительной очистки.

Результаты и их обсуждение

В ранних работах [9, 10] данные полимер-глинистые композиции с содержанием БГ 1-3 % от массы мономера были предложены в качестве носителя лекарственного вещества рихлокаина. В данной работе синтезированы композиты с содержанием БГ 1-4 масс. % от общего объема, для улучшения сорбционных характеристик. Установлено, что повышение содержания БГ способствует увеличению выхода гель-фракции, зольности и плотности исследуемых гелей.

Для определения морфологической структуры полученных композиционных гелей была изучена поверхность поперечного сечения гелей с помощью АСМ (рисунок 1). Как видно из анализа снимка АСМ глины, она имеет хлопьевидную слоистую структуру, основной состав приходится на оксиды кремния, алюминия и магния. Для геля ПВП очевидна гладкая, однородная структура, а глинистые композиции полимеров представляют собой в разной степени интеркалированную структуру в результате проникновения мономеров в межслоевое пространство глины и распределения глинистых частиц в полимерной матрице различной агрегатной природы, верхний слой полученных глинистых гелей неровный, заметны пики высотой 1 нм. В композиционном геле после сорбции Pb^{2+} наблюдается уменьшение высоты пиков до 0,8 нм. Это вероятно связано с образованием комплекса между композицией и ионами металла за счет электростатического связывания и координационной связи, в результате чего происходит сжатие и раздробление поверхности композита.

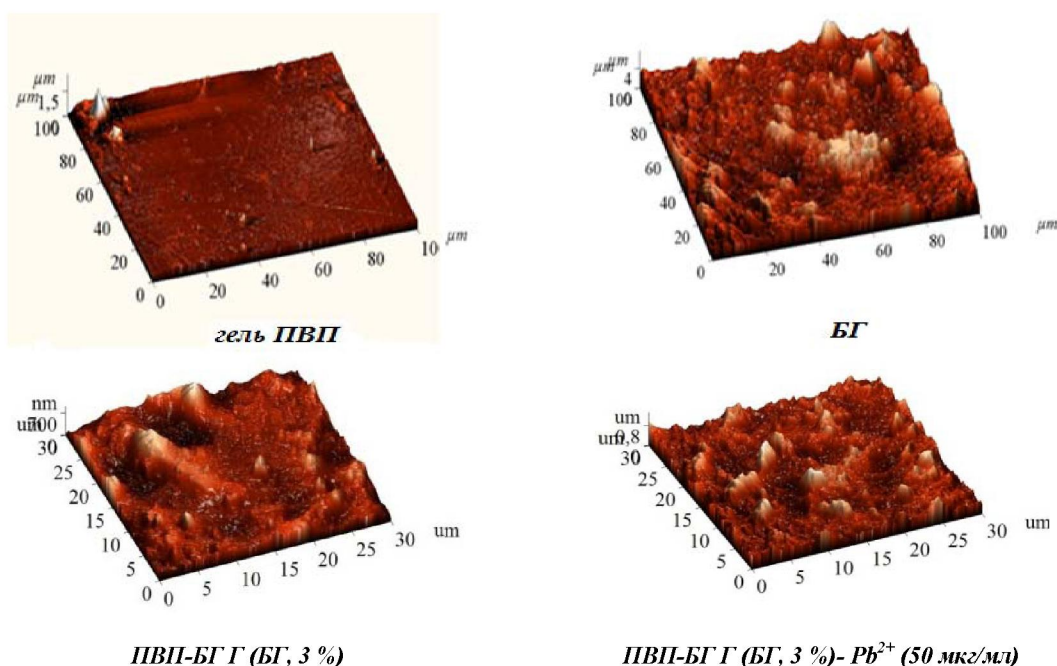
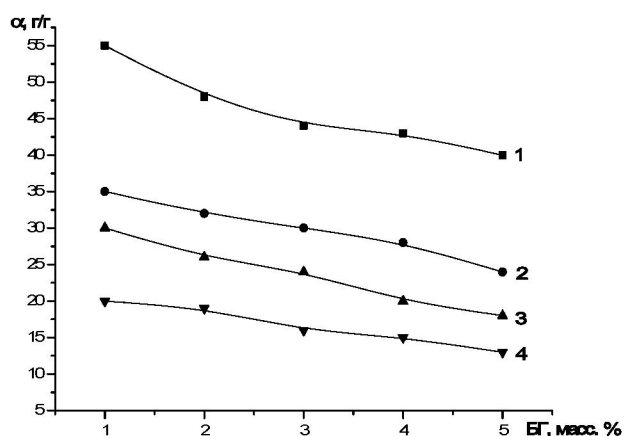


Рисунок 1 – Снимки атомно-силовой микроскопии

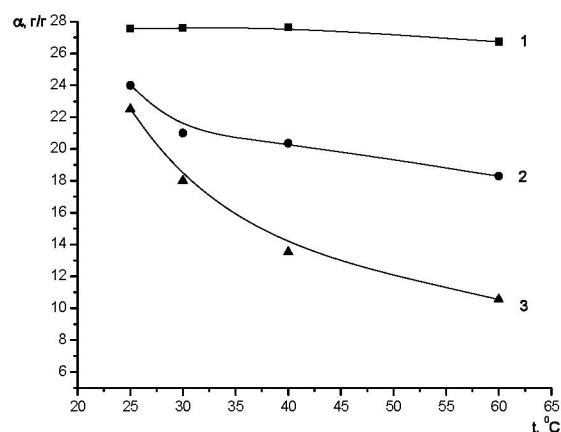
При исследовании набухающей способности в воде, при разной температуре и ионной силе установлено, что взаимодействие компонентов композиций происходит за счет водородных связей, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями полимерной цепи ПВП.

Исследования в растворах солей металлов показали (рисунок 2), что набухающая способность полученных композиционных гелей ПВП-БГ уменьшается с увеличением концентрации БГ в составе геля, также наблюдается тенденция к большему сжатию геля в растворе Cd^{2+} . При этом из данных видно, что повышение концентрации ионов Me^{2+} в растворе приводит к уменьшению объемов композиционных гелей. Например, степень набухания в растворе Cd^{2+} с увеличением концентрации 10–50 мкг/мл снижается от 35 до 15 г/г. Постепенное сжатие геля в растворе металла, вероятно, происходит в результате нейтрализации заряда и уменьшения плотности сетки за счет электростатического связывания, также следует отметить, что происходит уплотнение сетки с увеличением содержания БГ, что дополнительно препятствует увеличению объема геля.



$t = 25^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ ч;
 Вода – 1; $[\text{Cd}^{2+}] = 10$ (2); 30 (3); 50 (4) мкг/мл;
 $[\text{ДАК}] = 0,5$ мол. %; $[\text{МБАА}] = 1$ мол. %.

Рисунок 2 – Зависимость степени набухания гелей ПВП-БГ в растворах металла от содержания глины



$\tau = 6$ ч;
 $[\text{Zn}^{2+}] = 10$ мкг/мл, 1 – ПВП Г; 2 – ПВП-БГ Г (БГ, 1%); 3 – ПВП-БГ Г (БГ, 4%)
 $[\text{ДАК}] = 0,5$ мол. %; $[\text{МБАА}] = 1$ мол. %.

Рисунок 3 – Зависимость степени набухания гелей от температуры

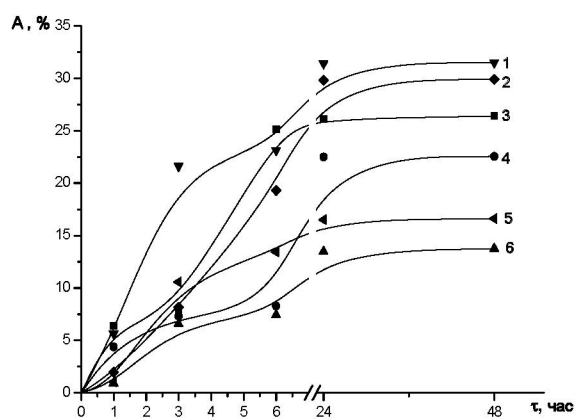
На рисунке 3 представлена температурная зависимость степени набухания гелей ПВП и ПВП-БГ, из которой видна некоторая термочувствительность композиций. При увеличении температуры среды от 25 до 60 °С наблюдается снижение степени набухания в растворе Me^{2+} для всех гелей, это объясняется тем, что с повышением температуры происходит существенное увеличение коэффициента диффузии и в результате происходит интенсификация сорбции и ускорении диффузии ионов Me^{2+} в фазу геля.

По литературным данным [11] водонабухающая способность полимер-глинистых гелей благоприятствует сорбции и связыванию высоко- и низкомолекулярных лигандов. Поэтому с целью оценки сорбционной способности полученных полимер-глинистых материалов проведены исследования сорбции катионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . Исследования проводились методом атомно-адсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра AAS Shimadzu 6200.

Из данных кинетических кривых сорбции ионов Fe^{3+} (рисунок 4) видно, что предельные значения сорбции устанавливаются в течение суток и с увеличением содержания БГ во всех композитах происходит существенное увеличение количества сорбции ионов металла, по сравнению с гомогелем ПВП. Это можно объяснить тем, что происходит дополнительное электростатическое взаимодействие активных центров частиц глины с ионами Me в композициях. Также возможны взаимодействия ионов металлов с композиционными гелями за счет координационной связи между неподеленными парами реакционных центров полимера и свободными орбиталями металлической решетки. Вследствие чего можно заметить непрерывное увеличение степени

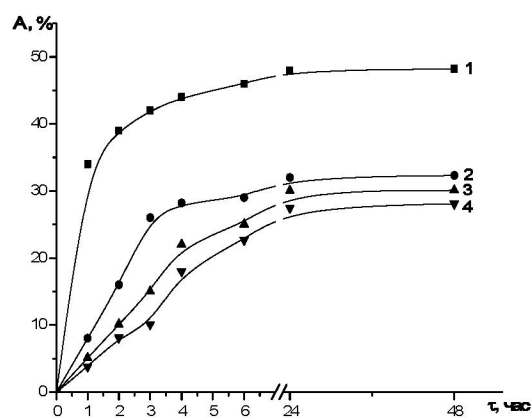
сорбции металла композитом (кривые 1, 2, 5) вплоть до суточного значения, после которого наступает равновесие. Для гомогеля наблюдается ступенчатый характер сорбции (кривые 3, 4, 6), что связано, вероятно, с полимолекулярным процессом поглощения ионов металлов полимеров по эстафетному механизму [12]. Из рисунка 4 также видно, что повышение концентрации Me^{2+} в растворе приводит к уменьшению значения сорбции в %-тах, так, например значение сорбции ионов Fe^{3+} на гелях ПВП-БГ 3 % за сутки в растворе 10 мкг/мл достигает 29 %, 30 и 50 мкг/мл 23 и 13 %, соответственно.

Особый практический интерес, вызывает изучение сорбционной способности сорбента в условиях приближенных к естественным, например в водоемах, где в состав воды одновременно входят ионы нескольких тяжелых металлов. Так с целью исследования селективности композиционных гелей был приготовлен комбинированный раствор тяжелых металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} (10-50 мкг/мл). Результаты, показали, что полимер-глинистые гели могут сорбировать одновременно несколько металлов из комплексного раствора. На рисунке 5 приведена сорбция ионов металлов на композиции ПВП-БГ 3 % в комплексном растворе. Численные значения сорбции ионов металлов из комплексного раствора намного меньше, чем в растворах ионов металлов по отдельности. Это связано с тем, что металлы конкурируют между собой, так за 24 часа композиция ПВП-БГ 3 % сорбирует ионы свинца 48 %, меди 32 %, кадмия 30 %, цинка 28 %.



$t = 25^\circ C$; $[Fe^{3+}]$:
10 мкг/мл – 1, 3; 30 мкг/мл – 2, 4; 50 мкг/мл – 5, 6;
[ДАК] = 0,5 мол. %; [МБАА] = 1 мол. %; [БГ] = 3 %.

Рисунок 4 – Кинетика сорбции Fe^{3+} на гелях ПВПГ (3, 4, 6) и ПВП-БГ (1, 2, 5)



$t = 25^\circ C$;
1 – Pb^{2+} ; 2 – Cu^{2+} ; 3 – Cd^{2+} ; 4 – Zn^{2+} .

Рисунок 5 – Сорбция ионов тяжелых металлов из комбинированного раствора композитом ПВП-БГ (БГ, 3 %)

Таким образом, была оценена сорбционная способность химически сшитых полимер-глинистых композиционных гелей на основе неионогенного полимера ПВП и БГ месторождения Манырак (Восточно-Казахстанской области) в отношении катионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . Установлены набухающие и сорбционные свойства полученных гелей, морфология исследуемых композиций. Выявлено, что полученные композиционные гели обладают термочувствительностью. Доказано, что с увеличением содержания БГ в гелях их набухающая способность закономерно снижается, а количество сорбции ионов металла существенно увеличивается. Результаты показывают принципиальную возможность использования синтезированных композитов в качестве сорбентов катионов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Акназаров С.Х. Наноструктурированные композиционные сорбенты на основе модифицированных силикатных систем для очистки сточных вод // Водоочистка. – 2011. – № 3. – С. 53.
[2] Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алумосиликатного и угольно-минерально сырья. – Алматы: Print-S, 2007. – 373 с.

- [3] Федоренко Ю.Г., Розко А.Н. Синтез глинополимерных нанокомпозитов с использованием минеральных смесей // Пошукова та екологічна геохімія. – 2012. – Т. 12, № 1. – С. 33-36.
- [4] Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 52-57.
- [5] Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электр. журн. «Исследовано в России». – 2004. – № 2. – С. 1365-1390.
- [6] Сакипова З.Б., Дильбарханов Р.Д., Тулегенова А.У. Bentonитовые глины в технологии лекарственных форм // Фармация Казахстана. – 2009. – № 7. – С. 57-61.
- [7] Арыкова Г.Б., Ешатова А.С., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Поливинилпирролидон және бентонит сазы негізінде композициялық гелдерді синтездеу // Мат-лы II-ой междунар. Каз.-Рос. конф. по химии и химической технологии. – Караганда, 2012. – С. 72-75.
- [8] Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А. Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2002. – № 5. – С. 802-808.
- [9] Серикпаева С.Б., Ешатова А.С., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Изучение сорбционных свойств композиционного носителя рихлокаина на основе поливинилпирролидона и бентонитовой глины // Наука Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 7-11.
- [10] Ешатова А.С., Серикпаева С.Б., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Поливинилпирролидон және бентонит сазы негізінде композициялық тасымалдағыштары алу және зертеу // Мат-лы междунар. симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». – Алматы, 2013. – С. 64-66.
- [11] Клименко Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов // Современные научные исследования и инновации. – 2013. – № 11. – С. 20-25.
- [12] Zhumagaliyeva Sh.N., Kudaibergenova B.M., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. Properties of bentonite and local anesthetic composition // J. of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 106. – P. 1601-1605.

REFERENCES

- [1] Mansurov Z.A., Mofa N.N., Aknazarov S.H. *Water Treatment*, **2011**, 53 (in Russ.).
- [2] Yergozhin E.E., Akimbayeva A.M. Organomineral sorbents and multifunctional systems based on natural aluminosilicate and carbon-mineral raw materials. *Almaty: Print-S*, 2007, 373 p. (in Russ.).
- [3] Fedorenko Y.G., Rozka A.N. *Poshukova that ekologichna geohimiya*, **2012**, 1, 33-36 (in Russ.).
- [4] Chvalun S.N., Novokshonova L.A., Korobko A.P., Brevnov P.N. *Russ. chem. j.*, **2008**, , 5, LII, 52-57 (in Russ.).
- [5] Mikitaev A.K., Kaladzhyan A.A., Lednev O.B., Mikitaev M.A. *Electronic Journal "Investigated in Russia"*, **2004**, 2, 1365-1390 (in Russ.).
- [6] Sakipova Z.B., Dilbarkhanov R.D., Tulegenov A.U. *Pharmacy of Kazakhstan*, **2009**, 7, 757-61 (in Russ.).
- [7] Arykova G.B., Eshatova A.S., Beysebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh. N., Beysebekov M. K. *Materials II-nd international. Kaz.-Russ. Conference on chemistry and chemical technology, Karaganda*, **2012**, 72-75 (in Kaz.).
- [8] Evsikova O. V., Starodubtsev S.G., Khokhlov A. R. *High-molecular compounds*, **2002**, 5, 802-808 (in Russ.).
- [9] Serikpayeva S.B., Eshatova A.S., Beysebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh. N., Beysebekov M. K., Abilov Zh.A. *Science of Kazakhstan*, **2014**, 2, 7-11 (in Russ.).
- [10] Eshatova A.S., Serikpayeva S.B., Beysebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh. N., Beysebekov M. K., Abilov Zh.A. *Proceeding of the international symposium «Modern chelenges of higher education and science in the field of chemistry and chemical engineering»*, *Almaty*, **2013**, 64-66 (in Kaz.).
- [11] Klimenko T.V. *Modern scientific research and innovation*, **2013**, 20-25 (in Russ.).
- [12] Zhumagaliyeva Sh.N., Kudaibergenova B.M., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. *J. of Applied Polymer Science*, **2007**, 106, 1601-1605 (in Eng.).

ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН ЖӘНЕ БЕНТОНИТ САЗЫ НЕГІЗІНДЕГІ АУЫР МЕТАЛДАР ИОНДАРЫНЫҢ СОРБЕНТТЕРІН АЛУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Н. С. Ержанова, С. Б. Серикпаева, М. М. Бейсебеков, Р. С. Иминова,
Ш. Н. Жұмағалиева, М. Қ. Бейсебеков, Ж. А. Әбілов

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сорбент, бентонит сазы, полимер-сазды композиттер, сорбция, ауыр металл иондары.

Аннотация. Жұмыста интеркаляция әдісін қолданып бейионгенді поливинилпирролидон полимері мен Маңырақ жерінің бентонит сазы негізінде гомо- және композициялық гелдер алынды. Алынған композициялардың морфологиясы атомды-күшті микроскопия әдісімен зерттелді. Ауыр металл иондары қатысында ісіну және сорбциялық қабілеттері бағаланды. Гелдердегі бентонит сазының концентрациясы артқан сайын, ісіну дәрежесі төмендейді, ал ауыр металл иондарының сорбция мөлшері өсетіні көрсетілді.

Поступила 03.06.2015г.