

УДК 544.723.21+773.432+644.773.432

*Л.О. Керносенко, Ю.М. Самченко, Н.О. Пасмурцева, О.В. Легенчук, Т.П. Полторацька***СОРБЕНТ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛФОРМАЛЮ ТА ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ
ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ****Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, м. Київ, Україна**

Досліджено характеристики гібридного рН-чутливого гідрогелевого сорбенту на основі полівінілформалю та поліакрилової кислоти, синтезованого методом радикальної кополімерізації, для вилучення іонів міді(II), цинку(II) та нікелю(II) із водних розчинів. Продемонстровано високий ступінь (до 96%) видалення катіонів металів ($\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} \geq \text{Ni(II)}$) з концентрацією металу 250 мг/дм^3 в діапазоні рН від 5,8 до 6,8. Експериментальні дані проаналізовано за допомогою теоретичних кінетичних моделей та ізотерм адсорбції. Показана перспективність використання полімерного сорбенту для вилучення важких металів після його багаторазової регенерації.

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

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-75-82**Вступ**

З розвитком аграрно-промислового комплексу та всебічною урбанізацією суспільства, проблема забруднення стічних вод, насамперед важкими металами (ВМ), стає все більш актуальною та потребує ефективних та економічно вигідних шляхів її вирішення. Як відомо, промислові стічні води містять різноманітні неорганічні сполуки, що негативно впливають на стан біоти та здоров'я людини в цілому. Особливо небезпечним є потрапляння у відкриті водойми зі стічними водами і виробничими шламами наднормових викидів забруднювачів, серед яких найбільш токсичними є сполуки міді, нікелю та цинку [1,2]. Для більшості регіонів України гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у водних об'єктах господарсько-питного та культурно-побутового водокористування становлять: для міді та нікелю до $0,1\text{--}0,5 \text{ мг/дм}^3$, а для цинку $1\text{--}5 \text{ мг/дм}^3$ [3].

Серед існуючої великої кількості методів очищення техногенних стічних вод від іонів ВМ [4,5] саме адсорбційні методи характеризуються ефективністю, простотою, економічністю, можливістю регенерації сорбенту [6,7] та здатністю до ефективного видалення ВМ при дуже низьких їх концентраціях ($1\text{--}100 \text{ мг/дм}^3$) [8]. Неабиякий інтерес в зв'язку з цим представляють полі-

мери на основі ацеталів полівінілового спирту (АПВС) – полівінілформалю (ПВФ), що є нетоксичними, біодоступними, їм притаманні такі властивості як термостабільність, висока гідрофільність та механічна міцність [9]. Крім того, АПВС мають розгалужену систему відкритих пор [10], що забезпечує підвищену адсорбційну здатність та дифузію розчинників різноманітної природи [11].

Найбільш перспективними сорбентами для вилучення поліютантів різної природи із забруднених вод є гібридні матеріали на основі ПВФ з активними функціональними групами, зокрема карбоксильними, що здатні прогнозованим чином реагувати на незначні зміни у зовнішньому середовищі, зокрема рН, температури чи іонної сили розчину [12,13]. Поєднання властивостей акрилових полімерів та полівінілформальових матриць удосконалюють експлуатаційні характеристики нових гібридних композитів що, вочевидь, дозволяє розглядати їх як ефективний сорбент для очищення стічних вод від сполук ВМ.

Метою даної роботи було вивчення адсорбційного методу вилучення важких металів цинку(II), міді(II) та нікелю(II) з водних розчинів за допомогою гібридного гідрогелю на основі полівінілформалю та поліакрилової кислоти.

Методика експерименту

Синтез полівінілформальових матриць, рН-чутливих гідрогелів та гібридних матеріалів на їх основі

рН-чутливі гідрогелі (ПАГ) на основі акрилової кислоти (АК) були одержані шляхом радикальної полімеризації водного розчину мономерів (АК та N,N'-метиленбісакриламід) при температурі 70°C. Персульфат амонію (ПСА) був використаний для ініціювання реакції. Склад рН-чутливого акрилового гідрогелю наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Склад рН-чутливого гідрогелю на основі акрилової кислоти

Компоненти	Вміст, мас.%
Акрилова кислота	9,9
N,N'-метиленбісакриламід	0,1
Персульфат амонію	40
Дистильована вода	50

Попередні дослідження, проведені авторами, засвідчили високу сорбційну здатність (стосовно лікарських препаратів, барвників, тощо) іоногенних акрилових гідрогелів (насамперед, таких, що містять активні карбоксильні групи) [10,14], полівінілформалів, а також гібридних полімерів на їх основі та можливість керування процесами сорбції-десорбції, що протікають за їх участю [6].

Після синтезу гідрогелі відмивали від компонентів реакційної суміші у дистильованій воді при температурі 45°C протягом тижня (при співвідношенні гідрогель:вода=1:10). Воду змінювали двічі на добу, а процес відмивання контролювали спектрофотометрично з використанням УФ-спектрометра SPECORD M40 (CarlZeiss).

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

Таблиця 2

Склад пористої губки на основі ПВФ

Компоненти	Вміст, мас.%
ПВС	9,1
Формалін	3,5
Сульфатна кислота	3,2
Дистильована вода	84,2

Гібридні матеріали на основі ПВФ та рН-чутливого гідрогелю отримували шляхом про-

сочення губок ПВФ у гелеутворюючій композиції протягом 5 хв з подальшим їх витримуванням в атмосфері інертного газу протягом 24 год при температурі 60°C. Для отримання частково наповнених гібридних гідрогелевих систем з відкритими транспортними порами відразу після просочення з губки видаляли частину гелеутворюючої композиції шляхом її віджимання за допомогою шприца. При цьому гібридні гідрогелі позначали як ГГ-Х, де Х – відносний вміст гідрогелю (об.%).

Аналіз складу акрилових гідрогелів, матриць на основі ПВФ та гібридних сорбентів виконували з використанням ІЧ-спектрометра IRAffinity-1S (Shimadzu, Японія) з приставкою порушеного повного внутрішнього відбивання Quest Single Reflection ATR Accessory P/N GS10800 (дозволяє аналізувати зразки без спеціальної пробопідготовки) у ближньому інфрачервоному діапазоні та діапазоні видимого спектра в інтервалі частот в діапазоні 4000–500 см⁻¹, із роздільною здатністю 2 см⁻¹.

Як показали попередні дослідження [6], синтезовані зшиті полімери на основі полівінілформалю та акрилових гідрогелів, що реагують на зміну рН зовнішнього розчину, мають добре розвинену систему відкритих транспортних пор, діаметром до 1 мм. Середній діаметр пор для висушених ацеталів на основі полівінілформалів і гідрогелів, чутливих до рН, становить 22,0±1,6 мкм та 22,3±1,2 мкм, відповідно. Діаметр пор дещо збільшується до 25,1±1,9 мкм для гідрогелевої системи, що набрякла в дистильованій воді.

Адсорбційні експерименти

Як модельні сполуки для адсорбційних експериментів обрано сульфати нікелю(II), цинку(II) та міді(II). Досліди щодо сорбції катіонів металів проводили наступним чином. Полімерний сорбент відомої маси розташовували у шприці, до якого набирали необхідний об'єм розчину важкого металу. Масове співвідношення між сорбентом та розчином становило 1:25. Через певні проміжки часу розчин видаляли із шприцу, віджимаючи сорбент за допомогою поршня. Концентрацію катіонів металів у розчинах після сорбції визначали з використанням рентгенофлуоресцентного аналізатора SER-01 ElvaX по калібрувальних кривих, отриманих для розчинів з відомою концентрацією катіонів металів. Вихідні концентрації Cu²⁺, Ni²⁺ та Zn²⁺ у розчинах становили від 3 ммоль/дм³ до 0,3 ммоль/дм³. Для регулювання рН використовували 0,1 М розчини хлоридної кислоти або

гідроксиду натрію. Всі експерименти були проведені при кімнатній температурі 18–21°C.

Питому адсорбцію A (мг/г) розраховували за рівнянням:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

де C_0 – концентрація вихідного розчину, мг/дм³; C_p – рівноважна концентрація катіонів металів у розчині, мг/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – наважка адсорбенту, г.

Експериментальні дані щодо адсорбції катіонів важких металів описували у рамках теорії Ленгмюра з використанням нижченаведених рівнянь загальної (2) та лінеаризованої (3) форми:

$$A = A_\infty \frac{K_L C}{1 + K_L C}, \quad (2)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} + \frac{1}{A_\infty} C, \quad (3)$$

де A – питома адсорбція катіонів важких металів (ммоль/г); A_∞ – гранична сорбція катіонів важких металів (ммоль/г); C – рівноважна концентрація катіонів металів у розчині (ммоль/л); K_L – константа рівноваги сорбційного процесу (дм³/ммоль), яка виражається через відношення швидкостей сорбції та десорбції.

Кінетику сорбції було вивчено з використанням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку. Модель псевдо-першого порядку Лагергрена може бути виражена рівнянням:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (4)$$

де q_e – кількість металу адсорбована в стані рівноваги (мг/г); q_t – кількість металу адсорбована при t (мг/г); t – час (хв); k_1 – константа швидкості адсорбції моделі псевдо-першого порядку (хв⁻¹).

Модель псевдо-другого порядку виражається рівнянням:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (5)$$

де k_2 – константа швидкості адсорбції моделі псевдо-другого порядку (г/мг·хв). Значення констант k_1 та k_2 були отримані з графіків залежно-

стей $\ln(q_e - q_t)$ від t та t/q_t від t , відповідно.

Для інтерпретації отриманих ізотерм було використано моделі Ленгмюра:

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C}{q_m}, \quad (6)$$

де q_e – кількість металу адсорбованого в стані рівноваги (ммоль/г); q_m – максимальна сорбційна ємність (ммоль/г); C – рівноважна концентрація металу (ммоль/дм³); K_L – константа адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C}{n}, \quad (7)$$

де K_F та n – константи рівняння Фрейндліха.

Експерименти щодо регенерації сорбенту

Дослідження проводили, використовуючи насичені гідрогелі тест-металом. Полімер десорбували в дистильованій воді або розчині 0,1 н. HCl (20 мл) (при співвідношенні гідрогель:0,1 н. HCl=1:10) дві години, рідку фазу декантували і визначали в ній вміст десорбованого метал-іона. Ступінь десорбції розраховували за рівнянням:

$$R_{\text{дес}} \% = \frac{C_d}{C_0 - C_p}, \quad (8)$$

де C_d – концентрація елюенту.

Після кислотної десорбції гідрогелевий сорбент багаторазово промивали дистильованою водою, віджимали, висушували при 40°C та використовували (після кількох регенераційних циклів) для подальшого випробування в адсорбційних експериментах.

Результати та їх обговорення

Виходячи з отриманих ІЧ-спектрів, були охарактеризовані функціональні групи пористих матриць на основі ПВФ, гібридних матеріалів на основі ПВФ та поліакрилового гідрогелю (ПАГ) та гібридних матеріалів з адсорбованим метал-іоном на прикладі нікелю(II). ІЧ-спектри вихідних зразків мають смуги, що характерні для всіх спектрів – широкий та інтенсивний пік при 3420 см⁻¹ може бути віднесений до коливань зв'язаних кислотних ОН-груп.

Пік поглинання при 1008 см⁻¹ в спектрі матриці на основі ПВФ (рис. 1,а) можна віднести до валентних коливань циклічних вінілформальових ланцюжків –CH–O–CH₂–O–CH– у складі ПВФ. У спектрах гідрогелю на основі ПВФ та ПАГ, а також гібридного полімеру з

адсорбованим металом (рис. 1,б–в) смуги поглинання при 1650 см^{-1} та 1730 см^{-1} пов'язані із валентними коливаннями карбоксильних аніонів. Після адсорбції нікелю(II) (рис. 1,в) хвильове число та інтенсивність піків $\text{C}=\text{O}$ видозмінені та дещо зсунуті, що може бути пов'язано з депротонуванням карбоксильних $-\text{COOH}$ груп. Отже, аналіз ІЧ-спектрів підтвердив успішне інкорпорування рН-чутливого гідрогелю до складу ПВФ сорбенту та присутність ацетатних груп у його складі.

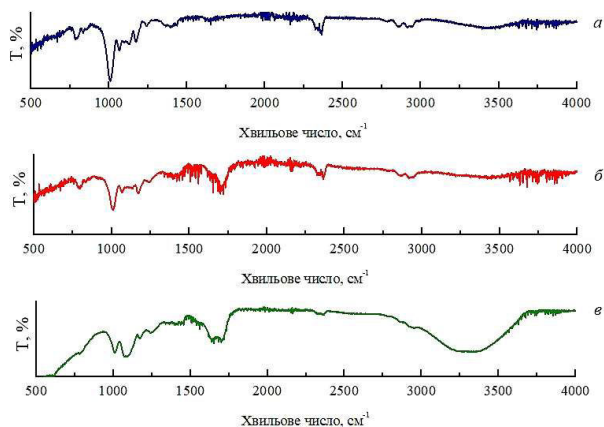


Рис. 1. а – ІЧ-спектри сорбентів на основі ПВФ;
б – рН-чутливого гібридного гідрогелю ПАГ;
в – гібридного гідрогелю з адсорбованим іоном нікелю(II)

Адсорбція катіонів металів на гідрогелевих сорбентах

Полімерні гелі, що містять активні карбоксильні групи, є слабкими катіонітами, здатни-

ми сорбувати іони важких металів за механізмом іонного обміну. Для визначення основних сорбційних властивостей полімеру були вивчені ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+} , аналіз яких (рис. 2) вказує на те, що адсорбція металів може відбуватися завдяки комплексоутворенню з функціональними групами полімеру. Так, початкова дільнянка кривої (дільнянка Генрі) вказує на утворення моношару сорбату на поверхні сорбенту, при цьому спостерігається пропорційна (лінійна) залежність між сорбцією та концентрацією металу, підвищення якої у розчині веде до збільшення сорбційної ємності гідрогелів.

У випадку дуже низьких концентрацій – $K_L C < 1$ і $A = A_\infty K_L C$, тобто залежність сорбції від концентрації лінійна. На цій ділянці, де кількість вільних дисоційованих карбоксильних груп досить значна, рівняння ізотерми адсорбції відповідає закону Генрі. При інших граничних умовах, коли $K_L C < 1$ і $A = A_\infty$, другою асимптотою є горизонтальна крива, що відповідає граничній сорбції. Експериментальні дані щодо сорбції катіонів важких металів полімерними сорбентами описуються як в межах теорії Ленгмюра, так і рівнянням Фрейндліха (табл. 3), про що свідчать високі коефіцієнти кореляції R^2 .

Підпорядкування ізотерм моделям Ленгмюра вказує на формування моношару іонів металу на поверхні, а також про високу спорідненість між адсорбентом та адсорбатом, проте модель Фрейндліха характерна для сорбентів з гетерогенною поверхнею. Виходячи саме з рівняння Фрейндліха, можна припустити енергетичну неоднорідність поверхневих сорбційних центрів складної гідрогелевої системи. Крім того, зна-

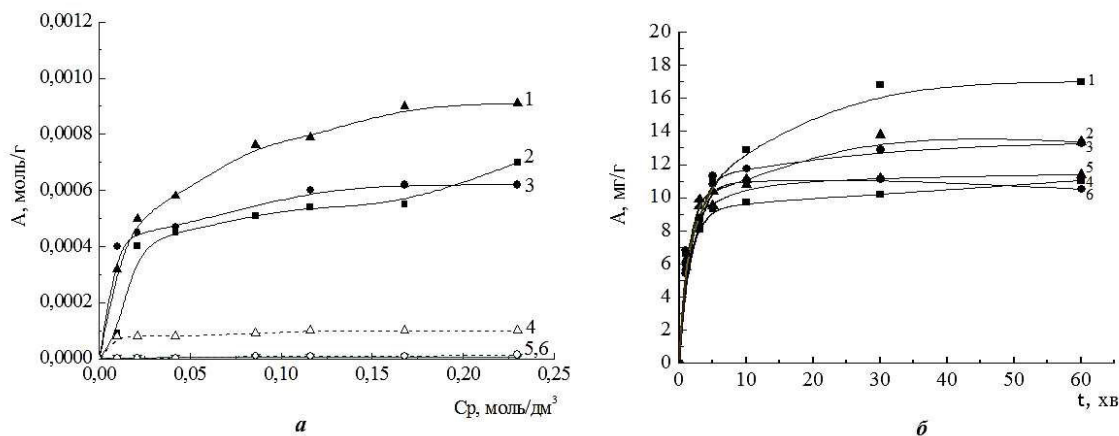


Рис. 2. а – Ізотерми адсорбції катіонів металів із індивідуальних розчинів їх солей гібридним гідрогелем на основі ПВФ та ПАГ: 1 – Cu^{2+} ; 2 – Zn^{2+} ; 3 – Ni^{2+} та ненаповненою ПВФ матрицею: 4 – Cu^{2+} ; 5 – Ni^{2+} ; 6 – Zn^{2+} (рН вихідного розчину 5,8; час контакту 2,5 год; $C_0 = 0,003$ моль/дм³); б – кінетичні криві адсорбції металів гібридним гідрогелем при різному відсотковому вмісту ПАГ: 1 – ГГ25 $\text{Cu}(\text{II})$; 2 – ГГ25 $\text{Ni}(\text{II})$; 3 – ГГ25 $\text{Zn}(\text{II})$; 4 – ГГ17 $\text{Cu}(\text{II})$; 5 – ГГ17 $\text{Ni}(\text{II})$; 6 – ГГ17 $\text{Zn}(\text{II})$. Вихідна концентрація металу – 1 г/дм³

Таблиця 3

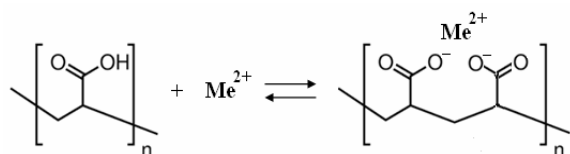
Параметри Ленгмюра і Фрейндліха для адсорбції іонів металів

Катіон	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	A_{∞} , ммоль/г	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
Ni^{2+}	0,7049	0,0323	0,976	2,2109	0,0667	0,978
Cu^{2+}	1,6090	0,0110	0,902	1,5701	0,0388	0,965
Zn^{2+}	0,8351	0,0226	0,991	1,7780	0,0379	0,959

чення розрахованих теоретичних рівнянь адсорбції для ПВФ сорбентів на основі АК близькі до експериментальних результатів, що дозволяє зробити висновок про можливий механізм внутрішньої дифузії.

Отже, гібридний гідрогелевий матеріал на основі АК показує високу сорбційну активність по відношенню до вивчених металів. Максимальна сорбційна ємність для Cu^{2+} становить 1,1 ммоль/г та для Zn^{2+} і Ni^{2+} – 0,7 та 0,6 ммоль/г, відповідно. На відміну від нього, непросочені ПВФ матриці мали значно меншу (приблизно на порядок) сорбційну ємність (рис. 2).

Присутність в структурі сорбенту $COOH$ груп дозволяє розглядати сорбцію як іонний обмін на карбоксильних групах. Умовно такий механізм взаємодії можна зобразити наступним чином:



Поряд з цим проведені також дослідження щодо встановлення внеску комплексоутворюючого механізму між функціональними групами адсорбенту та іонами металу.

Завдяки функціоналізації транспортних поргубчасті матеріали на основі ацеталів полівініло-

вого спирту у поєднанні з максимально можливим збереженням їх проникності здатні поєднувати переваги вихідних компонентів. Надання гібридним матеріалам рН-чутливості за рахунок їх наповнення акриловим гідрогелем веде до зростання ступеня набрякання при переході від кислого до лужного середовища [12]. Максимальні значення ємностей тест-металів спостерігаються при рН в діапазоні від 5,8 до 7 (рис. 3). При зсуві рН в кислий або лужний бік відзначається зменшення сорбційної ємності. Результати вимірювання сорбційної активності щодо вивчених металів продемонстрували, що в нейтральному та слабколужному середовищах сорбційна здатність полімеру значно зростає, що може пояснюватися утворенням іонних пар між іонізованими реакційно-здатними карбоксильними групами та позитивно зарядженими катіонами металів. При збільшенні рН поверхня полімеру набуває негативного заряду за рахунок дисоціації карбоксильних груп, що, у свою чергу, також веде до його набухання внаслідок збільшення осмотичного тиску протиіонів та електростатичного відштовхування між дисоційованими карбоксильними групами.

Отже, сорбція катіонів металів в при підвищенні рН відбувається швидше завдяки збільшенню кількості дисоційованих карбоксильних груп та полегшення дифузії катіонів металів у об'єм сорбенту. На відміну від акрилового гідрогелю, де максимальний показник

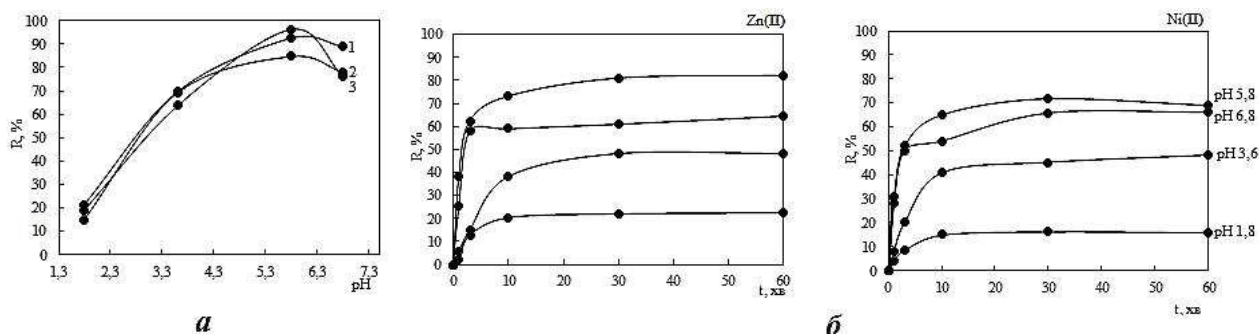


Рис. 3. Ефективність вилучення катіонів важких металів а: 1 – Cu^{2+} ; 2 – Zn^{2+} ; 3 – Ni^{2+} із індивідуальних розчинів їх солей за допомогою ПВФ сорбенту та кінетика адсорбції металів залежно від часу контакту фаз б за різних значень рН. $C_0 = 3$ ммоль/дм³

Таблиця 4

Параметри кінетичних моделей сорбції катіонів металів

Катіон	Кінетична модель псевдо-першого порядку			Кінетична модель псевдо-другого порядку		
	Q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
Ni^{2+}	0,2031	1,4693	0,7580	0,434972	0,5519	0,9951
Cu^{2+}	2,3331	0,0368	0,6209	0,486121	1,0499	0,9954
Zn^{2+}	4,0596	0,0009	0,5552	0,532481	3,1227	0,9970

сорбції досягався протягом доби [14], встановлення сорбційної рівноваги гібридних гідрогелів на основі АПВС та ПАГ у системі сорбент–сорбат спостерігалось вже у перші хвилини процесу (рис. 2,б). На початковій стадії відбувається швидке зв'язування катіону металу завдяки наявності великої кількості вільних адсорбційних центрів, подальше зниження швидкості сорбції пов'язане із зменшенням їх доступності та досягненням стану рівноваги. Отримані дані вказують на міцне зв'язування катіонів важких металів з карбоксильними групами гібридного гідрогелю та їх досить високу спорідненість із розробленим сорбентом.

Зіставлена ефективність вилучення металів губчатим сорбентом на основі ПВС з різним ступенем віджимки. Так, для губок з гелеутворюючою композицією ГГ25 величини питомої адсорбції в декілька разів вищі (до 18 мг/г для міді, близько 14 мг/г – для нікелю та цинку) ніж у випадку гібридних полімерів ГГ17 (сорбційна ємність в цьому випадку не перевищує 11 мг/г), що імовірно пов'язано з більшою концентрацією активних карбоксильних груп у ПВФ сорбенті з меншим ступенем ПАГ (рис. 2,б).

Кінетику сорбції металів вивчено з використанням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку. Значення констант k_1 та k_2 були отримані з графіків залежностей $\ln(q_e - q_t)$ від t та t/q_t від t , відповідно. Розраховані константи швидкості та коефіцієнти кореляції наведено в таблиці 4. Виходячи з отриманих коефіцієнтів кореляції для опису адсорбції ВМ найкраще підходить модель псевдо-другого порядку.

Отже, всі метали показали значну спорідненість до гідрогелевого сорбенту навіть при високих вихідних концентраціях у розчині. Ефективність адсорбції металів із індивідуальних розчинів відповідає ряду: $Cu(II) > Zn(II) \geq Ni(II)$.

Регенерація адсорбентів є одним із важливих чинників їх практичного застосування. Так, при дослідженні десорбції катіонів важких металів за різних рН встановлено, що тест-метали практично повністю елюються 0,1 н. розчином HCl. Ступінь їх десорбції з поверхні гібрид-

ного гідрогелю перевищував 90%, тоді як у дистильованій воді видалення адсорбованого катіона металу майже не відбувалось (рис. 4).

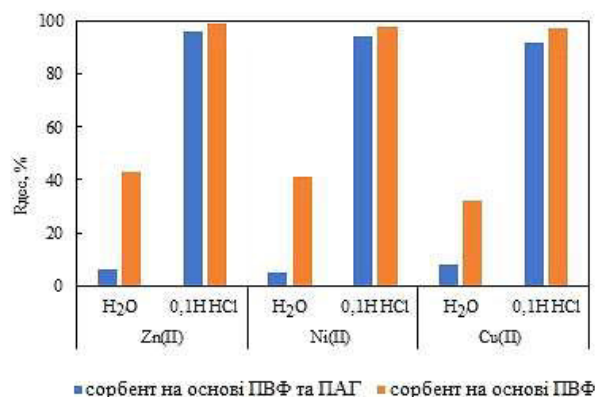


Рис. 4. Ефективність десорбції сполук важких металів з поверхні ПВФ гідрогелів

Регеновані ПВФ гібридні сорбенти були повторно використані для вилучення катіонів міді та нікелю з водних розчинів. При цьому відбувалось практично повне відновлення експлуатаційних характеристик та сорбційної здатності полімеру щодо важких металів.

Таблиця 5

Ефективність вилучення металів після повторної регенерації гібридного сорбенту на основі ПВФ та ПАГ*

Катіон	R, %			
	Цикли регенерації			
	0	I	II	III
Ni^{2+}	96,2	94	90,4	84,7
Cu^{2+}	97	94,7	92	88

Примітка: * Вихідна концентрація металу 3 ммоль/дм³; тривалість контакту 60 хв.

Результати досліджень (табл. 5) свідчать про зниження адсорбційної ефективності гібридного гідрогелю (до 88%) за збільшення кількості циклів регенерації, але залишається на досить високому рівні і майже не відрізняється від її

початкових значень, що свідчить про можливість використання гібридного полімеру як ефективного сорбенту для видалення катіонів металів з водних розчинів після повторних циклів регенерації.

Висновки

Синтезовані методом радикальної полімеризації гібридні матеріали на основі полівінілформаль та поліакрилової кислоти продемонстрували високу сорбційну здатність стосовно катіонів металів Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+} (до 69 мг/г, 35 мг/г та 28 мг/г, відповідно) із індивідуальних розчинів їх солей. Підтверджено, що завдяки неповному заповненню розгалуженої системи відкритих пор, композити, зберігаючи характеристики функціонального гідрогелю, мають кращі сорбційні властивості. Результати досліджень щодо регенерації сорбенту свідчать про можливість багаторазового його використання та можуть бути покладені в основу ефективної технології детоксикації стічних вод методом сорбційного очищення від метал-іонів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Heavy metals toxicity and the environment* / Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. // *Mol. Clin. Environ. Toxicol.* – 2012. – Vol.101. – P.133-164.
2. *Gunatilake S.K.* Methods of removing heavy metals from industrial wastewater // *J. Multi. Eng. Sci. Stud.* – 2015. – Vol.1. – No. 1. – P.12-18.
3. Мисник О.Ф., Литвиненко А.О. Забрудненість питної води солями важких металів та вилучення їх з розчинів нанокompозитом цирконію (IV) оксиду // *ScienceRise: Biological Science* – 2016. – № 1. – С.32-38.
4. *Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction* / Sastre J., Sahuquillo A., Vidal M., Rauret G. // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – Vol.462. – P.59-72.
5. *Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts* / Shaheen S.M., Eissa F.I., Ghanem K.M., El-Din H.M.G., Al Anany F.S. // *J. Environ. Manage.* – 2013. – Vol.128. – P.514-521.
6. *Stimuli-responsive hybrid porous polymers based on acetals of polyvinyl alcohol and acrylic hydrogels* / Samchenko Yu., Korotych O., Kernosenko L., Kryklya S., Litsis O., Skoryk M., Poltoratska T., Pasmurtseva N. // *Colloids Surf. A.* – 2018. – Vol.544. – P.91-104.
7. *Wang J., Liu F.* Enhanced and selective adsorption of heavy metal ions on ion-imprinted simultaneous interpenetrating network hydrogels // *Des. Monomers Polym.* – 2014. – Vol.17. – P.19-25.
8. *Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: a critical review* / Muya F.N., Sunday C.E., Baker P., Iwuoha E. // *Water Sci. Technol.* – 2016. – Vol.73. – No. 5. – P.983-992.
9. *Al-qudah Y.H.F., Mahmoud G.A., Abdel Khalek M.A.* Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* – 2014. – Vol.7. – P.135-145.
10. *Samchenko Yu., Ulberg Z., Korotych O.* Multipurpose smart hydrogel systems // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol.168. – P.247-262.
11. *Effects of crosslinking degree of poly(vinyl alcohol) hydrogel in aqueous solution: kinetics and mechanism of copper(II) adsorption* / Jamnongkan T., Wattanakornsiri A., Wachirawongsakorn P., Kaewpirom S. // *Polym. Bull.* – 2014. – Vol.71. – P.1081-1100.
12. *Селективні сорбенти на основі ацеталів полівінілового спирту та акрилових гідрогелів* / Самченко Ю.М., Керносенко Л.О., Крикля С.О., Пасмурцева Н.О., Полторацька Т.П. // *Журн. хроматографічного товариства.* – 2017. – Т.16 – № 1-4. – С.14-23.
13. *Van Tran V., Park D., Lee Y.C.* Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2018. – Vol.25. – No. 25. – P.24569-24599.
14. *Nikovskaya G.N., Godinchuk N.V., Samchenko Yu.M.* Removal of heavy metals from aqueous solutions by hydrogels // *J. Water Chem. Technol.* – 2011. – Vol.33. – P.363-368.

Надійшла до редакції 15.10.2019

A SORBENT BASED ON POLYVINYL FORMAL AND POLYACRYLIC ACID FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER SOLUTIONS

L.O. Kernosenko, Yu.M. Samchenko, N.O. Pasmurtseva, O.V. Legenchuk, T.P. Poltoratska*

F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: kernosenko@ukr.net

The characteristics of a hybrid pH-sensitive hydrogel sorbent based on polyvinyl formal and polyacrylic acid, synthesized by radical copolymerization, were investigated in the process of removing copper (II), zinc (II) and nickel (II) metal ions from water solutions. A high efficiency of the extraction (up to 96%) of metal cations ($\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)}$) was revealed at their concentration of up to 250 mg L⁻¹ in the pH range of 5.8 to 6.8. The experimental data were analyzed by using theoretical kinetic models and adsorption isotherms. The developed polymer sorbent was shown to be promising for removing heavy metals, even after its multiple regeneration.

Keywords: sorbents; hybrid hydrogels; pH-sensitive hydrogels; heavy metals; metal ion sorption; desorption; water purification.

REFERENCES

1. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. Heavy metals toxicity and the environment. In: Luch A. (eds.) *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 2012, vol. 101, pp. 133-164.
2. Gunatilake S.K. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 12-18.
3. Misnik O.F., Litvinenko A.O. Zabrudnenist' pytnoyi vody sol'amy vazhkykh metaliv ta vyluchenn'ya yih z rozchyniv nanokompozytom tsyrkoniyu (IV) oksydu [Pollution of drinking water with salts of heavy metals and removing them from solutions by means of nanocomposites based on zirconium (IV) oxide]. *ScienceRise: Biological Science*, 2016, no. 1, pp. 32-38. (in Ukrainian).
4. Sastre J., Sahuquillo A., Vidal M., Rauret G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 462, pp. 59-72.
5. Shaheen S.M., Eissa F.I., Ghanem K.M., El-Din H.M.G., Al Anany F.S. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of Environmental Management*, 2013, vol. 128, pp. 514-521.
6. Samchenko Yu., Korotych O., Kernosenko L., Kryklia S., Litsis O., Skoryk M., Poltoratska T., Pasmurtseva N. Stimuli-responsive hybrid porous polymers based on acetals of polyvinyl alcohol and acrylic hydrogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, vol. 544, pp. 91-104.
7. Wang J., Liu F. Enhanced and selective adsorption of heavy metal ions on ion-imprinted simultaneous interpenetrating network hydrogels. *Designed Monomers and Polymers*, 2014, vol. 17, pp. 19-25.
8. Muya F.N., Sunday C.E., Baker P., Iwuoha E. Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: a critical review. *Water Science & Technology*, 2016, vol. 73, no. 5, pp. 983-992.
9. Al-qudah Y.H.F., Mahmoud G.A., Abdel Khalek M.A. Radiation crosslinked poly (vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2014, vol. 7, pp. 135-145.
10. Samchenko Yu., Ulberg Z., Korotych O. Multipurpose smart hydrogel systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, vol. 168, pp. 247-262.
11. Jamnongkan T., Wattanakornsiri A., Wachira-wongsakorn P., Kaewpirom S. Effects of crosslinking degree of poly(vinyl alcohol) hydrogel in aqueous solution: kinetics and mechanism of copper(II) adsorption. *Polymer Bulletin*, 2014, vol. 71, pp. 1081-1100.
12. Samchenko Yu.M., Kernosenko L.O., Krikliia S.O., Pasmurtseva N.O., Poltorats'ka T.P. Selektivni sorbenty na osnovi atsetaliv polivinyl'ovogo spyrtu ta akrylovykh gidrogeliv [Selective sorbents based on acetals of polyvinyl alcohol and acrylic hydrogels]. *Zhurnal Khromatografichnogo Tovarystva*, 2017, vol. 16, no. 1-4, pp. 14-23. (in Ukrainian).
13. Van Tran V., Park D., Lee Y.C. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 25, pp. 24569-24599.
14. Nikovskaya G.N., Godinchuk N.V., Samchenko Yu.M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by hydrogels. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2011, vol. 33, pp. 363-368.