

**ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ
ім. В.П. КУХАРЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ**

БІОАКТИВНІ СПОЛУКИ, НОВІ РЕЧОВИНИ І МАТЕРІАЛИ

**За загальною редакцією
А.І. Вовка**

**Київ
Інтерсервіс
2024**

УДК 54.06, 54-126, 54-127, 541.124, 541.183, 544.02, 544.6, 547-305, 547.321, 547.722, 547.74, 547.775, 547.783, 547.8, 547.859, 551.52, 577.1, 577.112.083, 577.17.02, 581.1, 581.19, 615.281, 615.9, 621.763, 661.63, 665.372, 665.9, 678, 678.562, 678.664

Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / За загальною ред. А.І. Вовка – Київ: Інтерсервіс, 2024. – 306 с.

У книзі представлено роботи співробітників Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, а також науковців інших інститутів та університетів за матеріалами XXXIX наукової конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії (30 травня 2024 р., м. Київ). Наукові статті за тематикою з біоорганічної хімії, органічної хімії, нафтохімії, хімії високомолекулярних сполук зібрано у два розділи. У першому розділі подано результати синтезу нових органічних сполук, дослідження їх реакційної здатності та біологічної активності, а також взаємозв'язку між структурою і активністю. У другому розділі представлено наукові розробки, що стосуються нових полімерних композицій різного призначення з покращеними цільовими характеристиками, паливних і мастильних матеріалів, каталізаторів олеохімічних перетворень і переробки антропогенних відходів. Книга призначена для широкого кола фахівців у галузі хімії та біології, а також аспірантів і студентів.

Рекомендовано до друку Вченою радою Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України (протокол № 8 від 27.06.2024 р.)

Рецензенти

Доктор медичних наук В.В. Жирнов
Доктор хімічних наук, професор Л.К. Патріляк

ISBN 978-966-999-459-2

ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України, 2024

НАПОВНЕНІ ГІДРОГЕЛІ ДЛЯ ОЧИЩЕННИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД КАТІОННИХ БАРВНИКІВ

Слісенко О.В., Андрущенко Т.Ю., Зінченко О.В.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
olgaslisenko@ukr.net

Вільнорадикальною полімеризацією метакриламід (МААм) та зшиваючого агента *N,N'*-метилєн-бісакриламід (БААм) в присутності наповнювача діоксиду кремнію (А-300) синтезовано полімерні сорбенти з властивостями гідрогелів. Протікання полімеризації підтверджено ІЧ-спектроскопією. Синтезовані ПМААм/А-300 композити здатні ефективно вилучати забруднювачі катіонної природи з водного середовища. Максимальна сорбційна ємність матеріалів щодо малахітового зеленого складала 0,0099 $\mu\text{mol/g}$, а частка видаленого барвника – більше 90 %.

Ключові слова: гідрогелі, наповнені композити, сорбція, катіонні барвники.

Hydrogels were synthesized by free-radical polymerization of methacrylamide (MAAm) and the crosslinking agent *N,N'*-methylene-bisacrylamide (BAAm) in the presence of silicon dioxide filler (A-300). The polymerization of MAAm was confirmed by FTIR spectroscopy. Obtained PMAAm/A-300 composites are able to absorb pollutants of a cationic nature from the water environment effectively. The maximum sorption capacity of malachite green by the materials was 0.0099 $\mu\text{mol/g}$, as well as the percent of dye adsorption removal was more than 90 %.

Keywords: hydrogels, filled composites, sorption, cationic dyes.

Забрудненість природних водних ресурсів стоками з великих підприємств легкої промисловості, а також фарбувально-оздоблювальних виробництв зростає з кожним роком. Потрапляння забруднювачів у водні артерії спричиняє низку негативних наслідків для екосистеми країни, тому постає гостре питання очищення, регенерації та утилізації стічних вод. Велику загрозу навколишньому середовищу і здоров'ю людини несе забруднення водних ресурсів, особливо органічними барвниками та пігментами, які здатні перетворюватись на більш токсичні продукти в процесі біотрансформації поллютантів.

Проблема забруднення водних ресурсів стоїть дуже гостро. Згідно статистики Україна входить до списку країн, в яких фіксується нестача запасів води, посідаючи 32-ге місце із 40 країн Європи за цим показником.

При цьому усі великі річки України за міжнародними стандартами належать до забруднених та дуже забруднених, те саме стосується і більшої частини їхніх головних притоків, що робить задачу очищення водних ресурсів пріоритетним напрямом науки. Малахітовий зелений (МЗ), родамін В, метиленовий синій, толуїдиновий синій і нейтральний червоний є найпоширенішими катіонними барвниками, які широко використовуються в промисловості та забезпечують різні небезпечні впливи на навколишнє середовище. Наявність перелічених барвників може привести до значного зниження якості води, ускладнюючи очищення стічних вод [1]. Складність очистки води від катіонних барвників полягає в їхній здатності утворювати комплекси з негативно зарядженими речовинами в стічних водах, що приводить до зростання стійкості в навколишньому середовищі.

Розробка наповнених полімерних гідрогелів для водопідготовки є обґрунтованим кроком завдяки можливості надання їм контрольованих властивостей, таких як ефективність видалення барвника з розчину, сорбційна ємність сорбенту, а також швидкість, простота синтезу і доступність вихідних сполук. Тому метою даної роботи було отримання сорбенту на основі наповнених полімерних композитів для сорбції катіонних барвників.

Синтез наповнених поліметакриламідних (ПМААм)/А-300 гідрогелів проводили вільнорадикальною полімеризацією органічної складової метакриламиду (МААм) та зшиваючого агента – *N,N'*-метилен-біс-акриламиду (БААм). Як ініціатор реакції радикальної полімеризації використовували персульфат амонію. Ступінь зшивки склала 3 мас. %. Наповнювач (А-300), вміст якого варіювався від 3 до 10 мас. %, вводили до водного розчину мономеру МААм і зшиваючого агенту БААм. Хімічну структуру досліджували методом ІЧ-Фур'є спектроскопії в діапазоні хвильових чисел 4000–400 см^{-1} з використанням спектрометра Bruker Tensor 37. Як модельний забруднювач використовували малахітовий зелений (МЗ, 4- $\{[4\text{-(диметиламіно)феніл}]\text{(феніл)метиліден}\}$ -*N,N'*-диметилциклогекса-2,5-дієн-1-імініум хлорида), який широко використовується для промислового виробництва барвників та пігментів. Кінетику сорбції/десорбції композитних гідрогелів досліджували за ізотермічних умов із використанням розчину МЗ як водорозчинного триарилметанового барвника катіонного типу [2]. Вихідна концентрація водного розчину барвника становила 0,025 мМ. Концентрацію розчину сорбату через певні проміжки часу сорбції/десорбції визначали за даними УФ-видимої спектроскопії за результатами вимірювання величини абсорбції (*A*) розчину при використанні УФ-спектрофотометра ULAB 102 за довжини хвилі 618 нм, що відповідає максимуму вбирання барвника. За результатами фотометричних вимірювань були розраховані частка видаленого з розчину барвника (ϕ , %) і питома сорбційна ємність сорбенту (γ , ммоль/г). Перед

другим циклом сорбції проводили десорбцію сорбенту в підкисленому водному розчині. Тривалість сорбції складала 60 годин (для кожного циклу).

Процес полімеризації метакриламиду в присутності А-300 досліджували методом ІЧ-спектроскопії, відповідні спектри представлені на рис. 1а. Відсутність у представлених спектрах смуг поглинання при 3080 та 2975 см^{-1} (валентні коливання СН-зв'язків у $=\text{CH}_2$ та $=\text{CH}$ -групах акриламідного мономеру), а також відсутність смуги поглинання при 1615 см^{-1} (валентні коливання $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків), свідчать про протікання полімеризації МААм.

На спектрах всіх зразків наявна широка смуга валентних коливань $\nu\text{N-H}$ з максимумами в діапазоні 3431–3442 см^{-1} , отримана перекриванням декількох смуг поглинання, що характеризують асоційовані водневими зв'язками N-H-групи. В діапазоні 3000–3800 см^{-1} знаходяться смуги валентних коливань $\nu\text{O-H}$, деформаційні коливання $\delta\text{N-H}$ проявляються максимумом при 1599 см^{-1} як плечо смуги $\nu\text{C=O}$ 1652 см^{-1} .

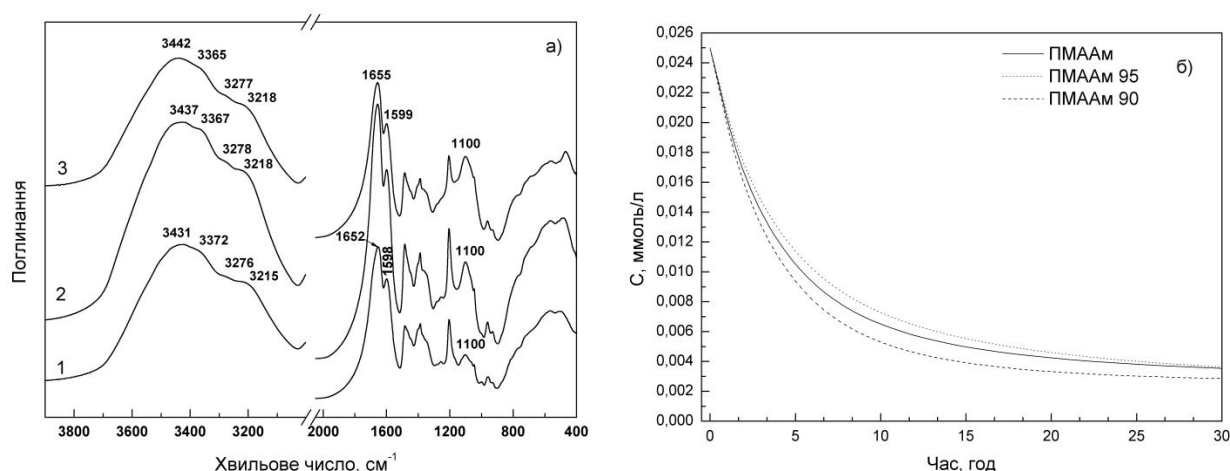


Рис. 1. а) ІЧ-спектри ПМААм (1) і ПМААм/А-300 композитів з вмістом А-300: 5 (2) і 10 (3) мас.%. б) Залежність концентрації барвника від тривалості сорбції (цикл 1)

Полімеризація МААм в присутності А-300 приводить до зсуву смуги 1652 см^{-1} в високохвильові числа. Введення 5 мас. % А-300 в МААм викликало розширення смуги $\nu\text{N-H}$ з 436 до 451 см^{-1} , що може свідчити про руйнування існуючої сітки водневих зв'язків в органічній компоненті і їхнє перегрупування при введенні А-300.

Для оцінки ефективності використання синтезованих композитів як сорбентів катіонних барвників було визначено рівноважні ізотерми адсорбції, розраховано частку видаленого з розчину барвника (φ , %) і питому сорбційну ємність сорбенту (γ , ммоль/г) по відношенню до барвника

МЗ, а також порівняно з аналогічними параметрами щодо катіонного барвника Азур-1 (табл. 1).

Таблиця 1

Сорбція барвників на ПМААм/А-300

Зразок	Сорбція МЗ				Сорбція Азур-1	
	Цикл 1		Цикл 2			
	γ, μмоль/г	φ, %	γ, μмоль/г	φ, %	γ, μмоль/г	φ, %
ПМААм	0,0099	90,4	0,072	30	0,114	78
ПМААм/А-300 95/5	0,0071	90,5	0,048	36	0,102	81
ПМААм/А-300 90/10	0,0076	90,6	0,049	39	0,090	82

Виходячи з наведених даних, сорбція МЗ відбувається головним чином за рахунок органічної складової ПМААм, на що вказує величина сорбційної ємності. При значеннях рН, за яких проводились дослідження, молекули ПМААм, що залишаються загалом електронейтральними, мають одночасно частково позитивно та негативно заряджені функціональні групи. Механізм сорбції полягає в утворенні між барвником і ПМААм гідрофобних, водневих і електростатичних взаємодій. Введення наповнювача А-300 сприяє наданню матеріалу міцності для багатократного використання сорбенту після його регенерації.

Спираючись на отримані дані, можна зробити висновок, що синтезовані вільнорадикальною полімеризацією наповнені ПМААм/А-300 композити характеризуються достатньою ефективністю щодо вилучення катіонного барвника МЗ у порівнянні з іншими дослідженими сорбентами [2] за рахунок утворення між органічною складовою і барвником фізичних зв'язків різної природи.

Література

1. Dursun S. Removal of cationic dye pollutants from wastewater with HS loaded semi-IPN composites: kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2024. Vol. 196. N 27.
2. Nirav P.R., Prapti U.S., Nisha K.S. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*. 2017. Vol. 7. P. 3407–3445.