

УДК 544.77+544.723.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЛИЦИНА, СЕРИНА И ЛЕЙЦИНА НА  
АДСОРБЦИЮ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА  
ПОВЕРХНОСТИ БЕНТОНИТА

Л. Р. ТЕР-ВАРДАНЯН, Л. Р. АРУТЮНЯН\*, Г. П. ПИРУМЯН

*Кафедра экологической химии ЕГУ, Армения*

Изучено влияние глицина, серина и лейцина на адсорбционные параметры пентадецилсульфоната натрия на поверхности бентонита. Показано, что адсорбция пентадецилсульфоната натрия наиболее эффективна в присутствии лейцина. В процессе адсорбции важную роль играют гидрофобные взаимодействия. Полученные экспериментальные данные были проанализированы согласно моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

**Ключевые слова:** адсорбция, бентонит, анионное поверхностно-активное вещество.

**Введение.** Загрязнение окружающей среды поверхностно-активными веществами (ПАВ) является одной из важнейших экологических проблем. Благодаря своим уникальным свойствам ПАВ широко применяются в текстильном, фармацевтическом производствах [1], входят в состав моющих средств [2, 3], а затем попадают в природные водные системы вместе с бытовыми и производственными сточными водами. В природных условиях, не подвергаясь биологической деструкции, ПАВ скапливаются в природных водных системах и отрицательно воздействуют на физические, химические и биологические параметры водных экосистем [4–6]. В природных водных системах ПАВ также адсорбируются на глинистой поверхности дна, вследствие чего происходит “вторичное загрязнение”. Проблемы загрязнения окружающей среды ПАВ требуют серьезного изучения, что обусловлено их малой скоростью биодеструкции, высокими рисками токсичности и их влиянием на поведение других органических загрязнителей [7–10].

В свою очередь, аминокислоты как структурные единицы белков непременно присутствуют в водных экосистемах в результате их деструкции. Хотя аминокислоты не относятся к числу опасных загрязнителей, представляется важным изучение их влияния на физико-химические свойства ПАВ в водных системах.

Одним из распространенных методов очистки водных систем от ПАВ является адсорбция. Преимуществами этого метода являются сравнительно

\* E-mail: [lusinehar@ysu.am](mailto:lusinehar@ysu.am)

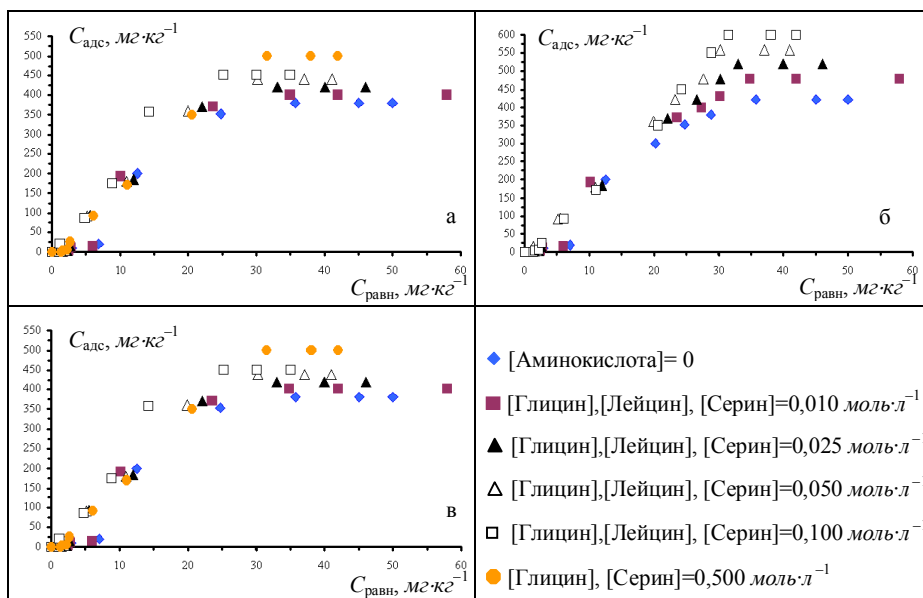
простые технологии, контролируемость режима процесса, доступность адсорбентов.

**Экспериментальная часть.** В качестве ПАВ применялся анионный пентадецилсульфонат натрия (ПДСН,  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) фирмы “VEB-Leuna”, который был очищен согласно [11]. Содержание основного вещества в очищенных образцах не меньше 99%. Аминокислоты (DL-глицин, DL-лейцин, DL-серин) синтезированы в Институте Биотехнологии РА и использовались без дополнительной очистки (>99,8%). Использовался бентонит Ноемберянского месторождения в РА [12].

Опыты проводились методом УФ-спектроскопии на приборе T 60 UV-Visible Spectrophotometer. Измерения проводились при  $\lambda=192$  нм. При приготовлении растворов было учтено влияние аминокислот на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) ПДСН [13]. В наших опытах [ПДСН] поддерживалась выше ККМ. На 10 мл раствора добавлялось 0,1 г адсорбента, после чего образец перемешивался с помощью магнитной мешалки и перед измерением центрифугировался в течение 1 ч.

#### Результаты и их обсуждение.

*Роль межмолекулярных взаимодействий в процессе адсорбции ПДСН на поверхности бентонита.* Адсорбция на границе раздела фаз раствор/твердое вещество зависит от многочисленных факторов, некоторые из них обусловлены свойствами растворенного вещества, другие – характеристиками адсорбента.



Изотермы адсорбции системы ПДСН–аминокислота–вода на поверхности бентонита в отсутствие аминокислот и в присутствии глицина (а), лейцина (б) и серина (в).

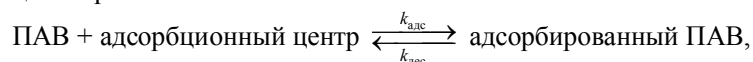
На рисунке приведены изотермы адсорбции для системы ПДСН–аминокислота–вода в отсутствие и в присутствии аминокислот. Так как

изучалось влияние аминокислот на адсорбцию анионного ПАВ, то между компонентами системы возможны следующие взаимодействия:

- 1) электростатические взаимодействия между ионами ПДСН ( $C_{15}H_{31}SO_3^-, Na^+$ ) и заряженными центрами аминокислот ( $NH_3^+, COO^-$ );
- 2) гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между алкильными цепями ПДСН и гидрофобными цепями аминокислот;
- 3) гидрофильно-гидрофильные взаимодействия.

На изотермах, приведенных на рисунке, выделяются три области. *Первая область* соответствует низким [ПДСН], где адсорбция происходит медленно и мало растет с ростом [ПДСН]. При малых [ПДСН] плотность адсорбции (density of adsorption) мала. В этой области адсорбция молекул ПАВ имеет избирательно-индивидуальный характер. *Вторая область* соответствует резкому росту адсорбции при средних [ПДСН], что может быть обусловлено следующими факторами: а) легче происходит диффузия молекул ПДСН через поры бентонита, в этой области активные центры адсорбента наиболее доступны для молекул ПДСН; б) адсорбция обусловлена гидрофобными взаимодействиями между углеводородными цепями молекул ПДСН и гидрофобными цепями аминокислот. Из приведенных изотерм следует, что рост адсорбции в этой области наибольший в присутствии лейцина, который среди изученных аминокислот наиболее гидрофобный. Следовательно, из полученных результатов можно прийти к выводу, что именно гидрофобные взаимодействия являются доминирующими. После резкого роста адсорбции следует *третья область*, где с последующим ростом [ПДСН] рост адсорбции не наблюдается. В этой области значительную роль играет насыщенность поверхности – ограниченность свободных центров приводит к резкой остановке роста адсорбции.

*Обсуждение закономерностей адсорбции согласно теории Ленгмюра.* Равновесие, соответствующее уравнению Ленгмюра, можно представить следующим образом:



где  $k_{\text{адс}}$  и  $k_{\text{дес}}$  – константы адсорбции и десорбции соответственно.

Уравнение адсорбции Ленгмюра обычно представляется в следующем виде:

$$\theta = K C_{\text{равн}} / (1 + K C_{\text{равн}}), \quad (1)$$

где  $\theta$  – доля тех центров, на которых может происходить адсорбция,  $K$  – константа равновесия ( $= k_{\text{адс}} / k_{\text{дес}}$ ), которая описывает распределение ПАВ между поверхностной и объемной фазами,  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация ПАВ. Свободная энергия адсорбции  $\Delta G_{\text{адс}}$  рассчитывается следующим уравнением:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln(K). \quad (2)$$

Доля занятой поверхности определяется исходя из того, что адсорбция ПАВ мономолекулярна и насыщенность достигается при высоких равновесных концентрациях. Следовательно,  $\theta$  можно представить также следующим образом:

$$\theta = C_{\text{адс}} / (C_{\text{адс}})_{\text{макс}}, \quad (3)$$

где  $C_{\text{адс}}$  – количество адсорбированного ПАВ,  $(C_{\text{адс}})_{\text{макс}}$  – то количество ПАВ, которое нужно для образования насыщенного монослоя на поверхности адсорбента. Объединив уравнения (1) и (3), получаем

$$1/C_{\text{адс}} = 1/(C_{\text{адс}})_{\text{макс}} + 1/K C_{\text{равн}} (C_{\text{адс}})_{\text{макс}}. \quad (4)$$

После построения зависимости  $1/C_{\text{адс}} = f(1/C_{\text{равн}})$  по величине отрезка на оси ординат рассчитывается  $(C_{\text{адс}})_{\text{макс}}$ , а по величине тангенса угла наклона – значение  $K$ . Значения  $(C_{\text{адс}})_{\text{макс}}$ ,  $K$ ,  $\Delta G_{\text{адс}}$ , а также коэффициента корреляции  $r^2$  для адсорбции ПДСН на поверхности бентонита в отсутствие и в присутствии аминокислот приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что сравнительно большие значения  $K$  получаются только для лейцина, при этом надо отметить, что эти значения в присутствии лейцина выше, чем в отсутствие аминокислот для ПДСН. Это означает, что в присутствии лейцина адсорбция происходит намного “сильнее”.

Таблица 1

[Аминокислота], моль·л <sup>-1</sup>		$(C_{\text{адс}})_{\text{макс}}$ , мг·кг <sup>-1</sup>	$K$ , л·г <sup>-1</sup>	$\Delta G_{\text{адс}}$ , кДж	Коэффициент корреляции, $r^2$
глицин	0,000	1228	14,2	-6,6	0,99
	0,010	1489	8,1	-5,2	0,99
	0,025	2028	8,9	-5,4	0,99
	0,075	2235	9,7	-5,6	0,95
	0,100	2702	10,4	-5,8	0,97
серин	0,500	3620	12,8	-6,3	0,96
	0,010	1854	9,0	-5,4	0,99
	0,025	2011	9,5	-5,6	0,98
	0,075	2458	10,2	-5,8	0,99
	0,100	2891	10,8	-5,9	0,99
лейцин	0,500	3355	11,4	-6,0	0,98
	0,010	3746	18,5	-6,9	0,96
	0,025	3862	19,1	-7,2	0,98
	0,075	4016	22,7	-8,0	0,98
	0,100	4289	26,9	-8,4	0,96
	0,500	4877	28,7	-9,2	0,99

*Обсуждение закономерностей адсорбции согласно теории Фрейндлиха.* Другим подходом для изучения адсорбции ПАВ является использование модели Фрейндлиха. В основе теории Ленгмюра лежит то, что адсорбция только мономолекулярна и ее интенсивность не зависит от характеристик поверхности. Согласно теории Фрейндлиха, в отличие от теории Ленгмюра, магнитуа интенсивности адсорбции экспоненциально зависит от характеристик поверхности. Это отображается уравнением

$$C_{\text{адс}} = K_{\text{Ф}} C_{\text{равн}}^n, \quad (5)$$

где  $K_{\text{Ф}}$  (емкость адсорбции) и  $n$  (интенсивность адсорбции) – константы.

Уравнение (5) в линейном виде представляется как

$$\ln C_{\text{адс}} = \ln K_{\text{Ф}} + n \ln C_{\text{равн}},$$

следовательно, значения  $K_{\phi}$  и  $n$  можно определить по изотермам зависимости  $\ln C_{\text{адс}} = f(\ln C_{\text{равн}})$ . Значения  $K_{\phi}$  и  $n$ , а также  $r^2$  для адсорбции ПДСН на поверхности бентонита в отсутствие и в присутствии аминокислот приведены в табл. 2.

Таблица 2

[Аминокислота], моль·л <sup>-1</sup>		$\ln K_{\phi}$	$K_{\phi}$	$n$	$r^2$
глицин	0,000	3,0	0,77	20,09	0,99
	0,010	5,6	0,72	270	0,99
	0,025	5,8	0,87	330	0,99
	0,075	6,4	0,92	602	0,98
	0,100	7,2	0,98	1339	0,96
	0,500	7,9	0,96	2697	0,99
серин	0,010	4,1	0,81	60	0,99
	0,025	4,8	0,88	122	0,98
	0,075	5,3	0,95	200	0,98
	0,100	5,8	1,01	330	0,99
	0,500	6,6	1,09	735	0,99
лейцин	0,010	3,0	0,87	20	0,99
	0,025	3,2	1,07	25	0,97
	0,075	3,5	1,28	33	0,98
	0,100	4,1	1,4	60	0,97
	0,500	4,7	2,6	110	0,96

Как правило, значения  $n$  варьируют в области 0,7–1,2. В изученных системах значения  $n$  выше только для 0,075 и 0,100 моль·л<sup>-1</sup> концентраций лейцина. Это означает, что именно при этих концентрациях лейцина энергия связывания между ПДСН и поверхностью бентонита наивысшая.

Таким образом, изучение влияния глицина, серина и лейцина на адсорбционные свойства ПДСН на поверхности бентонита показывает, что адсорбция ПДСН наиболее эффективно происходит в присутствии лейцина. Исследования также показали, что в процессе адсорбции важную роль играют гидрофобные взаимодействия. Анализ экспериментальных данных согласно теорий Ленгмюра и Фрейндлиха дает основу для заключения, что адсорбция ПДСН на поверхности бентонита в присутствии изученных аминокислот не зависит от характеристик адсорбента.

Поступила 24.02.2012

#### ЛИТЕРАТУРА

1. APHA, AWWA & WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (19th ed.). Washington, D.C.: APHA, AWWA & WEF, 1995, 65 p.
2. Santanu P.C., Manohar C. and Khilar K.C. // Colloids and Surfaces A, 2005, v. 252, p. 221–229.
3. Karagunduz A., Pannell K.D., Young M.H. // Soil Science Society of America Journal, 2011, v. 65, p. 1392–1399.
4. Yang K., Zhu L.Z., Xing B.C. // Environmental Pollution, 2007, v. 145 (2), p. 571–576.
5. Nasiruddin Khan M., Zareen U. // Journal of Hazardous Materials B, 2006, v. 133, p. 269–275.
6. Li X.-X., Yang G.-P., Cao X.-Y. // Water Air Soil Pollution, 2008, v. 194, p. 23–30.

7. Jones-Hughes T., Tumer A. // Environmental Science and Technology, 2005, v. 39, p. 1688–1697.
8. Di Vincenzo J.P., Dentel S.K. // Journal of Environmental Quality, 1996, v. 25, p. 1193–1202.
9. Guha S. and Jaffe P.R. // Environmental Science and Technology, 1996, v. 30, p. 605–611.
10. Laha S. and Luthy R.G. // Environmental Science and Technology, 1991, v. 5, p. 1920–1930.
11. Неволлин Ф.В. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1966, т. 11, с. 445–447.
12. Авагян Г.С. Минеральные ресурсы Армении. Ер.: ЕГУ, 2004, 228с.
13. Арутюнян Н.Г., Григорян В.В., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. // Коллоидный журнал, 2008, т. 70, № 5, с. 715–717.

Լ. Ռ. ՏԵՐ-ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Լ. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ

ԳԼԻՑԻՆԻ, ՍԵՐԻՆԻ ԵՎ ԼԵՅՑԻՆԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆՏՈՆԻՏԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻՆ ԱՏՏՐԻՈՒՄԻ  
ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖՈՆԱՏԻ ԱՐՍՈՐԲՅԻԱՅԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՎՐԱ

#### Ամփոփում

Ուսումնասիրված է գլիցինի, սերինի և լեյցինի ազդեցությունը բենտոնիտի մակերևույթին նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի ադսորբցիայի պարամետրերի վրա: Ցույց է տրված, որ նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի ադսորբցիան առավել էֆեկտիվ է լեյցինի ներկայությամբ: Ադսորբցիայի պրոցեսում կարևոր դեր են խաղում հիդրոֆոբ փոխազդեցությունները: Ստացված փորձարարական տվյալները վերլուծվել են համաձայն Լենգվյուրի և Ֆրեյնդլիխի ադսորբցիայի մոդելների:

L. R. TER-VARDANYAN, L. R. HARUTYUNYAN, G. P. PIRUMYAN

STUDY OF INFLUENCE OF GLYCINE, SERINE AND LEUCINE ON  
ADSORPTION OF SODIUM PENTADECYLSULFONATE  
ON BENTONITE SURFACE

#### Summary

The influence of glycine, serine and leucine on adsorption parameters of sodium pentadecylsulfonate on the surface of bentonite was studied. It was shown that adsorption of sodium pentadecylsulfonate is more effective in the presence of leucine. The hydrophobic interactions play a significant role in the process of adsorption. The obtained experimental data were analyzed by the adsorption models of Langmuir and Freundlich.