

УДК 544.723
DOI 10.26456/vtchem2023.1.7

ХИТОЗАНОВЫЕ СФЕРЫ, СШИТЫЕ ЭПИХЛОРИДРИНОМ, КАК ОСНОВА СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ

П.Е. Иванов, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

Представлены результаты исследования адсорбционных свойств сшитых эпихлоргидрином хитозановых сфер. В ходе исследования была разработана методика получения и сшивки хитозановых сфер, а также магнитно-разделяемых композитов на их основе. Адсорбционная способность сшитых хитозановых сфер была исследована на примере водных растворов NiCl_2 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при варьировании концентрации ионов Ni^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Было показано, что адсорбционное равновесие в случае растворов хлорида никеля достигалось за 60 мин, тогда как в случае растворов бихромата калия требовалось более продолжительное время (420 мин и более).

Ключевые слова: хитозан, эпихлоргидрин, адсорбция, никель, хром.

Тяжелые металлы (свинец, никель, медь, хром, ртуть и др.) являются одними из наиболее распространенных загрязнителей промышленных сточных вод. Прежде чем сбрасывать стоки в экосистему, предприятия должны снизить концентрацию тяжелых металлов ниже значений, установленных правительством. Тяжелые металлы могут оказывать токсическое воздействие на живые организмы. Эти металлы попадают в пищевую цепь в основном с растениями и рыбой. Растения поглощают растворенные в воде тяжелые металлы, которые накапливаются в корнях растений и впоследствии перемещаются в его съедобные части [1]. Для организма человека требуется минимальная концентрация тяжелых металлов, чтобы вызвать отравление и стимулировать развитие различных заболеваний. Например, никель, применяемый в гальваническом производстве, а также для производства аккумуляторов, может вызывать хроническую астму, дерматит и рак легких. Точно так же свинец, главным источником которого является металлургическая промышленность, производство аккумуляторов, процессы плавки руды, может привести к повреждению головного мозга, репродуктивной системы, проблемам с пищеварением и анемии. Кадмий может нанести вред почкам и вызвать почечную недостаточность. Основными источниками загрязнения кадмием являются производства сплавов и гальваника. Отходы, содержащие медь (широко применяемую в электронной промышленности), могут вызвать бессонницу, болезнь Вильсона и поражение печени. Другие металлы, такие как хром, ртуть и

цинк также токсичны для живых организмов, поэтому надлежащая очистка промышленных сточных вод перед их сбросом в экосистему является задачей первостепенной важности [2].

Адсорбция – один из наиболее удобных методов очистки сточных вод. Усилия исследователей постоянно концентрируются на разработке новых адсорбентов, которые были бы недорогими, эффективными, экологически безопасными и воспроизводимыми.

Хитозан и его химически модифицированные производные привлекли большое внимание в качестве перспективных сорбентов [3]. Необходимо отметить, что хитозан – природный полисахарид, получаемый путем деацетилирования хитина (рис. 1).

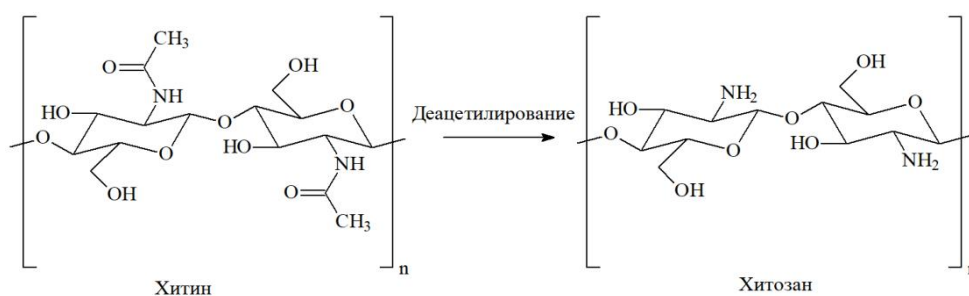


Рис. 1. Схема деацетилирования хитина

Хитин является вторым по распространенности биополимером, доступным в природе, после целлюлозы. В основном его получают из панцирей ракообразных, экзоскелета насекомых и раковин морских обитателей. Хитин, переработанный в хитозан, обладает высоким потенциалом в качестве адсорбента [4].

Наряду с биоразлагаемостью и дешевизной, хитозан демонстрирует превосходные адсорбционные свойства, благодаря наличию функциональных групп (амино- и гидроксигрупп) в его основной цепи, которые действуют как активные центры для адсорбции ионов металлов. Однако непосредственное использование хитозана в качестве адсорбента затруднено из-за его высокой кристалличности, низкой механической прочности и нестабильности в кислой среде (растворимость хитозана в среде с $\text{pH} < 4$ является его главным недостатком). Химическую и механическую стабильность материалов на основе хитозана можно повысить путем его модификации [5], в частности, посредством ковалентной сшивки. Использование сшивающих агентов, таких как эпихлоргидрин, глутаровый альдегид, а также применение других методов химической модификации, может существенно улучшить физические, химические и биологические свойства хитозана. Кроме того, перспективной альтернативой процессам с применением традиционных адсорбентов для удаления ионов тяжелых металлов является адсорбция с

использованием композитных органо-неорганических материалов на основе хитозана.

Данная работа посвящена синтезу сорбента в виде сшитых хитозановых сфер. В качестве сшивающего агента использовался эпихлоргидрин (рис. 2).

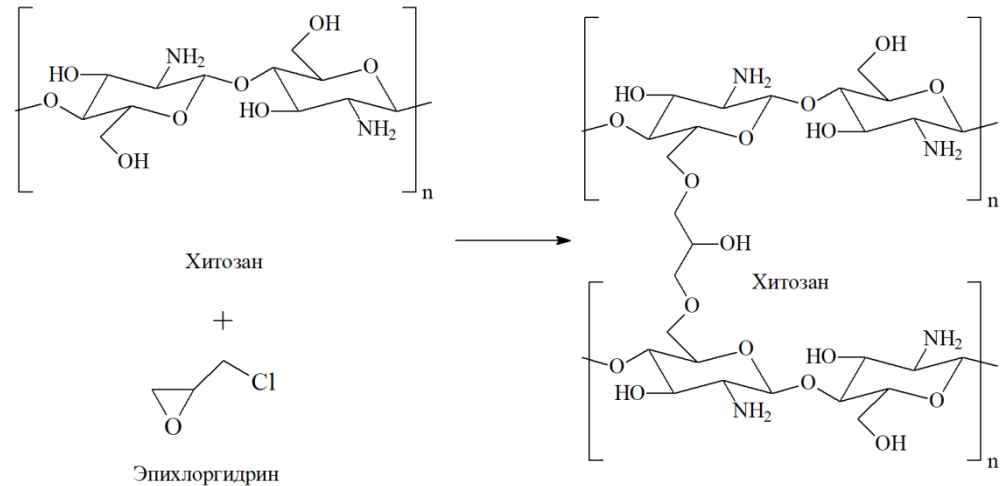


Рис. 2. Схема сшивки хитозана эпихлоргидрином

Необходимо отметить, что эпихлоргидрин является распространенным сшивающим агентом, используемым в химии полисахаридов [6]. Этот функциональный агент содержит две реакционноспособные группы, а именно эпоксидную группу и хлоралкильную часть, которые могут образовывать связи с OH- и NH₂-группами хитозана. Также были синтезированы магнитно-разделяемые композиты на основе сшитых хитозановых сфер, содержащих частицы Fe₃O₄. С использованием полученных сшитых хитозановых сфер исследована адсорбция ионов Ni²⁺ и Cr₂O₇²⁻ из водных растворов.

Экспериментальная часть

Синтез и сшивка хитозановых сфер, а также магнитно-разделяемых композитов проводились согласно схеме, представленной на рис. 3. Для приготовления сфер был использован хитозан производства Fluka, BioChemika с молекулярной массой ~ 400 кДа и средней вязкостью (200-400 мПа*с для 1% раствора в 1% уксусной кислоте при 20°C). Хитозан (2% по массе) растворяли в 1% уксусной кислоте. Хитозановые сферы (диаметр ~2 мм) были получены путем прикапывания раствора хитозана в уксусной кислоте в водный раствор NaOH (1 моль/л) при постоянном перемешивании (100 об./мин) при температуре 25°C. Готовые хитозановые сферы затем подвергались сшивке эпихлоргидрином.

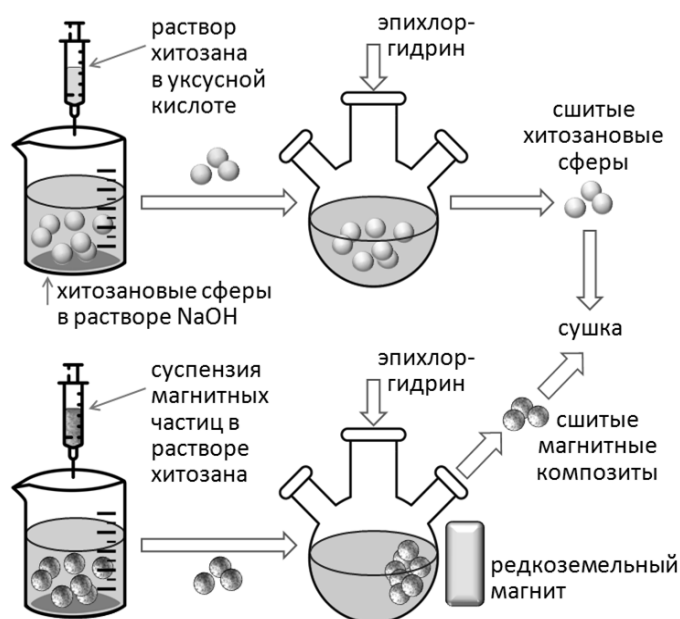


Рис. 3. Схема получения сшитых хитозановых сфер и магнитно-разделяемых композитов

Сшивка осуществлялась в термостатируемом стеклянном реакторе с перемешиванием магнитной мешалкой (100 об./мин). Свежеприготовленные хитозановые сферы вносили в реактор, содержащий 20 мл раствора NaOH (1 моль/л), затем производился нагрев до 40°C. После достижения рабочей температуры, в реактор вносили 1 мл эпихлоргидрина. Длительность сшивки составила сутки. Полученные сшитые сферы тщательно промывались дистиллированной водой и высушивались при 65°C в течение 24 ч.

Промытые, высушенные (65°C, 24 ч) и тщательно измельченные хитозановые сферы, как исходные (CS), так и сшитые эпихлоргидрином (CS-ECH), были охарактеризованы методом ИК спектроскопии с преобразованием Фурье с применением приставки диффузного отражения. ИК спектры диффузного отражения были получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония), оборудованного приставкой диффузного отражения DRS-8000 (Simadzu, Япония).

Нормализованные (полоса поглощения 1166 см^{-1}) ИК спектры представлены на рис. 4. В спектрах обоих образцов присутствуют следующие полосы поглощения:

- в диапазоне 3500-3100 см^{-1} проявляются валентные колебания OH-групп, связанных межмолекулярными и внутримолекулярными водородными связями, а также валентные колебания N-H во вторичных аминах и первичных амидах (Амид I), образующих водородные связи;

- в диапазоне 2950-2850 cm^{-1} проявляются валентные колебания С-Н алканов;

- в диапазоне 1670-1330 cm^{-1} можно наблюдать серию полос, соответствующих валентным колебаниям С=О (Амид I), деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды, деформационным колебаниям N-H первичных аминов, а также Амид II, деформационным колебаниям С-Н в CH_2 и CH_3 , а также плоскостным деформационным колебаниям О-Н, которые накладываются на валентные колебания С-С алканов;

- в диапазоне 1168-1158 cm^{-1} проявляются антисимметричные валентные колебания СН-О-СН;

- слабая полоса 1047 cm^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям С-О в простой эфирной связи С-О-С;

- полоса 976 cm^{-1} , вероятно, соответствует деформационным колебаниям алканов.

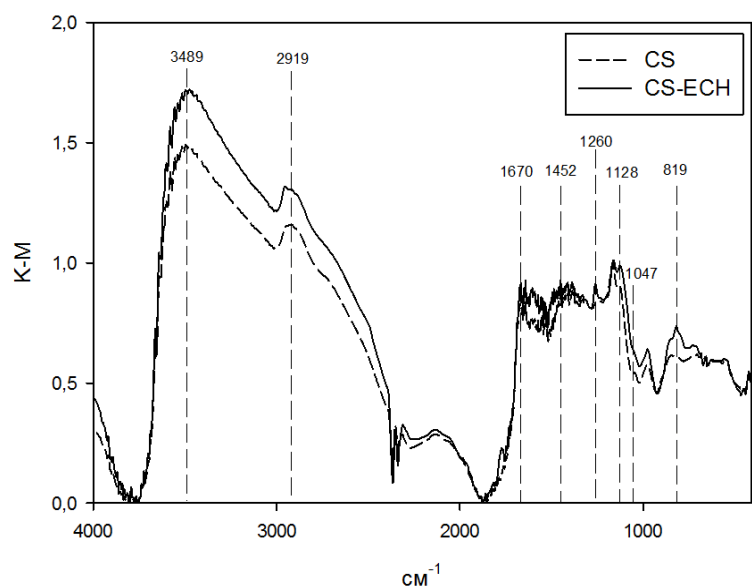


Рис. 4. ИК спектры высушенных (65°C, 24 ч) и измельченных хитозановых сфер: исходных (CS) и сшитых эпихлоргидрином (CS-ECH)

Однако в представленных ИК спектрах наблюдаются и некоторые отличия. Можно заметить, что в спектре образца CS-ECH заметно растет интенсивность полосы 1128 cm^{-1} , вероятно, соответствующей антисимметричным валентным колебаниям СН-О-СН₂, что может свидетельствовать об успешности сшивки хитозана эпихлоргидрином. Кроме того, в спектре CS-ECH появляются две дополнительные полосы, соответствующие валентным колебаниям CH_2 в $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (1260 cm^{-1}) и валентным колебаниям С-Cl (819 cm^{-1}), что,

вероятно, обусловлено наличием остатков 3-монохлорпропандиола – продукта частичного гидролиза эпихлоргидрина в щелочной среде.

Кроме того, можно заметить, что внешний вид предварительно высушенных сфер CS и CS-ECH сильно отличается (рис. 5), что также говорит об успешности сшивки.

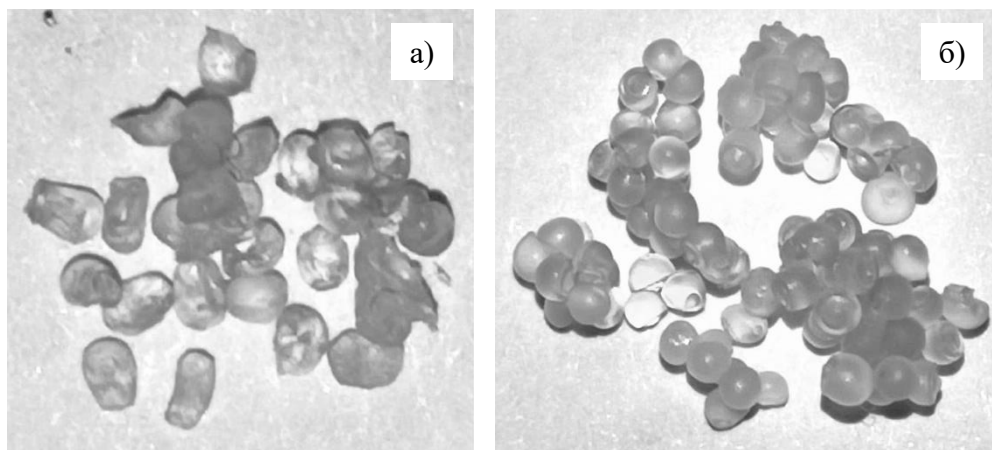


Рис. 5. Фотографии высушенных (65°C, 24 ч) хитозановых сфер: исходных (а) и сшитых эпихлоргидрином (б)

Для получения магнитно-разделяемого композита на основе хитозана готовили суспензию предварительно синтезированных магнитных частиц (Fe_3O_4) в растворе хитозана. Сшивку полученных магнитно-разделяемых сфер проводили согласно методике, описанной выше, для немагнитных адсорбентов.

С использованием полученных сшитых хитозановых сфер была исследована адсорбция ионов Ni^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ из водных растворов (рН дистиллированной воды составила 5.8), для приготовления которых использовались соли $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Процесс адсорбции протекал при температуре 25°C. Необходимо отметить, что рН водных растворов хлорида никеля был ниже на 1-1.5 единицы по сравнению с рН дистиллированной воды, используемой для их приготовления.

Длительность абсорбции составила 60 мин в случае растворов хлорида никеля и 420 мин в случае растворов бихромата калия. Для исследования процесса адсорбции в периодическом режиме готовилась серия проб, содержащих точные навески сшитых хитозановых сфер и аликвоты исследуемых растворов. Соотношение массы раствора к массе сорбента составляло 200:1. По истечении определенного для каждой отдельной пробы времени сшитые хитозановые сферы отделялись, и проводилось измерение оптической плотности раствора на спектрофотометре UV5Bio (Mettler Toledo, США) в диапазоне длин волн 200-1100 нм с использованием кварцевых кювет с толщиной слоя 10 мм.

Концентрации ионов Ni^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ определялись на основании предварительно построенных калибровочных зависимостей.

Важно также подчеркнуть, что в водных растворах с рН порядка 6.0 большая часть Cr^{6+} существует в форме HCrO_4^- (75% по массе) и CrO_4^{2-} (25% по массе) [7]. В ходе спектрофотометрического анализа растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для идентификации области поглощения ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с максимумом при длине волны 440 нм к аликвоте исследуемой пробы добавляли определенный объем 1 М раствора HCl .

Результаты и их обсуждение

Было исследовано влияние концентрации ионов Ni^{2+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе, а также продолжительности адсорбции (рис. 6 и рис. 7). Было выявлено, что сшитые хитозановые сферы являются эффективными сорбентами и могут накапливать порядка 3%(масс.) Ni^{2+} (данная величина практически не зависит от начальной концентрации ионов никеля в выбранном диапазоне) и от 0.5% до 1%(масс.) ионов Cr^{6+} (адсорбционная способность растет с ростом концентрации раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), что говорит о высокой сорбционной емкости, которая для Ni^{2+} составила 30.2 мг/г, а для Cr^{6+} 106.9 мг/г, и перспективности применения таких сорбентов для очистки сточных вод как в проточных реакторах, так и реакторах периодического действия.

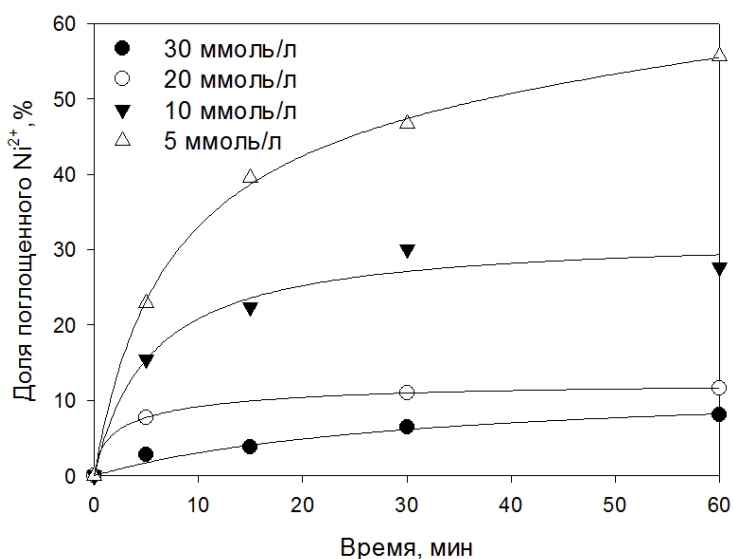


Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции ионов Ni^{2+} , полученные в присутствии сшитых хитозановых сфер

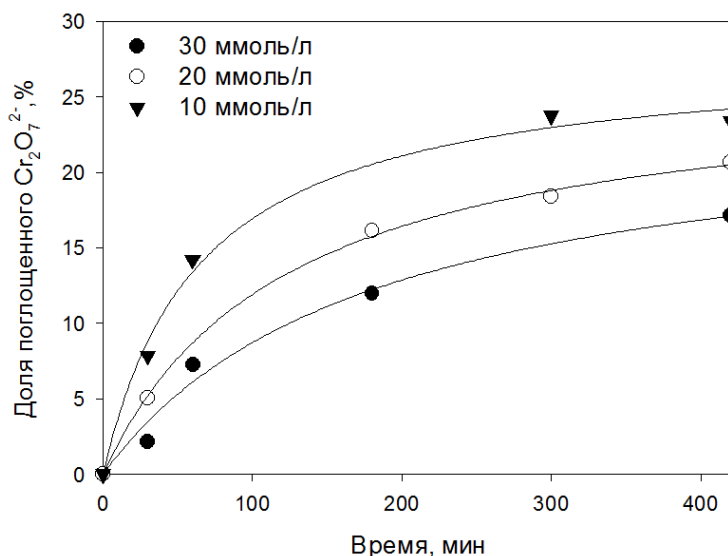


Рис. 7. Кинетические кривые адсорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, полученные в присутствии сшитых хитозановых сфер

В таблице приведено сравнение адсорбционных характеристик некоторых материалов с полученными в данной работе хитозановыми сферами, сшитыми эпихлоргидрином.

Таблица

Сравнение адсорбционной способности некоторых материалов по отношению к ионам Ni^{2+} и Cr^{6+}

Адсорбент	Ион	Адсорбционная емкость, мг/г	ссылка
Хитозановые сферы, сшитые эпихлоргидрином	Ni^{2+}	30.2	В этом исследовании
Хитозановые сферы, сшитые эпихлоргидрином *	Cr^{6+}	106.9	В этом исследовании
Доломит	Ni^{2+}	20.1	[8]
Хитозан с бентонитовой глиной, сшитый глутаровым альдегидом **	Cr^{6+}	106.4	[9]
Ионообменная смола на основе полиметакрилоил-кродонилиденимина	Ni^{2+}	101.6	[10]

*Концентрация раствора 30 ммоль($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)/л (или 60 ммоль(Cr^{6+})/л)

**Концентрация раствора 6 ммоль(Cr^{6+})/л

Также на основании данных, представленных на рис. 6 и рис. 7, очевидно, что в случае растворов хлорида никеля адсорбционное равновесие достигается за относительно короткое время (порядка 60 мин), тогда как в случае растворов бихромата калия с такой же концентрацией требуется гораздо большее время (более 420 мин). Данный факт можно объяснить тем, что катионы Ni^{2+} могут координироваться с функциональными группами (-ОН и $-\text{NH}_2$) хитозана, тогда как ионы Cr^{6+} взаимодействуют, главным образом с аминоклассами на поверхности сшитых хитозановых сфер, не проникая глубоко в объем полимера и претерпевая, наряду с химической адсорбцией, полислоевую физическую адсорбцию, как это было показано в работе Kekes с соавт. [11].

В случае хитозановых сфер, сшитых эписхлоргидрином, адсорбция ионов Cr^{6+} наилучшим образом описывается изотермой Темкина, учитывающей как химическую, так и физическую адсорбцию. Среднеквадратичное отклонение модели изотермы от экспериментальных данных составляет 0.9999.

Синтезированные магнитно-разделяемые композиты на основе сшитых хитозановых сфер, содержащих частицы Fe_3O_4 , также можно будет в дальнейшем использовать для создания сорбентов, способных к простому и эффективному магнитному отделению от растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1232).

Список литературы

1. Ahmad S.Z.N., Wan Salleh W.N., Ismail A.F., Yusof N., Mohd Yusop M.Z., Aziz F. // *Chemosphere*. 2020. V. 248. P. 126008.
2. Saha S., Zubair M., Khosa M.A., Song S., Ullah A. // *J. Polym. Environ.* 2019. V. 27. P. 1389-1403.
3. Ahmad M., Manzoor K., Ikram S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 105. P. 190-203.
4. Kasiri M.B. 14 - Application of chitosan derivatives as promising adsorbents for treatment of textile wastewater // *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. 2019. P. 417-419.
5. Vidal R.R.L., Moraes J.S. // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2019. V. 16. P. 1741-1754.
6. Crini G., Morcellet M. // *J. Sep. Sci.* 2002. V. 25. P. 789-813.
7. Vieira R.S., Meneghetti E., Baroni P., Guibal E., González de la Cruz V.M., Caballero A., Rodríguez-Castellón E., Beppu M.M. // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 146. P. 412-417.
8. Khoshraftar Z., Masoumi H., Ghaemi A. // *Case Stud. Therm. Eng.* 2023. V. 7. P. 100276.
9. Altun T. // *J. Chil. Chem. Soc.* 2020. V. 65. P. 4790-4797.

10. Мамажонов Б.М., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. // *Universum: технические науки : электрон. научн. журн.* 2020. № 8(77). С. 17-21.
11. Kekes T., Kolliopoulos G., Tzia C. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 105581.

Об авторах:

ИВАНОВ Павел Евгеньевич – студент 4-го курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: pavel200186@gmail.com

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: nlinda@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: matveeva@science.tver.ru

CHITOSAN SPHERES CROSS-LINKED WITH EPICHLOROHYDRIN AS THE BASIS OF SORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT FROM INORGANIC IONS

P.E. Ivanov, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

The paper presents the results of a study of the adsorption properties of epichlorohydrin-cross-linked chitosan spheres. During the study, a procedure was developed for obtaining and cross-linking of chitosan spheres, as well as chitosan-based magnetically separable composites. The adsorption capacity of cross-linked chitosan spheres was tested by the example of aqueous solutions of Ni^{2+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ with different concentrations. It was shown that the adsorption equilibrium in the case of Ni^{2+} was achieved in 60 min, whereas in the case of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a longer time was required (420 min or more).

Keywords: *chitosan, epichlorohydrin, adsorption, nickel, chromium.*

Дата поступления в редакцию: 10.01.2023.

Дата принятия в печать: 27.02.2023.