

Сорбция ионов меди (II) композиционным сорбентом на основе хитозана и монтмориллонита

Sorption of copper (II) ions by a composite sorbent based on chitosan and montmorillonite

Т.Е. НИКИФОРОВА, В.А. ГАБРИН, В.А. КОЗЛОВ

T.E. NIKIFOROVA, V.A. GABRIN, V.A. KOZLOV

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

tatianaenik@mail.ru

Разработан композиционный сорбент на основе хитозана и монтмориллонита для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Определено оптимальное соотношение хитозан/монтмориллонит для получения гранул сорбента. Проведены равновесно-кинетические исследования процесса извлечения ионов меди (II) в гетерофазной системе «водный раствор сульфата металла – модифицированный сорбент».

Обработка изотерм сорбции ионов меди (II) исходным хитозаном и композитом на его основе по уравнению Ленгмюра позволила определить максимальные сорбционные емкости этих материалов (A_{∞}). Установлено, что A_{∞} композиционного сорбента хитозан/монтмориллонит превышает максимальную сорбционную емкость для исходного хитозана более, чем в два раза.

Влияние pH на процесс сорбции ионов меди сорбентами на основе хитозана обусловлено конкуренцией катионов металла и протонов за центры сорбции. В ходе конкурентной хемосорбции протоны дезактивируют аминогруппы – основные центры сорбции, переводя их в неактивную, Н-солевую форму, что приводит к снижению сорбционной емкости хитозана по отношению к ионам меди.

Изменения в составе модифицированного сорбента по сравнению с исходным хитозаном подтверждаются данными инфракрасной спектроскопии. Микроскопические исследования по методу сканирующей электронной микроскопии показывают наличие изменений поверхностной структуры хитозановых гранул при введении в состав композита монтмориллонита.

Ключевые слова: хитозан, монтмориллонит, сорбция, ионы меди (II), композиционный сорбент

A composite sorbent based on chitosan and montmorillonite has been developed for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions. The optimal chitosan / montmorillonite ratio for obtaining sorbent granules has been determined. Equilibrium-kinetic studies of the process of copper (II) ions extraction in the heterophase system "aqueous solution of metal sulphate - modified sorbent" have been carried out.

The treatment of sorption isotherms of copper (II) ions by the initial chitosan and a chitosan based composite according to the Langmuir equation made it possible to determine the maximum sorption capacities of these materials (A_{∞}). It has been established that A_{∞} of the chitosan/montmorillonite composite sorbent exceeds the maximum sorption capacity for the original chitosan by more than two times.

The effect of pH on the sorption of copper ions by chitosan-based sorbents is due to the competition of metal cations and protons for sorption sites. In the course of competitive chemisorption, protons deactivate amino groups – the main sorption centers, converting them into an inactive, H-salt form, which leads to a decrease in the sorption capacity of chitosan in relation to copper ions.

Changes in the composition of the modified sorbent compared to the original chitosan are confirmed by infrared spectroscopy data. Microscopic studies using the method of scanning electron microscopy show the presence of changes in the surface structure of chitosan granules when montmorillonite is introduced into the composition of the sorbent.

Keywords: chitosan, montmorillonite, sorption, copper (II) ions, composite sorbent

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-47-52

Введение

Антропогенное загрязнение биосферы тяжелыми металлами вызывает серьезное беспокойство во всем мире. Это обусловлено тем, что многие тяжелые металлы являются распространенными компонентами выбросов транспорта и многих предприятий различных отраслей промышленности – металлургической, химической и энергетической [1]. Тяжелые металлы способны концентрироваться в объектах экосистемы и путем миграции по пищевым цепям попадают в организм человека, вызывая острые или хронические отравления и приводя к серьезным нарушениям процессов обмена веществ и жизненно важных функций организма [2]. Именно поэтому очень остро стоит проблема очистки воды от ионов тяжелых металлов. В промышленности применяют различные методы очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов: физические, химические, физико-

химические и биохимические (биологические) методы, включая нанофильтрацию, электролиз, обратный осмос, ионный обмен и др. [3].

Одним из наиболее распространенных методов очистки является сорбционный, в связи с чем целесообразна разработка недорогих и доступных биоразлагаемых сорбентов [4] на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти материалы дешевы, доступны и удобны по способам утилизации, обладают высокими сорбционными характеристиками для широкого ряда металлов-загрязнителей и являются экологически чистыми и возобновляемыми природными материалами [5].

Среди сорбентов полисахаридной природы особое место занимает хитин. Этот биополимер входит в состав экзоскелета

членистоногих, клеточной стенки грибов, водорослей. Хитин представляет собой линейный полисахарид, который состоит из N-ацетил-2-амино-2-дезоксид-D-глюкопиранозы, связанной 1-4-гликозидными связями [6].

Особого внимания заслуживают огромные количества отходов, образующихся при переработке океанических ракообразных (крабы, креветки, антарктический криль), одним из важных компонентов которых является хитин – второй (после целлюлозы) по распространенности в природе полисахарид. Общая репродукция хитина в мировом океане оценивается в 2,3 млрд т в год, что может обеспечить мировой потенциал производства 150–200 тыс. т хитина в год.

В настоящее время разработаны методы промышленного производства хитозана, он является вполне доступным природным полимером, что создает прекрасные предпосылки для разработки новых видов сорбентов, биосовместимых и безопасных материалов на его основе [7].

Хитозан – линейный полукристаллический полисахарид природного происхождения, образующийся при деацетилировании хитина в присутствии щелочных агентов и представляющий собой неразветвленную цепь, которая состоит из β -(1→4)-2-амино-2-дезоксид-D-глюкановых остатков [6].

Среди основных достоинств хитозановых сорбентов отмечают: нетоксичность, биodeградируемость, доступность, высокие емкостные и кинетические показатели сорбции [8].

Высокие комплексообразующие свойства хитозана способствуют росту интереса к разработке простых и экономически целесообразных методов синтеза производных с повышенной сорбционной емкостью и селективностью в отношении тяжелых металлов [9]. К недостаткам можно отнести практически отсутствие пористости и высокую чувствительность к изменению pH. Поэтому значительная часть исследований направлена на создание новых хитозановых сорбентов с повышенной устойчивостью к кислым средам и более высокими показателями сорбции, что достигается за счет процессов сшивки, прививки или создания композиционных сорбентов, а также за счет нанесения полимера на носители с развитой поверхностью [10]. Хитозан смешивается с каким-либо наполнителем, таким как монтмориллонит [11], бумага [12], целлюлоза [13], диатомитовая земля [14], глины [15], диоксид кремния [16, 17], цеолиты [18] и др. Современные способы синтеза цеолитов приведены в работах [19–22].

Дополнительная ионная сшивка достигается при использовании полианионных кросслинкеров, в качестве которых могут выступать фосфаты и сульфаты щелочных металлов. Понимание механизмов комплексообразования требуется для прогноза эффективности разрабатываемых сорбентов [23].

Сорбционная емкость хитозана сильно варьируется в зависимости от условий сорбции, природы сорбируемого металла, формы, источника получения и физико-химических характеристик хитозана, а также степени деацетилирования и вида модификации. Использование хитозана совместно с другими полимерами или материалами позволяет существенно улучшить свойства композитов [24–25]. Создание подобных сорбентов очень важно для решения ряда экологических и практических задач по сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов различной природы.

Целью данной работы является разработка нового композиционного сорбента на основе хитозана с улучшенными сорбционными свойствами для очистки водных растворов, способным прочно удерживать ионы тяжелых металлов и являющегося безопасным по отношению к очищаемым средам.

Методика эксперимента

Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 273 К. Начальная концентрация (C_0) ионов меди составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов

металлов (C_t) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями (C_0) $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 273 К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Степень извлечения α определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Сорбционную емкость (A_t) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (2)$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A):

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V \quad (3)$$

Для обнаружения изменений в структуре сорбентов использовали ИК-Фурье спектрометр Avatar 360 FT-IR E.S.P., для анализа поверхности модифицированного хитозана и определения элементного состава – сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных измерений [26]. Погрешность прибора 210VGP при определении концентрации ионов металлов составляет 5%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Результаты и их обсуждение

Объекты исследования и используемые реактивы. При выполнении экспериментальной части работы в качестве сорбента использовали хитозан со степенью деацетилирования 88%, $M = 200$ кДа, (ООО «Биопрогресс», Москва, Россия); монтмориллонит (ОПТ Химреактивы), содержание $\text{SiO}_2 > 50\%$, $D = 10$ – 15 мкм).

Используемые химические реактивы: сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, уксусная кислота CH_3COOH , эпихлоргидрин $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ и триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ имели степень чистоты «х.ч.».

Модифицирование хитозана. Для модификации сорбента был выбран монтмориллонит, выполняющий роль минерального каркаса с большой удельной поверхностью, на которую наносился гидрогель хитозана. Композит на основе хитозана и монтмориллонита был получен в виде гранул.

С целью улучшения сорбционных свойств хитозана проводили его модифицирование по следующей методике. Для приготовления 100 г 3%-го раствора хитозана навеску хитозана массой 3 г растворяли в 97 мл 1%-ной уксусной кислоты, перемешивали и оставляли для набухания в течение 48 ч, до образования густого однородного геля. Полученный гель массой 20 г (содержащий 0,6 г хитозана) смешивали с 10 мл дистиллированной воды, содержащей 0,2 г порошка монтмориллонита, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 часа, затем в смесь постепенно добавляли 0,55 мл сшивающего агента – эпихлоргидрина и продолжали перемешивание до его полного включения в реакционную смесь. Массовое соотношение хитозана к модифицирующему агенту составляло 3:1. Приготовленную таким образом смесь с помощью шприца, по каплям, помещали в 180 мл раствора триполифосфата натрия концентрацией 0,05 М при постоянном перемешивании. Образовавшиеся композитные микросферы выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH.

Кинетика и равновесие сорбции ионов Cu(II) . Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства исходного хитозана, были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) гранулами хитозана без наполнителя и гранулами компо-

зиционного сорбента на основе хитозана и монтмориллонита. Результат эксперимента представлен на рис. 1.

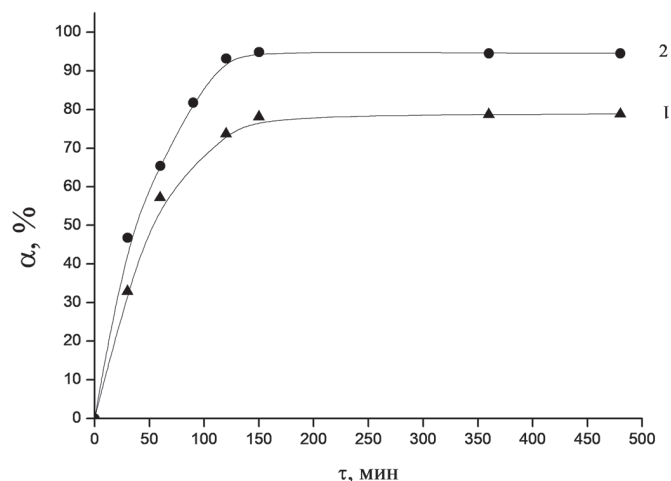


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов Cu(II) гранулами исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2).

Кинетическое исследование свидетельствует, что модификация положительно сказывается на сорбционных свойствах хитозана. Исследование кинетики сорбции ионов меди показало (рис. 1), что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сульфата металла – сорбент» составляет 360 мин. При этом степень извлечения ионов меди для исследуемого модифицированного сорбента (94%) увеличилась по сравнению с исходным образцом (78%).

Для определения максимальной сорбционной емкости (A_∞) гранул хитозана и гранул композиционного сорбента на основе хитозана и монтмориллонита были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водных растворов сульфата меди при 293 К. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

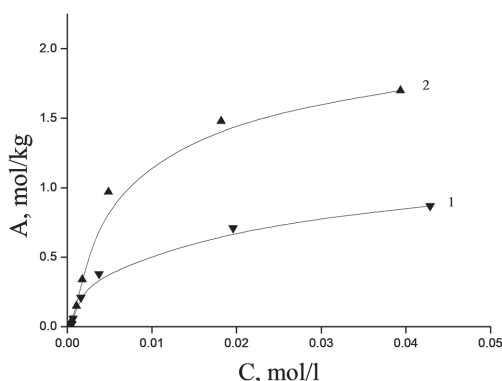


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cu(II) при 293 К гранулами исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2).

Как следует из экспериментальных изотерм сорбции, предельная сорбционная емкость (A_∞) модифицированного хитозана примерно в два раза превышает A_∞ для исходного хитозана.

Полученные экспериментальные данные можно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_\infty \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (4)$$

где A_R – предельная, или максимальная, сорбционная емкость полимера по данному металлу, моль/кг; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль; C_e – равновесная концентрация сорбата, моль/л.

Линеаризация изотермы сорбции по уравнению (5) позволяет графически определить в уравнении Ленгмюра величины A_∞ и K из опытных данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе водный раствор – сорбент.

Результаты обработки изотерм сорбции ионов меди гранулами исходного хитозана и композита хитозан/монтмориллонит по модели Ленгмюра представлены в таблице 1.

Полученная линейная зависимость в координатах $C_e/A - C_e$ с коэффициентами корреляции $R^2 = 0,99$ говорит о том, что экспе-

риментальные данные по сорбции ионов меди на хитозановых сорбентах хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра.

Таблица 1. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) гранулами исходного хитозана и композита хитозан/монтмориллонит по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов.

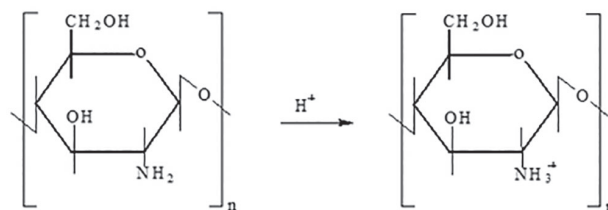
Сорбент	$1/A_\infty \times K$	$1/A_\infty$	R^2	A_∞ , моль/кг
Хитозан	$3,4 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,85
Хитозан/монтмориллонит	$1,9 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$0,59 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	0,99	1,69

R^2 – коэффициент корреляции

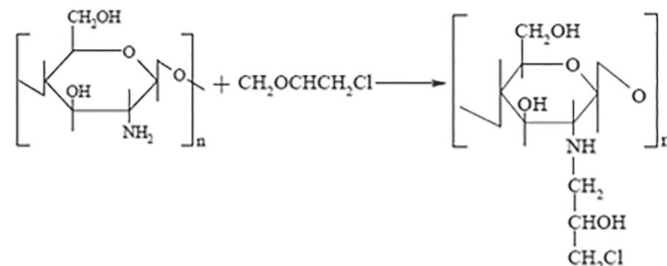
Согласно представленным в таблице 1 данным, предельная сорбция исходного хитозана (A_∞) по отношению к ионам Cu(II) составляет 0,85 моль/кг, а для модифицированного образца – 1,69 моль/кг. Значения величин предельной сорбции, полученные в ходе обработки изотерм сорбции с использованием модели Ленгмюра, свидетельствуют, что данный сорбент обладает сравнительно высокой связывающей способностью по отношению к ионам меди(II).

Влияние модификации на свойства сорбента

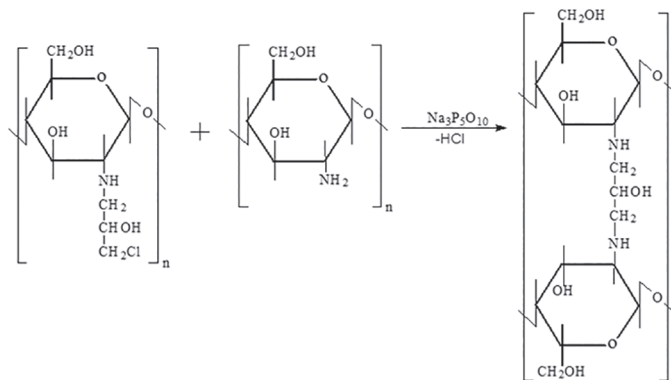
При растворении хитозана в слабом растворе уксусной кислоты происходит протонирование аминогруппы молекулы хитозана:



После введения в раствор сшивающего агента – эпихлоргидрина происходит присоединение эпоксидной группировки к аминогруппе с высвобождением протона:



Изменение pH среды на сильнощелочную при введении раствора хитозана в раствор триполифосфата натрия приводит к коагуляции геля за счет образования связи C–NH вместо C–Cl, таким образом происходит поперечная сшивка молекул хитозана.



Монтмориллонит играет роль минерального каркаса, на который наносится гидрогель хитозана, таким образом увеличивается площадь удельной поверхности сорбента. Было обнаружено, что композиционный сорбент «сшитый хитозан/ монтмориллонит» значительно превосходит по сорбционной емкости гранулы хитозана, сшитого эпихлоргидрином, и на основании экспериментальных данных составляет 1,69 моль/кг. Из вышесказанного следует, что использование монтмориллонита в качестве наполнителя приводит к повышению сорбционной емкости сшитого хитозана.

Влияние pH на процесс сорбции ионов Cu(II) гранулами хитозана. Кислотность среды является важнейшим параметром сорбционного процесса, поскольку она оказывает определяющее влияние на ионный обмен и комплексообразование, электростатические взаимодействия при физической адсорбции, а также на заряд поверхности сорбента. Таким образом, pH раствора в значительной мере влияет на величину равновесной обменной емкости сорбента.

Для определения оптимального диапазона значений кислотности среды для данной гетерофазной системы «водный раствор сульфата металла – сорбент» было изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов Cu(II) гранулами немодифицированного хитозана и композиционного сорбента хитозан/монтмориллонит из водного раствора соли меди. Из рис. 3 видно, что степень извлечения ионов меди в интервале pH 2,5–6,5 резко возрастает, достигая максимума в области кислотности водного раствора 6,4–6,5.

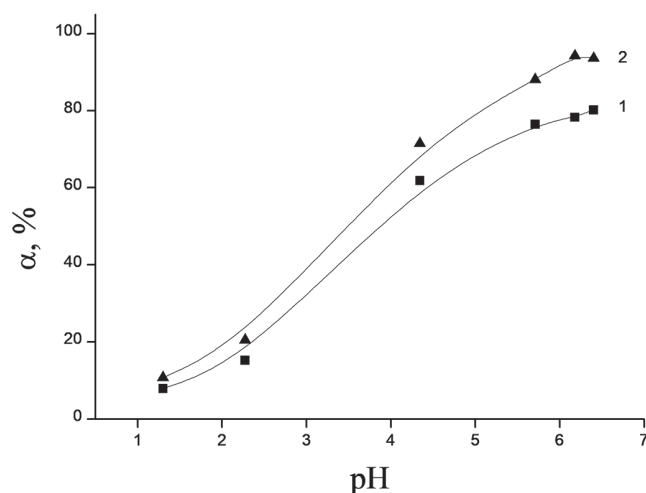
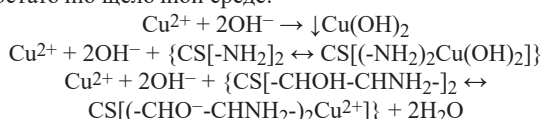


Рис. 3. Влияние pH водного раствора на сорбцию ионов Cu(II) гранулами исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2).

Ограничение интервала pH 6,5 связано с началом выпадения в осадок гидроксида меди. В области с низкой кислотностью (pH > 7) понижение содержания ионов меди в водной фазе может проходить за счет перехода ионов Cu²⁺ в твердую фазу сорбента и в твердую фазу осадка в виде ↓Cu(OH)₂. Многие исследователи эти процессы объединяют, полагая, что в этом случае гидроксид меди может также находиться на поверхности сорбента в связанном виде CS[(-NH₂)₂Cu(OH)₂]. Образование алколят-аминного хелатного комплекса CS[(-CHO-CHNH₂)₂Cu²⁺] возможно только в достаточно щелочной среде:



Рост степени извлечения ионов металла при pH 2,5–6,5 объясняется тем, что происходит их связывание с участием аминогрупп сорбционного материала за счет комплексообразования.

Максимальное извлечение катионов Cu(II) сорбентом наблюдается при pH равновесных растворов, близких к нейтральным, в области pH 5–7. Следовательно, указанный интервал значений pH является оптимальным для наиболее полного протекания сорбционного процесса в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор соли металла в присутствии кислот».

Сильная зависимость сорбции ионов тяжелых металлов от pH объясняется конкуренцией между ионами металла (M²⁺) и протоном (H⁺) за аминогруппы – электронодонорные (основные) центры сорбции сшитого хитозана. Протон дезактивирует центры сорбции, переводя аминогруппы из активной основной формы (CS[-NH₂]₂) в неактивную H-кислотно-солевую (CS[-NH₃⁺X⁻]₂) форму для сорбции катионов d-металлов (M²⁺). При снижении кислотности среды pH с 2,5 до 6,5 возрастает количество свободных центров сорбции в основной форме (CS[-NH₂]₂). Это приводит к существенному росту сорбционной емкости катионов металлов хитозаном.

В водных растворах с более низкой кислотностью при pH ≥ 6 прекращается рост степени извлечения (α) катионов M²⁺ и

намечается тенденция к постоянству этой величины. При pH 6–6,5 сорбент проявляет свою наибольшую сорбционную способность. Это объясняется тем, что центры сорбции находятся в основной, активной форме сорбента CS[-NH₂]₂, на которые из раствора могут переходить катионы металла (M²⁺) с анионом.

Следует отметить, что в области pH 2,5–6,5 в процессе сорбции ионов Cu(II) кислотность раствора существенно падает (pH равновесных растворов возрастает на 1–1,7 единиц по сравнению с pH исходных растворов), что происходит за счет конкурентной сорбции катионов металла и протона за основные центры сорбции сорбента CS[-NH₂]₂.

Анализ ИК-спектров исходного и модифицированного сорбентов

ИК-спектры образцов хитозана до и после проведения модифицирования представлены на рис. 4. В спектрах обоих сорбентов присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний связей основных функциональных групп хитозана: C=O, C-O-C, NH₂, OH.

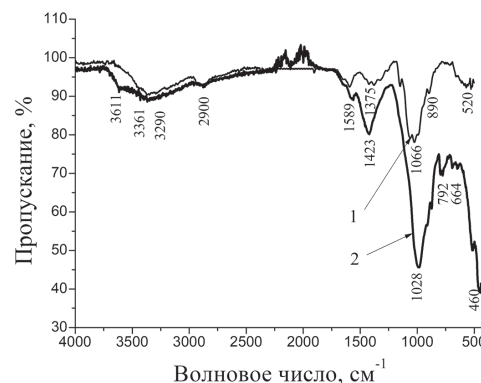


Рис. 4. ИК-спектры образцов исходного хитозана (1) и композита хитозан/монтмориллонит (2)

В ИК-спектре образцов исходного и модифицированного хитозана наблюдаются характерные полосы поглощения в области 3600–2500 см⁻¹, которые свидетельствуют о валентных колебаниях связей N-H и O-H. В диапазоне 1650–1450 см⁻¹ проявляются деформационные колебания связи N-H в аминах. Полоса при ~1600 см⁻¹, наблюдаемая для исходного сорбента, смещается и проявляется при 1589 см⁻¹ для модифицированного образца хитозана. Широкая полоса при 1375 см⁻¹ в исходном хитозане смещается в коротковолновую область и проявляется при 1423 см⁻¹ для сорбента хитозан/ монтмориллонит.

В области 1300–1000 см⁻¹ полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями связи C-N в аминах, а также деформационными и валентными колебаниями связи C-O в спиртах, простых эфирах. На этом участке спектра наблюдается изменение конфигурации и смещение полосы обработанного сорбента в положение 1028 см⁻¹ по сравнению с конфигурацией соответствующей полосы при 1066 см⁻¹ для хитозана до модификации.

В ИК-спектре модифицированного сорбента полосы, отвечающие колебаниям связей основных групп хитозана, накладываются на полосы, характерные для минерального наполнителя (монтмориллонита). Согласно литературным данным [27], в спектре монтмориллонитовой глины основные полосы относятся к валентным колебаниям связей кремния с кислородом и водорода с кислородом. Так, полоса поглощения ~1435 см⁻¹, соответствует деформационным колебаниям групп OH-, полосы 1032 см⁻¹ и 1009 см⁻¹ приписываются валентным колебаниям мостиковых связей Si-O-Si(Al) в кристаллической решетке. Появление полос поглощения в области 1000–900 см⁻¹ может быть связано с валентными колебаниями немостиковых связей Si-O в различных силикатных и алюмосиликатных группировках, а также в простых орто- и диортосиликатных анионах в аморфной фазе; полоса 797 см⁻¹ относится к валентным симметричным колебаниям Si-O-Si, характерным для кремния в тетраэдре SiO₄, пик при 460 см⁻¹ является более специфичным для кремнезема.

Таким образом, наблюдаемые различия в спектрах исходного и модифицированного хитозана свидетельствуют о получении композита хитозан/монтмориллонит, сочетающего в себе характерные особенности полисахарида и минерального наполнителя.

Изменение поверхностного слоя сорбента в результате модификации. Для полученного композита была изучена морфология поверхности в сравнении с таковой для исходного хитозана. Исследование структуры поверхностного слоя образцов методами электронной микроскопии показало, что под воздействием модификации изменяется микрорельеф поверхности сорбентов. SEM-изображения поверхности гранулы исходного хитозана и гранулы композита хитозан/монтмориллонит приведены на рис. 5.

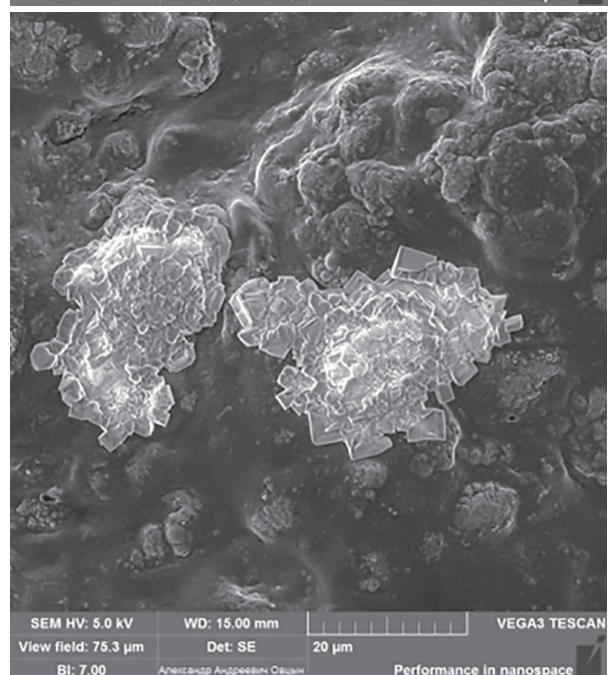
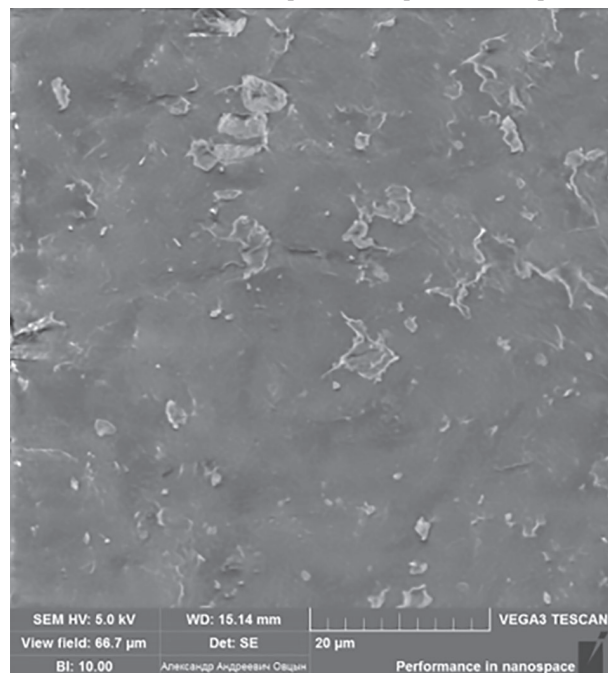


Рис. 5. SEM-изображения поверхности сорбентов: а) гранулы исходного хитозана; б) гранулы композита хитозан/ монтмориллонит.

Методом электронной микроскопии установлено, что поверхность немодифицированного хитозана (рис. 5а) однородная, почти ровная, с малым количеством складок. Благодаря обработке модифицирующим агентом образец сорбента хитозан/монтмориллонит приобретает рельефную поверхность с заметными включениями (рис. 5 б). Наблюдаемые в результате модификации хитозана монтмориллонитом существенные изменения поверхности, вероятно, приводят к повышению сорбционных свойств композита по сравнению с исходным хитозаном.

Выводы

Разработан способ получения гранулированного композиционного сорбента на основе сшитого хитозана и модифицирующего агента – монтмориллонита и исследованы его сорбционные свойства по отношению к ионам меди.

В ходе кинетического эксперимента определено время достижения равновесия в гетерофазной системе «сорбент – водный раствор CuSO_4 », которое составляет 360 мин. Обнаружено, что степень извлечения ионов меди гранулами композита хитозан/монтмориллонит почти на 20% выше, чем для гранул исходного хитозана.

Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра. Установлено, что предельная сорбционная емкость композита хитозан/монтмориллонит (1,69 моль/кг) возрастает примерно в два раза по сравнению с A_{∞} исходного хитозана (0,85 моль/кг).

Изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов Cu(II) гранулами исходного хитозана и гранулами композита хитозан/монтмориллонит в области pH 1–7. Обнаружено, что сорбция ионов меди увеличивается с ростом pH системы для исходного хитозана и композита, при этом оптимальным является диапазон значений pH 5,0–6,5. Сильная зависимость степени извлечения ионов меди от кислотности водной фазы обусловлена процессом конкурентной сорбции катионов металла (Cu^{2+}) и протона (H^+) за основные сорбционные центры сорбента $\text{CS}[-\text{NH}_2]$.

Присутствие сорбционно-активных групп ($-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$) в структуре исходного хитозана и композита хитозан/монтмориллонит подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Микроскопические исследования по методу SEM показывают наличие изменений поверхностной структуры гранул композита по сравнению с гранулами хитозана, что приводит к росту сорбционной емкости модифицированного хитозана по сравнению с исходным образцом.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Литература

1. Sáez P., Dinu I.A., Rodríguez A., Gómez J.M., Lazar M.M., Roscini D., Dinu M.V. Composite cryo-beads of chitosan reinforced with natural zeolites with remarkable elasticity and switching on/off selectivity for heavy metal ions. // *International Journal of Biological Macromolecules* 164 (2020), P. 2432–2449. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.009>.
2. Xu K., Li L., Huang Z., Tian Z., Li H. Efficient adsorption of heavy metals from wastewater on nanocomposite beads prepared by chitosan and paper sludge. // *Science of the Total Environment* 846 (2022) 157399. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157399>.
3. Bhatt P., Joshi S., Bayram G.M.U., Khatri P., Simsek H. Developments and application of chitosan-based adsorbents for wastewater treatments. // *Environmental Research* 226 (2023) 115530. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115530>.
4. Li, A.; Lin, R.; Lin, C.; He, B.; Zheng, T.; Lu, L.; Cao, Y. An environment-friendly and multi-functional adsorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion. // *Carbohydrate Polymers*. 2016. 148, P.272–280. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.070.
5. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Исляйкин М.К. Кислотно-основные взаимодействия и комплексообразование при извлечении катионов меди (II) из водных растворов целлюлозным сорбентом с участием поливинилпирролидона. // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. №12. – С. 1974 – 1984.
6. Хитозан / под. ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
7. Sheth Y., Dharaskar S., Khalid M., Sonawane S. An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent. // *A review. Sustainable Energy Technologies and Assessments* 43 (2021) 100951. [doi. org/10.1016/j.seta.2020.100951](https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100951)
8. Sahdev A.K., Raorane C.J., Shastri D., Raj V., Singh A., Kim S.C. Update on modified chitosan frameworks and their applications for food, wastewater, toxic heavy metals, dyes treatment and cancer drug delivery. // *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022) 108656. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108656>.

9. Bai R., Zhang Y., Zhao Z., Liao Q., Chen P., Zhao P., Guo W., Yang F., Li L. Rapid and highly selective removal of lead in simulated wastewater of rare-earth industry using diglycolamic-acid functionalized magnetic chitosan adsorbents // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 59. 2018. – P. 416–424.
10. Nagireddi S., Katiyar V., Uppaluri R. Pd(II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. // *International Journal of Biological Macromolecules*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.088>.
11. Vieira R.M., Vilela P.B., Becegato V.A., Paulino A.T. Chitosan-based hydrogel and chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel for the adsorption and removal of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions accommodated in aqueous solutions. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. V.6. №2. – P. 2713–2723. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.018>.
12. Li Z., Shao L., Ruan Z., Hu W., Lu L., & Chen Y. Converting untreated waste office paper and chitosan into aerogel adsorbent for the removal of heavy metal ions. // *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.003>.
13. Abdul Khalil H.P.S., Saurabh C.K., Adnan A.S., Nurul Fazita M.R., Syakir M.I., Davoudpour Y., Rafatullah M., Abdullah C.K., Haafiz M.K.M., Dungani R. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. // *Carbohydrate Polymers* 150 (2016). – P. 216–226.
14. Salih S.S., Ghosh T.K., Adsorption of Zn(II) ions by chitosan coated diatomaceous earth. // *International Journal of Biological Macromolecules*. / <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.053>.
15. Rahman M., Yeasmin S., Uddin J., Hasan M., Shaikh A.A., Rahman M.S., Maniruzzaman M. Simultaneous abatement of Ni²⁺ and Cu²⁺ effectually from industrial wastewater by a low cost natural clay-chitosan nanocomposite filter: Synthesis, characterization and fixed bed column adsorption study. // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 20 (2023) 100797. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100797>.
16. Ebisike K., Okoronkwo A.E., Alaneme K.K., Akinribide O.J. Thermodynamic study of the adsorption of Cd²⁺ and Ni²⁺ onto chitosan – Silica hybrid aerogel from aqueous solution. // *Results in Chemistry* 5 (2023) 100730. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100730>.
17. Фуфаева В.А. Никифорова Т.Е., Разговоров П.Б., Игнатьев А.А. Кинетические характеристики извлечения катионов меди(II) из водных сред гидрогелевым сорбентом хитозан – диоксид кремния // *Экология и промышленность России*. 2022. Т. 26. №12. – С.22 – 27. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-12-22-27.
18. Begum Sh., Yuhana N.Y., Saleh N.Md, Kamarudin N.H.N., Sulong A.B. Review of chitosan composite as a heavy metal adsorbent: Material preparation and properties. // *Carbohydrate Polymers* 259 (2021) 117613. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117613>.
19. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Исследование стадий термической обработки и гидротермальной кристаллизации при получении гранулированного цеолита NaA из механоактивированного метакеолина // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. №3. – С. 360–366.
20. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой NaA из каолина. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2011. Т. 54. № 12. С. 77–80.
21. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Il'in A.P. Extrusion molding of sorbents based on synthesized zeolite. // *Glass and Ceramics*. 2005. Т. 62. №9–10. – С. 282–286.
22. Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y.N. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. V. 129. №3. – P. 1415–1427.
23. Mende M., Schwarz D., Steinbach C., Boldt R., Schwarz S. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan – Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.033>.
24. Olivera S., Muralidhara H.B., Venkatesh K., Guna, V.K., Gopalakrishna, K., & Kumar K., Y. Potential Applications of Cellulose and Chitosan Nanoparticles/composites in Wastewater Treatment: A Review. *Carbohydrate Polymers*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.017>.
25. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications Muxika A., Etxabide A., Uranga J., Guerrero P., de la Caba K. // *International Journal of Biological Macromolecules* 105 (2017). – P. 1358–1368.
26. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
27. Четверикова А.Г., Каньгина О.Н., Алпысбаева Г.Ж., Юдин А.А., Сокабаева С.С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействии. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2019, 21(3). – С. 446–454. DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1155.