

**УДК 66.081**

**DOI 10.29039/2413-1725-2023-9-2-268-275**

## **ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСА ХИТОЗАН- ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ НА ПРИМЕРЕ СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА**

*Ткаченко Э. В., Русяев С. В.*

*ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия  
E-mail: tkelly@rambler.ru*

Работа посвящена разработке нового сорбента на основе природного гетерополисахарида – хитозана, модифицированного додецилсульфатом натрия. Методом вольтамперометрии доказана сорбционная способность нового сорбента по отношению к ионам свинца. Максимальная сорбционная способность сорбента к ионам свинца выявлена в течение 6 часов экспозиции. Продемонстрирована возможность использования ПАВ-полиэлектролитных комплексов (ПАВ-ПЭК) как универсального сорбента, устойчивого в различных средах.

**Ключевые слова:** хитозан, додецилсульфат натрия, сорбция, тяжелые металлы.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Хитозан как сорбент является эффективным средством для сорбции ионов металлов, токсичных веществ, радионуклидов, предельных углеводов и жиров. Он имеет высокие сорбционные характеристики, низкую зольность и относительную дешевизну [1, 2]. Однако, растворимость хитозана в нейтральных и кислых средах ограничивает его применение как универсального сорбента. Известно, что ПАВ и полимеры с различными зарядами имеют тенденцию ассоциировать в растворах с образованием ПАВ-полиэлектролитных комплексов (ПАВ-ПЭК), нерастворимых в воде [3]. Изучение сорбционной способности хитозана, входящего в состав ПАВ-ПЭК, позволит определить его возможности для использования в качестве эффективных сорбентов в кислых средах, в которых иные сорбенты оказываются непригодными к использованию.

Хитозан – гетерополисахарид, являющийся продуктом деацетилирования хитина. Хитозаном принято называть хитин со степенью деацетилирования более 50 % (рис. 1). В ходе этого процесса уменьшается количество N-ацетилглюкозаминных фрагментов и увеличивается число N-глюкозаминных фрагментов, достигая 95 %. Различные механизмы образования комплексов (адсорбция, хелатирование, ионный обмен) зависят от условий среды, природы растворителя и вида комплексообразователя. На сорбционную активность хитозана влияет степень его деацетилирования, приводящая к образованию сорбционно-активных аминогрупп. На данный параметр в меньшей степени влияют размер частиц, модификация хитозана и способ его обработки.

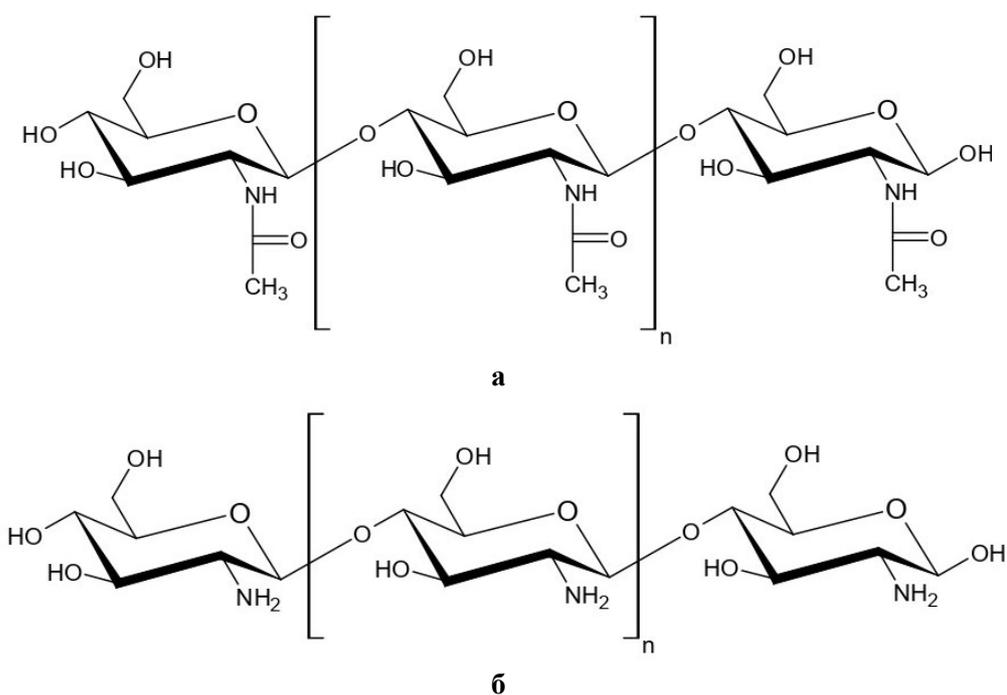


Рис. 1. Молекулярная структура: а – хитина; б – хитозана.

Модифицирование хитозана додецилсульфатом натрия позволяет ему быть нерастворимым в кислых средах вследствие гидрофобности полученного комплекса. Прочность ПАВ-ПЭК обусловлена электростатическими взаимодействиями между ионизированным в воде хитозаном (катионным полиэлектролитом) и отрицательно заряженным анионом ПАВ [4]. Сорбционная способность такого комплекса ПАВ-ПЭК обусловлена его пористой структурой и наличием ОН-групп.

Сорбция тяжёлых металлов – одна из основных технологических операций, проводимых при очистке вод в промышленности и контроле показателей качества природной воды. Применение твёрдого сорбента, стойкого в нейтральных и кислых средах и способного к регенерации, может найти множество различных применений: доочистка воды, удаление токсичных веществ и радионуклидов, сопутствующих движению тяжёлых металлов.

В работе [5] показано, что хитозан имеет высокие сродства к ионам  $Pb^{2+}$ . В работах [5, 6] показаны эффективные поглощающие способности ПЭК хитозана. В данной работе изучено влияние комплексообразования ПАВ с хитозаном на сорбционную способность по отношению к ионам свинца.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Комплекс хитозан-додецилсульфат получали из раствора хитозана (200 кДа, СДА 83 %, ООО «Биопрогресс»). Раствор хитозана получали растворением 4 г в 1000 мл 3 % водного раствора уксусной кислоты.

Раствор додецилсульфата натрия готовили растворением 16 г в 500 мл дистиллированной воды. Для получения сорбента раствор додецилсульфата натрия медленно при перемешивании добавляли к раствору хитозана в объемном соотношении 2:1. Для удаления избытка ПАВ полученную смесь многократно промывали дистиллированной водой. Затем раствор с осадком центрифугировали и фильтровали, после чего оставшуюся воду, поглощенную хитозаном, удаляли при 60 °С в течение суток.

Полученный комплекс хитозан-додецилсульфат натрия представляет собой твердые зёрна различного размера, имеющие желтоватый цвет. Для использования в качестве сорбента вещество измельчали до гранул диаметром до 1 мм.

**Методика анализа.** Исходные модельные растворы получали разбавлением государственного стандартного образца нитрата свинца с  $C(\text{Pb}^{2+}) = 10$  мг/л до 30, 40, 50, 60, 70 мкг/л. В каждый модельный раствор объемом 100 мл вносили  $6 \cdot 10^{-2}$ ;  $8 \cdot 10^{-2}$ ;  $1 \cdot 10^{-1}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-1}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-1}$  г сорбента, после чего оставляли их на 0,5; 1; 6 и 24 часа при активном перемешивании, затем осадок отфильтровывали.

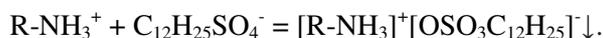
Для определения сорбционной способности сорбента использовали вольтамперометрию как один из наиболее чувствительных методов анализа. Вольтамперограммы были получены на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» на вращающемся дисковом углесталловом электроде. Диапазон развёртки потенциала: (-700) – (-250) мВ; модуляция – 30 мВ/с. Время очистки – 90 с; время накопления – 90 с. Концентрацию ионов свинца до и после адсорбции определяли по площади пиков на вольтамперограмме.

**Характеристика сорбента.** В данной работе использовался низкомолекулярный хитозан с высокой степенью деацетилирования. В процессе растворения хитозана в уксусной кислоте происходит протонирование свободных аминогрупп по уравнению:



Полученный раствор представляет собой желтоватую вязкую жидкость.

При добавлении додецилсульфата натрия, содержащего объёмный анион ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ), происходит обмен между протонированным хитозаном и солью с образованием ПАВ-ПЭК (рис. 2) по уравнению:



Более устойчивый комплекс агрегирует в комки различного размера. После удаления из него воды они превращаются в разнородные шарики неправильной формы.

Вследствие общей электронейтральности и повышенной устойчивости комплекса сорбент устойчив во всём диапазоне рН.

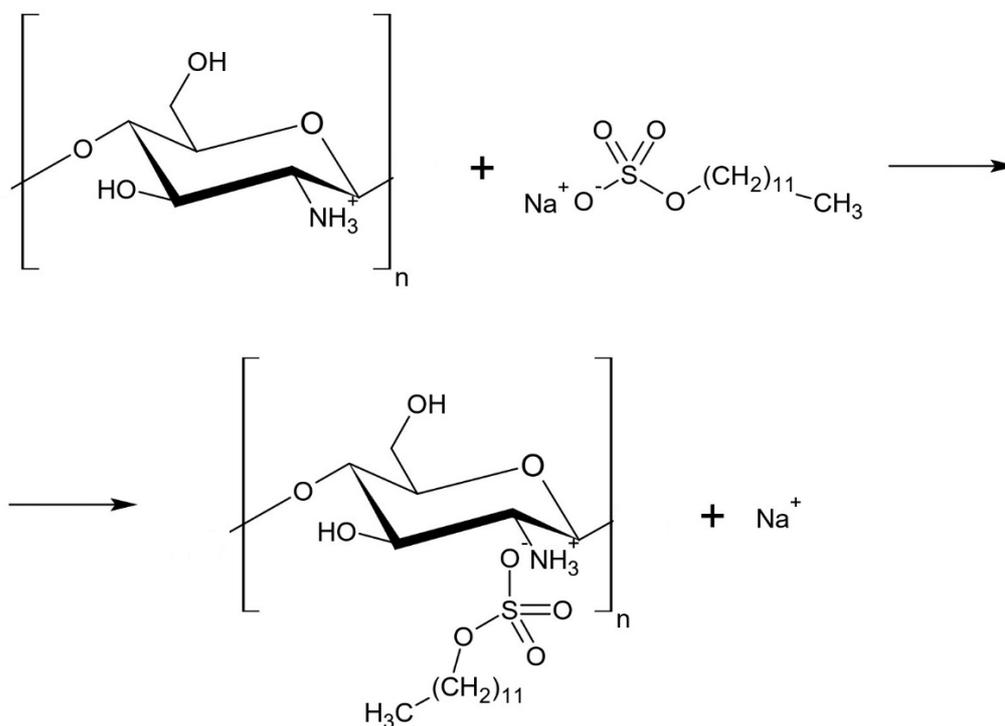


Рис. 2. Комплексообразование в системе протонированный хитозан-додецилсульфат натрия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализируемый сигнал – высота пика анодного тока, и, как следствие, площадь пика, пропорциональны концентрации анализируемого раствора. Анализируя кривые (рис. 3), пики которых наблюдаются при потенциале от  $-430$  мВ до  $-445$  мВ, можно сделать вывод о снижении концентрации свинца в растворе за весь временной интервал исследования, кроме пика, полученного контактированием сорбента с раствором свинца в течение 24 часов, площадь которого больше аналогичного пика, полученного за 6 часов.

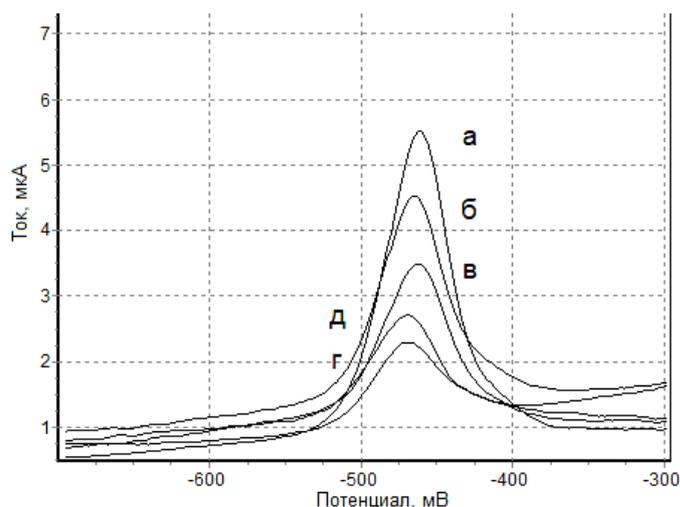


Рис. 3. Вольтамперограммы: а – раствора нитрата свинца ( $C_{Pb^{2+}}=40$  мкг/л) без адсорбента; б, в, г, д – раствора нитрата свинца ( $C_{Pb^{2+}}=40$  мкг/л) от времени экспозиции 0,5 ч; 1 ч; 6 ч; 24 ч соответственно.

В таблице 1 приведены значения степени извлечения ионов свинца при экспозиции с разработанным сорбентом.

Таблица 1

## Степень извлечения ионов свинца из модельных растворов

Концентрация ( $C_{Pb^{2+}}$ ), мг/л	Степень извлечения свинца из раствора, %				
	$3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Время сорбции, ч					
0,5	37	34	14	12	6
1	64	60	48	48	38
6	80	80	75	72	72
24	73	73	74	71	71

Степень извлечения (R) определяли с помощью уравнения 1:

$$R = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{исх}$  – содержание ионов свинца в исходном растворе, мг/л;  
 $C_{кон}$  – содержание ионов свинца в растворе после сорбции, мг/л.

В случае свинца, предположительно, имеет место, как физическая адсорбция, так и хемосорбция, в которой, возможно, участвуют атомы кислорода как молекулы хитозана, так и сульфогруппы. После адсорбции в модельных растворах остается 20–30 % ионов свинца от первоначальной концентрации (рис. 4).

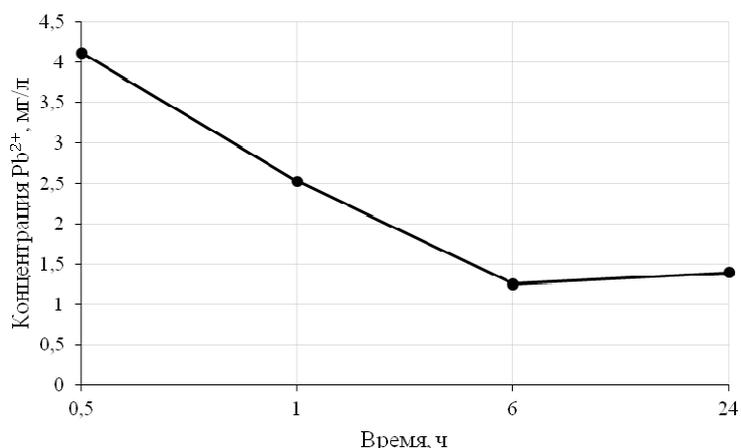


Рис. 4. Динамика извлечения ионов свинца из раствора при использовании комплекса хитозан-додецилсульфат натрия.

За 30 минут происходит незначительная сорбция ионов свинца и составляет 21 %. За периоды с 30 минут до 1 ч и с 1 ч по 6 ч сорбент поглотил примерно одинаковое количество ионов свинца, и составило 52 % и 76 % соответственно. Максимальная сорбционная способность наблюдалась при 6 ч; далее, при нахождении раствора в течение 24 ч, наблюдается процесс десорбции, и сорбент поглощает 72 % (рис. 5).

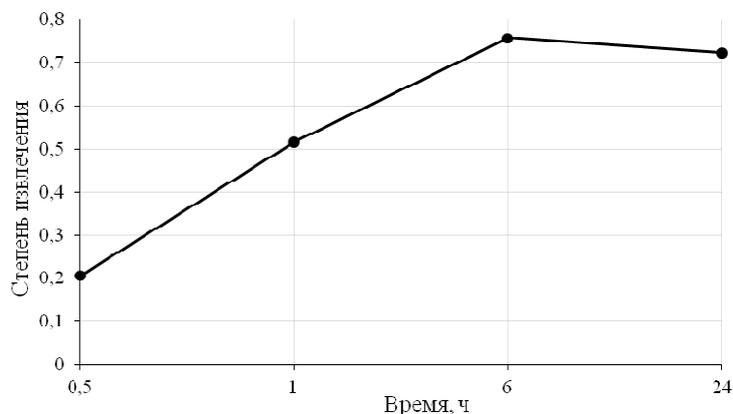


Рис. 5. Степень извлечения ионов свинца из исследуемых растворов.

Таким образом, ПАВ-ПЭК целесообразно использовать при контакте с загрязнённой средой в течение 6 часов и более, поскольку в первые 30 минут и 1 часа контакта фаз из раствора поглощается только около 20 % и половины ионов свинца соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В ходе исследования было выявлено наличие у комплекса хитозан-додецилсульфат натрия сорбционных свойств по отношению к ионам свинца.
2. Продемонстрирована возможность использования ПАВ-ПЭК как универсального сорбента, устойчивого в различных средах.
3. Достаточно высокая степень сорбции свинца за небольшой период времени и возможность регенерации путём ионного обмена позволяет использовать его как средство доочистки сточных вод.

*Работа выполнена на оборудовании Севастопольского государственного университета.*

### Список литературы

1. Скрябина К. Г. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / К. Г. Скрябина, Г. А. Вихорева, В. П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
2. Хитозан для фармации и медицины / Д. А. Сливкин, В. Л. Лапенко, О. А. Сафонова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2011. – № 2. – С. 214–232.
3. Ринодо М. ПАВ-полиэлектrolитные комплексы на основе производных хитина / М. Ринодо, Н. Р. Кильдеева, В. Г. Бабак // Российский химический журнал. – 2008. – Т.52, № 1. – С. 84–91.
4. Комплексообразование в системе додецилсульфат натрия хитозан / Г. А. Вихорева, В. Г. Бабак, Е. Ф. Галич [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1997. – Т. 39, № 6. – С. 947–952.
5. Буткевич Т. В. Сорбция тяжёлых металлов хитозан-глюкановым комплексом из *Aspergillus niger* / Т. В. Буткевич, Н. В. Сушинская, В. П. Курченко // Молекулярно-генетические и биотехнологические основы получения и применения синтетических и природных биологически активных веществ (Нарочанские чтения – 11): материалы Международной научно-практической конференции, 20–23 сентября 2017. – Минск, 2017. – С. 17–22.
6. Сорбция ионов металлов материалами на основе хитозана / М. В. Погорелов, Е. В. Гусак, И. М. Бабич [и др.] // Журнал клинических и экспериментальных медицинских исследований. – 2014. – Т. 2, № 1. – С. 88–99.

### STUDY OF THE SORPTION CAPACITY OF THE CHITOSAN-DODECYL SULFATE COMPLEX ON THE EXAMPLE OF LEAD ION SORPTION

*Tkachenko E. V., Rusyaev S. V.*

*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia  
E-mail: tkelly@rambler.ru*

This work is dedicated to the study of the sorption capacity of the chitosan-dodecyl sulfate complex on model solutions of lead ions. Researches on the removal of heavy metals from solutions are of great interest due to environmental pollution and the threat to the health of humans and animals. Sorption of heavy metals is one of the main technological operations carried out in water purification, industry, and for monitoring the

quality of natural water. Chitosan has found wide application as a sorbent for fats and heavy metals. The main advantages of chitosan are its non-toxicity, ease of production, and constantly decreasing price of raw materials. A significant disadvantage of chitosan is its solubility in acidic solutions.

The chitosan complex modified with sodium dodecyl sulfate was chosen as non-soluble complex. Complex formation primarily occurs due to electrostatic attraction between the positively charged chitosan molecule and the negatively charged dodecyl sulfate anion. The sorbent is solid yellow granules of different sizes with a non-uniform porous structure. A method for obtaining this complex is presented in the study. The educated compound is a surfactant-polyelectrolyte complex that has a large number of sorption-active groups. The stability of the obtained solid sorbent in acidic medium was demonstrated. To determine the sorption capacity of the obtained complex, the method of anodic stripping voltammetry (ASV) was used, and the experiment was conducted on model solutions of lead ions.

During the analysis, the dependence of the sorption capacity of the complex on the contact time of the sorbing phase with the solution was obtained. Maximum sorption activity of lead ions was detected during 6 hours of exposure. For the period of 6–24 hours, desorption of lead ions from the sorbent back into the solution is observed. During the research, the sorption properties of the chitosan-dodecyl sulfate complex were found to be present with respect to lead ions, similar to chitosan. The possibility of using surfactant-polyelectrolyte complex as a sorbent, stable in various media, was demonstrated. This sorbent has the potential to be a good means of purifying wastewater or used for compaction.

**Keywords:** chitosan, sodium dodecyl sulfate, sorption, heavy metals, anodic stripping voltammetry.

#### References

1. Scriabina K. G., Vikhoreva G. A., Varlamova V. P., *Chitin and chitosan: Preparation, properties and application*, 368 p. (Nauka, Moscow, 2002). (in Russ.).
2. Slivkin D. A., Lapenko V. L., Safonova O. A., Suslina S. N., Belenova A. S., Chitosan for pharmacy and medicine, *Bulletin of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2, 214 (2011). (in Russ.).
3. Renodo M., Kildeeva N. R., Babak V. G., Surfactants-polyelectrolyte complexes based on chitin derivatives, *Russian Chemical Journal*, 52 (1), 84 (2008). (in Russ.).
4. Vikhoreva G. A., Babak V. G., Galich E. F., Galbreich L. S., Complex formation in the sodium dodecyl sulfate chitosan system, *High molecular weight compounds*, 39 (6), 947 (1997). (in Russ.).
5. Butkevich T. V., Sushinskaya N. V., Kurchenko V. P., Sorption of heavy metals by chitosan-glucan complex from *Aspergillus niger*, *Molecular genetic and biotechnological bases for the production and application of synthetic and natural biologically active substances (Narochan readings - 11)*, (ADS print, Minsk, 2017), p. 330. (in Russ.).
6. Pogorelov M. V., Gusak E. V., Babich I. M., Kalinkevich O. V., Kalinkevich A. N., Samokhvalov I. I., Danilchenko S. N., Sklyar A. M., Sorption of metal ions by chitosan-based materials, *Journal of Clinical and Experimental Medical Research*, 2 (1), 88 (2014). (in Russ.).