

## СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІТОЗАНУ

Стрижак Д.О.

Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

Стрімкий розвиток виробництва призводить до проблеми накопичення відходів та забруднення повітря, ґрунтів та вод. Переробка відходів із широким спектром хімічних елементів з метою їх виділення, концентрування та утилізації є досить складним технологічним завданням. Більшість важких металів проявляють токсичні властивості навіть у дуже малих концентраціях. Виділення таких кількостей традиційними методами неефективне та має велику вартість. Найбільш перспективними є сорбційні методи та селективні сорбенти. Процеси сорбції на полімерних сорбентах природного й синтетичного походження знайшли широке використання у науці та техніці.

В останні десятиліття в усьому світі спостерігається неухильне зростання масштабів використання хітину, хітозану і їх похідних у різних галузях промисловості.

Унікальні сорбційні властивості хітозану та його безпечність для людини й навколишнього середовища робить досить перспективною розробку на його основі сорбентів, призначених для вирішення екологічних і біомедицинських проблем. Хітозанові сорбенти можуть застосовуватися для очищення водних розчинів лікарських речовин, питної води й напоїв, технологічних розчинів і ґрунтів, для виведення із природного кругообігу техногенних відходів, пов'язаних із діяльністю підприємств важкої промисловості, зокрема металургійних. До таких відходів належать важкі метали (найбільш розповсюдженими з них є компоненти багатотоннажних виробництв – залізо, мідь та хром) а також радіонукліди, органічні домішки та пестициди. Варто зазначити, що хітозанові сорбенти перевершують за рядом показників такі відомі сорбенти, як КУ-2-8, КБ-4, Dowex А-1, Zegolit 225, а низька зольність і біодеградабельність дозволяють мінімізувати кількість відходів при їх утилізації.

Сорбційні властивості хітозану, тобто його здатність до поглинання йонів металів із водних розчинів їх солей обумовлена наявністю у мономерному фрагменті полімера аміногрупи, яка містить неподілену електронну пару [8].

Транс-розташування в елементарній ланці макромолекули хітину замісників (ацетамідної і гідроксильної груп) у С (2) і С (3) обумовлює значну гідролітичну стійкість ацетамідних груп. У той же час в процесі деацетелювання хітину помітно зменшується загальна впорядкованість структури (ступінь кристалічності знижується до 40-50%). Зниження ступеня кристалічності може бути обумовлене як аморфізацією структури внаслідок внутрішньокристалітного набухання при деацетелюванні, так і порушенням регулярності будови полімерного ланцюга в разі неповного відщеплення N-ацетильних груп [1, 2, 3].

На відміну від хітину хітозан розчиняється навіть в розбавлених органічних кислотах, наприклад у водному розчині етанової кислоти. Наявність у кожній елементарній ланці макромолекули вільної аміногрупи надає хітозану властивостей поліелектролітів.

Хітозан є слабкою основою, в воді його йонізація протікає за такою схемою:



Структура хітозану обумовлює здатність до специфічних взаємодій.

Йонні взаємодії. Хітозан – слабкий поліелектроліт.

Комплексоутворення. Здатність хітозану до сорбції металів у твердій фазі обумовлюється доступністю поверхні сорбенту іонам металів, це визначається розмірами частинок і пористістю полімеру; молекулярною рухливістю полімерних ланцюгів (у хітозані поглинання металу обмежується кристалічністю та гідратацією аморфних ланок полімеру); впливом хімічної модифікації на процес взаємодії з металами (схожі модифікації дозволяють знижувати кристалічність, що призводить до підвищення кінетики і ємності сорбції).

Водневі взаємодії. Хітозан може зв'язуватися з білками за допомогою водневих зв'язків і Ван-дер-Вальсових сил. При додаванні хітозану в колоїдний розчин колагену при нестачі першого утворюється поліелектролітний комплекс унаслідок інкапсулювання хітозану в

мікрогель колагену. За умови надлишку хітозану додавання його до колагену призводить до утворення комплексу за рахунок водневих зв'язків [2, 3, 4].

Хітозан сорбує практично всі йони металів за винятком лужних та лужноземельних, що пов'язано з відсутністю в останніх незаповнених d- і f-електронних орбіталей.

Хітозан містить декілька функціональних груп – гідроксогрупи, карбонільні, аміно-, ацетиламідні групи та оксигенові містки, тому механізм сорбції важких металів цими полімерами має складний характер. В залежності від умов він може включати комплексоутворення, йонний обмін та поверхневу адсорбцію, але більшість дослідників стверджують, що більшу частку становить хелатне комплексоутворення [5-14]. Завдяки цьому хітинові сорбенти впливають на широке коло елементів.

Сорбційна здатність хітозану зумовлена наявністю в макромолекулі вільних аміногруп, за допомогою яких утворюються комплекси хітозан-метал.

Центральна роль у процесі сорбції належить атому Нітрогену первинної аміногрупи, який має вільну електронну пару, що здатна до координації з металами. Зв'язок іонів металу з Нітрогеном посилюється взаємодією з гідроксильними та іншими функціональними групами з утворенням хелатів.

Хітозан має високу гідрофільність і гнучку структуру полімерного ланцюга, що дозволяє приймати необхідну конформацію при утворенні комплексів з йонами металів.

У процесі бере участь атом Оксигену гідроксогрупи, що вступає у взаємодію як вільний радикал. Сорбція вільних n-валентних іонів металів відбувається на протонованому хітозані. Процес сорбції відбувається в два етапи: протонування первинних аміногруп хітозану та заміщення протонів на іони металу, при цьому виділяється відповідна кількість протонів, формується стійкий п'ятичленний хелатний комплекс за рахунок вільних атомів Нітрогену первинних аміногруп та атомів Оксигену гідроксогруп, що вступають у взаємозв'язок з іонами металів.

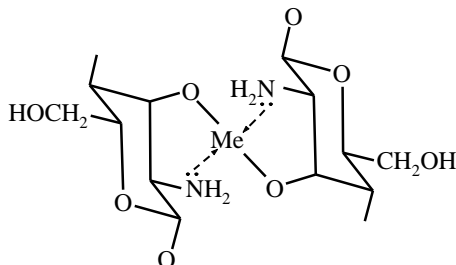


Рис. 2. Комплекс хітозан-метал.

Хітозан за рахунок великої кількості гідроксогруп володіє значною гідрофільністю і як наслідок високою селективністю і сорбційною ємністю. Сорбції також сприяє високий рівень активних первинних аміногруп і гнучка структура полімерних ланцюгів хітозану [6, 14]. Ступінь деацетилювання є важливим фактором при сорбції металів. Найбільш поширеною моделлю хелатного комплексу хітозану з металами є модель, до складу якої входять дві аміногрупи і гідроксильна група або Оксисен групи D-глікозіламінного залишку.

Висока сорбційна вибірковість хітозану та його похідних по відношенню до металів робить їх унікальними сорбентами, до того ж окремі хімічні модифікації мають специфічну селективність по відношенню до індивідуальних металів.

Тому хітозанові сорбенти можуть використовуватися в якості беззолних реагентів для виділення, розділення та попереднього концентрування, як цілих груп певних металів, так і деяких індивідуальних елементів при їх аналітичному визначенні в рідкому середовищі. Дослідженню сорбційних властивостей хітозану відносно іонів металів присвячено значну кількість робіт [5-14], однак деякі питання залишаються дослідженим недостатньо повно. Так, наприклад, неясно, у яких умовах може бути досягнута гранично можлива сорбція, рівна, згідно

з розрахунками, проведеними з урахуванням вмісту аміногруп і еквімолярної будови комплексу з іоном металу, що утворюється, приблизно 6 ммоль/г [14].

Вчені наголошують [14], що сорбційна ємність хітозану залежить, зокрема, від ступеня його дисперсності. Дослідники показують, що у ряді випадків гранульована форма має переваги перед порошкоподібним хітозаном, оскільки гранули характеризуються більшою насипною вагою, вони можуть бути отримані із заданим і вузьким розподілом часток за розміру, а при досить високій дисперсності – значно більшою величиною питомої поверхні, що в комбінації з більшою аморфністю гранул позитивно позначається на сорбційній здатності хітозану. Крім того, формування гранул легко поєднати з одержанням композитів хітозану з іншими сорбентами (вугіллям, каоліном) і іншими речовинами, у тому числі лікарськими.

Результати дослідження адсорбційних властивостей різних зразків хітозану відносно іонів  $\text{Cu}^{2+}$  показують, що найбільша адсорбційна здатність хітозану, рівна 6,0 ммоль/г сухого сорбенту досягається при внесенні його в реакційне середовище у вигляді розчину, однак, і у гранул гранична сорбція наближається до цієї величини (5,6 ммоль/г) й значно перевищує значення сорбції на вихідному порошкоподібному хітозані (3,4 ммоль/г).

Великий практичний інтерес представляє розробка технології регенерації незшитих гранул і визначення можливості їх повторного використання. У даній роботі регенерацію незшитих гранул проводили обробкою їх 0,1 н розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , яка не розчиняє хітозан, з подальшим промиванням водою. Повне знебарвлення спостерігалось при обробці гранул протягом 5-7 хв.

Дані характеристики гранул дозволяють розглядати їх як перспективний сорбент для медичного застосування, а також для очищення стічних вод.

Згідно з дослідженнями, вчених [13], при сорбції іонів металів хітозаном переважно формуються металокомплекси із молекулярним співвідношенням 1:1. В рамках дослідження до розчину хітозану додавали розчини солей металів, після чого утворений комплекс осаджували і промивали до відсутності реакції на йони металів у промивних водах. При цьому, у випадку надлишку іонів металу спостерігається підвищена витрата осаджувача, що свідчить про наявність значної кількості незв'язаних солей металів. А при збільшенні співвідношення хітозан метал витрати осаджувача зменшуються, що свідчить про більш повне поглинання іонів металів, при цьому вихід комплексів стає кількісним (близько 90%).

Karthikeyan G. [15] зі співробітниками, досліджуючи сорбцію іонів Цинку на хітозані, також наголошують, що повнота сорбції іонів металу залежить від ступеня дисперсності хітозану, рН середовища, а також вказують, що наявність інших катіонів ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) інгібує сорбцію іонів Цинку з розчину.

Існує два основних джерела одержання хітину – панцири морських ракоподібних та гриби. Порівняльні дослідження сорбційної здатності хітозану, отриманого з перших, по відношенню до металів вказують відсутність залежності від джерела добування (табл. 1).

Таблиця 1.

Сорбція іонів перехідних металів хітозаном, що одержаний з сировини морського походження [16]

Джерело	Сорбований метал на 1 г хітозану, мг				
	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
Краб	23,4	5,9	64,6	321	39,3
Креветка	23,4	7,1	82,1	341	66,4
Кальмар	23,4	7,4	82,1	366	60,4
Криль	29,3	4,7	76,3	411	60,4

Краще за все сорбується  $\text{Hg}^{2+}$ , гірше –  $\text{Co}^{2+}$ . Сорбційна рівновага досягається через 1 годину та мало залежить від рН середовища.

Хелатуєчі полімери, одержані з різних груп грибів (табл. 2), практично повністю поглинають йони  $\text{Cu}^{2+}$  а також значною мірою йони  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

Таблиця 2.

Сорбція йонів перехідних металів хітозаном, що одержаний з сировини грибного походження (200 мг порошкоподібного сорбенту в 50 мл 0,5 мМ розчину при 20°C) [17]

Джерело	Сорбований метал на 1 г хітозану, мг							
	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
<i>Mucor rouxii</i>	84	48	58	100	70	85	90	58
<i>Phycomyces blakesleeanus</i>	98	73	87	100	-	50	95	87
<i>Choanephora cucurbitarum</i>	74	42	44	100	60	70	70	50
<i>Streptomyces</i> )	100	95	100	100	100	0	99	100
<i>Aspergillus niger</i>	91	-	75	99	50	93	100	95

Ефективність сорбції залежить від елемента який сорбується.

Метали першої групи. Лужні метали хітозан не сорбує, або в дуже малих кількостях [6]. Елементи підгрупи Купруму відносяться до перехідних металів, у яких є d-електрони. Усі елементи гарно сорбуються. Лімітуючою фазою є процес дифузії йонів металів всередину сорбенту. Йони Аргентуму сорбується краще за Купрум 3,3 ммоль катіона/г сорбенту. Хітозан з йонами Аргентуму утворює міцну важкорозчинну сполуку. Ефективність сорбції збільшується в ряду  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ , тобто зі збільшенням йонного радіуса [6]. Метали другої групи. Лужноземельні метали хітозаном не сорбуються. Метали побічної підгрупи мають d-електрони, тому гарно сорбуються.

Дослідники відмічають здатність грибів накопичувати йони  $\text{Hg}^{2+}$  завдяки наявності хітину у їх клітинних стінках. Ефективність сорбції зростає у ряду Цинк-Кадмій-Меркурій.

Елементи третьої групи. Відомості про сорбцію алюмінію неоднозначні. Деякі дослідники вважають, що він не адсорбується хітозаном [6]. Але на пористих хітинових плівках сорбція відбувається. Сорбція металів підгрупи Скандію вивчена недостатньо. Лантаноїди сорбуються хітозаном, але помірно.

Йони металів четвертої групи сорбуються приблизно однаково, ефективність сорбції збільшується із збільшенням радіуса атома.

Елементи п'ятої групи. Відомо, що гриби можуть накопичувати миш'як з ґрунту. Відмічається, що очистка води від забруднення йонами цього елемента, найбільш ефективна при використанні саме хітозану грибного походження.

Літературних даних з сорбції елементів п'ятої групи недостатньо, але передбачають, що йони Ніобію та Танталу сорбуються краще Ванадію [6].

Метали шостої групи. Найбільш вивчена сорбція Хрому. Хітозан погано сорбує  $\text{Cr}^{3+}$ , якщо порівнювати процес його сорбції з двозарядними йонами  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  то у  $\text{Cr}^{3+}$  вона найгірша.

З усіх металів сьомої групи досліджена сорбція тільки  $\text{Mn}^{2+}$ . На хітозані він сорбується погано. Семивалентний манган сильний окисник, особливо по відношенню до ацетиламідних та амінних груп хітозану, тому дослідити сорбцію  $\text{MnO}_4^-$  хітозаном не вдається [6].

Метали восьмої групи. Сорбція хітозаном краще вивчена для тріади Ферум-Кобальт-Нікол. Елементи мають схожі хімічні властивості, але ефективність їх сорбції на хітозані в 0,1М розчину калій хлориду відрізняється. Гірше сорбується йон двохвалентного Феруму, краще – йон Ніколу [13]. Швидше за все рівновага настає у випадку Феруму, повільніше у випадку Кобальту. Максимальна сорбція  $\text{Fe}^{2+}$  одержана на хітозані в 0,1 М розчині амоній сульфату. Сорбцію йонів  $\text{Fe}^{3+}$  вивчена недостатньо.

Сорбція Рутенія, Родія, Паладію, Осмію, Іридію вивчена мало. Сорбційна ефективність хітозану стосовно Платини досить висока до 4,5ммоль/г [6].

Отже у тріаді  $Fe^{2+}$ –  $Co^{2+}$ –  $Ni^{2+}$  зі збільшенням кількості d-електронів збільшується сорбційна ефективність хітозану, не дивлячись на те, що атомний радіус зменшується.

Актиніди. Більшість з цих елементів одержані штучно та у нормальних умовах в природі не зустрічаються, але техногенні актиніди, потрапляючи у навколишнє середовище несуть велику небезпеку. Результати останніх робіт [18] доводять, що хітозан ефективно сорбує трансуранові елементи не тільки з розчинів, а й з високими значеннями рН, а також розчинів з концентрацією луку 4 моль/л, що важливо для дезактивації лужних відходів.

Висока сорбційна вибірковість хітозану по відношенню до важких металів робить його унікальним сорбентом для виділення їх з сольових розчинів.

Сорбенти на основі хітозану застосовуються для очищення питної та стічних вод від іонів важких металів. Хітозан при рН=7 сорбує 90% Меркурію, Феруму та Плюмбуму, 60% – Ніколу, Купрум та Цинку, менше – Кадмію, Молибдену, Мангану та Кобальту. Тобто хітозан є груповим сорбентом до йонів важких металів.

### Список використаної літератури

1. Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H. Equilibrium studies for acid dye absorption onto chitosan // *Langmuir*. 2003. v.19. P. 7888-7894.
2. S.Hirano, M.Hayashi, S.Okuno. In "Chitin and Chitosan. Environmental Friendly and Versatile Biomaterials", АIT, Bangkok, 1996, p.188.
3. Naggi, A.M., Torn G., Compagnoni T., Casu B. In *Chitin in Nature and Technology*, ed. R.A. Muzzarelli, C.Jeuniaux, G.W.Gooday. Plenum Press, N.Y., (1986) 371.
4. Koga D. In: *Advances in chitin science*, vol.3. Taipei. 1999.p. 16.
5. Muzzarelli R.A.A. *Natural chelating polymers*. – Oxford: Pergamon Press, 1973. P.55-83.
6. Muzzarelli R.A.A *Chitin* - Oxford: Pergamon Press, 1977. 305 p.
7. Muzzarelli R.A.A *New derivatives of chitin and chitosan: properties and applications* // *New Dev. Ind. Polysaccharides Proc. Conf.* 1984.- Abstr. – N.Y. Gordon & Breach. 1985. P. 207-231.
8. Park Joon Woo, Park Myung Ok, Park Kwanghee // *Bull. Korean Cheam.* 1818 Soc. 1984. V.5.N.3.P.108-112.
9. Kawano Kentaro , Yoshinaga Tetsutaro, Iwakiri Rumi, Kawakimi Ichiro// *Kyushu Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoky Kogaku*. 1986. N53.P.81-92.
10. Tseros M., Mattar S. A further insight into mechanism of biosorption of metals, by examining chitin EPK spectra // *Talanta*. 1986. V.33. N 3. P. 225- 232.
11. Onsoyen E., Skaugrud O. // *J. Chem. Technol. And Biotechnol.* 1990. V. 49. N 4. P. 395- 404.
12. Lopez de Alba P.L., Pacheco M.A., Andreu de Riquer G.A. // *Bol. Soc. Chil. Quim.* 1988. V .33 . N 1. P. 59-64.
13. Gomez-Guillen M., Gomez-Sanchez A., Martin-Zamora M.E. // *Carbohydr. Res.* 1994 V.258. P. 313-319.
14. K.Ogawa, K.Oka, T.Miyanishi, S.Hirano. in:"*Advances in Chitin, Chitosan and Related enzymes*". Proc.of the joint US Japan Seminar, University of Delaware, USA (1984).
15. Karthikeyan G. Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn (II) onto chitosan / G. Karthikeyan, K. Anbalagan, N. Muthulakshmi Andal // *J. Chem. Sci.*, Vol. 116, No. 2, March 2004, pp. 119-127.
16. Ramachandran N.K., Madhavan P. // *Proc. 2nd Int. Conf. "Chitin and Chitosan"*. Sapporo: 1982. P.187-190.
17. Muzzarelli R.A.A. Tanfani F. // *Ibid.* 1982.P.183-186.
18. Piron E., Domard A., Federici V.// "*Advances in Chitin Science*". V.II. Proc. Of the 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Chitin, Chitosan and EUCHIS-97", Lyon, Jacques Andre Publisher. 1997. P. 462-465.