

Магнитный композит на основе хитина для удаления загрязняющих веществ из водных сред*

Н. А. Самойлова,* М. А. Краюхина

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Российская Федерация, 11999 Москва, ул. Вавилова, 28
Факс: (499) 135 5037. E-mail: samoilova.nadezhda@gmail.com; samoilova@ineos.ac.ru

Предложен метод получения многоцелевого магнитного хитина, который сочетает в себе магнитные свойства магнетита и адсорбционные свойства полисахарида. Проанализирована возможность использования хитин-(ХТ) и хитозан (ХЗ)-содержащих магнитных композитов для адсорбции из водных сред неорганических ионов Co^{II} и Cr^{VI} , а также органических веществ (2- и 4-нитрофенолов (НФ)). Показано, что адсорбционная емкость магнитного хитина для ионов Co^{II} и Cr^{VI} достигала соответственно 41 и 15 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Максимальное значение адсорбционной емкости для 4-НФ (19 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ в расчете на ХТ-содержащий магнитный композит или 56 $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ в пересчете на хитиновый компонент) примерно в три раза выше, чем для 2-НФ. Полученный адсорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХТ}$ является экологически чистым и может быть использован многократно.

Ключевые слова: хитин, магнетит, адсорбент, ионы тяжелых металлов, нитрофенолы.

Серьезную экологическую проблему представляют сбросы сточных вод различных промышленных предприятий. Даже низкие концентрации тяжелых металлов и органических примесей в природных водоемах могут вызывать различные заболевания и расстройства здоровья у живых организмов. Для предотвращения негативного воздействия сточных вод на окружающую среду актуальной задачей является их очистка от загрязняющих веществ различной природы с помощью простого в использовании, недорогого и экологически чистого метода. Известно, что метод очистки с использованием синтетических и природных адсорбентов является наиболее эффективным среди всех известных способов, но он не получил широкого распространения из-за отсутствия достаточно дешевых и унифицированных адсорбентов^{1,2}. Одним из ведущих направлений в области создания новых сорбентов стала разработка сорбционных материалов на основе широко распространенного, коммерчески доступного и возобновляемого биополимера — хитина (ХТ), а также продукта его дезацетилирования — хитозана (ХЗ). Эти материалы привлекают внимание исследователей благодаря комплексу уникальных химических, физико-химических, биологических и экологических свойств, таких как биосовместимость, биодеструкция, способность к селективному связыванию тяжелых металлов и органических веществ, возможность модифицирования их различными функциональными группами. Кроме того, хитин и хитозан находят широкое применение в пищевой и текстильной промышленности, атомной энергетике,

сельском хозяйстве, фармацевтике и медицине³. Интерес к этим соединениям связан в первую очередь с возможностью использовать их в качестве универсальных адсорбентов^{4,5}. Наличие в структуре хитина хелатирующих полярных групп, таких как гидроксильные ($-\text{OH}$), ацетамидные группы ($-\text{CONH}-$), и мостиковых электроотрицательных атомов кислорода (O) облегчает координацию хитина с ионами тяжелых металлов и другими ксенобиотиками. Нативный хитин из природных источников перед его использованием в качестве адсорбента требует специальной обработки, тщательной очистки, а кроме того, хитиновые хлопья могут спекаться при хранении^{6–8}. В отличие от хитина хитозан имеет в своей структуре аминогруппу — высокоосновный ионообменный центр, который оказывает влияние на его физико-химические свойства. В частности, *N*-производные хитозана показали высокую степень извлечения перренат-ионов из водных растворов⁹. Известно получение ХЗ-углеродных материалов для извлечения арсенат-ионов¹⁰. Сорбент получали в условиях катодной или анодной обработки углеволокна в растворе хитозана с последующей модификацией молибденом.

Перспективным направлением в области синтеза ХТ- и ХЗ-содержащих сорбентов стала разработка сорбционных материалов, которые содержат частицы магнетита. Хитин-содержащий магнитный композит сочетает в себе магнитные свойства магнетитного ядра и адсорбционные свойства полисахаридной оболочки, что определяет ряд преимуществ такого сорбента. Магнитные композиты широко используются из-за доступности магнитных прекурсоров, чаще всего магнетита¹¹. Такие композиты могут легко отделяться от жидких сред магнитной сепарацией, что позволяет из-

* К 65-летию Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

бежать применения трудоемких методов, таких как фильтрация или центрифугирование^{12–15}. Известно, что магнетит может использоваться в качестве адсорбента^{16,17}, но в окислительных условиях он нестабилен и может превращаться в менее магнитные соединения — маггемит и гематит (Fe_2O_3). Кроме того, магнетит растворяется в присутствии органических кислот, например, оксиэтилендифосфоновых, дикарбоновых (шавелевой, малоновой), H_2S .

Ранее комплекс магнетит/хитин был получен гидротермальным методом, который включал использование высокого давления (выше 1 атм) и температуры (выше 100 °С)¹⁸. Другой способ получения магнитного хитин-содержащего композита заключался либо в совместном осаждении магнетита и хитина^{19,20}, либо в осаждении магнетита на поверхности и в порах хитиновых гранул²¹. Недавно нами был получен и охарактеризован хитин-содержащий магнитный адсорбент, который эффективно связывает специфические белки²². Этот адсорбент представлял собой композит, в котором неорганические частицы магнетита были плотно покрыты полисахаридной оболочкой. Сначала магнитные частицы покрывали растворенным в воде ХЗ, а затем эту оболочку превращали в хитиновую (не растворимую в воде), получая надежно инкапсулированные частицы магнетита. Такой эффект невозможно достичь при использовании описанных выше способов наслаивания магнетита на хитиновые гранулы, перемешивания компонентов системы или путем введения одного компонента в поры другого. Описанные способы получения магнитного хитина не исключали окисления Fe^{II} , одного из компонентов магнетита, вследствие контакта магнетита с внешней средой.

Среди тяжелых металлов хром является одним из наиболее опасных поллютантов при производстве текстильных красок, нержавеющей стали, консервантов для дерева и кожи и др. В качестве адсорбентов для удаления ионов Cr^{VI} из водных растворов использовали полианилин-функционализированный хитин и ХТ из *bargi fish*²³. Полипиррол-функционализированный адсорбент ионов Cr^{VI} был получен *in situ* методом полимеризации из ХТ и пиррольного мономера²⁴. Кобальт также может представлять опасность, особенно в виде изотопа ^{60}Co в расположении ядерных объектов. Ранее Co^{II} адсорбировали на оксидах металлов²⁵, органических носителях²⁶ и ионообменниках³.

Среди органических поллютантов наиболее опасны мононитрофенолы (НФ)²⁷, которые используются в нефтехимическом синтезе, химической и фармацевтической (например, синтез парацетамола, фенетидина, ацетофенетидина) промышленности²⁸. Ранее ХТ использовали в качестве адсорбента при определении мононитрофенолов в пробах воды из природных водоемов⁶.

В настоящей работе показана принципиальная возможность использования полученных хитин-содержащих магнитных композитов ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХТ}$) для извлечения ряда наиболее значимых поллютантов —

тяжелых металлов (Со и Сг) и органических веществ (нитрофенолов, НФ), а также изучены их физико-химические и адсорбционные свойства.

Экспериментальная часть

В работе применяли хитозан производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия) ($M_w = 9.0 \cdot 10^4$, степень ацетилирования 15%). Использованные соли металлов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , а также Ac_2O , NaOH , AcOH , этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), MeOH — продукты компании «Реахим» (Россия); Эозин В (ЭЗ), Трилон В, натриевая соль тимолового синего, 2- и 4-нитрофенолы — продукты «Sigma-Aldrich». Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» и использовались без дополнительной очистки.

Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра «Fisher Scientific 300 403.1» (США). Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре «U-5100» («Hitachi», Япония) с использованием кювет с длиной оптического пути 0.5 см. Изображения для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены с помощью микроскопа «LEO 912 AB» («Omega», «Karl Zeiss»; Германия), работающего при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для ПЭМ-исследований одну каплю дисперсии частиц в воде помещали на покрытую формваром медную сетку и затем сушили. Для получения данных о распределении частиц по размерам (диаметрам) анализировали изображения с использованием не менее 100 объектов. Оптическую микроскопию проводили с помощью микроскопа «Levenhuk D870T» (США). Для характеристики магнитного насыщения композитов использовали магнитометр (BHV-55). Содержание магнетита и полисахаридов (ХЗ или ХТ) в образцах и строение материалов охарактеризовали с помощью метода элементного анализа и ИК-фурье-спектроскопии. Элементный анализ осуществляли в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. ИК-спектры магнитных микрочастиц регистрировали с использованием ИК-спектрометра с фурье-преобразованием «Nicolet Magna IR-720» (США).

Синтез адсорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХТ}$. Получение магнитного хитина включало три этапа: синтез магнетита, адсорбцию ХЗ на частицах магнетита и селективное *N*-ацетилирование хитозана для получения магнитного композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХТ}$. Синтез магнетита и адсорбцию хитозана на частицах магнетита проводили согласно разработанным ранее методикам¹². На всех этапах использовали деионизованную (ДИ) воду.

В 25 мл ДИ-воды растворяли 1.4 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 0.7 г $\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, добавляли 10 мл 25%-ного водного раствора NH_3 в 40 мл воды и подвергали реакционную смесь ультразвуковой обработке в ультразвуковом аппарате «И 100-6/1» («ИНЛАБ», Россия, Санкт-Петербург) (мощность 700 Вт, частота 22 кГц) в течение 2 мин. При помощи постоянного магнита с напряженностью магнитного поля 2000 Гс собирали черный осадок магнетита, который промывали ДИ-водой несколько раз до нейтральных значений pH промывных вод. К полученному магнетиту (1.00 г дисперсии в воде) прибавили 100 мл ДИ-воды и снова подвергли реакционную смесь двухминутной ультразвуковой обработке. Затем добавили 10 мл 2%-ного раствора ХЗ в 1%-ном AcOH и вновь провели ультразвуковую обработку в течение 2 мин. Полученный композит собрали с использованием постоянного магнита и промыли ДИ-водой. Выход магнитных композитных микрочастиц ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХЗ}$) составил 1.80 г.

Расчет содержания хитозана в оболочке композита осуществляли по данным элементного анализа в соответствии со следующим алгоритмом. Теоретический расчет содержа-

ния элементов в звене хитозана производили, исходя из того, что в хитозане содержится 15% ацетильных групп. Брутто-формула: $C_{6,3}H_{11,3}N_1O_{4,15}$. Вычислено (%): С, 45.2; Н, 6.75; N, 8.37. Для композита $Fe_3O_4/X3$ найдено (%): Fe, 52.0; С, 15.8; Н, 2.36; N, 2.93. При сравнении полученных данных по содержанию в композите углерода и азота с аналогичными расчетными данными хитозана видно, что содержание хитозана в оболочке композита составляло 35 мас. %.

ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 3400, 3200 (О—Н и N—H); 2921, 2873 (С—H), 1072 (С—О—С), 1647 (амид I); 1560, 1594 (амид II), 1376 (CH_3), 1594 (N—H (NH_2)), 584—591 (Fe—O).

Хитин-содержащий магнитный композит (Fe_3O_4/XT) получали следующим образом²²: 1.80 г магнетит-хитозан-содержащего комплекса ($Fe_3O_4/X3$) помещали в 61 мл смеси Ac_2O —(3%) $AcOH$ — $MeOH$ (1 : 5 : 10, объемные соотношения) и выдерживали при перемешивании 24 ч при 25 °С. Композит осаждали с помощью постоянного магнита, промыли сначала 3%-ной $AcOH$, ДИ-водой (до нейтральной реакции промывных вод), ацетоном, затем высушили на воздухе, получили 1.90 г порошка коричневого цвета. Расчет содержания хитина в оболочке композита осуществляли по данным элементного анализа в соответствии со следующим алгоритмом. Теоретический расчет содержания элементов в звене хитина: брутто формула: $C_8H_{13}N_1O_5$. Вычислено (%): С, 39.3; Н, 6.40; N, 6.90. Для композита Fe_3O_4/XT найдено (%): Fe, 49.8; С, 13.4; Н, 2.10; N, 2.35. При сравнении полученных данных по содержанию в композите углерода и азота с аналогичными расчетными данными хитина видно, что содержание хитина в оболочке композита составляло 34 мас. %. Удельный объем сухого композита составил $2\text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$.

ИК-спектр Fe_3O_4/XT , ν/cm^{-1} : 3400, 3200 (ОН и NH); 2924 ($\nu_{as} CH$), 1067 (С—О—С), 1648 (амид I); 1551, 1594 (амид II), 1376 (CH_3), 1067 (CH), 584—591 (Fe—O), 1112 (ОН).

Адсорбция ионов металлов. Помещали 100—400 мг адсорбента ($Fe_3O_4/X3$ или Fe_3O_4/XT) в 15 мл раствора соли металла (концентрация соли составляла $0.1\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ или $0.05\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ для $K_2Cr_2O_7$, $5.0\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ для $Co(OAc)_2$) и перемешивали при 25 °С и рН 4 для Co^{II} , и рН 6 для Cr^{VI} в течение 24 ч. Через определенные промежутки времени супернатант (после отделения магнитных частиц с помощью постоянного магнита) анализировали методом спектрофотометрии. Для анализа содержания ионов Cr^{VI} измеряли оптическую плотность при $\lambda = 350\text{ нм}$, а для ионов Co^{II} — при $\lambda = 510\text{ нм}$. Адсорбционную способность композитов рассчитывали после достижения равновесия (предварительными экспериментами показано, что равновесие адсорбции устанавливается в течение 30 мин после контакта фаз). Для этого композит отделяли с помощью постоянного магнита, промывали ДИ-водой для удаления неадсорбированных ионы. После объединения маточного раствора и промывных вод определяли оптическую плотность полученного раствора.

Для регенерации адсорбентов, содержащих ионы кобальта или хрома, провели десорбционные эксперименты при 25 °С с использованием 0.1 M раствора ЭДТА. Промытые ДИ-водой и ацетоном адсорбенты после высушивания могут храниться в течение нескольких месяцев, а затем быть использованы вновь.

При изучении адсорбции ионов Ca^{II} 15 мл водного раствора $CaCl_2$ с концентрацией $14\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ смешивали со 100 мг композита Fe_3O_4/XT при 25 °С и рН 7 в течение 24 ч. Супернатант после отделения магнитных частиц с помощью постоянного магнита анализировали с использованием описанной ранее методики²⁹. Метод основан на титровании катионов кальция трилоном Б в щелочной среде (рН 12—13) в присутствии натриевой соли тимолового синего в качестве индикатора.

Адсорбция органических поллютантов. Хитин-содержащий магнитный композит в количестве 100 мг инкубировали с 20 мл 2- или 4-нитрофенола с концентрацией $0.02\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ в ДИ-воде. Реакционную смесь перемешивали при температуре 25 °С и рН 7 в течение 24 ч. Кислотность реакционной среды регулировали с помощью 5%-ного раствора $NaOH$. Через определенные промежутки времени супернатант после отделения магнитных частиц с помощью постоянного магнита анализировали методом спектрофотометрии, измеряя оптическую плотность при $\lambda = 400\text{ нм}$.

Для изучения адсорбции эозина В 10 мг композита Fe_3O_4/XT последовательно инкубировали с 8 мл раствора ЭЗ в ДИ-воде (концентрация ЭЗ $0.012\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) при 25 °С и рН 5 (два раза) до достижения состояния насыщения адсорбента красителем (40 мин). Раствор супернатанта анализировали методом спектрофотометрии, измеряя оптическую плотность при $\lambda = 518\text{ нм}$.

Обсуждение полученных результатов

В настоящей работе исследованы адсорбционные свойства хитин-содержащего магнитного композита (Fe_3O_4/XT), в котором частицы магнетита плотно покрыты полисахаридной оболочкой, в отношении некоторых поллютантов (рис. 1).

Характеристика магнитного хитина. Частицы магнетита сначала покрывали хитозаном в водной среде с использованием ранее описанной методики¹⁵ с получением $Fe_3O_4/X3$. Хитозановую оболочку превращали в хитиновую селективным *N*-ацетилизированием аминогрупп Ac_2O в смеси $MeOH$ — $AcOH$. Установлено, что значение намагниченности $Fe_3O_4/X3$ и Fe_3O_4/XT составило 12.3 и 13.1 $Gc\cdot g^{-1}$ соответственно. Объемное набухание адсорбента хитина в водной среде ($3\text{ мл}\cdot g^{-1}$ при рН 7), по-видимому, связано с меньшей степенью кристалличности такой реорганизованной хитиновой оболочки. На рисунках 2 и 3 приведены микрофотографии магнетита и композитных частиц $Fe_3O_4/X3$ и Fe_3O_4/XT , полученные в поле ПЭМ и оптического микроскопа.

Наночастицы магнетита и магнетит-полисахаридного композита $Fe_3O_4/X3$ образуют кластеры (см. рис. 2, *a, b*), за счет баланса электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В поле постоянного магнита композитные частицы приобретают упорядоченную структуру (см. рис. 2, *c*). При сушке образцов композитов получали порошкообразное вещество, в котором отдельные частицы композитов образовывали более крупные агломераты, отражавшиеся в поле зрения оптического микроскопа (см. рис. 3). Частицы $Fe_3O_4/X3$ и Fe_3O_4/XT в поле зрения оптического микроскопа имели примерно одинаковое распределение по размерам (см. рис. 3). В ИК-спектре Fe_3O_4/XT отмечается усиление характерных пиков ацетамидных групп в областях 1648 (амид I) и 1551 cm^{-1} (амид II), симметричного колебания $C—CH_3$ при 1376 cm^{-1} . Полоса при частоте 1594 cm^{-1} , характерная для колебаний аминогруппы хитозана, отсутствует.

Адсорбция ионов металлов и органических поллютантов. Координационное число поливалентных металлов обеспечивает их способность адсорбировать-

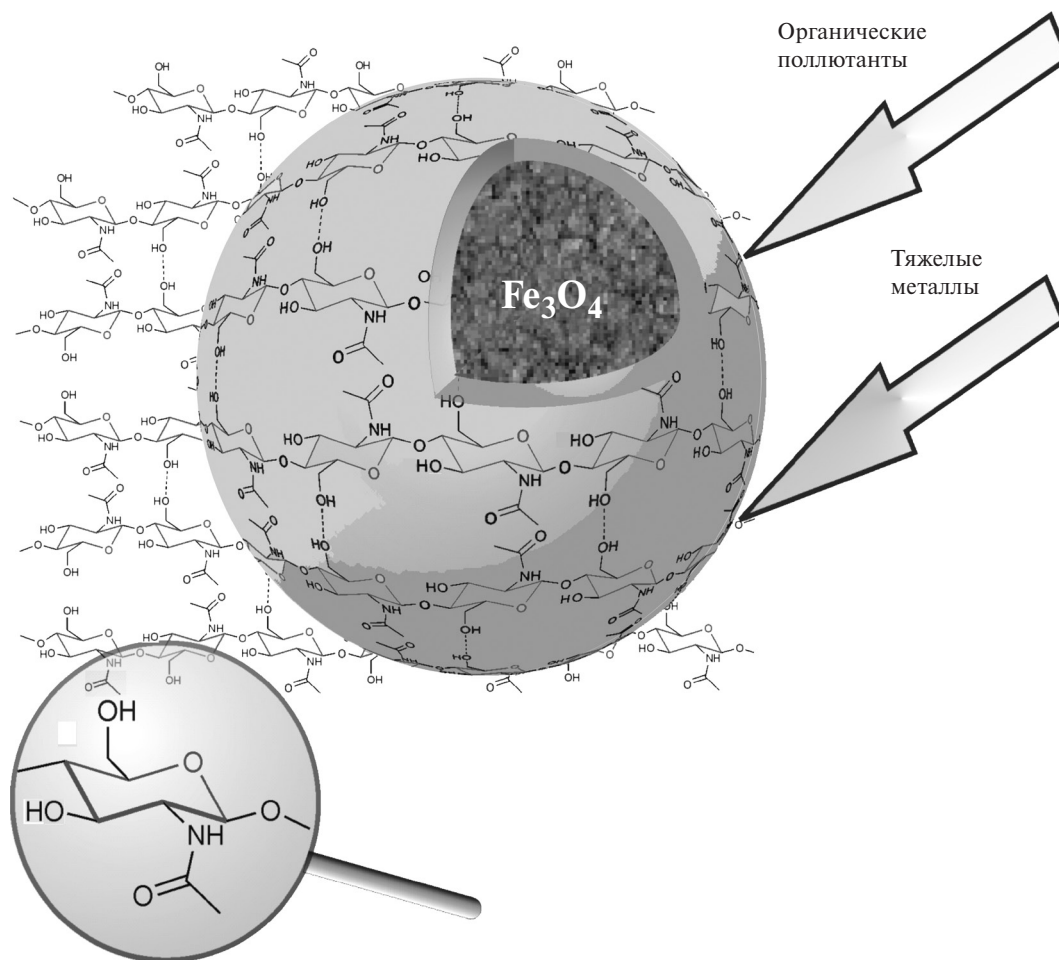


Рис. 1. Схематическое изображение полисахарид-содержащего магнитного композита – адсорбента загрязнителей.

ся полисахаридной матрицей, несущей хелатирующие группы. В водной фазе в зависимости от концентрации ионов Cr^{VI} и кислотности раствора существуют различные анионные формы хрома — $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} и HCr_2O_7^- . Анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и HCr_2O_7^- присутствуют только при высокой (>1000 м.д.) концентрации ионов хрома³⁰. В настоящем исследовании при pH 6 и концентрации ионов Cr^{VI} <1000 м.д. преобладающей формой, по-видимому, является HCrO_4^- .

Процент адсорбции (Q) ионов металлов магнитными адсорбентами с полисахаридной оболочкой рассчитывали как соотношение разницы между исходным (C_0 , $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) и текущим (C , $\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) содержанием хрома в растворе к исходному содержанию:

$$Q = [(C_0 - C) / C_0] \cdot 100\%.$$

Кинетические данные поглощения иона хрома и кобальта с использованием хитин- и хитозан-

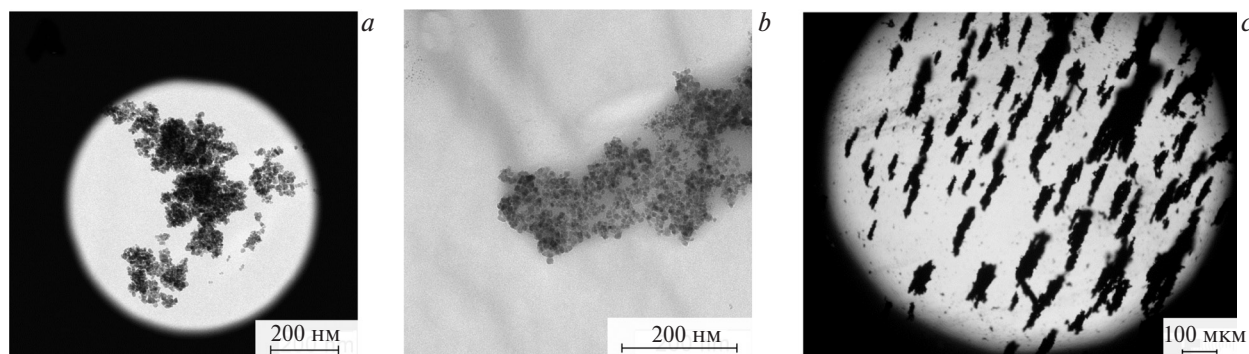


Рис. 2. ПЭМ-изображения магнетита Fe_3O_4 (a) и магнитного композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{X3}$ (b); микрофотография композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ХТ}$ в магнитном поле (c).

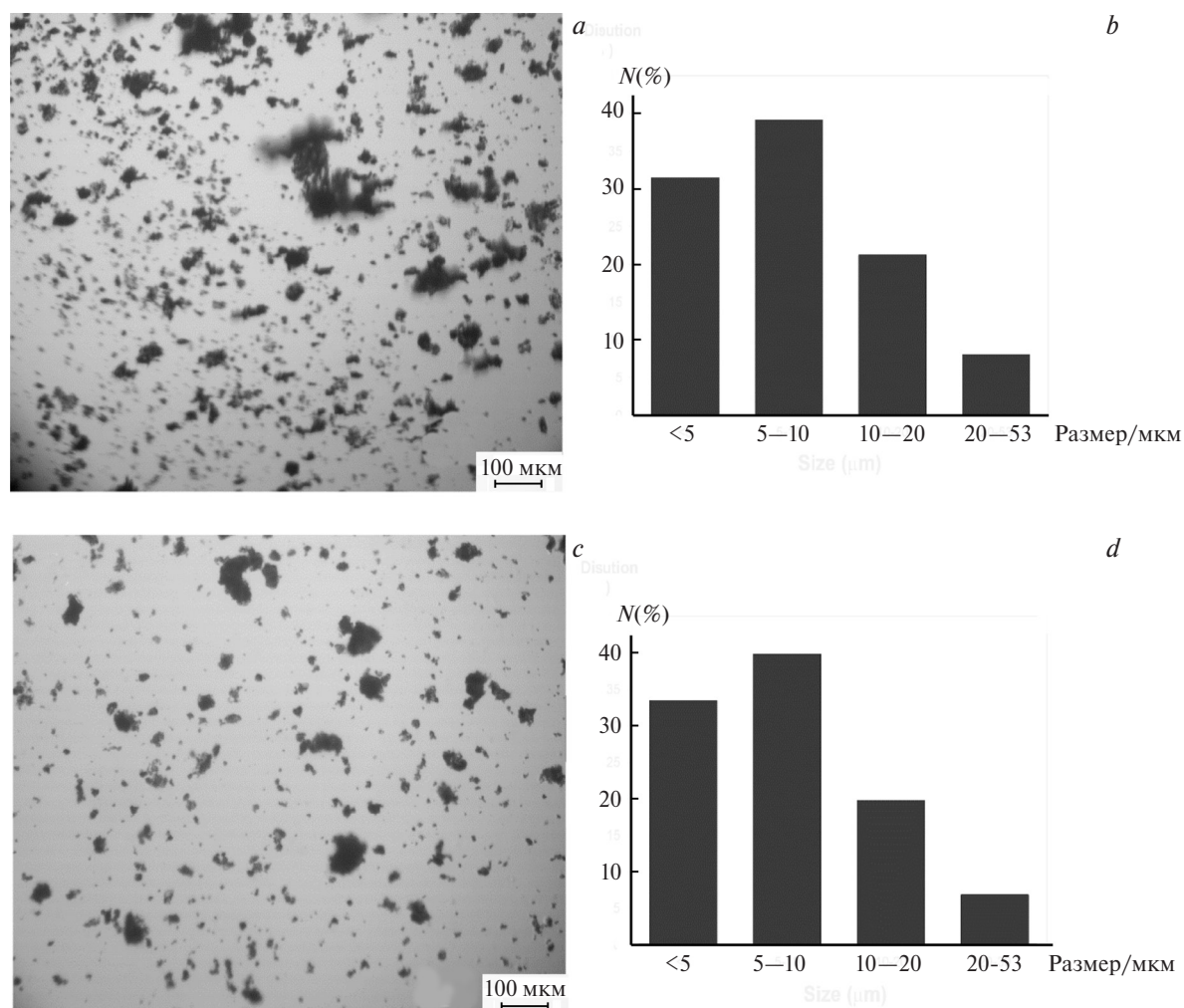


Рис. 3. Фотографии магнитных композитов (сухой $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XЗ}$ (a) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XТ}$ в водной среде (c), pH 7) в поле оптического микроскопа и распределение полученных частиц по размерам (b и d соответственно). N — количество частиц определенного размера.

содержащих магнитных композитов представлены на рисунке 4, a. В выбранных условиях максимальное извлечение иона Cr^{VI} составило 76% по отношению к адсорбенту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XЗ}$, а по отношению к $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XТ}$ — 93%. В последнем случае увеличение концентрации адсорбата в два раза практически не влияло на степень адсорбции, но ускоряло процесс адсорбции на начальной стадии. Равновесие в системе с обоими композитами и ионами металлов (хрома и кобальта) достигалось в течение 30 мин. Отметим, что отбор проб осуществлялся без применения трудоемких процедур (фильтрация, центрифугирование и др.), супернатант анализировали после воздействия на реакционную систему постоянного магнитного поля.

Адсорбционную емкость композитов ($q_{\text{eq}}/\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ или $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) вычисляли по формуле

$$q_{\text{eq}} = (C_0 - C_{\text{eq}}) V/m,$$

где C_0 и C_{eq} — начальная и равновесная концентрация адсорбатов ($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ или $\text{ммоль} \cdot \text{мл}^{-1}$), V — объем раствора, мл, m — масса (г) адсорбента ($q_{\text{eq}1}$) или масса полисахаридной оболочки ($q_{\text{eq}2}$). Данные по адсорбционной способности используемых магнитных

композитов в пересчете на содержание полисахарида в композите (расчетные значения адсорбционной емкости — $q_{\text{eq}2}$) представлены на рисунке 5.

Адсорбционные способности обоих композитов по отношению к ионам кобальта были примерно одинаковыми (см. рис. 5), в то время как для иона хрома значения адсорбционной емкости были значительно ниже. Адсорбент на основе хитина показал несколько лучшие результаты для Cr^{VI} , чем $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XЗ}$ (см. рис. 4, a и рис. 5).

Полученные в эксперименте значения адсорбционной емкости ($q_{\text{eq}1}$) для хитозан- и хитин-содержащих магнитных композитов по отношению к ионам кобальта имеют сопоставимые значения $40 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0.68 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) и $41 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0.69 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) соответственно. Количество адсорбированного хрома на 1 г сорбента для композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XТ}$ было немного выше $15 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0.29 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), чем при использовании хитозан-содержащего магнитного композита $11 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0.21 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Термодинамические параметры и кинетика адсорбции тяжелых металлов на таких адсорбентах как ХТ и ХЗ подробно изучены ранее³¹. Показано, что адсорбция ио-

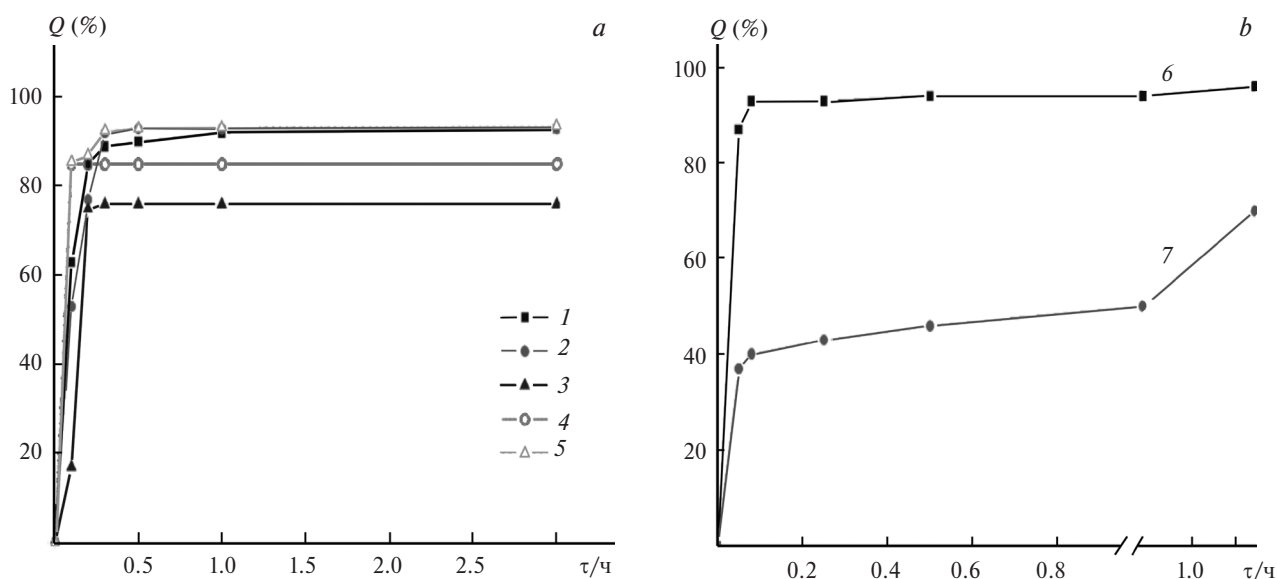


Рис. 4. Зависимость степени адсорбции ионов Cr^{VI} (1–3) и Co^{II} (4, 5) (a) и нитрофенолов 4-НФ (6) и 2-НФ (7) (b) при 25 °С от времени контакта с адсорбентом; (a): соотношение жидкой и твердой фаз $V/m = 0.15 \text{ мл} \cdot \text{мг}^{-1}$, концентрация Cr^{VI} $C_0 = 0.1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ (1, 3), $0.05 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ (2); сорбент — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ (1, 2), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{X3}$ (3); концентрация Co^{II} $C_0 = 5.0 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$; сорбент — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{X3}$ (4), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ (5); (b): соотношение жидкой и твердой фаз $V/m = 0.20 \text{ мл} \cdot \text{мг}^{-1}$, концентрация нитрофенола $C_0 = 0.05 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$, сорбент — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$.

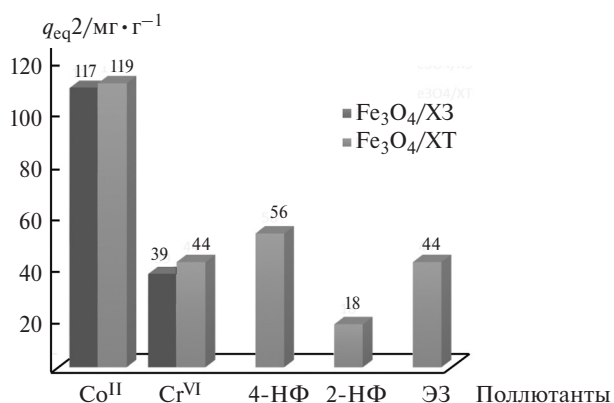


Рис. 5. Адсорбционная емкость адсорбентов в пересчете на содержание полисахарида в оболочке композита.

нов Cr^{VI} на хитине является спонтанной и эндотермической³². Путем обработки адсорбентов водным раствором ЭДТА из них можно удалить ионы тяжелых металлов^{33–35}. Например, таким способом адсорбированные на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ ионы хрома за 30 мин десорбировали с выходом 60%.

Несмотря на значительную адсорбционную способность, хитозан-содержащий магнитный композит обладает плохими механическими свойствами и слабой стабильностью в кислых средах (рис. 6). Он разлагается в щавелевой кислоте, образуя немагнитный оксалат хитозана (см. рис. 6, a, опыт 2), а в растворах AsOH (опыты 3 и 4) образуется непрозрачный светлокоричневый раствор. При $\text{pH} < 5$ оболочка хитозана постепенно растворяется и диффундирует в раствор, и появляется фоновое поглощение в оптическом спектре. Разложение магнитного адсорбента хитозана является существенным препятствием для его примене-

ния в качестве адсорбента большинства металлов, оптимальная адсорбция которых происходит в кислых средах. Отметим, что магнитный композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ в использованных средах не деградирует (см. рис. 6, b).

Как и следовало ожидать^{36,37}, магнитный хитин индифферентен к адсорбции катионов основных биогенных металлов: K , Na , Ca . В частности, Ca^{2+} не адсорбируется на композите $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ в используемых условиях.

Кроме того, в качестве моделей органических поллютантов для изучения их адсорбции хитин-содержащим магнитным композитом были использованы две изомерные формы нитрофенолов — 2-НФ и 4-НФ. Влияние pH на адсорбцию этих соединений в основном зависит от распределения двух форм НФ — молекулярной и ионной⁶, поэтому нами проведены исследования адсорбции при $\text{pH} 7$. Равновесие в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ –4-НФ достигается примерно за 5 мин, а в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ –2-НФ — за гораздо более длительный промежуток времени (см. рис. 4, b).

Максимальные значения адсорбции $q_{\text{eq}2}$ для 2-НФ были примерно в три раза ниже, чем для 4-НФ, при том же соотношении адсорбент-адсорбат (см. рис. 5). Отметим, что они были несколько выше ранее описанных значений³⁸ — экспериментально установленная максимальная равновесная емкость биомассы, содержащей хитозан и хитин (*Rhizopus oryzae*), составляла $4.6 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ для 4-НФ.

В эксперименте по определению адсорбционной емкости композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ в отношении 4-НФ нами получено значение, равное $19 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0.14 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Количество адсорбированного 2-НФ на 1 г того же магнитного композита было значительно ниже — $6 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ($0.04 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$); ошибка определения — 7%.

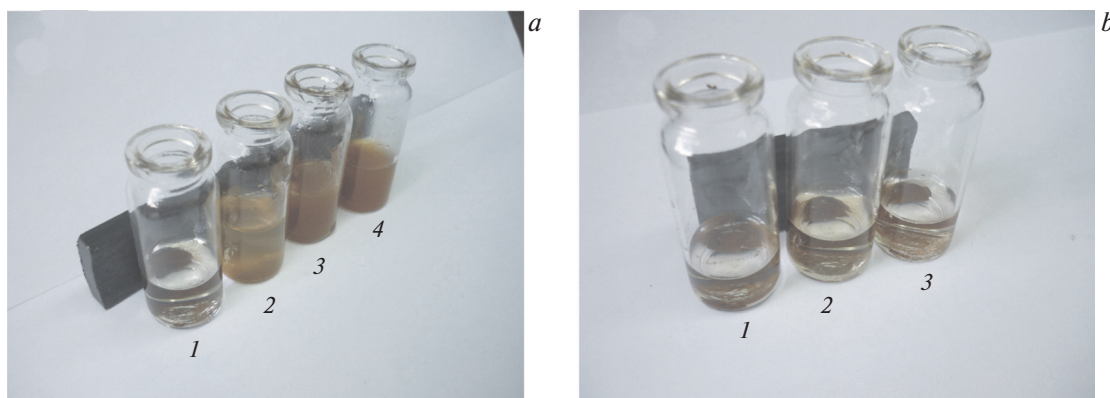


Рис. 6. Фотографии магнитных композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{X3}$ (a) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ (b) в различных средах в поле постоянного магнита; $T = 23^\circ\text{C}$, время выдержки 24 ч, растворители — вода, pH 7 (1), 1%-ный раствор шавелевой кислоты (2), 0.1 M раствор AcOH (3), 1 M раствор AcOH (4).

В качестве примера адсорбции красителя на магнитном композите мы исследовали адсорбцию эозина В (ЭЗ) на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$. Максимальное расчетное значение адсорбции ЭЗ ($q_{\text{eq}2}$) достигло $44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (см. рис. 5), а экспериментальное ($q_{\text{eq}1}$) — $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.023 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). Адсорбция всех используемых низкомолекулярных загрязняющих веществ хитин-содержащим магнитным композитом происходит очень быстро (равновесие в системе достигается в течение 20 мин).

Таким образом, нами получен композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$, который сочетает в себе магнитные свойства магнетита и адсорбционные свойства хитина, что позволяет применять его в качестве активного адсорбента. Использование хитин-содержащего магнитного адсорбента более предпочтительно вследствие его высокой стабильности в системах с низкими значениями pH, чем композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{X3}$. Адсорбционная способность композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{XT}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{X3}$ в отношении ионов хрома и кобальта, а также нитрофенолов превышала ранее полученные значения при использовании других методов их экстракции^{3,24,38–41}. Магнитный хитин, в котором частицы магнетита плотно покрыты полисахаридной оболочкой, индифферентен к адсорбции катионов основных биогенных металлов, экологически чист и подлежит вторичной переработке. Все компоненты композита являются натуральными и биосовместимыми материалами, доступны и недороги.

В дальнейшем магнитный хитин может быть использован в качестве адсорбента для дезактивации жидких радиоактивных отходов⁴², очистки промышленных и бытовых сточных вод от вредных соединений и очистки ряда биологически активных соединений^{7,8,43–45}. На основе предложенных композитов возможна разработка стабильной энергоэффективной технологии очистки воды с минимальным расходом химических реагентов.

Авторы благодарны В. Е. Тихонову за ценные советы и комментарии к статье и З. С. Клеменковой за регистрацию ИК-спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. *Environmental Water: Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Eds V. Gupta, I. Ali, Elsevier, Amsterdam, 2013.
2. D. Mehta, S. Mazumdar, S. K. Singha, *J. Water Process Eng.*, 2015, **7**, 244.
3. I. Hamed, F. Ozogul, J. M. Regenstien, *Trends Food Sci. Technol.*, 2016, **48**, 40.
4. I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, D. N. Bikiaris, G. Z. Kyzas, *Int. J. Mol. Sci.*, 2017, **18**, 114.
5. D. Liu, Y. Zhu, Z. Li, D. Tian, L. Chen, P. Chen, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **98**, 483.
6. S. S. Saini, G. J. Copello, A. L. J. Rao, *Anal. Methods*, 2017, **9**, 4143.
7. J. Skujins, A. Pukite, A. D. McLaren, *Molecul. Cellular Biochem.*, 1973, **2**, 221.
8. V. E. Tikhonov, L. V. Lopez-Llorca, J. Salinas, H.-B. Jansson, *Fungal Genetics Biol.*, 2002, **35**, 67.
9. О. В. Мельчакова, А. В. Пестов, Н. В. Печишева, К. Ю. Шуняев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2019, 521 [O. V. Melchakova, A. V. Pestov, N. V. Pechishcheva, K. Yu. Shunyaev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2019, **68**, 521].
10. Л. А. Земскова, Д. Х. Шлык, А. В. Войт, Н. Н. Баринов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2019, 9 [L. A. Zemskova, D. Kh. Shlyk, A. V. Voit, N. N. Barinov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2019, **68**, 9].
11. D. V. Pryazhnikov, I. V. Kubrakova, O. N. Grebneva-Balyuk, T. A. Maryutina, *Mendeleev Commun.*, 2019, **29**, 675.
12. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, E. L. Vander, R. Muller, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2064.
13. N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2532.
14. M. K. Nasra, M. M. Mohamed, M. A. Elblbesy, B. A. Hefney, *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, 2011, **2**, 193.
15. N. Samoilova, V. Tikhonov, M. Krayukhina, I. Yamskov, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, Art. ID 39663; DOI:10.1002/app.39663.

16. P. N. Dave, L. V. Chopda, *J. Nanotechnol.*, 2014, **2014**, Art. ID 398569; DOI: 10.1155/2014/398569.
17. P. Yuan, M. Fan, D. Yang, H. He, D. Liu, A. Yuan, J. X. Zhu, T. H. Chen, *J. Hazardous Mater.*, 2009, **166**, 821.
18. M. Zarghani, B. Akhlaghinia, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 31850.
19. K. S. Wong, K. H. Wong, S. Ng, W. K. Chung, P. K. Wong, *Water Sci. Technol.*, 2007, **56**, 135.
20. I. Safarik, *Biotech. Techniq.*, 1991, **5**, 111.
21. H. Tang, W. Zhou, A. Lu, L. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**, 123.
22. N. A. Samoilova, M. A. Krayukhina, *Carbohydr. Polym.*, 2019, **216**, 107.
23. U. C. Otuonye, J. T. Barminas, A. M. Magomya, E. A. Kamba, C. Andrew, *Sci.-Afric J. Sci. Issues Res. Essays.*, 2014, **2**, 128.
24. R. Karthik, S. Meenakshi, *Synth. Metals*, 2014, **198**, 181.
25. K. Bourikas, C. Kordulis, J. Vakros, A. Lycourghiotis, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, **110**, 97.
26. E. A. Moawed, M. A. El-Ghamry, M. A. El-Hagrasy, M. F. El-Shahat, *J. Association Arab Universities for Basic Appl. Sci.*, 2017, **23**, 43.
27. *Toxicological Profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta (GA), 1992; <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp50.pdf>.
28. V. K. Gupta, N. Atar, M. L. Yola, U. Zafer, L. Uzun, *Water Res.*, 2014, **48**, 210.
29. *Analytical Chemistry of Minerals*, Eds A. I. Samchuk, A. T. Pilipenko, VNU Science Press BV, Utrecht, The Netherlands, 1987.
30. B. Prabhu, M. B. Saidutta, M. S. Kini, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 2017, **12**, 4072.
31. A. Labidi, A. M. Salaberria, S. C. M. Fernandes, J. Labidi, M. Abderrabba, *J. Taiwan-Institute Chem. Eng.*, 2016, **65**, 140.
32. D. Saravanan, R. Hemalatha, P. N. Sudha, *Der Pharma Chem.*, 2011, **3**, 406.
33. A. Baran, E. Bıcak, S. H. Baysal, S. Onal, *Biores. Technol.*, 2006, **98**, 661.
34. W. S. W. Ngah, C. S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.*, 2002, **50**, 181.
35. P. Sar, S. K. Kazy, R. K. Asthana, S. P. Singh, *Int. Biodeter. Biodegr.*, 1999, **44**, 101.
36. R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, Pergamon Press, Oxford, 1977.
37. Y. Kawamura, M. Mitsuhashi, H. Tanibe, H. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 386.
38. Z. L. Yaneva, B. K. Koumanova, N. V. Georgieva, *J. Chem.*, 2013, **2013**, Art. ID 517631; DOI: 10.1155/2013/517631.
39. M. R. Ghosh, S. P. Mishra, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2016, **7**, 3050.
40. O. Ozsoy, M. Bekbolet, *Environ. Sci. Pollution Res.*, 2015, **25**, DOI: 10.1007/s11356-015-4103-9.
41. H. Yaacoubi, Z. Songlin, M. Mouflih, M. Gourai, S. Sebti, *Mediterr. J. Chem.*, 2015, **4**, 289.
42. F. Moattar, S. Hayeripour, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2004, **1**, 45.
43. P. Purushotham, P. V. P. S. Arun, J. S. S. Prakash, A. R. Podile, *PLoS ONE*, 2012, **7**, e36714.
44. M. Yahyaei, F. Mehrnejad, H. Naderi-manesh, A. H. Rezayan, *Carbohydrate Polym.*, 2018, **191**, 191.
45. R. Nisticò, *Res. Chem. Intermed.*, 2017, **43**, 6911.

Поступила в редакцию 4 декабря 2019;
после доработки — 24 марта 2020;
принята к публикации 3 апреля 2020