

## СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СОПОЛИМЕРАМИ ХИТОЗАНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

© Д. С. Скотникова, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского  
E-mail: d.skotnikova@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 сентября 2018 г.  
После доработки 4 марта 2019 г.  
Принята к публикации 7 марта 2019 г.

*Синтезированы и исследованы сорбционные свойства сополимеров хитозана с виниловыми мономерами — 4-N-винилпиридином, акриламидом и акриловой кислотой. Показана высокая эффективность полученных сополимеров в отношении связывания ионов тяжелых металлов. Использование терсополимера хитозана с акриламидом и акриловой кислотой позволяет существенно снизить (в ~11 раз) содержание ионов Cr(VI) в сточных водах.*

Ключевые слова: хитозан; сополимеры; виниловые мономеры; ионы тяжелых металлов; хром; сорбция  
DOI: 10.1134/S0044461819050086

Проблема очистки сточных вод различных отраслей промышленности от ионов тяжелых металлов до настоящего времени остается актуальной. Особую опасность представляют сточные воды гальванических производств, металлургической и кожевенной промышленности, так как содержат в высоких концентрациях ионы кадмия, свинца, ртути, меди, никеля, цинка, хрома. Растворимые соединения, содержащие ионы Cr(VI), обладают аллергенной, мутагенной, тератогенной и канцерогенной активностью, являются высокотоксичными и относятся к I категории опасных веществ: ПДК в водных объектах, используемых для рыбохозяйственных целей, составляет  $0.02 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ , ПДК для питьевой воды —  $0.05 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . В настоящее время широко применяется реагентный метод очистки сточных вод от ионов Cr(VI), заключающийся в их восстановлении до Cr(III) в кислой среде тиосульфатами, пиросульфитами, бисульфитами натрия или калия. Последующее подщелачивание сточных вод до нейтральной среды приводит к образованию малорастворимого гидроксида хрома(III), который отделяют и утилизируют. Однако присутствие большого количества сульфатов препятствует осаждению Cr(OH)<sub>3</sub> из-за образования комплексных форм сульфатов металла, а избыточное введение NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> может привести к полному растворению осадка и снижению эффективности про-

цесса очистки. Подобный технологический процесс является многостадийным, достаточно трудоемким и энергозатратным. Существует большое количество альтернативных высокоэффективных специализированных процессов, используемых для удаления ионов металлов из сточных вод с применением электрохимических операций и мембранных технологий [1]. Реализация таких процессов для многих предприятий является неприемлемой в экономическом плане ввиду высокой стоимости технологического оформления и реагентов, используемых в очистке. Поиск более дешевых методов очистки, но в то же время не менее эффективных, остается актуальной задачей.

Одним из наиболее доступных методов очистки сточных вод является сорбция ионов металлов натуральными или синтезированными материалами, содержащими на своей поверхности активные функциональные группы [2]. Среди этих сорбентов особое место занимает хитозан (поли-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан) — продукт деацетилирования природного биополимера хитина. Это обусловлено уникальными свойствами хитозана, такими как биосовместимость, физиологическая активность при отсутствии токсичности, биодеструкция, наличием реакционно-способных групп (–NH<sub>2</sub>, –OH), высокими хелато- и комплексообразующими свойствами. К настоящему времени разработано большое количество способов

модификации хитозана путем полимераналогичных превращений [3], привитой и блок-сополимеризации с виниловыми мономерами [4–7], приводящих к повышению сорбционной емкости хитозансодержащих материалов.

Целью данной работы являлся синтез сополимеров хитозана с 4-N-винилпиридином, акриламидом (АА), акриловой кислотой (АК) и исследование их сорбционной активности по отношению к ионам Cr(III, VI).

### Экспериментальная часть

В работе использовали хитозан (ЗАО «Биопрогресс», п. Биокомбинат, Московская обл.), полученный из панцирей краба, с молекулярной массой  $1.5 \cdot 10^5$  и степенью деацетилирования 82%, без дополнительной очистки. Хитозан растворяли в разбавленных растворах уксусной или соляной кислоты (марка х.ч.). Акриламид перекристаллизовывали из бензола, содержание основного вещества 99.5%, т. пл. 358.1 К. 4-N-Винилпиридин и акриловую кислоту (содержание гидрохинона в АК составляло 5 мас%) очищали перегонкой в вакууме, отбирая фракцию при  $T = 71^\circ\text{C}$ ,  $P = 18$  мм рт. ст. и  $T = 48.5^\circ\text{C}$ ,  $P = 15$  мм рт. ст. соответственно. В качестве инициаторов радикальной сополимеризации использовали персульфат аммония марки х.ч. (ГОСТ 20478–75), окислительно-восстановительную систему аскорбиновая кислота–пероксид водорода.

Синтез сополимеров хитозана с виниловыми мономерами проводили по методике, описанной в работе [8]. Для синтеза привитых сополимеров в реактор помещали 3%-ный раствор хитозана в 1.2% уксусной кислоты (или в 0.75% соляной кислоты), расчетное количество 4-N-винилпиридина, акриламида или акриловой кислоты (соотношение [хитозан]/[виниловый мономер] варьировали от 1/1 до 1/3 осново-моль/моль), перемешивали в течение 10 мин при  $T = 50^\circ\text{C}$ . Затем добавляли  $1.4 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> персульфата аммония и проводили синтез в течение 3 ч. Синтез блок-сополимеров проводили при комнатной температуре в присутствии аскорбиновой кислоты ( $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$  (моль)) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{хитозан}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$  осново-моль/моль). В ходе процесса для определения конверсии виниловых мономеров отбирали пробы через каждые 15–30 мин.

Образование сополимеров виниловых мономеров с хитозаном доказывали методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр Perkin Elmer). Для анализа использовали образцы продуктов реакции, из которых на аппарате Сокслета экстракцией удаляли соответ-

ствующий гомополимер. Экстракцию поли-4-N-винилпиридина проводили метиловым спиртом, полиакриламида и полиакриловой кислоты — водой. Растворитель из аппарата Сокслета и фильтрат, полученный при высаживании из раствора продукта реакции, анализировали на наличие гомополимеров. По результатам экстракции рассчитывали эффективность (ЭП, %) (отношение массы привитого полимера к массе всего заподимеризовавшегося мономера) [формула (1)] и степень прививки (СП, %) (отношение массы привитого полимера к массе хитозана) [формула (2)] мономеров на хитозан:

$$\text{ЭП} = \frac{m_{\text{прив.полимер}} - m_{\text{хтз}}}{m_{\text{прив.полимер}} - m_{\text{хтз}} + m_{\text{гомополимер}}} \cdot 100, \quad (1)$$

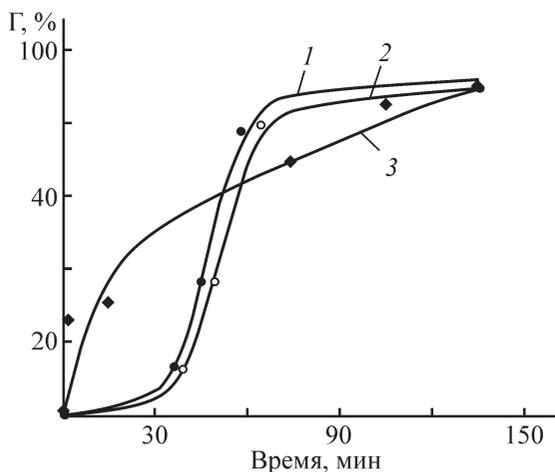
$$\text{СП} = \frac{m_{\text{прив.полимер}} - m_{\text{хтз}}}{m_{\text{хтз}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $m_{\text{прив.полимер}}$  — масса сополимера в пробе;  $m$  — масса хитозана в пробе;  $m_{\text{гомополимер}}$  — масса гомополимера (поли-4-N-винилпиридина, полиакриламида, полиакриловой кислоты), экстрагированного из пробы.

Для исследования сорбционной активности производных хитозана по отношению к ионам тяжелых металлов были использованы сточные воды гальванического производства ПАО «Завод им. Г. И. Петровского» (г. Нижний Новгород). В 100 мл сточных вод с pH 7 при комнатной температуре внесли определенное количество полимера и перемешивали в течение 3 ч. Содержание ионов Cr(III), Cr(VI) контролировали спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 400–550 нм [9].

### Обсуждение результатов

Сополимеризация виниловых мономеров с хитозаном в его растворах является перспективным методом химической модификации полисахарида с целью получения производных многоцелевого назначения [10]. В работе были использованы мономеры винилового ряда, хорошо растворимые в воде: акриламид, 4-N-винилпиридин, акриловая кислота, полимеры которых нашли широкое применение в качестве флокулянтов и сорбентов при очистке сточных вод различных производств. Известно, что одним из распространенных инициаторов привитой полимеризации виниловых мономеров на полисахариды является персульфат аммония, который продуцирует одновременно нескольких активных центров на цепях хитозана за счет отрыва подвижных атомов водорода от amino-, гидроксигрупп или у атома C<sub>6</sub>



Зависимость глубины превращения акриламида, 4-N-винилпиридина в растворе хитозана от времени при pH 4.2 (2, 3) и 5.5 (1) и мольном соотношении акриламида, 4-N-винилпиридина и звеньев хитозана: [акриламид]:[хитозан] = 3:1 (1, 2), [4-N-винилпиридин]:[хитозан] = 2:1 (3).

[Хитозан] = 0.186 осново-моль·л<sup>-1</sup>, [CH<sub>3</sub>COOH] = 0.2 моль·л<sup>-1</sup>, [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 1.4·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>, T = 323 К.

первичными сульфат-анион-радикалами. В работе [8] были оптимизированы условия (pH, соотношение реагентов, температура) сополимеризации виниловых мономеров на хитозан, обеспечивающие высокие показатели сополимеризации (степень и эффективность процесса) при незначительной деструкции цепей полисахарида. Исходя из этого, все опыты проводили при [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 1.4·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>

в интервале температур 323–333 К (см. рисунок). В отсутствие хитозана полимеризация акриламида (4-N-винилпиридина) характеризуется низкой скоростью — 9.5·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, а предельная конверсия не превышает 15%. Из рисунка видно, что в присутствии полисахарида скорость превращения акриламида и 4-N-винилпиридина существенно возрастает, а максимальная конверсия достигает 87%.

По результатам экстракции были определены степень (СП, %) и эффективность (ЭП, %) сополимеризации виниловых мономеров с хитозаном (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что максимальная СП составляет 98.3% для состава реакционной смеси [хитозан]:[4-N-винилпиридин] = 1:3 осново-моль:моль, а максимальная ЭП составляет 65.8% для состава реакционной смеси [хитозан]:[4-N-винилпиридин] = 1:2 осново-моль:моль. В случае акриламида, изменяя значения pH, удается повысить эти показатели с 37 до 60% и с 46 до 54% соответственно.

С целью упрощения технологического процесса синтеза сополимеров хитозана с виниловыми мономерами в качестве инициатора радикальной полимеризации была использована окислительно-восстановительная система аскорбиновая кислота–пероксид водорода, эффективность которой была доказана в работе [8]. Получен сополимер хитозана с акриламидом и акриловой кислотой в мольном соотношении хитозан:акриламид:акриловая кислота = 1:3:1 осново-моль:моль:моль при комнатной температуре. Процесс протекал с высокой скоростью, через 1.5 ч

Таблица 1

Степень и эффективность прививки виниловых мономеров на хитозан при привитой сополимеризации в присутствии персульфата аммония

[Хитозан] = 0.186 осново-моль·л<sup>-1</sup>, [CH<sub>3</sub>COOH] = 0.2 моль·л<sup>-1</sup> (pH 4.2), [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] = 1.4·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>, T = 323 К

Соотношение [хитозан]:[виниловый мономер], осново-моль:моль	Степень прививки, мас%	Эффективность прививки, мас%
Хитозан–4-N-винилпиридин		
1 : 1	33.5	57
1 : 2	77	65.8
1 : 3	98.3	55.5
Хитозан–акриламид		
1:3	37	46
1:3 (pH 5.5)	60	54

содержание остаточных мономеров не превышало 5%, а выход гомополимеров составил 6–11%. Высокая эффективность и степень полимеризации позволяет исключить стадию удаления нецелевого продукта при промышленном производстве сополимера хитозана с акриламидом и акриловой кислотой.

Образование сополимеров и содержание гомополимеров доказывали методами ИК-спектроскопии и экстракции, в каждом случае используя соответствующий растворитель для гомополимера. В ИК-спектре хитозана наблюдаются характеристические полосы поглощения, соответствующие частотам: 1650 см<sup>-1</sup> (амид I), 1594 и 1411 см<sup>-1</sup> (C=O и CH<sub>2</sub> валентные колебания в Ac<sup>-</sup>), 1153, 1079 см<sup>-1</sup> и 1036 см<sup>-1</sup> (колебания, характерные для пиранозного кольца), 3374 см<sup>-1</sup> (результат сложения пиков по N–H и O–H валентным колебаниям), 1257 см<sup>-1</sup> (амид III). ИК-спектр сополимера хитозана с 4-N-винилпиридином, отмытого от гомополимера поли-4-N-винилпиридина, содержит помимо полос, характерных для хитозана, полосу 1603 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связи СН ароматического кольца 4-N-винилпиридина), что свидетельствует о присутствии винилпиридинового фрагмента в сополимере. В ИК-спектре продукта синтеза хитозана с акриламидом (акриламидом и акриловой кислотой) присутствует полоса 1678 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания карбонильной группы амида) и 1683 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания карбонильной группы акриловой кислоты). Это свидетельствует об образовании сополимера хитозан–акриламид и терсополимера хитозан–акриламид–акриловая кислота.

Сорбционные свойства хитозана и полученных сополимеров были апробированы при очистке сточных вод одного из гальванических производств Нижнего Новгорода (табл. 2, 3). В предварительных экспериментах было показано, что использование немодифицированного хитозана позволяет снизить содержание ионов Cr(III, VI) на 89%, Cu(II) на 92%, Fe(II, III) на 70%, Ni(II) на 66% и Zn(II) на ~38% (табл. 2). Однако этого недостаточно, чтобы очистить сточные воды до уровня ПДК, и требуется модификация полисахарида с целью повышения его сорбционной емкости.

Результаты сорбции ионов хрома из сточных вод с высоким содержанием ионов металлов сополимерами хитозана представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что сорбционная способность сополимеров хитозана с виниловыми мономерами к ионам хрома увеличивается в ряду хитозан–акриламид < хитозан–4-N-винилпиридин < хитозан–акриламид–акриловая кислота при одной и той же концентрации сорбента — 1.3 мас%. При этом степень очистки от ионов хрома составляет 18.1 < 39.4 < 81.5% соответственно. Введение в структуру сополимера хитозан–акриламид мономерных звеньев акриловой кислоты в 4 раза повышает эффективность сорбента. Это может быть обусловлено рядом причин. Величина pH водного раствора сточных вод гальванических производств является определяющим фактором и влияет на растворимость ионов металлов, их переход из одной формы в другую, степень ионизации используемого сорбента во время реакции. С одной стороны, активные центры

Таблица 2

Результаты сорбции ионов металлов хитозаном из сточных вод гальванического производства

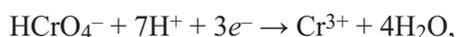
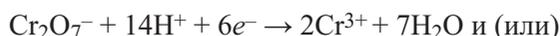
Cr <sub>общ</sub>		Fe <sub>общ</sub>		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)	
концентрация, мг·дм <sup>-3</sup>	степень очистки, %								
Исходные гальваностокки, pH 5.63									
3.25	—	1.29	—	1.40	—	7.21	—	0.73	—
Доза хитозана 0.5 мас%									
0.48	85.2	0.39	69.8	0.23	83.5	4.44	38.4	0.33	54.8
Доза хитозана 1 мас%									
0.36	88.9	0.51	60.5	0.11	92.2	5.01	30.5	0.26	65.8
ПДК, мг·дм <sup>-3</sup>									
0.05	—	0.02	—	0.09	—	0.1	—	0.13	—

**Таблица 3**  
 Результаты сорбции ионов хрома сополимерами хитозана с виниловыми мономерами из сточных вод гальванического производства

Сорбент	Количество сорбента, г/100 мл	Cr <sub>общ</sub> , мг·дм <sup>-3</sup>	Cr(III), мг·дм <sup>-3</sup>	Cr(VI), мг·дм <sup>-3</sup>
Исходные стоки	—	47.5	18.1	29.4
Хитозан	24	40.5	16.7	23.8
Хитозан-4-N-ВП	20	28.8	17.3	11.5
Хитозан-АА	20	38.9	16.2	22.7
Хитозан-АА-АК	7	14.5	<0.01	14.5
Хитозан-АА-АК	17	8.8	4.25	4.55
Хитозан-АА-АК	24	5.7	3.7	2.6

сорбента, содержащего фрагменты цепи хитозана, могут быть протонированы (в кислой среде) или депротонированы (в щелочной среде). В кислой среде увеличивается количество  $-\text{NH}_3^+$ -групп, которые будут адсорбировать ионы Cr(VI) посредством электростатического взаимодействия, так как ионы Cr(VI) существуют в различных формах:  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$  [11].

С другой стороны, в кислой среде происходит восстановление ионов Cr(VI) до Cr(III) [12]:



которые в нашем случае (в процессе сорбции pH раствора сточных вод снижается с 7.65 до 4.7) связываются с анионами звеньев акриловой кислоты, присутствующих в составе терсополимера. Одновременное проявление того и другого факторов при введении сополимера хитозан-акриламид-акриловая кислота, по-видимому, и позволяет в ~11 раз снизить содержание в стоках ионов Cr(VI).

### Выводы

Использование сорбентов на основе терсополимера хитозан-акриламид-акриловая кислота в гранулированной форме перспективно при очистке сточных вод, содержащих ионы металлов, так как позволит существенно упростить технологию и отказаться от стадии восстановления Cr(VI) до Cr(III) с использованием экологически небезопасных реагентов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.5706.2017 / БЧ).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Скотникова Дарья Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3261-3552>

Мочалова Алла Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2274-564X>

Смирнова Лариса Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9207-1524>

### Список литературы

- [1] Магизова Э. Ф., Корчева Е. С., Степанова С. В. // Журн. экологии и пром. безопасности. 2015. № 1–2. С. 44–46.
- [2] Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
- [3] Братская С. Ю., Червонецкий Д. В., Авраменко В. А., Юдаков А. А., Южкам А. А., Сергиенко В. И. // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 47–56.
- [4] Saba Magdy W., Mohamed Nadia A., Mohamed Riham R., Abd El Latif Soliman M. // Polym. Bull. 2011. V. 67. N 4. P. 693–707.
- [5] Zhang Junping, Wang Li, Wang Aiqin // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N 8. P. 2497–2502.

- [6] *Khairkar Shyam R., Raut Arun R.* // *Sci. J. Analyt. Chem.* 2014. V. 2. N 6. P. 67–70.
- [7] *Guanghua He, WanwanKe, Xiang Chen, Yahui Kong, Hua Zheng, Yihua Yin, Weiquan Cai* // *React. Functional Polym.* 2017. V. 111. P. 14–21.
- [8] *Мочалова А. Е., Круглова Е. Н., Юнин П. А., Апрятина К. В., Смирнова О. Н., Смирнова Л. А.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 2015. Т. 57Б. № 2. С. 99–112 [*Mochalova A. E., Kruglova E. N., Apyatina K. V., Smirnova O. N., Smirnova L. A.* // *Polym. Sci. Ser. B.* V. 2015. V. 57. N 2. P. 93–105].
- [9] *Баранова М. В., Шарифуллина Л. Р.* // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2017. Т. 31. № 13. С. 60–62.
- [10] *Мочалова А. Е., Смирнова Л. А.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 2018. Т. 60Б. № 2. С. 89–122 [*Mochalova A. E., Smirnova L. A.* // *Polym. Sci. Ser. B.* 2018. V. 60. N 2. P. 131–161].
- [11] *Sara Mousavi, Farhad Shahraki, Majid Aliabadi, Aminoddin Haji, Fabian Deuber, Christian Adlhart* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 1. 102817.
- [12] *Anah L., Astrini N.* // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2017. V. 60. N 1. 012010.
-