

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.72:661.183

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) НА ХИТИН- И ХИТОЗАНОВЫХ БИОКОМПЛЕКСАХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МИЦЕЛИЯ ГРИБА *Aspergillus niger*

© 2020 г. Л. В. Новинюк<sup>1</sup>, П. З. Велинзон<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок – филиал федерального государственного бюджетного научного учреждения “Федеральный научный центр пищевых систем имени В.М. Горбатова” РАН, Литейный проспект, 55, Санкт-Петербург, 191014 Россия

\*e-mail: aise50@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.07.2019 г.

После доработки 27.07.2019 г.

Принята к публикации 02.08.2019 г.

Исследование сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на выделенных из мицелия гриба *Aspergillus niger* хитин- и хитозанглюкановых комплексах показало, что данные биополимеры обладают достаточно высокой сорбционной способностью. В результате математического моделирования установлено, что теоретические модели Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина адекватно с высоким коэффициентом детерминации ( $R^2 = 0.97–0.99$ ) описывают равновесную сорбцию  $\text{Cu}^{2+}$  на исследованных биоконплексах. Анализ полученных из уравнения регрессии параметров сорбции показывает, что механизм сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на хитин- и хитозансодержащих комплексах имеет более сложный характер, отличающийся от теоретических предпосылок классических теорий и, предположительно, основан на процессах ионного обмена и комплексообразования.

**Ключевые слова:** изотермы сорбции, хитин- и хитозанглюкановый комплексы, теория Лэнгмюра, Фрейндлиха, Темкина, уравнения регрессии

DOI: 10.31857/S004418562004018X

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается особенно повышенный интерес к природным полиаминосахаридам – хитину и его деацетилованному производному хитозану, представляющим собой структурные аналоги целлюлозы [1, 2]. Это связано, прежде всего, с широкими возможностями использования их в различных областях биотехнологии, медицины, пищевой промышленности, а также для очистки сточных вод [3–5]. Обращает на себя внимание способность данных биополимеров проявлять сорбционную активность по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам [6–8].

В наибольших количествах хитин содержится в покровах (панцирях) ракообразных и насекомых, а также в клеточных стенках грибов и микроорганизмов [9, 10]. Известно, что в клеточной стенке мицелия гриба *Aspergillus niger* – продуцента лимонной кислоты, хитин содержится в виде хитин-глюканового комплекса [11, 12]. Проведенные нами исследования позволили выделить из мицелиальных отходов хитинглюкановый (ХГК) и хитозанглюкановый (ХТЗ ГК) комплексы [13], оценка сорбционной способности которых пред-

ставляет научный и практический интерес. Мощным инструментом для понимания сорбционных процессов является математическое моделирование сорбции с привлечением известных теоретических моделей для описания экспериментальных результатов исследований по сорбции и оптимизации [14].

Целью данной работы является изучение и математическое моделирование процессов сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на выделенных из мицелиальной биомассы гриба *Aspergillus niger* хитин- и хитозансодержащих биополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение ХГК основано на проведении щелочного и кислотного гидролиза соответственно на стадиях депротенинизации и деминерализации для удаления сопутствующих белковых соединений, липидов, пигментов и минеральных примесей из мицелиальной биомассы. При деацетилировании ХГК получен ХТЗ ГК, степень деацетилирования которого составляла 82–95%.

Оценку сорбционной способности исследуемых образцов ХГК и ХТЗ ГК проводили в стати-

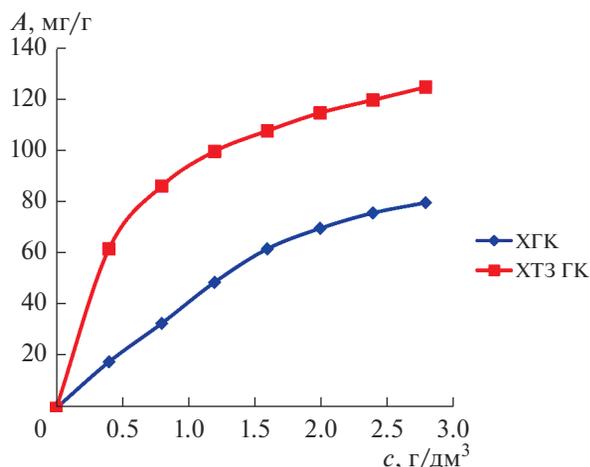


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на хитин- и хитозангликокановом комплексе.

ческих условиях при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  по сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из сернокислых растворов солей с различной концентрацией. Выбор сорбата (ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ) обусловлен наиболее частым использованием данного объекта в сравнительных исследованиях по изучению процессов сорбции на хитозане. Количество сорбированного металла рассчитывали по разности концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе до и после сорбции. Для определения концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах использовали метод йодометрического титрования. Статическую равновесную емкость рассчитывали по формуле (1):

$$A = \frac{(c_0 - c_1)V}{m}, \quad (1)$$

где  $A$  – статическая равновесная емкость, мг/г;  $c_0$  – исходная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе, мг/см<sup>3</sup>;  $c_1$  – остаточная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе после сорбции, мг/см<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г;  $V$  – объем раствора сернокислой меди, см<sup>3</sup>. Погрешность измерений составила 0.02–0.03 мг/см<sup>3</sup>. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета прикладных программ MS Excel и Statistica.

Равновесие в сорбционных процессах определяется, в первую очередь, суперпозицией равновесий в фазах раствора и сорбента [15]. Задача равновесия сорбции – описать количество сорбируемого компонента в твердой фазе в зависимости от его равновесной концентрации в жидкой фазе и получить изотермы сорбции. Основные практические задачи – это определение констант равновесия для описания изотерм сорбции и расчет величин равновесной емкости с использованием определенных констант. Получение экспериментальных изотерм сорбции является

наиболее подходящим методом для оценки сорбционной емкости адсорбента.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По экспериментальным данным проведенных исследований получены изотермы сорбции, устанавливающие зависимость величины сорбционной емкости  $A$  от равновесной концентрации сорбата  $c$  (рис. 1). Анализ изотерм сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  показывает, что сорбционная способность ХТЗ ГК значительно выше ХГК за счет наличия в хитозангликокановом комплексе деацетилированных первичных аминогрупп ( $-\text{NH}_2$ ). Присутствие ацетильных групп в ХГК, возможно, создает стерические затруднения при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

По характеру кривых полученные изотермы сорбции в соответствии с классификацией БДДТ (Бруннауэра, Деминга, Деминга и Теллера) можно отнести к I типу изотерм сорбции [14]. Нами проведена математическая обработка экспериментальных изотерм сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК с целью оценки возможности использования известных теоретических моделей адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина, наиболее часто используемых для описания равновесных сорбционных процессов [15, 16].

Теория Лэнгмюра характеризует мономолекулярную сорбцию на однородной поверхности твердой фазы, у которой все адсорбционные центры равноценны. Величина сорбционной емкости  $A$  при этом определяется из выражения (2):

$$A = \frac{a_L K_L c}{1 + K_L c} \quad (2)$$

или в линейной форме (3):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{a_L} + \frac{1}{a_L K_L c}, \quad (3)$$

где  $a_L$  – величина сорбционной емкости мономолекулярного слоя (емкость монослоя), характеризующая предельную емкость адсорбента, мг/г;  $K_L$  – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, дм<sup>3</sup>/г;  $c$  – равновесная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе, г/дм<sup>3</sup>.

Уравнение Лэнгмюра, как правило, очень хорошо с высоким коэффициентом корреляции описывает равновесную сорбцию ионов тяжелых металлов на полисахаридных сорбентах, что объясняет наиболее частое его использование [17].

Модель Фрейндлиха достаточно широко применяют для описания адсорбции растворенного вещества из раствора на неоднородной поверхности твердого тела, используя эмпирическое уравнение в виде степенной функции (4):

$$A = K_F c^{1/n} \quad (4)$$

или в линейной форме:

$$\ln A = \ln K_F + \frac{\ln c}{n}, \quad (5)$$

где  $K_F$  и  $n$  – константы уравнения Фрейндлиха.

Модель Темкина содержит параметр, учитывающий взаимодействия между адсорбционными центрами и адсорбатом. Кроме того, она предполагает, что снижение теплоты сорбции происходит в большей степени по линейному закону, чем по логарифмическому (6).

$$A = \frac{RT}{b_T} \ln a_T + \frac{RT}{b_T} \ln c, \quad (6)$$

где  $b_T$  – константа, характеризующая теплоту адсорбции;  $a_T$  – константа сорбционного равновесия, соответствующая максимальной энергии связывания;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К;  $T$  – абсолютная температура по Кельвину, К.

Эти модели легко могут быть линеаризованы для построения изотерм адсорбции в линейной форме и определения констант уравнений, характеризующих параметры процесса сорбции.

В результате математической обработки экспериментальных данных по сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК нами получены изотермы в линейной форме, графически представленные в координатах  $1/A = f(1/c)$ ,  $\ln A = f(\ln c)$  и  $A = f(\ln c)$  на рис. 2–4. Величина коэффициента детерминации  $R^2$  линейных моделей Лэнгмюра составила для ХГК и ХТЗ ГК соответственно 0.998 и 0.999, Фрейндлиха – 0.972 и 0.999, Темкина – 0.999 и 0.986. Из линейных уравнений регрессии определены значения параметров равновесной сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК (табл. 1).

По полученным параметрам (константам линейных уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина) были построены теоретические модельные изотермы, которые практически наложались на экспериментальные кривые. На рис. 5 в качестве примера представлены экспериментальные и теоретические изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК по модели Лэнгмюра. Для оценки адекватности теоретически рассчитанных изотерм экспериментально полученным проведена статистическая обработка с использованием дисперсий адекватности ( $S^2$ ) и критерия Фишера ( $F$ ). Результаты рассчитанных значений дисперсий адекватности и критерия Фишера даны в табл. 2. Анализ значений дисперсий адекватности и критерия Фишера показывает, что наиболее адекватно линейная модель Лэнгмюра описывает процесс сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на ХТЗ ГК ( $S_d = 1.89$ ,  $F_d = 1.44$ ).

Полученные в рамках классических моделей равновесия параметры важны как для понимания закономерностей сорбции, так и механизма сорб-

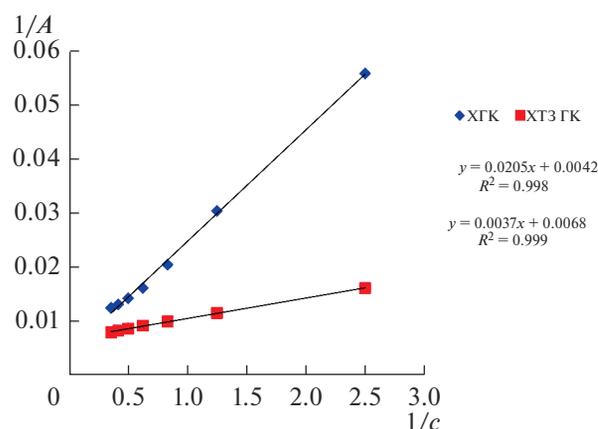


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в координатах линейного уравнения Лэнгмюра.

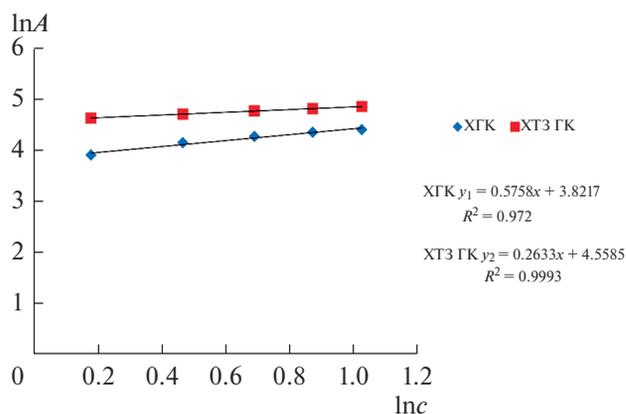


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в координатах линейного уравнения Фрейндлиха.

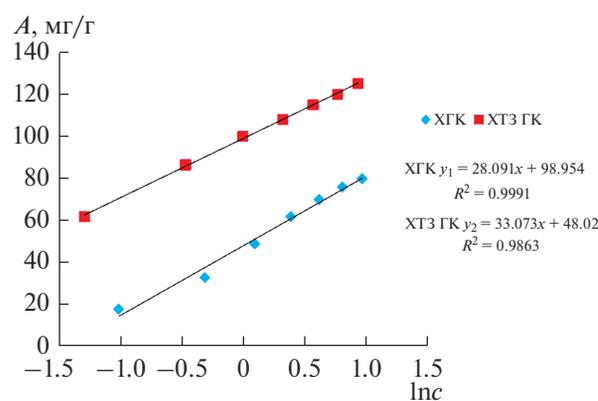


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в координатах линейного уравнения Темкина.

ционных процессов, протекающих при сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на выделенных из мицелиальной биомассы хитин- и хитозангликокановых биополимерах.

**Таблица 1.** Параметры линейных уравнений регрессии сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК

Сорбент	Модель Лэнгмюра		Модель Фрейндлиха		Модель Темкина	
	$a_L$ , мг/г	$K_L$ , $\text{дм}^3/\text{г}$	$K_F$	$n$	$a_T$	$b_T$
ХГК	238.10	0.21	45.68	0.74	3.28	65.66
ХТЗ ГК	147.06	1.84	95.44	3.80	44.99	92.68

**Таблица 2.** Значения дисперсий адекватности и критерия Фишера для математических моделей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на хитин- и хитозанглюкановом комплексе

Сорбент	Модель Лэнгмюра		Модель Фрейндлиха		Модель Темкина	
	$S_L^2$	$F_L$	$S_L^2$	$F_L$	$S_L^2$	$F_L$
ХГК	13.53	10.35	29.99	22.93	8.96	6.85
ХТЗ ГК	1.89	1.44	36.20	27.68	9.86	7.54

Определенные с использованием параметра  $K_L$  (модель Лэнгмюра) по уравнению (7) значения коэффициента разделения ( $R_L = 0.91\text{--}0.98$ ) меньше 1, что свидетельствует об имеющемся родстве между адсорбатом-адсорбентом и о благоприятных условиях для сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на данных сорбентах.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0}, \quad (7)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе,  $\text{г}/\text{дм}^3$ .

Несоответствие между теоретическими предельными значениями емкости монослоя  $a_L$  и экспериментально полученными величинами максимальной емкости сорбентов указывает на то, что механизм сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК имеет более сложный характер, отличающийся от

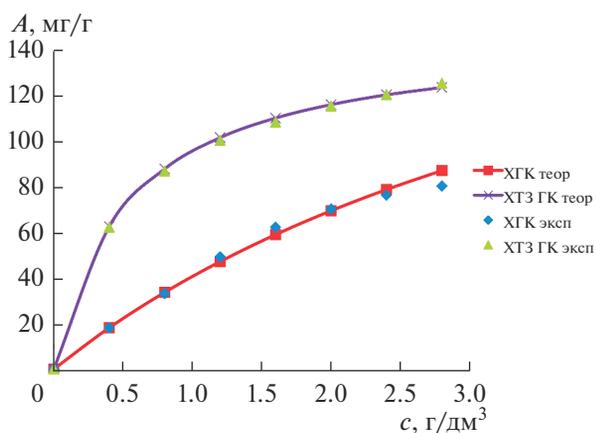
мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности.

Значения константы Фрейндлиха  $n$ , характеризующей интенсивность сорбционного процесса, показывают, что для ХГК  $n < 1$  при этом энергия связи сорбент-сорбат возрастает, в то время, как для ХТЗ ГК  $n > 1$  и энергия связи уменьшается по мере заполнения поверхности. Это говорит о том, что функциональные группы сорбентов не равноценны, и механизм их взаимодействия с сорбатом имеет различный характер.

Параметры  $a_T$  и  $b_T$  (модель Темкина), учитывающие соответственно максимальную энергию связывания и теплоту адсорбции, при сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на ХТЗ ГК выше, чем на ХГК, возможно, за счет наличия деацетилированных первичных аминогрупп, способных образовывать устойчивые структурные связи. Присутствие у хитин- и хитозанглюкановых сорбентов гидроксильных, карбоксильных и высокоактивных аминогрупп позволяет предположить, что механизм взаимодействия их с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  основан на процессах ионного обмена и комплексообразования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процесса сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на хитин- и хитозанглюкановых комплексах показало, что выделенные из мицелия гриба *Aspergillus niger* биополимеры обладают достаточно высокой сорбционной емкостью. В результате математического моделирования процессов сорбции установлено, что все три теоретические модели (Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина) адекватно с высоким коэффициентом детерминации ( $R^2 = 0.97\text{--}0.99$ ) описывают равновесную сорбцию  $\text{Cu}^{2+}$  исследованными биополимерами. Модель Лэнгмюра наилучшим образом ( $R^2$  близким к единице)



**Рис. 5.** Экспериментальные и теоретические изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на хитин- и хитозанглюкановом комплексе по модели Лэнгмюра.

позволяет описать сорбцию  $\text{Cu}^{2+}$  на данных поли-аминосахаридных сорбентах, что, в целом, согласуется с закономерностями сорбции тяжелых металлов целлюлозосодержащими материалами [17, 18].

Из полученных уравнений регрессии определены параметры сорбции, анализ которых показывает, что механизм сорбции на ХГК и ХТЗ ГК, имеющих высокоактивные гидроксильные, карбоксильные и аминогруппы, носит несколько иной характер, отличающийся от рассмотренных классических теорий. Предположительно, механизм взаимодействия сорбата с функциональными группами ХГК и ХТЗ ГК основан на процессах ионного обмена и образования хелатных комплексных соединений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2002. С. 368.
2. *Philibert T., Lee B. H., Fabien N.* // Applied biochemistry and biotechnology. 2017. V. 181. № 4. P. 1314–1337.
3. *Muxika A. et al.* // International J. Biological Macromolecules. 2017. V. 105. № 2. P. 1358–1368.
4. *Elsabee M.Z., Abdou E.S.* // Materials Science and Engineering. 2013. V. 33. № 4. P. 1819–1841.
5. *Luo Y., Wang Q.* // J. Food Processing & Beverages. 2013. V. 1. № 1. P. 1–13.
6. *Wang J., Chen C.* // Bioresource technology. 2014. V. 160. P. 129–141.
7. *Guibal E.* // Separation and Purification Technology. 2004. V. 38. № 1. P. 43–74.
8. *Muzzarelli R.A.A.* // Carbohydrate Polymers. 2011. V. 84. № 1. P. 54–63.
9. *Younes I., Rinaudo M.* // Marine drugs. 2015. V. 13. № 3. P. 1133–1174.
10. *Dhillon G.S. et al.* // Critical reviews in biotechnology. 2013. V. 33. № 4. P. 379–403.
11. *Феофилова Е.П.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2006. V. 42. № 6. P. 624–629.
12. *Zimoch-Korzuska A. et al.* // Food Hydrocolloids. 2016. V. 61. P. 338–343.
13. *Новинюк Л.В., Кулев Д.Х., Велизон П.З.* // Пищевая промышленность. 2016. № 11. С. 30–31.
14. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984. С. 306.
15. *Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радужкевич Л.В.* // ЖФХ. 1991. № 1. С. 9–30.
16. *Gerente C. et al.* // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2007. V. 37. № 1. P. 41–127.
17. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 243–271.
18. *Алексеева О.В., Багровская Н.А., Носков А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 18–24.