

А. К. Смирнов, Т. В. Смотрина, В. Ф. Шкодич,
А. М. Кочнев

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ НИКЕЛЯ (II) ЛИШАЙНИКОВЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

Ключевые слова: сорбция, Ni(II), лишайник, *Cladonia sylvatica*, атомно-абсорбционный анализ.

Изучены сорбционные свойства шрота лишайника по отношению к ионам никеля (II). В рамках моделей Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича оценены значения площади поверхности сорбента в набухшем состоянии и эффективной энергии активации, свидетельствующей о преобладающем вкладе физической сорбции ионов Ni(II) на шроте. Высокие значения степени и скорости извлечения никеля из водных растворов указывают на перспективность шрота лишайника в аспекте очистки воды от соединений никеля.

Keywords: sorption, Ni(II), lichen, *Cladonia sylvatica*, atomic-sorptions analysis.

Studied the sorption properties of groats of lichens in relation to Ni(II). In models of the Langmuir and Dubinin-Radushkevich estimated of the surface area of the sorbent in the swollen state and effective activations energy. This is a demonstrating the overwhelming contribution of physical adsorption of Ni(II) on groats high values of the extent and rate of extraction of Ni(II) from water solutions point to the efficiency meal lichens in the aspect of waters purification from Ni(II).

Введение

Разработка эффективных экологически чистых сорбционных технологий является в настоящее время актуальной задачей. Успешное решение проблемы защиты биосферы и мониторинга отрицательного влияния индустриализации на состояние природной среды связано в том числе с получением новых эффективных материалов для извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из водных растворов. В последние годы большое внимание уделяется биосорбентам полисахаридной природы, представляющим собой вторичные ресурсы переработки растительных материалов. В данном аспекте весьма перспективным, по нашему мнению, материалом являются шроты, остающиеся после извлечения из слоевищ лишайников биологически активных веществ. Имеются сведения об уникальной способности лишайников извлекать из окружающей среды и накапливать в своем слоевище различные элементы, в том числе и радиоактивные [1].

Основу слоевищ лишайников составляют полисахариды, такие как лихенин, изолихенин, галактотаннин и хитин. Их содержание достигает 70-80 % в пересчете на сухое сырьё [2]. Несмотря на невысокое содержание хитина в слоевищах лишайников (6-10 %), степень его дезацетилирования значительно выше по сравнению с азотсодержащими полимерами клеточных стенок свободноживущих грибов [2]. Следовательно, при рассмотрении возможных механизмов сорбции с участием гидроксильных и карбоксильных групп биомолекул лишайников необходимо учитывать и хелатообразующие свойства первичных аминокрупп.

Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей сорбции катионов никеля(II) из водных растворов шротами лишайников. Никель, широко используется для получения высокопластичных и стойких к коррозии сплавов, никелирования, изготовления аккумуляторов, для приготовления катализаторов, в производстве органических соединений. Основными источниками загрязнения окружающей среды никелем являются предприятия

горнорудной промышленности, цветной металлургии, машиностроительные, металлообрабатывающие, химические, приборостроительные и другие, использующие в технологических процессах различные соединения никеля; тепловые электростанции, работающие на мазуте и каменном угле; автотранспорт. Загрязняя почву, никель и его соединения вызывают изменения микробных ценозов. В организм никель поступает в основном через дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт и кожу вызывая заболевания верхних дыхательных путей и бронхолегочной системы: бронхиты, эмфизема (расширение) легких, снижение жизненной емкости легких, астма. Как хронические, так и острые отравления никелем и его соединениями могут приводить к летальному исходу. В малых концентрациях никель может вызвать у чувствительных к нему людей дерматиты, экзему рук. В крови людей, больных контактными дерматозами, выявлено повышенное содержание никеля. Металлический никель и некоторые его соединения являются канцерогенами [3].

Экспериментальная часть

Для исследования использовали шрот, полученный в результате предварительной обработки лишайника рода *Cladonia sylvatica* органическими растворителями: ацетон, хлороформ, петролейный эфир в аппарате Сокслета с целью извлечения низкомолекулярных компонентов.

Сорбцию ионов Ni(II) проводили в статических и динамических условиях из растворов NiCl₂ с начальными концентрациями (C₀) 10⁻⁶ – 10⁻¹ моль/л (модуль – отношение массы сорбента к объёму раствора – 1:100) при 20 °С. Концентрацию ионов никеля в растворе определяли фотометрически, согласно [4]. Для получения металлокомплексов Ni-шрот образец выдерживали в 0,1 М растворе NiCl₂ в течение 7 суток, затем промывали дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на Ni(II) в промывных водах и высушивали на воздухе. Содержание остаточного цинка в шротах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии

(ААС) с использованием спектрометра «AAAnalyst-400». Карбоксильную кислотность (содержание карбоксильных групп в единице массы сорбента) определяли способом, основанным на взаимодействии кислотных групп с ацетатом бария и последующем потенциометрическом титровании выделившейся уксусной кислоты [5].

ИК-спектры исходных и Ni-содержащих воздушно-сухих образцов записывали на ИК-Фурье-спектрометре «ALPHA» фирмы «Bruker» в таблетках с KBr при 20 °С. Математическую обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения OPUS.

Изотермы сорбции паров воды измеряли с использованием анализатора удельной поверхности и пористости Autosorb iQ компании Quantachrome Instruments. Статистическую обработку результатов выполняли с использованием пакета прикладных программ Origin 6.0.

Обсуждение результатов

При рассмотрении возможных механизмов сорбции ионов металлов на полисахаридных сорбентах учитывают, как правило, процессы ионного обмена на карбоксильных группах, комплексообразование с участием атомов азота амидных и ацетамидных групп и атомов кислорода гидроксильных групп и элементарного звена. Анализ ИК-спектров исходного и Ni-содержащего шрота и показал, что степень деацетилирования хитина, входящего в состав препарата, оцененная по отношению интенсивностей полос при 1654 см⁻¹ (амид I) и внутреннего стандарта (1040 см⁻¹) согласно [5] составляет порядка 36 %, что согласуется с данными [2]. Полоса карбонильного поглощения в области 1730 см⁻¹ свидетельствует о наличии в исследуемом шроте карбоксильных групп и, следовательно, о потенциальной возможности сорбировать ионы металлов по механизму ионного обмена. Однако, определенная согласно [6] карбоксильная кислотность групп не превышает 0,24±0,02 ммоль/г, что не позволяет рассчитывать на высокие сорбционные возможности шрота как катионообменника. Для Ni-содержащего препарата наблюдается увеличение интенсивности полосы амид-I при 1650 см⁻¹, исчезновение полос в области 1580 см⁻¹ и 1545 см⁻¹, обусловленных деформационными колебаниями N-H связей. Это связано, по нашему мнению, с формированием в результате сорбции металлокомплексов, вовлекающих свободные пары электронов донорноакцепторных атомов азота.

Полисахариды, благодаря наличию полярных групп, обладают высоким сродством к молекулам воды. Поэтому при изучении механизма сорбции катионов металла в системе биополимер – водный раствор электролита необходимо учитывать влияние молекул растворителя.

Изотермы сорбции паров воды шротами лишайников представлены на рис. 1. Там же приведены изотермы для наиболее изученных полисахаридов – микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и хитозана. Все они подобны, имеют σ-образный вид,

характерный для большинства частично-кристаллических стеклообразных полимеров, в которых в процессе сорбции развиваются высокоэластические деформации [7]. Результаты количественного анализа изотерм сорбции паров воды с использованием квазихимической модели сорбции (КХМ) [8] приведены в табл. 1, там же приведена предельная величина сорбции a_0 , отвечающая относительному давлению $P/P_s=1$. Концентрация активных центров и величина предельной сорбции в шротах лишайника существенно выше, чем в целлюлозе, и соизмерима с таковыми для хитозана, что предопределяет возможность использования лишайников в качестве альтернативного хитозану и более доступного сырья для создания гигроскопичных биоматериалов. Увеличение содержания катионов металла в шроте приводит к росту величин a_m и a_0 . Это может быть обусловлено разрыхлением структуры материала за счет координации Ni(II) с функциональными группами макромолекул, а также дополнительным связыванием молекул воды ионами Ni²⁺ при их гидратации, что необходимо учитывать при анализе закономерностей ионной адсорбции. На это указывает и закономерный рост констант α и β , характеризирующих «жесткость» цепей полимера. В частности, параметр β по-прежнему указывает возможность в результате кинетической подвижности звеньев предоставить пространство для размещения молекулы сорбата, чем больше β , тем больше подвижность матрицы полимера [8].

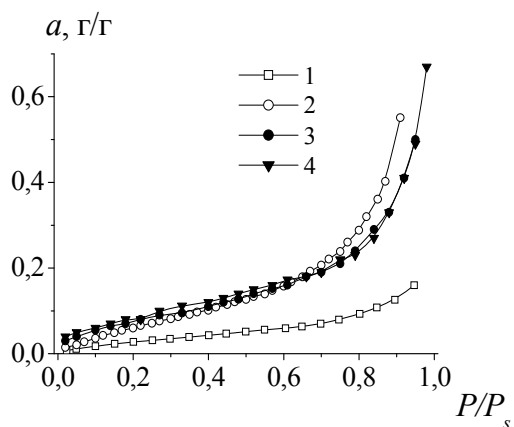


Рис. 1 – Изотермы сорбции паров воды МКЦ (Sigma Aldrich Chemie GmbH) (1); хитозаном (степень ДА>0,75; ММ (3,1–3,5)·10⁵ (Sigma Aldrich Chemie GmbH) (2); исходным (3) и Ni-содержащим (4) шротами лишайника

Таблица 1 – Параметры квазихимической модели сорбции (P=0,95)

Образец	МКЦ	Хитозан	Шрот	Шрот (0.1M NiCl ₂)
a_m , г/г	0,030	0,072	0,072	0,079
β	0,856	0,955	0,898	0,912
α	15	10	30	48
a_0 , г/г	0,206	1,593	0,703	1,098
R	0,999	0,999	0,998	0,997

Для определения сорбционной емкости шрота лишайника к ионам Ni(II) получена изотерма сорбции из водных растворов NiCl₂ при 20 °С (рис. 2). При описании изотерм сорбции ионов металлов на полимерных сорбентах используют различные модельные представления. Несмотря на то, что реальная поверхность шрота не характеризуется наличием энергетически эквивалентных адсорбционных центров, например, по причине его многокомпонентного полимерного состава, экспериментальные данные достаточно хорошо аппроксимируются в рамках модели Ленгмюра, что позволяет приблизительно оценить величину предельной сорбции (a_0), а также удельную поверхность ($S_{уд}$) сорбента в набухшем состоянии (табл. 2). Последнюю, оценивали, рассматривая в качестве геометрических размеров “посадочной площадки”, размер гидратированного иона Ni²⁺.

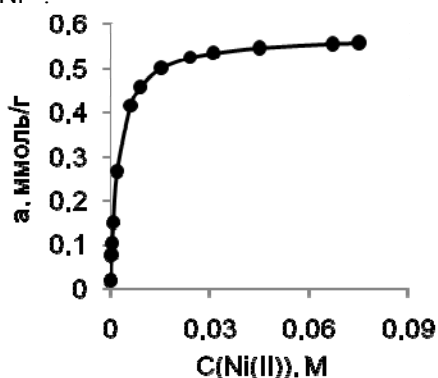


Рис. 2 – Изотерма сорбции Ni(II) шротом

Таблица 2 – Результаты обработки изотерм сорбции ионов Ni(II) из водного раствора NiCl₂ (P=0,95)

Модель Ленгмюра			
a_0 , мг/г	$S_{уд}$, м ² /г	K, л/моль	R
33,81±0,01	140±2	434±1	0,998
Уравнение Дубинина-Радускевича			
a_0 , мг/г	$S_{уд}$, м ² /г	E_{ef} , кДж/моль	R
29,82±0,01	123±2	0,94±0,01	0,996

В ряде работ для описания процесса сорбции из жидкой фазы на потенциально неоднородных поверхностях часто используется уравнение Дубинина-Радускевича, позволяющее оценить величину эффективной энергии активации [9]:

$$\ln \frac{a_0}{a} = \left(\frac{RT}{E_{ef}} \right)^2 \cdot \left(\ln \frac{C_0}{C} \right)^2,$$

где a - величина равновесной сорбции, моль/г, a_0 - величина предельной сорбции, моль/г, E_{ef} - эффективная энергия сорбции, Дж/моль, C и C_0 - исходная и равновесная концентрация, соответственно, моль/л.

Величины предельной сорбции ионов никеля (II) шротом лишайника, полученные с применением рассмотренных моделей в целом согласуются друг с другом (табл. 2). Шрот лишайника *Cladonia sylvatica* в контексте сорбционной способности по отношению к ионам Ni(II) (табл. 2), как оказалось,

занимает промежуточное положение между такими актуальными биополимерами, как целлюлоза ($a_0 \approx 16$ мг/г) [9] и хитозан ($a_0 \approx 60$ мг/г) [10], что связано, по нашему мнению с низким содержанием азотсодержащих полимеров в слоевищах лишайника.

Значение эффективной энергии активации, полученное по уравнению Дубинина-Радускевича свидетельствует о преобладающем вкладе физической сорбции ионов Ni(II) на шроте. Данный факт подтверждается также результатами атомно-абсорбционной спектроскопии (Содержание никеля: в исходном шроте – 1,3±0,1 мг/кг; в металлокомплексе шрота, полученного из 0,1М раствора NiCl₂ - 6899±1 мг/кг), указывающими на то, что большая часть сорбированного никеля удаляется в процессе “отмывки” шрота дистиллированной водой и весьма привлекательно в аспекте регенерации сорбента. Кроме того, степень извлечения Ni(II) из водных растворов с концентрациями менее 10⁻³ моль/л, определяемая по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C) \cdot 100\%}{C_0}$$

составляет более 70%, что, с учетом ПДК ионов никеля в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (1,7·10⁻⁶ М), указывают на перспективность использования шрота для очистки воды от соединений никеля.

Одной из важнейших технологических характеристик сорбента является, как известно, скорость достижения сорбционно-десорбционного равновесия. В связи с этим нами была поставлена задача определения кинетических особенностей сорбции ионов Ni(II) из раствора. Как оказалось, 70% и 90% от величины максимальной степени извлечения металла при данной концентрации Ni(II) достигается шротом за время порядка 3 и 20 минут, соответственно, что является весьма актуальным с точки зрения использования данного биосорбента в динамическом режиме концентрирования металла из раствора.

Значительное влияние на величину сорбции в полисахаридных сорбентах оказывает, как известно, pH раствора [9]. Диапазон кислотности среды, соответствующий максимальной сорбционной емкости обусловлен с одной стороны соотношением энергий взаимодействия катионов металла и водорода с активными центрами полимера, а с другой стороны - значениями pH среды, определяющими начало образования осадков гидроксидов и основных солей металлов. Было показано, что в сильно-кислой области катионы Ni(II) практически не извлекаются из раствора ($a \approx 1$ мг/г). В области pH от 2 до 4 наблюдается резкий рост величины сорбции. Широкий диапазон pH (от 4 до 10 единиц pH) плато максимальной сорбционной емкости шрота представляет большой практический интерес – нет необходимости в предварительной подготовке очищаемой воды доведением её до оптимального значения кислотности.

Высокая сорбционная способность шрота по отношению к парам воды и ионам Ni(II), устойчивость в кислых водных средах, а также высокая скорость достижения сорбционно-десорбционного

равновесия и широкий диапазон pH максимальной сорбционной способности, определяют возможность использования лишайников в качестве альтернативного целлюлозе и хитозану сырья для создания сорбционных биоматериалов.

Литература

1. М.И. Соловьёва, З.А. Кудинова, С.С. Кузьмина, *Наука и образование*, 3, 118-122 (2007)
2. Н.Р. Мейчик, Е.Г. Любимова, И.П. Ермаков, *Физиология растений*, 57, 2, 273 (2010)
3. В.М. Пешкова, В.М.Савостина, *Аналитическая химия никеля*. Наука, Москва, 1966. 205 с.
4. ПНД Ф 14.1.46-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом.
5. Г.А. Вихорева. Дисс. докт. хим. наук, МГТА им. А.Н. Косыгина, Москва, 1998. 317 с.
6. А.П. Подгероб, *Вестник БГУ*, 2, 3, 76-81 (2008)
7. А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, А.А. Щербина и др, *Высокомолекулярные соединения*, 50 (А), 6, 977-988 (2008)
8. Л.Е. Ключев, С.Ф. Гребенников, *Журнал физической химии*, 72, 3, 534-537 (1998)
9. Т.И. Никифорова. Дисс. докт. хим. наук, ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, 2014. 365 с.
10. Л.Ф. Горовой, В.Н. Косяков. *Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение*. Наука, Москва, 2001, С. 217-246.

© **А. К. Смирнов** - канд. хим. наук, доц. институт медицины и естественных наук МГУ, aksmi@yandex.ru; **Т. В. Смотрина** - канд. хим. наук, доц. кафедра физики МГУ, tatyana-smotrina@yandex.ru; **В. Ф. Шкодич** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, shkodich@mail.ru; **А. М. Кочнев** – д.п.н., проф., зав. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, kochnev55@bk.ru.

© **A. K. Smirnov** - Candidate of chemical sciences, Docent The Institute of Medicine and Science Volga State Technological University, Mari State University, aksmi@yandex.ru; **T. V. Smotrina** - Candidate of chemical sciences, Docent Departament of Physics Volga State Technological University, Mari State University, tatyana-smotrina@yandex.ru; **V. F. Shkodich** - associate professor, KNRTU, shkodich@mail.ru; **A. M. Kochnev** – prof. of KNRTU, kochnev55@bk.ru.