

ХІТОЗАН ТА ЙОГО ПОХІДНІ, ЯК ЕФЕКТИВНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ МЕТАЛІВ

Т.М. Будняк¹, В.А. Тьортих¹, Е.С. Яновська²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна

В огляді проаналізовано фізико-хімічні характеристики та адсорбційні властивості природного полімеру хітозану та його модифікованих форм щодо йонів металів. Розглянуто механізми адсорбційної взаємодії та йонного обміну за участю функціональних груп хітозану та його похідних з метою створення на їх основі ефективних адсорбентів для вилучення металів з водних розчинів.

Вступ

Протягом останніх років багато робіт було присвячено пошуку та розробці ефективних та відносно недорогих адсорбентів для вилучення йонів важких металів із забруднених вод. Підвищений інтерес спостерігається до використання матеріалів біологічного походження, а саме відходів агропромислового виробництва та морепродуктів (водорості, гриби, кавові зерна, зелений чай, алое, ячмінь, пшениця, кукурудза, кокосова шкаралупа, рисова оболонка, панцирі ракоподібних та інше) [1, 2]. Деякі з цих матеріалів виявляють високу сорбційну здатність та, на відміну від синтетичних матеріалів, характеризуються такими важливими властивостями, як біосумісність, нетоксичність, здатність до біодеградації, а також мають відносно невисоку собівартість та відновлюються у природі. Одним з таких сорбентів є хітозан, широко розповсюджений природний полісахарид (рис. 1).

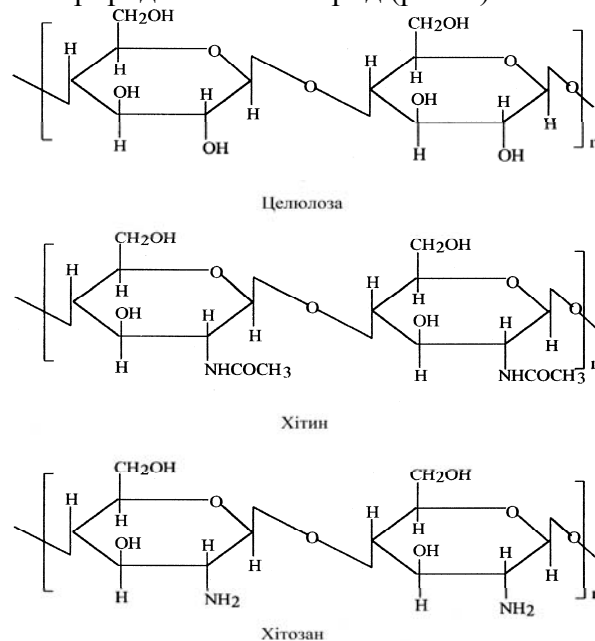


Рис. 1. Структура найпоширеніших природних полісахаридів.

Завдяки своїм унікальним властивостям хітозан без сумніву можна назвати біополімером XXI століття. Він успішно застосовується у медицині (бинти та губки,

виробництво штучних кровоносних судин, підготовка хірургічних імплантатів, штучної шкіри, гальмування появи пухлин та лікування опіків шкіри, виробництво очних лінз), паперовій промисловості (обробка поверхні, фотографічне виробництво паперу, самокопіюючий папір), косметології (пудра, лак для нігтів, зволожуючі лосьйони), біотехнології (іммобілізація ензимів, розділення протеїнів, застосування у хроматографії), харчовій промисловості (вилучення кислот та барвників, як стабілізатор кольору, як харчові добавки), агропромисловості (обробка насіння, добрива, контрольоване вивільнення агрохімікатів) та як очисник води (вилучення йонів металів, амінокислот, барвників, флокуляція/коагуляція протеїнів, фільтрація). Завдяки високому вмісту функціональних аміно- та гідроксильних груп, хітозан є ефективним біoadсорбентом щодо деяких токсичних йонів, барвників та органічних забрудників [3]. Систематичне вивчення фізико-хімічних властивостей хітозану та його похідних дає перспективу створення нових ефективних сорбентів на їх основі.

Фізико-хімічні властивості хітозану

Хітозан є кополімером пов'язаних β -1,4 зв'язком 2-ацетамідо-2-деоксі-*D*-глюкопіранози і 2-аміно-2-дезоксі-*D*-глюкопіранози [3, 4], який одержують шляхом деацетилювання хітину (рис. 2):



Рис. 2. Схема деацетилювання хітину.

Полімер має аморфно-кристалічну структуру та характеризується поліморфізмом, причому при переході від хітину до хітозану кількість структурних модифікацій збільшується до 6. Збереження при цьому розмірів кристалічних доменів хітозану уздовж осі макромолекули на рівні відповідної характеристики для хітину (103 нм) свідчить про те, що конформація макромолекул при переході від хітину до хітозану суттєво не змінюється. В той же час, в процесі деацетилювання хітину помітно зменшується загальна впорядкованість структури (ступінь кристалічності знижується до 40–50 %). Зниження ступеня кристалічності може бути обумовлено як аморфізацією структури внаслідок внутрішньокристалічного набухання при деацетилюванні, так і порушеннями регулярності будови полімерного ланцюга в разі неповного відщеплення *N*-ацетильних груп. Хоча хітин і хітозан складаються з глюкозамінових і ацетилглюкозамінових ланок, полімери відрізняються за здатністю до розчинності в кислих розчинах, що обумовлено ступенем деацетилювання [3, 5]. Оцінку ступеня деацетилювання можна проводити багатьма різними методами, але найбільш поширеними з них є інфрачервона спектроскопія і ЯМР-аналіз [6–8].

Хімічні властивості хітозану зумовлені його структурою. Велика кількість вільних аміногруп у молекулі хітозану визначає його властивість зв'язувати протони і набувати надлишковий позитивний заряд, що зумовлює його комплексотвірні та йонообмінні властивості. Завдяки цьому полімер здатен зв'язувати і міцно утримувати йони металів (зокрема радіоактивних ізотопів і токсичних елементів) за рахунок різноманітних електростатичних і донорно-акцепторних взаємодій. Здатність хітозану утворювати велику кількість водневих зв'язків визначає його можливість зв'язувати органічні водорозчинні речовини, в тому числі бактеріальні токсини й токсини, які утворюються в товстому кишечнику в процесі травлення. З іншого боку, сильна взаємодія між молекулами хітозану призводить до його поганої розчинності у воді,

оскільки зв'язки між молекулами полімеру є міцнішими, ніж між молекулами хітозану і води. Разом з тим, хітозан добре набухає і розчиняється в органічних кислотах – оцтовій, лимонній, щавлевій, янтарній, причому він здатний міцно утримувати у своїй структурі розчинник, а також розчинені і суспендовані у ньому речовини. Тому в розчиненому вигляді хітозан має набагато кращі сорбційні властивості, ніж у нерозчиненій формі. Хітозан також здатний зв'язувати насичені вуглеводні, в тому числі жири і жиророзчинні сполуки, за рахунок гідрофобних взаємодій і ефекту молекулярного сита. Розщеплення хітину і хітозану до N-ацетил-D-глюкозаміну та D-глюкозаміну відбувається під дією ферментів, тому ці полімери здатні до повної біодеградації і не забруднюють навколишнє середовище. Таким чином, хітозан є універсальним сорбентом, здатним зв'язувати широкий спектр речовин органічної та неорганічної природи, що визначає перспективні можливості його застосування.

У кислому водному середовищі відбувається гідратація хітозану з розширенням проміжків між макромолекулами через взаємодію аміних, гідроксильних та інших груп біополімеру з молекулами води. Повністю гідратовані основні ланцюги молекул хітозану можуть перетворюватися в кулясті утворення, які при високих значеннях рН розчину здатні трансформуватися в ниткоподібні молекули, причому спостерігається зростання в'язкості. Гнучкість зв'язків С-С в полісахаридах нижче гнучкості звичайної високомолекулярної структури, тому їх в'язкість є порівняно високою. Крім впливу кількості аміногруп, в'язкість пов'язана з молекулярною масою полімеру, рН і природою середовища. З підвищенням температури змінюється текучість розчину полімеру за рахунок ослаблення водневих зв'язків між ланцюгами молекул. В'язкість знижується при зниженні рН середовища, коли відбувається протонування аміногруп хітозану.

Розташування полімерних ланцюгів в молекулі хітозану залежить від походження хітину. Розрізняють три типи хітину: α -хітин (панцирі креветок і крабів), β -хітин (перо кальмарів) і γ -хітин (кутикула шлунку головоногих молюсків). В залежності від типу хітину спостерігається паралельний, антипаралельний і послідовний розподіл полімерних ланцюгів. Після екстракції або розчинення полімеру кристалічність матеріалу змінюється, і різні типи кристалічних центрів хітину зникають. Важливі зміни кристалічності полімеру також спостерігаються в результаті взаємодії хітозану з йонами металів або кислотами [9, 10]. Кристалічність полімеру оцінюють методом рентгенівської дифракції [11, 18].

Розчинність хітозану є важливим параметром, який контролюється молекулярною масою полімеру, видом і концентрацією кислоти, що використовується для розчинення полімеру, та присутністю у розчині йонів металів, які можуть взаємодіяти з хітозаном, зшиваючи ланки полімерних ланцюгів, і, тим самим, зменшувати його розчинність. Хоча хітозан розчиняється у більшості мінеральних і органічних кислот, він є відносно стабільним в сірчано-кислих розчинах. Цей параметр повинен бути прийнятий до уваги при розробці експериментів і хімічному модифікуванні полімеру. Сорбція катіонів металів зазвичай відбувається при рН, близьких до нейтральних, а десорбція, як правило, здійснюється у кислих розчинах [12].

Стійкість хітозану. Хітозан є відносно стійким полімером, проте під впливом часу в ньому може початися гідроліз, деякі групи дисоціюють, кільця глюкози можуть утворювати макрокілля. Гідроліз може відбуватися також під впливом деяких мікроорганізмів. Встановлено, що порошок хітозану може зберігатися без змін в умовах дотримання сухості (в щільно закритій ємності при постійній температурі) щонайменше три роки. Однак при поглинанні вологи або при знаходженні в водному розчині в полімері може початися гідроліз, який з підвищенням температури

прискорюється. Якщо зразок хітозану протримати при температурі 50°C протягом шести місяців, то його вага зменшиться на 30%. Під дією променів світла гідроліз хітозану розвивається так само, як і під впливом температури. Довжиною хвилі, найбільш прийнятною для початку світлового гідролізу, є 200-240 нм. При збільшенні довжини хвилі реакція гідролізу затухає.

Вплив фізичної форми хітозану на його сорбційні властивості

Однією з найцікавіших переваг хітозану є його універсальність. Матеріал легко піддається фізичним змінам та перетворюється у різні форми, такі як порошок, наночастинки, гранули, мембрани, губки, волокна або порожнисті волокна, що дає змогу застосовувати його у різноманітних сферах.

Контролювання фізичного стану полімеру дає змогу прогнозувати перебіг процесів сорбції. Так, йонообмінні смоли на основі хітозану, як правило, використовують в нерухомому шарі. Дрібні частинки хітозану, як виявляється, непридатні для використання в системах колонок, оскільки вони викликають серйозні гідродинамічні обмеження і засмічення. Використання хітозану у формі гелевих гранул (кульок) може вирішити цю проблему, бо при використанні хітозану у такій формі поліпшуються дифузні властивості і гідродинамічна поведінка за рахунок зменшення сорбційного об'єму. Висушування гранул для поліпшення сорбційного об'єму призводить до значного погіршення кінетичних характеристик. Проте було відзначено, що контрольована сушка гранул, насичених такими сполуками, як сахароза, запобігає руйнуванню структури під час видалення води, і гранули здатні частково відновити свої первісні обсяги та підтримувати свою кінетичну продуктивність щодо сорбції дороговісних металів. Застосування волокнистих матеріалів є більш ефективним, оскільки процес коагуляції, який використовується для підготовки волокна, дозволяє підтримувати вологий стан протягом процесу екструзії і запобігає руйнуванню структури.

Для поліпшення селективності сорбції металів застосовують одночасно методи фізичної і хімічної модифікації хітозану. Одним з таких є метод, в якому сорбуються йони заданого розміру. Перша частина процесу – проведення хімічної модифікації – взаємодія хітозану із зшиваючим агентом, що перешкоджає руйнуванню структури полімеру та зберігає порожнини необхідного розміру для сорбції конкретного металу. На останньому етапі адсорбується сам метал. Ця процедура збільшує адсорбційну ємність хітозану щодо родію, купруму та галію [17, 18].

Хімічне модифікування хітозану

Хімічне модифікування хітозану виконують з двома цілями:
– запобігання розчиненню полімеру при сорбції у кислих розчинах;
– підвищення сорбційної здатності (збільшення сорбційної ємності або підвищення селективності сорбції) (рис. 3) [5, 19].

Процедура *зшивання хітозану* виконується за рахунок реакцій полімеру з різними біфункціональними реагентами, такими як глутаровий альдегід [19, 20], 1,1,3,3-тетраметоксипропан [21], окиснений циклодекстрин [22], дигліциділовий ефір етиленгліколю [23], гліцеролполігліцидилетер або гексаметилендіізоціанат [24]. Як зшиваючі агенти використовуються також реагенти типу епіхлоргідрину, які можуть реагувати, з одного боку, шляхом щеплення з аміногрупами з утворенням основ, а з іншого – за рахунок взаємодії хлору з іншими функціональними групами [25]. Також, як зшиваючий агент, можна використати триполіфосфат для підготовки гелевих гранул хітозану, а саме для коагуляції або нейтралізації (рис. 4) [5, 26, 27].

Зшивання полімеру може призвести до значного зниження його адсорбційних властивостей, особливо при зшивці за рахунок аміногруп хітозану. Це обумовлено тим, що при зшиванні хітозану частина аміногруп йде на зшивку ланок полімеру між собою, тобто кількість незв'язаних аміногруп, що можуть брати участь в комплексоутворенні, зменшується [15, 28]. Тим не менш, при належному співвідношенні полімеру і зшиваючого агенту можна досягти досить прийнятних результатів щодо комплексоутворення і стійкості полімеру. Найважливіші переваги, властивості та характеристики зшитих матеріалів вдало підсумовані у роботі [5]:

- Гомогенні зшиті матеріали досить легко отримуються з відносно недорогих реагентів та доступні у широкому спектрі структур з різними властивостями та багатьох конформаціях, таких як гелі, частинки з нестандартною формою, мембрани, покриття, плівки, волокна, капсули та губки.

- Вони нерозчинні у кислому та лужному середовищах, а також в органічних розчинниках. Зшиті гелі є дуже стабільними гідрофільними полімерами, які стають більш стійкими до змін температури та рН порівняно з вихідними полісахаридами. Ці характеристики важливі для адсорбентів, тому що вони можуть застосовуватися у середовищі з низьким або високим рН. Більш того, після проведення зшивки, ефект набухання полімеру у водному середовищі зникає.

- Зшивання знижує кількість кристалічних зон у полісахаридів та, таким чином, може змінювати кристалічну структуру полімеру. Цей параметр дуже сильно впливає на сорбційну здатність, тому що може контролювати доступ до сорбційних центрів.

- Після проведення сорбції зшиті матеріали можуть бути легко регенеровані за рахунок промивання розчинником або екстракцією.

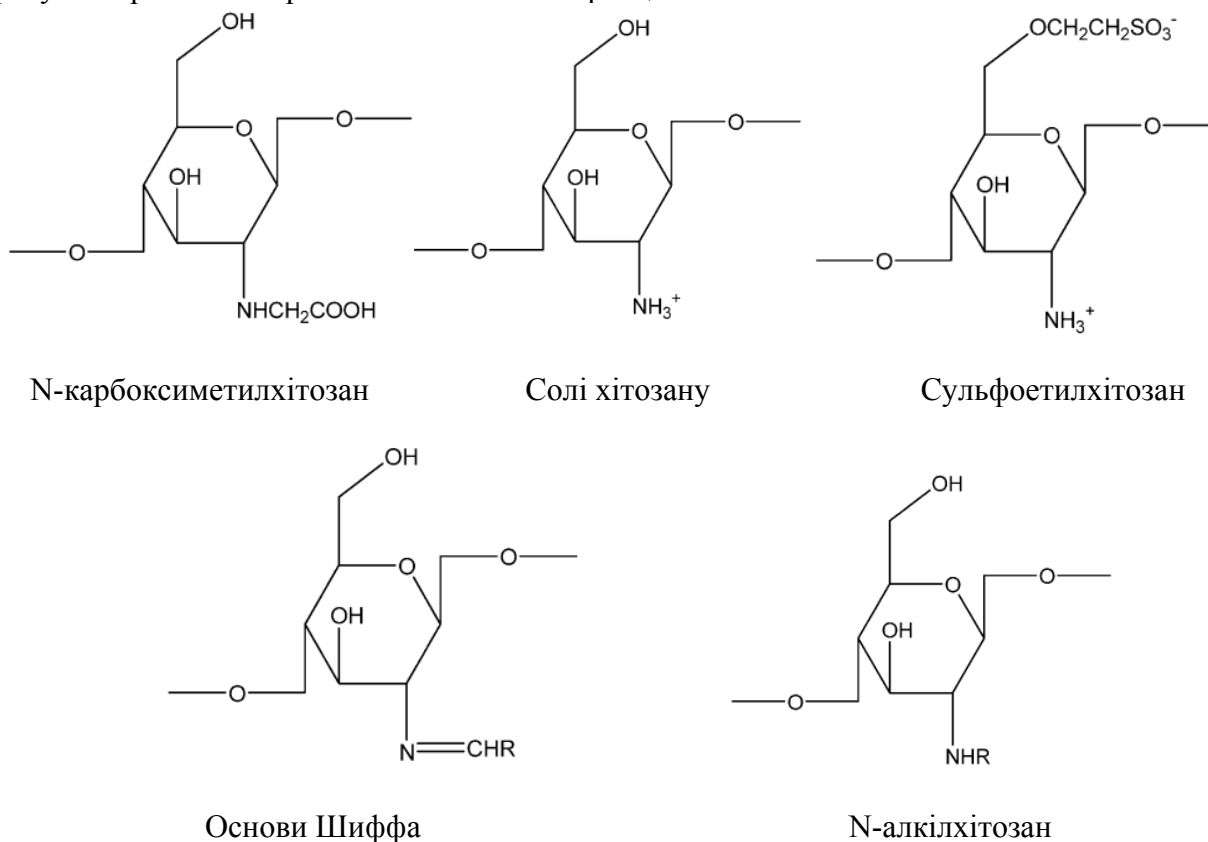


Рис. 3. Деякі напрямки хімічної модифікації хітозану

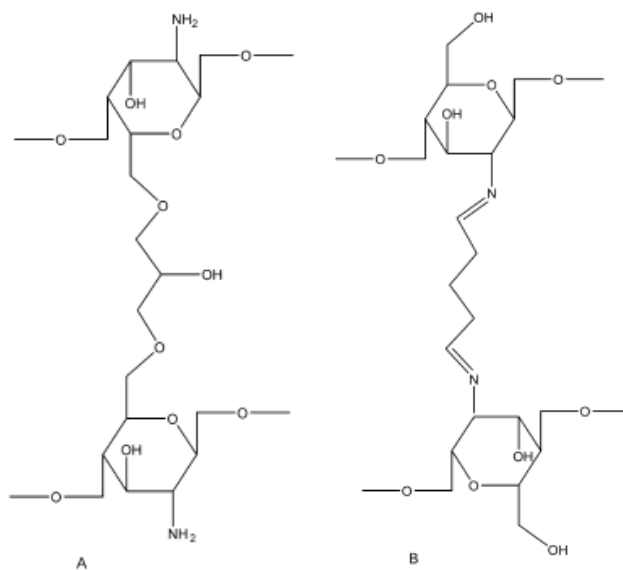


Рис. 4. Схеми структур зшитого хітозану: *A* – хітозан, зшитий епіхлоргідрином; *B* - хітозан, зшитий глутаровим альдегідом.

Функціоналізація хітозану. Існують раціональні шляхи надання хітозану нових функціональних властивостей за рахунок прищеплення різних функціональних груп. Був досліджений ряд похідних хітозану, наприклад, хітозан з прищепленими карбонільними і карбоксильними групами, хітозан з прищепленим краун-ефіром, фрагментами етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTA), диетилентриамінпентаоцтової кислоти (DTPA), імінодіоцтової кислоти (IDA) [29-32], хітозан з прищепленим метилпіридином, фосфорильований хітозан, похідні хітозану з сіркою та нітрогеном, як гетероатомами, хітозан з прищепленими цукрами [5, 33] та інші.

Адсорбційні властивості хітозану та його похідних

Хітозан є непоганим природним адсорбентом для вилучення йонів металів з водних розчинів, оскільки має високу гідрофільність внаслідок наявності значного числа гідроксильних груп, певну кількість первинних аміногруп, що можуть виступати, як адсорбційні центри, гнучку структуру полімерного ланцюга, що забезпечує відповідну конфігурацію для комплексоутворення функціональних груп з йонами металів [13]. При цьому аміногрупи хітозану відіграють особливо важливу роль, хоча гідроксильні групи також можуть брати участь у процесах сорбції. Кількість аміногруп, доступних для взаємодії з йонами металів, залежить від ступеня деацетилювання полімеру (аміногрупи хітозану мають вищу реакційну здатність, ніж ацетамідні групи хітину) [14, 15]. В нейтральних умовах, атоми нітрогену аміногруп надають вільні електрони, які взаємодіють з катіонами металу, що призводить до зв'язування металів в комплекси. Координація двовалентних йонів важких металів з аміногрупами хітозану може бути досягнута при їх молярному співвідношенні 1 : 1, 1 : 2 і 1 : 4 [13]. Крім того, встановлено також, що може відбуватися координація декількох йонних форм металів одночасно. Випадки внутрішньомолекулярного комплексоутворення з трьома різними конфігураціями і міжмолекулярного комплексоутворення з чотирма різними формами описані в [16].

У кислому середовищі, де відбувається протонування аміногруп, хітозан набуває властивості зв'язувати аніони за рахунок електростатичної взаємодії. Слід підкреслити, що сорбційні властивості хітозану залежать не тільки від таких параметрів полімеру, як

ступінь деацетилювання, довжина полімерних ланцюгів, кристалічність, фізична форма, але і від рН і складу розчину.

Механізми взаємодії хітозану та його похідних з йонами металів

Проведені дослідження механізмів сорбції дають змогу стверджувати, що саме аміногрупи є основними центрами при взаємодії з йонами металів, хоча гідроксильні групи (особливо при С-3) теж можуть сприяти сорбції. Вказані функціональні групи можуть взаємодіяти з йонами металів за допомогою різних механізмів в залежності від металу, рН і розчинника. Вільна пара електронів на нітрогені може зв'язувати катіони металів при рН, близьких до нейтрального або слабкокислих. З іншого боку, протонування аміногруп в кислих розчинах надає полімеру позитивний заряд, а, отже, є потенціал для вилучення аніонів металу [34, 35].

Варто зазначити, що сорбція металів може включати в себе різні механізми в залежності від складу розчину, рН, оскільки ці параметри можуть вплинути на протонування полімеру (відштовхування катіонів металу) і на наявність тих чи інших йонних форм металів у розчині. Взаємодія катіонів металів з лігандами у розчині може привести до утворення відповідних металовмісних аніонів, а це призведе до зміни механізму хелатування на механізм електростатичної взаємодії з протонованими аміногрупами полімеру.

Більшість досліджень *механізму комплексоутворення* при сорбції металів хітозаном стосуються йонів купруму. Було запропоновано кілька суперечливих гіпотез для інтерпретації механізму поглинання. В цілому їх можна розділити на дві групи з умовною назвою «місткова модель» і «кільцева модель». У містковій моделі йони металів зв'язані з декількома аміногрупами з того ж ланцюга або з різних ланцюгів з утворенням між- або внутрішньомолекулярних комплексів [38–40], в кільцевій моделі йони металу пов'язані з аміногрупами в кільця. Для дослідження механізму взаємодії були використані наступні методи: круговий дихроїзм [13, 41, 42], УФ-спектрофотометрія [40], інфрачервона спектроскопія [43], мас-спектрометрія [44], потенціометрія [13, 40, 41, 45] і титрування [46].

Хітозан утворює унікальний комплекс з купрумом, структура якого близька до $[\text{CuNH}_2(\text{OH})_2]$ нижче рН 6,1. Враховуючи координаційне число купруму, четверте місце може бути зайняте або молекулою води або ОН-групою в С-3 положенні [13]. У роботі [46] було підтверджено цю гіпотезу за допомогою калориметричних вимірів. Купрум координується з трьома атомами кисню і одним атомом нітрогену з плоско-квадратичним або тетраедричним оточенням.

Багато з цих досліджень виявили відмінності в сорбційних механізмах та/або видах металів, адсорбованих на полімері при зміні експериментальних умов (рН, концентрації металу, відношення метал/ліганд) [40, 44]. Наприклад, в [40] встановлено, що координаційне число варіює від 1 до 2 при значеннях рН від 5,3 до 5,8. Зміна конформації може бути причиною змін в координаційному механізмі і виді комплексу, утвореного між міддю і аміногрупами хітозану. Більшість досліджень проводилися з розчинами олігомерів чи полімерів хітозану, причому олігомери виявилися більш ефективними сорбентами.

Кілька опублікованих досліджень ґрунтувалися на інтерпретації механізму комплексоутворення хітозану з іншими металами. Хірано і співавтори [47] описали формування комплексу між аміногрупами хітозану та ураніл-йонами зі співвідношенням 1 : 1, оскільки за даними елементного аналізу значення U/N виявилось близьким до 1. Пірон і Домард [48] встановили, що уран адсорбується на хітозані за рахунок взаємодії двовалентного уранілу з аміногрупою та з двома ОН-групами, а четвертий зв'язок йде на зв'язування з молекулою води, або з ОН-групою в

позиції С-3 глюкозаміну. З іншого боку, співвідношення оптимальної сорбції в експериментальних умовах, з відповідною перевагою гідролізованих видів уранілу $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, було використано для ідентифікації гідролізованих, а не адсорбованих видів [49].

Важливо зауважити, що хітозан має дуже обмежену спорідненість до лужних і лужноземельних металів через відсутність у них *d*- і *f*- ненасичених орбіталей (на відміну від перехідних металів). Тим не менше, ці йони металів можуть бути сорбовані на похідних хітозану, зокрема з прищепленими фосфорильними групами [50].

Йонний обмін або електростатична взаємодія. Протонування амінів в кислих розчинах контролюється стійкістю полімеру, яка в свою чергу визначається ступенем деацетилювання хітозану та густиною його заряду. Сорліер і співавтори [52] вивчали кислотно-основні властивості хітозану в залежності від ступеня ацетилювання і ступеня дисоціації. Вони відзначили, що константа стійкості істотно змінюється за наступними параметрами: від 6,3 до 7,2 при повній дисоціації (при ступені деацетилювання хітозану від 5 до 75%), в той час як константа стійкості між граничними значеннями ступеня деацетилювання значно зростає, а ступінь дисоціації зменшується. Ці властивості є ключовими параметрами для розуміння електростатичних властивостей хітозану та його катіонної поведінки, що, в свою чергу, може вплинути на його здатність зв'язувати аніони.

У ряді досліджень було зосереджено увагу на сорбції аніонів металів і аніонних барвників на хітозані і його похідних. При нейтральному рН близько 50% від загального числа аміногруп залишаються протонуваними і теоретично доступні для сорбції аніонів. Однак існування вільних аміногруп може призвести до прямого комплексоутворення з катіонами металів. При зниженні рН протонування аміногруп збільшується разом з ефективністю сорбції. Коефіцієнт розподілу може бути визначений, як відношення сорбційної ємності до рівноважної концентрації металу в розчині. Зазвичай, визначають логарифм коефіцієнта розподілу в залежності від рН. Нахил кривої використовується для визначення стехіометрії йонного обміну [53, 54]. Насправді, в більшості випадків, коефіцієнт розподілу хітозану досягає максимуму і знижується при низьких значеннях рН. Це зниження може бути пояснено сильним впливом заважаючих аніонів, які з'являються внаслідок дисоціації кислоти, що контролює рН розчину. Оптимальний рН найчастіше знаходиться в області 2–4 [55-58]. Електростатичне притягування може відбуватися шляхом прямої взаємодії з вільними аніонами металу, а також цей механізм може мати місце у сорбції комплексів металів в результаті взаємодії катіонів металів з лігандами в розчині [59]. Утворення комплексів з лігандами та/або гідроксильними групами впливає на вид йонних форм металів і, отже, на ефективність сорбції і механізм взаємодії.

Ця особливість електростатичної взаємодії між протонуваними аміногрупами та аніонами була використана для гелеутворення хітозану [60, 61]. Наприклад, у разі молібдату, поліциклічні форми можуть взаємодіяти з декількома аміногрупами з одного і того ж ланцюга або різних ланцюгів, зміцнюючи структуру полімеру і запобігаючи його розчиненню в помірно кислих розчинах. Поліоксоаніони і поліфосфатні аніони є дуже ефективними для формування таких численних зв'язків [62].

Вилучення за рахунок утворення потрійних комплексів. Для покращення сорбції лужних і лужноземельних металів доцільно прищеплювати до хітозану фосфатні або фосфонові групи [50]. Механізм вилучення кальцію та стронцію хітозаном передбачає формування потрійного комплексу між кальцієм, хітозаном та ундециленатом натрію. Один з йонів кальцію бере участь у формуванні йонної пари з двома карбоксильними групами ундецилената з аміногрупою хітозану. Пірон та інші [48] розробили схожу

модель для вилучення ^{85}Sr із забруднених вод атомних електростанцій. Було виявлено, що при додаванні карбонату стронцій адсорбується хітозаном. Також експериментально було доведено, що процес відбувається внаслідок взаємодії аміногруп та йонних пар (Sr^{2+} , CO_3^{2-}) [18].

Приклади впливу умов проведення сорбції на механізм вилучення йонів з розчинів

Вплив утворення йонних форм у випадку сорбції йонів *паладію*(II) хітозаном, зшитим глутаровим альдегідом, було досліджено в роботі [54]. рН 2 є оптимальним для сорбції паладію. Однак ефективність сорбенту сильно залежить від кислоти, в розчині якої відбувається сорбція. У випадку соляної кислоти були одержані ізотерми сорбції Ленгмюра з різким початковим нахилом. У випадку розчинів сірчаної кислоти - максимальна сорбційна ємність була на рівні з даними, одержаними при сорбції з розчину HCl , але початковий нахил ізотерми сорбції був порівняно нижчим, що вказує на низьку спорідненість сорбенту до металу. У цьому розчині наявність хлорид-йонів була обумовлена лише дисоціацією солі паладію (хлориду паладію), тобто хлорид-йони для формування хлор-аніонних центрів були відсутні.

У випадку концентрування *платини* з розчинів сірчаної кислоти результати також значно нижчі, ніж при вилученні з розчинів HCl . Проте, при додаванні хлорид-йонів у розчин сорбційна здатність збільшується внаслідок формування більш сприятливих для адсорбції йонних форм. Крім того, концентрація хлорид-йонів не повинна перевищувати 0,1 М – це гранична концентрація, вище якої виникає сильний заважаючий вплив, що обмежує ефективність сорбції. Вплив утворення йонних форм металу можна прослідкувати у випадку використання похідних хітозану. У разі сорбції платини хітозаном з прищепленою тіосечовиною частково змінюється механізм сорбції: до йонообмінних смол додаються нові хелатуючі функціональні групи, внаслідок чого розчин стає менш чутливий до присутності заважаючих йонів, а сорбція йонів Pt(IV) зростає [63].

Аналогічні спостереження щодо впливу кислоти, за рахунок якої контролюється рН, були зроблені при вивченні сорбції йонів *ртуті* на високопористому поліамінованому хітозані [23]. Ртуть адсорбується в умовах, коли вона домінує в недисоційованому стані (HgCl_2), її вилучення відбувається за рахунок хелатування з нітрогеном. Тим не менше, при великому надлишку хлориду в розчині, сорбційна спроможність знижується в зв'язку з йонізацією HgCl_2 до HgCl_4^{2-} . Співставлення сорбційної ємності у випадках присутності у розчині хлориду натрію або соляної кислоти показало, що при однаковій концентрації хлорид-йонів, насичення було вищим у розчинах HCl , ніж у розчинах NaCl . Зміна ефективності розчинника може бути пояснена зміною механізму сорбції.

Ртуть не адсорбується з розчинів, рН яких контролюють за допомогою сірчаної кислоти. Зниження сорбційної ємності пояснюється протонуванням аміногруп і утворенням йонних пар з сульфат-йонами. Оскільки йони ртуті не утворюють комплекси (а точніше, аніонні комплекси) з сульфатами, HgCl_2 не йонізується і сполуки ртуті не беруть участі в йонному обміні. Таким чином, вид йонної форми ртуті в розчині є ключовим параметром ефективності сорбції.

При сорбції аніонів *молібдену* та *ванадію* вилучення металів відбувається при різних рН з різною загальною концентрацією металів, враховуючи те, що різні аніонні форми металів можуть співіснувати в розчині. Концентрування відбувається за рахунок саме цих параметрів із зміною заряду і розмірів йонів металів, які переважають в розчині. Порівняння ізотерм сорбції при різних значеннях рН з розподілом поліядерних аніонів підтвердило, що хітозан найкраще вилучає наступні аніонні форми: для

молібдену - гептамолібдат, для ванадію - декаванадат. При побудові залежності сорбційної ємності від концентрації гептамолібдату було отримано типові ізотерми Ленгмюра [53, 57]. З іншого боку, при побудові залежності сорбційної ємності від концентрації металу ізотерми сорбції характеризуються наявністю початкової стадії, на якій сорбція залишається незначною до залишкової концентрації, що відповідає початку формування адсорбованих поліядерних форм: ця межа концентрації, очевидно, змінюється в залежності від рН розчину.

Ще один цікавий приклад впливу видоутворень металу на механізм вилучення спостерігається у випадку вилучення *купруму* з розчинів, що містять ліганди. Оптимальне значення рН для сорбції купруму дорівнює 5. За рахунок того, що при надлишку металу в розчині відбувається процес осадження, неможливо досліджувати сорбційні процеси при більш високих значеннях рН. Однак, у випадку присутності в розчині хелатуючих агентів (наприклад, тартрат-цитрат чи EDTA) діапазон рН може бути розширений. Зміна рН для осадження може бути проблемою для очистки стічних вод, оскільки звичайні процеси осадження не можуть застосовуватися. Було встановлено [64], що в присутності хелатуючих агентів купрум може адсорбуватися на хітозані, але при більш низьких рН. Протонування аміногруп сорбенту та поліетиленіміну, прищепленого до полімеру, робить сорбційний матеріал більш ефективним для вилучення аніонних форм купруму за рахунок електростатичного притягування. Дійсно, в еквімолярно розведених розчинах, що містять йони купруму(II) та EDTA, в широкому діапазоні рН (від 3 до 12) переважаючим є аніон $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$, а при більш низьких значеннях рН купрум присутній в розчині у вигляді $\text{Cu}(\text{H-EDTA})^-$. Автори [64] відзначили, що сорбційна ємність дуже низька при рН нижче 3 за рахунок слабого електростатичного притягання монозаряджених амонійних груп поліетиленіміну, іммобілізованому на сорбенті. Зниження сорбційних властивостей також може бути пов'язане з сильним хелатуванням гідросококомплексів $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$, що робить ці водорозчинні сполуки менш активними до аміно- і амонієвих груп сорбенту в дуже кислому розчині. Також виявлено, що при збільшенні рН сорбційна ємність зростає знову. Це може бути викликано конкуруючими реакціями протонування і зв'язування комплексу. При обраних умовах експерименту взаємодія між хітозаном та йонами металу відбувається за рахунок електростатичного притягування. При зміні експериментальних умов (зміна у протонуванні або зміна виду йонних форм купруму до меншої кількості аніонів) сорбційний механізм може частково змінитися на хелатуючий. Було досліджено [65] вплив рН середовища на сорбцію йонів купруму(II) хітозаном у присутності хелатуючих агентів. Природа хелатуючого агента, рН та концентрація металу (еквімолярність металу і ліганду) сильно впливає на вид ізотерм сорбції. Було встановлено, що після сорбції відбувається підвищення рН розчину. При неконтрольованому рН в умовах кислого середовища було знайдено, що ізотерми сорбції є прийнятними при низьких концентраціях металу, відсутності хелатуючого агента, але в присутності глюконату, тартрату та цитрату. При схожих умовах, у присутності EDTA, спорідненість до хітозану для купруму значно зменшилася. У кислих розчинах купрум існує у формі $\text{Cu}(\text{H-EDTA})^-$ і в меншій кількості у $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ [66]. $(\text{H-EDTA})^{2-}$ аніони були також присутні у розчині та конкурували з хелатами купруму у сорбції на протонованих аміногрупах. Цей ефект конкуренції не стосується інших лігандів (нейонізованих у вибраних умовах рН). В залежності від рН розчину механізм може змінюватися: електростатичне притягування аніонних хелатів та/або координація $\text{Cu}(\text{II})$ з непротонованими аміногрупами. Зміна рН впливає на протонування полімеру, а також на наявність тих чи інших йонних форм металу у розчині. Таким чином, оптимальні значення рН для сорбції $\text{Cu}(\text{II})$ в

присутності лігандів залежать від хелатуючих агентів: рН 3,1–4,2 для EDTA, 5,0–5,8 для цитрату, 5,0–6,0 для тартрату та 5,2–5,8 для глюконату.

Було досліджено сорбцію купруму(II) у середовищі нітрату амонію та нітрату натрію при різних рН. В присутності нітрату натрію, коефіцієнт розподілу для сорбції купруму(II) збільшувався із збільшенням рН до 5–6. У присутності нітрату амонію коефіцієнт розподілу зростав до рН 3–4 (при таких же об'ємах, як і у присутності нітрату натрію), але тримався постійним при рН до 6–6,5 і потім знижувався знову. У присутності нітрату амонію, при нейтральних або лужних рН, йони купрум(II) були у вигляді комплексів $\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ ($i = 1-4$) та не утворювали осад. Ці комплекси не можуть бути адсорбовані на похідних хітозану. У діапазоні низьких рН, комплекси купруму (з аміаком і гідроксидом) не утворюються і купрум може бути безпосередньо адсорбований у вигляді нітрату купруму.

У діапазоні рН, в якому купрум(II) є зв'язаним у стабільний комплекс з амонієм, додавання хлориду амонію знижує сорбційну ефективність, оскільки метал менш доступний для сорбції на аміногрупах. З іншого боку, при зменшенні рН формування аміачних комплексів купруму є оборотним і, таким чином, аміак не впливає на процеси сорбції.

В роботі [59] була вивчена сорбція *срібла* на хітозані при різних рН (2, 4, 6, 8 і 10) та в присутності різних лігандів. Автори [59] порівняли сорбцію на хітозані та на чотирьох смолах: Amberlite IRA-67 (слабоосновна, поліамінні функціональні групи), IRA-458 (сильноосновна, четвертинні амонійні функціональні групи), IRC-718 (імінодіоцтові кислотні функціональні групи) і Duolite GT-73 (тіолові функціональні групи). У присутності хелатуючих агентів, йони срібла (Ag^+) існують в розчині в катіонній формі $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ з аміаком, і в аніонних формах $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ з ціанідом, роданідом і тіосульфатом, відповідно. Як і очікувалося, катіонні форми були адсорбовані при рН 4–8, коли аміногрупи хітозану непротоновані та електронна пара на нітрогені доступна для срібла. З іншого боку, при низькому рН ($\approx 2-4$) протонування аміногруп дозволяє сорбуватися аніонам металів: $\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$ й $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, в нейтральному або лужному середовищі сорбція різко зменшується. Йони ціаніду срібла не сорбувалися на хітозані у всьому діапазоні рН. У випадку сорбції йонів Ag^+ , сорбційні показники при всіх рН були такими ж, як для хітозану, і Amberlite IRA-67, Duolite GT-73 були більш ефективними при рН 2. З іншого боку, самостійно аніонообмінні смоли (Amberlite IRA-67 та IRA-458) були неефективними у вилученні срібла. У присутності тіосульфату лише Duolite GT-73 та IRC-718 адсорбували срібло у лужних розчинах, в той час як Amberlite IRA-67 вилучав йони роданіду Ag^+ з відносною ефективністю при рН 2-6. IRA-458 самостійно вилучав йони роданіда срібла у всьому діапазоні рН [18].

Порівняння адсорбційних характеристик хітозану та його похідних щодо йонів металів

Схематичне зображення шляхів отримання функціональних похідних хітозану представлено на рис. 5. Пряме порівняння адсорбційних характеристик неможливе внаслідок невідповідності експериментальних умов (рН, розмір частинок сорбенту і складу розчину). Крім того, незважаючи на велику кількість робіт, опублікованих на цю тему, лише невелика кількість літератури містить повні дослідження сорбції з детальним описом експериментальних умов.

Висновки

Показано, що адсорбенти на основі хітозану виявляють високу адсорбційну активність щодо йонів токсичних металів. Встановлено, що адсорбційна здатність, специфіка та кінетика сорбції в більшій мірі залежать від хімічної структури та складу похідної хітозану, а також від доступності хелатних або комплексотвірних груп. Встановлено, що хітозан найкраще адсорбує катіони металів у нейтральному середовищі за рахунок хелатування. Аніони металів краще адсорбуються у кислому середовищі під впливом електростатичного притягування. Показано, що зміна фізичної форми або хімічне модифікування хітозану може впливати на сорбцію, а саме на дифузійні характеристики, селективність, сорбційний механізм, діапазон рН сорбції та може зменшувати вплив заважаючих компонентів у сорбційному середовищі.

Література

1. Wu F. Ch., Tseng R.L., Juang R.S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals // *J. Environ. Manage.* – 2010. – V. 91. – P. 798–806.
2. Popuri S. R., Vijaya V., Boddu V.M., Abburi K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads // *Bioresour. Technol.* – 2009. – V. 100. – P. 194–199.
3. Kolodynska D. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 179. – P. 33–43.
4. Ravi Kumar Majeti N. V. A review of chitin and chitosan applications // *React. Funct. Polym.* – 2000. – V. 46. – P. 1–27.
5. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // *Prog. Polym. Sci.* – 2005. – V. 30. – P. 38–70.
6. Vårum K.M, Anthonsen M.W., Grasdalen H., Smidsrød O. Determination of the degree of N-acetylation and the distribution of N-acetyl groups in partially N-deacetylated chitins (chitosans) by high-field n.m.r. spectroscopy // *Carbohydr. Res.* – 1991. – V. 211. – Iss. 1. – P. 17–23.
7. Ottøy M. H., Vårum K. M., Smidsrød O. Compositional heterogeneity of chitosans // *Carbohydr. Polym.* – 1996. – V. 29. – P. 17–24.
8. Duarte M. L., Ferreira M. C., Marvão M. R., Rocha J. An optimized method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2002. – Vol. 31. – P. 1–8.
9. Ogawa K., Yui T. Crystallinity of partially N – acetylated chitosan // *Bioscience, Biotechnology, Biochemistry* – 1993. – Vol. 57. – Iss. 9. – P.1466–1469.
10. Okuyama K., Noguchi K., Miyazawa R., Yui T., Ogawa K. Molecular and crystal structure of hydrated chitosan // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1997. – Vol. 30. – Iss. 19. – P. 5849–5855.
11. Milot C., McBrien J., Allen S., Guibal E. Influence of Physicochemical and Structural of hydrated chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 68. – Iss. 4. – P. 571–580.
12. McKay G., Blair H. S., Grant S. Desorption of copper from a copper-chitosan complex // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 1987. – Vol. 40. - Iss. 1. – P. 63–74.
13. Domard A. pH and c.d. measurements on fully deacetylated chitosan: application to Cu(II)–polymer interactions // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1987. – Vol. 9. – P. 98–104.
14. Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J. M., Millero F. J., The Adsorption of Cd(II) and Pb(II) to Chitin in Seawater // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1990. – V. 137. – 102–110.
15. Erosa M. S. D., Medina T. I. S., Mendoza R. N., Rodriguez M. A., Guibal E. Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies // *Hydrometallurgy* – 2001. – Vol. 61. – Iss. 3. – 157–167.

16. Debbaudt A. L., Ferreira M. L., Gschaider M. E. Theoretical and experimental study of M²⁺ adsorption on biopolymers III: comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd // *Carbohydr. Polym.* – 2004. – Vol. 56. – P. 321–332.
17. Chassary P., Vincent T., Guibal E. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use // *React. Funct. Polym.* – 2004. – V. 60. – P. 137–149.
18. Grubal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – V. 38. – P. 43–74.
19. Roberts G. A. F. *Chitin Chemistry.* – London, UK: MacMillan, 1992, 350 p.
20. Cao Z., Ge H., Lai S. Studies on synthesis and adsorption properties of chitosan cross-linked by glutaraldehyde and Cu(II) as template under microwave irradiation // *Eur. Polym. J.* – 2001. – V. 37. – P. 2141–2143.
21. Capitani D., De Angelis A.A., Crescenzi V., Masci G., Segre A.L. NMR study, of a novel chitosan – based hydrogel // *Carbohydr. Polym.* – 2001 – Vol. 45, N 3. – P.245–252.
22. Paradossi G., Cavalieri F., Crescenzi V. ¹H NMR relaxation study of a chitosan – cyclodextrin network // *Carbohydr. Res.* – 1997. – V. 300. – P. 77–84.
23. Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H., Yoshida H. Adsorption of metal – ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – Vol. 32. – P. 386–391.
24. Alam M. S., Inoue K., Yoshizuka K. Ion exchangeradsorption of rhodium III from chloride media on some anion exchangers // *Hydrometallurgy* – 1998. – V. 49. – P. 213– 227.
25. Ohga K., Kurauchi Y., Yanase H. Adsorption of Cu²⁺ or Hg²⁺ ions on resins prepared by crosslinking metal – complexed chitosans // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – Vol. 60 – P. 444–446.
26. Mi L., Shyu S.S., Lee S.T., Wong T.B. Kinetic study of chitosan – tripolyphosphate complex reaction and acid – resistive properties of chitosan – tripolyphosphate gel beads prepared by in – liquid curing method // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 1999. – Vol. 37. – P. 1551–1564.
27. Li C. B., Hein S., Wang K. Biosorption of chitin and chitosan // *Mater. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 24. – N. 9. 1088–1097.
28. Hsien T.-Y., Rorrer G. L. Heterogeneous cross-linking of chitosan gel beads: kinetics, modeling, and influence on cadmium ion adsorption capacity // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – V. 36. – P. 3631–3638.
29. Inoue K., Yoshizuka K., Baba Y., Gebelein C., Carraher C., *Biotechnology and Bioactive Polymers.* – New York: Plenum Press, 1994. – P. 35–41.
30. Nagib S., Inoue K., Yamaguchi T., Tamaru T. Recovery of Ni from a large excess of Al generated from spent hydrodesulfurization catalyst using picolylamine type chelating resin and complexane types of chemically modified chitosan // *Hydrometallurgy* – 1999. – V. 51. – P. 73–85.
31. Inoue K., Ohto K., Yoshizuka K., Yamaguchi T., Tanaka T. Adsorption of lead(II) ion on complexation types of chemically modified chitosan // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1997. – V. 70. – 2443–2447.
32. Ma F., Qu R., Sun Ch., Wang Ch., Ji Ch., Zhang Y., Yin P. Adsorption behaviors of Hg(II) on chitosan functionalized by amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 172. – P. 792–801.
33. Varma A. J., Deshpande S. V., Kennedy J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review // *Carbohydr. Polym.* – 2004. – V. 55. – P. 77–93.

34. Peniche-Covas C., Alvarez L.W., Argüelles W. - Monal The adsorption of Mercuric Ions by chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1992. – V. 46. – P. 1147–1150.
35. Qian S., Huang G., Jiang J., He F., Wang Y. Studies of adsorption behavior of crosslinked chitosan for Cr(VI), Se(VI) // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – V. 77. – P. 3216–3219.
36. Pearson R. G. Hard and soft acids and bases // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – Vol. 5. – Iss. 22. – P. 3533–3539.
37. Marcus Y. *Ion Properties.* – New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1997. – 259 p.
38. Muzzarelli R. A. A., Tanfani F., Emanuelli M., Marriotti S. The characterization of N-methyl, N-ethyl, N-propyl, N-butyl and N-hexyl chitosans, novel film-forming polymers // *J. Membr. Sci.* – 1983. – V. 16. – P. 295–308.
39. Schlick Sh. Binding Sites of Cu²⁺ in Chitin and Chitosan. An Electron Spin Resonance Study // *Macromolecules* – 1986. – V. 19. – P. 192–195.
40. Rhazi M., Desbrières J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A. Meray M. El. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste // *Eur. Polym. J.* – 2002. – V. 38. – P. 1523–1530.
41. Nieto J.M., Peniche-Covas C., Del J. Bosque Preparation and characterization of a chitosan – Fe(III) complex // *Carbohydr. Polym.* – 1992. – V. 18. – P. 221–224.
42. Chiessi E., Paradossi G., Venanzi M., Pispisa B. Copper complexes immobilized to chitosan // *J. Inorg. Biochem.* – 1992. – V. 46. – P. 109–118.
43. Guibal E., Roulph C., Le Cloirec P. Infrared Spectroscopic Study of Uranyl Biosorption by Fungal Biomass and Materials of Biological Origin // *Environ. Sci. Technol. Lett.* – 1995. – V. 29. – P. 2496–2503.
44. Shahgholi M., Callahan J.H., Rappoli B.J., Rowley D.A. Investigation of Copper–Saccharide Complexation Reactions using Potentiometry and Electrospray Mass Spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom.* – 1997. – V. 32. – P. 1080–1093.
45. Park J.W., Choi K.-H., Park K.K. Acid-Base Equilibria and related properties of chitosan // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1983. – V. 4. – No. 2. – P. 68–72.
46. Navarro R., Guzman J., Saucedo I., Revilla J., Guibal E. Recovery of metal ions by chitosan: sorption mechanisms and influence of metal speciation // *Macromol. Biosci.* – 2003. – V. 3. – P. 552–561.
47. Hirano S., Kondo Y., Nakazawa Y. Uranylchitosan complexes // *Carbohydr. Res.* – 1982. – V. 100. – P. 431–434.
48. Piron E., Domard A. Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1998. – V. 22. – P. 33–40.
49. Grubal E., Saucedo I., Roussy J., Le Cloirec P. Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect // *React. Polym.* – 1994. – V. 23. – P. 147–156.
50. Heras A., Rodriguez N.M., Ramos V.M., Agullo E. N-methylene phosphonic chitosan: a novel soluble derivative // *Carbohydr. Polym.* – 2001. – V. 44. – P. 1–8.
51. Sorlier P., Denuzière A., Viton C., Domard A. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan // *Biomacromolecules* – 2001. – V. 2. – P. 765 – 772.
52. Inoue K., Yoshizuka K., Baba Y. New developments in ion exchange. Materials, fundamentals, and applications // In: *Proceedings of the International Conference on Ion Exchange, ICIE'91, Tokyo, Japan, Kodansha, Ltd.* – 1991. – P. 543–548.
53. Guibal E., Milot C., Roussy J. Molybdate sorption by cross-linked chitosan beads: dynamic studies // *Water Environ. Res.* – 1999. – V. 71. – P. 10–17.
54. Ruiz M., Sastre A. M., Guibal E. // Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan // *React. Funct. Polym.* – 2000. – V. 45. – P. 155–173.

55. Guibal E., Larkin A., Vincent T., Tobin J. M. Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – V. 38. – P. 4011–4022.
56. Guibal E., Von N., Sweeney O., Vincent T., Tobin J. M. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption // *React. Funct. Polym.* – 2002. – V. 50. – P. 149–163.
57. Guzman J., Saucedo I., Navarro R., Revilla J., Guibal E. Vanadium Interactions with Chitosan: Influence of Polymer Protonation and Metal Speciation // *Langmuir* – 2002. – V. 18. – P. 1567–1573.
58. Ruiz M., Sastre A., Guibal E. Pd and Pt recovery using chitosan gel beads. II. Influence of chemical modifications on sorption properties // *Sep. Sci. Technol.* – 2002. – V. 37. – Iss. 10. – P. 2385–2403.
59. Lasko C. L., Hurst M. P. An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – V. 33. – P. 3622–3626.
60. K.-D. Vorlop, Klein J. Formation of spherical chitosan biocatalysts by ionotropic gelation // *Biotechnol. Lett.* – 1981. – V. 3. - No. 1. – P. 9–14.
61. Draget K. I., Varum K. M., Moen E., Gynnild H., Smidsrod O. Chitosan cross-linked with Mo(VI) polyoxoanions: a new gelling system // *Biomaterials* – 1992. – V. 13. – P. 635–638.
62. Guibal E., Milot C., Roussy J. Influence of hydrolysis mechanisms on molybdate sorption isotherms using chitosan // *Sep. Sci. Technol.* – 2000. – V. 35. – P. 1021–1038.
63. Guibal E., Vincent T., Mendoza R. N., Synthesis and characterization of a thiourea derivative of chitosan for platinum recovery // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – V. 75. – P. 119–134.
64. Juang R.-Sh., Ju C.-Y., Equilibrium sorption of copper(II)-Ethylenediaminetetraacetic acid chelates onto cross-linked, polyaminated chitosan beads // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – V. 36. – P. 5403–5409.
65. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents on chitosan // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – V. 38. – P. 270–275.
66. Juang R.-S., Shiau L.-D. Ion exchange equilibria of metal chelates of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) with Amberlite IRA-68 // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – V. 37. – P. 555–563.

ХИТОЗАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

¹Т.Н. Будняк, ¹В.А.Тёртых, ²Э.С. Яновская

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

²*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет вул. Владимирская, 64; Киев, 01033, Украина*

В обзоре проанализированы физико-химические характеристики и адсорбционные свойства природного полимера хитозана и его модифицированных форм по отношению к ионам металлов. Рассмотрены механизмы адсорбционного взаимодействия и ионного обмена при участии функциональных групп хитозана и его производных с целью создания на их основе эффективных адсорбентов для извлечения металлов из водных растворов.

CHITOSAN AND ITS DERIVATIVES AS SORBENTS FOR EFFECTIVE REMOVAL OF METAL IONS

¹T.M. Budnyak, ¹V.A. Tertykh, ²E.S. Yanovska

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Chemistry Department of Kyiv National Taras Shevchenko University, 64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine*

Physicochemical characteristics and adsorption properties of natural polymer chitosan and its derivatives with respect to metal ions have been analyzed in the review. Mechanisms of adsorption and ion exchange interactions of functional groups of chitosan and its derivatives have been analyzed in order to create an effective adsorbents for the extraction of metals from aqueous solutions.