

## Извлечение ионов меди и цинка из сточных вод сорбентом на основе хитозана

© 2023. Е. А. Татаринцева<sup>1,2</sup>, к. т. н., доцент,  
О. А. Арефьева<sup>1</sup>, к. б. н., доцент, Л. Н. Ольшанская<sup>1</sup>, д. х. н., профессор,  
А. А. Петров<sup>1</sup>, магистрант, Ф. Бугерара<sup>1</sup>, аспирант,

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю. А.,

410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,

<sup>2</sup>Тольяттинский государственный университет,

445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, д. 14,

e-mail: tatarinceva-elen@mail.ru, oarefeva@inbox.ru, ecos123@mail.ru

Целью данной работы явилось получение сорбционных магнитных материалов на основе ферритизированного гальваношлама, терморасширенного оксида графена и хитозана для удаления из водных сред ионов тяжёлых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Рассмотрены методы формирования магнитного композиционного сорбента путём введения ферритизированного гальваношлама одновременно с терморасширенным оксидом графена. Дана характеристика состава полученного сорбционного материала с помощью метода ИК-спектроскопии. Определены функциональные группы (первичные амино- и гидроксогруппы), которые способны к координации с различными ионами металлов или к участию в ионном обмене. Исследования сорбции по отношению к ионам цинка и меди (II) проводили в статических условиях при их извлечении из модельных растворов сточных вод. Максимальная сорбционная ёмкость сорбента по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  составила  $6,9 \pm 0,1$  ммоль/г, к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  –  $2,6 \pm 0,1$  ммоль/г сорбента.

**Ключевые слова:** сорбенты, очистка воды, ионы тяжёлых металлов, оксид графена, магнитосорбенты, отходы промышленности.

## Extraction of copper and zinc ions from wastewater by a sorbent based on chitosan

© 2023. E. A. Tatarintseva<sup>1,2</sup> ORCID: 0000-0002-5925-3227\*  
O. A. Arefieva<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-2835-8595\* L. N. Olshanskaya<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-8449-9368\*

A. A. Petrov<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-4098-2243\* F. Bugerara<sup>1</sup> ORCID: 0000-0003-1992-0723\*

<sup>1</sup>Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,  
77, Politekhnikeskaya St., Saratov, Russia, 410054,

<sup>2</sup>Togliatti State University,

14, Belorusskaya St., Togliatti, Russia, 445020,

e-mail: tatarinceva-elen@mail.ru, oarefeva@inbox.ru, ecos123@mail.ru

The aim of this work was to obtain sorption magnetic materials based on ferritized galvanic sludge, thermally expanded graphene oxide, and chitosan for the removal of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) from aqueous media. Thermally expanded graphene oxide was obtained by electrochemical oxidation of graphite followed by hydrolysis and heat treatment at 900 °C. Ferritized iron-containing galvanic sludge was obtained by deposition by successive acid-base treatment from an aqueous suspension of galvanic sludge followed by heat treatment at 900 °C for 1.5 h. Methods for forming a magnetic composite sorbent by introducing ferritized galvanic sludge simultaneously with thermally expanded graphene oxide are considered. The resulting sorbent has the form of grains with a particle size of 2–3 mm, which have magnetic properties ( $\approx 0.02$  T). The composition of the resulting sorption material is characterized using the IR spectroscopy method. Functional groups (primary amino and hydroxyl groups), that are capable of coordinating with various metal ions or participating in ion exchange have been determined. Studies of sorption with respect to zinc and copper(II) ions were carried out under static conditions during their extraction from model wastewater solutions. The maximum sorption capacity of the sorbent for  $\text{Cu}^{2+}$  ions was  $6.9 \pm 0.1$  mmol/g, for  $\text{Zn}^{2+}$  ions –  $2.6 \pm 0.01$  mmol/g. Sorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions by the developed sorption material belong to type I according to the IUPAC classification, which is compiled on the basis of the classical classification of adsorption–desorption isotherms of Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT classification), this type is typical for adsorption with the formation of a monolayer on a porous solid body.

**Keywords:** sorbents, water purification, heavy metal ions, graphene oxide, magnetosorbents, industrial waste.

Для минимизации отрицательного воздействия тяжёлых металлов на окружающую среду в России и за рубежом используются разнообразные методы очистки сточных вод (СВ). Большинство из них являются дорогостоящими и сложными в исполнении. Поэтому актуален поиск и разработка методов, позволяющих извлекать экотоксиканты без дополнительной техногенной нагрузки на окружающую среду. Для снижения высокотоксичных концентраций рекомендуется использовать эффективные адсорбционные методы очистки. Перспективные и экономически выгодные адсорбенты можно изготавливать из вторичного сырья, что позволит одновременно решить сразу две проблемы: очистку воды и утилизацию отходов [1–4]. Однако применение исходных материалов в качестве адсорбентов малоэффективно и технически сложно, поэтому работы, направленные на создание новых, дешёвых, обладающих высокой адсорбционной ёмкостью, материалов при модификации отходов, весьма актуальны и имеют большое научное и практическое значение.

Проведённый анализ научно-технической и патентной литературы позволил установить, что имеется достаточное количество информации о возможности использования хитозана в качестве сорбционного материала, благодаря таким его качествам, как хорошая сорбционная ёмкость по отношению к ионам тяжёлых металлов [5, 6] и высокие флокуляционные свойства [7]. Хитозан имеет ряд ценных свойств: плохо растворяется в воде, легко поддается химической и физической модификации [8], растворяется в мало концентрированных органических кислотах, что делает его перспективным биополимером для использования в качестве связующего при получении органоминеральных композиционных сорбентов.

Целью настоящей работы явилась разработка способа получения сорбционного материала на основе терморасширенного оксида графена и ферритизированного железосодер-

жащего гальваношлама, иммобилизованных в хитозановую матрицу, и исследование адсорбционных свойств сорбента по отношению к ионам меди и цинка при извлечении их из модельных растворов.

### Объекты и методы исследования

В данной работе в качестве наполнителей для полимерной матрицы хитозана использовали ферритизированный гальваношлам (ФГШ) и терморасширенный оксид графена (ОГ). Добавление наполнителей позволяет улучшить не только механические и сорбционные свойства, но и придать сорбционному материалу магнитные свойства, что облегчает извлечение материала из различных сред (вода, почва) после сорбции. Терморасширенный оксид графена получали методом электрохимического окисления графита с последующими гидролизом и термической обработкой при 900 °С. Ферритизированный железосодержащий гальваношлам получали методом осаждения при последовательной кислотно-щелочной обработке из водной суспензии гальваношлама с последующей термообработкой при 900 °С в течение 1,5 ч.

В качестве связующего использовали хитозан, обладающий высокими хемосорбционными свойствами по отношению к ионам тяжёлых металлов [9].

Физико-химические свойства хитозана позволяют использовать его для очистки воды. Использование хитозана в качестве сорбента экономически нецелесообразно ввиду его высокой стоимости, поэтому получение композиционных материалов на его основе, ферритизированного гальваношлама и оксида графена, является актуальным и имеет практическое значение.

Введение ОГ в состав сорбента проводили с целью увеличения удельной поверхности материала и повышения эффективности очистки от ионов тяжёлых металлов, так как все ком-

Таблица / Table  
Свойства исходного (ГШ<sub>исх</sub>) и ферритизированного гальваношлама (ФГШ)  
Properties of the original (GS<sub>or</sub>) and ferritized galvanic sludge (FGS)

Свойства / Properties	ГШ <sub>исх</sub> / GS <sub>or</sub>	ФГШ / FGS
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup> / True density, g/cm <sup>3</sup>	4,0±0,4	5,0±0,5
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> / Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	1,6±0,1	2,0±0,1
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г / Specific surface, cm <sup>2</sup> /g	–	1805±180
pH	6,5±0,5	5,0±0,5
Класс опасности / Hazard Class	3	4

поненты в отдельности являются их хорошими поглотителями.

С помощью ИК-Фурье-спектрометра ФСМ 1201 снимали ИК-спектры полученного сорбента для установления в его составе функциональных групп.

Полученный сорбционный материал использовали для очистки модельных СВ от  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в статическом режиме. Изотермы сорбции ионов определяли в интервале исходных концентраций ( $C_0$ ) до 0,5–5 мг/дм<sup>3</sup>. Такие малые концентрации ионов тяжёлых металлов характерны для сточных вод, подвергшихся реагентной очистке. Для получения изотерм сорбции навески сорбента массой ( $m$ ) 0,5 г заливали 50 мл раствора ( $V$ ) с различной начальной концентрацией ( $C_0$ ) адсорбатов. При достижении сорбционного равновесия через сутки раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 10000 об./мин и определяли равновесные концентрации адсорбатов ( $C_p$ ). Значение pH раствора составляло  $6,5 \pm 0,2$  при постоянном перемешивании и термостатировании в интервале температур  $293 \pm 0,2$  К на водяной бане со встряхивателем Julabo SW23. Равновесную концентрацию ионов тяжёлых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) оценивали методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе ТА-4. Погрешность методики измерения составляет  $\leq 25\%$ , проводили по три параллельных опыта. По начальным и конечным концентрациям, были рассчитаны

степень очистки ( $\alpha$ , %) модельных вод от ионов меди и цинка и сорбционная ёмкость ( $A$ , ммоль/г).

### Результаты и обсуждение

Была разработана технология получения сорбента, включающая следующие стадии: к раствору хитозана в 3%-ной уксусной кислоте добавляли соответствующие навески ФГШ и ОГ. Полученную гелеподобную смесь гранулировали, дозируя небольшими каплями её в 5% раствор NaOH, выдерживали в течение суток, затем промывали водой до значений pH 7,0–7,5 и сушили при комнатной температуре (рис. 1).

Материал имеет форму зёрен с размером частиц 2–3 мм, которые обладают магнитными свойствами ( $\approx 0,02$  Тл). Установлено (рис. 2), что amino- и гидроксильные группы, характерные для хитозана, являются потенциальными функциональными группами, которые образуют комплекс с ионами металлов в процессе хемосорбции. Наблюдаемые пики в диапазоне  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  могут указывать на наличие NH-группы, соответствующей аминокгруппе хитозана, ярко выраженный пик  $1640\text{ см}^{-1}$  соответствует группе  $\text{HC}=\text{N}$ .

Широкий пик при  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  приходится на C–O растяжение различных кислородсодержащих соединений. Появление полосы в области  $610\text{ см}^{-1}$  поглощения обусловлено формированием кристаллической

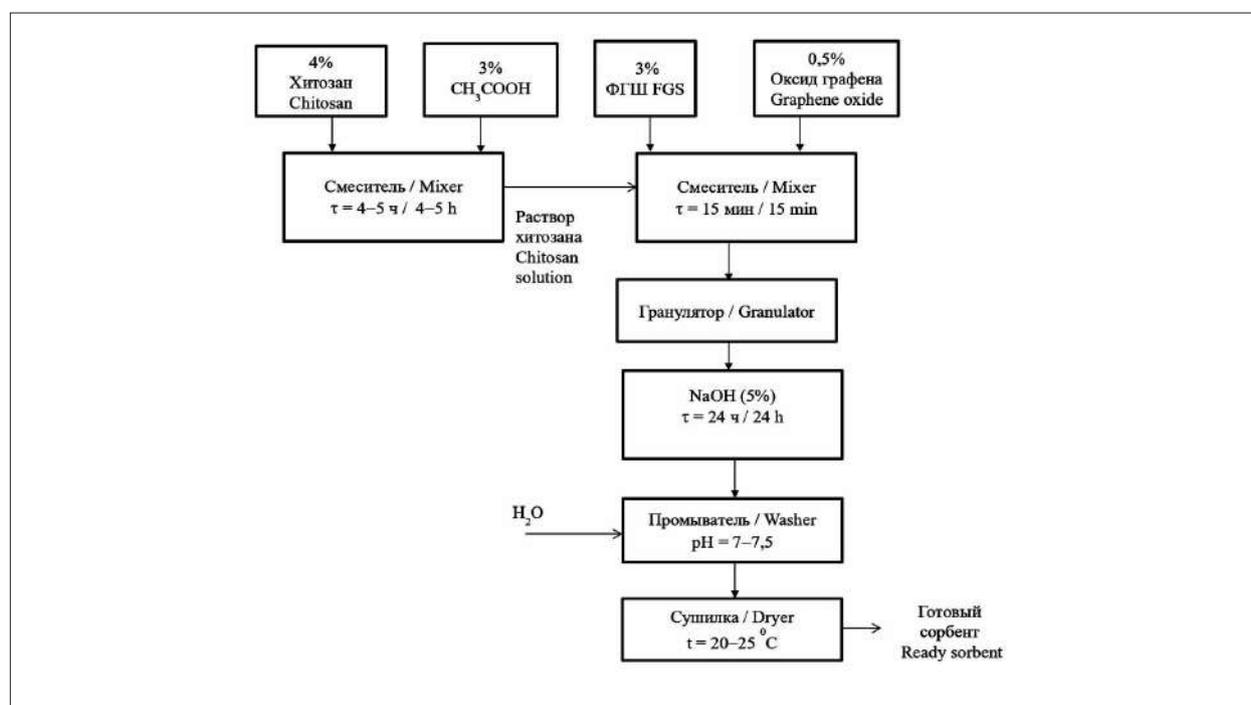


Рис. 1. Блок-схема получения сорбционного материала  
Fig. 1. Block diagram for obtaining sorption material

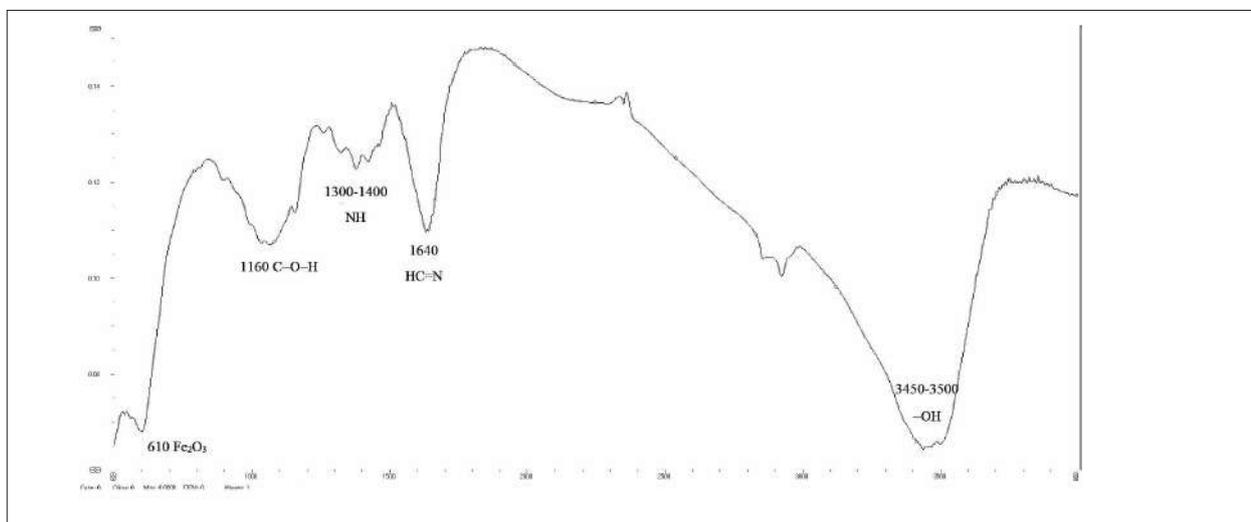


Рис. 2. ИК-спектр сорбента / Fig. 2. IR spectrum of the sorbent

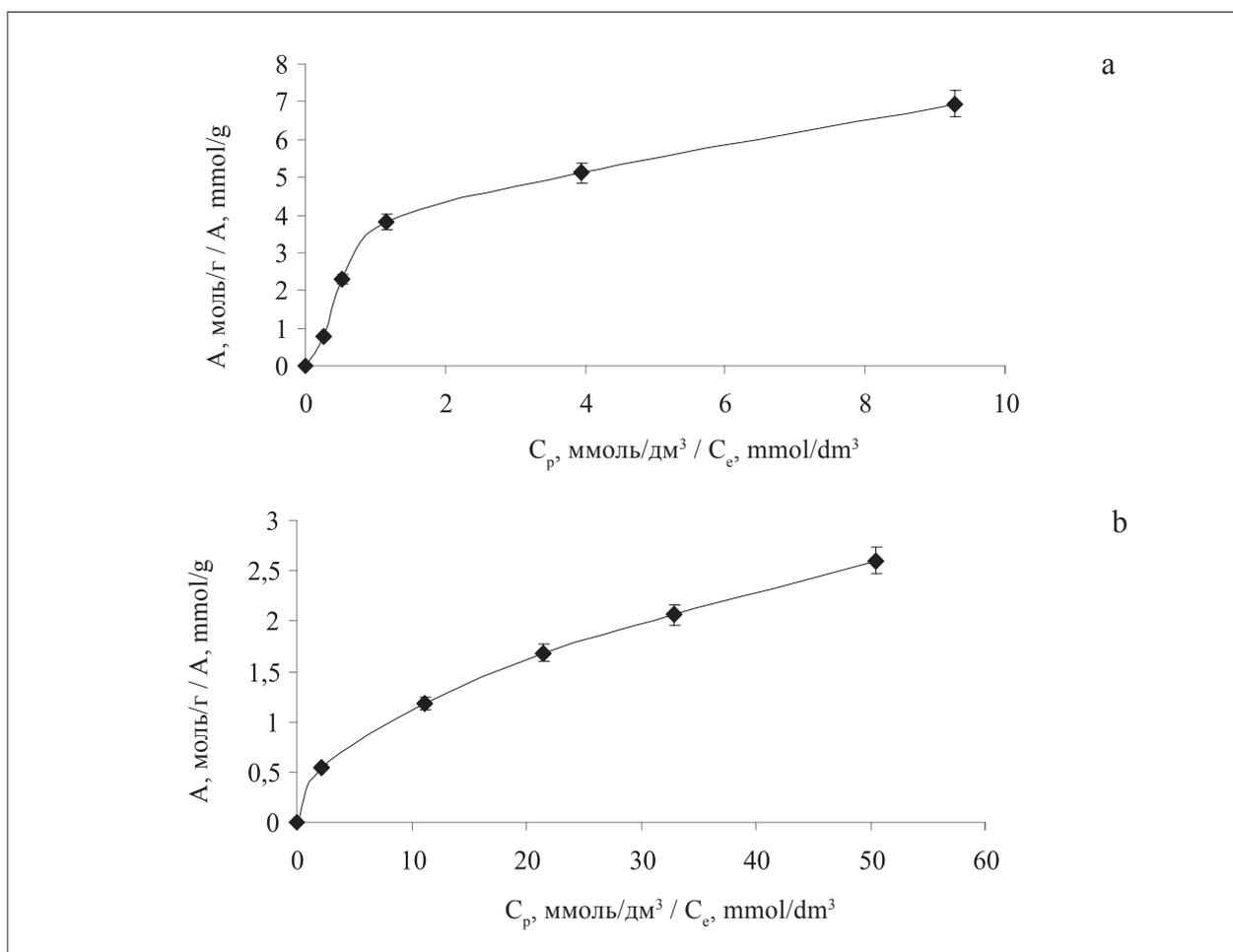


Рис. 3. Изотермы сорбции  $\text{Cu}^{+2}$  (a) и  $\text{Zn}^{+2}$  (b)  
Fig. 3. Sorption isotherms for  $\text{Cu}^{+2}$  (a) and  $\text{Zn}^{+2}$  (b)

фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , принадлежащей ФГШ. Валентные колебания при  $3450\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  характерны для группы  $\text{OH}^-$ .

Наличие отрицательно заряженных функциональных групп  $\text{OH}^-$  в составе сорбента

позволяет предположить хемосорбционный механизм извлечения ионов тяжёлых металлов из растворов. Результаты исследования сорбционной ёмкости материала по отношению к ионам тяжёлых металлов представлены на рисунке 3.

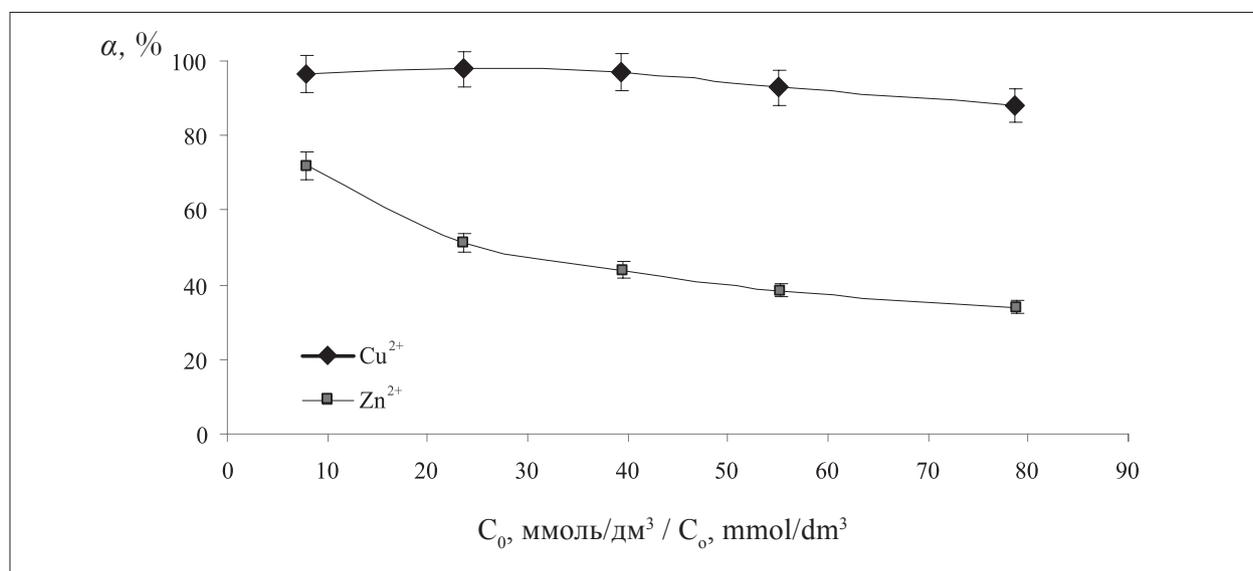


Рис. 4. Степень очистки модельных растворов от  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$   
 Fig. 4. Purification degree of model solutions from  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$

Степень очистки модельных растворов от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  приведена на рисунке 4.

Максимальная сорбционная ёмкость сорбента по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  составила  $6,9 \pm 0,1$  ммоль/г, к ионам  $\text{Zn}^{2+}$  –  $2,6 \pm 0,1$  ммоль/г, при начальной концентрации 78,6 и 76,4 ммоль/дм<sup>3</sup> соответственно (рис. 4). При изучении распределения ионов металлов между сорбентом и раствором в состоянии равновесия было установлено, что на начальных участках изотермы сорбции (участок Генри) величина сорбции практически пропорциональна концентрации ионов металлов в растворе. При высоких концентрациях ионов изотермы достигают максимума и выходят на насыщение. Для сорбента изотерма сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  расположена выше, чем для ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (рис. 4). Следовательно, сродство данного сорбента к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  выше, чем к ионам  $\text{Zn}^{2+}$ , что может быть обусловлено различием физико-химических и электрохимических свойств ионов сорбируемых металлов. Так, например, ионный радиус ионов меди  $r(\text{Cu}^{2+}) = 0,73$  нм; для цинка он составляет  $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,83$  нм. По всей видимости, меньшие по размеру катионы меди могут более глубоко проникать в поры и межзёрненные пространства сорбционного материала и прочнее удерживаться в них. Кроме того, в отличие от цинка, медь имеет намного более положительный стандартный электронный потенциал ( $E^\circ(\text{Cu}^{2+}) = +0,337$  В;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}) = -0,76$  В). Положительное значение стандартного потенциала меди указывает на возможность самопроизвольного осаждения меди и на невозможность растворения меди

в растворах с концентрацией ионов водорода 1 моль/дм<sup>3</sup>. Одновременно с этим связь в паре: положительно заряженные  $\text{Cu}^{2+}$  с более высоким равновесным потенциалом и отрицательно заряженные функциональные группы  $\text{OH}^-$ , также должна быть более прочной по сравнению с парой катионы  $\text{Zn}^{2+}$  с отрицательным равновесным потенциалом и отрицательно заряженные функциональные группы  $\text{OH}^-$ . Это, вероятнее всего, и обуславливает более высокую адсорбционную ёмкость сорбента по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  [10, 11].

Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  разработанным сорбционным материалом относятся к I типу по классификации ИЮПАК, которая составлена на основе классической классификации изотерм адсорбции–десорбции Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификация БДДТ), такой вид характерен при протекании адсорбции с образованием монослоя на пористом твёрдом теле [12].

### Заключение

Таким образом, в результате проделанной работы создана технология получения сорбента на основе ферритизированного гальваношлама, терморасширенного оксида графена и хитозана для удаления из водных сред ионов тяжёлых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Можно сделать вывод о более высокой степени очистки воды от ионов меди (90–98%), чем от цинка (30–70%) полученным сорбционным материалом, что обусловлено различием

физико-химических и электрохимических свойств (размеры, вес и стандартный потенциал) сорбируемых металлов. Извлечение ионов металлов идёт по хемосорбционному механизму, что подтверждается наличием на поверхности материала функциональных амино- и гидроксильных групп. Показано, что изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  разработанным сорбционным материалом относятся к I типу по классификации БДДТ, что характерно для протекания адсорбции с образованием монослоя на пористом твёрдом теле.

### Литература

1. Николаева Л.А., Исхакова Р.Я. Оценка возможности использования карбонатного шлама для очистки карстового озера Большое Голубое // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 1. С. 109–114.
2. Степанова С.В., Алексеева А.А. Очистка модельных вод от ионов алюминия сточными водами натральной варки целлюлозы из плодовых оболочек злаковых культур // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 1. С. 124–128.
3. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents // A review. Sep. Purif. Technol. 2004. V. 38. No. 1. P. 43–74.
4. Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 129–141.
5. Guibal E., Vincent T., Navarro R. Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. No. 16. P. 5505–5518.
6. Gerente C., Lee V.K.C., le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and models review // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2007. V. 37. No. 1. P. 41–127.
7. Скотникова Д.С., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А. Высокоэффективные флокулянты на основе хитозана и его производных для очистки нефтесодержащих сточных вод и процессов водоподготовки // Известия Уфимского научного центра РАН. 2018. № 3–3. С. 98–102.
8. Пятигорская Н.В., Каргин В.С., Брких Г.Э. Виды модификации хитозана путём использования различных дериватирующих агентов // Медико-фармацевтический журнал «Пuls». 2021. Т. 23. № 4. С. 23–30.
9. Политаева Н.А., Смятская Ю.А., Слугин В.В., Прохоров В.В., Шайхiev И.Г. Сорбционные свойства материалов на основе хитозана и углеродных добавок // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 23. С. 100–103.
10. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

11. Рабинович В.А. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
12. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2013. 624 с.

### References

1. Nikolaeva L.A., Iskhakova R.Ya. The use of carbonate sludge for cleaning karst Lake Bol'shoye Goluboye // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 1. P. 109–114 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-109-114
2. Stepanova S.V., Alekseeva A.A. Purification of model waters from aluminum ions by wastewater from the soda pulping of cellulose from the shells of cereals // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 1. P. 124–128 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-124-128
3. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents // A review. Sep. Purif. Technol. 2004. V. 38. No. 1. P. 43–74. doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.004
4. Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides // Bioresour. Technol. 2014. V. 160. P. 129–141. doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.110
5. Guibal E., Vincent T., Navarro R. Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. No. 16. P. 5505–5518. doi: 10.1007/s10853-014-8301-5
6. Gerente C., Lee V.K.C., le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and models review // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2007. V. 37. No. 1. P. 41–127. doi: 10.1080/10643380600729089
7. Skotnikova D.S., Mochalova A.E., Smirnova L.A. Highly efficient flocculants based on chitosan and its derivatives for the treatment of oily wastewater and water treatment processes. // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN. 2018. No. 3–3. P. 98–102 (in Russian). doi: 10.31040/2222-8349-2018-3-3-98-102
8. Pyatigorskaya N.V., Kargin V.S., Brkich G.E. Types of modification of chitosan by using various derivatizing agents // Mediko-farmatsevticheskiy zhurnal "Pul's". 2021. V. 23. No. 4. P. 23–30 (in Russian). doi: 10.26787/nydha-2686-6838-2021-23-4-23-30
9. Politaeva N.A., Smyatskaya Yu.A., Slugin V.V., Prokhorov V.V., Shaikhiev I.G. Sorption properties of materials based on chitosan and carbon additives // Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. 2017. V. 20. No. 23. P. 100–103 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2016-5-34-39
10. Handbook of Electrochemistry / Ed. A.M. Sukhotina. Leningrad: Khimiya, 1981. 488 p. (in Russian).
11. Rabinovich V.A. Kratkiy khimicheskiy spravochnik. Leningrad: Khimiya, 1978. 392 p. (in Russian).
12. Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous bodies. Moskva: Fizmatlit, 2013. 624 p. (in Russian).