

Т.В. Солодовник, В.И. Унрод

**СОРБЦИЯ РАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
НА ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ**

*Изучена сорбция растворимых красителей: прямого голубого, кислотного красного, активного ярко-голубого на хитинсодержащих комплексах, которые были получены из отхода биотехнологического производства лимонной кислоты – биомассы гриба *Aspergillus niger*. Проведена количественная оценка влияния степени деацетилирования комплексов и типа красителя на величину сорбции. Показана применимость уравнения Ленгмюра для описания сорбции растворимых красителей на комплексах.*

Как известно, хитин и его производные успешно применяются в различных областях народного хозяйства для сорбции из водных растворов примесей органического и неорганического происхождения [1, 2]. Хитин – природный аминополисахарид, аналог целлюлозы, линейная структура которого представлена N-ацетил-D-глюкозаминными мономерами, соединенными β -1,4-связями. Основным источником хитина – панцири морских ракообразных. Однако в последние годы наблюдается тенденция к уменьшению добычи ракообразных из-за повышения количества тяжелых и радиоактивных металлов в ракообразном сырье, а также увеличения его стоимости. В связи с этим возник интерес к грибам как хитинсодержащему сырьевому источнику. Хитин считается основным структурным биополимером клеточной стенки грибов, обеспечивающим её механическую прочность [3]. Особый интерес представляют мицелиальные грибы – отходы биотехнологических производств органических кислот, ферментов, антибиотиков и, в частности, мицелиальный гриб *Aspergillus niger* – продуцент лимонной кислоты. Выделение хитина в чистом виде из гриба *Aspergillus niger* практически невозможно, так как он в клеточной стенке этого гриба образует трудно разрушаемые комплексы с глюканами и меланинами, а следовательно, экономически более выгодно получать хитинсодержащие комплексы (ХСК).

Существующие методы выделения хитинсодержащих комплексов из биомассы гриба *Aspergillus niger* базируются на использовании кислотно-щелочной обработки сырья. Варьирование параметрами процесса обработки (концентрацией кислоты и щелочи, ассортиментом химических реагентов, температурой и временем проведения процесса) позволяет получать комплексы заданного химического состава [4, 5]. В частности, использование для обработки грибной биомассы концентрированных растворов щелочей при высокой температуре приводит к деацетилированию хитина и образованию хитозана, т.е. происходит замещение ацетила-

мидных групп ($-\text{NHCOCH}_3$) у второго углеродного атома на аминогруппы ($-\text{NH}_2$), которое количественно характеризуется степенью деацетилирования (СД).

Следует отметить, что сорбционные свойства грибных хитинсодержащих комплексов ещё мало исследованы в сравнении с хитином и хитозаном из ракообразного сырья, именно поэтому целью данной работы было изучение возможности использования хитинсодержащих комплексов для сорбции растворимых красителей из водных растворов.

В качестве сорбентов применяли хитинсодержащие комплексы, полученные из биомассы гриба *Aspergillus niger* – отхода биотехнологического производства лимонной кислоты Смелянского сахарного комбината (Черкасская область). Для получения комплексов применяли известные методики, основанные на использовании для обработки исходной биомассы 40 %-ного раствора NaOH при 118°C [4] и 2 %-ного – при 60°C [5]. Физико-химические характеристики комплексов представлены в [6, 7] и табл. 1. Для комплексов, характеризующихся высокой степенью деацетилирования, введено название – хитозансодержащие комплексы (ХанСК).

Таблица 1. Физико-химическая характеристика комплексов

Комплексы	СД	Влажность	Зольность	рН водной вытяжки	Степень набухания, $\text{дм}^3/\text{г}$
	%				
ХСК*	0,8	3,9	3,8	6,8	2,50
ХанСК**	96	5,3	3,1	7,0	2,80

Примечание. Комплексы получены при использовании для обработки биомассы 2 %-ного раствора NaOH при 60°C [5]* и 40 %-ного – при 118°C [4]**.

В качестве сорбатов использовали растворы красителей: прямого голубого – К (ПГ– К), кислотного красного – 2С (КК – 2С), активного ярко-голубого – 2КТ (АЯГ– 2КТ). Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях: в колбах готовили серию исходных растворов выбранного красителя при концентрации в интервале от 20 до 200 $\text{мг}/\text{дм}^3$; в каждую колбу вносили 0,02 г сорбента с дисперсностью 150 – 250 мкм ; насыщение сорбентов проводили при перемешивании в течение 6 ч при 20°C и рН 6,8. Затем сорбент отфильтровывали и в фильтрате определяли равновесные концентрации. Концентрацию красителей в исходных и равновесных растворах находили колориметрическим методом на приборе ФЕК-М.

Для описания процесса сорбции использовали уравнение Ленгмюра. Константы рассчитывали графическим методом путём приведения уравнения Ленгмюра к линейной форме:

$$\frac{C_p}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_{\infty} \cdot K} + \frac{C_p}{\alpha_{\infty}}$$

где C_p – равновесная концентрация раствора, мг/дм³; α – величина сорбции, мг/г; α_{∞} – предельная величина сорбции, мг/г; K – константа сорбционного равновесия.

Результаты сорбции растворимых красителей на хитин- и хитозансодержащих комплексах представлены изотермами сорбции (рис. 1, а, б).

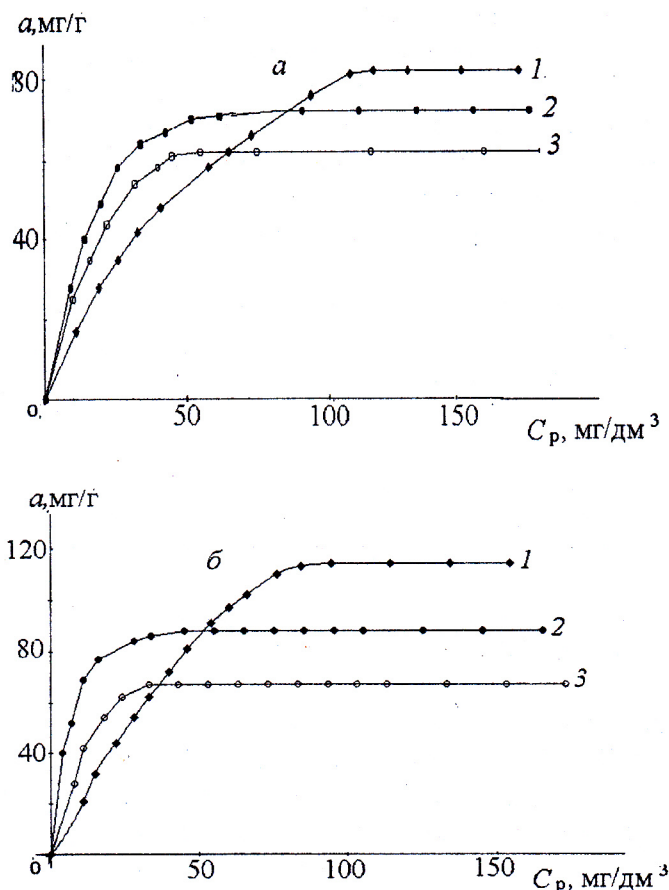


Рис. 1. Изотермы сорбции растворимых красителей из водных растворов на ХСК(а) и ХанСК(б): 1 – кислотного красного – 2С; 2 – прямого голубого – К; 3 – активного ярко-голубого – 2КТ

Анализ полученных изотерм показал, что величина сорбции красителей существенно зависит от типа красителя, т.е. от его пространственной структуры, способности к ассоциации, наличия функциональных групп в молекуле, а также диаметра и молярной массы. Обращает на себя внимание тот факт, что кислотный и прямой красители, при более высоких рав-

новесных концентрациях, эффективнее активно сорбируются как на хитин-, так и на хитозансодержащих комплексах. Данный факт объясняется различной способностью красителей к ассоциации, а также наличием мезопор в структуре комплексов. Очевидно, сорбция прямого и кислотного красителей, характеризующихся высокой степенью ассоциации, обусловлена сорбцией ассоциатов [8]. При этом сорбция ассоциатов кислотного красителя происходит как в поверхностном слое, так и внутри пор сорбента, а для прямого красителя характерно образование поверхностных ассоциатов в адсорбционном слое. Сорбция малоассоциированного активного красителя характеризуется образованием химических связей между молекулами красителя и реакционно-активными группами комплексов. Пониженная избирательность ХСК и ХанСК по отношению к кислотному красителю на начальных участках изотермы обусловлена его специфическим взаимодействием с функциональными группами комплексов, которые доступны для сорбции на поверхности стенок пор.

Результаты исследования сорбции красителей были также представлены в лэнгмюровских координатах (рис. 2, а, б).

Для всех типов красителей получена линейная зависимость, которая свидетельствует о применимости уравнения Лэнгмюра для описания процесса сорбции красителей на комплексах и позволяет рассчитать константы уравнения. Параметры сорбции красителей на комплексах с разной степенью деацетилирования представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры процесса сорбции красителей на комплексах

Комплекс	α_s , мг/г			K, дм ³ /мг		
	ПГ-К	КЧ-2С	АЯГ-КТ	ПГ-К	КЧ-2С	АЯГ-2КТ
ХСК	74	89	64	0,12	0,015	0,14
ХанСК	92	122	69	0,18	0,010	0,18

На основании наших экспериментальных данных можно утверждать, что процесс сорбции разных типов красителей на комплексах, очевидно, происходит путём образования различных по своей природе физических и химических связей. В частности, сорбция прямых красителей протекает вследствие образования водородных связей и межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса.

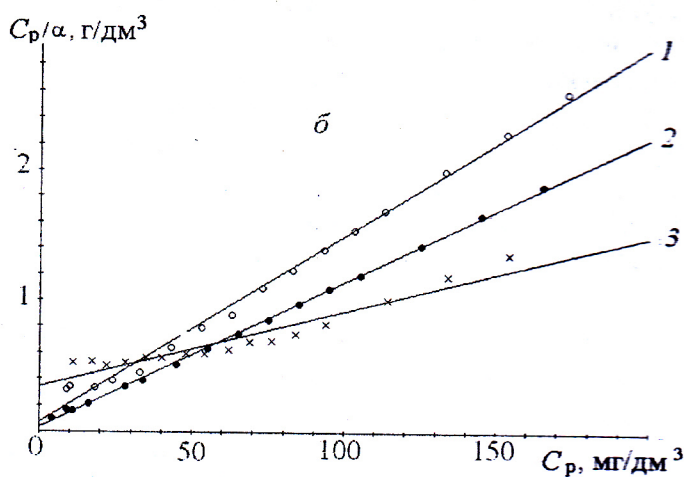
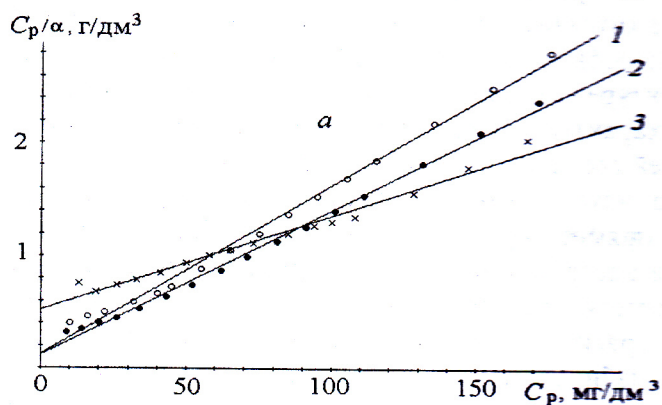
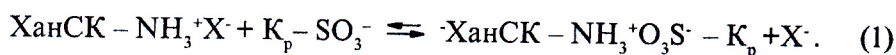
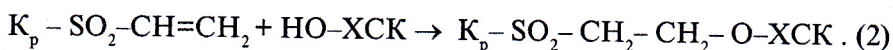


Рис. 2. Изотермы сорбции красителей на ХСК (а) и ХанСК (б): 1 – активного ярко-голубого – 2КТ; 2 – прямого голубого – К; 3 – кислотного красного – 2С в координатах уравнения Ленгмюра

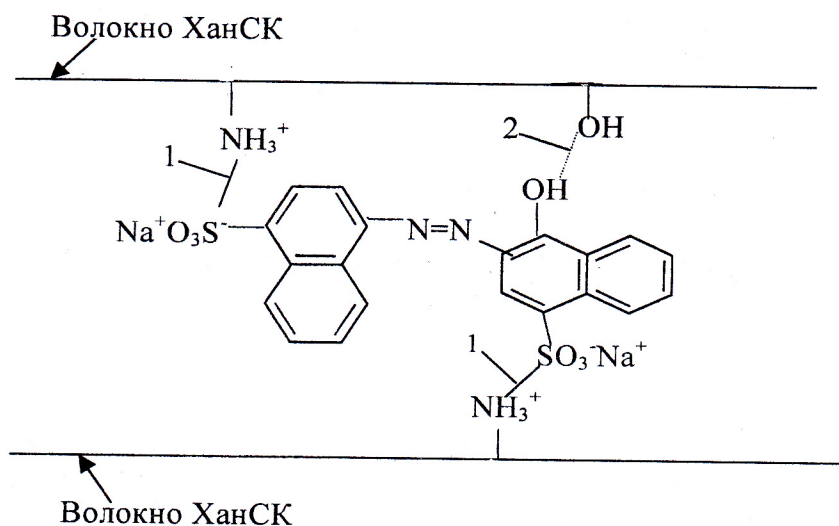
В образовании водородных связей принимают участие как гидроксильные группы каждого элементарного участка комплексов, так и гидроксильные, и аминогруппы прямых красителей. Возникновению межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса способствуют большие размеры молекулы красителя, её линейность и расположение в рамках одной площади. Процесс сорбции прямых красителей проходит более эффективно на хитозансодержащих комплексах, чем на хитинсодержащих. Это объясняется образованием дополнительных ионных связей между ионизированными аминогруппами хитозана и отрицательно заряженными анионами красителей:



Механизм сорбции активных красителей характеризуется образованием ковалентной химической связи между гидроксильными группами элементарных участков комплексов и реакционно-активными группами красителей и может быть представлен уравнением



Рассматривая механизм сорбции кислотных красителей, можно утверждать, что сорбция проходит за счёт образования ионных связей. Для кислотных красителей, в состав которых входят гидроксильные группы, характерна дополнительная сорбция за счёт возникновения водородных связей и сил межмолекулярного взаимодействия. Нами предложена вероятная схема образования гетерополярных (1) и водородных (2) связей между молекулой красителя кислотного красного -2С и волокнами ХанСК:



Анализируя результаты исследования сорбции красителей на комплексах с разной степенью деацетилирования, мы пришли к выводу, что хитинсодержащие (СД - 0,8 %) и хитозансодержащие комплексы (СД - 96 %) практически равноценно сорбируют прямые и активные красители. Заслуживает внимания тот факт, что для хитозансодержащих комплексов, несмотря на более эффективную сорбцию кислотных красителей, характерен большой расход химических реагентов и образование большого количества щелочных стоков при их синтезе. Следовательно, с экономической и экологической стороны целесообразнее использовать для сорбции красителей хитинсодержащие комплексы, которые получают обработкой биомассы растворами химических реагентов низких концентраций при температуре, не превышающей 60°C.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно утверждать о возможности использования хитинсодержащих комплексов, выделенных из отхода биомассы гриба *Aspergillus niger*, для сорбции растворимых красителей. Полученные результаты подтверждают предположение о влиянии на эффективность сорбции способа получения комплексов и типа сорбируемого красителя. Показана применимость уравнения Ленгмюра для описания сорбции красителей на комплексах и расчёта констант этого уравнения. Предложена возможная схема образования связей между молекулами красителей и функциональными группами комплексов. Очевидно взаимное влияние структуры молекул красителя и молекул комплексов на протекание и эффективность сорбционных процессов.

Резюме. Вивчена сорбція розчинних барвників: прямого блакитного, кислотного червоного, активного ярко-блакитного на хітинвмісних комплексах, які були одержані з відходу біотехнологічного виробництва лимонної кислоти – біомаси гриба *Aspergillus niger*. Проведена кількісна оцінка впливу ступеня деацетилювання комплексів і типу барвника на величину сорбції. Показана можливість застосування рівняння Ленгмюра для опису сорбції розчинних барвників на комплексах.

T.V. Solodovnik, V.I. Unrod

SORPTION OF SOLUBLE DYES ON CHITINCONTAINING COMPLEXES

Summary

The sorption of soluble dyes: direct light-blue, acid red, active bright - light-blue on chitincontaining complexes, which are received from waste of biotechnological manufacture of a citric acid - bioweight of fungi *Aspergillus niger* have been investigated. The quantitative estimation of influence degree of deacetylation of complexes and such as dye on sorption has been carried of. The applicability of the equation Langmuir's for the description sorption of soluble dyes on complexes was shown.

State Technological University,
Cherkassy, Ukraine

1. *Muzzarelli R.R.A.* Chitin. – Oxford: Pergamon Press, 1977. – 309 p.
2. *Roberts G.A.F.* Chitin chemistry. – London: MacMillan Press LTD, 1992. – 305 p.
3. *Феофилова Е.П.* Клеточная стенка грибов. – М.: Наука, 1983. – 248 с.
4. Пат. 2923802 ФРГ, МКИ С 08 В 37/08 / R.R.A.Muzzarelli. – Опубл. 20.12.79.

5. Пат. 30707А Україна, МКП С 08С 37/08 / В.І.Унрод, Т.В.Солодовнік. – Оpubл. 15.12.2000, Бюл. № 7.
6. Унрод В.И., Лега Ю.Г., Солодовник Т.В. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2000. – № 3. – С.22 – 23.
7. Унрод В.И., Солодовник Т.В. // Там же. – 2001. – № 3. – С. 127 –130.
8. Клименко Н.А., Лупашку Ф.Г., Когановский А.М. // Коллоид. журн. – 1980. – № 1. – С. 21 – 23.

Гос. технол. ун-т,
г. Черкасы, Украина

Поступила 16.09.2002