

Сорбция ионов Cu(II) из водных растворов хитозаном, модифицированным таурином

Н. С. Пупышева, Т. Е. Никифорова*, В. А. Козлов

**Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия;
e-mail: tatianaenik@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0817-9258>*

Информация о статье Реферат

Поступила
в редакцию
11.06.2025;

получена
после доработки
14.07.2025;

принята
к публикации
19.08.2025

Ключевые слова:

хитозан,
хитин,
сорбция,
таурин,
модификация

Современные технологии практически во всех отраслях промышленности используют один из важнейших стратегических ресурсов – воду. Она применяется или в чистом виде, или в форме растворов, суспензий и т. п. В последнее время возник дефицит данного ресурса, так как возрастает загрязнение сточных вод отходами промышленных предприятий различными компонентами, в том числе тяжелыми металлами. Известно, что одним из эффективных способов очистки водных растворов от тяжелых металлов является их сорбция хитозаном, который получают путем переработки побочного продукта рыбной промышленности – хитина. Переработка хитина и получение хитозана решает проблему утилизации отходов производства. Исследования показывают, что эффективность хитозана с точки зрения увеличения его способности поглощать тяжелые металлы может быть значительно повышена посредством его модификации. Целью работы является поиск модификаторов хитозана для повышения эффективности сорбции тяжелых металлов из водных растворов. В качестве модификатора использовали порошок таурина. В результате проведения экспериментов установлено, что оптимальным соотношением хитозан : таурин является 2 : 1. В работе описана методика получения геля хитозана и гранул сорбента сферической формы, приведены экспериментальные изотермы сорбции ионов Cu(II) гранулами исходного и модифицированного таурином хитозана. Представленные результаты показывают, что использование таурина в качестве модификатора хитозана приводит к увеличению сорбции ионов меди в 2,5 раза.

Для цитирования

Пупышева Т. С. и др. Сорбция ионов Cu(II) из водных растворов хитозаном, модифицированным таурином. Вестник МГТУ. 2025. Т. 28, № 4/2. С. 627–631. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2025-28-4/2-627-631>.

Sorption of Cu(II) ions from aqueous solutions by chitosan modified with taurine

Nadezhda S. Pupysheva, Tatiana E. Nikiforova*, Vladimir A. Kozlov

**Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia;
e-mail: tatianaenik@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0817-9258>*

Article info

Received
11.06.2025;

received
in revised form
14.07.2025;

accepted
19.08.2025

Key words:

chitosan,
chitin,
sorption,
taurine,
modification

Abstract

Modern technologies in almost all industries use one of the most important strategic resources – water. It is used either in pure form or in the form of solutions, suspensions, etc. Recently, there has been a shortage of this resource, since wastewater pollution from industrial waste with various components, including heavy metals, is increasing. It is known that one of the effective methods for cleaning aqueous solutions from heavy metals is their sorption with chitosan, which is obtained by processing a by-product of the fishing industry – chitin. Processing chitin and obtaining chitosan solve the problem of waste disposal. Studies show that the effectiveness of chitosan in terms of increasing its ability to absorb heavy metals can be significantly enhanced by modifying it. The purpose of this work is to search for chitosan modifiers to increase the efficiency of heavy metal sorption from aqueous solutions. Taurine powder has been used as a modifier. As a result of the experiments, it has been established that the optimal ratio of chitosan : taurine is 2 : 1. The paper describes the method for obtaining chitosan gel and spherical sorbent granules, and presents experimental isotherms of Cu(II) ion sorption by granules of the original and taurine-modified chitosan. The presented research results show that the use of taurine as a chitosan modifier leads to an increase in copper ion sorption by 2.5 times.

For citation

Pupysheva, N. S. et al. 2025. Sorption of Cu(II) ions from aqueous solutions by chitosan modified with taurine. *Vestnik of MSTU*, 28(4/2), pp. 627–631. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2025-28-4/2-627-631>.

Введение

Хитозан – аминополисахарид, обладающий сложным строением и состоящий из двух типов моносахаридов: 2-ацетиламид-D-глюкозы и 2-амино-D-глюкозы, которые соединены 1,4-β-гликозидной связью. Хитозан получают деацетилизацией хитина (Пятигорская и др., 2021). Данный полисахарид синтезируется несколькими видами беспозвоночных животных и является основным компонентом экзоскелета членистоногих, например, ракообразных и насекомых. Также хитин присутствует у некоторых микроорганизмов – бактерий, грибов, простейших и водорослей (Cauchie, 2002).

Хитин обрабатывают концентрированными растворами щелочей при повышенных температурах для получения хитозана путем деацетилирования (Акопова и др., 1991). Производство хитозана позволяет эффективно с экономической точки зрения утилизировать хитин на заводах по производству морепродуктов. Его применение в качестве компонента лекарственных средств и мазей (Wang et al., 2024) и как сорбента для сорбции тяжелых металлов из водных растворов делает производство хитозана коммерчески обоснованным. Однако сорбенты на основе немодифицированного хитозана обладают недостаточно высокими сорбционными свойствами в отношении ионов тяжелых металлов и, кроме того, данный полимер неустойчив в кислой среде. Поэтому для повышения эффективности сорбции и возможности использования для очистки водных растворов с низкими значениями pH хитозан модифицируют различными способами. Амино- и гидроксильные группы в хитозане позволяют получить многочисленные модифицированные формы с ценными свойствами (Abo Eloud et al., 2019; Koc et al., 2020; Ramos Berger et al., 2018). Модифицированные полимеры на основе хитозана обладают улучшенными биомедицинскими характеристиками, которые дают возможность использовать его в области доставки лекарств, характеризуются высокой антимикробной активностью в отношении различных микроорганизмов, грибов и дрожжей (Baghaei et al., 2021; Cai et al., 2015), а также сорбционными свойствами, позволяющими применять их для удаления красителей и металлов из водных растворов.

Химическая модификация хитозана довольно часто используется для улучшения хелатирующих свойств в отношении ионов тяжелых металлов (Zhang et al., 2016). Множество исследований посвящено модификации полимера серосодержащими соединениями, такими как тиосемикарбазид (Wang et al., 2018; Li et al., 2014) и тиомочевина (Wang et al., 2016; Al-Saidi, 2016; Bratskaya et al., 2021), а также использованию готовых полимеров (и их композитов) для удаления ионов тяжелых металлов. Прививка функциональных групп, содержащих серу, к каркасу хитозана может выполнять следующие функции: повышать сорбционную способность хитозана за счет прививки новых хелатообразующих веществ, изменять сорбционные свойства в отношении металлов.

Хитозан является безопасным материалом для окружающей среды. Однако модифицирующие агенты, вводимые в хитозан и улучшающие сорбцию ионов тяжелых металлов, могут быть неэкологичными.

Целью исследования является поиск эффективного модификатора и способа модификации хитозана для улучшения его сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов.

Материалы и методы

При выполнении экспериментальной части работы в качестве сорбента использовали хитозан, полученный из хитина антарктического криля и имеющий степень деацетилирования 88 %, $M = 200$ кДа, (ООО "Биопрогресс", Москва, Россия). Для модификации в качестве наполнителя был выбран таурин – аминокислота, содержащая серу и образующаяся в организме человека из цистеина и метионина.

Для получения сорбента использовали уксусную кислоту CH_3COOH , эпихлоргидрин $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ и гидроксид натрия NaOH . В качестве источника ионов меди выступал сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все реактивы имели степень чистоты "х.ч."

Для приготовления сорбента смесь 3 г хитозана с 1,5 г таурина (соотношение хитозан : таурин составило 2 : 1) растворяли в 97 мл 1%-й уксусной кислоты, перемешивали в течение часа, добавляли 0,5 мл эпихлоргидрина в качестве сшивающего агента и оставляли для набухания в течение 24 ч при комнатной температуре до образования густого однородного геля. Готовый гель при помощи шприца по каплям вводили в 10%-й раствор гидроксида натрия при перемешивании. Полученные гранулы сорбента выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и хранили в дистиллированной воде. Для сравнения использовали гранулы хитозана, сшитого эпихлоргидрином, которые получали аналогичным образом, без добавления таурина.

Выбор таурина в качестве модифицирующего агента обусловлен тем, что сульфогруппы аминокислоты должны способствовать увеличению сорбционной емкости сорбента (Biswas et al., 2023).

Для изучения сорбционных свойств сорбента навеску гранул сферической формы массой (m) 0,75 г помещали в 7 химических стаканов и заливали растворами сульфата меди объемом 10 мл (V) с начальными концентрациями (C_0) $2,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,6 \cdot 10^{-1}$ моль/л и оставляли на сутки при температуре 293 К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C). Для определения концентрации ионов меди использовали спектрофотометрический метод. Измерения проводили на спектрофотометре SPECORD M-40.

Сорбционную емкость сорбентов (A) рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V.$$

ИК-спектры сорбентов получали при помощи ИК-спектрометра с преобразованием Фурье Avatar 360 FT-IR ESP в интервале частот 400–4 000 см^{-1} . Образцы для анализа готовили путем растирания сорбентов в агатовой ступке с бромидом калия в соотношении 1 : 100 и прессованных таблеток. Определение элементного состава модифицированного хитозана проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Относительную погрешность экспериментов рассчитывали на основании данных по изучению равновесия и кинетики, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных измерений. Погрешность эксперимента не превышала 10 %.

Результаты и обсуждение

Для определения сорбционных свойств сорбентов были получены изотермы сорбции ионов меди образцами хитозана в виде гранул без добавления и с добавлением таурина. Максимальная сорбционная емкость сорбентов (A_{max}) составила 8,0 моль/кг для исходного хитозана и 20,5 моль/кг – для модифицированного (рис. 1), что свидетельствует об успешной модификации. Такой рост A_{max} для модифицированного хитозана обусловлен наличием в составе таурина сульфогруппы, обладающей высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

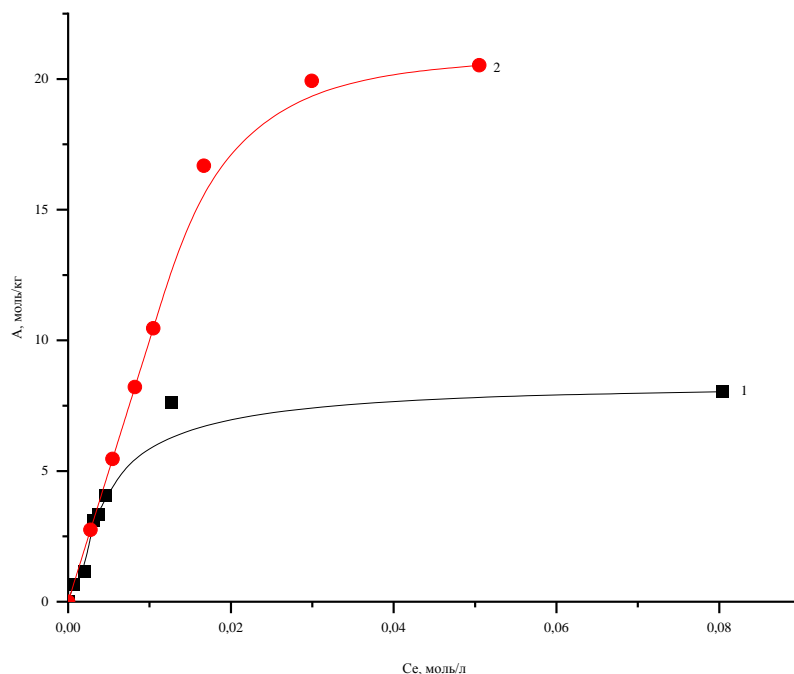


Рис. 1. Изотермы сорбции для исходного (1) и модифицированного (2) хитозана

Fig. 1. Sorption isotherms for the initial (1) and modified (2) chitosan

Определение элементного состава сорбента с использованием энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (рис. 2) показало наличие серы в модифицированном образце в количестве 15 %.

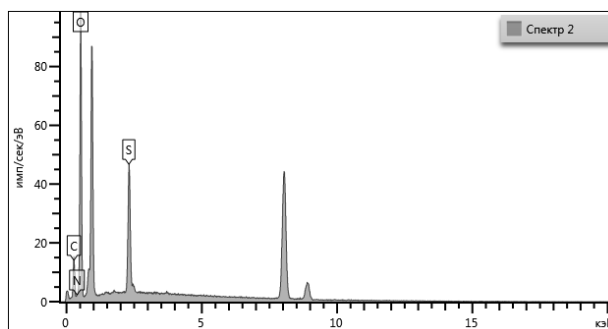


Рис. 2. Элементный анализ модифицированного хитозана

Fig. 2. Elemental analysis of the modified chitosan

При исследовании образцов сорбентов методом ИК-спектроскопии (рис. 3) обнаружено, что в ИК-спектре модифицированного хитозана появилась дополнительная полоса 1386 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи S=O. Это свидетельствует о том, что модифицирование хитозана таурином прошло успешно.

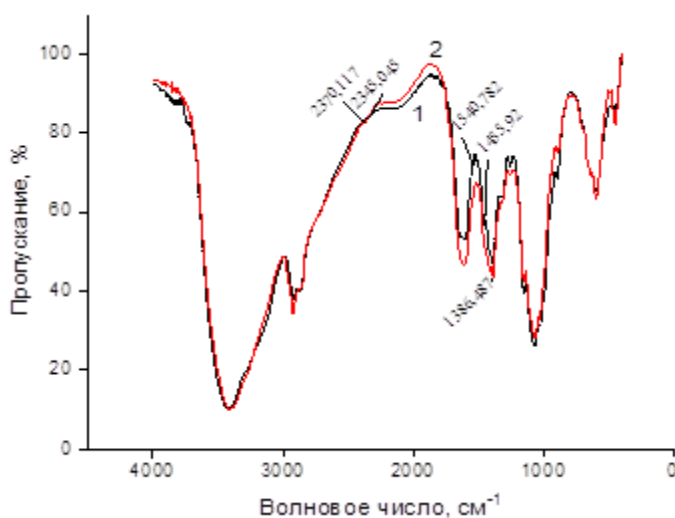


Рис. 3. ИК-спектры для исходного (1) и модифицированного (2) хитозана
Fig. 3. IR spectra for the initial (1) and modified (2) chitosan

Заключение

Разработан способ получения гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана, модифицированного таурином в соотношении 2 : 1.

Обнаружено, что максимальная сорбционная емкость (A_{\max}) модифицированного сорбента в 2,5 раза превышает A_{\max} для исходного хитозана в виде гидрогелевых гранул.

Использование элементного анализа сорбента показало наличие серы в модифицированном образце в количестве 15 %.

Исследование образцов сорбентов методом ИК-спектроскопии позволило обнаружить в ИК-спектре модифицированного хитозана полосу, обусловленную валентными колебаниями связи S=O.

Таким образом, выполненные исследования свидетельствуют о разработке эффективного гидрогелевого сорбента на основе хитозана, модифицированного таурином.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

References

- Abo Elsoud, M. M., El Kady, E. M. 2019. Current trends in fungal biosynthesis of chitin and chitosan. *Bulletin of the National Research Centre*, 43. Article number: 59. DOI: <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0105-y>.
- Akopova, T. A., Rogovina, S. Z., Vikhoreva, G. A., Zelenetsky, S. N. et al. 1991. Chitosan formation from chitin under shear strain conditions. *High Molecular Weight Compounds*, pp. 735–736. (In Russ.) = Акопова Т. А., Роговина С. З., Вихорева Г. А., Зеленецкий С. Н. [и др.]. Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций // Высокомолекулярные соединения. 1991. С. 735–737.
- Al-Saidi, H. M. 2016. Biosorption using chitosan thiourea polymer as an extraction and preconcentration technique for copper prior to its determination in environmental and food samples by flame atomic absorption spectrometry: Synthesis, characterization and analytical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, Part A, pp. 390–401. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.060>.
- Baghaei, M., Tekie, F. S. M., Khoshayand, M. R., Varshochian, R. et al. 2021. Optimization of chitosan-based polyelectrolyte nanoparticles for gene delivery, using design of experiment: *in vitro* and *in vivo* study. *Materials Science and Engineering: C*, 118. Article number: 111036. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111036>.

- Biswas, S., Biswas, R. 2023. Chitosan – the miracle biomaterial as detection and diminishing mediating agent for heavy metal ions: A mini review. *Chemosphere*, 312, Part 1. Article number: 137187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137187>.
- Bratskaya, S. Y., Ustinov, A. Y., Azarova, Y. A., Pestov, A. V. 2021. Thiocarbamoyl chitosan: Synthesis, characterization and sorption of Au(III), Pt(IV), and Pd(II). *Carbohydrate Polymers*, 85(4), pp. 854–861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.008>.
- Cai, J., Dang, Q., Liu, C., Fan, B. et al. 2015. Preparation and characterization of N-benzoyl-O-acetyl-chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 77, pp. 52–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.007>.
- Cauchie, H.-M. 2002. Chitin production by arthropods in the hydrosphere. *Hydrobiologia*, 470, pp. 63–95. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1015615819301>.
- Koc, B., Akyuz, L., Cakmak, Y. S., Sargin, I. 2020. Production and characterization of chitosan-fungal extract films. *Food Bioscience*, 35. Article number: 100545. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100545>.
- Li, M., Xu, J., Li, R., Wang, D. et al. 2014. Simple preparation of aminothiurea-modified chitosan as corrosion inhibitor and heavy metal ion adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 417, pp. 131–136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.053>.
- Pyatigorskaya, N. V., Kargin, V. S., Brkich, G. E. 2021. Types of chitosan modification by using various derivatizing agents. *Medical & Pharmaceutical Journal "Pulse"*, 23, pp. 23–30. (In Russ.) = Пятигорская Н. В., Каргин В. С., Бркий Г. Э. Виды модификации хитозана путем использования различных дериватизирующих агентов // Медико-фармацевтический журнал "Пульс". 2021. № 23, № 4. С. 23–30. DOI: <https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2021-23-4-23-30>. EDN: ZUNZUU.
- Ramos Berger, L. R., Montenegro Stamford, T. C., de Oliveira, K. A. R., de Miranda Pereira Pessoa, A. 2018. Chitosan produced from Mucorales fungi using agroindustrial by-products and its efficacy to inhibit *Colletotrichum* species. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, pp. 635–641. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.178>.
- Wang, L., Qiao, L., Liu, Y., Li, F. et al. 2024. Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticles stabilized by chitosan polymers: Investigation of its therapeutic application in diarrhea. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 9(3). Article number: 100759. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2024.100759>.
- Wang, N., Xu, X., Li, H., Zhai, J. et al. 2016. Preparation and application of a xanthate-modified thiourea chitosan sponge for the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(17), pp. 4960–4968. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00694>.
- Wang, Y., Dang, Q., Liu, C., Yu, D. et al. 2018. Selective adsorption toward Hg(II) and inhibitory effect on bacterial growth occurring on thiosemicarbazide-functionalized chitosan microsphere surface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(46), pp. 40302–40316. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14893>.
- Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z. 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 214, pp. 175–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>.

Сведения об авторах

Пупышева Надежда Сергеевна – Шереметевский пр., 7, г. Иваново, Россия, 153000;
Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), магистрант;
e-mail: nadya.pupysheva.02@mail.ru

Nadezhda S. Pupysheva – 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russia, 153000;
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Postgraduate Student;
e-mail: nadya.pupysheva.02@mail.ru

Никифорова Татьяна Евгеньевна – Шереметевский пр., 7, г. Иваново, Россия, 153000;
Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), д-р хим. наук, профессор;
e-mail: tatianaenik@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0817-9258>

Tatiana E. Nikiforova – 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russia, 153000;
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Dr Sci. (Chemistry), Professor;
e-mail: tatianaenik@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0817-9258>

Козлов Владимир Александрович – Шереметевский пр., 7, г. Иваново, Россия, 153000;
Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), д-р хим. наук, профессор;
e-mail: kozlov@isuct.ru, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8250-4445>

Vladimir A. Kozlov – 7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, Russia, 153000;
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Dr Sci. (Chemistry), Professor;
e-mail: kozlov@isuct.ru, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8250-4445>