

Теоретические основы химической технологии
Theoretical bases of chemical technology

УДК 544.723:546.302:547.458.5

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-183-191>

EDN UAXSVB



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Концентрирование ионов тяжелых металлов из водных сред в динамических условиях композиционным сорбентом на основе хитозана и диоксида кремния

В.А. Габрин¹, Т.Е. Никифорова¹, В.А. Козлов¹, П.Б. Разговоров²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

² Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 155023 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: gabrinvictoria@gmail.com

Аннотация

Цели. Изучение сорбционных, токсикологических и регенерационных свойств композиционного сорбента на основе гидрогеля хитозана и несuspendированного диоксида кремния («хитозан–коллоидный кремнезем»), проявляющихся в динамических условиях очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Методы. Полную динамическую обменную емкость композиционного сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем» оценивали в условиях динамической сорбции, пропуская через неподвижный сорбционный слой растворы, содержащие ионы Zn(II), Cd(II), Cu(II) и Cr(III) с концентрацией 240–251 мг/л. Метод определения острой токсичности с использованием дафний (*Daphnia magna* Straus) основан на прямом счете процента смертности дафний при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной вытяжке, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ. Оценку регенерационной способности сорбента определяли фиксированием количества циклов сорбции–десорбции с использованием элюентов — 0.1 М NaOH, 0.1 М NaHCO₃, а также водных растворов H₂O₂ (1 и 3%).

Результаты. Установлена эффективность работы композиционного сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем» в процессе динамической очистки водных сред от ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Cr(III). Определены времена проскока ионов и насыщения разработанного сорбента и рассчитана его динамическая обменная емкость путем обработки кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов, снятых при осуществлении сорбции в динамических условиях. Представлены результаты регенерации и возможность повторного использования сорбента, который способен выдерживать до пяти циклов сорбции–десорбции с сохранением степени извлечения катионов меди выше 90%.

Выводы. Анализ кинетических кривых показал, что движущей силой динамической очистки водных сред от тяжелых металлов полученным сорбентом является внешнедиффузионный массоперенос ионов из подвижной фазы раствора. Биотестирование образцов показало, что разработанный сорбент на основе хитозана не обладает острой токсичностью.

Ключевые слова

адсорбция, тяжелые металлы, хитозан, композиты, биотестирование, регенерация

Поступила: 11.07.2023
Доработана: 13.10.2023
Принята в печать: 14.03.2024

Для цитирования

Габрин В.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Разговоров П.Б. Концентрирование ионов тяжелых металлов из водных сред в динамических условиях композиционным сорбентом на основе хитозана и диоксида кремния. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(3):183–191. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-183-191>

RESEARCH ARTICLE

Concentration of heavy metal ions from aqueous media under dynamic conditions using a composite sorbent based on chitosan and silica

Victoria A. Gabrin¹✉, Tatiana E. Nikiforova¹, Vladimir A. Kozlov¹, Pavel B. Razgovorov²

¹ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

² Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: gabrinvictoria@gmail.com

Abstract

Objectives. The study set out to investigate the sorption, toxicological, and regeneration properties of a composite sorbent based on chitosan hydrogel and unsuspended silicon dioxide (chitosan–colloidal silica), which manifest themselves under dynamic conditions of purification of aqueous solutions, as a means of removing heavy metal ions.

Methods. The total dynamic exchange capacity of a chitosan–colloidal silica composite sorbent was evaluated under dynamic sorption conditions by passing solutions containing Zn(II), Cd(II), Cu(II), and Cr(III) ions having a concentration of 240–251 mg/L through a fixed sorption bed. The method for determining acute toxicity using daphnia (*Daphnia magna* Straus) is based on the direct calculation of the mortality of daphnia exposed to toxic substances contained in the test aqueous extract in comparison with a reference culture in samples that do not contain toxic substances. The regeneration ability of the sorbent was assessed by counting the number of sorption–desorption cycles using 0.1 M NaOH and 0.1 M NaHCO₃ eluents, as well as aqueous solutions of H₂O₂ (1 and 3%).

Results. The effectiveness of the chitosan–colloidal silica composite sorbent in the process of dynamic purification of aqueous media to remove Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Cr(III) ions was established. After determining the times of ion breakthrough and saturation of the developed sorbent, its dynamic exchange capacity was calculated by processing the kinetic curves of sorption of heavy metal ions under dynamic conditions. The results of regeneration of the sorbent were presented in the context of the possibility of its reuse. It is shown that the sorbent can withstand up to five sorption–desorption cycles while maintaining a level copper cation extraction above 90%.

Conclusions. Analysis of the kinetic curves demonstrated that the driving force behind the removal of heavy metals from aqueous media by means of the obtained sorbent is the external diffusion mass transfer of ions from the mobile phase of the solution. Biotesting of samples showed that the developed chitosan-based sorbent does not have acute toxicity.

Keywords

heavy metals, adsorption, composites, chitosan, biotesting, regeneration

Submitted: 11.07.2023

Revised: 13.10.2023

Accepted: 14.03.2024

For citation

Gabrin V.A., Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Razgovorov P.B. Concentration of heavy metal ions from aqueous media under dynamic conditions using a composite sorbent based on chitosan and silica. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(3):183–191. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-183-191>

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение качества воды как главного технологического и жизненного ресурса до сих пор является актуальной задачей [1–3]. Совершенствование методов очистки сточных вод в настоящее время сосредоточено на модернизации ранее внедренных методов, таких как ионный обмен, электролиз, мембранное разделение, ультрафильтрация, обратный осмос, катализ, осаждение, коагуляция (флокуляция) и адсорбция [4–6]. Последний из указанных методов, благодаря энергоемкости и высокой эффективности [7–9], считается оптимальным для удаления опасных загрязнителей, в том числе тяжелых металлов. Различные материалы — силикагель,

активированный уголь, смолы, глины и полимеры — широко применяются для адсорбционной очистки водных сред. С точки зрения экономической целесообразности и экологической значимости, в течение последних двадцати лет повышенное внимание привлекают углеводные биополимеры (целлюлоза, альгинат и хитозан) в качестве альтернативных эффективных адсорбентов. Это связано с их ключевыми преимуществами — естественным изобилием, экологичностью, биоразлагаемостью, легкостью осуществления модификации и относительно низкой стоимостью производства [10]. Среди названных биополимеров хитозан является наиболее экологически безопасным углеводным биополимером с улучшенными целевыми сорбционными характеристиками [11].

К основным достоинствам адсорбентов на основе хитозана следует отнести их высокую поглощающую способность в отношении ионов тяжелых и редкоземельных металлов. Главным недостатком хитозана является его растворимость в водных растворах с $\text{pH} < 6.5$. В связи с этим появилось множество работ, посвященных разработке хитозансодержащих сорбентов, устойчивых в кислых средах, в которых задача решается использованием сшивающих агентов — глутарового альдегида, эпихлоргидрина, диглицидилового эфира этиленгликоля и др. [12].

Хитозан представляет собой адсорбент, позволяющий получать изделия любой формы (в виде порошка, микросфер, волокон или мембран), что резко расширяет возможности его использования для очистки сточных вод и в современной медицине. Наряду с этим, на основе хитозана могут быть получены композиционные сорбенты — сравнительно недорогие, эффективные и обладающие развитой поверхностью за счет использования в качестве наполнителей цеолитов, диатомита, диоксида кремния, диоксида титана, монтмориллонита, целлюлозы и др. Введение таких наполнителей в матрицу хитозана не всегда приводит к значительному повышению сорбционной емкости. Тем не менее, благодаря улучшению структурно-механических характеристик хитозана и снижению его расхода, разработка научных основ и технологии создания новых композиционных хитозансодержащих сорбентов является весьма перспективным направлением развития промышленной экологии [1, 7, 13].

Цель работы — изучение сорбционных, токсикологических и регенерационных свойств композиционного сорбента на основе гидрогеля хитозана и несuspendированного диоксида кремния («хитозан–коллоидный кремнезем»), проявляющихся в динамических условиях очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Хитозан — Биопрогресс (Россия), степень деацетилирования 88%, молярная масса 220 кДа; эпихлоргидрин (>98.0%) — компания Sigma-Aldrich (США); коллоидный кремнезем (диоксид кремния) — Ковелос 35/05 (Экокремний, Россия), $r = 3\text{--}5$ мкм; сульфаты меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), кадмия ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), хрома ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гидроксид натрия, уксусная кислота 50 об. %, бикарбонат натрия и пероксид водорода (водн.) — ЛенРеактив (Россия). Указанные реагенты использовали без дополнительной очистки.

Изучение динамических сорбционных характеристик, эффективности регенерации сорбента и острой токсичности водных вытяжек проводили

для композиционного сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем», полученного по методике [13]. Его физико-химические и структурно-механические характеристики, а также величина статической сорбции по ионам меди соответствовали описанным ранее результатам [13].

Оборудование и методы исследования. Полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) композиционного сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем» оценивали в условиях динамической сорбции, пропуская растворы, содержащие ионы Zn(II) , Cd(II) , Cu(II) и Cr(III) в количестве $240\text{--}251 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, через неподвижный сорбционный слой. В динамическом эксперименте сорбент массой 0.2 г (в пересчете на хитозан) помещали в лабораторную колонку, входящую в состав установки (рис. 1). Каждые 10 мин раствор соли металла, проходящий через колонку, собирали для определения в нем концентрации катионов на атомно-абсорбционном спектрометре 210 VGP (Buck Scientific, США).

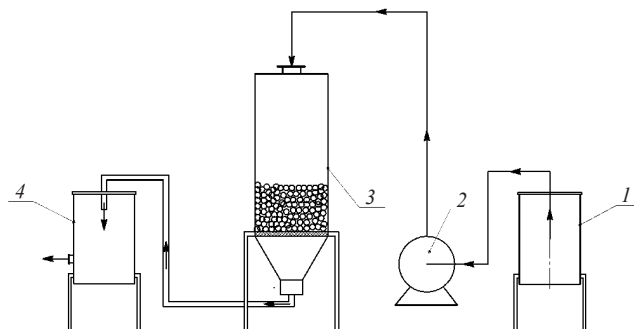


Рис. 1. Установка для изучения динамических сорбционных характеристик: (1) емкость с раствором соли металла; (2) насос; (3) ионообменная колонка с сорбентом; (4) приемная емкость

Fig. 1. Plant for studying dynamic sorption characteristics: (1) container with metal salt solution (electrolyte), (2) pump, (3) fixed-bed column with a sorbent, and (4) receiving container

Величину ПДОЕ определяли путем анализа полученных динамических кривых через расчет площади над выходной кривой сорбции (1), (2):

$$S = C_{\text{вх}} \times \Delta\tau_1 + \frac{C_{\text{вх}} \times \Delta\tau_2}{2}, \quad (1)$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{S \times Q}{m_{\text{сорб}}}, \quad (2)$$

где Q — расход раствора, $\text{л} \cdot \text{с}^{-1}$; $m_{\text{сорб}}$ — масса сорбента, помещенного в ионообменную колонку, г; $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$ — время проскока и время насыщения соответственно, с; $C_{\text{вх}}$ — концентрация ионов меди на входе, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Выявление острой токсичности сорбционного материала. Для определения острой токсичности водной вытяжки в качестве тест-объекта использовали дафнии (*Daphnia magna* Straus). Метод основан на прямом счете процента смертности дафний при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной вытяжке, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ.

Острую токсичность водной вытяжки (A , %) устанавливали по формуле (3):

$$A = \frac{X_{\text{контр}} - X_{\text{тест}}}{X_{\text{контр}}} \times 100, \quad (3)$$

где $X_{\text{контр}}$ — количество выживших дафний в контрольной культуре; $X_{\text{тест}}$ — количество выживших дафний в водной вытяжке. Подготовка культивируемой воды, приготовление разбавлений для исследуемых водных вытяжек для биотестирования и проведение биотестирования осуществляли согласно методике [14] для проб воды, полученных после контакта с исследуемым модифицированным сорбентом. Условия биотестирования были следующими: выращивали культуры дафний в климатостате с поддержанием 12-часового светового периода при комнатной температуре (25 ± 0.1)°C; затем в пробирки с исследуемыми растворами, предварительно аэрированными в течение 30 мин, помещали по 10 дафний (синхронизированная культура) на 1 сут. Условия опыта соответствовали условиям культивации дафний: $T = (20 \pm 2)$ °C, pH 7.0–8.2, время 48 ч.

Определение количества циклов сорбции–десорбции. Десорбция помогает оценить возможность повторного использования композиционного сорбента без потери эффективности его действия в отношении ионов тяжелых металлов. Десорбцию ионов тяжелых металлов проводили с использованием подходящих элюентов — 0.1 М NaOH, 0.1 М NaHCO₃, а также водных растворов H₂O₂ (1 и 3%). Отработанный сорбент, содержащий 0.1 г сухого хитозана, помещали в 10 мл раствора десорбирующего элюента и выдерживали в течение 10 мин. После десорбции сорбент «хитозан–коллоидный кремнезем» промывали дистиллированной водой. Регенерированный таким способом сорбент повторно использовали для извлечения ионов Cu(II) при определении количества циклов сорбции–десорбции.

В качестве показателя восстановления отработанного сорбента была выбрана эффективность регенерации.

Эффективность регенерации (RE , %) сорбента рассчитывали по формуле (4):

$$RE = \frac{A_r}{A_0} \times 100, \quad (4)$$

где A_r и A_0 — величина сорбции после регенерации ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) и исходная величина сорбции сорбента ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Композиционный сорбент «хитозан–коллоидный кремнезем» протестирован нами в динамических условиях сорбции различных тяжелых металлов (рис. 2). Определены время проскока ионов, время насыщения сорбента, ПДОЕ (табл. 1). В эксперименте высота насыпного слоя сорбента ($5 \cdot 10^{-2}$ м) и диаметр колонки ($4 \cdot 10^{-2}$ м) оставались неизменными. Для расчета полной динамической обменной емкости учитывали массу сорбента и расход во времени раствора модельных сточных вод.

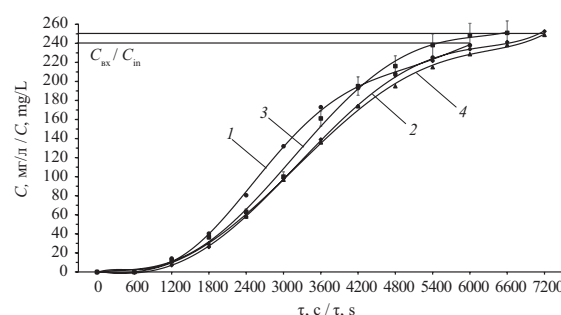


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов (1) Cu(II), (2) Cd(II), (3) Zn(II), (4) Cr(III), полученные в динамических условиях для сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем»: pH 5.9; $T = 298$ К; $m_{\text{сорб}} = 0.2$ г; $Q = 0.15$ л·ч⁻¹

Fig. 2. Kinetic curves of sorption of (1) Cu(II), (2) Cd(II), (3) Zn(II), and (4) Cr(III) under dynamic conditions by the chitosan–colloidal silica sorbent at pH 5.9, $T = 298$ K, $m_{\text{sorb}} = 0.2$ g, and $Q = 0.15$ L·h⁻¹

Таблица 1. ПДОЕ сорбента и переменные, определенные в динамических условиях

Table 1. Total dynamic exchange capacity (TDEC) of the sorbent and variables determined under dynamic conditions

Металл Metal	$C_{\text{вх}}, \text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ $C_{\text{ин}}, \text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	$m_{\text{сорб}}, \text{г}$ $m_{\text{sorb}}, \text{г}$	$\tau_1, \text{с}$ τ_1, s	$\tau_2, \text{с}$ τ_2, s	ПДОЕ / TDEC	
					$\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Cu(II)	240	0.2	900	5400	180	2.8
Cd(II)	250		1050	6200	216	2.0
Zn(II)	251		1000	5800	204	3.0
Cr(III)	248		1100	6300	219	4.2

По виду кинетических кривых сорбции, полученных в динамических условиях, можно предположить, что в процессе сорбции ионов Cu(II), Cd(II), Zn(II)

Таблица 2. Анализ острой токсичности водной вытяжки после контакта с сорбентом «хитозан–коллоидный кремнезем»

Table 2. Acute toxicity of aqueous extract after contact with the chitosan–colloidal silica sorbent

Сорбент Sorbent	Кратность разбавления (содержание водной вытяжки, %) Dilution ratio (aqueous extract content), %	Количество выживших дафний Number of surviving daphnia		Смертность дафний в опыте, % Mortality of daphnia in test, %
		Опыт Test	Контроль Reference	
Время биотестирования: 48 ч Biotesting time: 48 h				
Хитозан–диоксид кремния Chitosan–silica composite	10 (10)	10	10	0
	3 (33.3)	10	10	0
	1 (89)	10	10	0

и Cr(III) преобладает внешнедиффузионный механизм массопереноса ионов из подвижной фазы раствора в неподвижный слой сорбента. Это может быть связано с величиной кристаллографического радиуса иона. В динамике сорбционного процесса, как и в статических условиях, не исключены взаимодействия типа сорбат–сорбат, приводящие к образованию электростатически связанных ионных кластеров, которые в постоянном потоке жидкости с трудом проникают в объемную фазу по поровым каналам и задерживаются преимущественно на поверхности [15].

Дальнейшие динамические эксперименты планируется посвятить выявлению оптимальных параметров процесса и повышению эффективности использования сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем». В первую очередь, это касается дозировки сорбента

и габаритов колонки, учитывая тот факт, что полученный материал обладает повышенной величиной сорбции (сорбционной емкостью) в статических условиях (8–10 моль/кг) [13].

Биотестирование водной вытяжки показало, что при $A \leq 10\%$ она не оказывает острого токсического действия (табл. 2), а в случае $A \geq 50\%$ она, напротив, обладает острым токсическим действием на живые организмы, как это показано в [14].

Биотестирование водной вытяжки показало, что в исследуемой воде через 48 ч гибель дафний составила менее 10%, что свидетельствует о нетоксичности сорбента.

Изменение эффективности регенерации при различном числе циклов сорбции–десорбции для сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем» с использованием различных элюентов представлено на рис. 3.

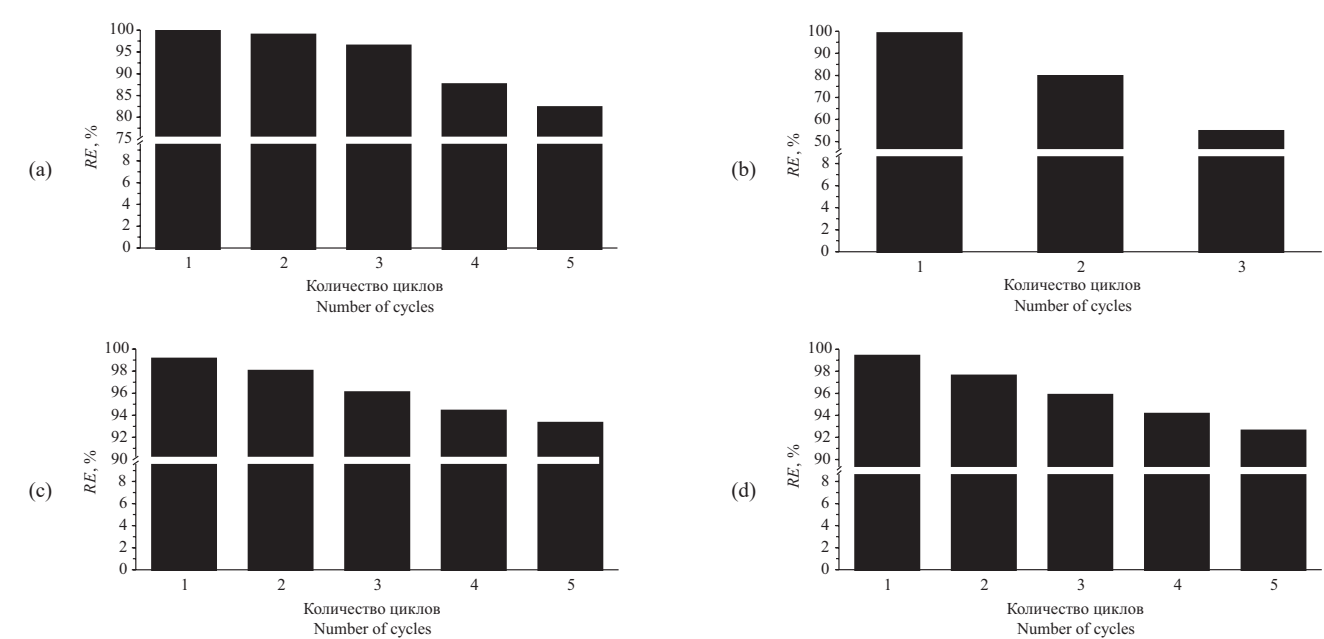


Рис. 3. Изменение эффективности регенерации сорбента «хитозан–коллоидный кремнезем» при увеличении количества циклов сорбции–десорбции. Элюенты: (а) 0.1 М NaOH; (б) 0.1 М NaHCO₃; (с) 3%-ный раствор H₂O₂; (д) 1%-ный раствор H₂O₂

Fig. 3. Change in the efficiency of regeneration of the chitosan–colloidal silica sorbent with increasing number of sorption–desorption cycles. Eluents: (a) 0.1 M NaOH, (b) 0.1 M NaHCO₃, (c) 3% H₂O₂, and (d) 1% H₂O₂

Таблица 3. Влияние времени контакта отработанного сорбента с элюентом на эффективность регенерации сорбента и потерю его массы в первом цикле сорбции–десорбции**Table 3.** Effect of the contact time of the spent sorbent with the eluent on the efficiency of sorbent regeneration and its mass loss in the first sorption–desorption cycle

0.1 M NaOH			0.1 M NaHCO ₃			3% H ₂ O ₂			1% H ₂ O ₂		
Время контакта, мин	Потери массы сорбента, %	RE, %	Время контакта, мин	Потери массы сорбента, %	RE, %	Время контакта, мин	Потери массы сорбента, %	RE, %	Время контакта, мин	Потери массы сорбента, %	RE, %
Contact time, min	Sorbent mass loss, %		Contact time, min	Sorbent mass loss, %		Contact time, min	Sorbent mass loss, %		Contact time, min	Sorbent mass loss, %	
$V_{\text{раствора}} = 10 \text{ мл} / V_{\text{solution}} = 10 \text{ mL}$											
1	0	15	1	0	10	1	0	2	1	0	1
3	1	45	3	0	30	3	0	20	3	0	25
5	2	70	5	0	59	5	0	80	5	0	86
10	5	97	10	0.5	92	10	0	97	10	0	98
15	8	96	15	2	93	15	1	95	15	0.5	97

Как уже отмечалось ранее, способность к регенерации является очень важным показателем для сорбентов. Установлено, что разработанный сорбент «хитозан–коллоидный кремнезем» может сохранять эффективность извлечения ионов меди после пяти циклов сорбции–десорбции. Наиболее эффективным элюентом является раствор H₂O₂, при этом эффективность использования 1%-го раствора сопоставима с таковой для 3%-го раствора. После пяти циклов сорбции–десорбции сорбционная емкость может быть восстановлена более чем на 90%. При использовании бикарбоната натрия снижение эффективности регенерации до 47% после трех циклов делает нецелесообразным проведение дальнейших испытаний. Определено оптимальное время контакта сорбента и элюента, которое составило 10 мин (табл. 3).

Дальнейшее увеличение времени контакта сорбента и элюента не обеспечивало более эффективную регенерацию. Кроме того, увеличение времени регенерации сопровождалось значительной потерей (до 8% в первом цикле), по сравнению с исходной, массы сорбента.

Таким образом, гранулы сшитого хитозана, объемно модифицированные коллоидным кремнеземом, обладают ценными свойствами, обеспечивающими повторное их использование, и могут служить экономичным и эффективным сорбентом для извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены динамические параметры процесса извлечения ионов тяжелых металлов на композиционном сорбенте «хитозан–коллоидный кремнезем».

Показано, что в процессе колонной сорбции ионов Cu(II), Cd(II), Zn(II) и Cr(III) из водных сред преобладает внешнедиффузионный механизм массопереноса ионов из подвижной фазы раствора в неподвижный слой сорбента. Определены условия регенерации отработанного композиционного сорбента. Выявлено, что использование в качестве восстанавливающего элюента 1%-го раствора пероксида водорода позволяет использовать полученный сорбент в пяти циклах сорбции–десорбции с сохранением степени извлечения ионов металлов выше 90%. Методом биотестирования установлено отсутствие острой токсичности водной вытяжки раствора, контактировавшего с сорбентом, по отношению к живым организмам. В дальнейшем, разработанный сорбент на основе хитозана и диоксида кремния планируется тестировать в условиях очистки водных сред, близких к производственным, чтобы оценить качество очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, используемых в гальванических производствах и на предприятиях по переработке углеводородов (нефтепереработке), для повышения эффективности защиты естественных водных систем и снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Благодарности

Исследование проведено в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2024-0004) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета (при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-671).

Acknowledgments

The study was carried out within Research State Program (No. FZZW-2024-0004) using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of Ivanovo State University of Chemistry and Technology (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation, grant No. 075-15-2021-671).

Вклад авторов

В.А. Габрин — постановка цели работы, планирование и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, написание текста статьи.

Т.Е. Никифорова — корректировка цели работы, методология исследования, обсуждение результатов, корректировка содержания статьи.

В.А. Козлов — корректировка методологии исследования, научное консультирование.

П.Б. Разговоров — общее руководство, обсуждение результатов.

Authors' contributions

V.A. Gabrin — formulating the aim of the study, planning and conducting experiments, processing experimental data, and writing the text of the article.

T.E. Nikiforova — correcting the aim of the study, research methodology, discussion of the results, and editing the content of the article.

V.A. Kozlov — correcting the research methodology, scientific consulting.

P.B. Razgovorov — general management and discussion of the results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dinu M.V., Humelnicu D., Lazar M.M. Analysis of Copper(II), Cobalt(II) and Iron(III) Sorption in Binary and Ternary Systems by Chitosan-Based Composite Sponges Obtained by Ice-Segregation Approach. *Gels*. 2021;7(3):103. <https://doi.org/10.3390/gels7030103>
2. Velasco-Garduño O. Martínez M.E., Gimeno M., Tecante A., Beristain-Cardoso R., Shirai K. Copper removal from wastewater by a chitosan-based biodegradable composite. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020;27(4):28527–28535. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07560-2>
3. Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Известия вызов. Химия и хим. технология*. 2023;66(7):132–150. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236607.6849j>
4. Omer A.M., Dey R., Eltaweil A.S., Abd El-Monaem E.M. Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions. *Arabian J. Chem.* 2022;15(2):103543. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103543>
5. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B., Susan A.B.H. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2022;100(2):342–379. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>
6. Arora R. Adsorption of Heavy Metals — A Review. *Materials Today: Proceedings*. 2019;18:4745–4750. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>
7. Brião G.V., de Andrade J.R., da Silva M.G.C., Vieira M.G.A. Removal of toxic metals from water using chitosan-based magnetic adsorbents. A review. *Environ. Chem. Lett.* 2020;18(4):1145–1168. <http://doi.org/10.1007/s10311-020-01003-y>
8. Politaeva N., Yakovlev A., Yakovleva E., et al. Graphene oxide-chitosan composites for water treatment from copper cations. *Water*. 2022;14(9):1430. <https://doi.org/10.3390/w14091430>

REFERENCES

1. Dinu M.V., Humelnicu D., Lazar M.M. Analysis of Copper(II), Cobalt(II) and Iron(III) Sorption in Binary and Ternary Systems by Chitosan-Based Composite Sponges Obtained by Ice-Segregation Approach. *Gels*. 2021;7(3):103. <https://doi.org/10.3390/gels7030103>
2. Velasco-Garduño O. Martínez M.E., Gimeno M., Tecante A., Beristain-Cardoso R., Shirai K. Copper removal from wastewater by a chitosan-based biodegradable composite. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020;27(4):28527–28535. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07560-2>
3. Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rummyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech* (in Russ.). 2023;66(7):132–150. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236607.6849j>
4. Omer A.M., Dey R., Eltaweil A.S., Abd El-Monaem E.M. Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions. *Arabian J. Chem.* 2022;15(2):103543. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103543>
5. Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B., Susan A.B.H. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020:1–38. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>
6. Arora R. Adsorption of Heavy Metals — A Review. *Materials Today: Proceedings*. 2019;18:4745–4750. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.462>
7. Brião G.V., de Andrade J.R., da Silva M.G.C., Vieira M.G.A. Removal of toxic metals from water using chitosan-based magnetic adsorbents. A review. *Environ. Chem. Lett.* 2020;18(4):1145–1168. <http://doi.org/10.1007/s10311-020-01003-y>
8. Politaeva N., Yakovlev A., Yakovleva E., et al. Graphene oxide-chitosan composites for water treatment from copper cations. *Water*. 2022;14(9):1430. <https://doi.org/10.3390/w14091430>

9. Zhang W., An Y., Li S., Liu Z., Chen Z., Ren Y., Wang X. Enhanced heavy metal removal from an aqueous environment using an eco-friendly and sustainable adsorbent. *Sci. Rep.* 2020;10(1):16453. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73570-7>
10. Никифорова Т.Е., Габрин В.А., Разговоров П.Б. Особенности сорбции тяжелых металлов биополимерами полисахаридной и полиамидной природы. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2023;59(3):231–243. <https://doi.org/10.31857/S0044185623700298>
11. Soliman N.K., Moustafa A.F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *J. Mat. Res. Technol.* 2020;9(5):10235–10253. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>
12. Ghiorghita C.-A., Dinu M.V., Lazar M.M., Dragan E.S. Polysaccharide-Based Composite Hydrogels as Sustainable Materials for Removal of Pollutants from Wastewater. *Molecules.* 2022;27(23):8574. <https://doi.org/10.3390/molecules27238574>
13. Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е., Разговоров П.Б., Игнатьев А.А. Кинетические характеристики извлечения катионов меди(II) из водных сред гидрогелевым сорбентом хитозан–диоксид кремния. *Экология и промышленность России.* 2022;26(12):22–27. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-12-22-27>
14. Григорьев Ю.С., Шашкова Т.Л. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов, питьевой, сточной и природной воды по смертности тест-объекта *Daphnia magna* Straus (ПНД Ф Т 14.1:2.4.12 – 06; Т 16.1:2.3.3.9 – 06). Красноярск: КрасГУ; 2006. 47 с.
15. Славинская Г.В., Куренкова О.В. Изменение физико-химических и технологических характеристик ионообменных материалов в установках кондиционирования природных вод. *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013;13(3):322–331.
9. Zhang W., An Y., Li S., Liu Z., Chen Z., Ren Y., Wang X. Enhanced heavy metal removal from an aqueous environment using an eco-friendly and sustainable adsorbent. *Sci. Rep.* 2020;10(1):16453. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73570-7>
10. Nikiforova T.E., Gabrin V.A., Razgovorov P.B. Peculiarities of Sorption of Heavy-Metal Ions by Polysaccharide and Polyamide Biopolymers. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2023;59(3):313–324. <https://doi.org/10.1134/S2070205123700363> [Original Russian Text: Nikiforova T.E., Gabrin V.A., Razgovorov P.B. Peculiarities of Sorption of Heavy-Metal Ions by Polysaccharide and Polyamide Biopolymers. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov.* 2023;59(3):231–243 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044185623700298>]
11. Soliman N.K., Moustafa A.F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *J. Mat. Res. Technol.* 2020;9(5):10235–10253. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.045>
12. Ghiorghita C.-A., Dinu M.V., Lazar M.M., Dragan E.S. Polysaccharide-Based Composite Hydrogels as Sustainable Materials for Removal of Pollutants from Wastewater. *Molecules.* 2022;27(23):8574. <https://doi.org/10.3390/molecules27238574>
13. Fufaeva V.A., Nikiforova T.E., Razgovorov P.B., Ignatyev A.A. Kinetic Characteristics of Extraction of Copper(II) Cations from Aqueous Media by Chitosan–Silicon Dioxide Hydrogel Sorbent. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia.* 2022;26(12):22–27 (in Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-12-22-27>
14. Grigor'ev Yu.S., Shashkova T.L. *Metodika opredeleniya toksichnosti vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod i otkhodov, pit'evoi, stochnoi i prirodnoi vody po smertnosti test-ob'ekta Daphnia magna Straus (PND F T 14.1:2.4.12 – 06; T 16.1:2.3.3.9 – 06) (Method for Determining the Toxicity of Aqueous Extracts from Soils, Sewage Sludge and Waste, Drinking, Waste and Natural Water by the Mortality of the Test Object Daphnia Magna Straus (PND F T 14.1:2.4.12 – 06; T 16.1:2.3.3.9 – 06).* Krasnoyarsk: KrasGU; 2006. 47 p. (in Russ.).
15. Slavinskaya G.V., Kurenkova O.V. Changes of physicochemical and technological characteristics of ion-exchange materials in natural water treatment system. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protessy.* 2013;13(3):322–331 (in Russ.).

Об авторах

Габрин Виктория Александровна, аспирант кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ) (153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, д. 7). E-mail: gabrin victoria@gmail.com. Scopus Author ID 58398403100, SPIN-код РИНЦ 6197-2268, <https://orcid.org/0000-0002-1712-9121>

Никифорова Татьяна Евгеньевна, д.х.н., доцент кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ) (153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, д. 7). E-mail: tatianaenik@mail.ru. Scopus Author ID 7006694263, ResearcherID N-1026-2017, SPIN-код РИНЦ 4080-7735, <https://orcid.org/0000-0002-0817-9258>

Козлов Владимир Александрович, д.х.н., профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ) (153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, д. 7). E-mail: kozlov@isuct.ru. Scopus Author ID 57196498026, SPIN-код РИНЦ 4805-4551, <https://orcid.org/0000-0002-1034-4339>

Разговоров Павел Борисович, д.т.н., профессор, начальник управления организации научно-исследовательской и интеллектуальной деятельности ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (ЯГТУ) (150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: razgovorovpb@ystu.ru. Scopus Author ID 17344647700, SPIN-код РИНЦ 2735-1209, <https://orcid.org/0000-0003-0514-5770>

About the authors

Victoria A. Gabrin, Postgraduate Student, Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT) (7, Sheremetevskii pr., Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: gabrinvictoria@gmail.com. Scopus Author ID 58398403100, RSCI SPIN-code 6197-2268, <https://orcid.org/0000-0002-1712-9121>

Tatiana E. Nikiforova, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT) (7, Sheremetevskii pr., Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: tatianaenik@mail.ru. Scopus Author ID 7006694263, ResearcherID N-1026-2017, RSCI SPIN-code 4080-7735, <https://orcid.org/0000-0002-0817-9258>

Vladimir A. Kozlov, Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT) (7, Sheremetevskii pr., Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: kozlov@isuct.ru. Scopus Author ID 57196498026, RSCI SPIN-code 4805-4551, <https://orcid.org/0000-0002-1034-4339>

Pavel B. Razgovorov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department for the Organization of Research and Intellectual Activities, Yaroslavl State Technical University (YSTU) (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: razgovorovpb@ystu.ru. Scopus Author ID 17344647700, RSCI SPIN-code 2735-1209, <https://orcid.org/0000-0003-0514-5770>