

УДК 541.18

**А. Ф. Тимчук, О. О. Стрельцова, А. Д. Пуріч**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
Кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна  
Tymchuk@onu.edu.ua

## СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АПОЛЯРНИХ РІДИН ПРИРОДНИМИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИМИ СПОЛУКАМИ

Вивчено процес сорбції аполярних рідин – вазелінової олії, автомобільної оливи та дизельного палива. Показано, що використання в якості сорбентів полімерів природного походження хітину та хітозану є гідною альтернативою синтетичним сорбентам. Природні сорбенти мають переваги завдяки екологічності, безпеці та біологічному розкладанню. Експериментально доведено, що досліджені природні полімери сорбують органічні забруднювачі з ефективністю до 98%. На ефективність процесу сорбції впливає природа полімеру та спосіб його введення. Сорбцію можна описати за допомогою сорбційних рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха. З термодинамічної точки зору процес відбувається самовільно, протікає за фізичним механізмом з невеликими значеннями негативного теплового ефекту.

**Ключові слова:** хітин, хітозан, сорбція, вазелінова олія, автомобільна олива, дизельне паливо.

### ВСТУП

Дослідження з проблем забруднення навколишнього середовища аполярними рідинами, розробки способів їх утилізації та знешкодження висвітлені в літературі докладно [1–3]. Важливе місце в розглянутій проблемі займають відпрацьовані розчини знежирення, стоки харчового та фармацевтичного виробництва, відпрацьовані масла, що містять продукти нафтопереробки та органічного синтезу. Джерелами органічних забруднювачів є також ділянки гальванічних та хімічних покриттів, механічної обробки, компресорні станції, інші технологічні лінії. У практичних розробках використовуються гравітаційні, реагентні та електрохімічні способи, коагуляція, сорбція, флоатція, ультрафільтрація, флокуляція [4]. Пошук технологічних рішень щодо очищення води від органічних забруднень ведеться постійно.

Відомо, що органічні рідини є одними з найбільш небезпечних компонентів забруднень стічних вод, мають шкідливий вплив на навколишнє середовище та фізіологічні процеси біологічних об'єктів. Незважаючи на те, що в навколишньому середовищі відходи органічних сполук і нафтопродуктів піддаються впливу фізико-хімічних факторів та біологічних агентів з утворенням проміжних продуктів, найчастіше виявляється, що вони є більш токсичними забруднювачами, ніж вихідні речовини, а екосистема піддається вторинному хімічному забрудненню [2]. Складність додає також різноманіття процесів, яким піддаються органічні речовини у водному середовищі: асиміляція водними організмами; седиментація; емульгування; хімічне і фотоокиснення; розчинення [5]. Поступове зниження кон-

центрації нафтопродуктів у воді за рахунок самоочищення, що відбувається в результаті їх природного розпаду і біологічного руйнування мікроорганізмами, не має достатньо ефективних результатів та характеризується низькою швидкістю. Процеси очистки води від аполярних рідин повинні враховувати молекулярно-розчинений, емульгований або грубодисперсний стан забруднювачів.

Сорбцію можна віднести до одного з найбільш ефективних методів глибокого очищення від органічних речовин природних та стічних вод. Доцільність використання сорбційних методів для вилучення органічних речовин з водних розчинів пояснюється їх простотою та економічністю. На теперішній час накопичений значний досвід використання сорбентів синтетичного та природного походження, однак продовжується постійний розвиток нових ефективних сорбційних методів видалення органічних забруднювачів з об'єму і з поверхні води.

Незважаючи на широке практичне використання сорбційних методів, існує ряд труднощів, серед яких, недостатня сорбційна ємність матеріалів, відсутність надійних способів регенерації сорбентів, ресурсозберігаючих екологічних технологій очищення води з використанням безпечних матеріалів. В даний час актуальним є пошук саме екологічно безпечних, біологічно інертних, здатних здійснювати глибоке очищення води від органічних речовин, сорбентів. Сорбентами, що відповідають цим вимогам, можуть служити природні високомолекулярні речовини – полісахариди, до яких відносяться хітин та його похідне хітозан. Ці сорбенти здатні осаджувати органічні речовини в колоїдному стані [6–8], можуть застосовуватися для виділення ліпідів, нафтопродуктів.

Метою досліджень було вивчення сорбційної здатності природних високомолекулярних сполук хітину та хітозану стосовно аполярних рідин, що відносяться до небезпечних забруднювачів водних ресурсів.

## **МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

В якості сорбенту використовували природний полімер хітин, отриманий з панцирів ракоподібних, та його похідне хітозан (HGD Tech.Co.LTD), 2-аміно-2-дезоксид-β-D-глюкан, отриманий в результаті деацетилювання хітину. Попередньо були визначені характеристики хітозану, що значно впливають на його сорбційну активність – ступінь деацетилювання та молекулярна маса. Ступінь деацетилювання був визначений за допомогою потенціометричного титрування та склав 83%. Молярна маса, визначена нами раніше [9] віскозіметричним методом –  $2,9 \cdot 10^3$ . Для досліджень використовували хітозанові сорбенти ХТ31 (порошкоподібний) и ХТ32 (отриманий в результаті осадження хітозану з оцтовокислих розчинів). Використовували розчини хітозану з концентрацією від 0.1 до 1 г/л. Розчини готували в 0,1 М оцтовій кислоті, додавали Натрію гідроксид до рН 7–9 до випадіння хітозану в осад. Сорбент ХТ31 використовували без попередньої обробки. Радіус часток складав  $7,5 \cdot 10^{-6}$  м. Сорбент хітин використовували також у вигляді порошку.

З водних розчинів вилучали аполярні рідини – вазелінову олію фармацевтичну (А06АА01), автомобільну оливу 5W30 (ДСТУ 8581–78), дизельне паливо (ДСТУ 3868–99) в емульгованому та розчиненому стані. Для визначення концентрації органічних речовин їх екстрагували гексаном, вимірювали інтенсивність флуорес-

пенції отриманих розчинів з використанням приладу Флюорат 02–3М, спектральний діапазон оптичного вимірювання 200–900 нм, діапазон виміру концентрації (0,01–25) мг/л. Діапазон припустимого значення абсолютної похибки вимірювання концентрації 0,004–0,10 мг/л.

Сорбцію проводили в статичних умовах. Для проведення процесу сорбції у розчині, що містять органічні рідини у розчиненому та емульгованому стані, додавали 0,03 г сорбенту, струшували 2 години. Цього часу було достатньо для встановлення сорбційної рівноваги в системі.

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сорбент хітин показав невисоку активність по відношенню до досліджуваних органічних рідин, тому надалі його не використовували. Хітозан має більш аморфну структуру (аморфної частини більш 50%) у зрівнянні з хітином, більшу реакційну здатність [10–11], тому діє ефективніше (табл. 1).

Таблиця 1

#### Сорбційне вилучення аполярних рідин

Table 1

#### Sorptive extraction of apolar liquids

| Аполярні рідини                              | ХТ31 | ХТ32 | Хітин |
|--|------|------|-------|
| Ступінь вилучення, α, %                      |      |      |       |
| Вазелінова олія (А06АА01)                    | 98   | 94   | 56    |
| Дизельне паливо (ДСТУ 3868–99)               | 96   | 90   | 58    |
| Автомобільна олива 5W30 (ДСТУ 8581–78)       | 97   | 85   | 42    |
| Відпрацьована авт. олива 5W30 (ДСТУ 8581–78) | 60   | 53   | 32    |

Сорбент ХТ31 проявляє значну сорбційну здатність у порівнянні з ХТ32, дозволяє вилучити 96–98% аполярних рідин. Ймовірно, це пояснюється не тільки станом макромолекул, а й зміною дисперсності в процесі осадження хітозану з кислих розчинів. На процес взаємодії хітозану з аполярними речовинами також оказує вплив солубілізація, що відбувається у внутрішньомолекулярних міцелах хітозану, стабілізованих гідрофобними ділянками макромолекул. Процес солубілізації органічних речовин більш докладно був розглянутий раніше [12–14].

Найбільш ефективна сорбція спостерігається для вазелінової олії (рис. 1,2). Решта об'єктів в своєму складі крім насичених вуглеводнів містять домішки органічного походження, зокрема, циклоалкани, ароматичні сполуки, що впливає на їх сорбцію.

З метою прояснення механізму сорбції було вивчено температурну залежність процесу. На рис. 3 представлено вплив температури на величину сорбції вазелінової олії. В усіх випадках з підвищенням температури сорбція знижується, що дозволяє припустити фізичний механізм сорбції. Сорбція протікає за рахунок дис-

персійної взаємодії, певний внесок в механізм сорбції досліджуваних речовин вносять гідрофобні взаємодії між молекулами органічних речовин і неполярними ділянками макромолекул хітозану [15].

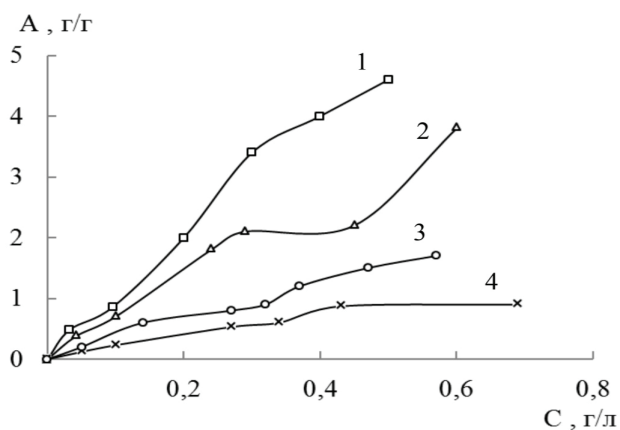


Рис. 1. Ізотерми сорбції вазелінової олії (1), дизельного палива (2), автомобільної оливи (3), відпрацьованої оливи (4) сорбентом ХТ31.

Fig. 1. Sorption isotherms of vaseline oil (1), diesel fuel (2), automobile oil (3), waste oil (4) by sorbent ChTS1.

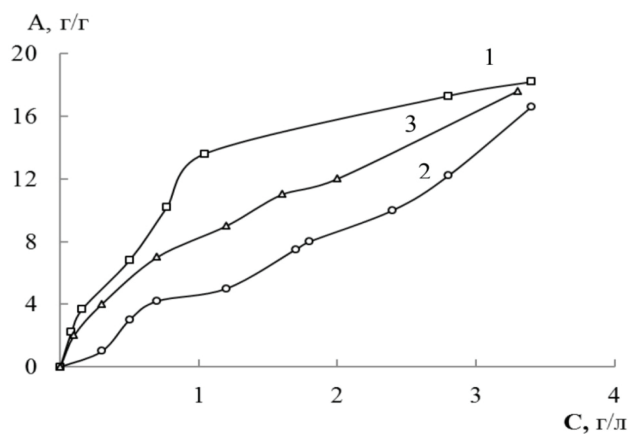


Рис. 2. Ізотерми сорбції вазелінової олії (1), автомобільного мастила (2), дизельного палива (3) сорбентом ХТ32.

Fig. 2. Sorption isotherms of vaseline oil (1), automobile oil (2), diesel fuel (3) by sorbent ChTS2.

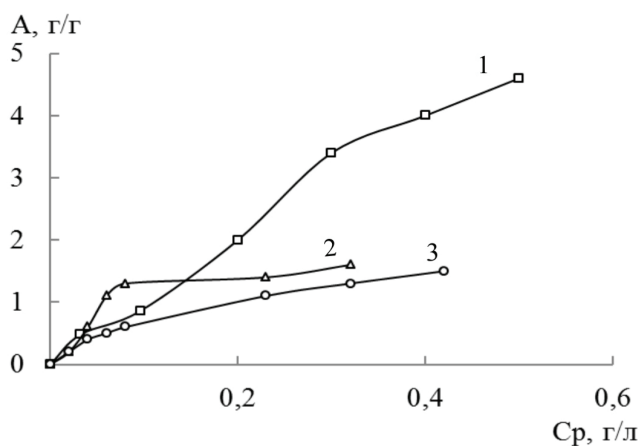


Рис. 3. Ізотерми сорбції вазелінової олії сорбентом ХТЗ1 при температурі 291К (1), 298К (2), 303К (3).

Fig. 3. Sorption isotherms of vaseline oil by sorbent ChTS1 at a temperature of 291K (1), 298K (2), 303K (3).

Для того, щоб оцінити термодинамічні характеристики процесу сорбції, в аналогічних умовах було проведено сорбцію з використанням модельної системи декан-хітозан (рис. 4). Сорбція з водних розчинів декану, як представника насичених вуглеводнів, що входять до складу досліджуваних об'єктів, дає уявлення щодо термодинаміки процесу.

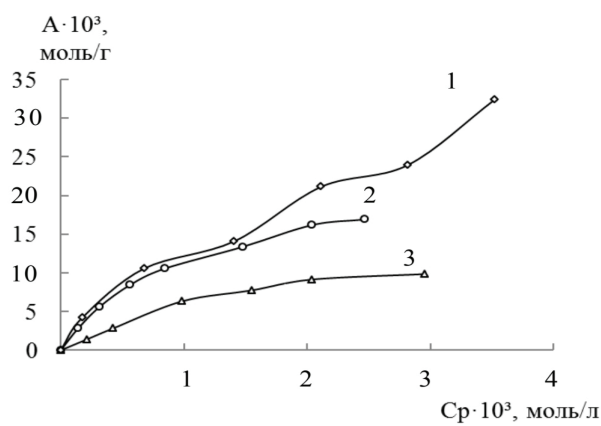


Рис. 4. Ізотерми сорбції декану сорбентом ХТЗ1 при температурі 291К (1), 298К (2), 303К (3).

Fig. 4. Sorption isotherms of decane by sorbent ChTS1 at a temperature of 291K (1), 298K (2), 303K (3).

Для аналізу досліджуваних систем використовували рівняння Ленгмюра (1) та Фрейндліха (2). Основними критеріями їх вибору були простота використання та можливість лінеаризації для розрахунку відповідних констант рівнянь. Рівняння Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{kC}{1 + kC}, \quad (1)$$

де  $a$  – сорбція;  $a_m$  – предельна сорбція;  $k$  – константа сорбційної рівноваги,  $C$  – рівноважна концентрація (моль/л).

Окремі ділянки ізотерм розраховували за рівнянням Фрейндліха:

$$a = \beta c^{1/n}, \quad (2)$$

де  $\beta$  та  $n$  – константи;  $c$  – рівноважна концентрація (моль/л).

Як показали розрахунки, процес сорбції протікає самовільно, величини зміни теплового ефекту та зміни вільної енергії процесу сорбції негативні (табл. 2), відповідно – 8600 Дж/моль та – (24200–27000) Дж/моль.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри сорбції декана хітозаном

Table 2

Thermodynamic parameters of decane sorption by chitosan

| T, K                    | $a_m$ , моль/г | $\beta$<br>г/моль | $k$<br>л/моль | $\Delta G^0$ Дж/<br>моль | $\Delta H^0$<br>Дж/моль | $\Delta S^0$<br>Дж/моль К |
|-------------------------|----------------|-------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Система декан – хітозан |                |                   |               |                          |                         |                           |
| 291                     | 0,0307         | 894,15            | 52768         | -26630                   | -8640                   | 61,822                    |
| 298                     | 0,0241         | 944,34            | 55730         | -27063                   |                         | 61,822                    |
| 303                     | 0,0278         | 255,59            | 15084         | -24226                   |                         | 51,44                     |

Таким чином, висока сорбційна здатність хітозану пояснюється не тільки його фізико-хімічними властивостями, розвинутою структурою, що складають мікропори, а й способом додавання сорбенту. Аполярні рідини сорбуються за рахунок гідрофобної взаємодії, крім того, хітозан утворює водневі зв'язки, що можуть зв'язувати полярні компоненти у складі, наприклад, автомобільних олиф. Висока сорбційна активність хітозану по відношенню до органічних забруднювачів, поверхнево-активних речовин, важких металів, барвників, його відновлюваність та здатність до біологічного розкладання дозволяє вважати його достатньо ефективним та практично універсальним сорбентом.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Астрелін І.М., Ратнавіри Х. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами: підручник. Пр. «Водна гармонія», 2015.– 576 с.
2. Бондарук А. В., Бойченко С.В., Черняк Л.М., Радомська М.М. Проблема очищення природних вододім, забруднених стічними водами об'єктів сфери нафтопродуктозабезпечення. // Наукоємні технології.– 2015.– № 4 (28). – С. 353–357. <https://doi.org/10.18372/2310-5461.28.9682>

3. Солодовнік Т.В., Якіменко І.К.. Дослідження та удосконалення флокуляційно-коагуляційних процесів очищення забарвлених промислових стоків. // Вісник Черкаського держ. технол. у-ту.– 2020.– № 3. – С. 94–102. <https://doi.org/10.24025/2306-4412.3.2020.213912>
4. Шестопалов О. В., Бахарева Г.Ю., Мамедова О. О. та ін. Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посіб. – Х.: НТУ «ХП», 2015.– 116 с.
5. Jana S., Gandhi A., Sen K., Basu Sk. Natural Polymers and their Application in Drug Delivery and Biomedical Field. // J. Pharm. Sci. Tech.– 2011. – N1(1). – P. 16–27.
6. Gray F.M. Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications. Weinheim: VCH, 1991.– 245 p.
7. Langevin D. Complexation of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in Aqueous Solutions (Review) // Adv. Colloid Interface Sci.– 2009. – Vol. 147–148. – P. 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.013>
8. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants And Polymers In Aqueous Solutions. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.– 562 p.
9. Тимчук А.Ф., Квасюк Е.А. Вклад сорбции в эффективность процесса флокуляции суспензий композициями ПАВ-природный полимер // Вісник ОНУ. Хімія.– 2019. – Т. 24, № 1(69). – С. 80–92. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158422](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158422)
10. Кабанов, В.А. Физико-химические основы и перспективы применения интерполиэлектrolитных комплексов (Обзор) // Высокомолек. соед. С.– 1994. – Т. 36, № 2. – С. 183–197.
11. Singla A.K., Chawla M. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-an update // J. Pharm. Pharmacol.– 2001. – Vol. 53, N8. – P. 1047–1067. <https://doi.org/10.1211/0022357011776441>
12. Тимчук А.Ф., Гросу А.О., Бабенко А.В. Вивчення соллобілізуючої здатності полімер – колоїдних комплексів, що утворені альгінатом натрію та хлоридом гексадецилпіридинію// Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 2(78). – С. 40–47. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233827](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233827).
13. Goddard E.D. Polymer/surfactant interaction-Its relevance to detergent systems // J. Am. Oil Chem. Soc.– 1994. – Vol. 71, N1. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1007/bf02541467>
14. Taylor D.J.F., Thomas R. K., Penfold J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface// Adv. Colloid Interface Sci.– 2007. – Vol. 132, N2. – P. 69–110. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.01.002>
15. Lindman, B. Antunes F., Aidarova S. Polyelectrolyte-Surfactant Association – from Fundamentals to Applications // Коллоид. журн.– 2014. – Т. 76, № 5. – С. 635–644. <https://doi.org/10.7868/s0023291214050115>

Стаття надійшла до редакції 12.01.2022

**A. F. Tymchuk, O. O. Streltsova, A. D. Purich**

I. I. Mechnikov Odessa National University, Dvoryanskaya str, 2, Odessa, Ukraine, 65082,  
E-mail: Tymchuk@onu.edu.ua

## **SORPTION OF APOLAR LIQUIDS BY NATURAL HIGH MOLECULAR COMPOUNDS**

The modern technologies of the adsorption processes are searching of the new, ecologically friendly adsorbents as natural polymers – chitin and chitosan. Chitin and chitosan adsorbents have high adsorption ability in relation to mineral oils, dyes, alcohols, phenols and heavy metals. The basic natural sources of chitin are the shells of crustacean and the biomass of fungus' mycelium. Chitin provides the mechanical strength of the structure without rigid bonds between microfibrilles, that allows to keep the certain elasticity of a cellular wall.

The submitted researches are devoted to studying adsorption activity of chitosan and chitin received from the shells of crustacean in relation to of organic pollutants.

It was shown that the use of chitin and chitosan polymers of natural origin as sorbents is a worthy alternative to synthetic sorbents. Natural sorbents have advantages due to environmental friendliness, safety and biodegradability. It has been experimentally proven that the investigated natural polymers absorb organic pollutants with an efficiency of up to 98%. The nature of the polymer and the method of its introduction affect the effectiveness of

the sorption process. Sorption can be described using the Langmuir and Freundlich sorption equations.

In order to clarify the sorption mechanism, the temperature dependence of the process was studied. In all cases, the sorption of vaseline oil decreases with increasing temperature, which suggests a physical mechanism of sorption. Sorption occurs due to dispersion interaction. Hydrophobic interactions between molecules of organic substances and non-polar regions of chitosan macromolecules make a certain contribution to the mechanism of sorption of the studied substances.

The effective sorption capacity of chitosan is explained not only by its physical and chemical properties, the developed structure of micropores, but also by the method of adding the sorbent. Apolar liquids are sorbed due to hydrophobic interaction, chitosan forms hydrogen bonds that can bind polar components in the composition. The high sorption activity of chitosan in relation to organic pollutants, surface-active substances, heavy metals, dyes, its renewability and ability to biological decomposition allow it to be considered a sufficiently effective and practically universal sorbent.

**Key words:** chitin, chitosan, sorption, vaseline oil, automobile oil, diesel fuel.

## REFERENCES

1. Astrelin I.M., Ratnaviri H. *Fiziko-himichni metodi ochishchennya vodi. Keruvannya vodnimi resursami: pidruchnik*. Pr. «Vodna garmoniya», 2015, 576 p. (in Russian)
2. Bondaruk A.V., Bojchenko S.B., Chernyak L.M., Radoms'ka M.M. *Problema ochishchennya prirodnih vodojm, zabrudnenih stichnimi vodami ob'ektiv sferi naftoproduktozabezpechennya*. Naukoemni tekhnologii. 2015, no 4 (28), pp. 353–357. <https://doi.org/10.18372/2310-5461.28.9682> (in Ukrainian)
3. Solodovnik T.V., YAKimenko I.K. *Doslidzhennya ta udoskonalennya flokulyacijno-koagulyacijnih procesiv ochishchennya zabarvlenih promislovihih stokiv*. Visn. Cherkas. derzh. tekhn. univ. 2020, no 3, pp. 94–102. <https://doi.org/10.24025/2306-4412.3.2020.213912> (in Ukrainian)
4. Shestopalov O.V., Bahareva G. Yu., Mamedova O.O. *Ohorona navkolishn'ogo seredovishcha vid zabrudnennya naftoproduktami: navch. posib*. H., NTU «HPI», 2015, 116 p. (in Ukrainian)
5. Jana S, Gandhi A, Sen K., Basu Sk. *Natural Polymers and their Application in Drug Delivery and Biomedical Field*. J. Pharm. Sci. Tech. 2011, no 1(1), pp. 16–27.
6. Gray F.M. *Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications*. Weinheim, VCH, 1991, 245 p.
7. Langevin D. *Complexation of Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants in Aqueous Solutions (Review)*. Adv. Coll. Int. Sci. 2009, vol. 147–148, pp. 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.013>
8. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. 2nd ed. West Succex, John Wiley & Sons, Ltd, 2003, 562 p.
9. Tymchuk A.F., Kvasyuk E.A. *Vklad sorbcii v effektivnost' processa flokulyacii suspensij kompozicijami PAV-prirodnyj polimer*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2019, vol. 24, no 1(69), pp. 80–92. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158422](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158422) (in Russian)
10. Kabanov, V.A. *Fiziko-himicheskie osnovy i perspektivy primeneniya interpolielektrolitnyh kompleksov (Obzor)*. Vysokomolek. soed. S. 1994, vol. 36, no 2, pp. 183–197. (in Russian)
11. Singla A.K., Chawla M. *Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-an update* J. Pharm. Pharmacol., 2001, vol. 53, no 8, pp. 1047–1067. <https://doi.org/10.1211/0022357011776441>
12. Tymchuk A.F., Grosu A.O., Babenko A.V. *Vivchennya solyubilizuyuchoi zdatnosti polimer – koloidnih kompleksiv; shcho utvoreni al'ginatom natriyu ta hloridom geksadecilpiridiniyu*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2(78), pp. 40–47. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233827](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233827) (in Ukrainian)
13. Goddard E.D. *Polymer/surfactant interaction-Its relevance to detergent systems*. J. Am. Oil Chem. Soc. 1994, vol. 71, no 1, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1007/bf02541467>
14. Taylor D.J.F., Thomas R.K., Penfold J. *Polymer/surfactant interactions at the air/water interface*. Adv. Colloid Interface Sci. 2007, vol. 132, no 2, pp. 69–110. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.01.002>
15. Lindman, V. Antunes F., Aidarova S. *Polyelectrolyte-Surfactant Association – from Fundamentals to Applications*. Kolloid. zhurn. 2014, vol. 76, no 5, pp. 635–644. <https://doi.org/10.7868/s0023291214050115>