

УДК 544.723, 547.458

# ПЕРЕДКОНЦЕНТРУВАННЯ ТОКСИЧНИХ БАГАТОВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ БІОПОЛІМЕРОМ ХІТОЗАНОМ, ІММОБІЛІЗОВАНИМ НА ПОВЕРХНІ СОКИРНИЦЬКОГО КЛІНОПТІЛОЛІТУ

Т.М. Будняк<sup>1</sup>, аспірант\*

Е.С. Яновська<sup>2</sup>, кандидат хімічних наук

В.А. Тьортих<sup>1</sup>, доктор хімічних наук

Я.А. Буряченко<sup>2</sup>, студент

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Композит хітозан-Сокирницький кліноптілоліт одержано шляхом зшивки адсорбованого на поверхні біополімеру глутаровим альдегідом. Будову поверхні композиту досліджено методом ІЧ-спектроскопії, а кількість іммобілізованого хітозану визначено за допомогою термогравіметричного аналізу. Проведено оцінку адсорбційних характеристик синтезованого композиту щодо мікрокількостей ванадію (V), молібдену (VI) та хрому (VI) оксоаніонів у водних розчинах у порівнянні з властивостями вихідних природного мінералу і полімеру. Визначено сорбційну ємність та кінетичні характеристики одержаного композитного адсорбенту.

**Вступ.** Як відомо, кліноптілоліти відносяться до алюмосилікатів каркасної структури, у внутрішньокристалічному просторі яких розташовано катіони лужних і лужноземельних металів та молекули води. Ці природні мінерали мають унікальні фізико-хімічні та медико-біологічні властивості, пов'язані з їхнім хімічним складом та специфічними особливостями геометрії кристалічних ґраток [1–3]. Відзначаються корисні та цілющі властивості Закарпатських кліноптілолітів, зокрема Сокирницького родовища, що зумовило їх використання як ефективних фільтрів для очищення питної та стічних

вод, очисників молока та інших рідких харчових продуктів, кормових добавок у тваринництві та риборозведенні, добрив, косметологічних засобів тощо [1,4]. Закарпатські кліноптілоліти виявилися відносно ефективними ентросорбентами, тому були рекомендовані Мінздравом України як лікувальні харчові добавки. Наукові дослідження останніх років окреслили нові перспективи застосування природних цеолітів у медицині, екології людини та харчовій промисловості [1].

Для посилення сорбційних властивостей мінеральних адсорбентів все ширше використовуються полімери з виражени-

\*Науковий керівник – професор В.А. Тьортих.

ми йонобмінними та комплексотвірними властивостями. В цьому відношенні привертає увагу природний біополімер – хітозан [5–8]. В композитах мінеральних носіїв з хітозаном властивості неорганічної матриці можуть доповнюватися цінними характеристиками полімеру. Зокрема, хітозан має хорошу біосумісність, високу адгезію до поверхні мінералів, широкий діапазон рН-стійкості, здатність до біодеградації, нетоксичність, виражені комплексотвірні властивості. В свою чергу, мінеральні носії характеризуються розвинутою питомою поверхнею, термостійкістю, стійкістю до мікробіальної атаки та прийнятною кінетикою перебігу адсорбційних процесів. Ці та інші взаємодоповнюючі характеристики хітозану і мінерального носія, переваги композитного сорбента та можливі області його практичного застосування представлено на рис. 1.

Проведені в останні роки дослідження показали, що композити кремнезему з хітозаном та біосорбенти на основі хітозану і різних природних мінералів [5–8] можуть знайти застосування для вилучен-

ня і передконцентрування важких металів з розчинів. Разом із тим є необхідність проведення систематичних досліджень особливостей адсорбції металовмісних аніонів у залежності від природи і рН середовища з тим, щоб визначити оптимальні умови застосування та сорбційну ємність композитів хітозану з мінеральними сорбентами. В нашій роботі досліджено адсорбційні властивості Сокирницького кліноптілоліту з іммобілізованим хітозаном по відношенню до оксоаніонів V (V), Mo (VI) та Cr (VI).

#### Експериментальна частина.

Сокирницький кліноптілоліт з загальною формулою  $(Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$ , хімічним складом (у мас. %):  $SiO_2$  – 76,07;  $Al_2O_3$  – 12,4;  $K_2O$  – 2,80;  $CaO$  – 2,09;  $Na_2O$  – 2,05;  $Fe_2O_3$  – 0,90;  $FeO$  – 0,76;  $TiO_2$  – 0,19;  $P_2O_5$  – 0,12;  $MgO$  – 0,07;  $MnO$  – 0,07;  $SO_3$  – 0,08, густиною 2,15 г/см<sup>3</sup> імпрегнували розчином хітозану (Sigma Aldrich, N 417963) з молекулярною масою від 190000 до 370000 Да, ступенем деацетилювання – не менше 75% та розчинністю 10 мг/мл. У плоскодонну колбу об'ємом 50 мл вносили

#### Хітозан

- катіоноподібний характер поверхні у кислому середовищі;
- висока біосумісність;
- сильна адсорбція аніонів;
- здатність утворювати міцні комплекси з йонами важких металів;
- висока собівартість;
- наявність –NH<sub>2</sub> груп (ковалентна іммобілізація активних сполук, додаткова зшивка полімеру).

#### Мінеральний носій

- аніоноподібний характер поверхні;
- невисока біосумісність;
- слабка адсорбція сполук аніонної природи;
- не має здатності утворювати міцних комплексів з йонами важких металів;
- висока питома поверхня
- невисока собівартість.



Композитний сорбент  
з можливими перевагами:  
відносна простота синтезу,  
прийнятні адсорбційні властивості,  
поліпшені кінетичні властивості,  
розширений діапазон рН сорбції,  
порівняно низька собівартість.

Можливості застосування:  
адсорбенти-очисники води,  
ентеросорбенти, носії активних  
речовин і каталізаторів

Рис. 1. Порівняння характеристик хітозану та мінерального носія

20 г Сокирницького кліноптілоліту, 285 мл 7 мг/мл розчину хітозану в оцтовій кислоті (рН 2,6) та перемішували на магнітній мішалці ММ-5 протягом 2 год. Одержану суспензію сушили при 50°C. Будову поверхневого шару з адсорбованим полімером схематично представлено на рис. 2.

З метою кращого закріплення в поверхневому шарі, що важливо при роботі в кислих розчинах, здійснювали поперечну зшивку адсорбованого полімеру за допомогою глутарового альдегіду. Для цього до мінералу з попередньо імпрегнованим хітозаном додавали 10 мл 0,25% розчину глутарового альдегіду та перемішували протягом 2 год. За розрахунками, така кількість діальдегіду забезпечує зшивання близько 5% аміногруп полімерного шару. Одержаний продукт відмивали багаторазовою декантацією та висушували за 50°C до сталої маси. В результаті було синтезовано композит хітозан–Сокирницький кліноптілоліт із масовим співвідношенням полімер : мінерал = 1 : 10.

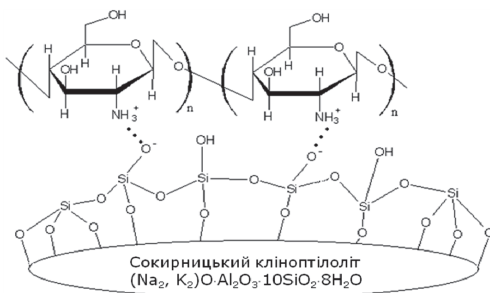
Дослідження адсорбційних властивостей одержаного композиту щодо оксоаніонів V(V), Mo(VI) та Cr(VI) проводили у статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. Для цього зразки синтезованого адсорбенту масою 0,1 г приводили в контакт з 25 мл розчинів різної концентрації солей обраних йонів:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  марки “ос. ч.”, приготованими за рекомендаціями

[9]. Фотометричні дослідження рівноважних розчинів здійснювали згідно з описаними в [10,11] методиками на спектрофотометрі СФ-46 (ЛОМО, РФ) з використанням квадратних кювет з довжиною оптичного шляху  $l=1$  см.

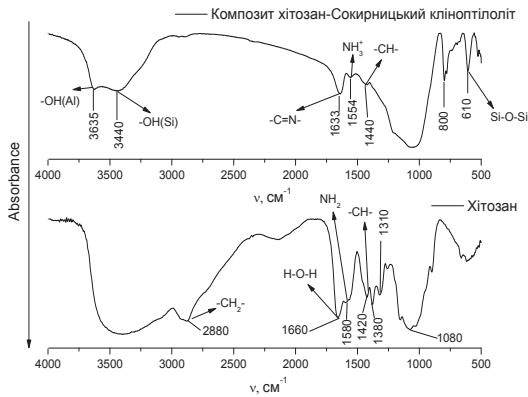
ІЧ-спектри зразків вихідних речовин, модифікованого кремнезему та продуктів реакції реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США). Для цього приготувані зразки перетирали в агатовій ступці та спресовували з КВг. Кількість хітозану на поверхні кліноптілоліту визначали термogravіметричним методом на дериватографі марки Q-1500 фірми MOM (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних в області температур 15–1000°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв. Одночасно реєстрували криві ДТА, ТГ і ДТГ.

**Результати та їх обговорення.** В ІЧ-спектрі хітозану (рис. 3) смуга поглинання при  $3429 \text{ cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням зв'язаних з атомами вуглецю гідроксильних груп. Інтенсивні смуги поглинання в області  $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$  відповідають C–H валентним коливанням.

Смуга поглинання при  $1580 \text{ cm}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання –  $\text{NH}_2$ ,  $1420$  та  $1380 \text{ cm}^{-1}$  відповідають деформаційним коливанням C–H,  $1152 \text{ cm}^{-1}$  – асиметричним C–O–C валентним коливанням в CH–O–CH групах, а смуга  $1080 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до C–O валентних коливань в CH–OH групах. У ІЧ-спектрі синтезованого композиту Сокирницький кліноптілоліт–хітозан спостерігається зсув смуги деформаційних коливань –  $\text{NH}_2$  в порівнянні із спектром хітозану. Інтенсивне поглинання біля  $1090 \text{ cm}^{-1}$  відноситься до валентних коливань Si–O. Пік при  $610 \text{ cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням Si–O–Si. Смуги поглинання Si–C характеризують наявність зв'язку між хітозаном та кліноптілолітом, смуги поглинання при  $556$  та  $463 \text{ cm}^{-1}$  відповідають деформа-



**Рис. 2.** Будова композиту хітозан–Сокирницький кліноптілоліт

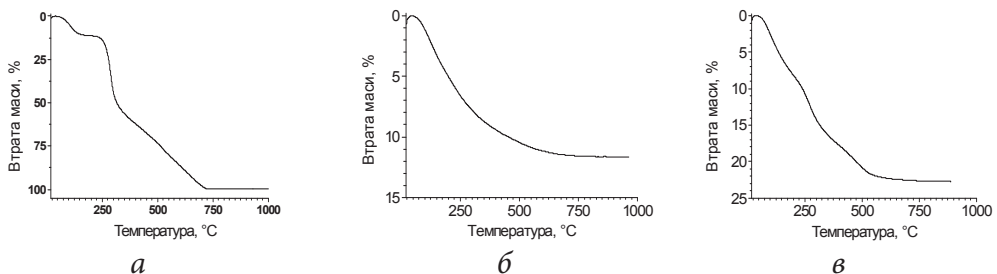

**Рис. 3.** ІЧ-спектри синтезованого композиту та хітозану

ційним коливанням Al–O–Si та Si–O–Si, відповідно. ІЧ-спектр композиту має смугу поглинання при 1633  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням азометинових зв'язків C=N, наявність яких підтверджує зшивання адсорбованого на поверхні хітозану глутаровим альдегідом [12].

З метою визначення кількості хітозану, іммобілізованого на поверхні мінералу, був здійснений термогравіметричний аналіз синтезованого композиту, Сокирницького кліноптілоліту та хітозану. Термогравіметрична крива хітозану (рис. 4, а) характеризується двома температурними проміжками втрати маси. Початкова втрата маси, що складає 11% за температури від 30 до 190°C, відповідає видаленню адсорбованої води. Інший

температурний проміжок (190–1000°C) відповідає повному розкладу хітозану. У випадку кліноптілоліту (рис. 4, б) перший температурний проміжок (30–200°C) відповідає втраті маси у 5%, що відбувається за рахунок видалення адсорбованої води. Наступний температурний проміжок (200–1000°C) характеризує втрату маси, спричинену розкладом структурних гідроксильних груп мінералу; залишок у 88,4% відповідає зневоженим оксидам металів, що входять в склад мінералу. Термогравіметрична крива композиту хітозан–Сокирницький кліноптілоліт (рис 4, в) характеризується ділянкою втрати маси в інтервалі температур від 30 до 200°C, що аналогічно до вихідних матеріалів відповідає десорбції адсорбованої води, з наступним розкладом органічної складової композиту за більш високих температур (200–1000°C). Подібні віднесення відзначались у роботах [12–13].

Порівнюючи термогравіметричні криві для композиту хітозан–Сокирницький кліноптілоліт, вихідного мінералу та хітозану, можна зробити висновок, що в температурному проміжку від 200 до 700°C втрата маси для синтезованого композиту складає близько 9,1% і найбільш ймовірно викликана руйнуванням органічної складової. Порівняння цього значення з масою хітозану, взятого для синтезу композиту, засвідчує практично


**Рис. 4.** ТГ-криві для хітозану (а), Сокирницького кліноптілоліту (б) та композиту хітозан–Сокирницький кліноптілоліт (в)



повне закріплення полімеру на поверхні мінералу. Таким чином, в одержаному композиті на поверхні кліноптілоліту іммобілізовано близько 91 мг хітозану на 1 г носія.

Дослідження сорбційних властивостей синтезованого композиту розпочали з визначення оптимальних значень кислотності середовищі, при яких вилучення досліджених йонів є максимальним. Залежності ступеня вилучення кожного з розглянутих йонів на Сокирницькому кліноптілоліті з іммобілізованим хітозаном від природи і кислотності середовища узгаловано в табл. 1. Як видно з одержаних даних, аніони V(V), при вмісті металу в розчині 300 мкг, кількісно адсорбуються поверхнею синтезованого композиту в діапазоні рН від 5 до 8. Висока адсорбційна здатність синтезованого композиту щодо оксоаніонів шестивалентних молібдену та хрому спостерігається у широкому інтервалі рН (2,5–8,0), але їх кількісна адсорбція не зафіксована при жодному значенні кислотності середовища. Найкраще (на 99,6 %) молібдат-йони з розчину, що містить 1,0 мг металу, концентруються у слабколужному середовищі при рН 8,0, створеному аміачно-ацетатним буфером.

*Умови експерименту: маса сорбенту – 0,1 г, об'єм розчину – 25 мл, вміст хрому у вихідному розчині складає 0,1 мг, ванадію – 0,3 мг, молібдену – 1,0 мг*

Композит адсорбує до 95% оксоаніонів молібдену(VI) у кислому середовищі при рН 2,5, створеному ацетат-йонами. У слабкокислому ацетатному середовищі

при рН 5,0 та у нейтральному середовищі молібдат-йони адсорбуються на 89 і 90%, відповідно. У сильнокислому середовищі (рН 1,0, на фоні хлорид-йонів) ступінь адсорбції цих оксоаніонів складає лише 39%. Оксоаніони Cr(VI) з вмістом 100 мкг металу у вихідному розчині найкраще (на 83–87%) концентруються синтезованим композитом у діапазоні рН від 2,5 до 5,0 на фоні ацетат-йонів та у нейтральному середовищі. На відміну від молібдат-йонів, у слабколужному середовищі при рН 8,0 на фоні ацетатно-аміачного буферу адсорбція оксоаніонів хрому(VI) погіршується і дорівнює 71%. Проте, як і у випадку молібдат-йонів, найгірше адсорбція хромат-йонів відбувається у сильнокислому середовищі (рН 1,0, на фоні хлорид-йонів) і становить 49%.

Таким чином, синтезований композит хітозан-Сокирницький кліноптілоліт виявляє адсорбційну активність щодо досліджених йонів у різних діапазонах рН. При цьому знайдені залежності від рН-середовища співпадають з літературними даними умов взаємодії модифікованих кліноптілолітів з даними металойонами у розчинах [5–8,15].

Для встановлення значень адсорбційної ємності композиту були досліджені ізотерми адсорбції кожного з йонів у статичному режимі. Як видно з рис. 5, загальний вигляд ізотерм адсорбції ванадат-йонів поверхнею кліноптілоліту та синтезованого композиту суттєво відрізняються, що підтверджує різні механізми адсорбції.

**Таблиця 1. Залежність ступеня адсорбції V(V), Mo(VI) і Cr(VI) оксоаніонів від природи і кислотності середовища**

Йони	Ступінь адсорбції, %				
	рН 1,0 HCl	рН 2,5 CH <sub>3</sub> COOH	рН 5,0 CH <sub>3</sub> COOH	Дист. вода	рН 8,0, аміачно- ацетатний буфер
V(V)	0	41,67	100	100	100
Mo(VI)	38,94	95,48	88,71	90,23	99,59
Cr(VI)	49,16	83,66	87,14	82,62	71,33

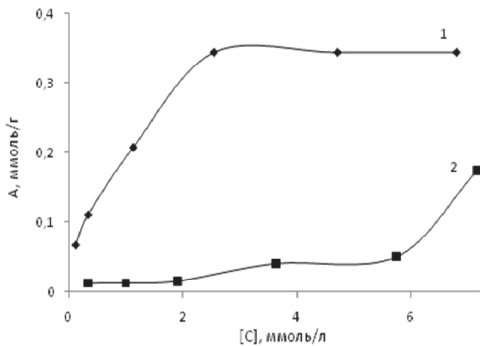


Рис. 5. Ізотерми сорбції оксоаніонів V(V) композитом хітозан–Сокирницький кліноптілоліт (1) та вихідним кліноптілолітом (2) у нейтральному середовищі

Спорідненість ванадат-йонів до поверхні кліноптілоліту значно менша (ввігнутий характер ізотерми), ніж у випадку адсорбції органомінеральним композитом (ізотерма 2L-типу). Це свідчить про моношаровий розподіл оксоаніонів ванадію на поверхні композиту в результаті реакції комплексоутворення або утворення йонного асоціату за участю протонованих аміногруп іммобілізованого полімеру.

Після нанесення хітозану підвищується сорбційна активність мінералу і щодо оксоаніонів шестивалентного молібдену, особливо у випадку адсорбції з кислих розчинів, де спостерігається також ступінчастий характер ізотерми, оскільки у нейтральному середовищі адсорбуються переважно молібдат йони  $\text{MoO}_4^{2-}$  (рис. 6, крива 2), а у кислому середовищі спочатку відбувається адсорбція суміші молібдат та димолібдат йонів, а при збільшенні їх вихідної концентрації – суміші молібдат та гексамолібдат йонів (рис. 6, крива 1).

Молібдат йони  $\text{MoO}_4^{2-}$  у нейтральному середовищі вилучаються композитом хітозан–Сокирницький кліноптілоліт при вмісті молібдену в вихідних розчинах від 250 мкг до 10 мг з максимальною адсорбційною ємністю 0,38 ммоль/г.

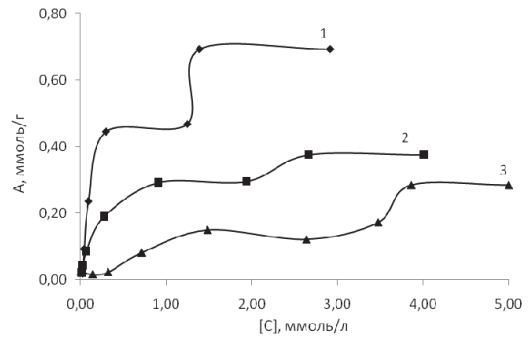


Рис. 6. Ізотерми адсорбції оксоаніонів Mo(VI) композитом хітозан–Сокирницький кліноптілоліт при pH 2,5 (1) та з дистильованої води (2); Сокирницьким кліноптілолітом при pH 2,5 (3)

Проте у кислому середовищі, при pH 2,5, композит вилучає суміш йонів  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ ,  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  з максимальною сорбційною ємністю 0,70 ммоль/г. За цих же умов, вихідний Сокирницький кліноптілоліт вилучає оксоаніони молібдену(VI) з максимальною сорбційною ємністю 0,23 ммоль/г.

Хоча хромат та дихромат-йони практично не адсорбуються вихідним кліноптілолітом, для композиту з хітозаном характерна висока адсорбційна ємність щодо цих аніонів, а ступінчастий характер ізотерми свідчить про адсорбцію спочатку дихроматів, а при збільшенні початкової концентрації і більш складних поліхроматів (рис. 7).

Визначені з ізотерм величини адсорбційної ємності композиту хітозан–Сокирницький кліноптілоліт та Сокирницького кліноптілоліту, а також максимальний ступінь вилучення оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з вихідних розчинів різної концентрації узагальнено в табл. 2.

Враховуючи той факт, що у композиті Сокирницький кліноптілоліт–хітозан масова частка полімеру складає 9,1 %, а мінералу – 90,9 %, було розраховано внесок органічної та неорганічної складових у

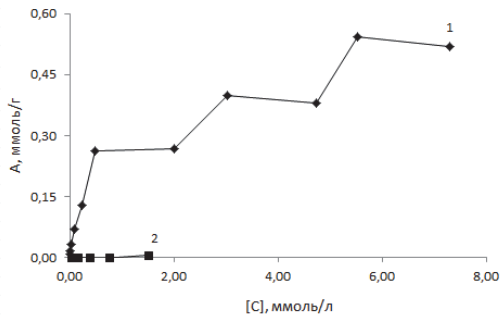


Рис. 7. Ізотерма сорбції оксоаніонів Cr(VI) композитом хітозан-Сокирницький кліноптілоліт (1) та кліноптілолітом (2) при рН 5,0

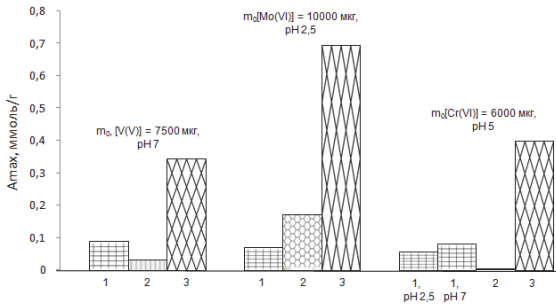
максимальну адсорбційну ємність ( $A_{max}$ ) синтезованого композиту щодо кожного з досліджених оксоаніонів (рис. 8). Встановлено, що  $A_{max}$  зшитого хітозану (5% аміногруп зшиті глутаровим альдегідом) щодо оксоаніонів V(V) з початковим вмістом ванадію 7,5 мг у нейтральному середовищі складає 0,09 ммоль/г, а Сокирницького кліноптілоліту – 0,03 ммоль/г. За тих же умов,  $A_{max}$  для компо-

зиту хітозан-Сокирницький кліноптілоліт складає 0,34 ммоль/г, що майже в 3 рази перевищує сумарну максимальну адсорбційну ємність вихідних речовин. У кислому середовищі, створеному ацетат-йонами (рН 2,5), зшитий хітозан вилучає 10 мг оксоаніонів Mo(VI) з  $A_{max}$  0,07 ммоль/г, кліноптілоліт – 0,17 ммоль/г, а синтезований композит, як і у випадку з оксоаніонами ванадію(V), вилучає майже втричі більше оксоаніонів Mo(VI) за тих же умов, що й вихідні речовини. Цікаво, що синтезований композит вилучає оксоаніонів хрому(VI) з початковою масою 6 мг при рН 5,0 з адсорбційною ємністю 0,4 ммоль/г. Це в 5 разів перевищує сумарну адсорбційну ємність мінералу та зшитого хітозану за тих же експериментальних умов: Сокирницький кліноптілоліт практично зовсім не вилучає ( $A_{max}$  дорівнює 0,006 ммоль/г) оксоаніони Cr(VI) при рН 5,0 (ацетатний буфер), зшитий хітозан здатен вилучати 0,06–0,08 ммоль/г оксоаніонів Cr(VI) з початковою масою 4–6 мг з кисло-го (рН 2,5) та з нейтрального середовища.

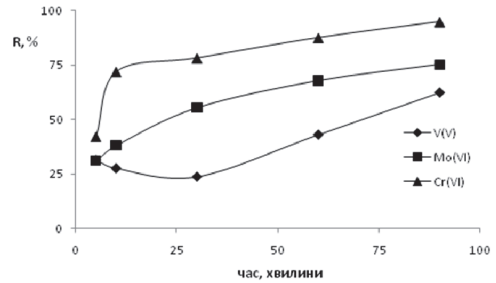
Таблиця 2. Адсорбційна ємність композиту хітозан-Сокирницький кліноптілоліт і вихідного Сокирницького кліноптілоліту та максимальний ступінь вилучення оксоаніонів V(V), Mo(VI), Cr(VI) з вихідних розчинів різної концентрації

Оксоаніон	Mo(VI)	Cr(VI)	V(V)	Mo(VI)
рН	2,5	5,0	Дистильована вода	
<i>Композит хітозан-Сокирницький кліноптілоліт</i>				
Сорбційна ємність, ммоль/г	0,70	0,54	0,35	0,38
Максимальний ступінь сорбції, %	90,56 ( $m_0=2500$ мкг)	86,75 ( $m_0=100$ мкг)	68,14 ( $m_0=500$ мкг)	85,37 ( $m_0=500$ мкг)
<i>Сокирницький кліноптілоліт</i>				
Сорбційна ємність, ммоль/г	0,23	0,01	0,17	-
Максимальний ступінь сорбції, %	100,0 ( $m_0=250$ мкг)	1,63 ( $m_0=2000$ мкг)	12,33 ( $m_0=500$ мкг)	-

Примітка:  $m_0$  – початковий вміст металів у вихідних розчинах.



**Рис. 8.** Порівняння максимальної адсорбційної ємності хітозану (1), Сокирницького кліноптілоліту (2) (у перерахунку на їх масові співвідношення в композиті) і композиту Сокирницький кліноптілоліт-хітозан (3) щодо оксоаніонів V(V), Mo(VI) та Cr(VI)



**Рис. 9.** Залежність ступеня адсорбції (R, %) від часу контакту композиту з розчинами, що містили 300 мкг V в дистильованій воді, 1000 мкг Mo при pH 2,5 та 100 мкг Cr при pH 5,0

Результати досліджень швидкості адсорбції всіх досліджених металовмісних оксоаніонів синтезованим композитом (рис. 9) фіксують поступове збільшення величини адсорбції протягом декількох годин, що є типовим для полімерних адсорбентів, а сорбційні характеристики композиту в основному визначаються взаємодією йонів з функціональними групами іммобілізованого хітозану.

### Висновки

Синтезовано композитний матеріал хітозан-Сокирницький кліноптілоліт шляхом адсорбції протонізованого полімеру на

поверхні мінералу з частковою зшивкою глутаровим альдегідом та підтверджено факт іммобілізації хітозану в поверхнево-му шарі кремнезему. Одержаний композит містить 9,1% хітозану.

Силікагель з іммобілізованим на поверхні Сокирницького кліноптілоліту хітозаном має кращі адсорбційні властивості щодо мікрокількостей V(V), Mo(VI), Cr(VI) оксоаніонів у водних розчинах ніж немодифікований мінерал. Синтезований композит максимально вилучає досліджені метали протягом декількох годин.

### Література

1. Йіонообмінні та адсорбційні властивості Сокирницького кліноптілоліту в умовах хімічного моделювання шлунково-кишкового тракту людини / Яновська Е.С., Затовський І.В., Дадашев А.Д., Пліш Б.А. // Доповіді НАН України. – 2006. – № 5. – С. 145–149.
2. Иіонообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений / Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж. и др. // Химия и технология воды. – 1991. – 13, № 2. – С. 132–139.
3. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Иіонообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 129 с.
4. Галла В.Ю., Гожик Н.Ф., Ершов Б.М. Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. – Ужгород, 1988. – 316 с.
5. Будняк Т.М., Тьортих В.А., Яновська Е.С. Хітозан та його похідні, як ефективні сорбенти для вилучення йонів металів // Поверхня. – 2013. – Вип. 5(20). – С. 118–134.
6. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. // Carbohydr. Polym. – 2004. – 55. – P. 77-93.





7. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // Prog. Polym. Sci. – 2005. – **30**. – P. 38–70.
8. Wan Ngh W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review // Carbohydr. Polym. – 2011. – **83**. – P. 1446–1456.
9. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
10. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
11. Аналитическая химия ванадия / Музгин В.Н., Халезина Л.В., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. – М.: Наука, 1981. – 215 с.
12. Reparation and characterization of chitosan-zeolite composites / Wan Ngh W.S., Teong L.C., Wong C.S., Hanafiah M.A.K.M. // J. Appl. Polym. Sc. – 2012. – **125**. – P. 2417–2425.
13. , Kartel M.T. Surface chemistry and porosity of atural and activated aluminosilicate from montmorillonite and clinoptilolite / Belchinskaya L.I. Novikova L.A., Khokhlov V.Yu., Lu Tkhi J. et al. // Chem. Phys. Technol. Surf. – 2013. – **4**, № 4. – P. 358–365.
14. Guibal E., Milot C., Tobin J. Metal – anion sorption by chitosan beads: equilibrium a kinetic studies // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – **37**, № 4. – P. 1454–1463.
15. Адсорбційні властивості композиту сокирницький кліноптілоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д. І. Менделєєва / Будняк Т.М., Яновська Е.С., Тьортых В.А., Вознюк В.І. // Доповіді НАН України. – 2011. – №3. – С. 141–145.

## АННОТАЦІЯ

**Будняк Т.Н., Яновская Э.С., Тьортых В.А., Буряченко Я.А.** Предконцентрирование токсичных многовалентных металлов биополимером хитозаном, иммобилизованным на поверхности сокирницкого клиноптилолита // Биоресурсы и природопользование. – 2015. – **7**, № 1–2. – С. 45–53.

Композит хитозан-Сокирницький кліноптілоліт отриманий шляхом шийки адсорбованого на поверхні біополімера глутаровим альдегідом. Структура поверхні композита вивчена методом ІК-спектроскопії, а концентрація іммобілізованого хитозана встановлена за допомогою термогравиметричного аналізу. Проведено оцінку адсорбційних характеристик синтезованого композита по відношенню до мікроколичеств оксиданіонів V(V), Mo(VI) і Cr(VI) в водних розчинах в порівнянні з властивостями вихідних природного мінерала і полімера. Встановлено сорбційну ємність і кінетичні характеристики отриманого композиційного адсорбента.

## SUMMARY

**T. Budnyak, E. Yanovska, V. Tertykh, I. Buriachenko.** Preconcentration of toxic polyvalent metals by biopolymer chitosan, immobilized on the surface of sokirnitskiy clinoptilolite // Biological Resources and Nature Management. – 2015. – **7**, № 1–2. – P. 45–53.

Composite chitosan-clinoptilolite was obtained by crosslinking of adsorbed biopolymer on the surface with glutaraldehyde. Anchorage of chitosan on the clinoptilolite surface was confirmed by IR spectroscopy. Concentration of immobilized chitosan was estimated using thermogravimetric analysis. The adsorption of microquantities of V(V), Mo(VI) and Cr(VI) oxoanions from aqueous solutions by obtained composite has been studied. The sorption capacities and kinetics adsorption characteristics of the composite adsorbent were estimated