Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 4. С. 542-555.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2024. Vol. 24, No 4. pp. 542-555.

ISSN 1680-0613

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544.773
doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12019

Оценка сорбционных возможностей ионотропных альгинатных гидрогелей по данным элементного анализа

Лариса Латыпова[1], Мария Антоновна Казанцева[2,3], Юрий Федорович Зуев[2], Марина Геннадьевна Холявка[4,5], Тахар Хаир[6], Ольга Стефановна Зуева[6]✉
[1]Harbin Institute of Technology, Harbin, China
[2]Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
[3]МИЭМ НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия
[4]Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
[5]Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия
[6]Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия, ostefzueva@mail.ru✉

Аннотация. В работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование сорбционных возможностей ионотропных гидрогелей, приготовленных на основе биополимерных полисахаридных цепей альгината натрия и сшитых двухвалентными катионами различных металлов. Микроструктуру и элементный анализ гидрогелей изучали методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа с привлечением методов комбинаторики. Установлено наличие двух типов сорбционных эффектов, которые могут возникать в гидрогелях альгината натрия, стабилизированных щелочно-земельными металлами. Возможности химической сорбции тяжелых металлов, связывающихся с альгинатными цепями за счет координационно-ковалентного взаимодействия, определены экспериментально и рассчитаны с помощью методов комбинаторики. На основе данных элементного анализа гидрогелей оценен вклад физической сорбции ионных ассоциатов, которые могут удерживаться вблизи альгинатных цепей за счет более слабых взаимодействий. На примере альгината стронция показано, что добавление углеродных нанотрубок в структуру гидрогеля изменяет их сорбционные возможности, приводя, в первую очередь, к увеличению физически адсорбируемых молекул.
Ключевые слова: ионотропные гидрогели, альгинат натрия, элементный анализ, физическая и химическая сорбция
Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-64-10020 (Казанцева М.А., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г.) и Программы стратегического академического лидерства «ПРИОРИТЕТ-2030» КГЭУ (Зуева О.С., Хаир Т.)
Для цитирования: Латыпова Л., Казанцева М.А., Зуев Ю.Ф., Холявка М.Г., Хаир Т., Зуева О.С. Оценка сорбционных возможностей ионотропных альгинатных гидрогелей по данным элементного анализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 4. С. 542-555. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12019

Original article

Sorption capacity of ionotropic alginate hydrogels based on elemental analysis

Larisa Latypova[1], Mariia A. Kazantseva[2,3], Yuriy F. Zuev[2], Marina G. Holyavka[4,5], Tahar Khair[6], Olga S. Zueva[6]✉
[1]Harbin Institute of Technology, Harbin, China
[2]Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia
[3]School of Applied Mathematics, HSE University, Moscow, Russia
[4]Voronezh State University, Voronezh, Russia
[5]Sevastopol State University, Sevastopol, Russia
[6]Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia, ostefzueva@mail.ru✉

© Латыпова Л., Казанцева М. А., Зуев Ю. Ф., Холявка М. Г., Хаир Т., Зуева О. С., 2024

Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 4. С. 542-555.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2024. Vol. 24, No 4. pp. 542-555.

ISSN 1680-0613

Abstract. The article presents the results of a theoretical and experimental study of the sorption capacity of ionotropic hydrogels based on biopolymer polysaccharide chains of sodium alginate and cross-linked with divalent cations of various metals. The study of the microstructure and the elemental analysis of the hydrogels were performed by means of electron microscopy and energy dispersive microanalysis together with combinatorial methods. The study determined two types of sorption effects that can occur in sodium alginate hydrogels stabilized by alkaline earth methods. The capacity of chemical sorption of heavy metals bound with alginate chains by coordinate covalent bonds was determined experimentally and calculated using combinatorial methods. Based on the results of the elemental analysis of the hydrogels, we assessed the contribution of physical sorption of ion associates, which can be retained near alginate chains due to weaker bonds. An analysis of strontium alginate demonstrated that the introduction of carbon nanotubes in the structure of the hydrogel changes their sorption capacity and primarily increases the size of physically absorbed molecules.
Keywords: ionotropic hydrogels, sodium alginate, elemental analysis, physical and chemical sorption
Acknowledgements: the study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 23-64-10020 (Kazantseva M.A., Zuev Yu.F., Holyavka M.G.), and by Kazan State Power Engineering University within the Priority-2030 programme of academic strategic leadership (Zueva O.S., Khair T.)
For citation: Latypova L., Kazantseva M.A., Zuev Yu.F., Holyavka M.G., Khair T., Zueva O.S. Sorption capacity of ionotropic alginate hydrogels based on elemental analysis. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(4): 542-555. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12019

Введение

Природные полисахариды и композиты, приготовленные на их основе, могут быть эффективными сорбентами тяжелых металлов и опасных химических соединений [1,2]. Это свойство является крайне важным для при решении различных медико-биологических и фармацевтических задач и для очистки загрязненных источников воды и сточных вод, т.е. для биовосстановления окружающей среды [3-6]. Изучение сорбционных свойств гелей и композиционных материалов на основе полисахаридов способствует расширению областей их практического применения [7-11].

Одним из наиболее используемых полисахаридов в различных практических приложениях является альгинат натрия благодаря его доступности, низкой стоимости, нетоксичности, биосовместимости, биодеградации и способности образовывать ионотропные гели в присутствии катионов двухвалентных металлов [6,11-14]. Проведенный нами ранее элементный анализ гидрогелей, полученных в результате сшивания альгинатных цепей катионами различных двухвалентных металлов (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}) [13,14], показал наличие определенного числа незанятых ячеек и слабо связанных соединений в полисахаридной матрице, указывающих на сорбционный потенциал этих систем. Затем полученные результаты были обобщены для альгинатов произвольного состава [15]. Целью данной работы явилась оценка возможностей химической сорбции катионов тяжелых металлов и физической сорбции определенных ионных ассоциатов ионотропными альгинатными гидрогелями по данным элементного анализа, а также их модуляции (на примере Sr^{2+}-альгината) при добавлении многостенных углеродных нанотрубок (УНТ).

Экспериментальная часть

Оборудование. Для исследования микроструктуры и элементного анализа лиофильно высушенных образцов ионотропных гелей, приготовленных на основе альгината натрия и солей двухвалентных металлов был использован автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп «Merlin» («Carl Zeiss», Германия), аналитические возможности которого расширены дополнительными приставками для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act и системой регистрации дифракции электронов (EBSD) Oxford Instruments CHANNEL5. Исследования проводились в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» (КФУ, Казань).

Микроструктуру и элементный анализ образцов, приготовленных с использованием Sr, изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga Crossbeam Workstation (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany), оборудованного детектором для энергодисперсионного микроанализа INCA X-Max (Oxford Instruments, Abingdon, OX, UK), в центре «Прикладные нанотехнологии» (КНИТУ-КАИ, Казань).

Материалы. Для приготовления гидрогелей был использован выделенный из морских водорослей анионный полисахарид альгинат натрия (A-2033 «Sigma», США). Основой альгината являются линейные молекулы альгиновой кислоты, построенные из двух видов нерегулярно чередующихся структурных единиц M и G. Звенья M представляют собой остатки β-D-маннуроновой кислоты, а звенья G являются остатками α-L-гулуроновой кислоты [16]. Относительный состав M/G и порядок чередования уроновых кислот в альгинатах различного происхождения зависят от многих факторов, у использованного нами альгината по данным [17,18] отношение μ=M/G=1.56. При бактериальном синтезе могут быть получены альгинаты с желаемым составом [19]. Химическая формула альгиновой кислоты $(C_6H_8O_6)_n$ одинакова как для звеньев M, так и для звеньев G, хотя их структурные формулы различаются достаточно сильно [15].

Для приготовления гидрогелей в работе использовали соли двухвалентных металлов бария, стронция, кальция, цинка, никеля и марганца («Татхимпродукт», Россия). Для модификации альгинатного гидрогеля использовались многостенные углеродные нанотрубки углеродного материала Таунит (Нанотехцентр, Тамбов, http://www.nanotc.ru), диспергированные в этаноле согласно [12,20]. Методика растворения альгината натрия (2 мас.%) и последующего получения лиофильно-высушенных гелевых микросфер приведена в [14,21]. Выкапывание горячего (70ºC) раствора альгината натрия в концентрированный раствор соли двухвалентного металла (1 M) при температуре 20-23ºC приводило к образованию микросфер ионотропных гидрогелей диаметром около 2 мм. Полученные микросферы были выдержаны в растворе в течение 20 минут, потом дважды промыты и заморожены в жидком азоте для лиофильной сушки. Процедура приготовления микросфер и время промывки были одинаковыми для всех образцов.

Обсуждение результатов

В растворе альгинат образует изогнутую полимерную цепь, с отрицательно заряженными полостями различной глубины, поскольку звенья M и G содержат карбоксильные группы, способные к диссоциации, а участки, образованные звеньями M, в отличие от участков из звеньев G, являются почти плоскими. Условно альгинатную цепь можно представить в виде волнистой линии (рис. 1а), причем каждому структурному звену M или G соответствует участок, выделенный горизонтальными полосками. Здесь пока не учитывается, что глубина и форма изгибов цепи может быть различной. При проникновении щелочноземельных катионов Me^{2+} в объем раствора полисахарида происходит их комплексообразование с соседними цепями биополимеров, приводящие сначала к кооперативному связыванию взаимодействующих макромолекул в димеры (рис. 1б), а затем в зоны соединения в виде плоских листов, т.е. к образованию ионотропного геля. Для описания возникающих зон соединения, в работе Гранта и др. [22] была предложена модель яичной упаковки («egg-box» model), соответствующая рис. 1д, которая в дальнейшем подвергалась различным усовершенствованиям [23-25].

Каждый ион димера (рис. 1б) находится в ячейке, сформированной четырьмя звеньями – мономерными единицами M и G, вероятности образования которой зависят от состава исходного био-

полимера, т.е. от μ=M/G. Пространственные структуры, образуемые блоками MM, MG, GG, различаются достаточно сильно и поэтому форма образуемых ячеек может быть различной. Катионы щелочноземельных металлов и, как выяснилось, цинка имеют достаточно большой размер и не «вписываются» в структуру некоторых ячеек, причем разные катионы имеют свои предпочтения по форме ячеек. Соответственно, часть ячеек в димере может остаться незанятой. Самыми «удобными» ячейками для всех видов катионов являются ячейки, образованные четырьмя звеньями G, занимаемые катионами в первую очередь. Таким образом, в зависимости от вида сшивающих катионов могут образовываться димеры, как с частично, так и с полностью заполненными ячейками.

Последующая латеральная ассоциация двух видов димеров приводит к трем видам плоских зон соединения, характеризуемым разным по величине средним числом заполнения ячеек X (средним числом атомов Me^{2+} на блок C_{12} из двух альгинатных звеньев). Если объединение димеров в зоны соединения происходит за счет водородных связей и взаимодействий Ван-дер-Ваальса, наблюдается картина, соответствующая рис. 1в, с $X \leq 0.5$. Такая ситуация возникает при сшивании ионами кальция [13]. Использование других щелочноземельных металлов (в нашем случае Ba, Sr) и такого переходного металла, как Zn, приводило к картине, представленной на рис. 1г, когда $0.5<X<1.0$. Зона с полностью заполненными «egg-box» ячейками, соответствующая предельно возможному для модели Гранта значению X=1 (рис. 1д), наблюдается для таких альгинатов переходных металлов, как Ni и Mn [13], когда механизм гелеобразования обусловлен возникновением координационно-ковалентных связей, преобладающих над электростатическими взаимодействиями [26,27], а указанные ионы имеют меньший размер. Поэтому ионы переходных металлов одинаково хорошо связываются как с M, так и с G альгинатными единицами, образуя димеры с полностью заполненными ячейками, соединенными в упорядоченные зоны соединения (рис. 1д) [13].

Таким образом, информация по среднему числу заполнения ячеек X, т.е. по среднему числу атомов Me^{2+} на блок C_{12}, позволяет проанализировать вид и структурные особенности зон соединения.

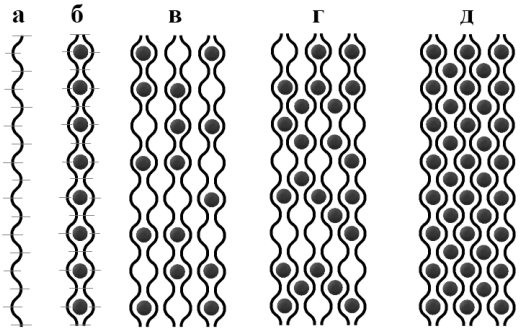

Рис. 1. Схематическое представление линейной альгинатной цепи (а); димер, полученный при сшивании двух соседних цепей катионами Me^{2+}, изображенными в виде шариков, (б); латеральная ассоциация димеров с не полностью заполненными ячейками: за счет водородных связей и взаимодействий Ван-дер-Ваальса (в) и за счет частичной сшивки катионами (г); полностью сшитая ионами Me^{2+} зона соединения (д).

Fig. 1. Schematic representation of linear alginate chain (a); dimer obtained by cross-linking two adjacent chains with Me^{2+} cations, shown as spheres, (b); lateral association of dimers with incompletely filled cells: due to hydrogen bonds and van der Waals interactions (c) and due to partial cross-linking with cations (d); connection zone completely cross-linked with Me^{2+} ions (e).

Таблица 1. Усредненный элементный состав поверхностных участков Me^{2+}-альгинатных гидрогелей и их химическая формула в пересчете на блок C_{12}.
Table 1. Average elemental composition of surface areas of Me^{2+}-alginate hydrogels and their chemical formula in terms of C_{12} block

R_{ion}, nm	Гидрогель	Элементный состав	Химическая формула	Ассоциаты
0.135	Ba^{2+}- альг.	$C_{12}O_{10.75}Na_{0.03}Ba_{0.64}$	$(C_{12}H_{14}O_{10.75}Na_{0.03}Ba_{0.64})_n$	–
0.113	Sr^{2+}- альг.	$C_{12}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{1.80}Cl_{2.30}$	$(C_{12}H_{14}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{0.65})_n$	$1.15{\cdot}SrCl_2$
0.113	Sr^{2+}- альг. (промытые)	$C_{12}O_{11.33}Sr_{0.65}$	$(C_{12}H_{14}O_{11.33}Sr_{0.65})_n$	–
0.099	Ca^{2+}- альг.	$C_{12}O_{10.67}Na_{0.14}Ca_{1.80}Cl_{3.09}$	$(C_{12}H_{14}O_{10.67}Na_{0.14}Ca_{0.26})_n$	$1.54{\cdot}CaCl_2$
0.074	Zn^{2+}- альг.	$C_{12}O_{15.14}Zn_{1.48}S_{0.85}$	$(C_{12}H_{14}O_{11.74}Zn_{0.63})_n$	$0.8{\cdot}ZnSO_4$
0.069	Ni^{2+}- альг.	$C_{12}O_{28.75}Ni_{2.99}S_{2.27}$	$\{0.73{\cdot}C_{12}H_{14}O_{11.67}Ni + 0.27{\cdot}C_{12}H_{14}O_{11.67}{\cdot}(NiSO_4)\}_n$	$2{\cdot}(NiSO_4{\cdot}4H_2O)$
0.067	Mn^{2+}- альг.	$C_{12}O_{6.55}Na_{0.03}Mn_{3.09}Cl_{4.51}$	$(C_{12}O_{6.55}H_{14}Mn)_n$	$2.1{\cdot}MnCl_2$

Полная замена всех катионов натрия в химической формуле, записанной для блока C_{12} $(C_{12}H_{14}O_{12}Na_2)_n$ на катионы двухвалентных металлов приводит к формуле $(C_{12}H_{14}O_{12}Me_X)_n$, которая позволяет сравнить полученное соотношение с данными энергодисперсионного микроанализа, т.е. оценить реальное количество сшивающих катионов и элементный состав ионотропных гидрогелей.

В работе [15] нами разработан алгоритм, позволяющий перевести исходные данные элементного анализа в соответствующую химическую формулу альгинатного геля, что позволило обобщить полученные экспериментальные данные по составу гелей (табл. 1). В таблице 1 приведены данные по элементному составу изученных гидрогелей (в пересчете на блок C_{12}), сшитых катионами Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} (в порядке убывания их ионного радиуса по данным [28]) и полученная для них химическая формула. При исследовании стронций-альгинатных гидрогелей рассматривались два варианта: после стандартной 20-минутной промывки и после многократных дополнительных промывок.

Основной особенностью приведенного элементного состава (столбец 3 таблицы 1) является отличие коэффициента X от единицы, причем во многих случаях X>1, что, на первый взгляд, для плоских зон соединения является необъяснимым, так как превышает предельно возможное теоретическое значение для модели Гранта.

В первом рассмотренном случае барий-альгинатных гидрогелей средняя степень заполнения ячеек зоны соединения X=0.64. В работе [15] с использованием литературных данных и методов комбинаторики рассчитана теоретическая вероятность образования ячеек X_T, которые могут оказаться оптимальными для заполнения определенными щелочноземельными катионами. При этом часть ячеек являются неудобными для внедрения больших по размеру ионов бария и поэтому они остаются незанятыми. Среднее относительное число незанятых ячеек $X_S=1–X_T$ может служить характеристикой возможной химической сорбции тяжелых металлов, проникающих в ячейки любых типов. На основе теории, разработанной в [15], для катионов бария вероятность появления незанятых ячеек, пригодных для химической сорбции тяжелых металлов, может оказаться равной

$$X_S = 4\mu/(1 + \mu)^3. \quad (1)$$

Для μ=1.56 получаем результат X_S=0.37, близкий экспериментальному значению 1–X=0.36.

Элементный анализ не зафиксировал дополнительного присутствия в составе гелей каких-либо иных структур, указывающих на возможную физическую сорбцию. Хотелось бы также отметить, что

анионы хлора практически полностью удаляются стандартной 20-минутной промывкой, т.е. они индифферентны к структуре альгинатного геля.

Элементный состав альгината стронция, $C_{12}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{1.80}Cl_{2.30}$ (строка 2 таблицы 1), на первый взгляд, противоречит модели Гранта, поскольку плоские зоны соединения не могут иметь число заполнения X, большее единицы. Присутствие индифферентных к структуре альгината ионов хлора и аномально большое число ионов стронция на блок C_{12} свидетельствуют о существовании ионов стронция, как минимум, в двух неэквивалентных положениях и о существовании не характерных для альгинатов структур, располагающихся за пределами плоских зон соединения. Поскольку отличительной чертой природных полисахаридов является наличие сорбционных способностей, мы предположили, что в качестве таких структур могут выступать ассоциаты $SrCl_2$ [13]. Подобные ассоциаты могут физически сорбироваться на образовавшиеся плоские листы из альгинатных цепей, т.е. располагаться в локальных, энергетически выгодных для этих ассоциатов положениях вблизи альгинатных цепей и удерживаться в этих местах за счет более слабых, чем ионные электростатические, главным образом, ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Расчеты, проведенные методами молекулярной динамики [27,29], показали наличие таких мест вблизи альгинатных цепей, подходящих для связывания различных ионов и молекул. Более того, мы посчитали возможным, что число сорбированных альгинатными цепями ассоциатов на блок C_{12} может коррелировать с сорбционными возможностями изучаемого альгината.

Предположив возможность существование ионов стронция в двух принципиально различающихся неэквивалентных положениях: химически связывающих альгинатные цепи (катионы Sr^{2+}) и физически сорбированных в виде ассоциатов $SrCl_2$, мы получили химическую формулу для альгината стронция в виде $(C_{12}H_{14}O_{11.6}Na_{0.1}Sr_{0.65}+1.15\cdot SrCl_2)_n$. Для проверки гипотезы существования физически сорбированных ассоциатов $SrCl_2$, мы допустили, что энергия их взаимодействия с альгинатной матрицей не должна быть намного больше энергии их теплового движения в воде, но в то же время должна быть много меньше энергии химических взаимодействий. Тогда увеличение времени промывки может привести к удалению слабо связанных ассоциатов. При этом химически связанные с альгинатной структурой катионы стронция должны остаться на своих местах.

С этой целью нами было проведено увеличение времени промывки альгинатных микросфер в 50 мл дистиллированной воды до 10 часов. Смена отмывочного раствора происходила пятикратно, с интервалом в 2 часа. На рис. 2 приведена зависимость электропроводности отмывочного раствора, пропорциональной концентрация солей, от времени, которая измерялась с помощью кондуктометра InoLab Cond 7310 SET1 (Венгрия). Измерения проводились при комнатной температуре. Отмывка происходила до тех пор, пока электропроводность отмывочного раствора не достигла значения электропроводности дистиллированной воды χ=5 мкСм/см. Фактически из рис. 2 видно, что для устранения нехарактерных для альгинатных цепей структур можно ограничиться шестью часами. Проведенная промывка позволила полностью удалить ассоциаты, слабо связанные со структурой альгинатов, и получить очень близкую химическую формулу $(C_{12}H_{14}O_{11.33}Sr_{0.65})_n$ (строка 3 таблицы 1). Обе формулы свидетельствуют о числе заполнения ячеек катионами стронция X=0.65.

Согласно экспериментальным данным, наиболее предпочтительными для связывания катионов стронция являются ячейки, содержащие GG и GM блоки [25-28,30,31]. В работе [15] рассчитана теоретическая вероятность X_T образования

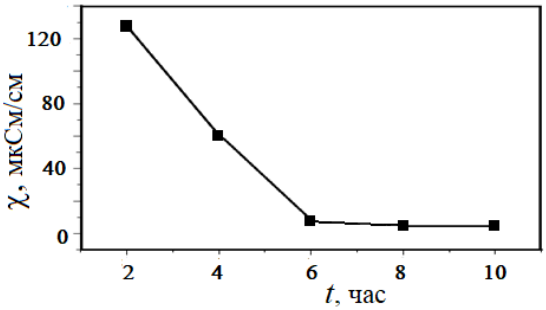

Рис. 2. Зависимость электропроводности отмывочного раствора от времени.
Fig. 2. Dependence of cleaning solution electrical conductivity on time.

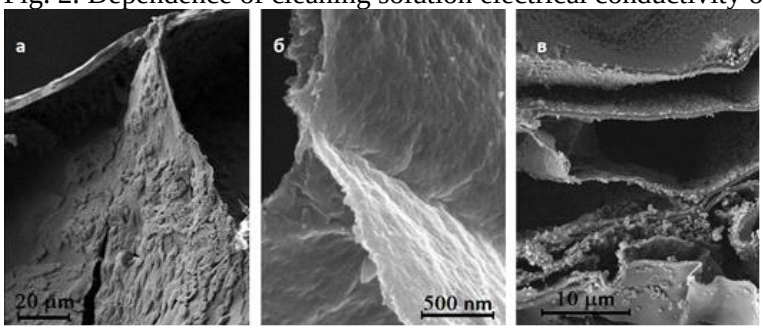

Рис.3. СЭМ-изображения стенок внутренних ячеек лиофильно высушенных Sr^{2+}-альгинатных микрокапсул: после стандартной промывки с сорбированными ассоциатами (а); многократно промытых до устранения ассоциатов (б); с включенными углеродными нанотрубками после стандартной промывки (в).
Fig.3. SEM-images of cell internal walls of freeze-dried Sr^{2+}-alginate microcapsules: after standard washing with sorbed associates (a); washed repeatedly until associates are eliminated (b); with included carbon nanotubes after standard washing (c).

ячеек, которые могут оказаться оптимальными для заполнения катионами стронция. В этом случае вероятность существования не занятых катионами стронция ячеек $X_S = 1 - X_T$ может быть рассчитана по формуле

$$X_S = \mu^2(4 + \mu^2)/(1 + \mu)^4, \qquad (2)$$

которая для значения μ=1.56 дает X_S=0.36, близкое к экспериментальному значению 1–X=0.35. Эти незанятые ячейки являются вакантными местами для химической адсорбции, поскольку они могут быть заняты ионами тяжелых металлов, одинаково хорошо внедряющимися в ячейки различных типов и образующими комплексы с альгинатными цепями за счет координационно-ковалентного взаимодействия [6,15].

СЭМ–изображения стенок внутренних ячеек лиофильно высушенных Sr^{2+}-альгинатных микрокапсул приведены на рис. 3а,б. На рис. 3а показаны участки внутренних стенок с сорбированными ассоциатами, образующими упорядоченные вторичные структуры, расположенными как на поверхности альгинатных стенок, так и внутри между альгинатными слоями (подобно рис. 3в). На рис. 3б представлены гораздо более тонкие стенки идеально промытых Sr^{2+}- альгинатных микрокапсул.

На рис. 4 представлены участки поверхности внутренних стенок стандартно промытых Sr^{2+}-альгинатных микросфер, выбранные для проведения элементного микроанализа. Усредненные данные, полученные для этих участков, а также для участка внешней поверхности, приведены в таблице 2 (строки 2 и 3).

Учитывая вышеприведенные факты, можно констатировать, что стронций-альгинатные гидрогели могут химически

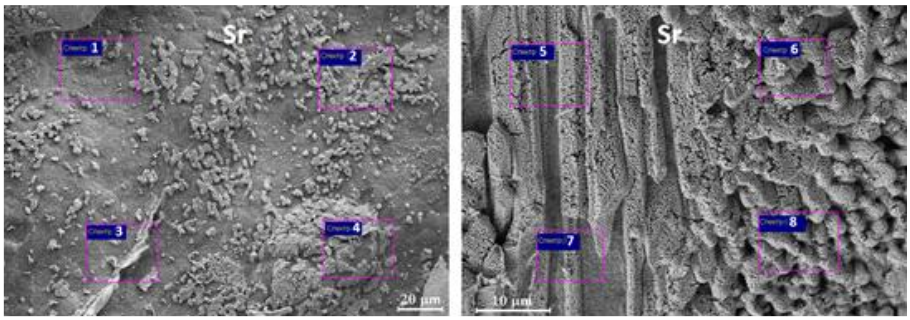

Рис. 4. Участки поверхности внутренних стенок стандартно промытых Sr^{2+}-альгинатных микросфер, выбранные для проведения элементного микроанализа.
Fig. 4. Areas of internal walls of standard washed Sr^{2}+-alginate microspheres, selected for elemental microanalysis.

Таблица 2. Усредненный элементный состав изученных участков Sr-альгинатного гидрогеля, в том числе модифицированного УНТ, и их химическая формула в пересчете на блок C_{12}
Table 2. Average elemental composition of the studied areas of Sr-alginate hydrogel, including modified CNTs, and their chemical formula in terms of C_{12} block

Спектр	Элементный состав	Химическая формула	Ассоциаты
Спектр внешний	$C_{12}O_{11.6}Sr_{1.80}Cl_{2.30}Na_{0.1}$	$(C_{12}H_{14}O_{11.6}Sr_{0.65}Na_{0.1})_n$	$1.15{\cdot}SrCl_2$
Усредненный внутренний спектр по 8 участкам	$C_{12}O_{9.1}Sr_{2.06}Cl_{2.84}Na_{0.07}$	$(C_{12}H_{14}O_{9.1}Sr_{0.64}Na_{0.07})_n$	$1.42{\cdot}SrCl_2$
Спектр внешний с УНТ	$C_{12}O_{11,3}Sr_{1.84}Cl_{2.41}Na_{0,09}$	$(C_{12}O_{11.3}Sr_{0.62}Na_{0.09})_n$	$1.22{\cdot}SrCl_2$
Усредненный внутренний спектр с УНТ по 8 уч.	$C_{12}O_{8.51}Sr_{2.78}Cl_{3.93}$	$(C_{12}O_{8.51}Sr_{0.81}Na_{0.06})_n$	$1.96{\cdot}SrCl_2$

сорбировать ионы тяжелых металлов и физически сорбировать определенные химические соединения в достаточно больших количествах.

Аналогичная ситуация наблюдается для альгинатов кальция. Полученный в эксперименте элементный состав (табл. 1), соответствует формуле $C_{12}O_{10.67}Na_{0.14}Ca_{1.80}Cl_{3.09}$. Так же, как и в случае альгината стронция, в этой формуле представлен вклад от ионов кальция, находящихся в неэквивалентных положениях. Выделяя вклад физически адсорбированных ассоциатов, химическую формулу для альгината кальция можно записать в виде $(C_{12}H_{14}O_{10.67}Na_{0.14}Ca_{0.26}+1.54{\cdot}CaCl_2)_n$.

Число заполнения ячеек модели «egg-box» в данном случае равно X=0.26, что соответствует связям, осуществляемым только внутри димеров (рис. 1в). Дальнейшая латеральная ассоциация димеров в зоны соединения происходит за счет взаимодействий Ван-дер-Ваальса и водородных связей, следствием чего является невысокая прочность подобных гелей [32]. Тем не менее, полученная химическая формула говорит о том, что возможности как для химической, так и для физической сорбции у альгината кальция больше, чем у альгината стронция. Также следует отметить большую избиратель ность ионов кальция, которые внедряются только в ячейки, имеющие в своем составе GG блоки. Долю незаполненных ячеек от общего числа ячеек, способствующих химической сорбции тяжелых металлов [6], можно рассчитать с помощью соотношения

$$X_S = \mu^2(2 + \mu)^2/(1 + \mu)^4. \quad (3)$$

Для μ=1.56 она равна X_S=0.72, что примерно соответствует экспериментальному значению 1–X=0.74.

Дальнейший анализ таблицы 1 и литературные данные по Zn-альгинатным гидрогелям [26,27] говорят о том, что по

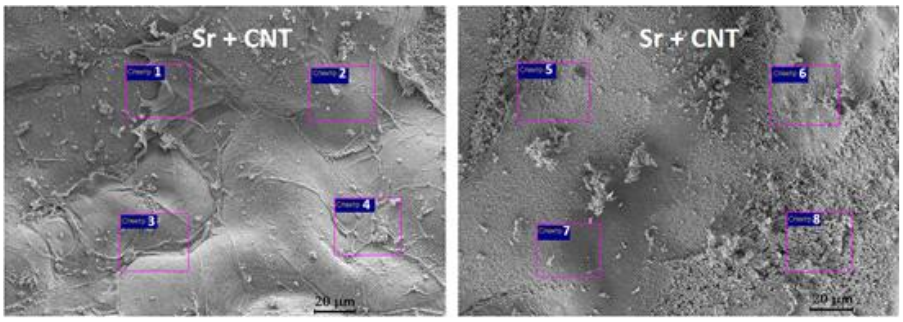

Рис. 5. Участки внутренних стенок стандартно промытых Sr^{2+}-альгинатных микросфер, модифицированных УНТ, взятые для проведения элементного микроанализа
Fig. 5. Areas of internal walls of standard washed Sr^{2+}-alginate microspheres modified with CNTs, selected for elemental microanalysis.

своим свойствам они аналогичны гидрогелям щелочноземельных металлов. Их возможности к химической сорбции тяжелых металлов примерно соответствуют сорбционным возможностям альгинатов бария, т.е. определяются формулой (1), а к физической сорбции – даже меньше, чем у щелочноземельных металлов.

Ионотропные гидрогели, сшитые катионами других переходных металлов (в нашем случае это Ni и Mn) демонстрируют полностью заполненные ячейки зон соединения, т.е. X=1. Отчасти это связано с малым размером указанных катионов, способных образовывать координационно-ковалентные связи со всеми участками альгинатных цепей. Именно это свойство катионов тяжелых (переходных) металлов было отмечено, когда рассматривалась способность гидрогелей щелочноземельных металлов к химической сорбции ионов тяжелых металлов. Поскольку в подобных металл-альгинатных гидрогелях все ячейки зон соединения являются заполненными, дополнительной химической сорбции быть не может. Теоретические возможности для физической сорбции, судя по данным таблицы 1, составляют до двух ассоциатов на каждый блок C_{12}. Поскольку соли тяжелых металлов являются одним из основных видов природных загрязнителей, применение гидрогелей щелочноземельных металлов, таких, как стронций и, особенно, кальций, приведет к дополнительному упрочнению их структуры за счет химической сорбции катионов тяжелых металлов [6]. Следует также ожидать усиления их сорбционных свойств за счет активации физической сорбции, связанной с увеличенными сорбционными возможностями альгинатов при наличии катионов переходных металлов.

В целях изучения воздействия наночастиц, в частности, многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), добавляемых в гидрогели для усиления их прочностных характеристик, на сорбционные возможности металл-альгинатных гидрогелей [33-36] были приготовлены гидрогели, модифицированные добавлением УНТ [14,20]. На рис. 5 представлены участки поверхности внутренних стенок стандартно промытых Sr^{2+}-альгинатных микросфер с УНТ, выбранные для проведения элементного анализа. Усредненные данные, полученные для этих участков, а также для участка внешней поверхности, приведены в таблице 2 (строки 4 и 5).

В среднем, результаты, полученные для внутренних областей (в пересчете на блок C_{12}), привели к химической формуле $(C_{12}O_{8.51}Sr_{0.81}Na_{0.06}+ 1.96\cdot SrCl_2)_n$, которая показывает, что на каждый блок C_{12} несколько большее число X=0.81 сшивающих ионов Sr^{2+} осуществляют пространственное соединение цепей, приводя к построению «egg-box» ячеек. Кроме того, полученные данные свидетельствуют о

том, что на каждый блок C_{12} модифицированного альгината стронция в среднем приходится 1.96 физически сорбированных ассоциатов. Эти числа указывают на увеличение почти на 30% количества сшивающих ионов в присутствии УНТ, что говорит о возникновении более упорядоченной структуры из биополимерных цепей в зонах соединения и на появление дополнительных мест для физической сорбции, связанных с этими зонами. Данный результат может быть обусловлен усилением электростатических взаимодействий (в том числе сильных кулоновских и слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий) элементов биополимерных цепей, а также катионов в присутствии поляризующихся в водной среде УНТ [35,37]. Совокупность возникающих эффектов приводит к усилению взаимодействия катионов стронция с биополимерными цепями и создает дополнительные возможности для их встраивания в ячейки, не оптимальные для данных катионов. Полученные результаты (X=0.81) дают возможность предположить, что в присутствии УНТ, в основном, остаются незанятыми только ячейки ММ-ММ, а значит, для химической сорбции остается доступной только доля, равная

$$X_S = \mu^4/(1 + \mu)^4, \quad (4)$$

от их общего числа. Для μ=1.56 она равна X_S=0.14. Кроме того, все же не следует отбрасывать вероятность замены части ионов стронция, расположившихся в неоптимальных ячейках, на ионы тяжелых металлов в ходе их использования в качестве сорбентов.

Меньшее количество сшивающих ионов стронция и ассоциатов, сорбированных вблизи внешней поверхности, можно объяснить большей доступностью данных участков для их промывания дистиллированной водой и к все же неполноценным связям, образуемым дополнительно внедряемыми в ячейки ионами стронция. В целом, можно констатировать, что добавление УНТ в структуру гидрогеля приводит к увеличению физически сорбируемых молекул и возрастанию сорбционной емкости гидрогеля.

Заключение

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о двух типах сорбционных эффектов, которые могут возникать в альгинатах щелочноземельных металлов. Во-первых, наличие незанятых ячеек может приводить к химической сорбции ионов тяжелых металлов, которые одинаково хорошо внедряются в ячейки различного типа и образуют комплексы с альгинатными цепями за счет координационно-ковалентного взаимодействия. Доля таких незаполненных ячеек от их общего числа, которая может служить количественной характеристикой химической сорбции, не только определена экспериментально, но и рассчитана с помощью методов комбинаторики.

Во-вторых, существуют возможности для физической сорбции определенных ассоциатов, которые могут удерживаться вблизи альгинатных цепей за счет более слабых (в основном, Ван-дер-Ваальсовых) взаимодействий и приводить к возникновению упорядоченной вторичной структуры. Такие особенности гидрогелей были экспериментально выявлены при изучении количественного состава избытка солей, использованных для приготовления микросфер и оставшихся в структуре после стандартной 20-минутной двукратной промывки. Следует отметить, что промывка приводит к устранению «лишних» ионов и ассоциатов из мест их физической сорбции, но не мест их возможного связывания, определяющих сорбционную возможность альгинатов. Существование множества возможных мест ассоциации ионов металлов с альгинатными цепями ранее было установлено и методами молекулярной динамики [24,27,38]. Наличие таких мест может приводить к связыванию различных молекул альгинатами. В частности, для

микрокапсул альгината кальция и стронция наблюдалась дополнительная физическая сорбция ассоциатов $CaCl_2$ и $SrCl_2$, соответствующая 1.54 и 1.42 указанных единиц на каждый блок C_{12}, указывающая на хорошие сорбционные возможности данных альгинатов. При добавлении УНТ к альгинату стронция число мест дополнительной физической сорбции $SrCl_2$ увеличилось более, чем на 30% и стало соответствовать 1.96 указанных единиц на каждый блок C_{12}. Таким образом, добавление углеродных нанотрубок в структуру гидрогеля изменяет их сорбционные возможности, приводя, в первую очередь, к увеличению физически сорбируемых молекул.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Bi D., Yang X., Yao L., Hu Z., Li H., Xu X., Lu J. Potential Food and Nutraceutical Applications of Alginate: A Review. *Mar. Drugs.* 2022; 20: 564. https://doi.org/10.3390/md20090564

2. Mohammed A.S.A., Naveed M., Jost N. Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities) *J. Polym. Environ.* 2021; 29: 2359-2371. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02052-2

3. Mahmood A., Patel D., Hickson B., DesRochers J., Hu X. Recent Progress in Biopolymer-Based Hydrogel Materials for Biomedical Applications *Int. J. Mol. Sci.* 2022; 23: 1415. https://doi.org/10.3390/ijms23031415

4. Mamedov E.I., Dergunova E.S., Kalmykova E.N. Possibilities for the biomedical application of modified pectins *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2021; 21(1): 77-85. (In Russ.) https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3222

5. Inoue K., Parajuli D., Ghimire K.N., Biswas B.K., Kawakita H., Oshima T., Ohto K. Biosorbents for Removing Hazardous Metals and Metalloids. *Materials.* 2017; 10: 857. https://doi.org/10.3390/ma10080857

6. Kong C., Zhao X., Li Y., Yang S., Chen Y.M., Yang Z. Ion-Induced Synthesis of Alginate Fibroid Hydrogel for Heavy Metal Ions Removal. *Front. Chem.* 2020; 7: 905. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00905

7. Mironenko N.V., Selemenev V.F., Ishchenko U.S., Shkutina I.V. Equilibrium of sorption of Tribulus Terrestris steroid saponins on a natural polymer sorbent – chitosan *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024; 23(4): 667-680. (In Russ.) https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11573

8. Nurmukhametova K.R., Lebedeva E.L., Petrova Yu.S., Neudachina L.K. A study of arginine sorption by sulfoethylated chitosan followed by a capillary electrophoresis *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(6): 856-868. (In Russ.) https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10892

9. Brezhneva T.A., Mironenko N.V., Shkutina I.V., Selemenev V.F. Sorption interactions in system «saponin Qullaja Saponaria Molina-hitozan» *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2015; 15(1): 74-84. (In Russ.)

10. Studenikina L.N., Korchagin V.I., Iushin V.O., Melnikov A.A. Influence of the filler nature on the properties of the composite "polyvinyl alcohol: polysaccharide" *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(1): 111-118. (In Russ.) https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3226

11. Bogdanova L.R., Zelenikhin P.V., Makarova A.O. Alginate-Based Hydrogel as Delivery System for Therapeutic Bacterial

RNase *Polymers.* 2022; 14: 2461. https://doi.org/10.3390/polym14122461

12. Bogdanova, L.R.; Makarova, A.O.; Zueva, O.S.; Zakharova, L.Y.; Zuev, Y.F. Encapsulation of diagnostic dyes in the polysaccharide matrix modified by carbon nanotubes *Russ. Chem. Bull*. 2020; 69(3): 590-595. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2803-x

13. Makarova A.O., Derkach S.R., Khair T., Kazantseva M.A., Zuev Y.F., Zueva O.S. on-Induced Polysaccharide Gelation: Peculiarities of Alginate Egg-Box Association with Different Divalent Cations. *Polymers.* 2023; 15: 1243. https://doi.org/10.3390/polym15051243

14. Zueva O.S., Khair T., Derkach S.R., Kazantseva M.A., Zuev Y.F. Ions-Induced Alginate Gelation According to Elemental Analysis and a Combinatorial Approach. *J. Compos. Sci.* 2023; 7: 0286. https://doi.org/10.3390/ijms242216201

15. Zueva O.S., Khair T., Kazantseva M.A., Latypova L., Zuev Y.F. Ions-Induced Alginate Gelation According to Elemental Analysis and a Combinatorial Approach. *Int. J. Mol. Sci.* 2023; 24: 16201. https://doi.org/10.3390/ijms242216201

16. Usov A.I. Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterisation of composition and primary structure. *Russ. Chem. Rev.* 1999; 68(11): 957-966. https://doi.org/10.1070/RC1999v068n11ABEH000532

17. Gómez-Ordóñez E., Rupérez P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocoll*. 2011; 25: 1514-1520. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.009

18. Park J., Lee S.J., Lee H., Park S.A., Lee J.Y. Three dimensional cell printing with sulfated alginate for improved bone morphogenetic protein-2 delivery and osteogenesis in bone tissue engineering. *Carbohydr. Polym.* 2018; 196: 217-224. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.048

19. Hecht H., Srebnik S. Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate. *Biomacromolecules.* 2016; 17: 2160-2167. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00378

20. Zueva O.S., Gubaidullin A.T., Makarova A.O., Bogdanova L.R., Zakharova L.Ya., Zuev Yu.F. Structural features of composite protein-polysaccharide hydrogel in the presence of a carbon nanomaterial. *Russ. Chem. Bull.* 2020; 69(3): 581-589. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2802-y

21. Bogdanova L.R., Rogov A.M., Zueva O.S., Zuev Y.F. Lipase enzymatic microreactor in polysaccharide hydrogel: structure and properties. *Russ. Chem. Bull.* 2019; 68(2): 400-404. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2399-1

22. Grant G. T., Morris E. R., Rees D. A., Smith P. J. C., Thom D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Lett.* 1973; 32: 195-198. https://doi.org/10.1016/0014-5793(73)80770-7

23. Sikorski P., Mo F., Skjåk-Bræk G., Stokke B.T. Evidence for Egg-Box-Compatible Interactions in Calcium−Alginate Gels from Fiber X-ray Diffraction. *Biomacromolecules* 2007; 8: 2098-2103. https://doi.org/10.1021/bm0701503

24. Hecht H., Srebnik S. Sequence-dependent association of alginate with sodium and calcium counterions. *Carbohydr. Polym*. 2017; 157: 1144-1152. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.081

25. Cao L., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydr. Polym.* 2020; 242: 116389. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389

26. Hu C., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang, Y. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *Int. J. Biol. Macromol*. 2021; 177: 578–588. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086

27. Agulhon P., Markova V., Robitzer M., Quignard F., Mineva T. Structure of Alginate Gels: Interaction of Diuronate Units

with Divalent Cations from Density Functional Calculations. *Biomacromolecules* 2012; 13:1899-1907. https://doi.org/10.1021/bm300420z.

28. Brus J., Urbanova M., Czernek J., Structure and Dynamics of Alginate Gels Cross-Linked by Polyvalent Ions Probed via Solid State NMR Spectroscopy. *Biomacromolecules.* 2017; 18: 2478-2488. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00627

29. Perry T.D., Cygan R.T., Mitchell R. Molecular models of alginic acid: Interactions with calcium ions and calcite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006; 70: 3508-3532. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.023

30. Hassan R.M. Prospective and comparative Novel technique for evaluation the affinity of alginate for binding the alkaline-earth metal ions during formation the coordination biopolymer hydrogel complexes. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020; 165: 1022-1028. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.155

31. Zhang X., Wang L., Weng L., Deng B. Strontium ion substituted alginate-based hydrogel fibers and its coordination binding model. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020; 137: 48571. https://doi.org/10.1002/app.48571

32. Montanucci P., Terenzi S., Santi C., Pennoni I., Bini V., Pescara T., Basta G., Calafiore R. Insights in Behavior of Variably Formulated Alginate-Based Microcapsules for Cell Transplantation. *Biomed Res. Int.* 2015; 2015: 965804. https://doi.org/10.1155/2015/965804

33. Zueva O.S., Makarova A.O., Zuev Yu.F. *Materials Science Forum*. 2019; 945: 522-527. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.945.522

34. Gubaidullin A.T., Makarova A.O., Derkach S.R. Carbon Nanotubes in Composite Hydrogels Based on Plant Carbohydrates. *Polymers*. 2022; 14: 2346. https://doi.org/10.3390/polym14122346

35. Makarova A.O., Derkach S.R., Kadyirov A.I. Supramolecular Structure and Mechanical Performance of κ-Carrageenan–Gelatin Gel. *Polymers.* 2022; 14: 4347. https://doi.org/10.3390/polym14204347

36. Alshehri R., Ilyas A.M., Hasan A., Arnaout A., Ahmed F., Memic A. Carbon Nanotubes in Biomedical Applications: Factors, Mechanisms, and Remedies of Toxicity. *J. Med. Chem.* 2016; 59: 8149-8167. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01770

37. De la Cruz E.F., Zheng Y., Torres E., Li W., Song W., Burugapalli K. Zeta Potential of Modified Multi-walled Carbon Nanotubes in Presence of poly (vinyl alcohol) Hydrogel. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012; 7: 3577. https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)13979-4

38. Bajpai S.K., Sharma S. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca2+ and Ba2+ ions. *React. Funct. Polym.* 2004; 59: 129-140. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.01.002

Информация об авторах / Information about the authors

Л. Латыпова – д.х.н., Research Associate, Harbin Institute of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin, China

L.Latypova – PhD (chemistry), Research Associate, Harbin Institute of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin, China, E-mail: larisa.latypova@hit.edu.cn, https://orcid.org/0000-0001-9149-8593

М.А. Казанцева – лаборант лаборатории биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики КазНЦ РАН, Казань, Россия; студентка Московского государственного института электроники и математики НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия

M.A. Kazantseva – laboratory assistant of the Laboratory of Biophysical Chemistry of Nanosystems, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia; student of School of Applied Mathematics, HSE University, Moscow, Russia, E-mail: masha353kazan@gmail.com, https://orcid.org/0009-0005-1269-1536

Ю.Ф. Зуев – д.х.н., профессор, зав. лабораторией биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

Yu.F. Zuev – Doctor (chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Biophysical Chemistry of Nanosystems, Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC KazSC of RAS, Kazan, Russia, E-mail: yufzuev@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6715-2530

М.Г. Холявка – д.б.н., профессор кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия, профессор кафедры «Физика» Севастопольского государственного университета, Севастополь, Россия

M.G. Holyavka – Doctor (biology), Professor, Department of biophysics and biotechnology, Voronezh State University, Voronezh, Russia, Professor, Department “Physics”, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, E-mail: holyavka@rambler.com, https://orcid.org/0000-0002-1390-4119

Т. Хаир – аспирант кафедры «Физика» 2 года обучения Казанского государственного энергетического университета, Казань, Россия

T. Khair – postgraduate student, Department “Physics”, Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia, E-mail: taharch937@gmail.com, https://orcid.org/0009-0003-3832-668X

О.С. Зуева – д.х.н., профессор кафедры «Физика» Казанского государственного энергетического университета, Казань, Россия

O.S. Zueva – Doctor (chemistry), Professor, Department “Physics”, Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia, E-mail: ostefzueva@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8733-0595

Статья поступила в редакцию 22.12.2023; после доработки 04.06.2024; одобрена после рецензирования 18.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.
The article was submitted 22.12.2023; after revision 04.06.2024; approved after reviewing 18.06.2024; accepted for publication 03.07.2024.