

Elwira TOMCZAK¹ i Dominika SZCZERKOWSKA¹

SORPCJA Z ROZTWORÓW WIELOSŁADNIKOWYCH NA CHITOZANIE SUSZONYM SUBLIMACYJNIE

SORPTION FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS ON LYOPHILIZED CHITOSAN

Abstrakt: W pracy wzięto pod uwagę proces adsorpcji prowadzony w warunkach zmiennych w czasie na złożu z liofilizowanych kulek chitozanowych modyfikowanych alkoholem poliwinylowym (PVA) z dodatkiem kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) lub kwasu 3-chloropropionowego (3CPA). Badania kinetyki prowadzono w kolumnie wypełnionej kulkami o średnicy ok. $\phi = 2,5$ mm dla różnych stężeń początkowych jonów w roztworach wodnych: miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), niklu(II) ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oraz cynku(II) ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Dodatkowo określano wpływ stężenia początkowego i objętościowego natężenia przepływu. Do opisu kinetyki sorpcji jonów zastosowano równanie pseudo-drugiego rzędu. Określono równowagę sorpcyjną dla liofilizowanego chitozanu z PVA w 25°C w warunkach statycznych. W tym przypadku zastosowano równanie Freundlicha.

Słowa kluczowe: chitozan, suszenie sublimacyjne, kinetyka i równowaga sorpcyjna, jony metali ciężkich

Chitozan ma wiele cennych właściwości [1-3], do których zaliczamy: bioaktywność, biodegradowalność, biozgodność i biomieszalność, unikalne właściwości sorpcyjne i chelatujące względem wielu jonów metali ciężkich [4-6]. Poszukuje się formuły chemicznej związanej z modyfikacją chitozanu przez dodatek do niego innych związków chemicznych, np. alkoholu poliwinylowego (PVA), kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), kwasu 3-chloropropionowego (3CPA), zwiększających jego zdolności sorpcyjne oraz struktury mechanicznej zwiększającej jego trwałość.

W pracy omówiono proces adsorpcji jonów metali ciężkich z roztworu wieloskładnikowego jonów miedzi(II), cynku(II) i niklu(II) prowadzony w warunkach statycznych oraz w kolumnie wypełnionej złożem utworzonym z liofilizowanych kulek chitozanowych.

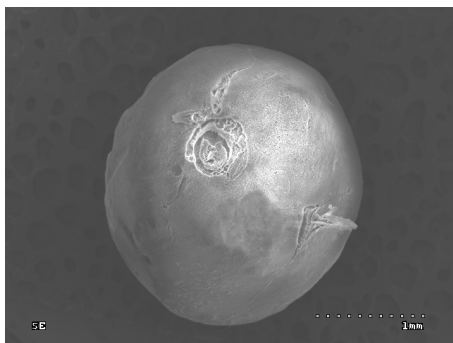
Zakres prowadzonych eksperymentów

Wytwarzanie kulek chitozanowych

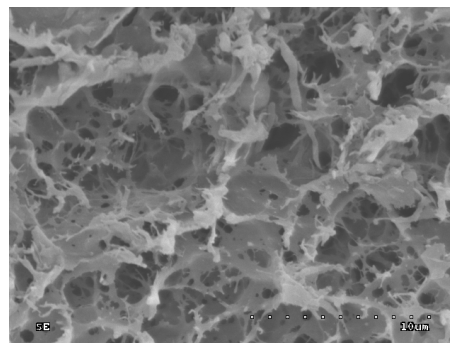
Proces wytwarzania kulek chitozanowych o strukturze żelu opisano w pracach [7, 8]. Nowość preparatyki w omawianym przypadku polegała na dodatku substancji modyfikujących właściwości sorpcyjne chitozanu (5 g EDTA lub kwasu 3-chloropropionowego w 50 cm³ H₂O) oraz poddaniu kulek suszeniu sublimacyjnemu w suszarce liofilizacyjnej ALPHA 2-4, stosując zamrożenie do -25°C i ciśnienie robocze 63,0 Pa. W ten sposób uzyskano kulki o średnicy ok. 2,5 mm, wilgotności 5% oraz gęstości 175 kg/m³, charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Wybrano tę metodę, gdyż liofilizacja jest znana jako sposób konserwowania zachowujący pierwotne właściwości produktu. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono pojedynczą kulkę chitozanu

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź, tel. 042 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

modyfikowaną PVA po liofilizacji i 100-krotne powiększenie jej powierzchni, prezentującą dużą porowatość otrzymanego produktu.



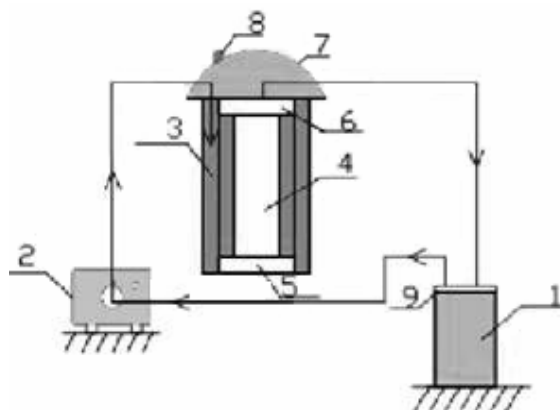
Rys. 1. Wysuszona liofilizacyjnie kulka CH-PVA
Fig. 1. SEM photo of freeze-dried CH-PVA bead



Rys. 2. Powierzchnia kulki CH-PVA
Fig. 2. SEM photo of CH-PVA bead surface

Stanowisko doświadczalne

Badania prowadzono w temperaturze 25°C w dwóch układach: statycznym i dynamicznym w kolumnie. W pierwszym przypadku w kolbach stożkowych umieszczano ok. 4 g liofilizowanych kulek (CH-PVA) i dodawano 200 cm³ mieszaniny roztworów badanych soli w zakresie stężeń 10÷50 mg/dm³. Następnie umieszczano w termostacie i poddawano ciągłemu mieszanii. Źródłem poszczególnych jonów były roztwory wodne: miedzi(II) (CuSO₄×5H₂O), niklu(II) (NiSO₄×6H₂O) oraz cynku(II) (ZnSO₄×7H₂O). Badania prowadzono przy pH = 5÷6. Próbkę do analizy pobierano co 30 min do uzyskania stanu równowagi.



Rys. 3. Schemat stanowiska pomiarowego: 1 - naczynie z roztworem zasilającym, 2 - pompa dozująca, 3 - obudowa kolumny, 4 - kolumna sorpcyjna, 5 - podstawa dolna, 6 - pokrywa górna, 7 - głowica uszczelniająca, 8 - zawór odpowietrzający, 9 - pokrywa naczynia zasilającego

Fig. 3. Schematic diagram of the measuring set-up: 1 - thermostated supply vessel, 2 - metering pump, 3 - column casing, 4 - sorption column, 5 - base, 6 - upper cover, 7 - sealing head, 8 - vent valve, 9 - cover of the supply vessel

W drugim przypadku badania prowadzono w kolumnie o objętości 0,567 dm³ wypełnionej sorbentem chitozanowym z przepływem roztworu zasilającego w kierunku od dołu do góry złoża (rys. 3). Po przejściu przez złożo roztwór wprowadzany był z powrotem do naczynia zasilającego.

Pomiary prowadzono dla wodnych trójskładnikowych roztworów soli zawierających przedstawione wyżej jony metali. Jako wypełnienie kolumny stosowano liofilizowany chitozan z dodatkiem alkoholu poliwinylowego (CH-PVA) i kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) [9]. Przeprowadzono również próby z dodatkiem kwasu 3-chloropropionowego (3CPA), które nie przyniosły oczekiwanych rezultatów pomimo interesujących doniesień literaturowych [10].

Pomiary wykonano dla stężeń początkowych roztworów od 10 do 50 mg/dm³ oraz dla natężenia przepływu od 1,1 do 5,8 dm³/h. Czas trwania każdego pomiaru wynosił ok. 200 min. Oznaczenia w obu przypadkach prowadzono na chromatografie jonowym Dionex ICS-1000.

Matematyczny opis kinetyki sorpcji

Proces adsorpcji w kolumnie jest kontrolowany w rozpatrywanym przypadku przez kinetykę reakcji chemicznej pomiędzy chitozaniem i jonami metali. Dla takiego przypadku w literaturze proponuje się między innymi równania: pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu [11]. W pracy zastosowano równanie pseudo-drugiego rzędu (1), gdyż to równanie polecane jest dla układu metal - biosorbent i daje dobre dopasowanie [8, 12]:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (1)$$

Po scałkowaniu równania (1) i przekształceniach otrzymuje się postać przydatną do obliczeń współczynników k i q_e :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (3)$$

W celu wyznaczenia stałych k i q_e należało sporządzić wykres funkcji w układzie współrzędnych (t/q , t).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że równanie o postaci (1) dobrze opisuje kinetykę sorpcji we wszystkich analizowanych przypadkach. Współczynniki korelacji wynosiły od 0,998 do 1.

Wyniki badań

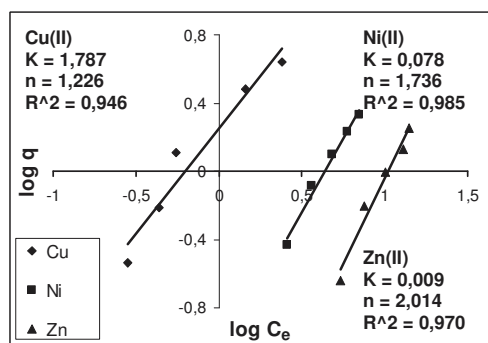
Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono opis równowagi sorpcyjnej w układzie statycznym z wykorzystaniem izotermy Freundlicha - równanie (4). Dla każdego przypadku wyznaczono stałe K i n z równania (5) oraz obliczono współczynnik korelacji R :

$$q = KC_e^n \quad (4)$$

Po logarytmowaniu:

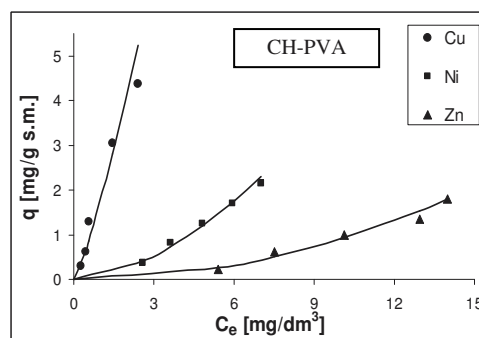
$$\log q = \log K + n \log C_e \quad (5)$$

Stwierdzono, że w przypadku trójskładnikowego roztworu sorpcja najlepiej zachodzi dla jonów Cu(II), osiągając wartość ok. 5 mg/(g suchego chitozanu). Mniejsze wartości uzyskano dla jonów Ni(II) i Zn(II), odpowiednio ok. 2,5 i 2,0 mg/g.



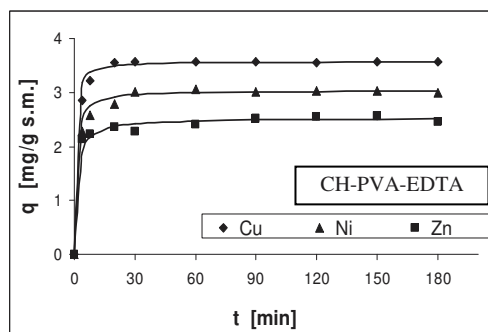
Rys. 4. Przykładowe wyznaczenie stałych K i n z równania Freundlicha

Fig. 4. Examples of constants K and n determined from Freundlich equation



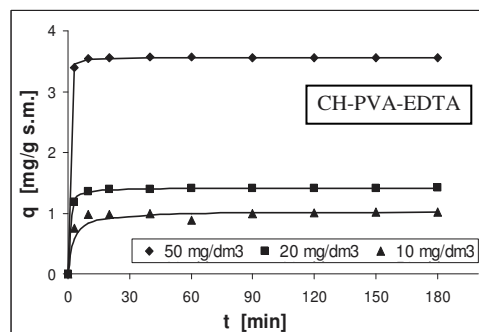
Rys. 5. Opis równowagi sorpcyjnej z roztworu trójskładnikowego równaniem Freundlicha

Fig. 5. Description of sorption equilibrium from ternary solution by Freundlich equation



Rys. 6. Izoterma sorpcji Cu(II), Ni(II) i Zn(II) dla $C_e = 50 \text{ mg/dm}^3$

Fig. 6. Sorption isotherm of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) for $C_e = 50 \text{ mg/dm}^3$



Rys. 7. Kinetyka sorpcji jonów Cu(II) w zależności od stężenia początkowego

Fig. 7. Kinetics of Cu(II) ion sorption vs initial concentration

W dalszym etapie pracy dokonano porównania sorpcji jonów metali w kolumnie dla trzech rodzajów liofilizowanego chitozanu: CH-PVA, CH-PVA-EDTA oraz CH-PVA-3CPA. Dodatek EDTA spowodował wzrost zdolności sorpcyjnych chitozanu, natomiast kwasu 3-chloropropionowego, pomimo doniesień literaturowych, obniżył jego zdolności sorpcyjne. Dlatego dalsze badania prowadzono dla chitozanu z dodatkiem PVA i EDTA. Na rysunku 6 przedstawiono selektywność chitozanu w stosunku do jonów metali wyrażone kolejnością: Cu(II) > Ni(II) > Zn(II). Na rysunku 7 rozpatrzono wpływ stężenia początkowego mieszaniny roztworów metali ciężkich na ilość zaadsorbowanych jonów

jednego rodzaju, w tym przypadku miedzi. Zaobserwowano również dla pozostałych jonów, iż ze wzrostem stężenia rośnie ładunek jonów przejętych przez sorbent.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

1. Liofilizacja chitozanu prowadzi do wytworzenia trwałych struktur o dobrych właściwościach mechanicznych i przedłużonej trwałości, co ma znaczenie dla przechowywania i dystrybucji tak wytworzonego produktu. Duża porowatość sprzyja procesom sorpcyjnym.
2. Liofilizowany chitozan formowany w postaci kulek modyfikowany alkoholem poliwinylowym i EDTA stanowi dobre wypełnienie kolumny do sorpcji jonów Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} z roztworów wodnych. Proces sorpcji kontrolowany reakcją chemiczną osiąga równowagę już po ok. 60 min.
3. Najlepsze efekty sorpcji z mieszaniny trójskładnikowej otrzymano dla jonów miedzi, następnie dla jonów niklu i cynku.
4. Stopień zatrzymania jonów metalu na złożu chitozanowym rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworu.
5. Kinetykę sorpcji w dobry sposób opisuje równanie pseudo-drugiego rzędu, co potwierdza ocena statystyczna, natomiast równowagę sorpcyjną równanie Freundlicha.

Symbole

- C_e - stężenie równowagowe jonów metalu [mg/dm^3],
 C_o - początkowe stężenie roztworu [mg/dm^3],
 C_t - stężenie roztworu na wylocie z kolumny po upływie czasu t [mg/dm^3],
 k - stała równania drugiego rzędu [$\text{g}/(\text{min} \cdot \text{mg})$],
 K, n - stałe Freundlicha opisujące równowagę sorpcji,
 t - czas [min],
 m - sucha masa chitozanu [mg s.m.],
 q - ilość zaadsorbowanych jonów metalu [mg/g s.m. chitozanu],
 q_e - równowagowa ilość zaadsorbowanych jonów [mg/g s.m. chitozanu],
 V - objętość roztworu [dm^3].

Podziękowanie

Praca naukowa Nr N207 031/1436 finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy.

Literatura

- [1] Majeti N.V. i Kumar R.: *A review of chitin and chitosan applications*. React. & Funct. Polymers, 2000, **46**, 1-27.
- [2] Varma A., Deshpande S. i Kennedy J.: *Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review*. Carbohydr. Polymers, 2004, **55**, 77-93.
- [3] Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M., Egawa T., Osawa K. i Ogawa K.: *Structural diversity of chitosan and its complexes*. Carbohydr. Polymers, 2000, **42**, 237-247.
- [4] Wang X., Du Y. i Liu H.: *Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex*. Carbohydr. Polymers, 2004, **56**, 21-26.

- [5] Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P. i Alagui A.: *Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers*. Polymer, 2002, **43**, 1267-1276.
- [6] Benaissa H. i Benguella B.: *Effect of anions and cations on cadmium sorption kinetics from aqueous by chitin: experimental studies and modeling*. Environ. Pollut., 2004, **130**, 157-163.
- [7] Tomczak E.: *Sorption equilibrium of heavy metals ions on modified chitosan beads*. Ecol. Chem. Eng. A, 2008, **15**, 693-702.
- [8] Kamiński W., Tomczak E. i Jaros K.: *Sorption kinetics of heavy metal ions from multicomponent solutions on chitosan sorbent*. Chem. Process Eng., 2007, **28**, 725-734.
- [9] Innoue K., Yoshizuka K. i Ohto K.: *Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan*. Anal. Chim. Acta, 1999, **388**, 209-218.
- [10] Shengling S., Huining Xi., Aiqin W. i Beihai H.: *Adsorption of heavy metal ions in aqueous solution on the novel chitosan derivatives*. J. Hazard. Mater., in printing.
- [11] Ho Y.S. i McKay G.: *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochem., 1999, **34**, 451-465.
- [12] Sag Y. i Aktay Y.: *Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus*. Biochem. Eng. J., 2002, **12**, 143-153.

SORPTION FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS ON LYOPHILIZED CHITOSAN

Abstract: The process of adsorption in time-variable conditions in a column packed with lyophilized chitosan beads modified with polyvinyl alcohol (CH-PVA), ethylenediaminetetraacetic acid (CH-PVA-EDTA) or 3-chloropropionic acid (CH-PVA-3CPA) was analysed in this study. Experiments were carried out in a column filled with freeze-dried chitosan beads of diameter $\phi = 2.5$ mm and fed with water ternary solutions of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) at different initial concentrations. Sorption efficiency of single ions was analysed. Additionally, the influence of initial concentration and flow rate was determined. A pseudo-second order equation was used in the description of ion sorption kinetics. Sorption equilibrium on freeze-dried chitosan beads with PVA in static conditions at 25°C was determined. Freundlich equation was recommended in this case.

Keywords: chitosan, lyophilization, kinetics and sorption equilibrium, heavy metal ions