

Agata SKWARCZYŃSKA, Zofia MODRZEJEWSKA

e-mail: agata.skwarczynska@p.lodz.pl

Katedra Systemów Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Równowaga w procesie sorpcji Ca(II) w termowrażliwym hydrożelu chitozanowym

Wstęp

Żele formujące się w temperaturze ciała ludzkiego są obecnie przedmiotem dużego zainteresowania, zwłaszcza w inżynierii biomedycznej. Preferowane są dwa główne kierunki ich wykorzystania: jako nośniki do kontrolowanego uwalniania bioaktywnych substancji oraz jako matryce (*scaffolds*) do hodowli komórkowej.

Wytwarzane są w oparciu o polimery naturalne i sztuczne wykazujące zdolność przechodzenia zolu w żel [Klouda i Mikos, 2008; Yao i in., 2012]. Jednym z nich są żele chitozanowe, formujące się pod wpływem fizjologicznej temperatury ciała ludzkiego. Żele te wytwarzane są z soli chitozanowych, przy użyciu β -glicerofosforanu sodu jako substancji neutralizującej i umożliwiającej w podwyższonej temperaturze przejście zolu w żel.

Wykorzystanie tych układów jako *scaffoldów* do hodowli osteoblastów jest obecnie jednym z kierunków priorytetowych. W celu podwyższenia biokompatybilności w stosunku do komórek kostnych prowadzi się proces mineralizacji (czyli wprowadzenia do struktury wapnia i fosforu). Układy hybrydowe z wapniem i fosforem otrzymywane są drogą enzymatyczną oraz w procesie sorpcji. Po procesie sorpcji najczęściej układy poddawane są modyfikacji w celu otrzymania struktur zawierających związki wapnia i fosforu w stosunku zbliżonym do naturalnie występującego w hydroksyapatytach.

Z danych literaturowych i prac własnych wynika, że czysty chitozan nie jest dobrym adsorbentem Ca(II) [Zarzycki i in., 2008; 2009]. Dlatego w niniejszej pracy jako sorbent wapnia zaproponowano termowrażliwy żel chitozanowy wytworzony z chlorku chitozanu. W jego strukturze znajduje się fosfor, dzięki któremu możliwe jest wprowadzenie wapnia do struktury i uzyskanie kompozytów zawierających te pierwiastki.

W pracy przedstawiono badania dotyczące równowagi adsorpcyjnej termowrażliwych żeli chitozanowych w procesie sorpcji jonów Ca^{2+} .

Badania doświadczalne

Aparatura i zakres badań

Do badania sorpcji wykorzystano aparat firmy *Erweka*, w warunkach statycznych z mieszaniem, przy obrotach mieszadeł 15 i 100 obr./min.

Sorpcję prowadzono z roztworów CaCl_2 . Bezpośrednio po wytworzeniu hydrożeli, inkubowano je przez 8 h w temperaturze 37°C w roztworze z chlorku wapnia o stężeniu 5, 20, 30, 50, 70, 80 g Ca/dm³

Metodyka

Stężenia Ca(II) w roztworze wyznaczano metodą ICP oraz metodą miareczkową wobec czerni eriochromowej.

Równowagę określono na podstawie zmiany stężenia jonów Ca^{2+} w adsorpcyjnie. Zawartość Ca(II) % wagową i atomową w adsorbencie (ciele stałym) określano wykorzystując możliwość analizy pierwiastkowej mikroskopu skaningowego *FEI QUANTA 200 F*.

W badaniach stwierdzono, że wpływ oporów dyfuzji zewnętrznej na przebieg procesu jest nieistotny.

Opis równowagi

Równowagę adsorpcyjną Ca(II) wyznaczono biorąc pod uwagę zmianę stężenia w fazie ciekłej. Do opisu równowagi wykorzystano równania zakładające zarówno homogeniczny jak i heterogeniczny charakter powierzchni sorpcyjnej:

– równanie *Langmuira* (L)

$$q_K = \frac{KC_K\Gamma}{1 + KC_K} \quad (1)$$

gdzie:

C_K – stężenie równowagowe jonu w fazie ciekłej, [g_{Ca}/dm³],

K – stała równowagi [dm³/g_{Ca}],

q_K – stężenie równowagowe jonu w fazie stałej, [g_{Ca}/g_{chit.}]

Γ – pojemność sorpcyjna [g_{Ca}/g_{chit.}].

– równanie *Langmuira-Freundlicha* (L-F):

$$q_K = \frac{(KC_K)^n \Gamma}{1 + (KC_K)^n} \quad (2)$$

gdzie:

n – stała określająca heterogeniczność powierzchni sorbentu

– równanie *Redlicha – Petersona* (R-P):

$$q_K = \frac{KC_K\Gamma}{1 + (KC_K)^n} \quad (3)$$

– modyfikacja równania *Dubinina-Raduszkiewicza* (D-R m):

$$\log q_K = -n \left[\log^2 \left(\frac{KC_K}{1 + KC_K} \right) \right] + \log \Gamma \quad (4)$$

– równanie *Totha* (T):

$$q_K = \frac{KC_K\Gamma}{[1 + (KC_K)^n]^{1/n}} \quad (5)$$

W celu opisanego równowagi estymowano stałą równowagi K , pojemność sorpcyjną Γ oraz współczynnik określający stopień heterogeniczności powierzchni sorbentu n w równaniach, w których występuje ten parametr. Nieznane wartości stałych równowag wyznaczono przez dopasowanie modelowych równań izoterm do punktów doświadczalnych metodą nieliniowej regresji opartą na algorytmie *Marquardt-Lavenberga*.

Aby wyeliminować błędne rozwiązania obliczenia powtarzano kilkakrotnie dla różnych wartości startowych, stosując następującą funkcję celu:

$$L = \sum_{i=1}^N (q_K - q_{\text{exp}})^2 \quad (6)$$

Jako kryterium oceny przydatności modelu przyjęto stosunek wartość pojemności sorpcyjnej do wartości rzeczywistej Γ/q_{max} oraz analizę przebiegu krzywych i dopasowanie izoterm do punktów eksperymentalnych na podstawie testu *Fishera*

$$F = \frac{(N-l) \sum_{i=1}^N \left(k_{\text{exp}}(i) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N k_{\text{exp}}(i) \right)^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N (k_{\text{exp}}(i) - k_{\text{teor}}(i))^2} \quad (7)$$

i wartości odchylenia standardowego

$$\sigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (k_{\text{exp}} - k_{\text{teor}})^2 \quad (8)$$

gdzie:

$i = 1, \dots, N$,

l – liczba estymowanych parametrów,

k_{exp} – wartości eksperymentalne,

k_{teor} – wartości teoretyczne

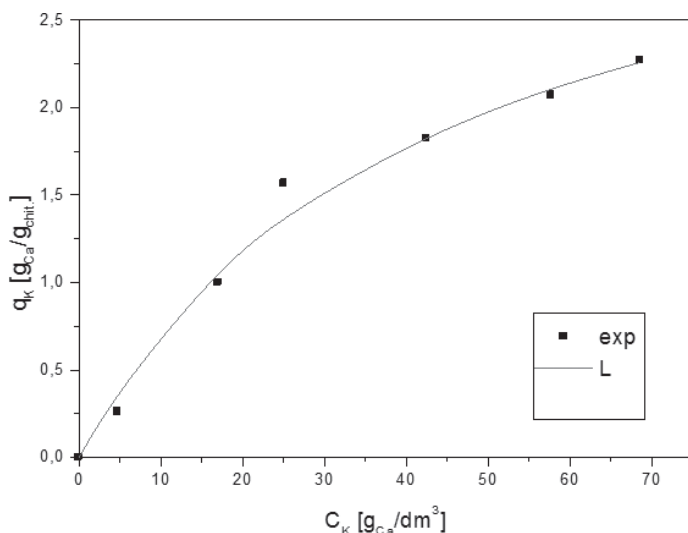
N – liczba punktów doświadczalnych.

Wyniki badań

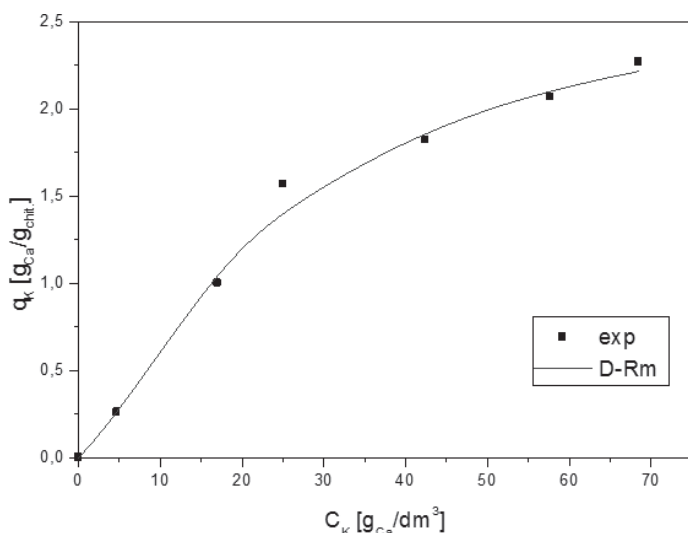
Parametry równań (1)-(5) podano w tab. 1, a ilustracje graficzne modeli dopasowujących z najmniejszym błędem równania do punktów doświadczalnych (L, L-F, D-R m) przedstawiono na rys. 1-3.

Tab. 1. Sorpcja od strony fazy ciekłej – parametry równań opisujących równowagi

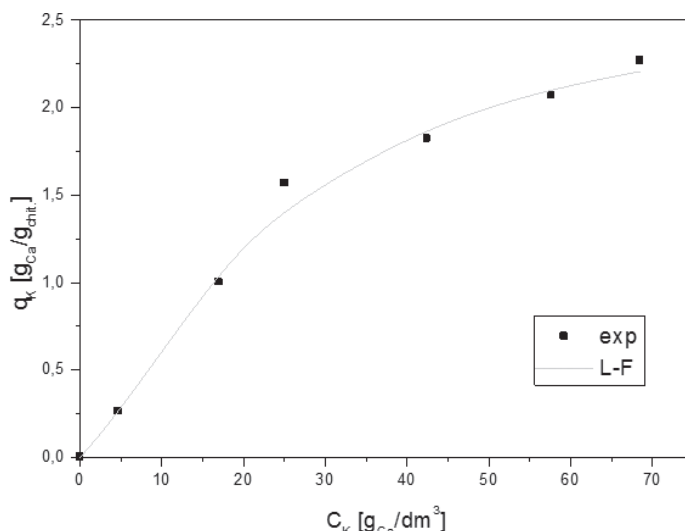
Wielkość	Równanie				
	Langmuira	Langmuira – Freundlicha	Redlicha – Petersona	Dubinina – Raduszkiewicza (mod.)	Totha
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
K	0,0256	0,0454	0,0173	0,0105	0,0277
Γ	3,542	2,63	4,24	0,58	2,45
n	–	1,454	1,419	2,692	2,11
Ocena statystyczna przydatności modelu					
σ	0,1057	0,1051	0,1229	0,1058	0,1164
F	70,57	50,87	37,22	50,21	41,49



Rys. 1. Porównanie danych eksperymentalnych z obliczeniowymi przy zastosowaniu izoterm 2-parametrowych Langmuira



Rys. 2. Porównanie danych eksperymentalnych z obliczeniowymi przy zastosowaniu izoterm 3-parametrowych Dubinina-Raduszkiewicza modyf.



Rys. 3. Porównanie danych eksperymentalnych z obliczeniowymi przy zastosowaniu izoterm 3-parametrowych Langmuira-Freundlicha

Równowaga w procesie adsorpcji jonów Ca^{2+} opisywana równaniem Langmuira daje najlepsze dopasowanie do danych. Pozwala ona na oszacowanie pojemności sorpcyjnej i ocenę wielkości oddziaływania między adsorbentem i adsorbentem. Pojemność sorpcyjna wynosi około $3,5 \text{ g}_{Ca}/\text{g}_{dht.}$, oddziaływanie między adsorbentem a adsorbentem jest niewielkie.

Dobrą zgodność uzyskano opisując równowagę izotermą Langmuira-Freundlicha i Totha. Ten opis równowagi wskazuje, że rozkład energii adsorpcji ma raczej charakter asymetryczny, quasigaussowski, rozciągnięty w kierunku niskich energii bądź symetryczny quasigaussowski.

Na podstawie analizy pierwiastkowej wyznaczonej dla fazy stałej wynika, że przy wysokich stężeniach początkowych adsorbentu rozkład $Ca(II)$ w strukturze żelu jest niejednorodny.

Tab. 2. Zawartość $Ca(II)$ w ciele stałym

Zawartość Ca w ciele stałym	Stężenie początkowe $Ca(II)$ w roztworze [g/dm^3]							
	2,5	5	50	70	80	100	120	
[% mas.]	śr.	6,7	8,53	13,2	14,5	17,4	18,3	18,4
	min	6,1	7,9	10	11	14	12	10
	max	7,3	10	17	19	22	24	24
[% at.]	śr.	3,3	4,7	6,9	6,5	7,4	19	15
	min	2,4	4,2	5,5	5,2	5,8	8	7,5
	max	2,7	5,5	8,6	7,8	10	24	22

Wnioski

Analiza modelowa wskazuje, że najlepsze przybliżenie równowagi procesu sorpcji wapnia uzyskuje się przy zastosowaniu dwuparametrowej izotermi Langmuira.

Rozkład stężenia wapnia w strukturze hydrożelu jest nierównomierny, zwłaszcza po sorpcji w wysokich stężeniach adsorbentu.

LITERATURA

- Klonda L., Mikos A.G., 2008. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **68**, 34-45. DOI: 10.1016/j.ejpb.2007.02.025
- Yao K., Li J., Yao F., Yin Y., 2012. *Chitosan-based hydrogels: functions and application*. CRS Press, Taylor & Francis
- Zarzycki R., Modrzejewska Z., Kierzkowska-Pawlak H., Sujka W., 2009. Mechanizm sorpcji jonów metali w hydrożelu chitozanowym – badania kalorymetryczne. *Proceedings of ECoPole*, **3**, 1, 221-227
- Zarzycki R., Modrzejewska Z., Sujka W., 2008. *Sorpcja jonów metali w hydrożelu chitozanowym*. PAN Łódź, (ISBN: 978-83-86492-55-8)

Praca została wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2011/01/B/ST8/06686.