

Donata KONOPACKA-ŁYSKAWA, Natalia CZAPLIKA

e-mail: donata.konopacka-lyskawa@pg.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

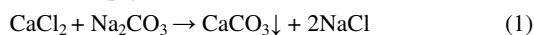
Strącanie cząstek węgla wapnia w układzie gaz-ciecz w obecności wybranych sacharydów

Wstęp

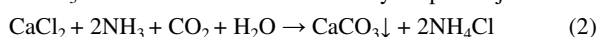
Węglan wapnia jest szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie związkim nieorganicznym stanowiącym główny składnik wielu minerałów i skał. Obecnie prowadzone są intensywne badania nad wytwarzaniem tej substancji, które wynikają przede wszystkim z jej wykorzystania w różnorodnych produktach, jak również dotyczą poznania mechanizmów tworzenia biominerałów zawierających węglan wapnia oraz wyjaśnienia procesów geochemicznych [Cölfen, 2003, Trushina i in., 2014, Bouville i Studart, 2017].

Bezwodny węglan wapnia może tworzyć trzy formy polimorficzne: kalcyt, aragonit i wateryt, z których najbardziej termodynamicznie stabilną formą jest kalcyt, a najmniej wateryt. W ostatnich latach szczególna uwaga badaczy skupiona jest na waterycie, który może tworzyć kuliste lub elipsoidalne cząstki, złożone z nanokryształów mających strukturę heksagonalną. Jednorodne mikro- i nanocząstki waterytu proponowane są jako składniki kosmetyków, nośniki dla substancji czynnych w lekach oraz do różnych zastosowań biomedycznych. Głównymi zaletami cząstek waterytu są nietoksyczność, biokompatybilność, porowata struktura, duża powierzchnia właściwa oraz większa hydrofilowość w porównaniu z bardziej stabilnym kalcytem lub aragonitem [Svenskaya i in., 2018].

Synteza kulistych cząstek waterytu jest prowadzona najczęściej w układzie ciecz-ciecz [Svenskaya i in., 2018], podczas mieszania dwóch roztworów: zawierającego rozpuszczalną sól wapnia (np. CaCl₂) oraz zawierającego rozpuszczalne węglany (np. Na₂CO₃). Przykładową reakcję opisującą strącanie węgla wapnia tą metodą można przedstawić następująco:



Obecnie proponowany jest sposób wytwarzania cząstek węgla wapnia z wykorzystaniem gazowego ditlenku węgla jako reagenta w obecności promotora absorpcji CO₂ [Konopacka-Łyskawa i in., 2017]. Promotorami absorpcji sprzyjającymi powstawaniu waterytu są m.in. amoniak i niektóre aminy. Przykładowa sumaryczna reakcja syntezy CaCO₃ w obecności amoniaku może być zapisana jako:



Charakterystyka strącanego węgla wapnia zależy od takich parametrów jak temperatura, przesylenie, ciśnienie, pH, siła jonowa, obecność dodatków w roztworze czy warunki hydrodynamiczne [Kitamura, 2009]. Wpływ sacharydów na przebieg precypitacji węgla wapnia i charakterystykę otrzymanego produktu był przede wszystkim badany, gdy CaCO₃ otrzymywano w układzie ciecz-ciecz lub metodą dyfuzyjną. Wykazano, że obecność sacharydów w mieszaninie reakcyjnej wpływa na stabilność klastrów powstających w fazie poprzedzającej zarodkowanie, a m. in. sacharoza powoduje zwiększenie potencjału nukleacji oraz promuje powstawanie odmiany polimorficznej o mniejszej rozpuszczalności [Rao i in., 2014]. W innych badaniach energia powierzchniowa wyznaczona dla strącanych cząstek kalcytu i waterytu była niższa w przypadku prowadzenia reakcji w roztworach z dodatkiem sacharydów [Lopez-Berganza i Espinoza-Marzal, 2016]. Natomiast dla procesu prowadzonego w układzie gaz-ciecz w obecności etanoloaminy nie zaobserwowano wpływu fruktozy i sacharozy na charakterystykę cząstek kalcytu [Vučak i in., 1998].

Celem niniejszej pracy jest prezentacja wyników badań dotyczących wpływu glukozy i sacharozy na precypitację węgla wapnia otrzymanego w układzie gaz – ciecz metodą karbonatyzacji roztworu chlorku wapnia z wykorzystaniem amoniaku jako promotora absorpcji CO₂.

Badania doświadczalne

Metodyka. Precypitację węgla wapnia prowadzono w szklanym reaktorze o objętości całkowitej 0,3 dm³ wyposażonym w mieszadło. 0,15 dm³ roztworu zawierającego chlorek wapnia o stężeniu 400 mM, amoniak o stężeniu 600 mM oraz glukozę lub sacharozę umieszczano w reaktorze. Stężenia badanego sacharydu w mieszaninie reakcyjnej wynosiły 0, 15, 30 lub 60 mM. Ditlenek węgla wprowadzono do układu przez spiek szklany o wielkości porów w zakresie 40-100 μm z natężeniem 2,8·10⁻⁶ m³/s. pH mieszaniny reakcyjnej rejestrowano co 1 s. Reakcję prowadzono do uzyskania wartości pH 9. Otrzymane cząstki węgla wapnia przesączano, przemywano wodą, a następnie metanolem i suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny.

Aparatura pomiarowa. Lepkość dynamiczną roztworów chlorku wapnia w obecności badanych stężeń sacharydów wyznaczono wiskozymetrem rotacyjnym Brookfield z użyciem wrzeciona SC4-21. Strukturę krystaliczną cząstek węgla wapnia określono na podstawie widm w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) stosując metodę osłabionego całkowitego odbicia wewnętrznego (ATR). Pomiaru wykonano z rozdzielczością 2 cm⁻¹ w zakresie od 524 do 4500 cm⁻¹. Wielkość i kształt cząstek węgla wapnia obserwowano wykorzystując obrazy zarejestrowane za pomocą mikroskopu Delta Optical z użyciem programu Phenix Micro Analysis Image Software.

Wyniki i dyskusja

Mechanizm karbonatyzacji roztworu amoniaku i chlorku wapnia, opisanej sumarycznym równ. (2), składa się z następujących etapów: (I) absorpcji CO₂, (II) reakcji amoniaku z wodą prowadzącej do powstania jonów wodorotlenowych, (III) reakcji zaabsorbowanego CO₂ z jonami OH⁻, w wyniku której tworzone są jony wodorowęglanowe, a następnie (IV) jony węglanowe oraz (V) reakcji jonów wapniowych z jonami węglanowymi. Najwolniejszym etapem jest absorpcja CO₂ w mieszaninie reakcyjnej.

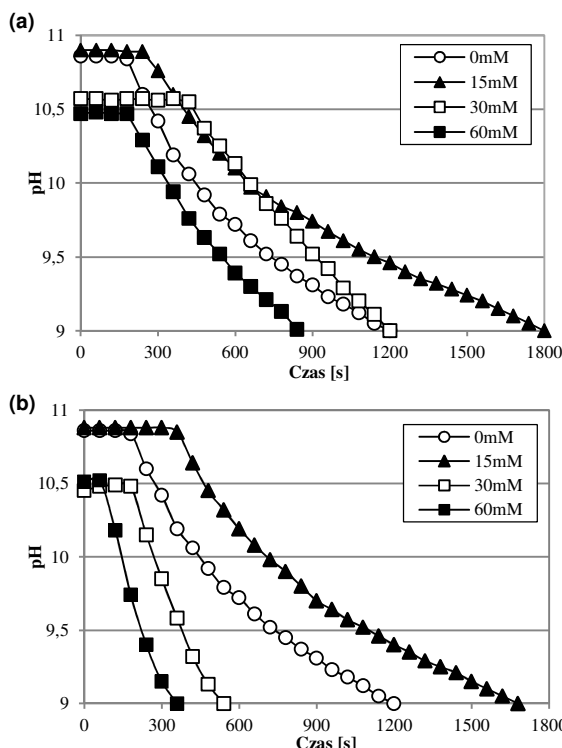
Obecność sacharydów wpływa na szybkość absorpcji. Sacharydy powodują wzrost lepkości dynamicznej fazy ciekłej (wartości współczynników lepkości dynamicznej roztworów chlorku wapnia przedstawiono w tab.1.) skutkującej wolniejszą dyfuzją CO₂ oraz zmniejszeniem jego rozpuszczalności [Vásquez i in., 1997].

Obecność grup hydroksylowych w cząsteczkach sacharydów wpływa jednocześnie na wzrost szybkości absorpcji CO₂, w roztworach o odczynie zasadowym, w wyniku oddziaływań dipol-dipol między absorbowanym CO₂ i cząsteczką sacharydu [Vásquez i in., 1997].

Tab. 1. Współczynniki lepkości dynamicznej η roztworów chlorku wapnia o stężeniu 400 mM z dodatkiem sacharydu oraz czasy indukcji τ_{ind} i czasy precypitacji τ_k dla badanych układów

Sacharyd	Stężenie sacharydu [mol·m ⁻³]	η [mPa·s]	τ _{ind} [s]	τ _k [s]
Próba kontrolna	0	1,11±0,05	189	1200
Glukoza	15	1,16±0,08	283	1730
	30	1,20±0,04	394	1200
	60	1,24±0,08	181	851
Sacharoza	15	1,29±0,05	331	1665
	30	1,33±0,03	189	488
	60	1,42±0,04	75	310

Zmiany wartości pH mieszaniny reakcyjnej w czasie strącania węglanu wapnia dla badanych układów przedstawiono na rys. 1, a czasy indukcji i czasy reakcji do uzyskania pH 9 podano w tab. 1.



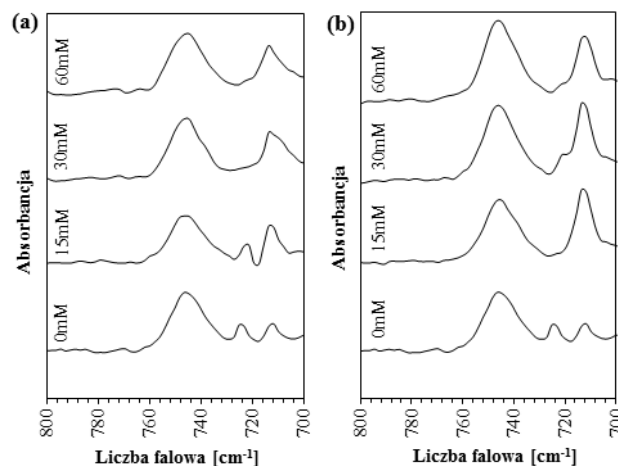
Rys. 1. Zmiany pH mieszaniny reakcyjnej zawierającej 0, 15, 30 i 60 mM (a) glukozy, (b) sacharozy w czasie precipitacji węglanu wapnia

Zmiany czasów indukcji i reakcji. Obserwowano zmianę czasu indukcji i czasu reakcji w roztworach zawierających glukozę lub sacharozę w porównaniu do procesu kontrolnego prowadzonego bez dodatku sacharydów. Najniższe badane stężenie glukozy lub sacharozy w roztworze (0,15 mM) skutkowało wydłużeniem czasu reakcji. Natomiast procesy prowadzone w mieszaninach reakcyjnych zawierających sacharydy o stężeniu 30 i 60 mM przebiegały szybciej, przy czym najkrótszy czas strącania uzyskano dla sacharozy.

Strącanie cząstek węglanu wapnia podczas karbonatyzacji zachodzi w roztworach przesyconych powstających w wyniku wytworzenia odpowiedniego stężenia jonów węglanowych. Następnie w takich roztworach mogą formować się zarodki, które rosną przez wbudowywanie kolejnych cząsteczek w strukturę powstających kryształów. Na tworzenie zarodków i wzrost kryształów wpływają różne, często przeciwstawne czynniki, zwłaszcza w obecności substancji dodatkowych.

Na podstawie otrzymanych wyników można przypuszczać, że dla wyższych badanych stężeń sacharydów szybkość generowania przesylenia dominuje nad innymi czynnikami. Ponadto *Vásquez i in.* [1997] wykazali, że szybkość absorpcji CO₂ w alkalicznych roztworach wodnych zawierających sacharozę (disacharyd) jest wyższa w porównaniu do roztworów glukozy (monosacharydu), posiadającej mniejszą liczbę grup OH w cząsteczce, co może tłumaczyć większą szybkość precipitacji w roztworach sacharozy.

Widma FTIR-ATR dla otrzymanych cząstek CaCO₃ przedstawiono na rys. 2. W zakresie daktyloskopowym widm widoczne są pasma charakterystyczne dla odmian polimorficznych węglanu wapnia: maksimum przy 713 cm⁻¹ dla kalcytu i 745 cm⁻¹ dla waterytu. Na tej podstawie można stwierdzić, że obecność zarówno glukozy jak i sacharozy z roztworze skutkuje zwiększeniem zawartości kalcytu w otrzymanych próbkach. Świadczy to może o promowaniu powstawania bardziej stabilnej formy krystalicznej, co jest zgodne z wynikami badań stabilności klastrow powstających przed etapem poprzedzającym nukleację w układzie ciecz-ciecz przedstawionymi przez *Rao i in.* [2014].



Rys. 2. Widma FTIR-ATR węglanu wapnia otrzymanego w obecności 0, 15, 30 i 60 mM (a) glukozy, (b) sacharozy

Wnioski

Strącanie węglanu wapnia podczas karbonatyzacji w obecności amoniaku przebiegało wolniej dla najniższych badanych stężeń glukozy i sacharozy, t.j. 15 mM, w porównaniu do procesu kontrolnego.

Większa zawartość badanego sacharydu w roztworach (30 i 60 mM) skutkowało skróceniem czasu reakcji, przy czym najkrótszy czas procesu był dla procesów, w których stężenie sacharozy wynosiło 60 mM.

Otrzymane cząstki węglanu wapnia były mieszaniną waterytu i kalcytu, a dodatek sacharydów powodował zwiększenie zawartości kalcytu w otrzymanych produktach.

LITERATURA

- Bouville F., Studart A., (2017). Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature. *Nat. Commun.*, 8, 14655. DOI: 10.1038/ncomms14655
- Cölfen H., (2003). Precipitation of carbonates: Recent progress in controlled production of complex shapes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8, 23-31. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00012-8
- Kitamura M., (2009). Strategy for control of crystallization of polymorphs. *Cryst. Eng. Comm.* 11, 949-964. DOI: 10.1039/b809332f
- Konopacka-Łyskawa D., Kościelska B., Karczewski J., Gołąbiewska A., (2017). Influence of ammonia and selected amines on the characteristics of calcium carbonate precipitated from calcium chloride solutions via carbonation. *Mater. Chem. Phys.*, 193, 13-18. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.060
- Lopez-Berganza J. A., Espinosa-Marzal R. M., (2016). Mechanistic approach to predict the combined effects of additives and surface templates on calcium carbonate mineralization. *Cryst. Growth Des.*, 16, 6186-6198. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00514.
- Rao A., Berg J.K., Kellermeier M., Gebauer D., (2014). Sweet on biomineralization: effects of carbohydrates on the early stages of calcium carbonate crystallization. *Eur. J. Mineral.*, 26, 537-552. doi:10.1127/0935-1221/2014/0026-2379
- Svenskaya Y. I., Fattah H., Inozemtseva O. A., Ivanov A. G., Shtykov S. N., Gorin D. A., Parakhonskiy B. V., (2018). Key Parameters for Size- and Shape-Controlled Synthesis of Vaterite Particles. *Cryst. Growth Des.*, 18, 331-337. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01328
- Trushina D. B., Bukreeva T. V., Kovalchuk M. V., Antipina M.N., (2014). CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Mater. Sci. Eng. C.*, 45, 644-658. DOI:10.1016/j.msec.2014.04.050
- Vásquez G., Chenlo F., Pereira G., (1997). Enhancement of the absorption of CO₂ in alkaline buffers by organic solutes: Relation with degree of dissociation and molecular OH density. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 2353-2358. DOI: 10.1021/ie9606350
- Vučak M., Peric J., Pons M.-N., (1998). The influence of various admixtures on the calcium carbonate precipitation from a calcium nitrate and monoethanolamine solution. *Chem. Eng. Technol.*, 21, 71-75. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4125(199801)21:1<71::AID-CEAT71>3.0.CO;2-Z