



Dorota KOŁODYŃSKA*, Wojciech FRANUS**

Kompozyty chitozanolowo-zeolitowe otrzymywane na bazie popiołów lotnych do usuwania metali ciężkich

Streszczenie: Adsorpcja to jedna z najskuteczniejszych metod stosowanych do usuwania substancji toksycznych z roztworów wodnych. Skuteczność tej metody uzależniona jest od doboru i ilości odpowiedniego sorbentu. W ostatnim czasie obserwuje się wzrost zainteresowania usuwaniem szkodliwych i toksycznych związków od wód powierzchniowych i ścieków za pomocą tak zwanych sorbentów naturalnych. Wykazano m.in. dużą skuteczność usuwania fosforanów, jonów metali ciężkich, fluorków, boru ze ścieków za pomocą popiołów lotnych. Ponadto, w wielu pracach opisano wykorzystanie tego typu materiałów w usuwaniu barwników, fenoli, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i innych związków organicznych. Popioły lotne powstają w procesie spalania węgla. Roczna produkcja popiołów lotnych utrzymuje się na poziomie $5,5 \cdot 10^8$ Mg, przy czym największymi producentami popiołów lotnych są Chiny, USA i Indie. W Polsce w 2013 roku wytworzono $4,5 \cdot 10^6$ Mg popiołów lotnych z czego 87% zostało wykorzystane. Stwarza to ogromne problemy środowiskowe. Skład chemiczny i mineralogiczny jak również właściwości popiołów lotnych uzależnione są od pochodzenia, wartości kalorycznej węgla, a także innych parametrów, takich jak zawartość wody, rozmiar ziaren, stopień amorficzności itp. Popioły lotne mogą być stosowane w wielu dziedzinach, między innymi dodawane są do cementu i betonu. Ze względu na obecność mikro- i makroelementów stosuje się je w rolnictwie. Po procesie modyfikacji, m.in. za pomocą wysokiej temperatury, mielenia, działania kwasów czy dodatku chitozanolu mogą być stosowane jako efektywne sorbenty substancji szkodliwych i toksycznych z wód i ścieków.

Słowa kluczowe: jony metali ciężkich, zeolity, chitozan

Chitosan-zeolite composites obtained from fly ashes for heavy metal ions removal

Abstract: Adsorption is one of the most effective methods used to removal of toxic substances from aqueous solutions. The effectiveness of this method depends on the selection and amounts of the corresponding sorbent. Recently

* Dr hab. prof. UMCS, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin;
e-mail: d.kolodynska@poczta.umcs.lublin.pl

** Dr hab. inż. prof. PL, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, Lublin;
e-mail: w.franus@pollub.pl

there has been observed growth of interest in removal of harmful and toxic compounds from surface waters and wastewaters by means of so called natural sorbents. Among others good efficiency of removal of phosphates, heavy metal ions fluorides, boron from wastewaters was proved by means of fly ash. Moreover, it is useful in removal of dyes, phenols, polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds as discussed in numerous papers. Fly ash is formed as a by-product in coal combustion. The yearly fly ash production is estimated to be $5.5 \cdot 10^8$ Mg, however, the largest amounts are produced in China, the USA and India. In Poland in 2013 there was created $4.5 \cdot 10^6$ Mg of fly ash, of which 87% was subjected to recovery. This enormous amount of industrial wastes can be a serious environmental problem. Chemical and mineralogical compositions as well as physicochemical properties of fly ash depend on geochemical origin and calorific capacity as well as water content, particle size, degree of amorphicity etc. Fly ashes can be used in many fields, among others, they are added to cement and concrete. Due to the presence of micro- and macroelements they are applied in agriculture. After modification using high temperature, grinding, acid activation or chitosan they can be applied as an effective sorbents of different pollutants from waters and wastewaters.

Keywords: heavy metal ions, zeolites, chitosan

Wprowadzenie

Adsorpcja to jedna z najskuteczniejszych metod stosowanych do usuwania substancji toksycznych z roztworów wodnych. Skuteczność metody uzależniona jest od doboru i ilości odpowiedniego sorbentu. W tym celu poszukuje się niskokosztownych i efektywnych sorbentów pochodzenia naturalnego. W grupie tej wymienić należy przemysłowe odpady nieorganiczne, np. popioły lotne, naturalne materiały nieorganiczne, takie jak gliny, zeolity, materiały syntetyczne, np. tlenki i wodorotlenki metali, a także żywą lub martwą biomasę i biomateriały oraz osady ściekowe (Kratochvil i Volesky 1998). Biorąc pod uwagę ich koszt oraz efektywności, adsorbenty na bazie biomasy lub biosorbenty stanowią poważną alternatywę dla żywic jonowymiennych i węgla aktywnych (Guo i in. 2002). Zastosowanie wymienionych sorbentów w procesie usuwania toksycznych zanieczyszczeń lub odzyskiwanie cennych jonów metali z wód i ścieków jest jednym z najnowszych osiągnięć w ochronie środowiska i biotechnologii. Wśród niewątpliwych zalet tego typu materiałów wymienić należy wysoką wydajność, minimalną ilość powstających osadów chemicznych lub biologicznych, zdolność do regeneracji oraz możliwość odzysku metali po procesie adsorpcji. W perspektywie długoterminowej preferowane będą te materiały, które cechuje duży potencjał ich praktycznego wykorzystania, a więc te technologie, które pozwolą w przyszłości na odzysk cennych surowców ze strumieni odpadów komunalnych i przemysłowych.

1. Sorbenty mineralne

Do naturalnych sorbentów pochodzenia mineralnego należą m.in. glinokrzemiany, w tym iły, bentonity i zeolity. Składnikiem glin, iłów oraz produktów wietrzenia skał są zwykle drobnoziarniste uwodnione glinokrzemiany. Do najważniejszych można zaliczyć kaolinit, illit oraz montmorillonit (Pagacz i Pielichowski 2007). Duże pokłady tego typu materiałów znajdują się na Litwie, w Kazachstanie i USA.

Bentonity są skałami ilastymi, powstałymi w wyniku montmorillonityzacji szkliwa wulkanicznego. Zbudowane są przede wszystkim z minerałów grupy smektytu, któremu towarzyszą: sanidyn, biotyt, kwarc, szkliwo wulkaniczne i opal cristobalitowy (Wyszomirski

i Lewicka 2005). Bentonity charakteryzują się znacznymi powierzchniami właściwymi oraz tendencją do adsorpcji wody w przestrzeniach międzywarstwowych. Aktywacja kwasowa pozwala na zwiększenie powierzchni właściwej, dzięki temu bentonity stosowane są m.in. w przemyśle spożywczym, chemicznym, papierniczym, ochronie środowiska. Przykładowo, modyfikowany bentonit może być wykorzystywany do usuwania toksycznych jonów metali z wód i ścieków. Dostawy bentonitów do Polski są od wielu lat zdominowane przez Słowację (45–77%) (Wyszomirski i Lewicka 2005; Kyzioł-Komosińska i in. 2008). Pochodzą one przede wszystkim z jednego z największych złóż bentonitów w Europie, z Jelšovego Potoku.

Zeolity są krystalicznymi, uwodnionymi glinokrzemianami, zawierającymi kationy pierwiastków 1 i 2 grupy układu okresowego, a w szczególności Na, K, Ca, Sr i Ba. Minerale te zawierają w swojej strukturze wolne przestrzenie wypełnione jonami i cząsteczkami wody zwanej „wodą zeolitową”, mającymi dużą swobodę ruchu, co umożliwia wymianę jonową i odwracalną dehydratację (Hubicki i in. 1999; Dąbrowski i in. 2006). Duże pokłady zeolitów występują m.in. w Grecji, Wielkiej Brytanii, Włoszech, Meksyku, czy Iranie. Skład chemiczny zeolitów determinuje ich zachowanie w określonych warunkach. W środowisku alkalicznym minerały te ulegają rozkładowi. W środowisku kwaśnym można je natomiast całkowicie zdekationować, a następnie zdealuminiować, w konsekwencji otrzymując tylko uwodniony amorficzny szkielet, zachowujący jednak wyjściową strukturę (Piaskowski i Anielak 2000; Anielak 2006). Z uwagi na korzystne właściwości zeolitów, takie jak: selektywność adsorpcji w stosunku do określonych związków chemicznych, wysokie właściwości molekularno-sitowe (zdolność do pochłaniania cząsteczek substancji, których średnice są mniejsze od rozmiaru okien wejściowych zeolitów), możliwość regeneracji i możliwość modyfikacji zdolności sorpcyjnych, zeolity znajdują szerokie zastosowanie w ochronie i inżynierii środowiska. Spośród zeolitów najpospolitszym i najlepiej przebadanym jest klinoptylolit, nie tylko ze względu na rozprzestrzenienie w przyrodzie i najniższą cenę, ale i specyficzne właściwości fizykochemiczne (Pitcher i in. 2004). Do właściwości tych należą duża pojemność sorpcyjna i jonowymienna, selektywność jonowymienna, właściwości sita molekularnego, aktywność katalityczna oraz termostabilność strukturalna (Kaleta i in. 2007). Klinoptylolit jest krystalicznym glinokrzemianem, składającym się z przestrzennie ułożonych tetraedrów SiO_4 i AlO_4 . Stosunek Al/Si zawiera się w granicach 2,7–5,4. Swoje zdolności sorpcyjne zawdzięcza specyficznej budowie szkieletowej, w której wyróżnia się różnorodne kanały i komory (Sprynskyy i in. 2007) Dzięki temu klinoptylolit wykazuje wysoką zdolność pochłaniania ditlenku węgla, co znajduje zastosowanie w procesach osuszania gazów w celu pozbawienia ich wilgoci oraz w oczyszczaniu biogazu. Podobnie, ze względu na znaczną pojemność sorpcyjną względem siarkowodoru, stosowany jest do jego usuwania i neutralizacji. Właściwości jonowymiennie i sorpcyjne klinoptylolitu wykorzystywane są także do usuwania jonów metali ciężkich z wód i ścieków. Duży obszar zastosowania klinoptylolitów to usuwanie jonu amonowego z roztworów wodnych. Kolejną grupą zanieczyszczeń są barwniki różnego typu. Wysokie powinowactwo sorbentów zeolitytowych w stosunku do barwników kationowych wynika z ich struktury. Każdy kation glinu generuje ładunek ujemny, dzięki czemu powierzchnia zeolitu przyciąga elektrostatycznie substancje posiadające ładunek dodatni. Naturalne zeolity poddane działaniu surfaktantów, np. HDTMA (kation heksadecylotrimetyloamoniowy), są także efektywnymi sorbentami dla niepolarnych związków organicznych oraz nieorganicznych kationów i anionów. Modyfikowany klinoptylolit adsorbuje selektywnie m.in. jony CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} (Bajda i Kłapy-

ta 2013). Selektowność klinoptylolitu względem jonów Cr(VI) zawiera się w zakresie pH od 3 do 13. Zeolity modyfikowane za pomocą surfaktantów sorbują także niepolarne substancje organiczne, takie jak benzen, toluen, ksylen, czy chlorowane związki alifatyczne.

2. Nanokompozyty na bazie materiałów ilastych

Bentonit jest powszechnie stosowanym adsorbentem w procesie usuwania jonów metali ciężkich z gleby i wody, ze względu na jego wysoką zdolność wymiany kationów, dużą powierzchnię właściwą związaną z małą wielkością cząstek, niskim kosztem pozyskiwania oraz występowaniem w większości gleb. W pracy de Mello Ferreira Guimarães i in. (2009) przedstawiono możliwość wykorzystania bentonitu w procesie otrzymywania organiczno-nieorganicznego materiału hybrydowego o tiolowych grupach funkcyjnych. Grupę tiolową wybrano ze względu na jej duże powinowactwo w stosunku do niektórych jonów metali ciężkich, takich jak Cd(II), Hg(II), Zn(II), Cu(II), Ag(I) i As(III). Proces modyfikacji polegał na bezpośredniej kondensacji grup (3-merkaptopropyl)silanolowych i grup hydroksylowych. Otrzymane sorbenty poddawano procesowi aktywacji kwasem chlorowodorowym o stężeniu 0,15 M w celu zwiększenia liczby centrów aktywnych na powierzchni mineralnego bentonitu (przez tworzenie defektów strukturalnych w tetraedrycznych grupach SiO₄, a także zastąpienie kationów przez protony). Sililowanie krzemianu sprzyja tworzeniu się polisiloksanów, jeśli reakcja prowadzona jest w środowisku bezwodnym. Po procesie aktywacji zanotowano wzrost powierzchni właściwej oraz objętości porów. Wzrost średniej średnicy porów spowodowany był zmniejszeniem udziału mikroporów. Funkcjonalizowany bentonit wykazywał dobrą zdolność wiązania jonów Ag(I). Dostępność reaktywnych centrów wzrasta z 60 do 75% w zależności od zawartości organicznych grup funkcyjnych.

W pracy Merciera i Detelliera (1996) badano tiomont otrzymany przez wprowadzenie do struktury chelatujących tiolowych grup funkcyjnych (3-merkaptopropyl)trimetylosilanu w przestrzeniach międzypakietowych montmorillonitu. Badania prowadzono pod kątem określenia efektywności usuwania jonów Hg(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II). Wykazano, że dla roztworów o niskim stężeniu jonów Pb(II) po osiągnięciu stanu równowagi, ich stężenie zostało zmniejszone do wartości poniżej 5 mg/dm³. Pojemność sorpcyjna tiomontu wynosiła 70 mg Pb(II)/g. Wykazano, że niskie wartości pH roztworu hamują adsorpcję jonów Pb(II). Może być to spowodowane konkurencyjnym wpływem jonów H⁺ zakłócających tworzenie wiązań Pb-S. W przypadku jonów Hg(II) średnie nasycenie adsorbentu wynosiło 65 mg/g. Natomiast jony Cd(II) nie były usuwane tak skutecznie, jak jony Pb(II) lub Hg(II), co wskazuje na słabszą siłę wiązania ich z tiomontem. Stwierdzono, że konkurencja między jonami Zn(II) i Cd(II) zachodzi bez widocznej selektywności. Podobnie jak w przypadku samych jonów Cd(II) adsorpcja była niższa niż w przypadku jonów Pb(II) i Hg(II).

3. Popioły lotne i ich modyfikacje

Z chemicznego punktu widzenia popioły lotne są materiałami tlenkowymi, glinokrzemianami o różnym składzie zależnym od rodzaju węgla poddanych procesowi spalania. Pomimo znaczącego udziału odzysku w zagospodarowaniu tych odpadów, ciągłym problemem

pozostają odpady zdeponowane na składowiskach w poprzednich latach. Łącznie do roku 2009 w Polsce składowano aż 240 mln ton tych odpadów. Dlatego też wykorzystanie ich właściwości sorpcyjnych jest ważnym kierunkiem jeśli chodzi o ich utylizację. Odpowiednio modyfikowane popioły lotne mogą być tanimi i efektywnymi sorbentami m.in. jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) i Cr(VI) (Ahmaruzzaman 2010). Do tego celu stosowano też kompozyty popiołu lotnego z chitozanem, krzemionką, czy tlenkami glinu (Copello i in. 2008; Gandhi i in. 2010). Efektywna sorpcja Cr(VI) na popiołach lotnych modyfikowanych chitozanem jest możliwa dzięki mieszanemu mechanizmowi sorpcji opartemu na oddziaływaniu z grupami silanolowymi Si-OH, kationami glinu i protonowanymi grupami NH₃⁺. Na podstawie badań XPS wykazano, że przy pH 5,0 zachodzi nie tylko elektrostatyczne oddziaływanie z grupami funkcyjnymi sorbentu, ale także redukcja Cr(VI) do mniej toksycznego Cr(III). Jako eluent w procesie desorpcji wykorzystano NaOH. W pracy Sarbaka i Kramera-Wachowiaka (2012) wykazano, że popioły lotne mogą być wykorzystywane w procesie usuwania jonów Cr(III). Podobnie, popioły lotne efektywnie sorbują zarówno jony Ni(II), jak i Cd(II).

Popularną metodą modyfikacji popiołów lotnych jest zmiana ich właściwości, np. ładunku powierzchniowego, za pomocą np. polichlorku diallilodimetyloamoniowego (PDMDAAC), laurylosiarczanu(VI) sodu (SLS) itp. Jednym z rozwiązań umożliwiającym zwiększenie właściwości sorpcyjnych i zdolności do selektywnego sorbowania popiołów lotnych jest ich konwersja w zeolity czy to na drodze syntezy hydrotermalnej pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod zwiększonym ciśnieniem, czy też metodą fuzji lub stapiania soli. Na właściwości otrzymanych zeolitów wpływ mają właściwości fizykochemiczne stosowanego popiołu lotnego, rodzaj metody syntezy oraz warunki przeprowadzania procesu syntezy. Istnieje także możliwość modyfikacji popiołów lotnych lub zeolitów chitozanem. Otrzymane w wyniku tego procesu popioły lotne charakteryzują się zwiększoną pojemnością sorpcyjną w porównaniu do materiałów wyjściowych, co jest niezwykle istotne, biorąc pod uwagę możliwość ich dalszego wykorzystania jako efektywnych sorbentów.

4. Chityna i chitosan

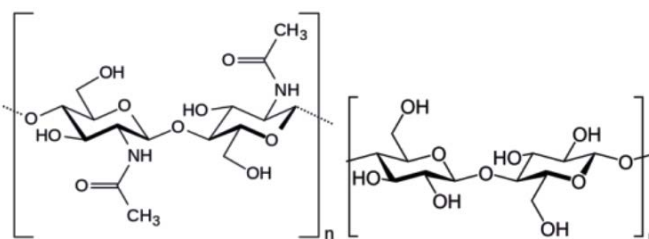
Wśród naturalnych polimerów – obok celulozy, ligniny i białek – chityna jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych glukoaminoglikanów. Chemicznie chityna ma strukturę zbliżoną do struktury celulozy.

Zamiast reszt glikozydowych zawiera ona reszty N-acetylo-D-glukozaminowe, które tworzą długie łańcuchy polimerowe poprzez wiązania β-1,4-glikozydowe. Wymiana części atomów tlenu na atomy azotu w strukturze chityny w stosunku do struktury celulozy powoduje, że w chitynie występują dużo silniejsze międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, co skutkuje jej większą wytrzymałością mechaniczną. Chityna występuje w trzech odmianach polimorficznych α, β oraz γ. Poszczególne formy chityny różnią się między sobą sposobem upakowania łańcuchów, stopniem uwodnienia, rozmiarami komórek elementarnych oraz ilością i stopniem polaryzacji łańcuchów polimerowych. Odmiana α chityny cechuje się antyrównoległym ułożeniem cząsteczek w łańcuchu chitynowym. W ten sposób między łańcuchami powstają silne wiązania wodorowe stabilizujące strukturę polimorficzną. Forma β chityny charakteryzuje się równoległym upakowaniem cząsteczek i obecnością słabszych

wiązań wodorowych, natomiast w γ chitynie na przemian z jedną cząsteczką antyrównoległą występują dwie cząsteczki równoległe (Mucha i in. 2003). Chityna jest składnikiem budulcowym pancerzy skorupiaków morskich (krewetek, krabów, kryła antarktycznego) i stanowi odpad przemysłu spożywczego. Odznacza się wyższą zawartością azotu w stosunku do celulozy, co wpływa na jej lepsze właściwości kompleksujące.

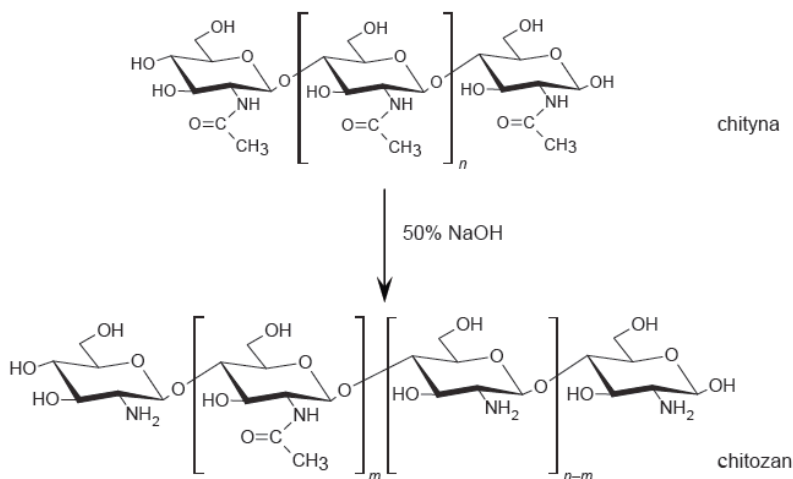
W grupie pochodnych chityny, chitozan (CS) – będący produktem deacetylacji chityny – jest jednym z najbardziej obiecujących naturalnych polimerów. Chitozan – kopolimer D-glukozaminy (GlcN) i N-acetylglukozaminy (GlcNAc) – otrzymywany jest w reakcji chityny z stężonym roztworem NaOH (40–50%) w podwyższonej temperaturze (rys. 2), przy czym szacuje się, że można wytwarzać chitozan z ryb i skorupiaków po cenie rynkowej około 15,43 dolarów/kg (Babel i Kurniawan 2003).

Otrzymany produkt charakteryzuje się stopniem acetylacji na poziomie od 35 do 45%. Chitozan o niższym stopniu acetylacji otrzymuje się w wyniku wielokrotnej deacetylacji lub zaostrożenia warunków przeprowadzania tego procesu. Alternatywnymi metodami produkcji chitozanu są: bezpośrednia separacja ze ścian grzybów strzępkowych (Struszczyk i Allan



Rys. 1. Struktura chityny i celulozy (Struszczyk 2002)

Fig. 1. Structure of chitin and cellulose (Struszczyk 2002)

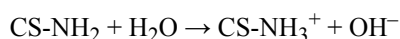


Rys. 2. Otrzymywanie chitozanu z chityny – N-deacetylacja (Struszczyk 2002a)

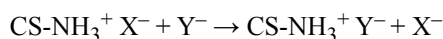
Fig. 2. Chitosan preparation from chitin – N-deacetylation (Struszczyk 2002a)

1986). Mikrokryształiczny chitozan charakteryzuje się szeregiem właściwości użytkowych, wśród których wymienić należy przede wszystkim: wysoką adhezyjność, kontrolowaną bioaktywność, biogodność i nietoksyczność, a także wysoką stabilność, dużą reaktywność chemiczną, dużą pojemność sorpcyjną oraz bardzo silne właściwości kompleksujące. Jest on często wykorzystywanym nośnikiem do immobilizacji enzymów stosowanych w przemyśle spożywczym. Dodatek chitozanu wywiera korzystny wpływ na parametry zdrowotne i jakość sensoryczną żywności, zwłaszcza tzw. żywności funkcjonalnej. Chitozan jest także substancją pomocniczą stosowaną przy produkcji leków. Skutecznie zmniejsza obrzęki limfatyczne, reguluje pH tkanek, a po chemioterapii i radioterapii, efektywnie oczyszcza organizm z toksyn, ma silne właściwości przeciwzapalne, przeciwbólowe oraz stymulujące system odpornościowy (Guibal 2004). Chitozan znajduje także zastosowanie w biomedycynie do produkcji komponentów sztucznej skóry, implantów stomatologicznych oraz soczewek kontaktowych, a w kosmetyce jako środek zagęszczający, zmiękczejący, regulator lepkości, stabilizator oraz jako środek kontrolujący uwalnianie substancji aktywnych (Jędrzejczyk i Nowicki 2008; Gandhi i Laidler 2002). W rolnictwie chitozan dodawany do ziaren i nasion działa grzybobójczo, wpływa także korzystnie na zmiany flory bakteryjnej gleby. Wysoka zdolność do wiązania jonów metali ciężkich i toksycznych czynią go również użytecznym materiałem sorpcyjnym w procesie oczyszczania wód. Wśród tego typu zanieczyszczeń szczególne miejsce zajmują chrom i arsen.

Jak wynika z danych literaturowych u podstaw zastosowania chitozanu jako sorbentu stosowanego w usuwaniu jonów Cr(III,VI) i As(III,V), jak również Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), czy Hg(II), odzyskiwaniu metali szlachetnych Pt(II), Pd(II), Ag(I) i Au(I) oraz usuwaniu związków organicznych (fenole, barwniki) leży korzystne usytuowanie grup -OH i -NH₂ w jego cząsteczce (Struszczyk 2002b; Sicupira i in. 2009; Crini i Badot 2008; Saitoh i in. 2009). Ponadto, chitozan charakteryzuje się wysoką hydrofilowością, co wynika z dużej liczby grup hydroksylowych, zaś obecność pierwszorzędowych grup aminowych zapewnia efektywne wykorzystanie wszystkich centrów sorpcyjnych. Wolna para elektronowa atomu azotu grupy aminowej jest odpowiedzialna za sorpcję kationów metali przy czym w procesie tym pewną rolę mogą odgrywać także grupy hydroksylowe chitozanu z pozycji C-3. Nie bez znaczenia jest także duża giętkość łańcucha tego polimeru. Obecne w środowisku kwaśnym protonowane grupy aminowe biorą natomiast udział w elektrostatycznym przyciąganiu anionów (pK_a CS wynosi od 6,3 do 7,3). W procesie sorpcji duże znaczenie odgrywają również warunki reakcji, takie jak: temperatura, wartość pH roztworu, rodzaj jonów metalu czy stopień acetylacji chitozanu. Podstawowym mechanizmem wiązania anionów na protonowanych grupach aminowych jest wymiana jonowa. Natomiast w środowisku wodnym chitozan reaguje z cząsteczką wody (Li i in. 2008; Kołodyńska 2011):



i po połączeniu z obecnymi w roztworze anionami staje się anionitem:



Mechanizm ten potwierdzają badania nad wykorzystaniem chityny i chitozanu do usuwania As(III,V) z roztworów wodnych. Wykazano, że przy pH 5 chitozan charakteryzuje

się niewielką pojemnością sorpcyjną względem jonów As(III,V), podczas gdy przy pH 3 pojemność sorpcyjna chitozanu jest porównywalna z pojemnością sorpcyjną dostępnych w handlu anionitów polistyrenowych. W środowisku zasadowym ze względu na fakt, że grupy aminowe nie są protonowane sorpcja jest niewielka. W celu poprawy parametrów sorpcyjnych chitozanu często stosuje się chemiczną modyfikację jego struktury. Jedną z najprostszych metod jest sieciowanie. Wprowadzenie odpowiednich czynników modyfikujących poprzez przyłączenie ich do atomu azotu aminy pierwszorzędowej w pozycji C-2 lub do grupy hydroksylowej w pozycji C-6 zapobiega rozpuszczaniu się polimeru w trakcie sorpcji jonów metali w roztworach o niskim pH powoduje także wzrost jego pojemności sorpcyjnej oraz zwiększenie selektywności. Do najczęściej stosowanych dodatków modyfikujących zalicza się alkohol poliwinylowy i aldehyd glutarowy. Proces sieciowania może być także prowadzony przez łączenie chitozanu z takimi odczynnikami jak: epichlorohydryna, eter etylenoglikolu diglicydylowego, cytrynian sodu, tripolifosforan pentasodu, alginian sodu (Inoue i in. 1999; Chen i in. 2008). W procesie modyfikacji chitozanu wykorzystuje się także techniki molekularnego odwzorowania. Wysoką pojemność sorpcyjną względem jonów As(V) i Se(IV,VI) wykazuje także chitozan modyfikowany kwasem 3,4-diaminobenzoowym. Prowadzono także badania nad modyfikacją struktury chitozanu za pomocą kwasów karboksylowych i ich pochodnych. Wykazano, że N,O-karboksyalkilochitozan wykazuje powinowactwo zgodne z szeregiem: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) (Lv i in. 2009), przy czym maksymalne pojemności sorpcyjne dla Cd(II), Pb(II) i Cu(II) wynoszą odpowiednio: 0,55; 0,77 i 0,83 mmol/g. Wariantem tej metody jest reakcja chitozanu z bezwodnikami kwasowymi, np. kwasu iminodioctowego (IDA), etylenodiaminotetraoctowego (EDTA) czy dietylenotriaminopentaoctowego (DTPA). Badania dowodzą, że pochodne chitozanu z EDTA i DTPA są dobrymi sorbentami jonów Cu(II) i Ni(II). W przypadku roztworów siarczanowych(VI) kolejność sorpcji jonów metali jest następująca: Ga(III) = Fe(III) > Cu(II) = Mo(VI) > > Ni(II) > V(IV) >> Zn(II) = Co(II) >> Al(III) >> Mn(II) i zgodna z trwałością otrzymanych związków kompleksowych. Zjawisko to zostało wykorzystane do rozdzielania bliźniaczej pary jonów metali, tj. Ni(II) i Co(II), metodą kolumnową. Otrzymane sorbenty wykazują także duże powinowactwo do pierwiastków ziem rzadkich i mogą stanowić podstawę do ich separacji.

4. Kompozyty chitozanowe na bazie popiołów lotnych

Wen i wsp. (2011) badali proces usuwania jonów Cr(VI) z roztworów wodnych za pomocą popiołów lotnych modyfikowanych chitozanem. Do aktywacji popiołów przed modyfikacją chitozanem stosowano 5 M H₂SO₄. W rezultacie przeprowadzonych badań zauważono, że pojemność sorpcyjna względem jonów chromu(VI) jest większa w przypadku kompozytu niż samego chitozanu i popiołów lotnych i zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Zastosowanie popiołów lotnych w połączeniu z chitozanem jako efektywnego sorbentu do usuwania barwników opisywali również Chen i Sun (2009). W celu aktywacji popiołów lotnych przed modyfikacją chitozanem stosowano temperaturę 300°C. Wykazano, że pH oraz stosunek chitozanu do popiołów lotnych w kompozycie mają największy wpływ na proces usuwania barwników ze ścieków. Znane są również przykłady modyfikacji chitozanem zeolitów i ich dalszego wykorzystania w procesach usuwania zanieczyszczeń z wód

i ścieków. Wyniki badań uzyskane przez Xie i współpracowników (2014) potwierdzają, że proces zeolityzacji zwiększa powierzchnię właściwą BET prawie 100 razy w porównaniu do popiołów lotnych wykorzystywanych do jego otrzymania. Ngah i współpracownicy (2015) przygotowywali kompozyt chitozan–zeolit, chitozan–zeolit w połączeniu z epichlorohydryną oraz chitozan–zeolit z tripolifosforanem(V) w celu zbadania skuteczności usuwania jonów Cu(II). Spośród wyżej wymienionych materiałów zeolit modyfikowany samym chitozaniem charakteryzował się największą powierzchnią właściwą (1,72 m²/g).

Podsumowanie

Jedną z metod praktycznego wykorzystania omówionych materiałów odpadowych może być ich zastosowanie (po wcześniejszej aktywacji i modyfikacji) do produkcji zeolitów. Materiały tego typu w świetle doniesień literaturowych mogą stanowić doskonałą alternatywę dla węgli aktywnych i wymienniczy jonowych, m.in. w procesach usuwania jonów metali ciężkich z wód i ścieków. Ponadto sorbenty tego typu mogą znaleźć zastosowanie w procesie unieszkodliwiania radionuklidów, barwników organicznych czy też jako bariery geochemiczne i dodatki do spieniania asfaltów. Dalsze badania w tym kierunku są więc jak najbardziej uzasadnione i perspektywiczne.

Praca finansowana ze środków NCBiR w ramach programu GEKON 2/O2/266818/1/2015.

Literatura

- Ahmaruzzaman, M. 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, s. 327–363.
- Anielak, A.M. 2006. The physicochemical properties of manganese dioxide-modified clinoptilolite. *Przemysł Chemiczny* 85, s. 487–491.
- Babel, S. i Kurniawan, T.A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* 97, s. 219–243.
- Bajda, T. i Kłapyta, Z. 2013. Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite. *Applied Clay Science* 86, s. 169–173.
- Chen i in. 2008 – Chen, A.H., Liu, S.Ch., Chen, Ch.Y. i Chen, Ch.Y. 2008. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ion in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials* 154, s. 184–191.
- Chen i in. 2010 – Chen, S.H., Yue, Q.Y., Gao, B.Y. i Xu, X. 2010. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science* 349, s. 256–264.
- Chen, X. i Sun, H. 2009. Dyeing and printing wastewater treatment using fly-ash coated with chitosan. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* 27, s. 875–888.
- Copello i in. 2008 – Copello, G.J., Varela, F., Vivot, R.M. i Díaz, L.E. 2008. Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 99, s. 6538–6544.
- Crini, G. i Badot, P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33, s. 399–447.
- Dąbrowski i in. 2006 – Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P. i Barczak, M. 2006. Selektywne usuwanie jonów metali ciężkich z wód oraz ścieków przemysłowych poprzez wymianę jonową. *Przemysł Chemiczny* 83, s. 232–241.

- De Mello Ferreira Guimarães i in. 2009 – De Mello Ferreira Guimarães, A., Sampaio, V., Ciminelli, T. i Vasconcelos, W.L. 2009. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Applied Clay Science* 42, s. 410–414.
- Gandhi i in. 2010 – Gandhi, M.R., Viswanathan, N. i Meenakshi, S. 2010. Preparation and application of alumina/chitosan biocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules* 47, s. 146–154.
- Gandhi, N. i Laidler, J.K. 2002. Preparation of glucosamine hydrochloride from chitin, Patent US 6486307,6.
- Guibal, E. 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* 38, s. 43–74.
- Guo i in. 2002 – Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z. i Xu, H. 2002. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Materials Chemistry and Physics* 78, s. 132–137.
- Hubicki i in. 2008 – Hubicki, Z., Jakowicz, A. i Łodyga, A., 1999. Application of the ions from waters and sewages [W:] A. Dąbrowski (ed.) *Adsorption and its applications in industry and environmental protection. Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, Amsterdam, New York.
- Inoue i in. 2008 – Inoue, K., Yoshizuka, K. i Ohto, K. 1999. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. *Analitica Chimica Acta* 388, s. 209–218.
- Jędrzejczyk, T. i Nowicki, T. 2008. Otrzymywanie chlorowodoru d-glukozaminy i d-glukozaminy z chitozanu. *Food Chemistry and Biotechnology* 1029, s. 99–103.
- Kaleta i in. 2007 – Kaleta, J., Papciak, D. i Puzkarewicz, A. 2007. Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 23, s. 21–32.
- Kołodzyńska, D. 2011. Chitozan modyfikowany czynnikiem kompleksującym nowej generacji jako alternatywny sorbent w procesie usuwania jonów metali ciężkich. *Przemysł Chemiczny* 90, s. 452–458.
- Kratochvil, D. i Volesky, B. 1998. Advances in biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology* 16, s. 291–300.
- Kyziol-Komosińska i in. 2008 – Kyziol-Komosińska, J., Rosik-Dulewska, C. i Kocela, A. 2008. Właściwości sorpcyjne ilów neogeńskich i możliwości ich wykorzystanie do usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków, 85, s. 501–505.
- Li i in. 2008 – Li C.B., Hein, S. i Wang, K. 2008. Biosorption of chitin and chitosan. *Materials Science and Technology* 24, s. 1088–1099.
- Lv i in. 2009 – Lv K.L., Du Y.L., Wang C.M., 2009. Synthesis of carboxylated chitosan and its adsorption properties for cadmium (II), lead (II) and copper (II) from aqueous solutions. *Water Science and Technology* 60, s. 467–474.
- Martynik, H. i Więckowska, J. 2003. Sorbenty miedziowe, manganowe i miedziowo-manganowe do odsiarczania gorących gazów odlotowych. *Przemysł Chemiczny* 82, s. 1491–1494.
- Michel, M.M. i Kiedrzyńska, L. 2012. Usuwanie manganu(II) na chalcedonicie modyfikowanym tlenkiem manganu(IV). *Przemysł Chemiczny* 91, s. 1416–1419.
- Mucha i in. 2003 – Mucha, M., Miśkiewicz, D. i Pawlak, A. 2003. Chitozan i jego mieszaniny. Właściwości i zastosowanie. *Przemysł Chemiczny* 2, s. 1138–1142.
- Mercier, L. i Detellier, Ch. 1996. Preparation, characterization and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environmental Science and Technology* 29, s. 1318–1323.
- Pagacz, J. i Pielichowski, K. 2007. Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii. *Czasopismo Techniczne* 7, s. 133–147.
- Piaskowski, K. i Anielak, A. 2000. Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody i ścieków. *Ekologia i technika* 8, s. 31–41.
- Pitcher i in. 2007 – Pitcher, S.K., Slade, R.C.T. i Ward, N.I. 2004. Heavy metal removal from motorway storm water using zeolites. *Science and Total Environment*, s. 161–166.
- Saitoh i in. 2007 – Saitoh, T., Sugiura, Y., Asano, K. i Hiraide, M. 2009. Chitosan-conjugated thermo-responsive polymer for the rapid removal of phenol in water. *Reactive and Functional Polymers* 69, s. 792–796.
- Sarbak, Z. i Kramer-Wachowiak, M. 2012. Wykorzystanie popiołów lotnych jako adsorbentów metali ciężkich. *Przemysł Chemiczny* 91, s. 189–192.
- Sicupira i in. 2009 – Sicupira D., Campos K., Vincent T., Leao V.A., Guibal E., 2009. Chitosan-based hydrogels for the recovery of precious metals. *Advanced Material Research* 71–73, s. 733–736.
- Sprynskyy i in. 2007 – Sprynskyy, M., Kosobucki, P., Kowalkowski, T. i Buszewski, B. 2007. Influence of clinoptilolite rock on chemical speciation of selected heavy metals in sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials* 149, s. 310–316.

- Struszczyk, H. i Allan, G.G. 1986. *Sposób otrzymywania chitozanu o rozbudowanej powierzchni wewnętrznej*. Patent PL125995.
- Struszczyk, M.H. 2002. Chitin and Chitosan Part I. Properties and Production. *Polimery* 47, s. 316–323.
- Struszczyk, M.H. 2002. Chitin and chitosan. Part II. Applications of chitosan. *Polimery* 6, s. 396–403.
- Wen i in. 2011 – Wen, Y., Tanga, Z., Chen, Y. i Gu, Y. 2011. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent. *Chemical Engineering Journal* 175, s. 110–116.
- Wyszomirski, P. i Lewicka, E. 2005. Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 21, s. 5–19.
- Xie i in. 2014 – Xie, J., Wang, Z., Wu, D.Y. i Kong, H.N. 2014. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel* 116, s. 71–76.

