

ZOFIA MODRZEJEWSKA
MAŁGORZATA DORABIALSKA
ROMAN ZARZYCKI

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Mechanizm sorpcji jonów Cu^{2+} na chitozanie uformowanym w postaci mikrogranulek

Wstęp

Chitozan jest polimerem, który odznacza się dobrymi własnościami adsorpcyjnymi, głównie w stosunku do jonów metali – wykazuje bowiem zdolność tworzenia związków chelatowych. Na własności kompleksotwórcze i trwałość kompleksu metal – chitozan wpływ mają głównie parametry charakteryzujące polimer tj. stopień deacetylacji, długość łańcucha polimerowego oraz krystaliczność. Ważna jest również forma fizyczna adsorbentu i właściwości adsorbentu, jak: skład, pH i siła jonowa. Najwięcej badań dotyczących mechanizmu tworzenia związków chelatowych z chitozaniem prowadzonych było dla jonów miedzi. Wynika z nich, że w proces wiązania jonów metali przez chitozan są zaangażowane głównie grupy aminowe i hydroksylowe [1–6]. W pracy przedstawiono badania mechanizmu sorpcji jonów Cu^{2+} w mikrogranulkach wytworzonych w procesie suszenia w warunkach nadkrytycznych. Identyfikację struktury prowadzono na podstawie widm FTIR w podczerwieni oraz wykorzystując metodę magnetycznego rezonansu jądrowego NMR.

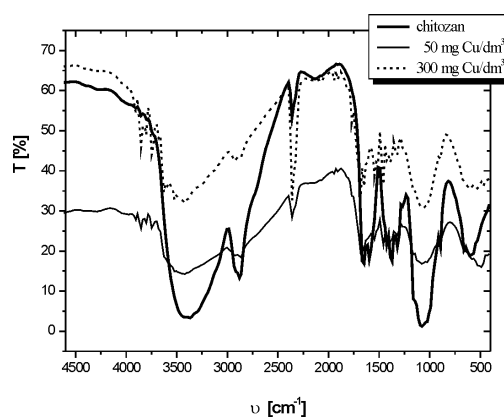
Mikrogranulki wytworzono z chitozanu o stopniu deacetylacji 83,4% i masie cząsteczkowej 380 kDa. Charakteryzują się one rozwiniętą powierzchnią wewnętrzną około $200 \text{ m}^2/\text{g}$ [7], krystalicznością na poziomie chitozanu wyjściowego (indeks krystaliczności 30%), obecnością w strukturze raczej wody niezwiązanej (widmo DSC charakterystyczne jak dla wody: maksimum w temperaturze około 110°C , entalpia $300\text{--}370 \text{ J/g}$).

Badanie struktury

Badania spektrofotometryczne wykonano przy użyciu spektrometru FTIR typu 8501 firmy *Shimadzu*, w zakresie $4600\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ i rozdzielczości $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Badane próbki pastylkowano z KBr w stosunku wagowym 1/100.

Widma ^{13}C NMR wykonano techniką CP/MAS (polaryzacji wzajemnej z wirowaniem pod kątem magicznym) na spektrometrze BRUKER DSX 300, przy następujących parametrach: częstość rezonansowa $^{13}\text{C} = 75.47 \text{ MHz}$, rotor 4 mm (ZrO_2), szybkość rotacji = 8 KHz , protonowy puls 90 ($p3$) = $5 \mu\text{s}$, czas kontaktu ($p15$) = 2 ms , czas powtarzania ($d1$) = 6 s , szerokość przemiatania (sw) = 25 kHz , ilość zebranych skanów na eksperyment = 1024 .

Wyniki badań spektrofotometrycznych przedstawiono na rys. 1, natomiast widma NMR na rys. 2. Na rys. 1 przedstawiono widma IR dla mikrogranulek, które zaadsorbowały następujące ilości jonów Cu^{2+} : $0,02 \text{ mmol/g}$ (stężenie początkowe adsorbentu 50 mg/dm^3) i $1,23 \text{ mmol/g}$ (stężenie początkowe adsorbentu 300 mg/dm^3) – widma przedstawiono w peł-

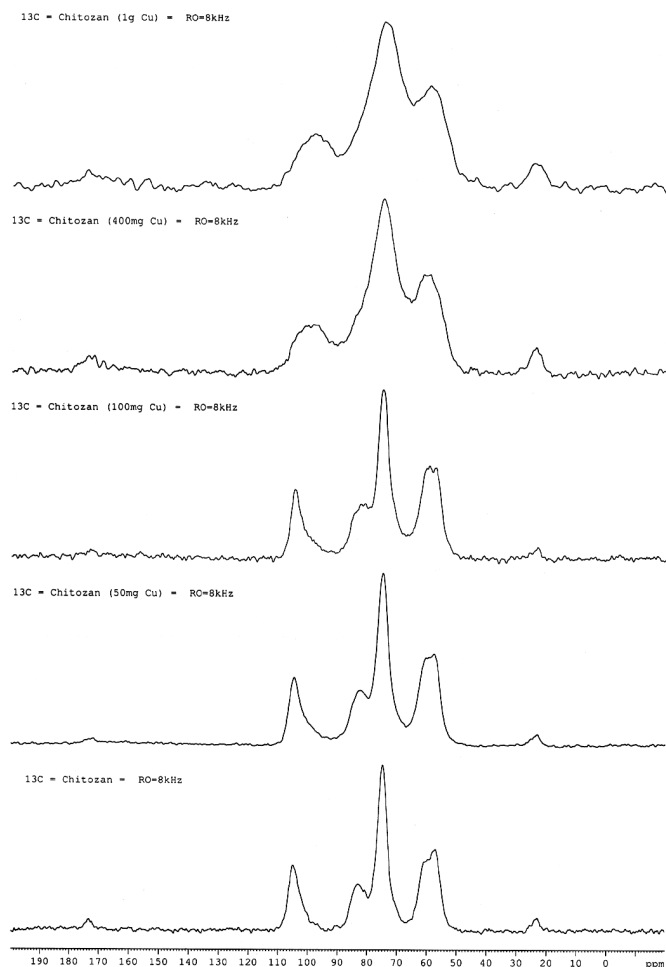


Rys. 1. Widma IR po adsorpcji jonów Cu^{2+} – pełny zakres częstotliwości

nym zakresie częstotliwości $4400\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Na rys. 2 przedstawiono widma dla mikrogranulek, które zaadsorbowały następujące ilości jonów Cu^{2+} : $0,1 \text{ mmol/g}$ (stężenie początkowe adsorbentu 100 mg/dm^3), $1,625 \text{ mmol/g}$ (stężenie początkowe adsorbentu 400 mg/dm^3) i $2,44 \text{ mmol/g}$ (stężenie początkowe adsorbentu 1000 mg/dm^3).

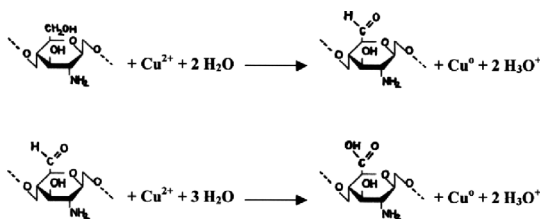
Transmisyjne widma IR wykonane dla mikrogranulek po adsorpcji jonów Cu^{2+} z roztworów CuSO_4 różnią się od widm dla czystego chitozanu, co wskazuje na chemiczny charakter procesu. Po zaadsorbowaniu zarówno $0,02 \text{ mmol/g}$ jak i $1,23 \text{ mmol/g}$ zmieniają następujące pasma częstotliwości:

- Szerokie pasmo dla częstotliwości $3600\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ zmienia kształt. Niesymetryczność kształtu tego pików widoczna przy przechodzeniu w stronę niższych częstotliwości ($3000\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$) jest większa niż w przypadku adsorpcji z roztworu o niższym stężeniu. Wskazywałaby to na szczególnie silne wiązania wodorotlenowe oraz na udział grup aminowych N-H przy tworzeniu związków chelatowych chitozanu z Cu (II).
- Następnie obserwuje się zmiany wysokości pików o częstotliwościach 2900 i 2870 cm^{-1} wskazujące na udział grup CH_2 w chelatacji chitozanu miedzią. Dla czystego chitozanu pik dla częstotliwości 2900 cm^{-1} jest wyższy niż dla częstotliwości 2870 cm^{-1} , po zaadsorbowaniu $0,02 \text{ mmol/g}$ pików wyrównują się, a po zaadsorbowaniu $1,23 \text{ mmol/g}$ pik przy częstotliwości 2900 cm^{-1} jest niższy niż przy częstotliwości 2870 cm^{-1} . Zmiany te wskazywać mogą na efekt utleniania.
- Istotne zmiany obserwuje się w zakresie liczb falowych $1700\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$. Zmiany w tym zakresie częstotliwości po zaadsorbowaniu zarówno $0,02$ jak i $1,23 \text{ mmol/g}$ są podobne. Pojawia się pik dla częstotliwości 1720 cm^{-1} grup karbony-



Rys. 2. Widma NMR

syłowych, co wskazuje na możliwość hydrolizy i utleniania niektórych grup alkoholowych według reakcji:



Rys. 3. Reakcje hydrolizy i utleniania

Zanika pik 1600 cm^{-1} , a piki 1690 cm^{-1} i 1660 cm^{-1} są rozdzielone. Pojawia się wyraźny pik o częstotliwości 1530 cm^{-1} , co wskazuje na obecność sprotonowanych grup aminowych w chitozanie. Jest to bardzo prawdopodobne, ponieważ podczas procesu adsorpcji wzrasta pH adsorbentu. Wskazują one na zdecydowany udział grup NH_2 w procesie chemii sorpcji.

d) Pasma odpowiadające za strukturę sacharydową oraz charakterystyczne dla grup CH_2COH raczej nie ulegają zmianie – w widmie obserwuje się wyraźne piki dla częstotliwości $1160, 1080, 1030 \text{ cm}^{-1}$. Zmiany obserwuje się również w zakresie częstotliwości $650\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Zmiany te wynikają z redukcyjnego działania chitozanu i wytrącania metalicznej miedzi.

Na widmie NMR czystych mikrogranulek chitozanowych widoczne są piki pochodzące głównie od węgla C1 - $104,9 \text{ ppm}$,

C4 – 83 ppm , ostry pik od C3; C5 – $74,8 \text{ ppm}$ oraz nakładające się piki C6 – 61 ppm i C2 – $57,1 \text{ ppm}$. Ponadto obserwuje się piki przy 23 oraz $173,3 \text{ ppm}$, które są charakterystyczne dla grup metylowych CH_3 i karbonylowych $\text{C}=\text{O}$. Po procesie adsorpcji jonów Cu^{2+} główne zmiany obserwuje się przy węglu C1 i C4. Pik związany z C1 przesuwają się w prawą stronę (pojawia się przy niższych ppm). W miarę wzrostu stężenia miedzi – po adsorpcji w mikrogranulkach $1,45 \text{ mmol/g}$ przesunięcie jest zdecydowane i pik ten staje się bardziej płaski. Zmiany przy węglu C4 obserwuje się już przy adsorpcji $0,2$ i $0,4 \text{ mmol/g}$. Dotyczą one zarówno kształtu piku jak i jego położenia. Podobnie jak przy węglu C1 następuje przesunięcie w prawo, aż do wchłonięcia piku C4 do piku związanego z węglem C3 C5. Dla piku związanego z węglem C3 C5 nie obserwuje się zmian położenia. Zmienia się natomiast kształt piku – rozszerza się i staje się asymetryczny. Zmiany te wynikać mogą zarówno z wchłonięcia piku C4 jak i wchodzenia grup wodorotlenowych i/lub CH_2OH w reakcję z jonami Cu^{2+} . Wcześniejsza analiza widm IR i dane literaturowe wskazują, że w tworzeniu związków chelatowych chitozanu z jonami Cu^{2+} biorą udział grupy aminowe. Należało się więc spodziewać zmian przy węglu C2. Zmiany te istotnie występują. Trudność w interpretacji wynika z wzajemnego nakładania się piku C6 i C2. Zmiany wynikać mogą z udziału grup aminowych w tworzeniu związków chelatowych, bądź też pękaniu mostków tlenowych. Wyniki uzyskane z widm NMR dla mikrogranulek chitozanowych wskazują, że główne zmiany w cząsteczce chitozanu zachodzą odpowiednio przy następujących węglach: C1, C4, C6, C2.

Podsumowanie i wnioski

Badania widm IR, NMR potwierdziły chemiczny charakter procesu sorpcji jonów Cu^{2+} na mikrogranulkach chitozanowych.

Z analizy widm IR wynika, że zgodnie z prezentowaną w literaturze teorią, główny udział w tworzeniu związków chelatowych chitozanu z Cu^{2+} przypada grupom aminowym i wodorotlenowym. Widma jednak wskazują na możliwy udział grup CH_2 w chelatowaniu chitozanu miedzią i protonowanie grup aminowych w trakcie prowadzenia procesu adsorpcji.

Analiza widm NMR potwierdziła główny udział grup NH_2 i OH w przyłączaniu jonów Cu^{2+} do cząsteczki chitozanu, wskazując jednocześnie na zmiany zachodzące przy wiązaniach glikozydowych w trakcie prowadzonego procesu.

LITERATURA

1. J. Berger., M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas., R. Gurny: Eur. J. Pharm. Biopharm., 57, 19 (2006).
2. S. Ilauro Lima, C Airoidi. Thermochemica Acta, 421, 133. (2004).
3. K. Wan de Velde, P. Kiekens: Carbohydrate Polymers, 58, 409 (2004).
4. M.R. Kasaai: J. Agric. Food Chem., 57, 1667 (2009).
5. M.L. Duarte, M.C. M.R. J. Rocha: Int. J. Biol. Macromolecules, 31, 1 (2002).
6. R. Zarzycki, R. Petrus, Z. Modrzejewska, M. Dorabalska, G. Rogacki, Chem. Process Engineering 28, 735 (2007).
7. R. Zarzycki, Z. Modrzejewska, M. Dorabalska, G. Rogacki, A. Wojtasz-Pajak: Drying Technol. - w druku.

Praca realizowana w ramach projektu badawczego KBN nr N207 037 31/1459 „Monodispersyjne mikrosfery chitozanowe otrzymywane w procesie suszenia w warunkach nadkrytycznych”.