

Roman ZARZYCKI¹, Zofia MODRZEJEWSKA¹, Hanna KIERZKOWSKA-PAWLAK¹
i Witold SUJKA¹

MECHANIZM SORPCJI JONÓW METALI W HYDROŻELU CHITOZANOWYM - BADANIA KALORYMETRYCZNE

MECHANISM OF METAL ION SORPTION IN CHITOSAN HYDROGEL - CALORIMETRIC STUDIES

Abstrakt: Przedstawiono kalorymetryczne badania hydrożelu chitozanowego dotyczące mechanizmu sorpcji Cu(II), Ag(I) i Ca(II). Wyznaczono ciepła reakcji sorpcji tych jonów. Proces ten prowadzono dla maksymalnego stężenia danego jonu. Z pomiarów efektu cieplnego wynika, iż dla jonów Cu(II) i Ag(I) proces sorpcji ma charakter chemiczny (chemisorpcja). Efekt cieplny jest rzędu kilkudziesięciu kJ/mol. Natomiast jony Ca(II), które korzystnie wpływają na organizm ludzki, nie wykazują tego efektu.

Słowa kluczowe: chitozan, adsorpcja, jony metali, ciepło reakcji

Chitozan, (1→4)-2-amino-2-deoksy-β-D-glukan, jest produktem deacetylacji chityny. Ma on właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów metali, cholesterolu, białek. Właściwości te wynikają z faktu, że w molekuale znajdują się reaktywne grupy aminowe oraz grupy wodorotlenowe. W ochronie środowiska właściwości adsorpcyjne chitozanu i zdolność tworzenia związków chelatowych wykorzystane były przede wszystkim do separacji jonów metali. Badania opisane w literaturze dotyczą głównie wyznaczania szybkości procesu i określenia stanu równowagi. W znacznie mniejszym zakresie prowadzono prace nad wyjaśnieniem mechanizmu tego procesu, ograniczały się one przede wszystkim do jonów metali, zwłaszcza Cu(II). Prowadzono je przy wykorzystaniu widm IR, XPS oraz badań termogravimetrycznych. Interesujące badania, w których wyznaczono ciepła reakcji dla różnych, możliwych połączeń molekuły glukozaminy z jonami Cu(II) z udziałem lub bez udziału molekuły wody, opisano w pracach [1-8].

W badaniach własnych nad sorpcją jonów metali w chitozanie podjęto również próby wyjaśnienia mechanizmu tego procesu (na podstawie widm IR oraz XPS) [9-12]. W tej pracy kontynuowano te badania, wykorzystując metody kalorymetryczne. Wyznaczenie molowego ciepła adsorpcji jonów metali na chitozanie pozwala określić charakter tego procesu.

Z literatury wynika, że przy wartości ciepła adsorpcji większej od 15 kJ/mol mamy do czynienia z chemisorpcją, która ma miejsce wtedy, gdy siły wiązania jonów metali na powierzchni adsorbentu są zbliżone do siły wiązania chemicznego. W przypadku gdy wartość ta jest mniejsza od 15 kJ/mol, proces ma charakter adsorpcji fizycznej, związanej z działaniem sił Van der Waalsa.

Część doświadczalna i wyniki badań

Badania prowadzono dla hydrożelu chitozanowego. Pomiar efektu cieplnego wykonano dla procesu adsorpcji następujących jonów metali: Cu(II), Ag(I) i Ca(II). W celu

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 042 631 37 26, email: zmodrzej@wipos.p.lodz.pl

zwiększenia dokładności pomiaru efektu cieplnego proces prowadzono dla maksymalnego stężenia danego jonu z następujących roztworów soli: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1,26 \text{ mol}_{\text{Cu}}/\text{dm}^3$), AgNO_3 ($0,99 \text{ mol}_{\text{Ag}}/\text{dm}^3$) oraz CaCl_2 ($2,5 \text{ mol}_{\text{Ca}}/\text{dm}^3$).

Pomiary efektu cieplnego procesu adsorpcji prowadzono w izotermicznym kalorymetrze CPA-1 (*Chemical Process Analyser*, ChemiSens). Jego głównym elementem jest reaktor zbiornikowy z mieszadłem o objętości nominalnej 250 cm^3 , zanurzony w cieczy termostatującej. Układ pomiarowy kalorymetru zapewniał pomiar strumienia cieplnego z dokładnością $\pm 0,01 \text{ W}$.

Pomiary kalorymetryczne prowadzono następująco: do reaktora wprowadzano 100 cm^3 wody zdeminiarizowanej oraz 40 g hydrożelowych kulek chitozanowych wytworzonych metodą inwersji faz. Podczas pomiaru układ mieszano ze stałą częstością obrotową. Po ustaleniu temperatury w układzie na poziomie $293,15 \text{ K}$ rozpoczęto dozowanie 5 cm^3 roztworu zawierającego jony danego metalu. W celu uniknięcia zakłóceń związanych z dodawaniem soli, które mogłyby mieć wpływ na pomiar badanego efektu cieplnego, roztwór soli termostatowano w temperaturze pomiaru oraz dozowano powoli - w czasie około 1 minuty. Zjawisku adsorpcji jonów metali na kulkach chitozanowych towarzyszyło wydzielanie się ciepła. Mierzono efekt cieplny procesu w funkcji czasu. Pomiar prowadzono do momentu, kiedy wartość efektu cieplnego nie zmieniała się w czasie, osiągając tzw. wartość bazową.

W celu wyeliminowania wpływu ciepła mieszania roztworów na efekt cieplny procesu adsorpcji wykonano pomiar efektu cieplnego „tła”. Do reaktora zawierającego 138 cm^3 wody bez kulek chitozanowych dozowano w analogiczny sposób po 5 cm^3 roztworów o wyżej podanych stężeniach. Ilość wody wynosząca 138 cm^3 stanowi łączną masę wody, do której dozowano roztwory z jonami oraz wody znajdującej się w porach adsorbentu. Zmierzony w ten sposób efekt cieplny związany był z ciepłem mieszania obu roztworów.

W celu określenia molowego ciepła adsorpcji należało również określić ilości zaadsorbowanych jonów metali. Wyznaczono je z równań kinetycznych (pseudo II rzędu) opisujących proces adsorpcji. Kinetykę wyznaczono w warunkach analogicznych jak proces pomiaru mocy cieplnej. Pomiary stężenia poszczególnych jonów metali wykonano metodą ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

Molowe ciepło adsorpcji wyznaczono z następującej zależności:

$$-\Delta H = \frac{Q}{n} \quad (1)$$

natomiast ilość moli zaadsorbowanych jonów wyznaczono ze wzoru:

$$n = a^* \cdot m_{\text{chit.}} \quad (2)$$

gdzie:

ΔH - molowe ciepło adsorpcji [J/mol],

Q - ilość wydzielonego ciepła [J],

n - ilość moli jonu metalu [mol],

a^* - pojemność sorpcyjna [mol/g],

$m_{\text{chit.}}$ - masa adsorbentu (chitozanu) = $2,18 \text{ g}$.

Występującą w równaniu (1) wielkość Q , czyli ilość wydzielonego ciepła podczas adsorpcji, obliczano jako pole pod krzywą przedstawiającą przebieg zmian strumienia

cieplnego w zależności od czasu pomniejszone o wartość „tła” z niezależnych pomiarów bez udziału kulek chitozanowych.

Przebieg procesu w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 1. Do opisu przyjęto równania kinetyczne pseudo I i II rzędu. Wyznaczone stałe kinetyczne umieszczono w tabeli 1. Do dalszych rozważań związanych z wyznaczeniem molowego ciepła adsorpcji, pojemności sorpcyjnej wyznaczano z równań II rzędu z uwagi na lepsze dopasowanie do danych doświadczalnych.

Do wyznaczenia molowego ciepła adsorpcji przyjęto wariantowo:

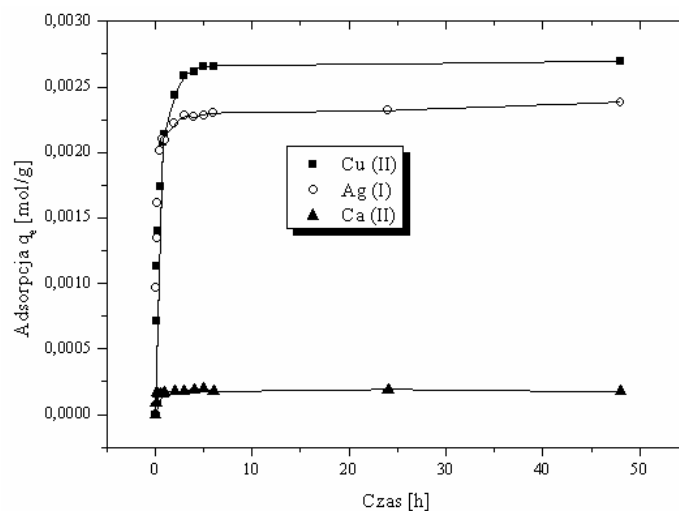
1. maksymalną, czyli równowagową pojemność sorpcyjną dla danego jonu,
2. pojemność sorpcyjną po czasie t równym osiągnięciu linii bazowej przy pomiarach kalorymetrycznych, które trwały średnio $0,4 \pm 0,5$ h.

Maksymalną pojemność sorpcyjną określono, uwzględniając wodę zawartą w porach adsorbentu. Pojemność sorpcyjną po czasie t równym osiągnięciu linii bazowej z uwagi na brak możliwości określenia stężenia jonów w wodzie zawartej w porach adsorbentu w trakcie trwania procesu obliczono dla dwóch przypadków:

- 2a. bez uwzględnienia stężenia jonów w porach, co pozwoliło na określenie minimalnej wartości ciepła adsorpcji, ΔH_{\min} ,
- 2b. zakładając, że stężenie jonów w wodzie wypełniającej pory jest w danym momencie takie samo jak w roztworze i otrzymywano w ten sposób maksymalną wartość tego ciepła ΔH_{\max} .

Rzeczywista wartość ciepła adsorpcji mieści się pomiędzy nimi.

Wykresy obrazujące przebieg zmian strumienia ciepłego w zależności od czasu dla poszczególnych pierwiastków przedstawiono na rysunkach 2-4. Ilość wydzielonego ciepła odpowiada polu powierzchni pod krzywą efektu ciepłego. Wyniki obliczeń molowego ciepła adsorpcji dla poszczególnych jonów metali zestawiono w tabeli 2 i na jej podstawie określono charakter adsorpcji poszczególnych jonów.



Rys. 1. Przebieg procesu adsorpcji dla jonów Cu(II), Ag(I) i Ca(II)

Fig. 1. The course of adsorption process for Cu(II), Ag(I) and Ca(II) ions

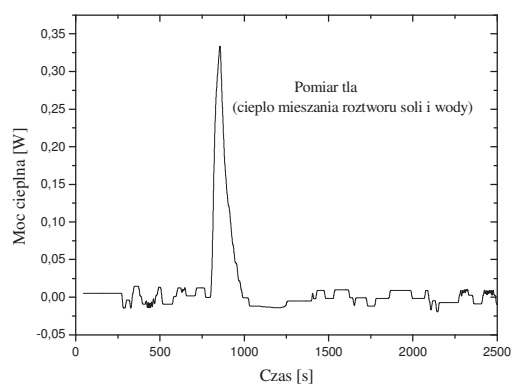
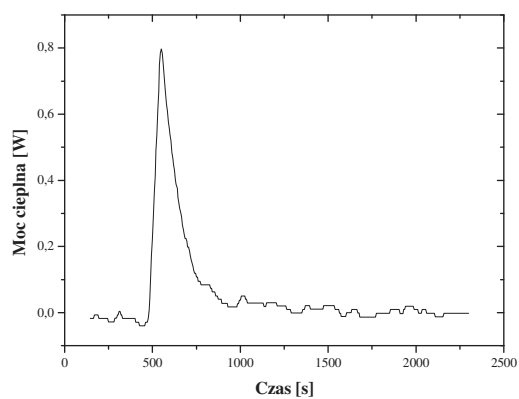
Tabela 1

Kinetyka procesu - parametry równań I i II

Table 1

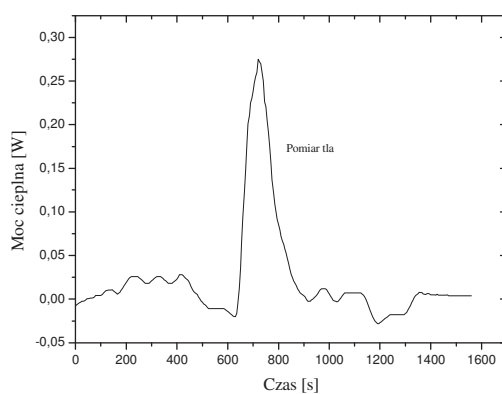
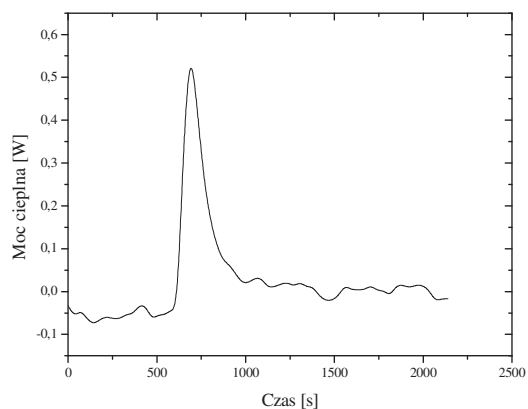
Adsorption kinetics - parameters of the equations I and II

| | $q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ | | | $q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$ | | |
|--------|---|----------------|-------|--------------------------------|----------------|-------|
| | k_2 [$\text{h}^{-1} \text{mmol}^{-1}$] | q_e [mmol/g] | R^2 | k_1 [h^{-1}] | q_e [mmol/g] | R^2 |
| Ca(II) | 100 345 | 0,18 | 0,94 | 10,5 | 0,18 | 0,94 |
| Cu(II) | 1 437 | 2,75 | 0,98 | 2,69 | 2,56 | 0,97 |
| Ag(I) | 3 674 | 2,36 | 0,99 | 5,43 | 2,25 | 0,98 |



Rys. 2. Pomiar efektu cieplnego dla adsorpcji jonów Ag(I)

Fig. 2. The measurement of the heat effect of Ag(I) ion adsorption



Rys. 3. Pomiar efektu cieplnego dla adsorpcji jonów Cu(II)

Fig. 3. The measurement of the heat effect of Cu(II) ion adsorption

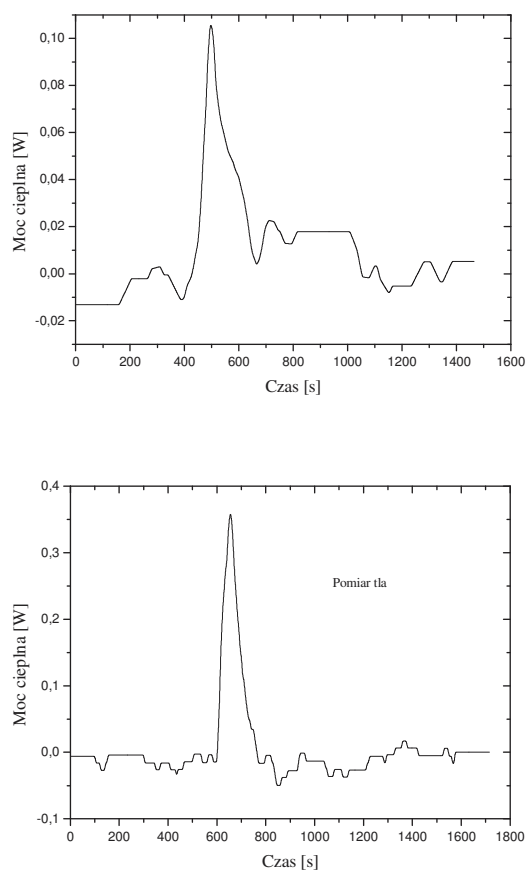
Tabela 2

Wyniki pomiarów molowego ciepła adsorpcji

Table 2

The results of measurement of the molar heat of adsorption

| | Pole powierzchni pod krzywą efektu cieplnego (w procesie sorpcji danego jonu) [J] | Pole powierzchni dla tła [J] | Molowe ciepło adsorpcji przy przyjęciu maksymalnej pojemności sorpcyjnej Wariant 1 | Molowe ciepło adsorpcji przy przyjęciu pojemności sorpcyjnej po czasie t Wariant 2a i 2b | |
|--------|---|------------------------------|--|--|--------------------|
| | | | | $-\Delta H$ | $-\Delta H_{\min}$ |
| Cu(II) | 84,1 | 28,4 | 12,6 | 15,9 | 21,9 |
| Ag(I) | 128 | 21,8 | 33,5 | 25,8 | 35,2 |
| Ca(II) | 16,9 | 15,82 | Efekt cieplny w granicach błędu pomiaru, tj. taki jak dla tła | | |



Rys. 4. Pomiar efektu cieplnego dla adsorpcji jonów Ca(II)

Fig. 4. The measurement of the heat effect of Ca(II) ion adsorption

Z pomiarów efektu cieplnego wynika, iż dla jonów Cu(II) i Ag(I) proces sorpcji ma charakter chemiczny, na co wskazuje wartość efektu cieplnego, który jest rzędu kilkudziesięciu kJ/mol, natomiast w przypadku jonów Ca(II) sorpcja ma raczej charakter fizyczny (brak jest wiązania chemicznego metal-chitozan).

Wnioski

Badania kalorymetryczne, pozwalające na określenie molowego ciepła adsorpcji, mogą stanowić bardzo ważne narzędzie w określaniu charakteru sorpcji.

Z przeprowadzonych badań wynika, że proces sorpcji w hydrożelowych granulkach chitozanowych ma charakter chemisorpcji dla jonów Cu(II) i Ag(I).

Literatura

- [1] Inoue K., Baba Y. i Yoshizuka K.: *Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper(II)-complexed chitosan*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1993, **66**, 2915-2921
- [2] Oyrton A.C., Monteiro J. i Airoidi C.: *Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions*. J. Colloid Interface Sci., 1999, **212**, 212-219.
- [3] Okuyama K., Noguchi K., Kanenari M., Egawa T., Osawa K. i Ogawa K.: *Structural diversity of chitosan and its complexes*. Carbohydr. Polymers, 2000, **41**, 237-247.
- [4] Domard A. i Piron E.: *Recent approach of metal binding by chitosan and derivatives*. Advances in Chitin Science, vol. IV. Peter M.G., Domard A., Muzzarelli R.A.A. (Eds.). University of Potsdam Publisher 295-301, 2000.
- [5] Guibal, E.: *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*. Separat. Purificat. Technol., 2004, **38**(1), 43-74.
- [6] Terreux R., Domard M., Viton C. i Domard A.: *Interaction study between copper(II) ions and chitosan residues by DFT calculation*. Advances in Chitin Science V, Poznań 2005.
- [7] Katarina R.K., Takayanagi T., Oshima M. i Motomizu S.: *Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples*. Anal. Chim. Acta, 2006, **558**(1-2), 246-253.
- [8] Chen C-Y., Lin M-S. i Hsu K-R.: *Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a chelating resin containing aspartate groups*. J. Hazard. Mater., 2008, **152**(3), 986-993.
- [9] Zarzycki R., Sujka W., Dorabialska M. i Modrzejewska Z.: *The effect of chitosan form on copper adsorption*. Environmental Engineering Studies in Poland "Environmental Science Research". Kluwer, 2003, 199-206.
- [10] Zarzycki R., Sujka W., Dorabialska M. i Modrzejewska Z.: *Adsorpcja jonów srebra w hydrożelowych granulach chitozanowych*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Inżynieria Środowiska Stan Obecny i Perspektywy Rozwoju, 2005, 813-820.
- [11] Modrzejewska Z., Sujka W., Dorabialska M. i Zarzycki R.: *Adsorption of Cr(VI) on cross-linked chitosan beads*. Separat. Sci. Technol., 2006, **41**(1), 111-122.
- [12] Modrzejewska Z., Biniak S. i Zarzycki R.: *Adsorption of silver ions on chitosan hydrogel beads*. Environmental Engineering, Taylor & Francis, 2006, 529-534.

MECHANISM OF METAL ION SORPTION IN CHITOSAN HYDROGEL - CALORIMETRIC STUDIES

Abstract: In the present research, studies were performed to determine the character of adsorption of Ca(II), Cu(II), Ag(I) ions in chitosan. The studies were carried out for chitosan hydrogel. The character of sorption was determined on the basis of calorimetric studies. The heat of reaction was measured during the sorption of individual ions. The process of adsorption was carried out for a maximum ion concentration. It follows from the measurement of the heat of sorption for Cu(II) and Ag(I) ions that the sorption process has a chemical character, which is shown by a measurable thermal effect of the order of dozens kJ/mol. It is interesting that Ca(II) ions which have an advantageous influence on living organisms, do not reveal this effect.

Keywords: chitosan, adsorption, metal ions, heat reaction