

ZOFIA KUŁAK, ANTONI NIEKRASZEWICZ,  
HENRYK STRUSZCZYK

Instytut Włókien Chemicznych  
ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź

## Wykorzystanie chitozanu do sorpcji jonów metali ciężkich

### APPLICATION OF CHITOSAN AS SORBENT OF HEAVY METAL IONS

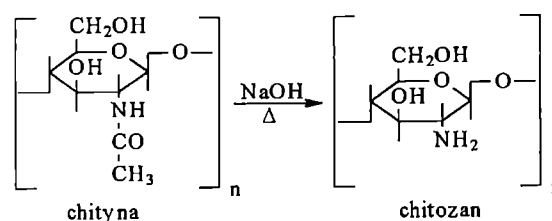
**Summary** — The effects are studied of some basic physico-chemical parameters of chitosan (average molecular weight  $M_v$ , degree of deacetylation SD and water retention value MRV) on the sorption ability of chitosan and the beads produced on its base. Also the dependence between the chitosan beads sorption properties and the beads forming conditions (concentration of chitosan solution in hydrochloric acid and concentration of NaOH in coagulation bath) is characterized. Sorption of initial chitosan and the beads formed out of it is defined in relation to the chosen metal ions:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ . It has been found that sorption capacity and dynamics of sorption of chitosan beads is significantly higher than that of initial chitosan. Sorption properties of beads do not depend on the concentration of NaOH in coagulation bath (0.75—1.5 mass%) nor on the  $M_v$  of chitosan within the range of  $M_v$  ( $129\text{—}504$ )  $\cdot 10^3$  and SD (80—88%) (Tables 1 and 2). The ions  $\text{Cu}^{2+}$  sorbed best and  $\text{Cr}^{6+}$  ions worst — from the salts solutions examined.

**Key words:** chitosan, chitosan beads, sorption properties, sorption of heavy metal ions

Nieustanny rozwój przemysłu oraz wzrost populacji ludzkiej na świecie przyczyniły się do zwiększenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego, zwłaszcza wodnego, co z kolei spowodowało wzrost zainteresowania metodami oczyszczania przemysłowych wód ściekowych nawet ze śladowych ilości jonów metali ciężkich (takich jak ołów, kadm, cynk, miedź) oraz toksycznych substancji organicznych i izotopów promieniotwórczych. Znane i dotychczas stosowane metody oczyszczania (chemiczna, jonitowa, biologiczna) nie pozwalają na całkowite usunięcie tych zanieczyszczeń ze ścieków, a koszty osiągnięcia dopuszczalnego poziomu stężeń substancji toksycznych są bardzo duże [1]. Cennym uzupełnieniem tradycyjnych sposobów, pozwalającym na dokładniejsze oczyszczenie wód ściekowych, jest wykorzystanie w tym celu chitozanu [2—4].

Chitozan czyli poli[ $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-deoksy-D-glukopiranoza] jest zdeacetylowaną pochodną chityny [schemat (1)] otrzymywanej w procesie przetwarzania pancerzy skorupiaków morskich, takich jak kraby, krewetki, kryl. Chityna jest drugim, obok celulozy, odtwarzalnym polimerem naturalnym wytwarzanym na drodze biosyntezy.

Chitozan ma wiele cennych cech, takich jak bioaktywność, biodegradowalność, zdolności błono- i włóknotwórcze oraz unikatowe właściwości sorpcyjne i chela-

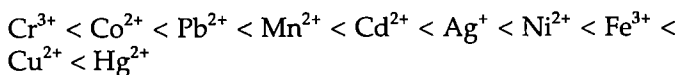


Schemat 1. Deacetylacja chityny

tujące w stosunku do jonów metali [2—7]. Właściwości sorpcyjne chitozanu spowodowały, że wykorzystuje się go przede wszystkim do oczyszczania wód ściekowych [8, 9]. Na efektywność sorpcji i chelatowania zanieczyszczeń mogą wpływać nie tylko właściwości chitozanu (stopień deacetylacji, ciężar cząsteczkowy), lecz także postać, w jakiej polimer został zastosowany [10].

Chitozan wyjściowy rozpuszczony w środowisku kwaśnym wykazuje dużą efektywność wiązania zanieczyszczeń. Usunięcie związanych z chitozaniem zanieczyszczeń następuje poprzez alkalizację środowiska i wytrącenie chelatów chitozanu jako osadu lub szlamu [2, 3]. Natomiast w środowisku obojętnym albo alkalicznym, w którym chitozan występuje w postaci stałej, jego efektywność jest wyraźnie mniejsza [3].

Koshijima [11] podaje następujący szereg efektywności wiązania jonów metali przez chitozan:



W Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi od wielu lat prowadzi się badania nad zastosowaniem różnych postaci chitozanu w ochronie środowiska [10]. Opracowano m.in. metodę otrzymywania chitozanu w postaci kulek mających silnie rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną oraz dużą zdolność sorpcji jonów metali ciężkich z wody. Wytworzone kulki, zawierające oprócz wody, średnio 3—10% polimeru, działają w wyniku dyfuzji jonów metali ciężkich lub substancji organicznych do ich wnętrza i wiązania tych zanieczyszczeń na drodze sorpcji i chelatowania. Rozwinięcie powierzchni wewnętrznej kulek w istotny sposób sprzyja tym procesom. W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badania wpływu podstawowych fizykochemicznych właściwości chitozanu oraz warunków formowania z niego kulek na właściwości sorpcyjne tych kulek.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały i odczynniki

Do badań stosowano różne typy chitozanu firmy CHEMOPOŁ COMPLEX (Indie) w postaci płatków (tab. 1).

Pozostałe stosowane w pracy związki (HCl, NaOH,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ) pochodziły od różnych producentów i miały czystość analityczną.

### Wytwarzanie kulek chitozanowych

3-proc. roztwory chitozanu w 0,75-proc. roztworze kwasu solnego wytlaczano sprężonym powietrzem z wielootworowego zestawu filierowego (średnica kanałki ok. 1 mm), tak aby wypływ cieczy następował w postaci oddzielnych kropeł. W wyniku koagulacji w 0,75-proc. i 1,5-proc. wodnym roztworze NaOH krople te zestalały się tworząc kulki średnicy 3—4 mm. W przypadku chitozanu o zmniejszonym  $M_v$  (oznaczonego symbolem P-66/2) do formowania stosowano także 8-proc. roztwór polimeru w 2,0-proc. wodnym roztworze kwasu solnego, a koagulację prowadzono w 2 i 4-proc. wodnym roztworze NaOH.

### Metodyka badań

#### Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego

Średni ciężar cząsteczkowy chitozanu wyjściowego i kulek chitozanowych oznaczano metodą wiskozymetryczną w rozpuszczalniku stanowiącym roztwór wodny o stężeniach: 0,2 M kwasu octowego, 0,1 M chlorku sodu, 4,0 M mocznika. Wartości wiskozymetryczne średniego ciężaru cząsteczkowego  $\bar{M}_v$  oznaczano w temp. 25°C z zależności [2]:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha \quad (1)$$

gdzie:  $[\eta]$  — graniczna liczba lepkościowa,  $K = 8,93 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,71$ .

#### Oznaczanie stopnia deacetylacji

Stopień deacetylacji (SD) oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego grup aminowych [12].

#### Oznaczanie wskaźnika wtórnego pęcznienia (WRV)

Wartość wskaźnika wtórnego pęcznienia (WRV) obliczono ze wzoru [12]:

$$\text{WRV} = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:  $m_0$  — początkowa masa próbki po wysuszeniu w temp. 105°C,  $m_n$  — masa chitozanu (g) przetrzymywanego w ciągu 20 h w wodzie i następnie odwirowanego przez 10 min z prędkością 4000 obr./min.

#### Oznaczanie zawartości chitozanu w kulkach

Oznaczanie zawartości chitozanu w kulkach prowadzono metodą wagową, susząc je do stałej masy w temp. 105±1°C.

#### Oznaczanie właściwości sorpcyjnych chitozanu i kulek chitozanowych

Właściwości sorpcyjne chitozanu i kulek chitozanowych oznaczano na podstawie zdolności usuwania jonów metali z 1-proc. wodnych roztworów ich soli. W tym celu w roztworze umieszczano odpowiednie ilości chitozanu lub kulek chitozanowych (stosunek kąpieli do chitozanu wynosił 5:1). Badania przeprowadzono w warunkach statycznych w temperaturze otoczenia. Stężenie sorbowanego jonu metalu w kąpieli po założonych czasach przetrzymywania oznaczano kolorymetrycznie za pomocą spektrometru "Specol 11"; długość fali  $\lambda$  odpowiadająca maksimum absorpcji wynosiła  $\text{Cu}^{+2}$  —  $\lambda_{\text{max}} = 710$  nm,  $\text{Ni}^{+2}$  —  $\lambda_{\text{max}} = 395$  nm,  $\text{Co}^{+2}$  —  $\lambda_{\text{max}} = 510$  nm,  $\text{Cr}^{+6}$  —  $\lambda_{\text{max}} = 350$  nm.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Wpływ warunków wytwarzania kulek chitozanowych na ich właściwości

Jak wynika z tabeli 1 wartość  $\bar{M}_v$  kulek chitozanowych jest od 16 do 30% mniejsza niż  $\bar{M}_v$  chitozanu wyjściowego. Zjawisko to jest spowodowane degradacją hydrolityczną polimeru zachodzącą w jego roztworach w rozcieńczonych kwasach. Zmniejszenie wartości średniego ciężaru cząsteczkowego w kulkach chitozanowych jest tym większe, im większa była początkowa wartość  $\bar{M}_v$  wyjściowego chitozanu. Wytworzone kulki chitozanowe mają natomiast ok. 10-krotnie większą wartość wskaźnika wtórnego pęcznienia WRV niż wyjściowy chitozan.

Nie stwierdzono zasadniczego wpływu stężenia NaOH w kąpieli koagulacyjnej w zakresie 0,75—1,5%

T a b e l a 1. Charakterystyka wyjściowego chitozanu i właściwości kulek wytwarzanych w różnych warunkach  
T a b l e 1. Characteristics of initial chitosan and chitosan beads formed in various conditions

Symbol chitozanu	Właściwości chitozanu wyjściowego			Warunki wytwarzania kulek chitozanych			Właściwości kulek		
	$M_v \cdot 10^{-3}$	SD, %	WRV, %	stężenie rozpuszczalnika, % mas. HCl	stężenie roztworu polimeru % mas.	stężenie kąpeli koagulacyjnej % mas. NaOH	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	WRV, %	zawartość polimeru % mas.
R/95	250	87,8	86,8	0,75	3	0,75	194	1150	3,92
				0,75	3	1,50	210	950	3,90
P-66/1	504	80,5	95,9	0,75	3	0,75	336	1140	3,94
				0,75	3	1,50	353	1070	3,96
P-66/2	129	80,5	111,0	0,75	3	0,75	110	1020	3,86
				0,75	3	1,50	110	880	3,87
P-66/2*	129	80,5	111,0	2,00	8	2,00	99	570	9,86
				2,00	8	4,00	95	560	10,18

mas. na wartość średniego ciężaru cząsteczkowego chitozanu i jego zawartość w wytworzonych kulkach. Zaobserwowano natomiast zmniejszenie wartości WRV w zakresie 6—18% w przypadku kulek chitozanych wytwarzanych w kąpeli koagulacyjnej o wyższym stężeniu (1,5-proc.) NaOH. W przypadku kulek formowanych ze stężonych roztworów chitozanu (8-proc.) stwierdzono spadek WRV o ok. 50%, w porównaniu z kulkami formowanymi z 3-proc. roztworu polimeru.

#### Badanie sorpcji siarczanu miedzi przez chitozan i kulki chitozanowe

W badaniach stosowano 1-proc. wodny roztwór siarczanu miedzi, oznaczając zmiany stężenia  $\text{CuSO}_4$  w wyniku oddziaływania dwóch różnych postaci chitozanu w warunkach statycznych. W tabeli 2 zestawiono dane

dotyczące sorpcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  przez chitozan wyjściowy oraz przez kulki chitozanowe.

Z tabeli tej wynika, że kulki chitozanowe charakteryzują się zdecydowanie lepszą sorpcją jonów miedzi niż chitozan wyjściowy, zwłaszcza na początkowym etapie tego procesu. Już po upływie 1 godziny kulki chitozanowe ulegają wysyceniu w 80—90%, w stosunku do całkowitej pojemności sorpcyjnej. W tych samych warunkach chitozan wyjściowy wiąże tylko 30—50% soli miedzi. Nie stwierdziliśmy natomiast istotnego wpływu stężenia NaOH w kąpeli koagulacyjnej na właściwości sorpcyjne kulek chitozanych.

Wpływ  $\bar{M}_v$  chitozanu na jego pojemność sorpcyjną oznaczoną po 24 i 48 h wobec jonów miedzi jest również niewielki (por. tab. 1 i 2). Oznaczona po 48 h pojemność sorpcyjna kulek chitozanych wynosiła ok. 0,25 g  $\text{Cu}^{2+}$ /g chitozanu i była 25—29% większa niż od-

T a b e l a 2. Wpływ postaci chitozanu i stężenia kąpeli koagulacyjnej na przebieg sorpcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$   
T a b l e 2. Effect of the form of chitosan and coagulation bath concentration on  $\text{Cu}^{2+}$  ions sorption

Symbol chitozanu	Postać chitozanu	Stężenie kąpeli koagulacyjnej % mas. NaOH	Sorpcja (w g $\text{Cu}^{2+}$ na g chitozanu) po czasie:						
			15 min	30 min	60 min	120 min	5 h	24 h	48 h
R/95	Wyjściowy	—	0,025	0,036	0,053	0,080	0,108	0,183	0,193
	Kulki	0,75	0,153	0,188	0,220	0,232	0,233	0,243	0,247
	Kulki	1,50	0,141	0,179	0,217	0,231	0,234	0,241	0,243
P-66/1	Wyjściowy	—	0,045	0,068	0,093	0,122	0,157	0,187	0,193
	Kulki	0,75	0,142	0,178	0,209	0,225	0,233	0,240	0,238
	Kulki	1,50	0,135	0,169	0,206	0,224	0,232	0,237	0,238
P-66/2	Wyjściowy	—	0,042	0,063	0,090	0,122	0,151	0,194	0,194
	Kulki	0,75	0,137	0,181	0,210	0,225	0,227	0,254	0,254
	Kulki	1,50	0,054	0,185	0,211	0,232	0,235	0,249	0,253
P-66/2*	Kulki	2,00	0,061	0,080	0,104	0,126	0,152	0,165	0,194
	Kulki	4,00	0,152	0,077	0,100	0,123	0,147	0,162	0,187

Uwaga: P-66/2\* — stężenie roztworu chitozanu — 8% mas., w pozostałych przypadkach — 3% mas.

powiedniego chitozanu wyjściowego. Spośród stosowanych w badaniach różnych rodzajów chitozanu dwukrotnie mniejszą dynamiką sorpcji odznaczał się chitozan o symbolu R/95 (znacznie mniejsze wartości sorpcji na początkowych etapach procesu).

Kulki formowane z roztworów chitozanu P-66/2 o stężeniu równym 3 i 8-proc. charakteryzowały się zawartością polimeru odpowiednio 4% i 10% i różniły się wyraźnie zdolnością sorpcji jonów miedzi. Dotyczyło to zarówno pojemności sorpcyjnej po krótkim okresie traktowania (15, 30 min.), jak też sorpcji po 24 i 48 h. Kulki wytwarzane z 8-proc. roztworu chitozanu po 48 h wiązały, w przeliczeniu na chitozan, ok. 25% mniej jonów miedzi niż kulki formowane z roztworu 3-proc. Te gorsze właściwości sorpcyjne wynikają z mniejszej powierzchni wewnętrznej takich kulek, o czym świadczy mniejsza wartość WRV. Przyczynę mniejszej powierzchni kulek koagulowanych z bardziej stężonych roztworów chitozanu stanowi niekorzystna zmiana szybkości koagulacji w takich warunkach.

T a b e l a 3. Wpływ pH roztworu siarczanu miedzi na dynamikę sorpcji przez kulki chitozanowe<sup>a)</sup>

T a b l e 3. Effect of pH value of cupric sulfate solution on sorption dynamics of chitosan beads (chitosan R/95 – 3 wt.% solution)

pH wodnego roztworu CuSO <sub>4</sub>	Sorpcja (w g Cu <sup>+2</sup> na g chitozanu) po czasie:					
	15 min	60 min	120 min	5 h	24 h	48 h
11,10	0,041	0,055	0,064	0,067	0,070	0,070
4,27	0,153	0,220	0,232	0,233	0,243	0,247
1,30	0,060	0,078	0,080	0,080	0,080	0,080

<sup>a)</sup> chitozan R/95 — roztwór 3-proc.

Zbadaliśmy również wpływ pH roztworu siarczanu miedzi na sorpcję kulek chitozanowych (tabela 3). Wpływ ten jest istotny: zwiększenie pH roztworu CuSO<sub>4</sub> z 4,27 do 11,10 (za pomocą wody amoniakalnej) spowodowało ok. 70-proc. spadek pojemności sorpcyjnej kulek. W roztworze CuSO<sub>4</sub> o obniżonym pH (1,30) następowało podobne zmniejszenie zdolności sorpcyjnych).

T a b e l a 4. Sorpcja wybranych jonów metali przez kulki chitozanowe

T a b l e 4. Sorption of selected metal ions by chitosan beads

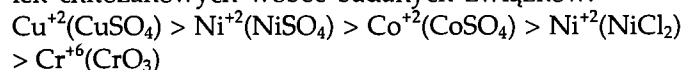
Rodzaj związku	pH roztworu	Sorpcja (w g jonów metali na g chitozanu) po czasie:						
		15 min	30 min	60 min	120 min	5 h	24 h	48 h
CuSO <sub>4</sub>	4,27	0,153	0,188	0,220	0,232	0,233	0,243	0,247
NiCl <sub>2</sub>	5,43	0,120	0,141	0,165	0,169	0,174	0,174	0,176
NiSO <sub>4</sub>	6,32	0,123	0,158	0,190	0,200	0,200	0,200	0,203
CoSO <sub>4</sub>	5,46	0,106	0,133	0,166	0,173	0,182	0,182	0,182
CrO <sub>3</sub>	3,78	0,037	0,043	0,049	0,050	0,052	0,053	0,055

## Sorpcja jonów różnych metali przez kulki chitozanowe

W celu oceny zdolności sorpcyjnej jonów różnych metali wykorzystano kulki wytworzone z chitozanu R/95 rozpuszczonego w 0,75-proc. HCl, koagulowane w 0,75-proc. roztworze wodnym NaOH. Wyniki zawiera tabela 4.

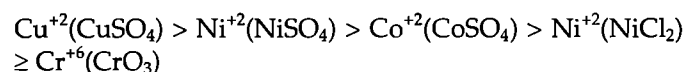
Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że kulki chitozanowe najlepiej sorbuja i mają największą pojemność sorpcyjną w stosunku do CuSO<sub>4</sub>. W przypadku jonów niklu kulki mają większą całkowitą pojemność sorpcyjną i szybciej się nasycają z roztworów siarczanu niklu niż z roztworów chlorku niklu. Najwolniej wiązany jest chrom i najmniejsza jest tu pojemność sorpcyjna po 48 h.

Na podstawie wyników zawartych w tabeli 4 można przedstawić następujący szereg zdolności sorpcyjnej kulek chitozanowych wobec badanych związków:



## WNIOSKI

Kulki chitozanowe mają ok. 10-krotnie większą wartość wskaźnika wtórnego pęcznienia (WRV), niż chitozan wyjściowy i wyraźnie większą całkowitą pojemność sorpcyjną. Stężenie NaOH w kąpeli koagulacyjnej stosowanej do wytwarzania kulek chitozanowych w zakresie 0,75—1,5% mas. NaOH oraz wartości średniego ciężaru cząsteczkowego chitozanu w badanych zakresie  $\bar{M}_v$  tj. (129—504) · 10<sup>3</sup> i stopnia deacetylacji chitozanu (80—88%) nie wpływają na właściwości kulek. Natomiast właściwości te zależą od rodzaju wiązanych jonów metali w następujący sposób:



*Badania były finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu nr 3 T0 9B 08513.*

## LITERATURA

1. "Chemiczne zagrożenie środowiska w Polsce" — Raport Sekcji Ochrony Środowiska PTChem (Wiadomości Chem. 1989, 249—312).
2. Muzzarelli T. A. A.: "Chitin", Pergamon Press, Nowy Jork 1978, str. 214—216.
3. Struszczyk H., Kivekäs O.: *Br. Polym. J.* 1990, **23**, 261—265.
4. Muzzarelli R. A. A. i współpr.: *Separation Sci. and Technol.* 1978, **13**, 153.
5. Bough W. A.: *Process Biotech.* 1976, **11**, 13.
6. Jha I. i współpr.: *J. Envir. Eng.* 1988, **114**, 962.
7. Bodek K. H.: *Polimery* 2000, **45**, 818.
8. Proceedings of 4<sup>th</sup> International Conference on Chitin/Chitosan, Trondheim (Norwegia) 1988.
9. Proceedings of 5<sup>th</sup> International Conference on Chitin/Chitosan, Princeton, N.J. (USA) 1991.
10. Kułak Z., Niekraszewicz A., Struszczyk H.: "Badania nad wykorzystaniem chitozanu do oczyszczania wody" w pracy zbiorowej "Postęp w chemii i zastosowaniu chityny i jej pochodnych" (red. Struszczyk H.), cz. II, Polskie Towarzystwo Chitynowe, Łódź 1996, str. 224—236.
11. Koshijima T., Tonaka R., Muraki E., Yamada A., Yaku F.: *Cellulose Chem. Techn.* 1973, **7**.
12. Bodek K. H.: *Acta Poloniae Pharm. — Drug Research* 1995, **52**, nr 4, 337.
13. Ferrus R., Fayes P.: *Cell Chem. Techn.* 1973, **11**, 663.

Otrzymano 11 I 2000 r.



*Najlepsze życzenia szczęśliwego  
Nowego Roku 2001  
Czytelnikom, Autorom i Współpracownikom*



*składa  
Redakcja*

