

## ADSORPCJA KWASU p-NITROTOLUENOSULFONOWEGO (PNTS) W ZŁOŻU CHITOZANOWYM

ROMAN ZARZYCKI, MAŁGORZATA DORABIALSKA, WITOLD SUJKA,  
ZOFIA MODRZEJEWSKA

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź

Key words: adsorption, chitosan, beads, p-nitrotoluenesulfonic acid.

### ADSORPTIVE SEPARATION OF p-NITROTOLUENSULFONIC ACID ON CHITOSAN BEADS

Adsorption capacity of chitosan towards toxic p-nitrotoluenesulfonic acid (PNTS) was investigated in this study. An adsorption isotherm was determined at 293 K. The character of the process was specified. On the basis of calorimetric measurements the thermal power of the process was determined. The investigations revealed that chitosan was a good PNTS adsorbent, the adsorption of this compound had a character of chemisorption and took place on the adsorbent surface.

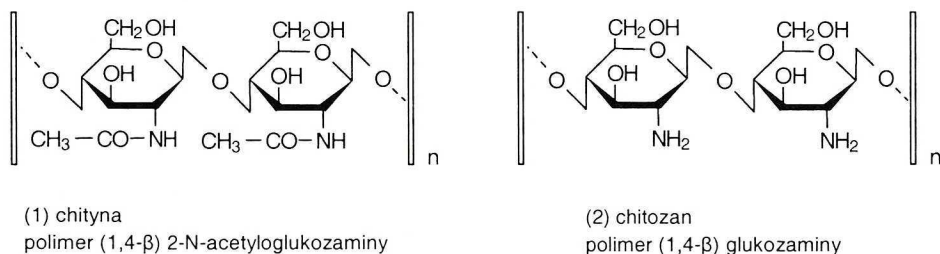
#### Streszczenie

W pracy sprawdzono możliwości adsorpcyjne chitozanu w stosunku do toksycznego kwasu p-nitrotoluenosulfonowego (PNTS). Wyznaczono izotermę adsorpcji w 293 K. Określono charakter procesu. Na podstawie pomiarów kalorymetrycznych wyznaczono moc cieplną procesu. Przeprowadzone badania wskazują, że chitozan jest dobrym adsorbentem PNTS-u, adsorpcja związku ma charakter chemisorpcji i zachodzi na powierzchni adsorbentu.

#### WSTĘP

Adsorpcja jest jedną z częściej wykorzystywanych metod usuwania zanieczyszczeń ze środowisk ciekłych i gazowych. O skuteczności metody, decyduje przede wszystkim dobór odpowiedniego adsorbenta do usuwanego związku [11–12]. Szczególną uwagę zwraca się na efektywne, nietoksyczne adsorbenty pochodzenia naturalnego.

Jednym z polimerów rokujących duże nadzieje na wykorzystanie w tej dziedzinie jest pochodna chityny – chitozan. Chityna występuje głównie w pancerzach skorupiaków, owadów, tkankach grzybów i stanowi produkt uboczny w procesie ich przerobu. Z chemicznego punktu widzenia chityna jest polimerem N-acetylo-D-glukozyaminy [9] z wiązaniami  $\beta$ -1,4 glikozydowymi. Chitozan jest produktem deacetylacji chityny. W wyniku reakcji hydrolizy następuje wymiana grup acetylowych na aminowe. Budowę chemiczną tych polimerów przedstawiono na rysunku 1.



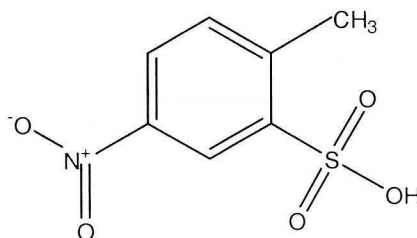
Rys. 1. Budowa chemiczna chityny i chitozanu.  
Chemical structure of chitin and chitosan.

Wyższa reaktywność grup aminowych powoduje, że chitozan jest polimerem o lepszej rozpuszczalności, a w związku z tym jest łatwiejszy w przerobieniu i może znaleźć szersze zastosowanie. Ze względu na swój zasadowy charakter chityna i chitozan wykazują unikalne właściwości różniące je od innych polisacharydów. Najważniejsze z nich to: nietoksyczność, biogodność z organizmem ludzkim, zdolność tworzenia związków chelatowych, zatrzymywanie w strukturze substancji obcych, właściwości jonoselektywne [3–5]. Powyższe właściwości predysponują chitozan do zastosowań w wielu dziedzinach, a przede wszystkim w medycynie, biotechnologii i ochronie środowiska. Na uwagę zasługuje również fakt, że wykorzystanie chitozanu wiąże się jednocześnie z utylizacją odpadów powstających przy przerobieniu skorupiaków.

W ochronie środowiska, właściwości adsorpcyjne chitozanu i zdolność tworzenia związków chelatowych wykorzystane były głównie do separacji jonów metali grup przejściowych, a zwłaszcza usuwania toksycznych jonów metali ciężkich. Badano separację jonów Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II), Hg (II), Cr (III i VI) [1–10]. Z przeglądu literatury wynika, że z innych związków toksycznych stwarzających zagrożenie dla środowiska i człowieka chitozan wykorzystany był również do usuwania pestycydów [13].

Celem prowadzonych badań jest sprawdzenie możliwości wykorzystania właściwości adsorpcyjnych chitozanu do usuwania kwasu p-nitrotoluenosulfonowego (PNTS).

PNTS jest to kwas organiczny, używany do produkcji helioforów. W wyniku reakcji sulfonowania toluenu powstaje kwas toluenosulfonowy. Kwas o-toluenosulfonowy ulega następnie reakcji nitrowania, w wyniku której otrzymuje się kwas p-nitrotoluenosulfonowy (PNTS). Jest on toksyczny, niebiodegradowalny i trudny do usunięcia ze ścieków. Budowę chemiczną przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Budowa chemiczna kwasu p.-nitrotoluenosulfonowego  
Chemical structure of p-nitrotoluenesulfonic acid

## MATERIAŁY I METODY

### CHARAKTERYSTYKA ZŁOŻA ADSORPCYJNEGO

Adsorpcję PNTS-u prowadzono w nieruchomym złożu. Jako adsorbent wykorzystano porowate kulki chitozanowe o średnicy zmieniającej się w granicach  $3,5 \div 5,0 \times 10^{-3}$  m. Wytwarzano je metodą inwersji faz z 4% roztworu chitozanu o średniej masie cząsteczkowej  $2 \cdot 10^5$  D i stopniu deacetylacji 68%. Jako rozpuszczalnik chitozanu zastosowano 4% kwas octowy. Kulki formowano do 10% wodorotlenku sodu i pozostawiono w nim na okres 2 h, po czym odmywano wodą destylowaną aż do uzyskania obojętnego odczynu wody, w której pozostawiono kulki.

### CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MEDIUM

Badania prowadzono dla PNTS-u o czystości 92,2% (wartość oznaczona kulo-metrycznie). Adsorpcję PNTS badano z roztworów wodnych o stężeniu od 0,05 do  $2 \text{ kg/m}^3$ .

### METODY ANALIZY

Stężenie PNTS-u określano metodą spektrofotometryczną (przy użyciu spektrofotometru UV/VIS Lambda 11 firmy Perkin Elmer) przy długości fali 278 nm.

Określenie mocy cieplnej procesu adsorpcji na kalorymetrze (CPA-1 firmy Chemi Sens).

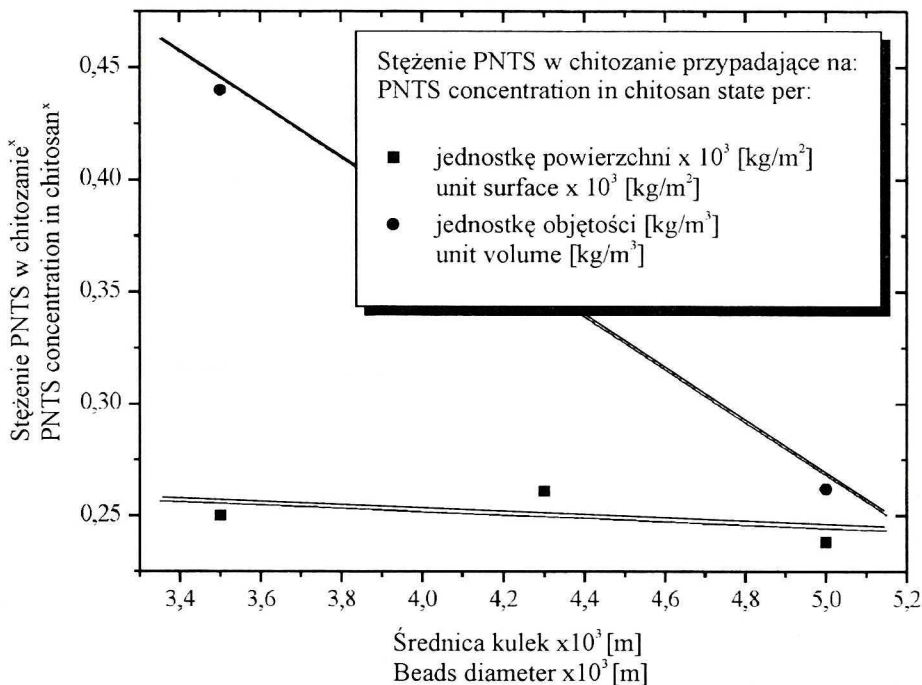
### ZAKRES BADAŃ

Przeprowadzone badania obejmowały:

- zbadanie charakteru procesu adsorpcji,
- określenie warunków równowagi,
- wyznaczenie mocy cieplnej procesu (ciepła adsorpcji).

### OKREŚLENIE CHARAKTERU ADSORPCJI

Chitozanowe formy porowate wytwarzane metodą inwersji faz wykazują wysoki wskaźnik wtórnego pęcznienia ( $WRV = 900$ ) oraz podwójny pik (w temp. około 380 K) przy określaniu entalpii metodą DSC. Parametry te wskazują na rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną oraz istnienie w strukturze tzw. wody związanej. Z powyższych względów przeprowadzono badania, które miały na celu określenie, czy adsorpcja zachodzi na zewnętrznej powierzchni adsorbentu, czy w jego objętości (masie). Sprawdzenia tego dokonano w oparciu o badania prowadzone na złożach o zmiennych średnicach. Do badań wykorzystano kulki chitozanowe o średnicach zmieniających się w granicach  $3,5 \div 5 \times 10^{-3}$  m. Adsorpcję prowadzono dla roztworów PNTS-u o stężeniu początkowym  $0,056 \text{ kg/m}^3$  i objętości  $0,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . Wyznaczono stężenie PNTS w stanie równowagi przypadające na jednostkę objętości i powierzchni. Wyniki przedstawiono na rysunku 3.



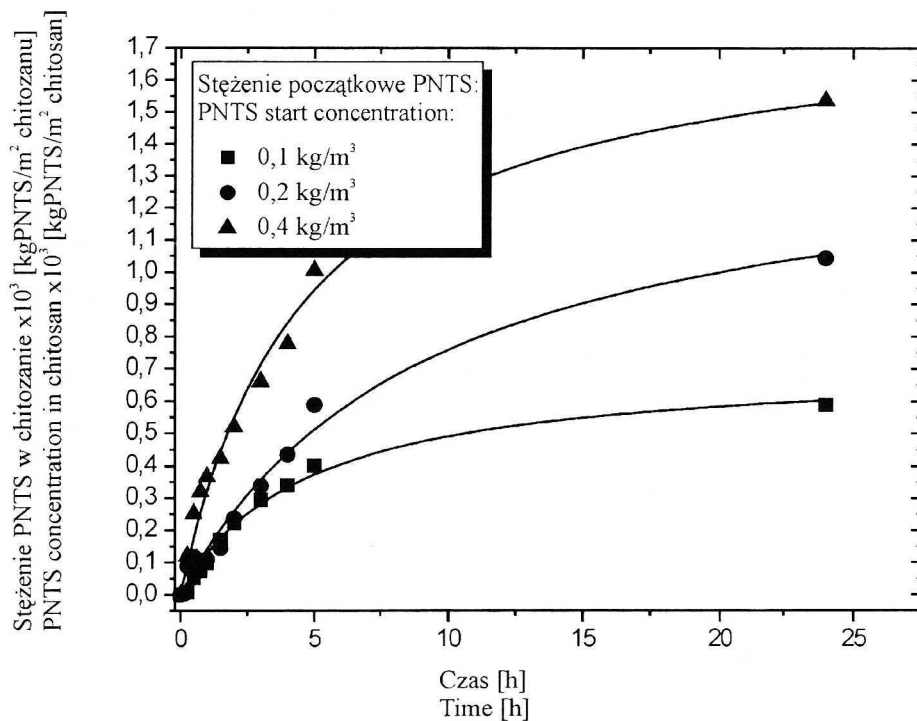
Rys. 3. Stężenie PNTS w stanie równowagi przypadające na jednostkę powierzchni i objętości  
PNTS concentration in the equilibrium state per unit surface and volume

Prosta wyznaczona z punktów • oznacza zmianę stężenia PNTS przypadającą na jednostkę objętości adsorbentu w zależności od średnicy kulek, natomiast prosta przechodząca przez punkty oznaczone ■ oznacza zmianę stężenia PNTS przypadającą na jednostkę powierzchni adsorbentu w zależności od średnicy kulek.

Przeprowadzone badania wykazały, że stężenie PNTS-u w chitozanie w stanie równowagi przypadające na jednostkę powierzchni praktycznie jest stałe i nie zależy od średnicy kulek, natomiast stężenie PNTS w odniesieniu do jednostki objętości chitozanu zależy od średnicy kulek – im mniejsza średnica, tym stężenie wyższe. Stąd nasuwa się wniosek, że adsorpcja zachodzi przede wszystkim na zewnętrznej powierzchni adsorbentu. Fakt ten można próbować wyjaśnić następująco: wysoki wskaźnik WRV świadczący o rozwiniętej powierzchni wewnętrznej kulek, wskazywałby na to, że adsorpcja powinna zachodzić w całej masie kulek, jednak obecność w strukturze wody związanej, która zdecydowanie zmniejsza efektywny promień porów struktury, prawdopodobnie powoduje, że dyfuzja cząsteczek PNTS-u do wnętrza struktury jest utrudniona lub wręcz niemożliwa, stąd adsorpcja PNTS-u mimo rozwiniętej powierzchni wewnętrznej kulek chitozanowych zachodzi głównie na zewnętrznej powierzchni kulek.

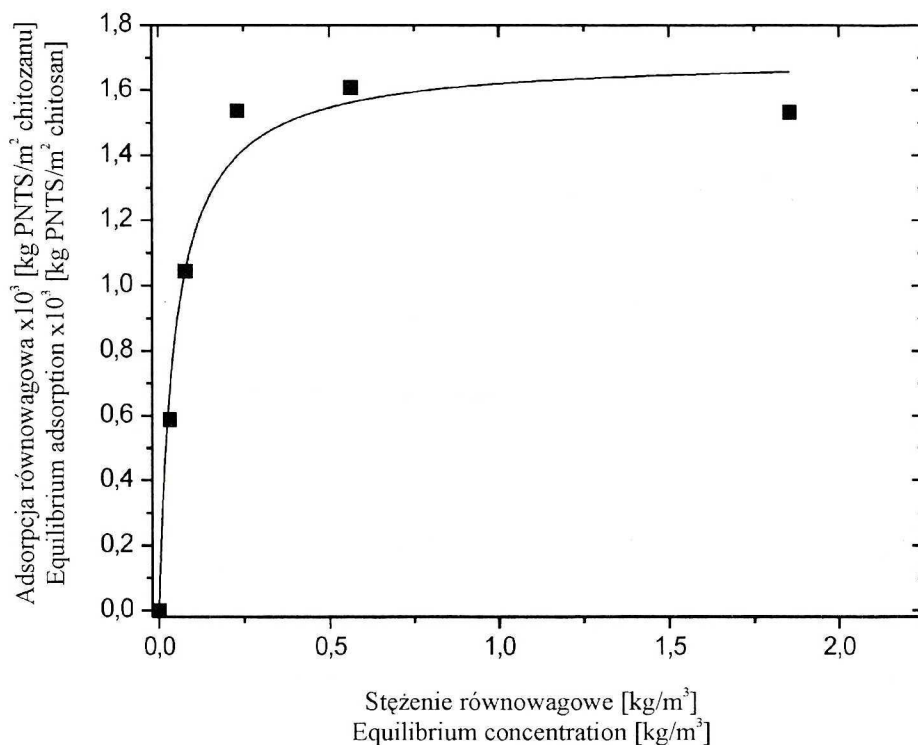
OKREŚLENIE WARUNKÓW RÓWNOWAGI

Badanie szybkości procesu adsorpcji prowadzono w układzie statycznym, w temperaturze 293 K. Polegało ono na wyznaczeniu zmiany masy zaadsorbowanego PNTS-u w czasie. Z uwagi na wcześniej przeprowadzone badania, z których wynikało, że adsorpcja zachodzi na zewnętrznej powierzchni adsorbentu masę zaadsorbowanego PNTS-u określano w przeliczeniu na jednostkę powierzchni adsorbentu. Szybkość procesu określono dla roztworów PNTS-u o stężeniu 0,1; 0,2; 0,4 kg/m<sup>3</sup> i objętości 0,25x10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>. Jako adsorbent wykorzystano kulki chitozanowe o średnicy 4,2x10<sup>-3</sup> m i masie 20x10<sup>-3</sup> kg (co stanowi powierzchnię adsorpcyjną 70x10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> oraz masę adsorbentu wynoszącą 1,15x10<sup>-3</sup> kg czystego chitozanu). Pomiary stężenia wykonywano przez pierwsze 5 godzin co 15 min, następnie po 24 i 48 h. Wyniki przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Ustalanie się stanu równowagi  
 Setting of the equilibrium state

Z przebiegu krzywych wynika, że proces adsorpcji w układzie statycznym zachodzi głównie w ciągu 5 h. Ustalenie warunków równowagi następuje po 24 h. Pomiary stężenia PNTS po 48 h są analogiczne, jak po 24 h (czego już nie przedstawiano na wykresie). Wyznaczenie izotermy adsorpcji PNTS wykonano w temperaturze 293 K, dla stężeń PNTS-u w fazie ciekłej zmieniających się w szerokim zakresie od 0,05÷2 kg/m<sup>3</sup>. Wyniki przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Zmiana równowagowej wielkości adsorpcji od stężenia równowagowego  
Equilibrium adsorption vs equilibrium concentration

Zależność adsorpcji równowagowej od stężenia równowagowego można opisać równaniem Langmuira:

$$A^* = \frac{34c^*}{1+20c^*}$$

gdzie:  $A^*$  – adsorpcja równowagowa x 10<sup>3</sup> [kg PNTS/ m<sup>2</sup> chitozanu],  
 $c^*$  – stężenie równowagowe [kg/m<sup>3</sup>],

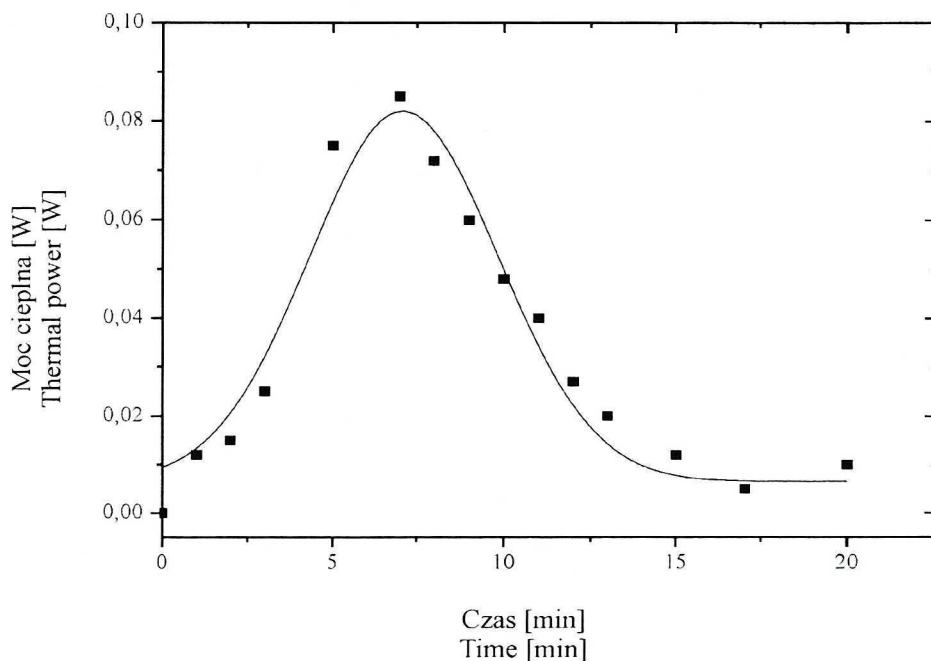
które po przekształceniu przyjmuje postać:

$$A^* = 1,62 \frac{21c^*}{1+(21-1)c^*} .$$

Jest to równanie izotermy adsorpcji z roztworów dwuskładnikowych.

WYZNACZENIE MOCY CIEPLNEJ

W celu określenia charakteru wiązań adsorptywu z adsorbentem, tzn. sprawdzenia czy mamy do czynienia z chemisorpcją czy adsorpcją fizyczną, przeprowadzono badania kalorymetryczne i określono energię procesu, która może świadczyć o tym, że mamy do czynienia z procesem chemisorpcji. Zmianę mocy cieplnej procesu w czasie przedstawiono na rysunku 6. Po wrzuceniu kulek do roztworu PNTS daje się zaobserwować wyraźny pik – wzrost mocy cieplnej. Efekt cieplny jest mierzalny i wynosi 37 J/g chitozanu, następuje on po upływie około 6,5 min. i trwa około 3 min. Prawdopodobnie zgodnie z modelem dyfuzji przez film, w przypadku nieruchomego złoża przez kilka minut (6,5 min.) trwa transport masy z głębi fazy ciekłej do powierzchni granicznej, a następnie przez warstewkę cieczy otaczającej ziarno do powierzchni adsorbentu, po czym dopiero przez 3 min. zachodzi reakcja wiązania PNTS-u z chitozaniem. Fakt ten potwierdza przypuszczenie, że wiązanie PNTS-u z chitozaniem ma raczej charakter chemiczny. Wskazują na to również badania desorpcji PNTS-u z kulek, która praktycznie nie zachodzi.



Rys. 6. Efekt cieplny procesu  
Thermal effect of the process

## WNIOSKI

1. Kulki chitozanowe wykazują zdolność adsorpcyjną w stosunku do kwasu p-nitrotoluenosulfonowego (PNTS), a zatem proces adsorpcji PNTS na kulkach stanowić może potencjalną metodę jego utylizacji.

2. Adsorpcja PNTS zachodzi przede wszystkim na zewnętrznej powierzchni kulek, ma ona charakter chemisorpcji. Izotermę adsorpcji daje się opisać typowym równaniem Langmuira.

3. Proces adsorpcji PNTS jest interesujący z uwagi na jego wydajność. Maksymalna adsorpcja równowagowa w temperaturze 293 K wynosi  $1,6 \times 10^{-3}$  [kg PNTS/m<sup>2</sup> chitozanu].

## LITERATURA

1. Bailey S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka: *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, Wat. Res., **33**, 2469–2479 (1999).
2. Guibal E., C. Milot, J.M. Tobin: *Metal-anion sorption by chitosan beads: Equilibrium and kinetic studies*, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 1454–1463 (1998).
3. Guibal E., A. Larkin, A. Vincent, J.M. Tobin: *Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions*, Ind. Eng. Chem. Res., **38**, 4011–4022 (1999).
4. Hsien T.G., G.L. Rorrer: *Heterogeneous cross-linking of chitosan gel beads, kinetics, modeling and influence on cadmium ion adsorption capacity*, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 3631–3638 (1997).
5. Inoue K., Y. Baby, K. Yoshizuka: *Adsorption of metals on chitosan and crosslinked copper-complexed chitosan*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **30**, 465–475 (1993).
6. Lasko C.L., M.P. Hurst: *An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater*, Environ. Sci. Technol., **33**, 3622–3226 (1999).
7. Li Q., J. Zhu, J. Daugulis: *Polysaccharide microcapsules and microporous beads for enhanced chromatographic separation*, Biomat., Art. Cells & Immob. Biotech., **21**, 3, 391–398 (1993).
8. Modrzejewska Z., W. Kamiński: *Separation of Cr (VI) on chitosan membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., **38**, 4946–4950 (1999).
9. Muzzarelli R.A.A.: *Natural chelating polymers*, Pergamon Oxford, 1973.
10. Noble L., A.I. Gray, L. Sadiq, I.F. Uchegbu: *A non-covalently cross-linked chitosan based hydrogel*, International J. of Pharmaceutics, **192**, 173–182 (1999).
11. Paderewski M.L.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1999.
12. Yoshizuka K., Z. Lou, K. Inoue: *Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal*, Reactive & Functional Polymers, **44**, 47–54, (2000).
13. Zarzycki R., A. Chacuk, M. Starzak: *Absorpcja i absorberia*, WNT, Warszawa 1995.

Wpłynęło: 6 kwietnia 2001, zaakceptowano do druku: 13 czerwca 2001.