

## ODSTRANĚNÍ MODELOVÉHO ZÁKALU CHITOSANEM

**Ing. Zuzana Klímová<sup>1)</sup>, Doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.<sup>1,2)</sup>**

<sup>1)</sup> FCH VUT v Brně, Purkyňova 118, Brno, 612 00, klimova-z@fch.vutbr.cz

<sup>2)</sup> W&ET Team, Box 27, Písecká 2, 370 11 České Budějovice, p.dolejs@tiscali.cz

### ÚVOD

Biopolymer chitosan je složený z monomeru glukosaminu s molekulovou hmotností průměrně 106 Daltonů a stupněm polymerace průměrně 104. Je silně bazický, netoxický, dobře rozpustný ve slabých roztocích organických a anorganických kyselin (např. v kyselině octové, mravenčí, chlorovodíkové atd.). Změny rozpustnosti chitosanu se projevují v závislosti na změnách pH, na molekulové hmotnosti, stupni deacetylce a iontovém složení roztoku. Chitosan se získává deacetylací a depolymerací chitinu. Chitin získaný ze skořápek mořských živočichů je rozemlet na prášek a následně deacetylován horkým 1-2 mol.l<sup>-1</sup> roztokem NaOH. Získaný produkt je promýván deionizovanou vodou do doby, kdy je pH suspenze chitosanu blízké 7. Následuje sušení při 80 °C po dobu 48 hodin. Optimální podmínky předúpravy k přípravě modifikovaného chitosanu jako koagulantu je deacetylce 45% zásadou (NaOH) po dobu 60 minut a rozpuštění v 0,1% HCl [1, 2].

Stupeň deacetylce (DDA – degree of deacetylation) odpovídá D-glukosamidovým skupinám a pohybuje se v rozmezí 70 – 100 %. Závisí na teplotě, reakční době a koncentraci použitého roztoku NaOH. Chitosan je charakterizován i čistotou, která je definovaná obsahem popela, proteinů a biologickou stabilitou (přítomností mikroorganismů, kvasinek, plísní a endotoxinů).

Chitosan je široce studován pro svoje sorpční vlastnosti s kationty kovů, anorganickými aniontovými roztoky a pesticidy. Obsahuje velké množství hydroxylových skupin přispívajících k chelatačnímu efektu. Vysoký obsah aminoskupin způsobuje kladný náboj v kyselém prostředí [3]. Chitosan je kationtový polyelektrolyt, proto se předpokládá jeho koagulace s negativně nabitými suspendovanými částicemi (huminové látky), které se nacházejí v povrchových vodách [1, 4]. Chitosan se v oblasti úpravy pitné vody začal využívat v zahraničí a to mimo sorpce iontů kovů i k odstranění organického znečištění nebo přírodních organických látek [5].

Chitosan je také antibakteriální, biokompatibilní a díky biodegradabilitě šetrný k životnímu prostředí. Pro tyto vlastnosti je aplikován v potravinářském průmyslu (odstranění barvy a nerozpuštěných látek, stabilizátor barvy, jako konzervační prostředek), v medicíně (součást obvazů, kontrola cholesterolu v krvi, řízení uvolňování léčiv), v biotechnologii (imobilizace enzymů, separace proteinů, buněčná regenerace a fixace, chromatografie), v zemědělství (hnojivo, kontrolované uvolňování agrochemikálií), v papírenském průmyslu (úprava povrchů), membrány

(kontrola propustnosti, reversní osmóza) a kosmetice. V posledních letech se začíná v některých zemích využívat při úpravě povrchových vod na vodu pitnou, k čištění odpadních vod (odstranění iontů kovů, koagulant či flokulant barvy a organických sloučenin, např. proteinů). Například v Norsku se již na několika úpravách pitné vody chitosan používá [6, 7].

Zákal lze definovat jako snížení průhlednosti (transparence) vody nerozpuštěnými látkami. Čírost vody patří mezi základní požadavky na jakost pitné a užitkové vody (především pro potravinářský, textilní a papírenský průmysl). Zákal vody je způsoben anorganickými a organickými látkami přirozeného nebo antropogenního původu, např. jílové minerály, hydratované oxidy kovů (především železa a manganu), bakterie, plankton (řasy a sinice), detrit (jemně dispergované zbytky těl rostlinných a živočišných organismů), apod. Přestože je zákal způsoben zdravotně nezávadnými látkami, způsobuje nežádoucí vzhled vody, což je významné zejména při hodnocení jakosti pitné a užitkové vody. Zákal je významným parametrem při posuzování účinnosti procesů úpravy vody a jedním z kritérií pro odhad dávky koagulačního činidla [8].

## METODIKA

Experimentální práce byla provedena na vzorcích modelové vody v laboratoři FCH VUT v Brně. Modelová voda byla připravována ředěním vody odebrané z rašeliniště u obce Radostín, vodovodní a destilovanou vodou tak, aby bylo v příslušné sérii pokusů zaručeno konstantní složení vody. Na odstraňování zákalu byl použit 0,5% roztok chitosanu, připravený z komerčně dostupného chitosanu TM 324 (Primex, Island) v 0,1M HCl. Použitý chitosan měl molekulovou hmotnost 110 Kd a stupeň acetylce 0,06.

Parametry výchozí modelové vody, do které byl přidáván bentonit pro tvorbu zákalu, jsou uvedeny v tabulce 1. Experimentální práce byla rozdělena na dvě série pokusů. V první sérii testů se pracovalo s modelovou vodou o určité hodnotě zákalu, u které se hledala neúčinnější dávka chitosanu. V druhé sérii byl dávkován chitosan o koncentraci 3 mg/l do modelových vod s různou hodnotou zákalu.

**Tabulka 1. Základní parametry výchozí modelové vody**

pH	KNK <sub>4,5</sub> [mmol.l <sup>-1</sup> ]	$\chi$ [mS.m <sup>-1</sup> ]	A <sub>254</sub> (1 cm)	A <sub>387</sub> (5 cm)	A <sub>820</sub> (5 cm)	Zákal [NTU]
<b>6,3</b>	<b>0,4</b>	<b>16,7</b>	<b>0,178</b>	<b>0,196</b>	<b>0,015</b>	<b>2,4</b>

KNK<sub>4,5</sub> – kyselinová neutralizační kapacita

$\chi$  - vodivost

A<sub>254</sub> – absorbance při 254 nm

A<sub>387</sub> – absorbance při 387 nm

A<sub>820</sub> – absorbance při 820 nm

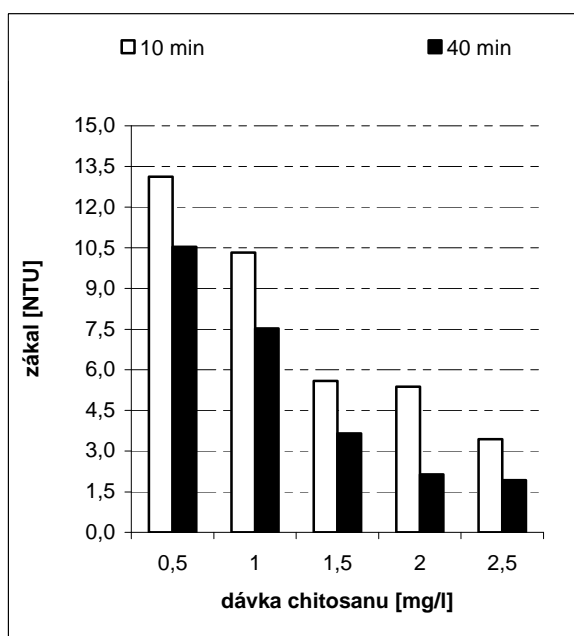
NTU - nephelometric turbidity unit

Pokusy byly prováděny na míchací koloně Flocculator 2000 (Kemira Kemwater). Na míchací koloně bylo nastaveno rychlé míchání na 40 otáček za minutu po dobu 30 sekund a pomalé míchání na 10 otáček za minutu po dobu 40 minut. Po pomalém míchání následovala sedimentace 10 a 40 minut.

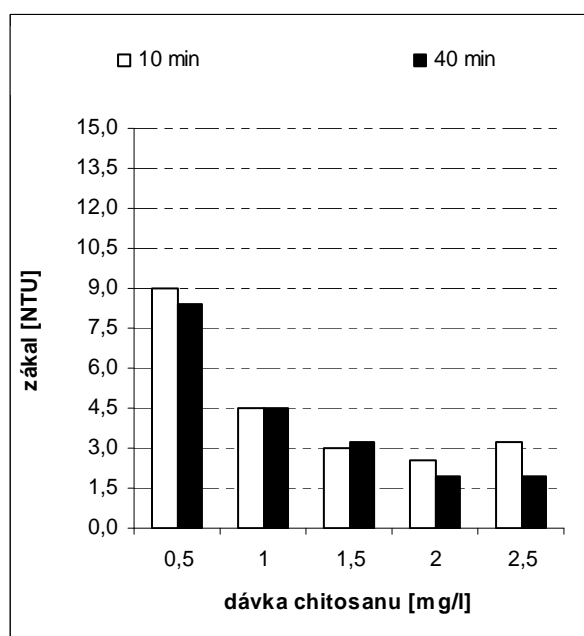
Hodnoty zjištěné po sedimentaci poskytují informace o části separovatelné suspenze, tj. o vzniklých vločkách, jejichž sedimentační rychlost je minimálně 0,12 m/hod. Pískovou filtrací jsou efektivně odstraňovány i vločky s menší sedimentační rychlostí, které podléhají jen Brownovu pohybu, to znamená, že v reálném čase téměř nesedimentují. Separační účinnosti provozní pískové filtrace se lze přiblížit centrifugací. Na toto téma bylo napsáno několik publikací [9, 10].

## VÝSLEDKY

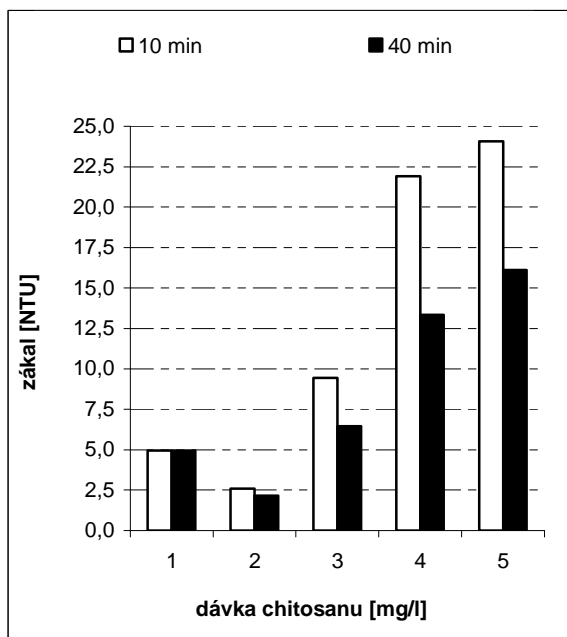
V první sérii testů bylo připraveno pět modelových vod s hodnotou zákalu 25, 35, 45, 100 a 200 NTU. Do modelové vody s hodnotou zákalu 25 a 35 NTU byl přidán chitosan v dávkách od 0,5 do 2,5 mg/l. Jak je patrné z obr. 1 a 2, s rostoucí dávkou chitosanu rostla účinnost odstranění zákalu, dávkou 2 a 2,5 mg/l došlo k odstranění zákalu o více než 90 % na hodnoty zákalu nižší než 5 NTU. Na modelové vodě s hodnotou zákalu 45 NTU byly vyzkoušeny i vyšší dávky chitosanu, výsledky jsou shrnuty v obr. 3. Dávkou 2 mg/l došlo k poklesu zákalu na hodnotu 2,5 NTU, tj. k odstranění o více než 90 %. Aplikací vyšších dávek 3 – 5 mg/l chitosanu docházelo ke snížení účinnosti. Na obr. 4 a 5 jsou zaznamenány výsledky odstranění zákalu modelové vody s vysokou hodnotou zákalu, 100 a 200 NTU, které dosahovalo téměř 100 %. Pro dávky chitosanu 2 a 2,5 mg/l se hodnoty zákalu po úpravě dostaly pod hodnotu 1 NTU.



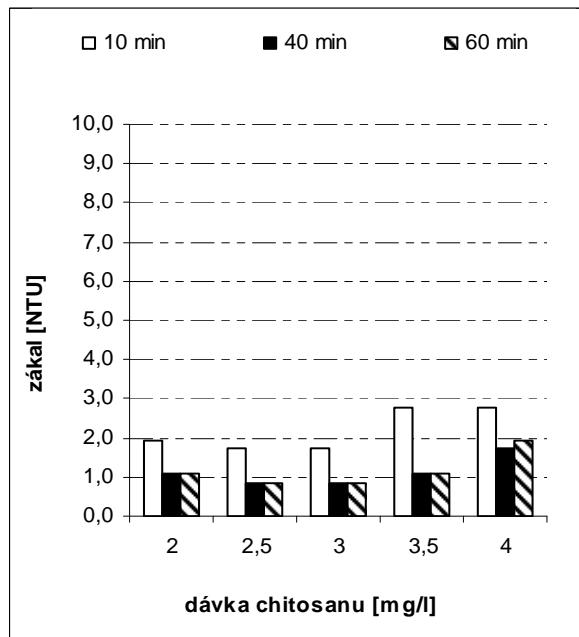
Obr. 1. Odstranění počátečního zákalu 25 NTU chitosanem



Obr. 2. Odstranění počátečního zákalu 35 NTU chitosanem

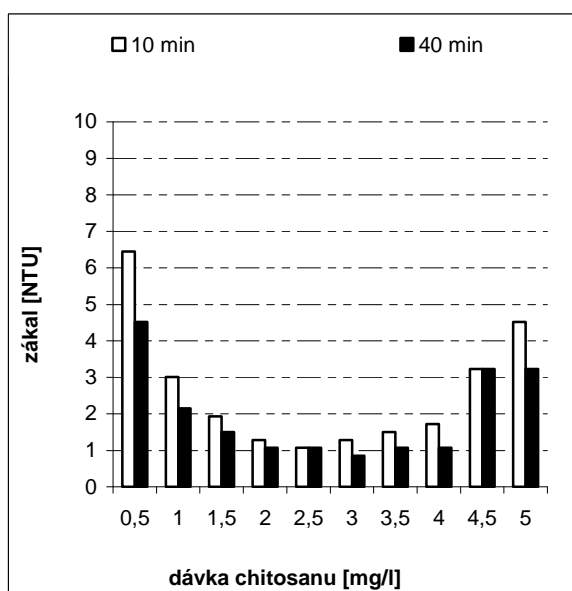


**Obr. 3. Odstranění počátečního zákalu 45 NTU chitosanem**

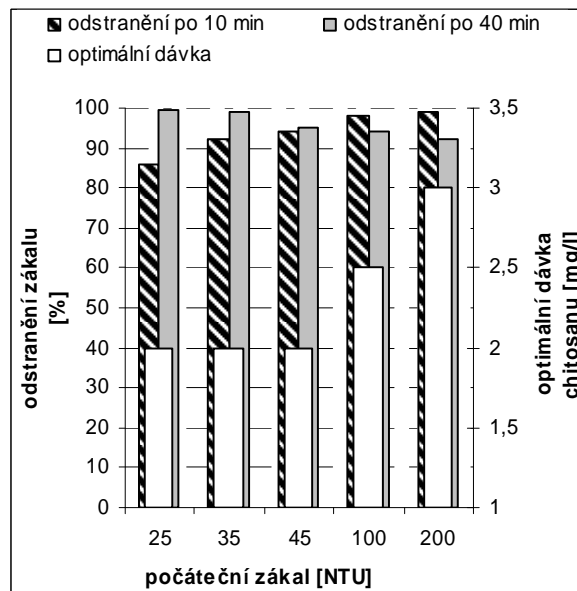


**Obr. 4. Odstranění počátečního zákalu 100 NTU chitosanem**

Z obr. 6., který shrnuje výsledky první série pokusů, je patrné, že s rostoucí hodnotou počátečního zákalu modelové vody roste účinnost odstranění zákalu po 10minutové sedimentaci. Po 40minutové sedimentaci je odstranění zákalu více než 90%. Optimální dávky chitosanu jsou u počátečního zákalu do 50 NTU 2 mg/l, u vyššího zákalu se dávka chitosanu zvyšuje. Při počátečního zákalu 200 NTU je optimální dávka 3 mg/l. Zbytkové hodnoty zákalu se pro optimální dávky chitosanu pohybují pod hodnotou 2,5 NTU.

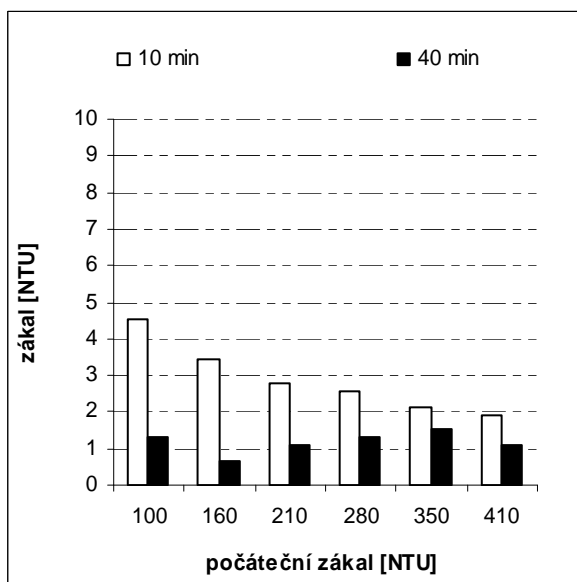


**Obr. 5. Účinnost odstranění zákalu 200 NTU chitosanem**

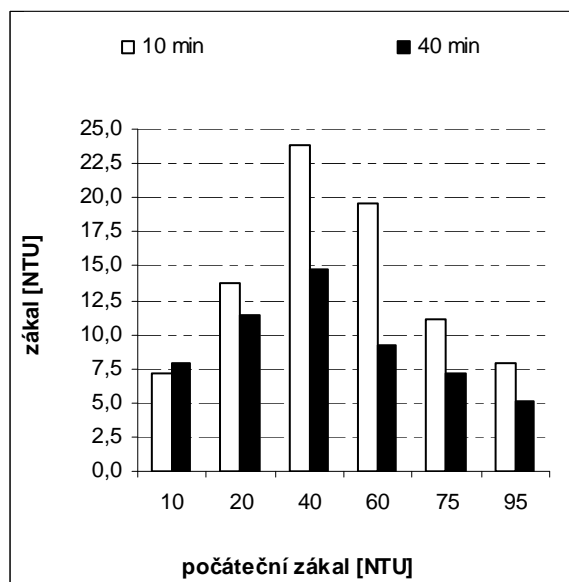


**Obr. 6. Shrnutí účinnosti odstranění zákalu chitosanem (I. série pokusů)**

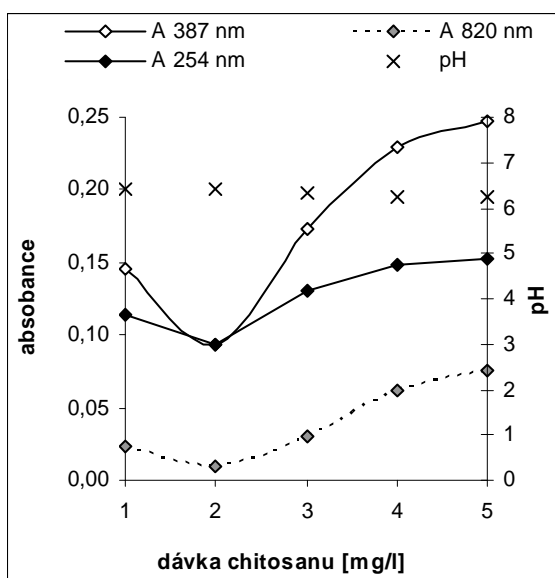
**V druhé sérii testů** byl dávkován chitosan o koncentraci 3 mg/l do modelových vod s různou hodnotou zákalu. Z obr. 7. je patrné, že dochází k téměř 100% odstranění zákalu při vysokých počátečních hodnotách zákalu modelové vody. Zbytkový zákal se po 40minutové sedimentaci pohybuje do hodnoty 1,5 NTU. Je zajímavé, že dávka 3 mg/l je pro nižší hodnoty zákalu modelové vody příliš vysoká, viz obr. 8. Zde se zbytkové hodnoty zákalu pro počáteční zákal 20 a 40 NTU pohybují i nad hodnotou 10 NTU.



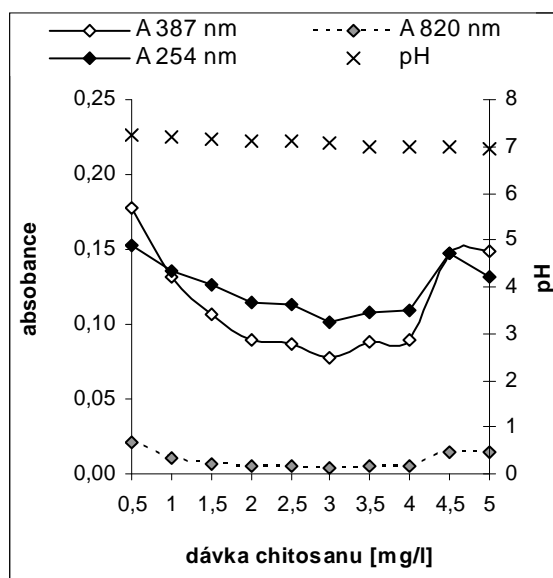
**Obr. 7. Odstranění zákalu při dávkce chitosanu 3 mg/l a vysokých hodnotách zákalu modelové vody**



**Obr. 8. Odstranění zákalu při dávkce chitosanu 3 mg/l a nízkých hodnotách zákalu modelové vody**



**Obr. 9. Hodnoty zbytkových absorbancí při odstranění počátečního zákalu 45 NTU chitosanem**



**Obr. 10. Hodnoty zbytkových absorbancí při odstranění počátečního zákalu 200 NTU chitosanem**

V obr. 9. a 10. jsou uvedeny zbytkové absorbance a hodnoty pH. Pro modelové vody s počátečním zákalem 45 NTU a 200 NTU je patrný největší pokles zbytkových absorbancí při dávce 2 mg/l.

## ZÁVĚRY

Aplikace chitosanu pro koagulaci zakalených vod se jeví jako nadějný způsob úpravy těchto vod. Při relativně nízkých dávkách chitosanu dochází k téměř 100% odstranění zákalu. Již při dávce 0,5 mg/l byl zaznamenán pokles zákalu pod hodnotu 10 NTU.

Nejnižšího odstranění zákalu (pouhých 60 %) bylo překvapivě dosaženo pro modelovou vodu s hodnotou zákalu 25 NTU.

Další testy s chitosanem budou mít za cíl nalezení vlivů různých parametrů na optimální dávky chitosanu při úpravě mírně zakalených vod a dále srovnání chitosanu s běžně používanými koagulanty.

## LITERATURA

- [1] Divakaran R., Sivasankara Pilla V.N.: Flocculation of river silt using chitosan. *Water Research* Vol. 36, pp. 2414-2418, 2002.
- [2] Chihpin H., Shuchuan Ch., Ruhsing P.J.: Optimal condition for modification of chitosan: A biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water Reseach* Vol. 34, No 3, pp. 1057-1062, 2000.
- [3] Sorlier P., Denuzieu A., Viton C., Domard A.: Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules* 2 (3), pp. 765-772, 2001.
- [4] Divakaran R., Sivasankara Pillai V.N.: Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Water Resarch* Vol. 35, No 16, pp. 3904-3908, 2001.
- [5] Klímová Z.: Využití chitosanu při úpravě pitné vody. Sborník konference VODA ZLÍN 2008, s., Zlínská vodárenská, a.s., Voding Hranice s.r.o., Zlín 2008.
- [6] Bratskaya S., Avramenko V.A., Sukhoverkhov S.V., Schwarz S.: Flocculation of humic substancies and their derivates with chitosan. *Colloid Journal*, Vol. 64, No. 6, pp. 681-685, 2002.
- [7] Kumar R., Majeti N.V.: A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers* Vol. 45, pp. 1-27, 2000.
- [8] Pitter P.: *Hydrochemie*. 3.vyd. Praha: VŠCHT, 568 s. 1999.
- [9] Dolejš P.: Laboratorní test pro stanovení separovatelnosti organických látek koagulací. Sborník konference Hydrobiologie a kvalita vody údolních nádrží, s. 210-215. JčBC ČSAV a ČSVTS JiVaK, České Budějovice 1984.
- [10] Dolejš P.: Stanovení optimálních dávek při úpravě huminových vod koagulací. 2. Experimentální část. *Vodní hospodářství - Ochrana ovzduší*, 44, č. 7, s. 10-15 1994.