

Sylwia KWIATKOWSKA-MARKS, Leonard KOPÍŃSKI, Marek WÓJCIK

e-mail: sylwia.kwiatkowska@utp.edu.pl

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Konduktometryczne wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji jonów miedzi w granulach biosorbentu alginianowego

Wprowadzenie

Metale ciężkie, do których zaliczamy również miedź, od najdawniejszych czasów znajdowały różnorodne zastosowania w gospodarce człowieka i do dnia dzisiejszego stanowią cenny surowiec, wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu. Jednak metale ciężkie nie ulegają biodegradacji i wykazują tendencję do silnej akumulacji w organizmach żywych.

Związki miedzi do środowiska przedostają się głównie z zakładów przeróbki rudy miedzi i jej wzbogacania, z galwanizerni, zakładów przemysłu barwników i włókien sztucznych [1]. Niewielka ilość miedzi jest niezbędna roślinom i zwierzętom jako tzw. mikroelement, jednak w większych ilościach związki miedzi są toksyczne i stanowią poważne zagrożenie dla wielu ekosystemów. Dlatego też, w ostatnich czasach, ważnym zagadnieniem praktycznym stało się usuwanie miedzi i innych metali ciężkich ze ścieków przemysłowych oraz pozyskiwanie ważnych ekonomicznie metali z rozcieńczonych roztworów wodnych.

Jedną z metod usuwania metali ciężkich jest biosorpcja na materiale pochodzenia biologicznego. Bardzo efektywnymi biosorbentami jonów metali ciężkich są alginiany [2]. Odnosi się to szczególnie do rozcieńczonych roztworów wodnych. Alginiany to liniowe polisacharydy zbudowane z reszt kwasu β -D-mannuronowego i α -L-guluronowego, połączonych wiązaniami 1 \rightarrow 4 glikozydowymi. Pozyskuje się je z brunatnych alg i szeroko stosuje w przemyśle spożywczym i chemicznym jako substancje stabilizujące, zagęszczające i żelujące.

Przez odpowiednią obróbkę alginianów otrzymuje się żele alginianowe w postaci kulistych granulek biosorbentu, które stosuje w identycznych rozwiązaniach procesowych i aparaturowych jak w przypadku klasycznych wymienników jonowych. Po regeneracji biosorbenty te mogą być użyte ponownie.

Szybkość procesów przebiegających w granulach biosorbentów najczęściej jest ograniczana na skutek oporów dyfuzji wewnętrznej [3, 4], którą charakteryzuje efektywny współczynnik dyfuzji D_e .

Prowadząc proces w układzie zamkniętym i stosując intensywne mieszanie w celu wyeliminowania oporów dyfuzji zewnętrznej, szybkość dyfuzji wyznacza się na podstawie zmian stężenia sorbatu w roztworze. Do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji często stosowany jest model kurczącego się rdzenia, który oznacza się symbolem SCM (*Shrinking Core Model*). W modelu tym zakłada się, istnienie w kulistej granulce nieprzereagowanego rdzenia, otoczonego powłoką materiału przereagowanego [5]. Zaletą modelu są stosunkowo proste obliczenia. Do obliczeń efektywnego współczynnika dyfuzji, stosowano również model absorpcji liniowej LAM (*Linear Absorption Model*) [3]. Jest on jednak bardzo rzadko stosowany ze względu na skomplikowane obliczenia numeryczne. Obydwa modele nie zawsze dają zadowalające rezultaty i jednocześnie są związane ze stosowaniem pracochłonnych procedur analitycznych przy pomiarze stężenia jonów metali ciężkich. W celu wyeliminowania tych ograniczeń zaproponowano nową metodę wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji [6]. Istotą tej metody polega na pomiarze zmian przewodnictwa roztworu miedzi, które zależy od stężenia tego roztworu i powiązaniu tych pomiarów z efektywnym współczynnikiem dyfuzji.

Przeprowadzone badania miały na celu wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji jonów Cu(II) w granulach alginianu wapnia różniących się zawartością biopolimeru. Wyznaczanie efektywnego

współczynnika dyfuzji przeprowadzono za pomocą nowo opracowanej metody konduktometrycznej.

Metoda wyznaczania D_e

Metoda konduktometryczna polega na pomiarze przewodnictwa roztworu, do którego dyfundują z granulek biosorbentu, jony badanego metalu. Zmiany przewodnictwa są zależne od efektywnego współczynnika dyfuzji. Doświadczenie prowadzi się dla dyfuzji sorbatu z granulek sorbentu do roztworu w układzie zamkniętym.

Przy opracowaniu modelu dyfuzji sorbatu z sorbentu do roztworu założono, że:

1. Sorbent ma postać kul o promieniu R .
2. Całkowita objętość ziaren jest sumą objętości ciała stałego i objętości porów.
3. Podczas sorpcji pory są całkowicie wypełnione rozpuszczalnikiem.
4. Transport masy odbywa się wyłącznie wskutek dyfuzji w przestrzeni porów.
5. Stężenie sorbatu w cieczy jest równomierne (homogeniczność roztworu).
6. Objętość cieczy nie ulega zmianie.
7. Nie występuje desorpcja jonów sorbatu z sorbentu.

Transport masy w porach sorbentu jest procesem nieustalonym i może być opisany drugim równaniem Ficka, przy założeniu, że efektywny współczynnik dyfuzji jest wielkością stałą. Ponadto, gdy ziarna sorbentu homogenicznego są kulami to ogólny bilans masowy dla dyfuzji substancji w kulistych granulach (dla stanu nieustalonego) ma postać [7]:

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C_S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Jeśli N granulek zawierających substancję rozpuszczoną (sorbat) zanurzy się w dobrze mieszanym, pozbawionym sorbatu roztworze o ściśle określonej objętości, wtedy warunki początkowe i graniczne są następujące:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & 0 < r < R & C_S = \text{const} \\ t = 0 & r > R & C_L = 0 \\ t > 0 & r = 0 & \frac{\partial C_S}{\partial r} = 0 \\ t > 0 & r = R & V_L \frac{\partial C_L}{\partial t} = K_p A_s D_e \frac{\partial C_S}{\partial r} \Big|_{r=R} \end{array}$$

Przy założeniu, że sorbat jest jednorodnie rozłożony w całej granulce, a granulki są w równowadze z fazą ciekłą, to szybkość dyfuzji sorbatu z granulek sorbentu do roztworu jest dana następującym równaniem opisującym dyfuzję substratów na zewnątrz kuli w układzie zamkniętym [8, 9]:

$$C_L = \left(\frac{C_{S0}}{1 + \alpha} \right) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \exp\left(-q_n^2 \frac{D_e t}{R^2}\right) \right] \quad (2)$$

Ponieważ C_{∞} (stężenie równowagowe sorbatu w roztworze) jest powiązane z C_{S0} (stężeniem sorbatu w granulach dla $t = 0$) w następujący sposób:

$$C_{\infty} = \frac{C_{S0}}{(1 + \alpha)} \quad (3)$$

to równanie (2) można zapisać jako:

$$\frac{C_L}{C_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-q_n^2 \frac{D_e t}{R^2}\right) \quad (4)$$

gdzie q_n reprezentuje dodatnie niezerowe pierwiastki równania (5):

$$\operatorname{tg} q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad (5)$$

a parametr α jest zdefiniowany za pomocą równania (6):

$$\alpha = \frac{3V_L}{4N\pi R^3 K} \quad (6)$$

Przez dobór odpowiednich warunków doświadczenia ($\alpha \geq 100$, czyli objętość próbki sorbentu jest co najmniej 100 razy mniejsza od objętości wody destylowanej) możliwe jest uproszczenie równania (4) do postaci wyprowadzonej dla układu otwartego (w takim przypadku unika się kłopotliwego obliczania kolejnych wartości q_n):

$$\frac{C_L}{C_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (7)$$

Ponieważ w nowej metodzie konduktometrycznej wyznaczanie efektywnego współczynnika dyfuzji oparte jest na pomiarach przewodnictwa roztworu, do którego następuje dyfuzja sorbatu, to przy założeniu, że zależność przewodnictwa od stężenia ma charakter liniowy, otrzymujemy następujące równanie (uzyskane w wyniku przekształcenia równania dyfuzji nieustalanej [10]):

$$\frac{P_t}{P_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (8)$$

gdzie:

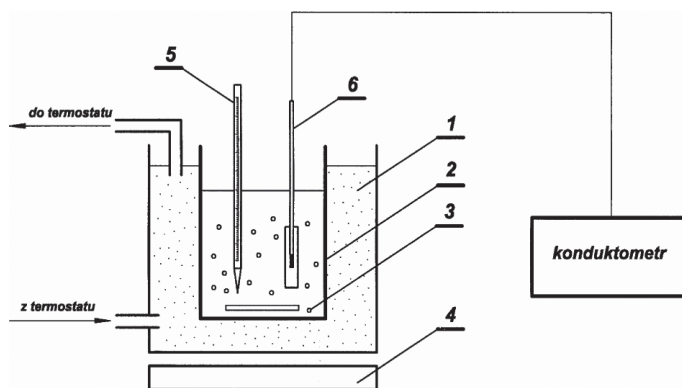
P_t – przewodnictwo roztworu po czasie t ,
 P_∞ – przewodnictwo roztworu po czasie ∞ .

Część doświadczalna

Metoda polega na prowadzeniu badań w układzie zamkniętym. Do zlewki z wodą destylowaną wprowadza się ściśle określoną próbkę alginianu nasyconego jonami Cu(II). Zawartość zlewki musi być termostатовana oraz intensywnie mieszana, aby wyeliminować opory dyfuzji zewnętrznej i zapewnić idealne wymieszanie w układzie. Jony Cu(II) znajdujące się w porach sorbentu dyfundują do wody destylowanej, a o szybkości procesu decyduje efektywny współczynnik dyfuzji. Wzrost stężenia jonów Cu(II) w roztworze prowadzi do wzrostu przewodnictwa, które mierzy się konduktometrem. Jeżeli objętość próbki sorbentu jest co najmniej 100 razy mniejsza od objętości wody destylowanej i zależność przewodnictwa od stężenia ma charakter liniowy, wówczas do obliczenia efektywnego współczynnika dyfuzji stosuje się równanie (8). Dlatego do doświadczenia używano taką ilość granulek alginianowych, aby ich całkowita objętość nie przekraczała 1 cm^3 . Nasycone miedzią granulki wrzucano do 100 cm^3 wody destylowanej z jednoczesnym uruchomieniem mieszadła magnetycznego i stopera. Przez cały czas trwania doświadczenia utrzymywano stałą temperaturę ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Po określonym czasie (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 min., itd., aż do ustalenia się wartości przewodnictwa na stałym poziomie), mierzono przewodnictwo roztworu.

Aparaturę do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji przedstawiono na rys. 1. Składała się ona ze zlewki – 2 o pojemności 120 ml, termostатовanego płaszczu wodnego – 1, mieszadła magnetycznego – 4, termometru – 5 i konduktometru z elektrodą – 6.

Używane do badań granulki alginianu wapnia otrzymano poprzez mechaniczne wytłaczanie wodnego roztworu alginianu sodowego do roztworu sieciującego zawierającego jony wapnia. W produkcji granulek alginianowych wykorzystany został alginian sodowy DMF firmy KELCO. Wszystkie granulki otrzymywano w ten sam sposób. Wodny roztwór alginianu wkraplano za pomocą pompy infuzyjnej SCAN-1 M, do roztworu sieciującego, zawierającego jony wapnia (stosowano $0,05 \text{ mol/dm}^3$ roztwór CaCl_2). W trakcie procesu żelowania, trwającego 30 minut, następowało wiązanie przez granulki alginianowe obecnych



Rys. 1. Schemat aparatury do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji

w roztworze jonów wapnia. W celu ustalenia się równowagi pomiędzy jonami wapnia obecnymi w roztworze i zaadsorbowanymi przez granulki, na 24 godziny granulki wrzucano do nowej porcji $0,05 \text{ mol/dm}^3$ CaCl_2 . Uzyskane granulki różniły się zawartością alginianu w żelu (od 1,3 do 4,2% mas.). Granulki przechowywano w chłodziarce w roztworze będącym mieszaniną $0,01 \text{ mol/dm}^3$ KCl i $0,001 \text{ mol/dm}^3$ CaCl_2 .

Aby mieć pewność, że w porach nie ma jonów wapniowych, mogących wpływać na przewodnictwo roztworu, przed użyciem granulek do badań, przemywano je wodą destylowaną. Następnie granulki nasycono przez 24 godziny miedzią(II). W tym celu przygotowywano $0,1 \text{ M}$ roztwór Cu(II), w którym zanurzano odpowiednią ilość granulek alginianu wapnia. Roztwór był mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego. Oznaczenia przewodnictwa miedzi przeprowadzono za pomocą mikrokomputerowego konduktometru CPC-551 firmy ELMETRON.

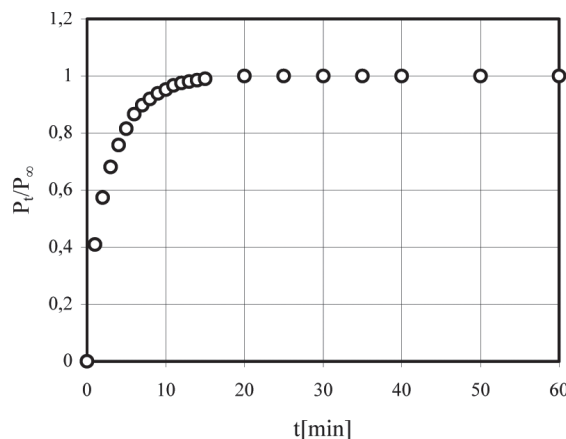
Wszystkie doświadczenia przeprowadzono przy stałym pH roztworu (5,0), do którego dyfundowały jony miedzi(II) i w stałej temp. $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Omówienie wyników badań

Wykonano badania, które potwierdziły liniowy charakter zależności przewodnictwa roztworu od stężenia jonów miedzi w tym roztworze, ponadto przeprowadzono analizę, na podstawie której stwierdzono, że uzyska się wystarczającą dokładność wyników, jeśli do wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji jonów Cu(II) w granulkach alginianu wapnia wykorzysta się 6 pierwszych członów równ. (8) [6].

Przeprowadzone pomiary przewodnictwa roztworu, do którego dyfundowały jony miedzi z granulek wykorzystano przy wyznaczeniu efektywnego współczynnika dyfuzji. Współczynnik ten obliczono z równ. (8) stosując procedurę optymalizacyjną regresji nieliniowej Levenberga-Marquardta zawartą w programie SLIDE WRITE Plus.

Na rys. 2 przedstawiono przykładową zależność P_t/P_∞ od czasu trwania procesu.



Rys. 2. Zależność P_t/P_∞ od czasu trwania procesu dla dyfuzji jonów miedzi z granulek alginianowych o zawartości suchej masy 1,3%

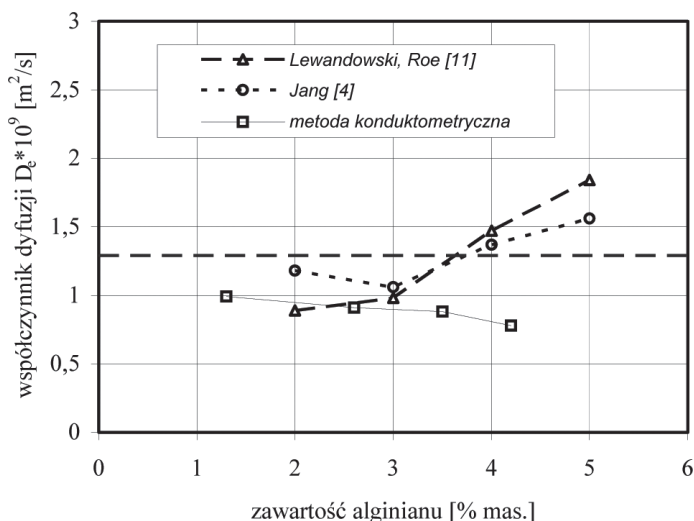
W tabeli 1 przedstawiono uzyskane wartości efektywnych współczynników dyfuzji jonów miedzi w granulach biosorbentu alginiano-wego o różnej zawartości alginianu oraz ich współczynniki korelacji.

Tab. 1. Efektywne współczynniki dyfuzji jonów miedzi (II) dla różnych granulok alginianowych

Zawartość alginianu w granulach [% mas.]	Efektywny współczynnik dyfuzji $D_e \cdot 10^9$ [m ² /s]	Współczynnik korelacji r^2
1,3	0,99	0,991
2,6	0,91	0,993
3,5	0,88	0,994
4,2	0,78	0,984

Analizując tabelę 1 wyraźnie widać spadek wartości D_e spowodowany wzrostem zawartości alginianu w granulach sorbentu. Jest to zgodne z mechanizmem procesu dyfuzji w porowatych nośnikach. Uzyskano dobrą zgodność danych doświadczalnych z modelem matematycznym, świadczą o tym wysokie wartości współczynnika korelacji.

W celu porównania uzyskanych wyników z danymi literaturowymi (obliczenia metodą SCM), wykonano rys. 3, gdzie przedstawiono zależność efektywnego współczynnika dyfuzji jonów Cu(II), od zawartości alginianu wapnia w granulach.



Rys. 3. Współczynniki dyfuzji jonów miedzi dla różnych zawartości alginianu w granulach oraz ich porównanie z danymi literaturowymi

W badaniach używano rozcieńczonego wodnego roztworu CuCl_2 . W związku z tym obliczono współczynnik dyfuzji CuCl_2 w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym (ozn. D_{CuCl_2}), korzystając z równania Nernsta. W temperaturze 25°C współczynnik dyfuzji CuCl_2 wynosi $1,29 \cdot 10^{-9}$ m²/s (pozioma linia przerywana na rys. 3).

Wszystkie otrzymane metodą konduktometryczną wartości D_e są mniejsze od obliczonego współczynnika dyfuzji CuCl_2 w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym $D_{\text{CuCl}_2} = 1,29 \cdot 10^{-9}$ m²/s, podczas gdy wartości efektywnego współczynnika dyfuzji jonów miedzi w granulach alginianu wapnia uzyskane przez Lewandowskiego [11] i Janga [4] (obydwaj liczyli metodą SCM) dla alginianów zawierających 4% i więcej alginianu, są większe niż D_{CuCl_2} . Ponadto metoda SCM dała wartości D_e wzrastające wraz ze wzrostem zawartości alginianu w granulach, co jest niezgodne z mechanizmem procesu dyfuzji w porowatych nośnikach.

Wnioski

Analiza otrzymanych wyników prowadzi do następujących wniosków: metoda konduktometryczna jest prostą i dającą dobre rezultaty, metodą obliczania efektywnego współczynnika dyfuzji jonów miedzi (II) w sorbentach alginianowych.

Otrzymane metodą konduktometryczną wartości efektywnego współczynnika dyfuzji są mniejsze od współczynnika dyfuzji CuCl_2 w bardzo rozcieńczonym roztworze wodnym.

Wzrost zawartości alginianu w granulach biosorbentu od 1,3 do 4,2% mas. prowadzi do zmniejszenia się wartości D_e w zakresie od 0,99 do $0,78 \cdot 10^{-9}$ [m²/s].

Wartości D_e wyznaczone przez Lewandowskiego [11] i Janga [4] na podstawie modelu SCM, są wyraźnie zawyżone, ponadto wykazują, że efektywny współczynnik dyfuzji wzrasta ze wzrostem zawartości biopolimeru w granulach, a zatem ze zmniejszaniem się porowatości granulok.

Oznaczenia

- A_s – powierzchnia granulki biosorbentu,
- C_L – stężenie sorbatu w roztworze w chwili t ,
- C_S – stężenie sorbatu w porach sorbentu w chwili t ,
- C_{S0} – stężeniem sorbatu w granulach dla $t = 0$,
- C_∞ – równowagowe stężenie sorbatu w roztworze,
- D_e – efektywny współczynnik dyfuzji sorbatu w porach sorbentu,
- K_p – współczynnik podziału,
- N – liczba granulok sorbentu,
- P_t – przewodnictwo roztworu po czasie t ,
- P_∞ – przewodnictwo roztworu po czasie ∞ ,
- q_n – parametr zdefiniowany przez równ. (5),
- r – współrzędna promieniowa granulki,
- R – promień granulok sorbentu,
- t – czas,
- V_L – objętość roztworu zawierającego sorbat,
- α – parametr zdefiniowany przez równ. (6).

LITERATURA

- [1] B. Jeżowska-Trzebiatowska, S. Kopacz, T. Mikulski: Występowanie i technologia pierwiastków rzadkich. PWN Warszawa 1990.
- [2] Y. Konishi, J. Shimaoka, S. Asai: React. Funct. Polym., **36**, 197-206 (1998).
- [3] D. Chen, Z. Lewandowski, F. Roe, P. Surapaneni: Biotechnology and Bioengineering, **41**, 755 (1993).
- [4] K.L. Jang: Biotechnology and Bioengineering, **43**, 183 (1994).
- [5] O. Levenspiel: Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, Inc. London 1972.
- [6] S. Kwiatkowska-Marks: Badania nad sorpcją jonów Cu(II) przez alginiany. Praca doktorska, Katedra Inżynierii Chemicznej i Bioprosesowej, UTP Bydgoszcz 2004.
- [7] M. Paderewski: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT Warszawa 1999.
- [8] J.-P. Arnaud, C. Lacroix, F. Castaigne: Enzyme and Microbial Technology, **14**, 715 (1992).
- [9] W. Somers, K. Van't Reit: The Chemical Engineering Journal, **40**, B7 (1989).
- [10] Z. Aksu, Y. Sag, T. Kutsal: Environmental Technology, **13**, 579 (1992).
- [11] Z. Lewandowski, F. Roe: Biotechnology and Bioengineering, **43**, 186 (1994).