

Jakub RAJEWSKI<sup>1</sup>, Paweł RELIGA<sup>2</sup>, Paweł GIERYCZ<sup>1</sup>

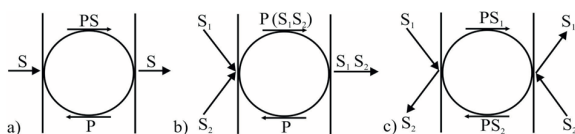
e-mail: j.rajewski@ichip.pw.edu.pl

<sup>1</sup> Zakład Procesów Rozdzielania, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa<sup>2</sup> Katedra Ochrony Środowiska, Wydział Materialoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny, Radom

## Struktura przenośnika jako czynnik determinujący mechanizm transportu chromu(III) w membranie ciekłej

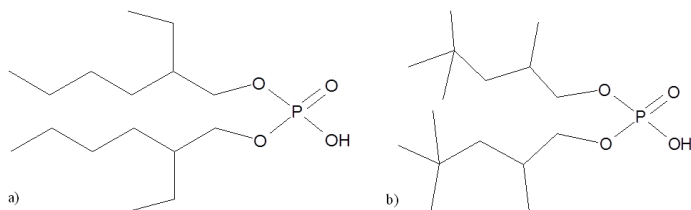
### Wstęp

Dobór odpowiedniego przenośnika/ekstrahenta w membranie ciekłej (LM) umożliwia selektywny transport składnika z jednej fazy wodnej do drugiej przez oddzielającą je membranę. W transporcie przenośnikowym w LM, przenośnik (P) charakteryzuje się wysokim powinowactwem do substancji transportowanej (S), z którą w wyniku reakcji odwracalnej tworzy kompleks (PS) łatwo dyfundujący przez membranę (Rys. 1a). W zależności od typu i budowy użytego przenośnika oraz rodzaju transportowanej substancji w literaturze opisywane są różne mechanizmy transportu [Ochromowicz i Apostoluk, 2010]. Oprócz transportu przenośnikowego prostego wyróżnia się transport przenośnikowy sprzężony o charakterze współtransportu (Rys. 1b) i przeciwtransportu (Rys. 1c). Drugi przypadek ma większe znaczenie i opisany jest w literaturze jako mechanizm dominujący [Baba i Adekola, 2011].



Rys. 1. Schematyczny mechanizm transportu w LM: a) transport prosty ułatwiony, b) sprzężony współtransport, c) sprzężony przeciw transport

Związki fosforoorganiczne są związkami o bardzo dużym znaczeniu i często stosowanymi w układach membranowych jako przenośniki. Spośród nich największe zastosowanie ma kwas di(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHPA) oraz kwas bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinowy (CYANEX 272), które z powodzeniem są wykorzystywane do transportu jonów chromu(III) [Zhang, 2009; Kundu i Bidyut, 2013]. Struktura przenośników D2EHPA oraz CYANEX 272 (Rys. 2a,b) zawierających ugrupowanie funkcyjne o charakterze hydrofilowym (PO<sub>2</sub>H) oraz węglowodorowe ugrupowania hydrofobowe jest typowa dla związków amfifilowych wykazujących zdolność adsorpcji na granicach międzyfazowych. Jak donoszą Zhang [2009] oraz Kundu i Bidyut [2013], gdy ilość amfifilowego przenośnika w roztworze organicznym przekroczy krytyczną wartość stężenia (CMC) ma miejsce micelizacja jego cząsteczek. Tworzą się tzw. micelle odwrócone, w których polarne końce cząsteczek przenośnika wraz z przyłączonym jonem substancji transportowanej, często zhydrolizowanym znajdują się we wnętrzu agregatu, zaś niepolarne jego części na zewnątrz miceli. Powstaje w układzie emulsja typu O/W/O, co w przypadku postępującego przyrostu niepolarniej fazy zdyspergowanej może doprowadzić do destabilizacji pracy membrany.



Rys. 2. Struktura przenośników a) D2EHPA, b) CYANEX 272

Dotychczasowe badania autorów [Religa i in., 2014] oraz doniesienia literaturowe dotyczące transportu jonów przez SLM wskazują na to, że niezależnie od rodzaju transportowanych jonów i parametrów procesowych najefektywniejsze stężenia D2EHPA i CYANEX 272 mieszczą się

w przedziale 0,1M÷1,5M, natomiast wartość CMC dla wybranych przenośników jest poniżej 0,003 M [Zhang, 2009; Baba i Adekola, 2011; Kundu i Bidyut, 2013]. Zatem CMC tych związków w membranie są przekroczone w znacznym stopniu, a tym samym istnieją dogodne warunki do tworzenia się miceli.

Celem niniejszej pracy był opis zjawiska powstawania agregatów/asocjacji amfifilowych cząstek przenośników (D2EHPA, CYANEX 272) w układzie z membraną ciekłą. Zjawisko agregacji w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych jest niezwykle interesujące nie tylko ze względu na wartość poznawczą samego procesu czy roli, jaką pełni w nim rozpuszczalnik, ale również z powodu zastosowań technologicznych, w których obecność molekuł wody jest niepożądana. Ponadto charakterystyka tego zjawiska będzie podstawą do opisu mechanizmu transportu jonów Cr(III) w ciekłej membranie immobilizowanej z D2EHPA/CYANEX 273 w roli przenośnika tych jonów.

### Badania doświadczalne

**Materiały.** Proces ekstrakcji membranowej jonów Cr(III) przeprowadzono w naczyniu, w którym umieszczano równe objętości (15 cm<sup>3</sup>) fazy wodnej  $f_w$  i organicznej  $f_o$ . Fazę wodną stanowił roztwór chlorku chromu (CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O cz.d.a. P.O.Ch). Początkowe pH fazy wodnej ustalono na 4, a stężenia jonów Cr(III) wynosiły 0,025; 0,1; 0,5 g/dm<sup>3</sup>. Organiczną fazę membranową stanowiła mieszanina przenośnika jonów kwasu di(2-etyloheksylo)fosforowego (D2EHPA, Merck) lub kwasu bis(2,4,4-trimetylopentylo) fosfinowego (CYANEX 272, Cytec) z o-ksylenem (Fluka) i naftą oświetleniową (Dragon). Stężenia przenośników w fazie membranowej wynosiły (0; 10; 40; 80%).

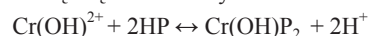
**Metodyka.** Faza wodna mieszana była przy użyciu mieszadła magnetycznego ze stałą prędkością (200 obr./min), którą ustalono tak, aby nie powstawała emulsja, a fazy nie mieszały się ze sobą. W trakcie trwania procesu z  $f_o$  pobierano w równych odstępach czasowych próbki celem oznaczenia w nich zawartości wody metodą Karla Fischera (Titrator KF Alpha plus firmy Schott). Po zakończonej ekstrakcji membranowej w  $f_z$  oznaczano stężenie chromu(III) metodą spektrofotometryczną z 1,5-difenylokarbazydem, przy długości fali  $\lambda = 540$  nm, wg normy [PN-77/C-04604, 1977].

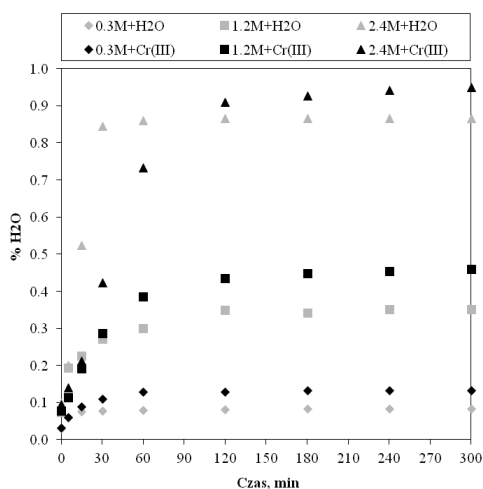
### Wyniki i dyskusja

W celu sprawdzenia, czy w badanym przez nas układzie ma miejsce zjawisko tworzenia się odwróconych micel zbadano fazę membranową w trakcie trwania procesu pod kątem obecności w niej wody. Wyniki zilustrowane na rys. 3 wskazują na to, że przenośnik D2EHPA łatwo przyłącza/adsorbuje wodę. W ustalonych warunkach procesowych układ nasycił się wodą i osiągał stan równowagi po ok. 120 min. Zawartość wody w fazie organicznej wzrastała od 0,022% (faza organiczna bez przenośnika) do niemal 1% wraz ze wzrostem stężenia przenośnika w membranie.

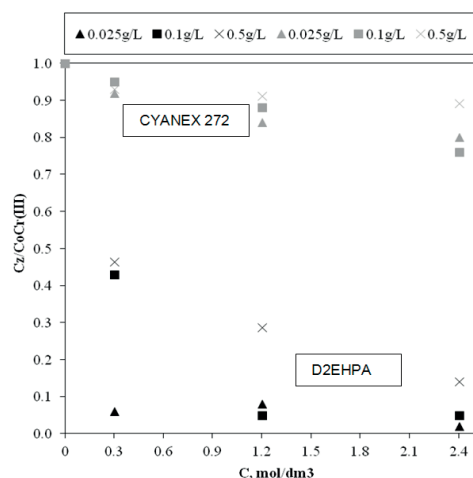
W przypadku przenośnika CYANEX 272 niezależnie od jego stężenia w membranie nie zaobserwowano podobnego zjawiska. Taki wynik może wskazywać na to, że w obecności przenośnika D2EHPA w układzie tworzą się agregaty/micelle zawierające w swojej budowie wodę. Dodatkowo wprowadzenie do układu jonów Cr(III) zwiększa procentową zawartość wody w membranie o ok. 25% (Rys. 3).

W roztworach o  $pH \leq 4$  dominują zhydrolizowane kationowe formy chromu (Cr(OH)<sup>2+</sup>). Z przedstawionej reakcji ekstrakcji i reekstrakcji (gdzie: P – przenośnik D2EHPA), wyraźnie widać, że w wyniku reekstrakcji uwalniane są cząsteczki wody:

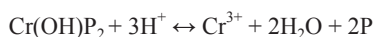




Rys. 3. Zmiana zawartości wody w czasie w zależności od stężenia przenośnika D2EHPA oraz od obecności jonów Cr(III)



Rys. 4. Zmiana stężenia Cr(III) w zależności od rodzaju i stężenia użytego przenośnika oraz początkowego stężenia jonów Cr(III). Cz- stężenie jonów Cr(III) po ekstrakcji, Co- początkowe stężenie Cr(III)



Zatem zakres *pH* oraz forma transportowanych jonów w badanym układzie powodują zwiększanie zawartości wody w membranie.

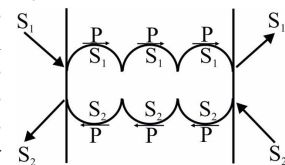
Te obserwacje sugerują, że tworzenie się kompleksów Cr-D2EHPA prowadzi do powstawania mikroemulsji o niezdefiniowanej jeszcze formie, która tworzy struktury transportowe, najprawdopodobniej o budowie cylindrycznej, bądź lamelarniej umożliwiające swobodny transport jonów przez membranę ciekłą (Rys. 5). Podobnych obserwacji dokonali *Abou-Nemeh i in.*, [1998] oraz *Meridiano i in.* [2009], którzy również stwierdzili, że w powyższych warunkach z łatwością następuje asocjacja i aglomeracja cząstek D2EHPA.

Ponadto wyniki zilustrowane na rys. 4 potwierdzają, że efektywność procesu tworzenia się micel odwrrotnych zależy od rodzaju i stężenia przenośnika oraz stężenia substancji transportowanej. Najkorzystniej jest prowadzić proces w zakresie możliwie niskich stężeń początkowych jonów Cr(III)  $\leq 0,1$  g/L i stężeń przenośnika D2EHPA w zakresie od 0,3 do 1,2 M.

CYANEX 272 niezależnie od parametrów procesowych jest znacznie mniej efektywnym przenośnikiem jonów Cr(III). Jest to wynikiem wysokiej aktywności powierzchniowej tego związku [*Baba i Adekola, 2011*] oraz jego struktury, która utrudnia tworzenie stabilnych struktur micelarnych.

Otrzymane wyniki oraz analiza danych literaturowych opisujących mechanizmy zachodzące podczas transportu w układach z membraną ciekłą [*Cussler i in.*, 1989; *Kalachev i Kardivarenko, 1992*; *Ochromowicz i Apostoluk, 2010*] wskazują na to, iż dominującym mechanizmem transportu w badanym przez nas układzie może być mechanizm zbliżony do mechanizmu *przeskokowego*, który został zaproponowany i opisany przez *Cusslera i in.* [1989] oraz potwierdzony przez innych badaczy [*Kalachev i Kardivarenko, 1992*]. Mechanizm ten stanowi odmianę sprzężonego transportu przenośnikowego.

W tym rodzaju transportu założono pewną ograniczoną ruchliwość przenośnika w membranie oraz jego progowe stężenie, przy którym ten transport jest możliwy. Przenoszenie substancji transportowanej odbywa się na zasadzie jej *przekazywania* między sąsiednimi cząsteczkami przenośnika. Jednak wyniki naszych analiz wskazują na to, że po przekroczeniu CMC przenośnika D2EHPA w membranie powstają agregaty. Najprawdopodobniej powstające asocjaty mają postać cylindrycznych bądź lamelarnych struktur zawierających w swojej budowie wodę oraz transportowane jony. Przy określonym, charakterystycznym dla danego układu stężeniu przenośnika obecne w membranie agregaty mogą ulegać łączeniu tworząc specyficzne struktury: przestrzenie/ kanały transportowe umożliwiające swobodny przepływ jonu transportowanego przez membranę. Mechanizm ten został przedstawiony schematycznie w układzie z SLM na rys. 5.



Rys. 5. Schematyczny mechanizm transportu w badanym układzie z D2EHPA

Zgodnie z powyższymi założeniami efekt końcowy procesu zostanie niezależny od dyfuzyjnego transportu jonu w membranie.

## Wnioski

Najefektywniejsze stężenia D2EHPA i CYANEX 272 w membranach ciekłych przekraczają w dużym stopniu ich krytyczne stężenia micelarne (CMC).

Korzystna struktura chemiczna D2EHPA sprzyja tworzeniu przez ten związek stabilnych agregatów/miceli zawierających wodę oraz jon transportowany. Powstające agregaty mogą łączyć się ze sobą tworząc układy o strukturze cylindrycznej, bądź lamelarniej. W agregatach powstałych w wyniku przekroczenia CMC i obecności kationowych form chromu(III) tworzą się przestrzenie transportowe/ kanały umożliwiające efektywny transport jonów Cr(III) przez membranę.

CYANEX 272 w wyniku dużej aktywności powierzchniowej oraz odmiennej struktury jest znacznie mniej efektywnym przenośnikiem niż D2EHPA.

Opisany mechanizm transportu ma typowe cechy reakcji następczych nieodwracalnych, co stanowić będzie podstawę teoretyczną do opracowania modelu matematycznego transportu jonów Cr(III) w badanym układzie z SLM.

## LITERATURA

- Abou-Nemeh, Bart H.J., 1998. Microstructures in the system water/D2EHPA/Span-80/n-dodecane. *Langmuir*, **14**, 4451-4459. DOI: 10.1021/la9710637
- Baba A., Adekola F.A., 2011. Beneficiation of a Nigerian sphalerite mineral: Solvent extraction of zinc by Cyanex272 in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, **109**, 187-193. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.06.004
- Cussler E. L., Aris R., Brown A., 1989. On the limits of facilitated diffusion. *J. Membr. Sci.*, **43**, 146-149. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)85094-2
- Kalachev A.A., Kardivarenko L.M., 1992. Facilitated diffusion in immobilized liquid membranes: experimental verification of the "jumping" mechanism and percolation threshold in membrane transport. *J. Membr. Sci.*, **75**, 1-5. DOI: 10.1016/0376-7388(92)80001-Z
- Kundu K., Bidyut K.P., 2013. Physicochemical investigation of mixed surfactant reverse micelles: Water solubilization and conductometric studies. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **433**, 154-165. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.05.009
- Meridiano Y., Berthon L., Crozes X., 2009. Aggregation in organic solutions of malonamides: Consequences for water extraction. *Solv. Extract. Ion Exch.*, **27**, 607-637. DOI: 10.1080/07366290903270148
- Ochromowicz K., Apostoluk W., 2010. Modelling of carrier mediated transport of Cr(III) in the SLM system with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.*, **72**, 112-117. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.01.013
- PN-C-04604-02:1977P. *Woda i ścieki. Badania zawartości chromu. Oznaczanie chromu ogólną metodą kolorymetryczną z dwufenylokarbazydem*
- Religa P., Rajewski J., Gierycz P., Świetlik R., 2014. Supported liquid membrane system for Cr(III) separation from Cr(III)/Cr(VI) mixtures. *Water Sci. Technol.*, **69**, 12, 2476-2481. DOI: 10.2166/wst.2014.152
- Xu Zhang, 2009. Microcalorimetric study on the critical micelle concentration and thermodynamic functions of di(2-ethyl-hexyl) phosphate salts in organic solvent + sec-octyl alcohol systems at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 2827-2830. DOI: 10.1021/je800821f

Praca była finansowana w ramach Grantu Dziekańskiego nr 504M/1070/0170/001 na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej.