

**Sylwia KWIATKOWSKA-MARKS**

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

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

**Wpływ anionu soli miedzi i kadmu na dyfuzję w granulach alginianowych****Wstęp**

Do usuwania metali ciężkich ze ścieków, stosuje się różne metody chemiczne i fizyczne. Jednak metody te obarczone są wadami, takimi jak wysokie koszty czy trudności z recyklingiem i ponownym wykorzystaniem adsorbentów lub jonitów [Ghimire i in., 2003; Dhakal i in., 2005; Chand i in., 2009]. Okazało się, że najbardziej obiecująca jest biosorpcja na materiałach pochodzenia naturalnego, szczególnie, że pozwala ona na odzyskiwanie metali cennych ekonomicznie. Obszerne badania [Figueira i in., 2000; Jeon i in., 2002; Volesky i in., 2003; Argun i in., 2007; Sari i Tuzen, 2008; Papageorgiou i in., 2008; Gok i Aytas, 2009; Chojnacka, 2010] wykazały, że biosorbentem tanim i charakteryzującym się dużą pojemnością sorpcyjną są algi, których właściwości sorpcyjne związane są z występującymi w nich wielkocząsteczkowymi polisacharydami, o nazwie alginiany. Pojemności sorpcyjne alginianów są znacznie wyższe niż w przypadku powszechnie stosowanych sorbentów metali (np. węgiel aktywny) [Papageorgiou i in., 2006; Wang i in., 2016]. Zastosowanie prostej technologii pozwala na produkcję biosorbentu alginianowego w postaci granulki, które łatwo oddziela się od roztworu. Taki biosorbent można używać wielokrotnie, po uprzedniej regeneracji, (najczęściejj rozcieńczonym roztworem kwasu), z jednoczesnym odzyskiem metalu [Kwiatkowska-Marks, 2004]. Do zalet alginianów, szczególnie jako sorbentów metali ciężkich, zalicza się również: biodegradowalność, hydrofilność oraz obecność grup karboksylowych [Arica, 2004; He i Chen, 2014].

Proces sorpcji jonów metali na alginianach zachodzi bardzo szybko, ograniczać go mogą jedynie zjawiska dyfuzyjne. Dlatego powszechnie przyjmuje się, że szybkość sorpcji przez tego rodzaju sorbent jest limitowana dyfuzją wewnętrzną, a znajomość efektywnego współczynnika dyfuzji  $D_e$  jest niezbędna do projektowania aparatury. Do wyznaczania  $D_e$  w nośnikach, gdy w trakcie doświadczeń oprócz dyfuzji występuje proces sorpcji, najczęściej stosuje się model kurczącego się rdzenia (SCM) [Lewandowski i Roe, 1994; Araujo i Teixeira, 1997; Klimiuk i Kuczajowska-Zadrożna, 2002] lub model absorpcji liniowej (LAM) [Chen i in., 1993; Papageorgiou i in., 2006]. Ze względu na liczne wady tych modeli obliczeniowych (dają one często sprzeczne rezultaty i mają pracochłonne procedury pomiaru stężenia metali), zastosowano nową konduktometryczną metodę wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji [Kwiatkowska-Marks i in., 2011].

Przeprowadzone badania miały na celu wyznaczenie efektywnych współczynników dyfuzji soli miedzi i kadmu w granulach alginianowych oraz ocenę wpływu anionu soli metalu na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji.

**Badania doświadczalne**

W produkcji granulki alginianowych wykorzystany został alginian sodowy DMF firmy KELCO. Do badań użyto następujących soli metali ciężkich:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ .

**Granulki alginianowe**

Granulki alginianu wapnia otrzymano poprzez mechaniczne wytłaczanie za pomocą pompy infuzyjnej, wodnego roztworu alginianu sodowego do roztworu sieciującego zawierającego jony wapnia ( $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$ ). W trakcie procesu żelowania, następowało wiązanie przez granulki alginianowe obecnych 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  $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$ ,

Uzyskane granulki różniły się zawartością alginianu w żelu (1,5% i 5,7% mas.), a ich średnica wynosiła odpowiednio 2,6 i 3,2 mm. Granulki przechowywano w chłodziarce w roztworze będącym mieszaniną  $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$  i  $0,001 \text{ mol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$ . Przed badaniem granulki nasycono przez 24 godziny wybraną solą metalu ciężkiego. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono przy stałym  $pH$  roztworu, do którego dyfundowały sole metali ciężkich ( $pH$  5,0) i w stałej temp.  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

**Metoda konduktometryczna**

Metoda polega na pomiarze zmian przewodnictwa roztworu soli metalu, (które zależy od stężenia tego roztworu) i powiązaniu ich z efektywnym współczynnikiem dyfuzji. Pomiary  $D_e$  można prowadzić niezależnie od procesu sorpcji, przez pomiar szybkości dyfuzji z granulki do roztworu. Nasycone są solą badanego metalu granulki biosorbentu wrzucano do wody destylowanej. Cząsteczki soli metalu znajdujące się w porach sorbentu dyfundowały do wody destylowanej, a o szybkości procesu decydował efektywny współczynnik dyfuzji. Wzrost stężenia soli metalu w roztworze prowadził do wzrostu przewodnictwa tego roztworu, które mierzono konduktometrem.

Aparaturę do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji przedstawiono w pracy Kwiatkowskiej i in. [2011]. Doświadczenie prowadzono dla dyfuzji w układzie zamkniętym.

Ponieważ objętość próbki sorbentu była ponad 100 razy mniejsza od objętości wody destylowanej, a zależność przewodnictwa od stężenia miała charakter liniowy, to do obliczania efektywnego współczynnika dyfuzji stosowano równanie uzyskane w wyniku przekształcenia równania dyfuzji nieustalanej [Kwiatkowska-Marks i in., 2014]:

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

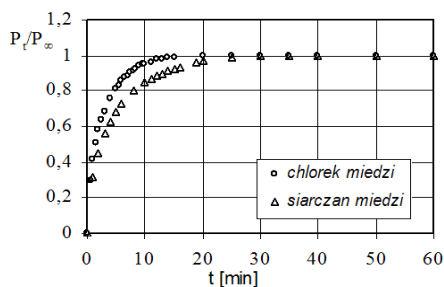
gdzie:

 $D_e$  – efektywny współczynnik dyfuzji, [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] $P_t$  – przewodnictwo roztworu po czasie  $t$ , [S] $P_\infty$  – przewodnictwo roztworu po czasie  $\infty$ , [S] $R$  – promień granulki sorbentu, [m]**Wyniki i dyskusja**

Wykonano badania, które potwierdziły liniowy charakter zależności przewodnictwa roztworu od stężenia soli badanego metalu w tym roztworze, ponadto przeprowadzono analizę, na podstawie której stwierdzono, że uzyska się wystarczającą dokładność wyników, jeśli do wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji soli metali w granulach alginianu wapnia wykorzysta się 6 pierwszych członów równ. (1) [Kwiatkowska-Marks, 2004]. Efektywny współczynnik dyfuzji obliczano z równ. (1) stosując procedurę optymalizacyjną regresji nieliniowej Levenberga-Marquardta.

Na rys.1 przedstawiono zależność  $P_t/P_\infty$  od czasu trwania procesu dla dyfuzji obydwu soli miedzi z wybranych przykładowo granulki alginianowych o zawartości suchej masy 1,5%.

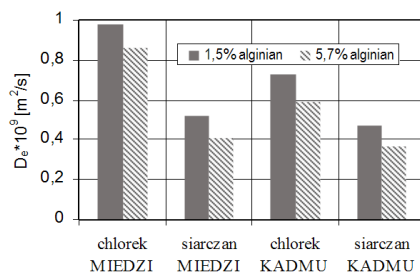
Efektywne współczynniki dyfuzji i współczynniki korelacji uzyskane dla chlorków i siarczanów miedzi oraz kadmu przedstawiono w tab. 1. Uzyskane wysokie współczynniki korelacji świadczą o dobrej zgodności danych doświadczalnych z modelem matematycznym. Dla soli miedzi efektywne współczynniki dyfuzji obliczone dla  $\text{CuCl}_2$  dla obydwu rodzajów granulki, były niemal dwukrotnie większe niż w przypadku  $\text{CuSO}_4$  (Tab. 1). W przypadku soli kadmu efektywne współczynniki dyfuzji obliczone dla chlorku były



Rys. 1. Zależność  $P_t/P_\infty$  od czasu trwania procesu dla dyfuzji soli miedzi z 1,5% granulek alginianowych

większe niż w przypadku siarczanu, ale w porównaniu do soli miedzi - różnice były nieco mniejsze (np. współczynnik  $D_e$  obliczony dla granulek 1,5% w przypadku  $CdSO_4$  był o 35% mniejszy w porównaniu z wartością uzyskaną dla  $CdCl_2$ ).

Na rys. 2 obrazowano wpływ anionów chlorkowych i siarczanowych z soli miedzi i kadmu na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji. Widoczny jest wyraźny wpływ anionu z soli metalu na wartość  $D_e$ . Pomimo, że sole kadmu charakteryzują się  $D_e$  mniejszym niż sole miedzi, to jednak w obu przypadkach współczynnik dyfuzji dla chlorków jest większy niż dla siarczanów.



Rys. 2. Wpływ anionu z soli metalu na efektywny współczynnik dyfuzji

W przypadku soli Cu(II) siarczan ma o około 50% mniejszą wartość  $D_e$  niż chlorek. Dla soli kadmu ta różnica jest jeszcze większa i siarczan kadmu wykazuje  $D_e$  mniejsze o nieco ponad 60% w porównaniu do  $CdCl_2$ . Przyczyną są prawdopodobnie różnice w wielkości anionu siarczanowego i chlorkowego. Większy jon siarczanowy ma utrudnioną dyfuzję w porach biosorbentu alginianowego.

## Wnioski

Na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji wpływały: rodzaj metalu, anion z soli metalu oraz zawartość alginianu w granulkach.

Dla wszystkich soli Cu(II) obliczone  $D_e$  było większe niż dla soli Cd(II).

Na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji ma wpływ anion z soli metalu, dlatego należy go również uwzględnić w obliczeniach. Obecność anionu  $SO_4^{2-}$  znacząco obniżała wartość  $D_e$ .

Odnotowano spadek wartości  $D_e$  spowodowany wzrostem zawartości alginianu w granulkach sorbentu. Jest to zgodne z mechanizmem procesu dyfuzji w porowatych nośnikach.

## LITERATURA

- Araújo M.M., Teixeira J.A. (1997). Trivalent chromium sorption on alginate beads. *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 40, 63-74. DOI: 10.1016/S0964-8305(97)00064-4
- Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 141, 77-85. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.095
- Arica M. Y., Bayramoglu G., Yilmaz M., Bektas S., Genc O. (2004). Biosorption of  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. *J. Hazard. Mater.*, B109, 191-199. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.03.017
- Chand R., Narimura K., Kawakita H., Ohto K., Watari T., Inoue K. (2009). Grape waste as a biosorbents for removing Cr(VI) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 163, 245-250. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.084

Tab. 1. Zależność efektywnego współczynnika dyfuzji od zawartości alginianu w granulkach oraz od rodzaju soli miedzi i kadmu.

Rodzaj soli metalu	Efektywny współczynnik dyfuzji $D_e \cdot 10^9$ [m <sup>2</sup> /s]	Współczynnik korelacji
Zawartość alginianu: 1,5%		
CuCl <sub>2</sub>	0,98	0,989
CuSO <sub>4</sub>	0,52	0,986
CdCl <sub>2</sub>	0,73	0,978
CdSO <sub>4</sub>	0,47	0,996
Zawartość alginianu: 5,7%		
CuCl <sub>2</sub>	0,86	0,982
CuSO <sub>4</sub>	0,41	0,985
CdCl <sub>2</sub>	0,59	0,987
CdSO <sub>4</sub>	0,37	0,994

- Chen D., Lewandowski Z., Roe F., Surapaneni P., (1993). Diffusivity of Cu(II) in calcium alginate gel beads. *Biotech. Bioeng.*, 41, 755-760. DOI: 10.1002/bit.260410710
- Chojnacka K. (2010). Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Env. Int.*, 36, 299-307. DOI: 10.1016/j.envint.2009.12.001
- Dhakal R.P., Ghimire K.N., Inoue K., (2005). Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy* 79, 182-190. DOI: 10.1016/j.hydromet.2005.06.007
- Figueira M.M., Volesky B., Ciminelli V.S.T. (2000). Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Res.*, 34, 196-204. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00120-7
- Ghimire K.N., Inoue K., Yamaguchi H., Makino K., Miyajima T., (2003). Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Res.* 37, 4945-4953. DOI: 10.1016/j.watres.2003.08.029
- Gok C., Aytas S., (2009). Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *J. Hazard. Mat.*, 168, 369-375. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.063
- He J.; Chen J.P., (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Biores. Technol.* 160, 67–78. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.068
- Jeon C., Park J.Y., Yoo Y.J., (2002). Characteristics of metal removal using carboxylated alginate. *Water Res.*, 36, 1814-1824. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00389-X
- Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrożna M. (2002). The effect of poly(vinyl alcohol) on cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents. *Polish J. Env. Stud.*, 11, 375-384. DOI:
- Kwiatkowska-Marks S., (2004). Badania nad sorpcją jonów Cu(II) przez alginiany. Praca doktorska. Wydz. Technol. i Inż. Chem.. Pol. Szczecińska, Szczecin
- Kwiatkowska-Marks S., Kopyński L., Wójcik M., (2011). Konduktometryczne wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji jonów miedzi w granulach alginianowych. *Inż. Ap. Chem.*, 50(6), 9-11
- Kwiatkowska-Marks S., Wójcik M., (2014). Removal of cadmium(ii) from aqueous solutions by calcium alginate beads. *Separ. Sci. Technol.*, 49, 2204-2211. DOI:10.1080/01496395.2014.912223
- Lewandowski Z., Roe F. (1994). Communication to the Editor. Diffusivity of Cu<sup>2+</sup> in calcium alginate gel beads: Recalculation. *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 186-187. DOI: 10.1002/bit.260430213
- Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P., Katsaros F.K., Nolan J.W., Le Deit H., Kanellopoulos N.K., (2006). Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *J. Hazard. Mater.*, B137, 1765-1772. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.017
- Papageorgiou S.K., Kouvelos E.P., Katsaros F.K., (2008). Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from dilute aqueous metal solutions. *Desalination* 224, 293-306. DOI: 10.1016/j.desal.2007.06.011
- Sari A., Tuzen M., (2008). Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *J. Hazard. Mater.*, 152, 302–308. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.097
- Wang S., Vincent T., Faur C., Guibal E., (2016). Alginate and algal-based beads for the sorption of metal cations: Cu(II) and Pb(II). *Int. J. Molecular Sci.*, 17, 1453-1477. DOI: 10.3390/ijms17091453
- Volesky B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71, 179-190. DOI: 10.1016/S0304-386X(03)00155-5