

Katarzyna Majewska-Nowak

Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji w obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej

Ścieki i wody poprocesowe z zakładów włókienniczych lub pralniczych mogą zawierać nie tylko znaczne ilości barwników, ale też wiele środków pomocniczych, w tym substancje powierzchniowo czynne. W związku z tym konieczne staje się kompleksowe oczyszczanie roztworów typu barwnik-surfaktant, przy czym wzajemne relacje pomiędzy tymi dwoma związkami mogą mieć istotny wpływ na skuteczność procesu oczyszczania.

Cząsteczki substancji powierzchniowo czynnych cechuje duża asymetria, wynikająca z ich biegunowej budowy. Podstawową i charakterystyczną ich właściwością jest równoczesna obecność w jednym związku grup hydrofobowej i hydrofilowej [1]. W rozcieńczonych roztworach surfaktanty występują w postaci pojedynczych cząsteczek, przy czym zwiększanie ich stężenia prowadzi do tworzenia agregatów molekularnych, zwanych micelami. Wartość krytycznego stężenia micelnego zależy od struktury substancji powierzchniowo czynnej, temperatury i ciśnienia w układzie oraz obecności w roztworze innych związków chemicznych. Przy rozcieńczeniu roztworu micela ulega ponownemu rozpadowi.

W literaturze można spotkać wiele doniesień na temat wzajemnych relacji pomiędzy barwnikami organicznymi i substancjami powierzchniowymi, gdyż barwniki coraz częściej wykorzystuje się do obniżania krytycznego stężenia micelnego surfaktantów. Istotne znaczenie w oddziaływaniach pomiędzy barwnikiem i związkiem powierzchniowo czynnym ma ich struktura (podobnie, jak w wypadku oddziaływań pomiędzy barwnikiem i włóknem oraz surfaktantem i włóknem) [2]. Duże znaczenie ma także polarność rozpuszczalnika, w którym rozpuszcza się barwnik. W badaniach [2] autorzy zastosowali barwnik aminoindofenolowy, który przy $\text{pH} > 8$ ma charakter anionowy, oraz kationowy surfaktant OBAC. Pomędzy anionowym barwnikiem i kationowym związkiem powierzchniowo czynnym występowało silne przyciąganie elektrostatyczne, ale oprócz tego miały także miejsce interakcje hydrofobowe. Badania nad oddziaływaniami pomiędzy barwnikami i surfaktantami obdarzonymi ładunkiem omówiono także w pracy [3]. Pomędzy związkami o przeciwnym ładunku występowało silne przyciąganie. Zauważono także, że kompleksy utworzone przez kationowy surfaktant (DPC) i anionowy barwnik azowy (Acid Red 88) silniej oddziaływały niż agregaty składające się z DPC i anionowego barwnika Acid Orange 7. Autorzy tłumaczą to bardziej hydrofobowym charakterem barwnika Acid Red 88.

W tej samej pracy zbadano także oddziaływania pomiędzy barwnikiem azowym (Acid Orange 7) i anionowym związkiem powierzchniowo czynnym (SDS) wykazując, że nie tworzyły one kompleksów, co było wynikiem odpychania elektrostatycznego pomiędzy tymi związkami. W pracy [4] stwierdzono, że struktura surfaktantów ma znaczący wpływ na tworzenie kompleksów barwnik-związek powierzchniowo czynny. Przeprowadzone badania wykazały, że surfaktanty o dłuższych łańcuchach hydrofobowych miały silniejsze tendencje do łączenia się z barwnikiem.

Duże znaczenie ma stężenie związków powierzchniowo czynnych. W pracy [5] wykorzystano do badań barwnik kationowy Methyl Violet i obserwowano jego zachowanie przy różnym stężeniu anionowego SDS. Zauważono, że barwnik przy stężeniu przedmicelnym surfaktantu tworzył głównie oligomery, np. trimery. Wraz ze wzrostem stężenia SDS, kiedy powstawało coraz więcej miceli, zaczęły dominować dimery barwnika, które ostatecznie przechodziły w monomery. Stężenie, przy którym zaczęły dominować monomery, odpowiadało krytycznemu stężeniu micelnemu, jednak jego wartość była inna niż wartość uzyskana dla surfaktantu bez obecności barwnika w roztworze. Gdy w roztworze był obecny surfaktant kationowy (CTAB), Methyl Violet nie wnikał do wnętrza miceli, tylko pozostawał w roztworze. Nie zaobserwowano tworzenia agregatów wraz ze wzrostem stężenia niejonowego surfaktanta Triton X-100 od stężenia przedmicelnego do micelnego. Barwnik był obecny w miceli głównie jako monomer. Surfaktanty kationowy CTAB i anionowy SDS zostały także użyte w badaniach opisanych w pracy [6]. Zaobserwowano silne przyciąganie pomiędzy związkami o przeciwnym ładunku, co obniżyło wartość krytycznego stężenia micelnego oraz odpychanie pomiędzy związkami o tym samym ładunku (SDS i Methyl Orange), czego wynikiem było podniesienie wartości krytycznego stężenia micelnego.

Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie powodują całkowitego usunięcia barwników, stąd też skuteczną metodą usuwania tej grupy zanieczyszczeń są procesy membranowe. Powszechne jest stosowanie membranowych procesów ciśnieniowych do odbarwiania ścieków farbiarskich [7–9], natomiast brak jest doniesień na temat przydatności tych technik (zwłaszcza niskociśnieniowych) do oczyszczania mieszanin zawierających barwniki i substancje powierzchniowo czynne. Ostatnio w pracach [10,11] podjęto się przeanalizowania korelacji pomiędzy skutecznością separacji barwników organicznych i środków powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych metodą nanofiltracji. W badaniach [11] zastosowano dwa barwniki reaktywne (Reactive Blue 2 i Reactive Orange 16), lecz nie wykorzystano tradycyjnych surfaktantów,

gdź w większości wypadków ich struktura cząsteczkowa jest nieosiągalna. Jako alternatywę zastosowano kwas etylenodwuaminoczerooctowy (EDTA), ponieważ ma on znaną strukturę i wpływa na roztwory barwników w porównywalny sposób. Oprócz tych związków w ściekach modelowych znajdowały się jeszcze sole sodu (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 i NaOH). Autorzy pracy [11] wykorzystali trzy typy membran (UTC-60, NF70 i NTR7450) i we wszystkich wypadkach uzyskali skuteczność usuwania barwnika około 90%. Nie zaobserwowali jednak żadnego wpływu związku powierzchniowo czynnego na stopień usuwania barwnika, czy na zmianę strumienia przepływu. Przeprowadzone badania wykazały natomiast nieznaczny niekorzystny wpływ obecności barwników na skuteczność usuwania cząstek substancji powierzchniowo czynnej.

Wysokociśnieniowe procesy membranowe są niewątpliwie atrakcyjną techniką separacyjną, należy jednak podkreślić, że na wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne systemów do nanofiltracji wpływa również stosunkowo niska wartość strumienia permeatu, co powoduje zwiększenie wymaganej powierzchni membran w tym procesie. W związku z tym celowe jest podjęcie badań nad zastosowaniem niskociśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania i zateżenia roztworów typu barwnik-surfaktant.

Metodyka i materiały badawcze

W badaniach wykorzystano pięć rodzajów membran płaskich typu Intersep Nadir (z octanu celulozy, regenerowanej celulozy, polisulfonu, polietersulfonu i poliamidu), o granicznej rozdzielczości (*cut-off*) równej 1 kDa, 5 kDa, 10 kDa i 30 kDa. Membrany uformowano na silnie porowatym podłożu z polipropylenu, co znacznie podniosło ich wytrzymałość. Charakterystykę membran zawiera tabela 1.

Do badań użyto pięciu barwników organicznych (Merck, Zachem) o różnej masie cząsteczkowej. Stężenie barwników w modelowym roztworze wodnym wynosiło 100 g/m^3 . Właściwości barwników przedstawiono w tabeli 2.

Stężenie barwników w badanych roztworach określono na podstawie pomiaru absorbancji przy danej, określonej dla danego barwnika, długości fali (λ_{maks}) odpowiadającej maksymalnej absorbancji. W oznaczeniach wykorzystano spektrofotometr UVMINI-1240 (Shimadzu) i kuwety o szerokości 3 cm.

W doświadczeniach wykorzystano anionowy związek powierzchniowo czynny – dodecylosiarczan sodu (SDS) z grupy

alkilosiarczanów (Aldrich) o masie cząsteczkowej 288,38 Da i sumarycznym wzorze $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$. Stężenie surfaktantu w roztworze wodnym było znacznie poniżej jego krytycznego stężenia micelnego (2257 g/m^3) [13] i wynosiło 100 g/m^3 .

Przebieg badań

Badania właściwości transportowych i separacyjnych membran przeprowadzono w komorze ultrafiltracyjnej typu Amicon 8400 (Millipore) [13] o całkowitej pojemności 350 cm^3 i średnicy membran 76 mm. Zawartość komory w czasie procesu ultrafiltracji mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego umieszczonego bezpośrednio nad powierzchnią membrany. W celu utrzymania stałego stężenia roztworu badawczego zastosowano recyrkulację permeatu do komory.

Proces ultrafiltracji roztworów barwników przeprowadzono w zakresie ciśnień transmembranowych od 0,05 MPa do 0,2 MPa. Każda seria badań była poprzedzona wpracowaniem membrany, co polegało na przepuszczaniu przez membranę wody destylowanej (lub roztworu danego barwnika) pod ciśnieniem 0,2 MPa aż do uzyskania stałego strumienia permeatu. Właściwości transportowe i separacyjne każdej membrany badano w stosunku do roztworów barwników organicznych oraz roztworów barwników organicznych zawierających substancję powierzchniowo czynną.

Do oceny właściwości separacyjnych i transportowych membran wykorzystano następujące parametry:

– strumień objętościowy permeatu (J_v , $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$), określony zależnością:

$$J_v = \frac{V}{At} \quad (1)$$

w której:

V – objętość permeatu, m^3

A – powierzchnia czynna membrany, m^2 ($A=4,52 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$)

t – czas pomiaru, d

– skuteczność usuwania barwnika (R, %), określoną zależnością:

$$R = \frac{c_k - c_p}{c_k} 100\% \quad (2)$$

w której:

C_k – stężenie barwnika w roztworze zasilającym, g/m^3

C_p – stężenie barwnika w permeacie, g/m^3

Tabela 1. Charakterystyka membran Intersep Nadir [12]

Seria	Materiał membrany	Charakterystyka	Graniczna rozdzielczość (<i>cut-off</i>)*, kDa
CA	Octan celulozy	Membrana hydrofilowa; ze względu na niską podatność na blokowanie charakteryzuje się wysoką przepuszczalnością	5, 10, 30
C	Regenerowana celuloza	Membrana o najwyższej hydrofilowości; charakteryzuje się stosunkowo niskim strumieniem wody, ale utrzymuje względnie stałą przepuszczalność	1, 5, 10, 30
PS	Polisulfon	Membrana hydrofilizowana z modyfikowanego polisulfonu o wysokiej odporności na działanie czynników chemicznych	5, 10, 30
PES	Polietersulfon	Membrana z modyfikowanego polietersulfonu o pośredniej hydrofilowości; charakteryzuje się wysoką podatnością na blokowanie	1, 5, 10, 30
PA	Aromatyczny poliamid	Hydrofilowa membrana z modyfikowanego poliamidu o wysokiej odporności na działanie czynników chemicznych	5, 10, 30

* graniczna masa cząsteczkowa związków zatrzymanych w 90+100%

Tabela 2. Charakterystyka barwników

Barwnik nazwa (symbol); charakter	Colour Indeks	λ_{maks} nm	Masa cząsteczkowa Da	Wzór sumaryczny
Oranż metylowy (Methyl Orange – MO); barwnik kwasowy, anionowy	13025	465	327,3	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$
Czerwień indygo (Indigo Carmine – IC); barwnik kwasowy, anionowy	73015	610	466,4	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Czerń amidowa (Amido Black – AB); barwnik kwasowy, anionowy	20470	618	616,5	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
Żółcień tytanowa (Titan Yellow – TY); barwnik bezpośredni, anionowy	19540	399	695,7	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
Czerń bezpośrednia (Direct Black – DB); barwnik bezpośredni, anionowy	30235	585	781,2	$C_{34}H_{25}N_9O_7S_2Na_2$

Dyskusja wyników

Wyniki otrzymane podczas badań ultrafiltracji roztworów barwników organicznych w obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej (SDS) przedstawiono graficznie na rysunkach 1–9.

Wpływ substancji powierzchniowo czynnej na wydajność membran podczas ultrafiltracji roztworów barwników

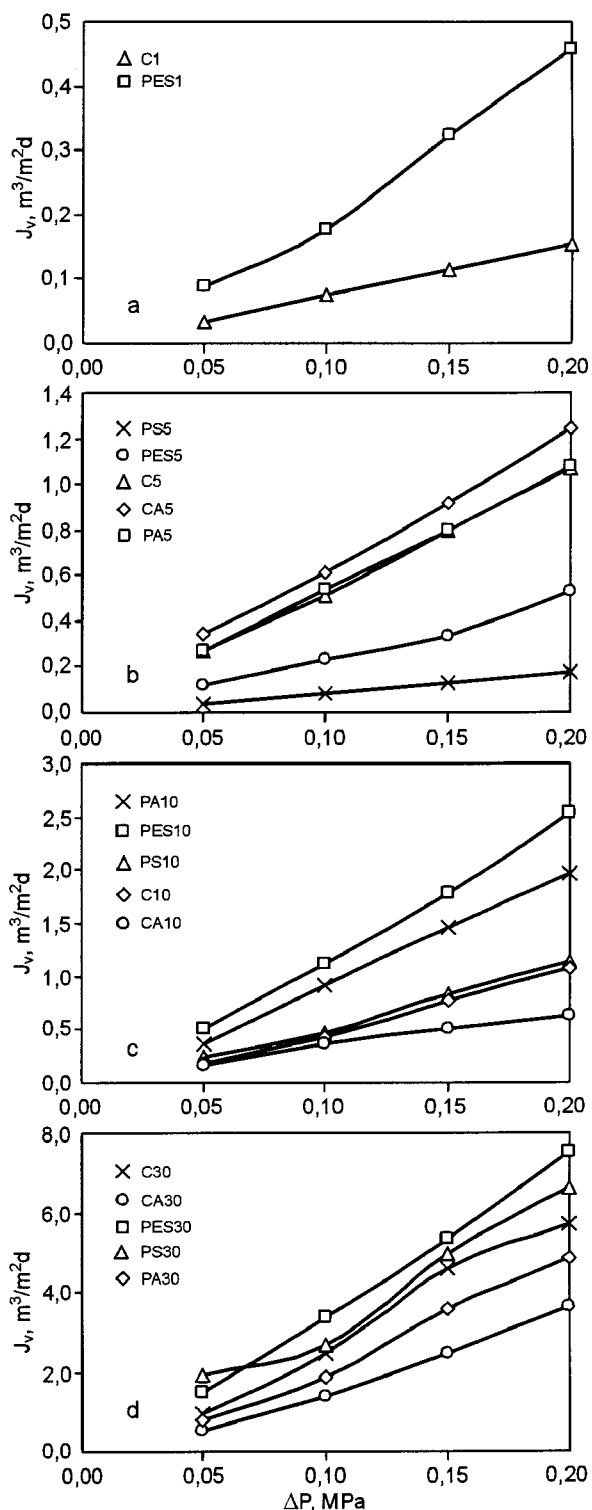
Zależność strumienia objętościowego wody (J_v) od ciśnienia transmbranowego (ΔP) w wypadku membran płaskich, wykonanych z różnych materiałów i charakteryzujących się różną graniczną rozdzielczością, przedstawiono na rysunku 1.

Analizując otrzymane zależności stwierdzono liniowy wzrost strumienia permeatu wraz ze wzrostem ciśnienia transmbranowego, przy czym wzrost różnicy ciśnień spowodował zwiększenie przepuszczalności membran. Strumień objętościowy wody destylowanej zmieniał się w szerokim zakresie – od $0,034 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$, przy $\Delta P=0,05 \text{ MPa}$ w wypadku membran z regenerowanej celulozy o granicznej rozdzielczości 1 kDa (rys. 1a), do $7,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$, przy $\Delta P=0,2 \text{ MPa}$ w wypadku membran polietersulfonowych o granicznej rozdzielczości 30 kDa (rys. 1d). Spośród membran o granicznej rozdzielczości równej 1 kDa, 10 kDa i 30 kDa, największą przepuszczalnością w stosunku do wody destylowanej charakteryzowały się membrany z polietersulfonu (PES), zaś najmniejszą membrany z pochodnych celulozy (C1, CA10 i CA30 – rys. 1a, 1c, 1d), natomiast spośród membran o granicznej rozdzielczości 5 kDa największy strumień objętościowy stwierdzono w wypadku membran z octanu celulozy (CA), a najmniejszy – z polisulfonu (rys. 1b).

Oczywisty był także wzrost wartości strumienia permeatu wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości membran. Przykładowo, stosując membrany z regenerowanej celulozy o granicznej rozdzielczości 1 kDa przy najwyższym ciśnieniu uzyskano wartość strumienia $J_v=0,15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ (rys. 1a), a przy granicznej rozdzielczości 30 kDa (przy tym samym ciśnieniu) otrzymano $J_v=5,7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$ (rys. 1d). Porównując te wykresy z wykresami usuwania barwników (rys. 6–8) można stwierdzić, że wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości membran, a więc wraz z ich rosnącą wydajnością, zmniejszał się stopień usuwania barwników.

Właściwości transportowe membran (przy $\Delta P=0,2 \text{ MPa}$) w stosunku do roztworów barwników i roztworów barwników zawierających SDS przedstawiono na rysunkach 2–4.

Obecność barwnika w roztworach badawczych spowodowała zmniejszenie wartości strumienia permeatu w stosunku do strumienia wody destylowanej. Było to związane z powstawaniem na powierzchni membrany warstwy żelowej roztworu o stężeniu większym niż średnie stężenie całego roztworu, czyli ze zjawiskiem polaryzacji stężeniowej, jak również z blokowaniem struktury membran przez makrocząsteczki barwników.



Rys. 1. Zależność strumienia objętościowego wody (J_v) od ciśnienia transmbranowego (ΔP) w wypadku membran o różnej granicznej rozdzielczości (a – 1 kDa, b – 5 kDa, c – 10 kDa, d – 30 kDa)

Najistotniejsze zmniejszenie strumienia stwierdzono w wypadku roztworów czerni bezpośredniej i żółci tytanowej, a najmniej istotne zmniejszenie przepuszczalności membran – w wypadku roztworów oranżu metylowego i czerwieni indygo, co miało związek z masą cząsteczkową barwników (im większe cząsteczki, tym mniejszy strumień objętościowy). Można to wytłumaczyć tym, że barwniki o wyższej masie cząsteczkowej były lepiej zatrzymywane przez membranę, co spowodowało intensywniejsze ich gromadzenie przy powierzchni membrany, a w konsekwencji – wzrost oporów przepływu.

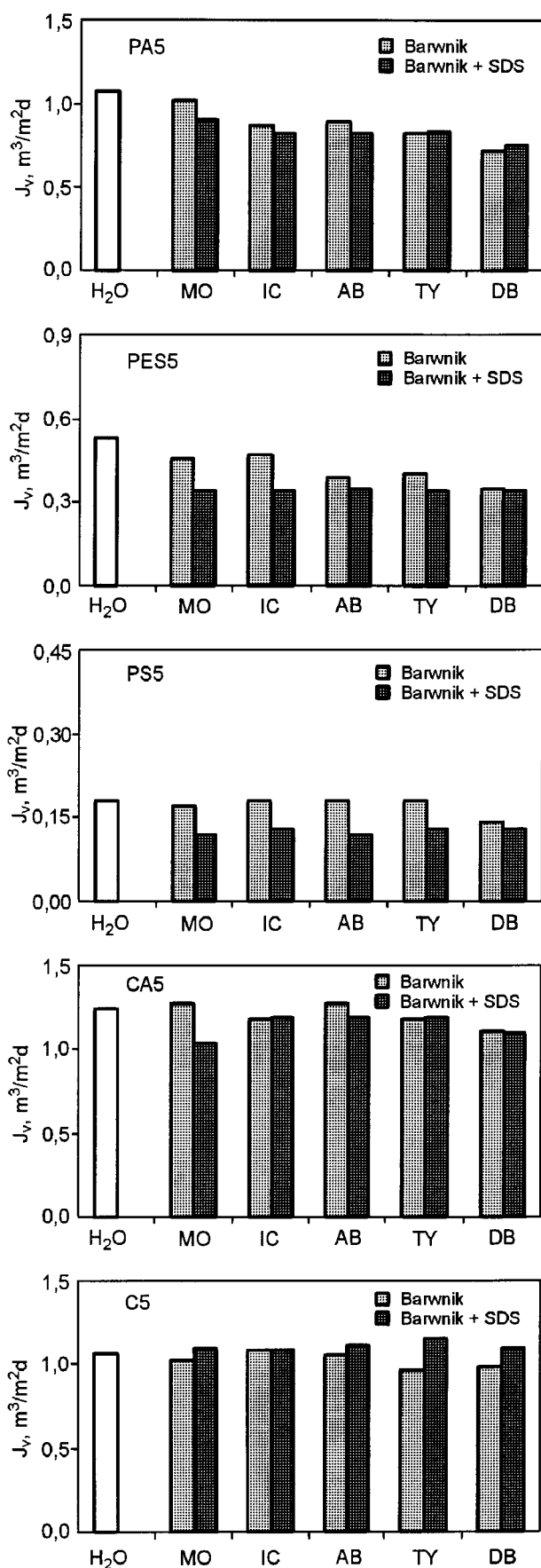
Barwniki o niskiej masie cząsteczkowej łatwiej przechodziły przez membranę, czego rezultatem był większy przepływ objętościowy, ale jednocześnie mniejszy stopień usuwania barwnika. Zmniejszenie strumienia objętościowego permeatu wraz z rosnącą masą cząsteczkową barwników było szczególnie dobrze widoczne w wypadku membran poliamidowych (PA5 – rys. 2, PA30 – rys. 4), polisulfonowych (PS10 – rys. 3) oraz polietersulfonowych (PES5 – rys. 2).

Spośród testowanych membran najistotniejsze zmniejszenie wydajności procesu ultrafiltracji roztworów barwników (w stosunku do strumienia dla wody destylowanej) stwierdzono w układzie z membranami poliamidowymi (PA) i polietersulfonowymi (PES). Z kolei w wypadku membran z regenerowanej celulozy (C) i octanu celulozy (CA) różnice w wartościach strumieni wody i roztworów z barwnikami były zdecydowanie mniejsze.

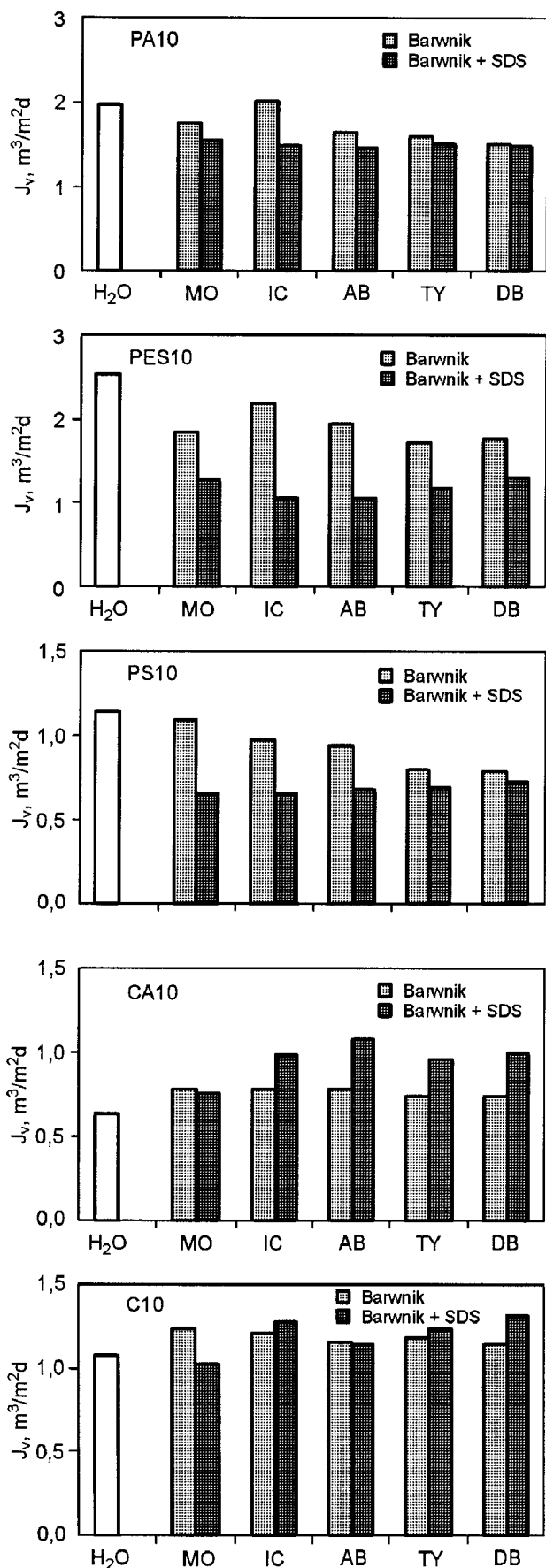
Uzyskane wyniki potwierdzają informacje producenta membran dotyczące ich właściwości hydrofilowych (tab. 1). Membrany z octanu celulozy i regenerowanej celulozy charakteryzowały się największą hydrofilowością, a więc najmniejszą podatnością na blokowanie, natomiast wśród membran o umiarkowanym stopniu hydrofilowości (czyli wykonanych z poliamidu, polietersulfonu i polisulfonu) intensywność blokowania w stosunku do roztworów barwników była tym większa im wyższa była przepuszczalność membran w stosunku do wody destylowanej. Ten niekorzystny efekt był konsekwencją polaryzacji stężeniowej.

Obecność substancji powierzchniowo czynnej (SDS) w separowanym roztworze barwnika spowodowała dalsze zmniejszenie wydajności w wypadku membran poliamidowych, polietersulfonowych i polisulfonowych o granicznej rozdzielczości 5 kDa i 10 kDa (rys. 2 i 3). Z kolei stosując membrany o największej hydrofilowości (z octanu celulozy i regenerowanej celulozy), zaobserwowano wzrost przepuszczalności membran gdy w roztworze barwnika znajdował się surfaktant. Szczególnie wyraźnie zależność ta była widoczna w układzie z membraną C5 (rys. 2) oraz membranami C10 i CA10 (rys. 3).

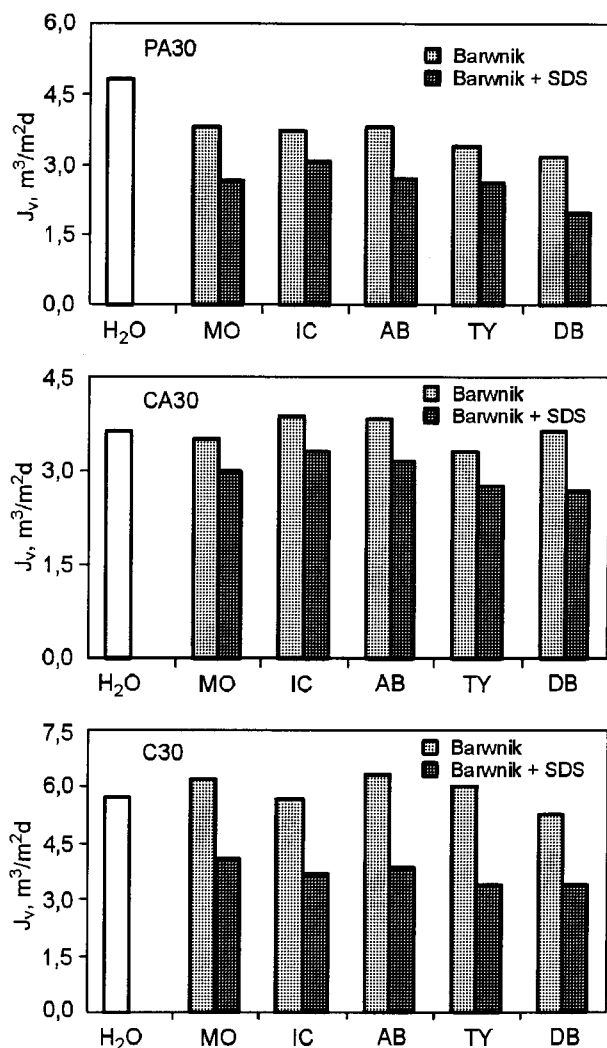
W wypadku membran o największej granicznej rozdzielczości 30 kDa (rys. 4), dodanie SDS do roztworu barwnika przyczyniło się do zmniejszenia wydajności membran (w stosunku do roztworu samego barwnika). Uzyskane wyniki ponownie potwierdziły istotny wpływ właściwości hydrofilowych membran na ich przepuszczalność – membrany o umiarkowanym stopniu hydrofilowości lub o zdecydowanie większych rozmiarach porów od średnic separowanych cząstek były podatne na blokowanie. W wypadku membran z octanu celulozy i regenerowanej celulozy można przypuszczać, iż kontakt membran z anionową substancją powierzchniowo czynną spowodował ich dalszą hydrofilizację i wzrost wydajności.



Rys. 2. Właściwości transportowe membran o granicznej rozdzielczości 5 kDa w stosunku do roztworów barwników i roztworów barwników zawierających SDS ($\Delta P=0,2$ MPa)



Rys. 3. Właściwości transportowe membran o granicznej rozdzielczości 10 kDa w stosunku do roztworów barwników i roztworów barwników zawierających SDS ($\Delta P=0,2$ MPa)

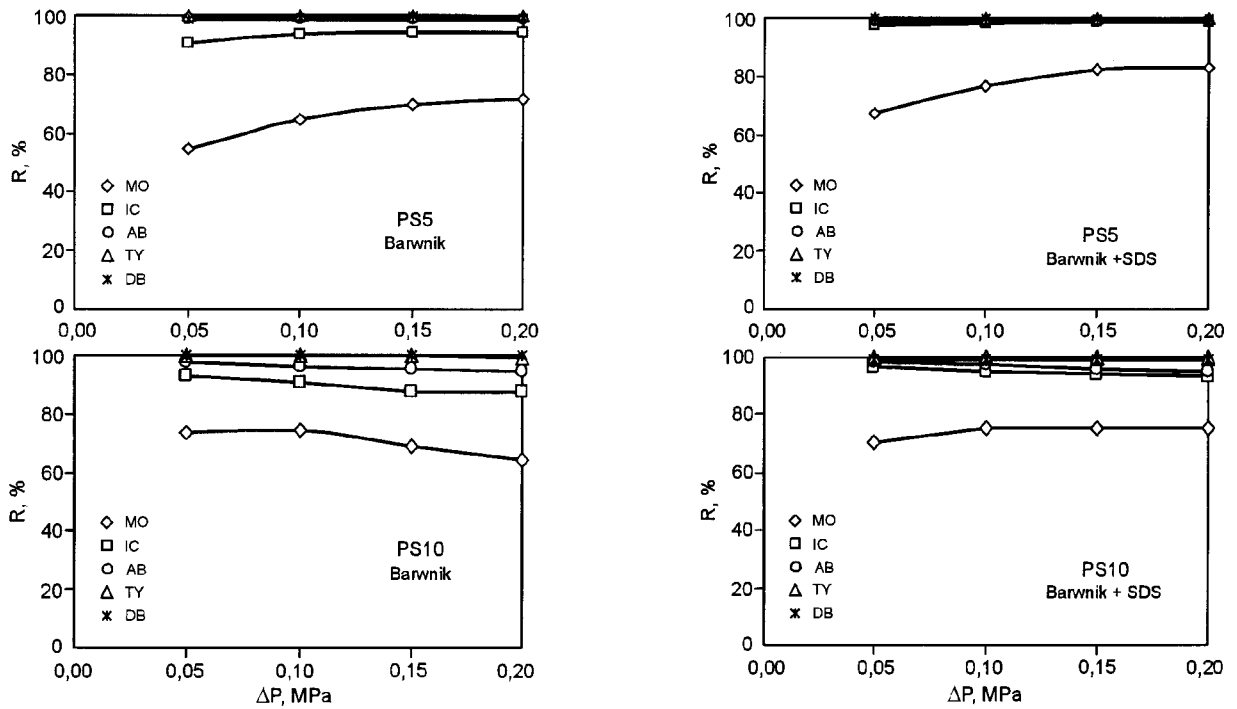


Rys. 4. Właściwości transportowe membran o granicznej rozdzielczości 30 kDa w stosunku do roztworów barwników i roztworów barwników zawierających SDS ($\Delta P=0,2$ MPa)

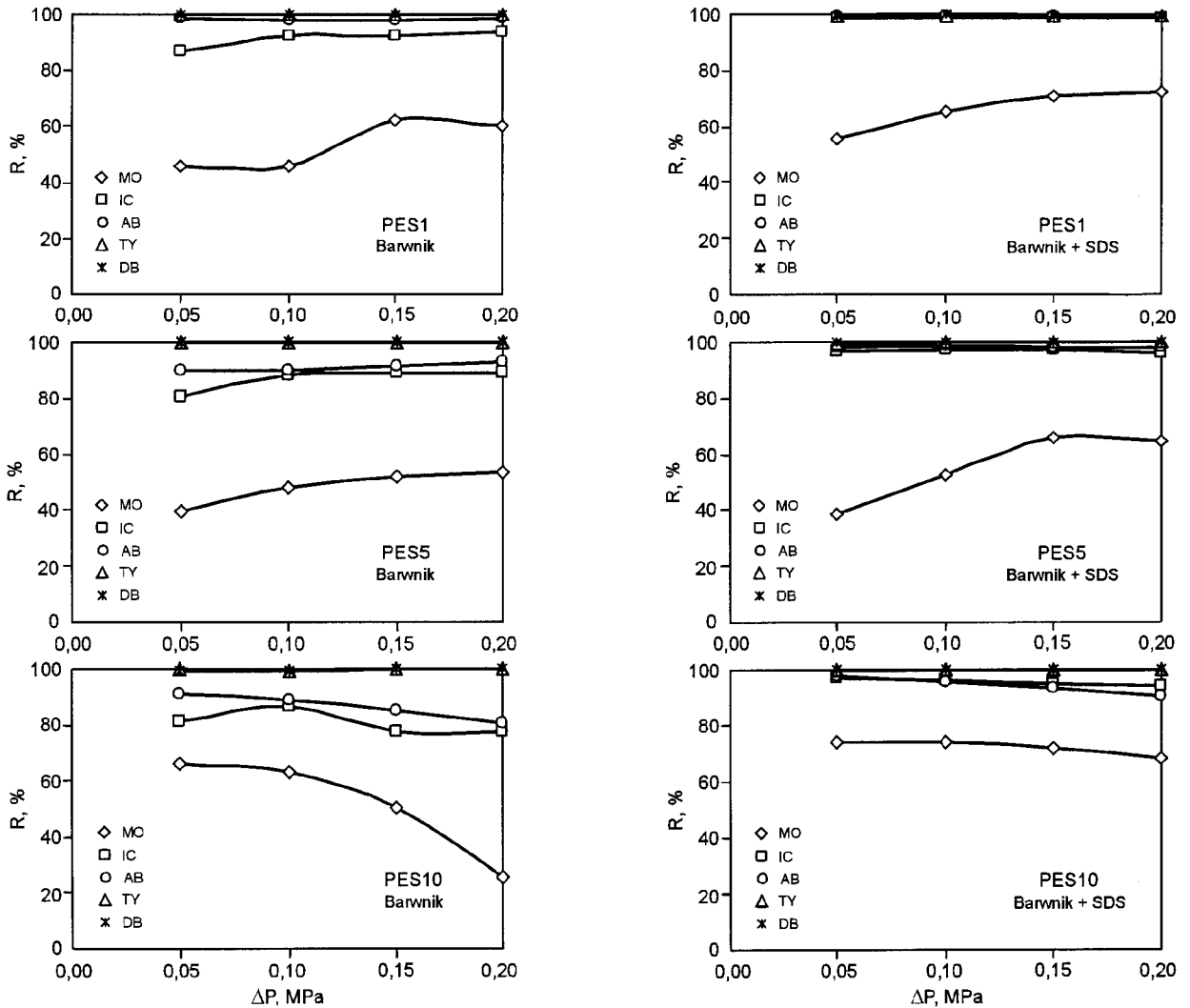
Porównanie skuteczności procesu ultrafiltracji w usuwaniu barwników organicznych z roztworów wodnych oraz roztworów wodnych zawierających substancję powierzchniowo czynną

Analizując skuteczność usuwania barwników w zależności od ciśnienia transmembranowego (rys. 5–9) można stwierdzić, że była ona tym mniejsza im wyższe było ciśnienie wywierane na membrany. Można to tłumaczyć tym, że wzrost ciśnienia spowodował zwiększenie przepuszczalności membran i zwiększenie ilości porów dostępnych do przenikania cząsteczek barwników. Widać jednak, że zależność ta nie była spełniona w wypadku oranżu metylowego i czerwieni indygo przy niskich wartościach granicznej rozdzielczości membran. Może to wynikać z faktu, iż te barwniki miały tendencje do tworzenia barwnych agregatów [15], co z kolei powodowało, że były one lepiej zatrzymywane przez membrany o małych porach.

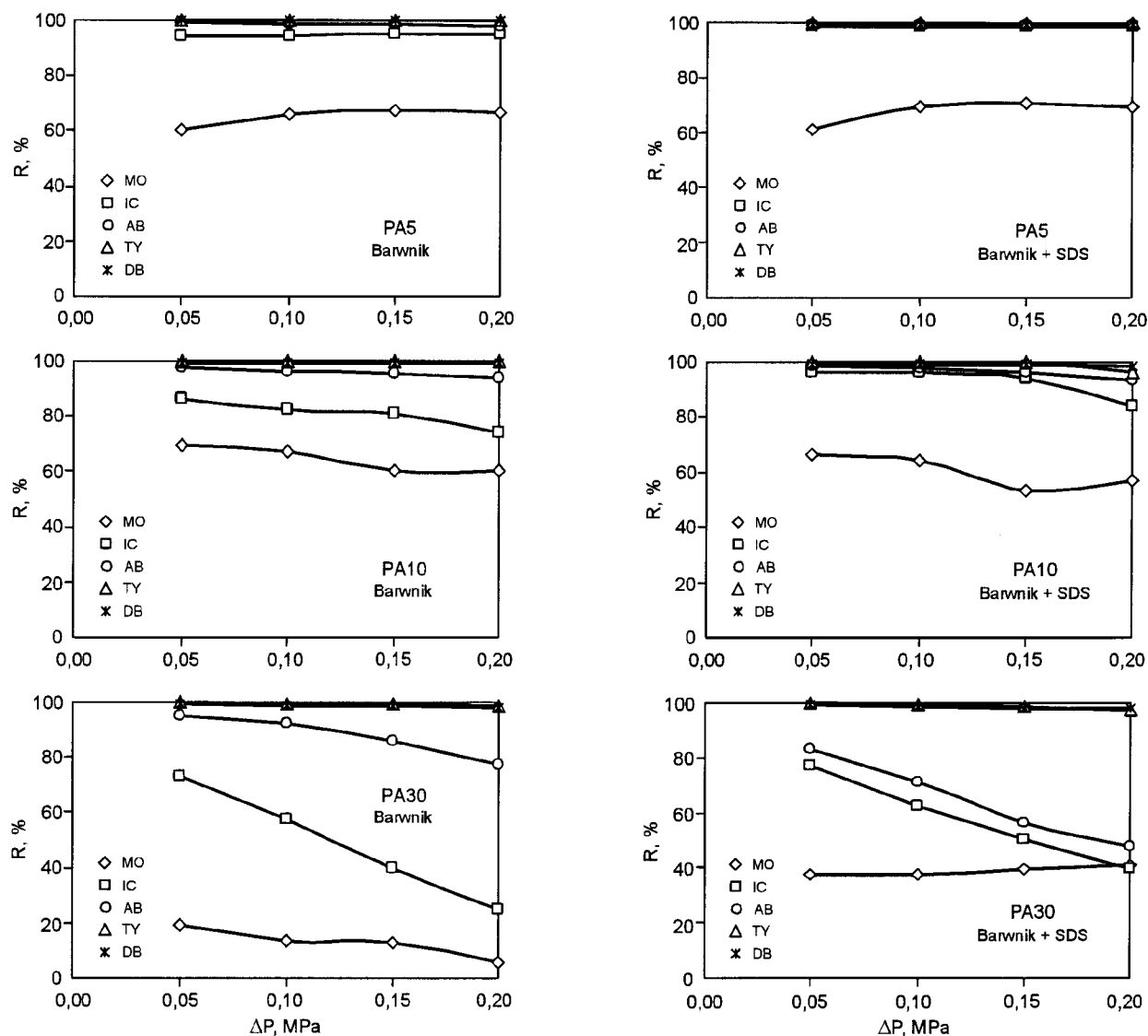
Bardzo duży wpływ na skuteczność usuwania barwników miała ich masa cząsteczkowa. Można zauważyć, że wraz z jej wzrostem zwiększył się stopień usuwania barwników. Najgorzej zatrzymywany przez membrany był oranż metylowy o najmniejszej masie cząsteczkowej (327 Da). Stopień usunięcia tego barwnika zmieniał się od około 65% w wypadku



Rys. 5. Skuteczność usuwania barwników w procesie ultrafiltracji na membranach polisulfonowych (PS) w zależności od ciśnienia transmembranowego



Rys. 6. Skuteczność usuwania barwników w procesie ultrafiltracji na membranach polietersulfonowych (PES) w zależności od ciśnienia transmembranowego



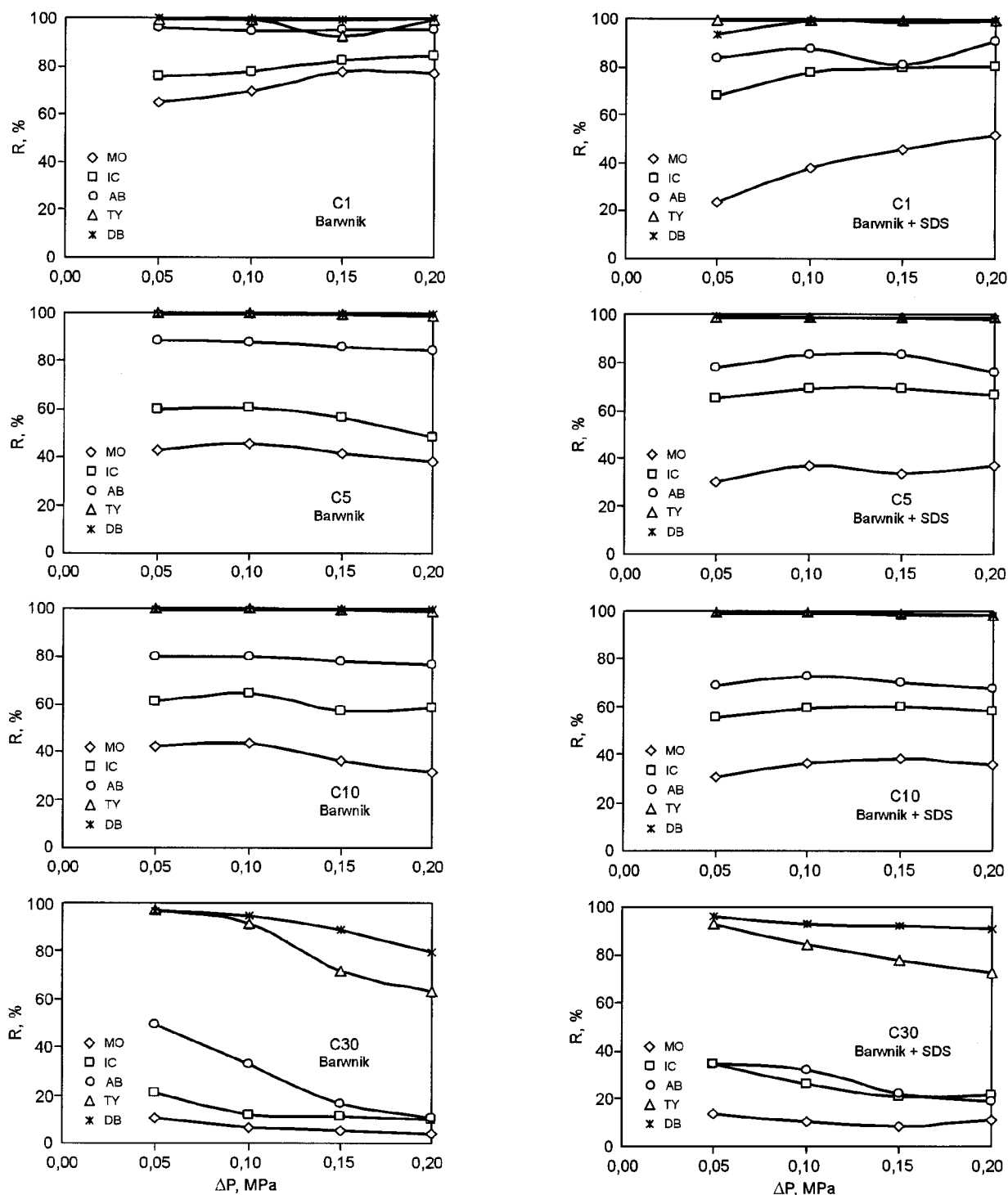
Rys. 7. Skuteczność usuwania barwników w procesie ultrafiltracji na membranach poliamidowych (PA) w zależności od ciśnienia transmembrańowego

membrany C1 ($\Delta P=0,05$ MPa) do około 6% w wypadku membrany C30 ($\Delta P=0,2$ MPa). Najlepsze właściwości separacyjne w stosunku do oranżu metylowego miały membrany z polisulfonu i z poliamidu. Membrany o granicznej rozdzielczości 30 kDa usuwały oranż metylowy w bardzo małym stopniu (3+40%). Czerwień indygo została zatrzymana przez membrany o granicznej rozdzielczości 1 kDa i 5 kDa w 80+95%. Gorsze wyniki uzyskano jedynie stosując membrany celulozowe C5 i CA5 (50+70%). Podobną skuteczność usuwania tego barwnika otrzymano w wypadku membran o granicznej rozdzielczości 10 kDa, natomiast stosując membrany PS30, PES30 i PA30 stopień usunięcia zmniejszył się z 73+92%, przy ciśnieniu 0,05 MPa, do 25+59%, przy ciśnieniu 0,2 MPa, a membrany celulozowe C30 i CA30 – z 21+25% do 10+12%.

Barwniki organiczne o wyższych masach cząsteczkowych były znacznie lepiej zatrzymywane przez membrany. Skuteczność membran o granicznej rozdzielczości 1 kDa w usuwaniu czerni amidowej wyniosła średnio 95% (C1) i 98% (PES1). W wypadku membran o granicznej rozdzielczości 5 kDa stopień zatrzymania barwnika był także wysoki (PS5 i PA5 – ponad 98%), a niewielkie pogorszenie właściwości separacyjnych (do 85+92%) zaobserwowano w wypadku membran PES5, C5 i CA5. Membrany o granicznej rozdzielczości

10 kDa, wykonane z polisulfonu, polietersulfonu i poliamidu, w dalszym ciągu usuwały czerń amidową w 80+98%, a membrany z pochodnych celulozy wykazały niższy stopień usunięcia tego barwnika – 76+82%. Najgorsze wyniki uzyskano stosując membrany celulozowe o granicznej rozdzielczości 30 kDa ($R<50\%$).

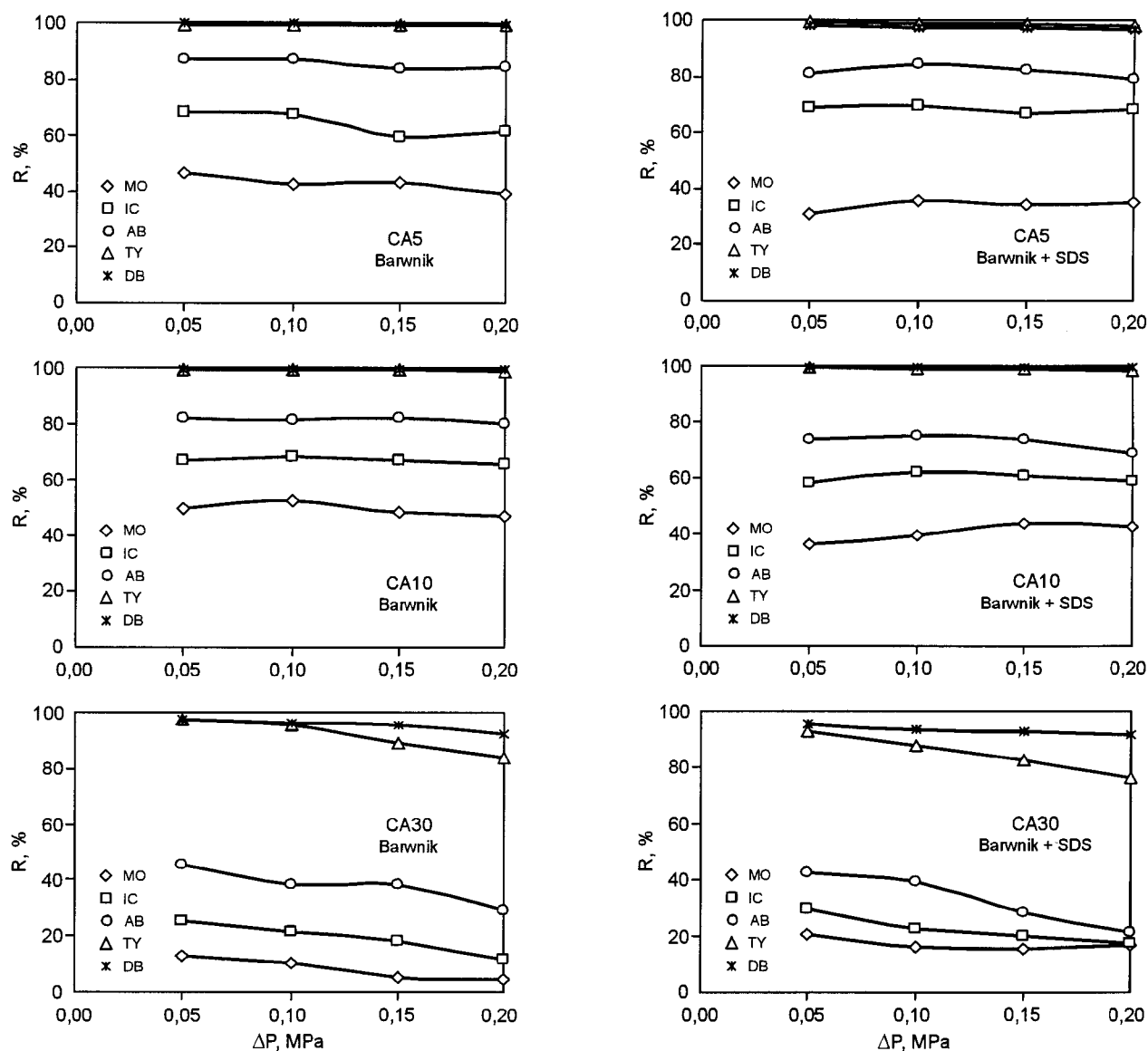
Stosując barwniki o dużej masie cząsteczkowej nie zaobserwowano już tak istotnego wpływu materiału membrany i jej granicznej rozdzielczości na skuteczność procesu ultrafiltracji. Zastosowanie w tym wypadku membran o granicznej rozdzielczości 30 kDa, pomimo znacznych rozmiarów porów, dało bardzo dobre rezultaty. Stopień usunięcia żółci tytanowej (695,7 Da) i czerni bezpośredniej (781,2 Da) wyniósł praktycznie 100%, niezależnie od typu membrany i przyłożonego ciśnienia. Minimalne pogorszenie właściwości separacyjnych zaobserwowano stosując membrany z pochodnych celulozy – w wypadku żółci tytanowej nastąpił spadek do około 65%, a czerni bezpośredniej – do około 80% (C30) oraz odpowiednio – 85% i 92% (CA30). Należy zaznaczyć, że graniczna rozdzielczość membran była bardzo duża w stosunku do masy cząsteczkowej barwników, a i tak skuteczność procesu była wysoka, co wynikało nie tylko z mechanizmu sitowego, ale także z wzajemnych oddziaływań pomiędzy



Rys. 8. Skuteczność usuwania barwników w procesie ultrafiltracji na membranach z regenerowanej celulozy (C) w zależności od ciśnienia transmembranowego

cząsteczkami barwników i materiałem membrany. Można więc stwierdzić, że membrany z regenerowanej celulozy i octanu celulozy miały najgorsze właściwości separacyjne w stosunku do wszystkich barwników organicznych. Membrany te mają ładunek dodatni [16], dlatego barwniki anionowe mają tendencje do gromadzenia się przy powierzchni i w porach membrany, co w konsekwencji może pogorszyć skuteczność separacji (zwłaszcza przy wyższym ciśnieniu i wyższej granicznej rozdzielczości membrany). Z kolei membrany polisulfonowe oraz poliamidowe w pewnych warunkach [17] mogą mieć ładunek ujemny, co tłumaczy ich większą skuteczność w stosunku do anionowych barwników organicznych.

Obecność związku powierzchniowo czynnego (SDS) w roztworze wodnym barwnika nie miała znaczącego wpływu na skuteczność procesu ultrafiltracji, zwłaszcza w wypadku barwników o większych masach cząsteczkowych (czerń bezpośrednia, żółcień tytanowa, czerń amidowa) i membran o mniejszych wartościach granicznej rozdzielczości (1 kDa i 5 kDa). Można to wytłumaczyć tym, że w badaniach zastosowano surfaktant anionowy, a zarówno barwniki kwasowe jak i bezpośrednie w roztworach wodnych dysocjują tworząc aniony, wynikiem czego jest odpychanie elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami barwnika i cząsteczkami związku powierzchniowo czynnego, czyli prawdopodobieństwo tworzenia



Rys. 9. Skuteczność usuwania barwników w procesie ultrafiltracji na membranach z octanu celulozy (CA) w zależności od ciśnienia transmembranowego

większych kompleksów między cząsteczkami jest bardzo małe. Bardziej prawdopodobne jest ewentualne rozbijanie agregatów barwników i zmniejszanie rozmiarów separowanych cząsteczek. Podobne wyniki uzyskano w badaniach [10], których przedmiotem była nanofiltracja modelowych roztworów barwników reaktywnych w obecności związku powierzchniowo czynnego. Autorzy pracy [10] nie zaobserwowali istotnego wpływu obecności EDTA na stopień usunięcia barwników. Również autorzy pracy [3] doszli do wniosku, że elektrostatyczne odpychanie pomiędzy cząsteczkami barwników azowych i cząsteczkami SDS uniemożliwiło utworzenie kompleksów w całym zakresie stężeń surfaktantu (od submicelnarnego do micelnarnego). Z kolei autorzy pracy [18], analizując wpływ kationowej substancji powierzchniowo czynnej na skuteczność usuwania barwników kwasowych, stwierdzili znaczny wzrost stopnia usunięcia barwnika (z 10% w roztworze bez dodatku związku powierzchniowo czynnego do ponad 74%, gdy w badanym roztworze występował surfaktant). Te spostrzeżenia potwierdzają fakt, że o skuteczności usuwania barwników organicznych z wody decydują zarówno ładunki cząsteczek barwników, jak i związków powierzchniowo czynnych.

Można jednak zaobserwować niewielki wzrost skuteczności usuwania barwników o niskich masach cząsteczkowych (MO, IC), zwłaszcza na membranach z polisulfonu i polietersulfonu o niskiej granicznej rozdzielczości (rys. 5 i 6). Może to być spowodowane sorpcją składników roztworu (SDS) w porach membrany i w konsekwencji – zmniejszeniem średnicy porów. Poza tym membrany z polisulfonu i polietersulfonu były gorzej zwilżane przez wodę i bardziej podatne na blokowanie (*fouling*). Barwniki o dużych masach cząsteczkowych zostały w dalszym ciągu zatrzymane niemal w 100%. Z kolei stosując membrany z pochodnych celulozy (rys. 8 i 9) widoczne było niewielkie zmniejszenie skuteczności usuwania oranżu metylowego i czerwieni indygo, co mogło wynikać z dodatniego ładunku powierzchniowego tych membran i w konsekwencji – z przyciągania cząsteczek anionowych barwników. Usuwanie barwników w obecności surfaktantu na wszystkich membranach przebiegało analogicznie jak w wypadku roztworu bez surfaktantu. Wzrost ciśnienia transmembranowego oraz granicznej rozdzielczości membrany spowodował obniżenie skuteczności usuwania barwników organicznych. Również w tym wypadku membrany z celulozy miały najgorsze właściwości separacyjne.

Wnioski

♦ Skuteczność procesu ultrafiltracji w usuwaniu barwników organicznych z roztworów wodnych zależała od materiału z jakiego była wykonana membrana oraz od wartości granicznej rozdzielczości membrany.

♦ Najlepsze właściwości separacyjne w stosunku do barwników organicznych miały membrany z polisulfonu, a najgorsze – membrany z pochodnych celulozy (z regenerowanej celulozy i octanu celulozy).

♦ Skuteczność usuwania barwników była tym większa, im większa była ich masa cząsteczkowa. Żółcień tytanowa i czerń bezpośrednia, o największych masach cząsteczkowych (odpowiednio 695,7 Da i 781,2 Da), zostały zatrzymane niemal w 100%, niezależnie od rodzaju membrany i ciśnienia transmembranowego.

♦ Wydajność i skuteczność procesu ultrafiltracji wodnych roztworów barwników organicznych z dodatkiem substancji powierzchniowo czynnej (SDS) zależała od materiału membrany i jej właściwości hydrofilowych.

♦ W wypadku membran o umiarkowanym stopniu hydrofilowości, obecność SDS w roztworze przyczyniła się do zmniejszenia przepuszczalności membran i polepszenia skuteczności usuwania barwników, natomiast stosując membrany wybitnie hydrofilowe stwierdzono zjawisko odwrotne – dodanie anionowego związku powierzchniowo czynnego do roztworu anionowego barwnika spowodowało polepszenie właściwości transportowych i niewielkie zmniejszenie skuteczności usuwania barwników.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego MEiN (KBN) nr 3 T09D 025 26.

LITERATURA

1. J. OGOŃSKI, A. TOMASZKIEWICZ-POTĘPA: Związki powierzchniowo czynne. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 1999.
2. J. YANG: Interaction of surfactants and aminoindophenol dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274, pp. 237–243.
3. B. SIMONČIČ, J. ŠPAN: A study of dye-surfactant interactions. Part 1. Effect of chemical structure of acid dyes and surfactants on the complex formation. *Dyes and Pigments*, 1998, Vol. 36(1), pp. 1–14.
4. E. CHIRIL, I. CARAZEANU, S. DOBRINA: Spectrometric studies about some dyes – anionic surfactant interactions in aqueous solution. *Talanta* 2000, 53, pp. 271–275.

5. M. SARKAR, S. PODDAR: Studies on the interaction of surfactants with cationic dye by absorption spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 221, pp. 181–185.
6. M. KHAMIS, B. BULOS, F. JUMEAN, A. MANASSRA, M. DAKIKY: Azo dyes interactions with surfactants. Determination of the critical micelle concentration from acid-base equilibrium. *Dyes and Pigments*, 2005, 66, pp. 179–183.
7. C. TANG, V. CHEN: Nanofiltration of textile wastewater for water reuse. *Desalination*, 2002, Vol. 143, pp. 11–20.
8. M. MARCUCCI, G. CIARDELLI, A. MATTEUCCI *et al.*: Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. *Desalination*, 2002, Vol. 149, pp. 137–143.
9. M. MARCUCCI, G. NOSENZO, G. CAPANNELLI, I. CIABATTI, D. CORRIERI, G. CIARDELLI: Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*, 2001, Vol. 138, pp. 75–82.
10. B. VAN DER BRUGGEN, B. DAEMS, D. WILMS, C. VANDECASTEELE: Mechanism of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from textile industry. *Separation and Purification Technology*, 2001, Vol. 22–23, pp. 519–528.
11. B. VAN DER BRUGGEN, J. SCHAEF, D. WILMS, C. VANDECASTEELE: Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 1999, 156, pp. 29–41.
12. Katalog producenta: Intersep Filtration Systems.
13. K. MAJEWSKA-NOWAK, I. KOWALSKA, M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Ultrafiltration of SDS solutions using polymeric membranes. *Desalination and the Environment, Conference Proceedings, Italy, Santa Margherita 2005*.
14. I. KOWALSKA, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK, F.L. BOR: An assessment of ultrafiltration membrane material in sodium dodecyl sulphate removal from water solutions. *Environment Protection Engineering*, 2001, Vol. 27, No. 3–4, pp. 19–25.
15. G. JANSSENS, F. TOUHARI, J.W. GERRITSEN *et al.*: Chemical structure, aggregate structure and optical properties of adsorbed dye molecules investigated by scanning tunneling microscopy *Chemical Physics Letters*, 2001, 344, pp. 1–6.
16. J.M. LAINE, J.P. HAGSTROM, M. CLARKM, J. MALLEVIALLE: Effects of ultrafiltration membrane composition. *Journal AWWA*, 1989, 81, pp. 61–67.
17. M. NYSTROM, P. JÄRVINEN: Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents. *Journal of Membrane Science*, 1991, 60, pp. 275–296.
18. M.K. PURKAIT, S. DAS GUPTA, S. DE: Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. *Separation and Purification Technology*, 2004, 37, pp. 81–92.

Majewska-Nowak, K. Separation of Organic Dyes from Aqueous Solutions by Ultrafiltration in the Presence of an Anionic Surfactant. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 3, pp. 15–24.

Abstract: The effect of an anionic surfactant on the efficiency of dye solution treatment by ultrafiltration was assessed. Flat UF membranes made of various polymers (cellulose acetate, regenerated cellulose, polysulfone, polyethersulfone, and polyamide) and characterized by different cut-off values (1, 5, 10, and 30 kDa) were used in the experiments. The UF process involved a pressure of 0.05, 0.1, 0.15, and 0.2 MPa. Permeation measurements were carried out with aqueous solutions of different anionic dyes (Methyl Orange, Indigo Carmine, Amido Black, Titan Yellow, and Direct

Black) and dye solutions containing an anionic surfactant – sodium dodecyl sulfate (SDS). Dye and surfactant concentration in the experimental solutions amounted to 100 g/m³. It was found that when a surfactant was present in the dye solutions, this was concomitant with a decrease in membrane permeability and an increase in dye retention for membranes of moderate hydrophilicity. In the case of high-hydrophilic membranes, an opposite phenomenon was observed – the dosage of an anionic surface active agent into dye solutions brought about an improvement in transport properties and a slight deterioration in dye retention.

Keywords: Ultrafiltration, dye, surfactant, sodium dodecyl sulfate, Methyl Orange, Indigo Carmine, Amido Black, Titan Yellow, Direct Black.