

Beata KORZYSTKA<sup>1</sup>, Hanna ADAMCZAK<sup>1</sup>, Jan SZYMANOWSKI<sup>1</sup>

## WYDZIELANIE FENOLI NA DRODZE ULTRAFILTRACJI KOLOIDALNYCH ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH MIESZANE MICELE

**Streszczenie.** Tematem pracy była separacja fenolu, 4-metylofenolu oraz 4-nitrofenolu z roztworów koloidalnych zawierających mieszane układy micelarne: bromek heksadecylotrimetyloamoniowy – CTAB, bromek 1,3-dioctyloimidazoliowy oraz oksyetylenowane estry metylowe kwasu dodekanowego (OMD-n). Zaobserwowano wpływ stopnia hydrofilowości i stężenia oksyetylalu, a także stężenia separowanych fenoli na skuteczność ultrafiltracji. Wzrost hydrofilowości surfaktantu sprzyja zwiększeniu skuteczności. Obecność kationowych surfaktantów w układzie wpływa znacząco na wydajność separowanych fenoli. Skuteczność separacji ultrafiltracji maleje wraz ze wzrostem ich stężenia w separowanym układzie.

## SEPARATION OF PHENOLS BY ULTRAFILTRATION FROM COLLOID SOLUTIONS CONTAINING MIXED MICELLES

**Summary.** The aim of present study was the separation of phenol, 4-methylphenol and 4-nitrophenol from colloid solutions containing mixed micelle systems. Hexadecyltrimethyl ammonium bromide – CTAB, 1,3-dioctylimidazolium bromide and oxyethylated methyl dodecanoates were used as surfactants. Rejection of phenols depends on the type of surfactant. More hydrophilic surfactant OMD-14 seems to be more effective in comparison to less hydrophilic surfactant OMD-11. The presence of cationic surfactants enhances the rejection. The efficiency of rejection decrease when the concentration of the solute increases.

### 1. Wprowadzenie

Obecnie obserwuje się wzrost zainteresowań niekonwencjonalnymi metodami separacji, w tym wykorzystującymi właściwości substancji powierzchniowo czynnych [1-2]. W ciągu

---

<sup>1</sup> Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 60-965 Poznań, e-mail: Beata.Korzystka@chemia.fct.put.poznan.pl

ostatnich lat włożono wiele wysiłku w zrozumienie teoretycznie wieloskładnikowych mieszanin surfaktantów [3-6]. Wzrost zainteresowania wodnymi układami micelarnymi, jako medium, które można wykorzystać do separacji substancji toksycznych, wynika z dwóch przesłanek. Pierwsza z nich pozwala traktować wodne roztwory micelarne jako składające się z dwóch pseudofaz: pseudofazy wodnej i pseudofazy micelarnej. Obecność pseudofazy micelarnej, mającej zdolność rozpuszczania substancji trudno rozpuszczalnych (solubilizacji), pozwala na selektywną sorpcję wielu substancji toksycznych. Micele mając rdzeń o charakterze ciekłopodobnego niepolarnego rozpuszczalnika oraz hydrofilową, często jonową sferę zewnętrzną mogą solubilizować substancje organiczne za pomocą oddziaływań hydrofobowych, hydrofilowych i elektrostatycznych. W ten sposób substancje toksyczne można oddzielić przez zastosowanie technik ultrafiltracyjnych, gdyż związane w miceli zostają zatrzymane przez membranę, podczas gdy pseudofaza wodna przechodzi przez membranę [7].

Metoda ta pozwala na wyeliminowanie dużych ilości rozpuszczalnika stosowanych w tradycyjnych metodach ekstrakcyjnych [1]. Omawiany system separacji jest szczególnie dogodnym układem do wydzielania śladowych ilości toksycznych zanieczyszczeń występujących w wodach, np.: fenoli i ich pochodnych, jak również do ich wstępnego zatężenia przy analizie metodami chromatograficznymi.

Przedmiotem pracy było badanie zachowań roztworów micelarnych niejonowych i kationowych surfaktantów zawierających fenol, 4-metylofenol oraz 4-nitrofenol w procesie ultrafiltracji. Wykorzystano nowy typ surfaktantów – oksyetylenowane estry metylowe kwasów tłuszczowych, otrzymywane na drodze bezpośredniej reakcji tlenku etylenu z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych. Zastosowanie katalizatora wapniowego umożliwia przeprowadzenie reakcji i uzyskanie wartościowych wąskofrakcyjnych oksyetylatów [8, 9].

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Chemikalia i odczynniki

Wykorzystywany do badań fenol i 4-nitrofenol pochodził z POCH Gliwice, natomiast 4-metylofenol z Merck, Niemcy. W pracy wykorzystano następujące związki powierzchniowo czynne: bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) Merck, Niemcy, bromek 1,3-dioctyloimidazoliowy syntezowany w Instytucie Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej oraz oksyetylenowane estry metylowe kwasu dodekanowego (OMD-n) o stopniu oksyetylenowania  $n=11$  i  $14$ , ICSO Kędzierzyn Koźle.

## 2.2. Ultrafiltracja

Ultrafiltrację prowadzono w temperaturze pokojowej z zastosowaniem komórki ultrafiltracyjnej Amicon (typ 8050) o objętości 50 cm<sup>3</sup> i hydrofilowej membrany Millipore, USA z regenerowanej celulozy (typ PL. GC, 10 000 NWML). Proces prowadzono pod ciśnieniem 0,35 MPa, z zastosowaniem ciągłego mieszania za pomocą mieszadła magnetycznego HEIDOLPH (typ MR 1000, Niemcy).

Zawartość fenoli w permeacie i w retentacie analizowana była przy użyciu spektrofotometru UV SECOMAM S. 750 (Francja). W pierwszym etapie badań wykonano dla poszczególnych fenoli widma ciągłe UV/VIS w celu wyznaczenia maksimum absorpcji wykorzystując spektrofotometr SHIMADZU 215. W przypadku fenolu, 4-metylofenolu oraz 4-nitrofenolu pomiarów dokonywano przy następujących długościach fal:  $\lambda=270$  nm,  $\lambda=278$  nm,  $\lambda=318$  nm.

## 3. Wyniki

### 3.1. Skuteczność filtracji

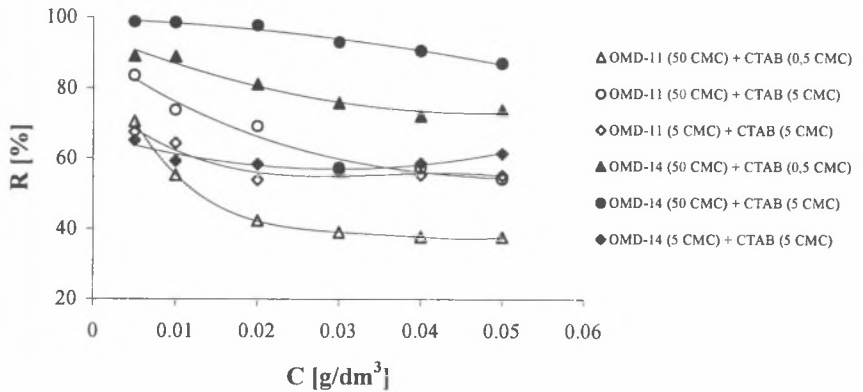
Fenol i 4-metylofenol jako słabe kwasy o  $pK_a=9,9$  i  $10,1$  analizowane były w roztworach o  $pH=3,4-6,7$ , w których występowały w formie niejonowej, natomiast 4-nitrofenol jako mocniejszy kwas o  $pK_a=7,2$  separowany był z roztworów o  $pH=3,3-5,5$  również w formie niejonowej.

Skuteczność zatrzymywania fenoli w procesie ultrafiltracji opisywana jest za pomocą współczynnika retencji  $R$ , zdefiniowanego następującym równaniem [10]:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_R}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

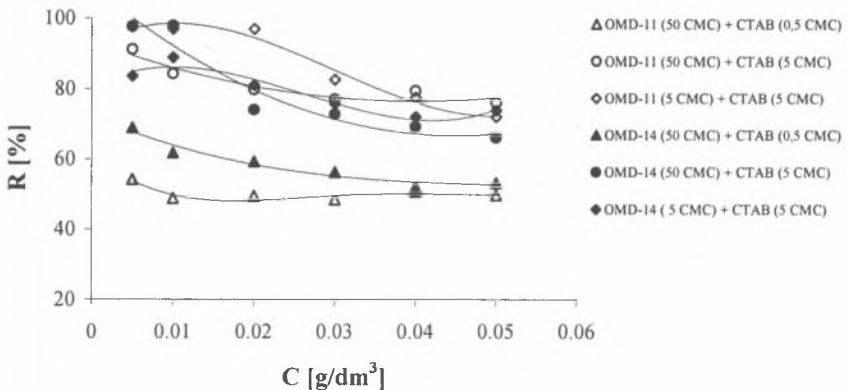
gdzie:  $C_P$  - stężenie fenoli w permeacie,

$C_R$  - stężenie fenoli w retentacie.



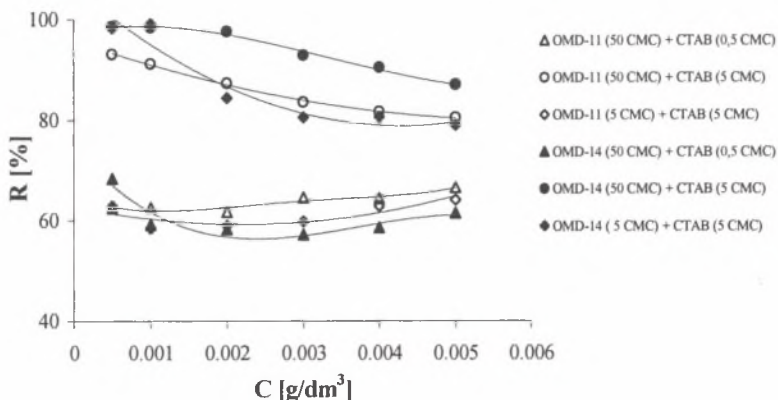
Rys. 1. Współczynnik retencji w zależności od stężenia fenolu, w roztworach zawierających oksyetylowane estry metylove kwasu dodekanowego OMD-11 i OMD-14 oraz bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (pH=3,4-4,6)

Fig. 1. Rejection as a function of phenol concentration in oxyethylated methyl dodecanoate OMD-11 and OMD-14 solutions in the presence of heksadecyltrimethyl ammonium bromide (pH=3.4-4.6)



Rys. 2. Współczynnik retencji w zależności od stężenia 4-metylofenolu, w roztworach zawierających oksyetylowane estry metylove kwasu dodekanowego OMD-11 i OMD-14 oraz bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (pH=3,4-6,7)

Fig. 2. Rejection as a function of 4-methylphenol concentration in oxyethylated methyl dodecanoate OMD-11 and OMD-14 solutions in the presence of heksadecyltrimethyl ammonium bromide (pH=3.4-6.7)



Rys. 3. Współczynnik retencji w zależności od stężenia 4-nitrofenolu, w roztworach zawierających oksyetylenowane estry metylowe kwasu dodekanowego OMD-11 i OMD-14 oraz bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (pH=3,3-5,5)

Fig. 3. Rejection as a function of 4-nitrophenol concentration in oxyethylated methyl dodecanoate OMD-11 and OMD-14 solutions in the presence of hexadecyltrimethyl ammonium bromide (pH=3.3-5.5)

Skuteczność zatrzymania fenoli z mieszanych roztworów micelarnych oksyetylenowanych estrów metylowych kwasu dodekanowego i bromku heksadecylotrimetyloamoniowego zmienia się w granicach od 40-98%. Bardziej hydrofilowe surfaktanty niejonowe charakteryzują się większą efektywnością separacji niż hydrofobowe. Efekt ten świadczy o lokalizacji związku organicznego między łańcuchami oksyetylenowanymi w miceli. Obecność surfaktantu kationowego, szczególnie CTAB, zwiększa skuteczność separacji. Skuteczność separacji zwykle maleje ze wzrostem stężenia wydzielanej substancji, co wynika z ograniczonej zdolności solubilizacyjnej miceli.

### 3.2. Stopień naładowania miceli

Innym parametrem charakterystycznym opisującym również skuteczność filtracji jest tzw. stopień naładowania miceli. Parametr ten określa stosunek ilości solubilizowanego fenolu do ilości cząsteczek związku powierzchniowo czynnego tworzącego micelę. Zdefiniowany jest on następująco:

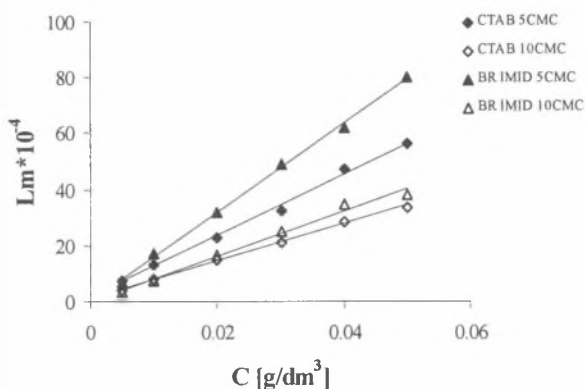
$$L_M = \frac{2C_0 - C_P}{[ZPC] - CMC} \quad (2)$$

gdzie:  $C_0$  – stężenie początkowe fenolu,

$[ZPC]$  – stężenie związku powierzchniowo czynnego w pseudofazie micelarnej,

CMC – krytyczne stężenie micelowania surfaktantu.

Przykładową charakterystykę stopnia naładowania miceli  $L_M$  przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Stopień naładowania miceli dla 4-metylofenolu w zależności od stężenia, w roztworach zawierających bromek heksadecylotrimetyloamoniowy i bromek 1,3-dioctyloimidazoliowy (pH=6,4-6,7)

Fig. 4. Loading of micelles with 4-methylphenol as a function of concentration in heksadecylotrimethyl ammonium bromide and 1,3-dioctylimidazolium bromide (pH=6.4-6.7)

Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie, że zdolność sorpcji miceli, a tym samym skuteczność filtracji zależą w dużej mierze od stężenia i typu surfaktantu oraz od objętości molarnej solubilizowanej substancji. W przypadku sorpcji fenoli w obszarze, w którym występują one w formie niejonowej, naładowanie miceli dla poszczególnych fenoli różnie wraz ze wzrostem ich stężenia w roztworze separowanym.

#### 4. Wnioski

Efektywność separacji fenoli z mieszanych roztworów micelarnych jest wyższa dla bardziej hydrofilowego oksyetylatu (OMD-14). Obecność soli czwartorzędowej w układzie wpływa znacząco na skuteczność wydzielania fenoli z tych roztworów. W badanym zakresie stężeń fenoli skuteczność separacji dla poszczególnych oksyetylenowanych estrów metyloowych kwasu dodekanowego maleje wraz ze wzrostem stężenia separowanego związku.

Obecność surfaktantu kationowego, szczególnie CTAB, zwiększa skuteczność separacji. Wraz ze wzrostem stężenia wydzielanej substancji skuteczność separacji zwykle maleje, co wynika z ograniczonej zdolności solubilizacyjnej miceli.

## Literatura

1. Szymanowski J.: Ekstrakcja metali w układach micelarnych. *Wiad. Chem.* 1994, 48, 221.
2. Szymanowski J.: Ekstrakcja wykorzystująca zjawisko zmętnienia związków powierzchniowo czynnych. *Wiad. Chem.*, 1998, 52, 597.
3. Gharibi H., Razavizadeh B. M., Hashemianzahed M.: New approach for the studies of physicochemical parameters of interaction of Triton X-100 with cationic surfactants. *Colloids Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspect*, 2000, 174, 375-386.
4. Wei-Can Z., Gan-Zuo L.: Effect of benzyl alcohol on the rheological properties of CTAB/KBr micellar systems. *Colloids Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspect*, 2000, 170, 59-64.
5. Milton J.: Surfaces concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants. *J., Colloid Interface Sci.*, 1981, 86, 164-172.
6. Kunio E., Munetaka M., Takahiro A., Yoshifumi K.: Mixed micellar properties of a cationic gemini surfactant and a nonionic surfactant., *Colloids Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspect*, 1998, 135, 117-122.
7. Dutkiewicz E. T.: *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa 1998.
8. Hama I., Sakaki M., Sasamoto H.: Effect of ethoxylate structure on surfactant properties of ethoxylated fatty methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74, 823-827.
9. Hama I., Okamoto T., Nakamura H.: Preparation and properties of ethoxylated fatty methyl ester nonionics. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, 72, 781.
10. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny J.: *Techniki membranowe w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.

*Praca została zrealizowana w ramach badań własnych Politechniki Poznańskiej  
BW 32/326/2001.*

## Abstract

In recent years an intensive studies on unconventional separation processes are observed. Many efforts have also been devoted recently to understand phenomena in multicomponent surfactant mixtures. Micellar-enhanced ultrafiltration represents a potentially attractive tool for removal of different contaminants from wastewaters. The ultrafiltration of micellar solutions containing phenol, 4-methylphenol and 4-nitrophenol from colloid solutions was studied. Heksadecyltrimethyl ammonium bromide, 1,3-dioctylimidazolium bromide and oxyethylated methyl dodecanoate of various hydrophilicity were used as a surfactants. Ultrafiltration

was carried out in a stirred cell Amicon 8050 type, USA. Hydrophilic PLGC-type Millipore membranes made from regenerated cellulose with a molecular weight cut-off 10 000 Da were used.

The effects of surfactant structure and hydrophilicity on phenol rejection and as the loading of the micelles were studied. Some effects of the hydrophilicity of oxyethylated methyl dodecanoate on rejection of phenols were observed. Higher hydrophilicity with average degree of oxyethylation equal 14 seems to be more effective in comparison to less hydrophilic surfactant OMD-11. The effect corresponds to the location of solute molecules between polyoxyethylene chains in the micelles. The efficiency of rejection and loading of the micelles depends on the concentration of solute, the type surfactant and the molecular weight of solubilized substance. The rejection of phenol increases in the presence of cationic surfactant. The obtained result also indicate that phenol rejection increases when the concentration of cationic surfactant increases.