

Paweł GAJLEWICZ¹, Radosław URBAŃSKI¹, Jan SZYMANOWSKI¹

WYDZIELANIE FENYLOAMIN Z ROZTWORÓW KOLOIDALNYCH SURFAKTANTÓW METODĄ ULTRAFILTRACJI

Streszczenie. Zbadano możliwość zastosowania MEUF do usuwania fenyloamin z roztworów wodnych. Przeprowadzono badania nad pięcioma wybranymi związkami. Jako substancje tworzące micle wykorzystano CTAB, SDS i APG. Przedstawiono wpływ pH, oraz rodzaju ZPC na skuteczność separacji. Wykonano także porównanie uzyskanych wyników z modelem Abrahama.

SEPARATION OF FENYLOAMINES BY MICELLAR ENHANCED ULTRAFILTRATION

Summary. The recovery of five phenylamines from aqueous solutions with MEUF was studied. SDS, CTAB and APG as typical surfactants were used. The influence of pH value, surfactant type on separation efficiency was shown. Comparison between experimental and gained from Abraham model results was done.

1. Wstęp

Ultrafiltracja jest techniką rozdzielania, w której separacja zachodzi w wyniku różnicy wielkości i kształtu cząsteczek w roztworze lub zawiesinie. Mechanizm permeacji w ultrafiltracji nie jest jednoznacznie wyjaśniony, wiadomo jednak, że wpływ mają zarówno czynniki dyfuzyjne, jak i hydrodynamiczne z przewagą tych pierwszych. Transport masy przez membranę opisywany jest przez następujące równanie:

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\eta \cdot \sum R} \quad (1)$$

¹ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań; e-mail: jan.szymanowski@put.poznan.pl

gdzie: J_v – przepływ strumienia przez membranę [$\text{mol/m}^2\text{s}$], ΔP – różnica ciśnień [MPa], $\Delta\Pi$ – ciśnienie osmotyczne, η – lepkość dynamiczna wody [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$], ΣR – opór membrany.

$$\Sigma R = R_m + R_{pol} + R_{zel} + R_p + R_a \quad (2)$$

gdzie: R_m – opór membrany, R_{pol} – opór polaryzacji stężeniowej, R_{zel} – opór warstewki żelowej, R_p – opór placka filtracyjnego, R_a – opór wywołany blokowaniem porów membrany przez osad lub żel.

Celem tej pracy jest analiza zdolności sorpcyjnych wybranej grupy aromatycznych związków organicznych przez układy micelarne związków powierzchniowo czynnych oraz porównanie uzyskanych wyników z modelem Abrahama.

2. Część eksperymentalna

2.1. Stosowane odczynniki

Do badań wykorzystano pięć następujących fenyloamin: fenyloaminę, 4-etylofenyloaminę, 4-izopropylfenyloaminę, 4-metoksyfenyloaminę, 4-aminobenzonitryl. Zastosowano trzy rodzaje związków powierzchniowo czynnych: kationowy, anionowy i niejonowy, odpowiednio: bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) (Chemapol Czechy), dodecylosiarczan sodu (SDS) (BHD, Wielka Brytania), alkilopoliglukozyd C_{8-10} (APG) (Glukopon 215 CS UP, Henkel RFN).

2.2. Metodyka badań

Stosowano membrany ultrafiltracyjne Millipore (typ PL GC 10000NMWL) i komórkę AMICON typ 8010 o objętości 10 cm^3 . Do modułu wprowadzano 5 cm^3 roztworu aminy, następnie 5 cm^3 roztworu ZPC. Za pomocą HCl lub NaOH ustalano pH. Roztwór mieszano 5 minut i ustalano nadciśnienie $0,35\text{ MPa}$. Proces prowadzono do przefiltrowania 5 cm^3 roztworu. Dla poszczególnych układów przeprowadzono ultrafiltrację przy wartościach $\text{pH}=3, 7$ i 10 . Dla każdej fenyloaminy przygotowywano roztwory o stężeniach 10^{-2} i 10^{-3} M . Wyjściowe roztwory micelarne ZPC posiadały stężenie 20 cmc (docelowo w module 10 cmc). Do oznaczania stężenia badanego związku wykorzystywano metodę spektrofotometrii UV. Długości fali, przy której występuje maksimum absorbancji danej fenyloaminy, określono za pomocą widm wykonanych w każdym ZPC. Widma i wszystkie pomiary stężeń wykonywane były przy $\text{pH} > 11$. Krzywe wzorcowe wykonano osobno dla permeatu i retentatu dla stężeń ZPC równych odpowiednio 1 cmc i 19 cmc . Pomiary absorbancji permeatu i retentatu doko-

nywano na spektrofotometrze Secomam S750, Francja, przy wyznaczonej długości fali, kompensując wpływ ZPC przez stosowanie różnych odnośników.

2.3. Model Abrahama

Model Abrahama jest ogólnym empirycznym wzorem opartym na badaniach oddziaływań wiązania wodorowego. Możliwe jest wykorzystanie tego równania do skorelowania stałej wiązania solubilizowanej substancji w micelach danego ZPC z parametrami charakteryzującymi te substancje wg empirycznego modelu liniowego [1,2]:

$$\log K_a = c + a \sum \alpha_2^H + b \sum \beta_2^H + s\pi_2^H + rR_2 + vV_x/100 \quad (3)$$

gdzie: a, b, c, s, v – współczynniki regresji, $\sum \alpha_2^H$ i $\sum \beta_2^H$ – kwasowość i zasadowość substancji w wiązaniu wodorowym, π_2 – dipolarność solubilizowanej substancji, R_2 – nadmiarowa refrakcja molowa, V_x – objętość molowa solubilizowanej substancji obliczona wg Mc Gowna. Wartości tych parametrów dostępne są w literaturze dla obszernej grupy związków [1-3]. Współczynniki a,b,s,v charakteryzują różnice właściwości pseudofazy wodnej i micelarnej. Współczynnik a charakteryzuje różnicę zasadowości, b różnicę kwasowości, v różnicę hydrofobowości faz, s natomiast różnicę w dipolarności fazy wodnej i micelarnej.

3. Wyniki i dyskusja

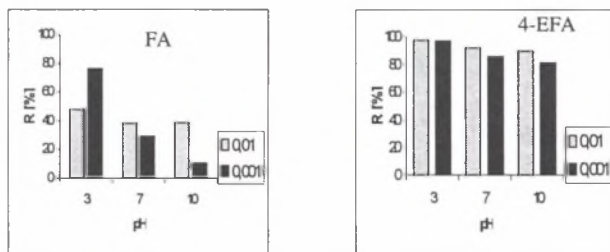
Na rys. 1-3 przedstawiono współczynniki retencji dla wybranych fenyloamin przy dwóch ich stężeniach w roztworze wyjściowym (0,01 i 0,001M). Wskazują one na duży wpływ podstawnika na skuteczność separacji. Wynika to ze zmiany objętości molowej substancji, a tym samym wzrostu jego powinowactwa do pseudofazy micelarnej. W świetle wartości pKa wydzielanych związków (tabela 1) można wywnioskować, że w roztworach o pH=3 są one całkowicie sprotonowane, podczas gdy przy pH=10 występują w formie obojętnej.

Tabela 1

Warunkowe stałe dysocjacji (pKa) sprotonowanych amin w roztworach jonowych surfaktantów [4]

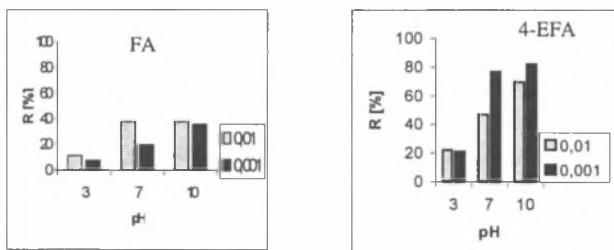
Związek	ZPC	
	SDS	CTAB
Fenyloamina	5,4	4,8
4-etylofenyloamina	6,5	5,9

Natomiast przy pH=7 należy spodziewać się występowania obu form, a ich udział jest różny zależnie od związku oraz surfaktantu.



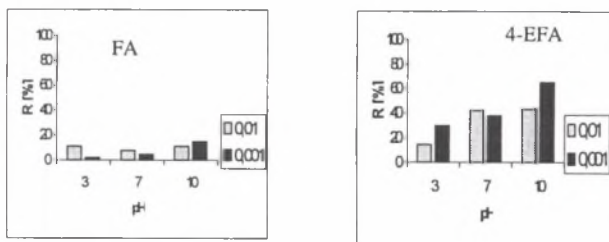
Rys. 1. Współczynniki retencji dla fenyloaminy (FA) i 4-etylofenyloaminy (4-EFA) w roztworach SDS

Fig. 1. Retention coefficients for phenylamine (FA) and 4-ethylphenylamine (4-EFA) in SDS solutions



Rys. 2. Współczynniki retencji dla fenyloaminy (FA) i 4-etylofenyloaminy (4-EFA) w roztworach CTAB

Fig. 2. Retention coefficients for phenylamine (FA) and 4-ethylphenylamine (4-EFA) in CTAB solutions



Rys. 3. Współczynniki retencji dla fenyloaminy (FA) i 4-etylofenyloaminy (4-EFA) w roztworach APG

Fig. 3. Retention coefficients for phenylamine (FA) and 4-ethylphenylamine (4-EFA) in SDS solutions

W przypadku fenyloaminy względnie dobre wydzielenie uzyskano z roztworów SDS przy pH=3. Ujemnie naładowane micelle dobrze wiążą sprotonowaną fenyloaminę. Neutralna forma jest wiązana gorzej, co wynika ze zbyt małej hydrofobowości tego związku. Zdolność wiązania neutralnej formy fenyloaminy przez CTAB i SDS jest porównywalna. Dodatkowo

naładowane micelle CTAB skutecznie odrzucają formę kationową. Micelle APG wykazują tylko nieznaczną zdolność solubilizacji fenyloaminy. Większa skuteczność separacji wymaga więc zwiększenia hydrofobowości aminy. Potwierdzają to wyniki dla 4-etylofenyloaminy i 4-izopropylfenyloaminy. W obecności podstawnika etylowego uzyskano istotny wzrost skuteczności separacji, nawet z roztworów APG. Skuteczność separacji zmienia się w szeregu: 4-izopropylfenyloamina > 4-etylofenyloamina > fenyloamina. Analogicznie do przypadku fenyloaminy, uzyskano zbliżone skuteczności separacji omawianych pochodnych alkilowych z roztworów SDS i CTAB. Natomiast wydzielanie tych alkilopochodnych przy pH=3 było tylko możliwe przy zastosowaniu anionowego surfaktantu.

Opierając się na uzyskanych wynikach można stwierdzić, że APG (w całym zakresie pH) jest nieodpowiednim surfaktantem i mimo dobrych właściwości reologicznych [5], nie można go stosować w procesie ultrafiltracyjnej separacji fenyloaminy i jej pochodnych. Najlepsze wyniki separacji uzyskuje się dla roztworów SDS oraz sprotonowanych i neutralnych form amin. Jednakże w obecności elektrolitów tworzy on łatwo lepkie żele [5] ($R_{zei} \gg R_m$), co utrudnia lub wręcz uniemożliwia prowadzenie ultrafiltracji. Wtedy możliwe jest zastosowanie CTAB, jednakże tylko w obojętnych i zalkalizowanych roztworach wodnych.

Zdolność miceli do solubilizacji zależy zarówno od jej struktury, jak i własności solubilizowanej substancji. Można ją charakteryzować ilościowo stałą wiązania K_A [6].

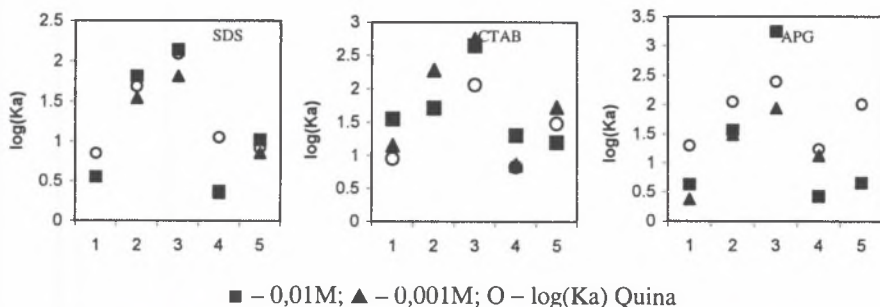
$$K_A = \frac{[A]_{micela}}{[A]_{woda} \cdot ([ZPC] - cmc)} \quad (4)$$

gdzie: $[A]_{micela}$ – stężenie w pseudofazie micelarnej, $[A]_{woda}$ – stężenie w pseudofazie wodnej.

Stosowanie tego parametru, zdefiniowanego zależnością [4], jest korzystne, gdyż uwzględnia stężenie surfaktantu, który uległ micelowaniu ($[ZPC] - cmc$). Ponadto stężenie odniesione jest do znanej objętości roztworu, a nie domniemyanych objętości obu pseudofaz.

Porównanie wartości stałych wiązania: uzyskanych z eksperymentów ultrafiltracyjnych zgodnie z procedurą przedstawioną w wcześniejszej pracy [7], z oszacowanymi z modelu Abrahama wyznaczonego przez Quina [8] (rys. 4) wykazuje, że wartości eksperymentalne nie są identyczne z wartościami przewidywanymi, ale są zbliżone dla roztworów SDS i CTAB. Wartości uzyskane dla APG są niższe od wyliczonych dla roztworów micelarnych oksyetylowanych alkoholi. Wydaje się to zrozumiałe, jako że grupa hydrofilowa poliglukozydu jest przestrzennie rozbudowana, nawet w porównaniu do spiralnej struktury łańcucha polioksyetylowanego. Równocześnie pseudofaza micelarna poliglukozydu musi wykazywać niższą zasadowość w stosunku do pseudofazy micelarnej oksyetylatu, jako że ta ostatnia zawiera wyłącznie elektrodonorowe atomy tlenu.

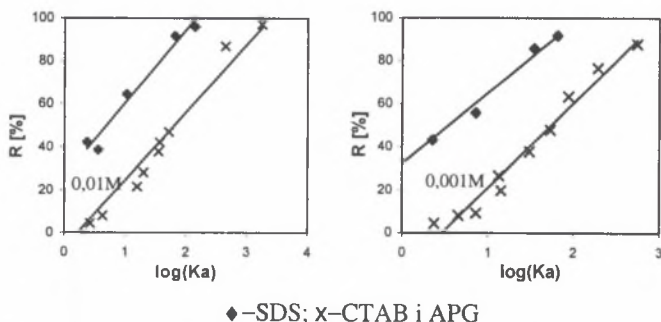
Współczynniki retencji powiązано liniowymi zależnościami ze stałymi wiązania (rys. 5). Uzyskano zależności prostoliniowe o współczynnikach korelacji w granicach 0,97-0,99.



Rys. 4. Porównanie $\log(Ka)$ doświadczalnych oraz z modelu Abrahama wyznaczonego przez Quina [1]; na osi x: 1) fenyloamina, 2) 4-etylofenyloamina, 3) 4-izopropylfenyloamina, 4) 4-metoksyfenyloamina, 5) 4-aminobenzonitryl

Fig. 4. Comparison between $\log(Ka)$ experimental and gained from Abraham model estimated by Quina

Z uzyskanych wartości współczynników korelacji (tabela 2) widać, iż zmiany współczynników retencji i stałych wiązania są bardzo podobne (współczynniki korelacji są bliskie jedności).



Rys. 5. Korelacja pomiędzy współczynnikiem retencji (R) i stałą wiązania wydzielanej substancji, w układach różnych związków powierzchniowo czynnych; stężenie substancji 0,01 i 0,001 M, $pH=7$

Fig. 5. Correlation between retention coefficient (R) and association constants of amines, in different surfactants; amine concentration 0,01 and 0,001 M, $pH=7$

Tabela 2

Współczynniki regresji i korelacji równań ($R=A\log(Ka)+B$) aproksymujących zależność pomiędzy współczynnikiem retencji(R) i stałą wiązania ($\log Ka$)

Rodzaj ZPC	Stężenie wydzielanej substancji					
	0,01M			0,001M		
	A	B	r	A	B	r
SDS	34,21	26,27	0,97	32,76	39,39	0,99
CTAB i APG	31,61	-7,05	0,95	32,40	-18,30	0,97

4. Wnioski

Efektywność ultrafiltracji fenyloamin zależy od właściwości aminy (jej zasadowości i hydrofobowości), własności ZPC oraz warunków prowadzenia procesu. W celu uzyskania maksymalnego odzysku w procesie MEUF konkretnej aminy wymagany jest odpowiedni dobór surfaktantu oraz warunków prowadzenia separacji, zależnie od właściwości związku. Dla SDS najlepsze stopnie odzysku uzyskuje się podczas prowadzenia ultrafiltracji przy pH=3 i 7. W tych warunkach aminy występują w formie sprotonowanej i wykazują duże powinowactwo do ujemnie naładowanych grup hydrofilowych SDS. CTAB natomiast wykazuje najlepszą skuteczność przy pH=10, jako że jego dodatnio naładowane micelle odpychają dodatnio naładowaną formę przy pH=3 i 7. APG, niejonowy surfaktant, nie wykazuje przy stosowanych w pracy stężeniach dobrych właściwości sorpcyjnych badanych związków. Wyjątek stanowią bardzo hydrofobowe 4-izopropylfenyloamina, dla której uzyskano wysokie współczynniki retencji, oraz 4-etylofenyloamina.

Bardzo duży wpływ na skuteczność separacji ma hydrofobowość związku. Podstawnik alkilowy w 4-izopropylfenyloaminie powoduje, iż w układach micelarnych SDS nawet w wysokich pH uzyskuje się współczynniki retencji w granicach 90%. Podobny efekt, lecz w mniejszym stopniu, zauważalny jest dla 4-etylofenyloaminy.

Porównanie stałych wiązania uzyskanych z eksperymentów ultrafiltracyjnych przy neutralnym pH oraz wyliczonych za pomocą modelu Abrahama wyznaczonego przez Quina wykazują jakościową zgodność dla układów z SDS i CTAB. Występują prostoliniowe zależności między współczynnikami retencji a stałymi wiązania substancji w miceli. Możliwe jest więc wykorzystanie tego modelu do przewidywania skuteczności ultrafiltracji.

Literatura

1. Abraham M.H.: Chem. Soc. Rev., 1993, s.73-83.
2. Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P., Rafols C., Treiner C.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2., 1997, s.19-24.
3. Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P., Rafols C., Treiner C.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2., 1995, s.887-894.
4. Pramauro E., Prevot A.B., Savarino P., Viscardi G., de la Guardia M., Cardells P.: Analyst., 1993, 118, s.23-27.
5. Adamczak M., Materna K., Urbański R., Szymanowski J.: J. Colloid Interface Sci., 1999, 218, s.359-368.
6. Szymanowski J.: Wiad. Chem., 1994, 48, s.221-236.
7. Urbański R., Draye M., Cote G., Szymanowski J.: Solvent Extr. Ion Exch., 2000, 18, s.533-550.
8. Quina F.M., Alonso E.O., Farah J.P.S.: J. Phys. Chem., 1995, 99, s.11708-11715.

Pracę wykonano w ramach grantu BW 32/326/2001

Abstract

Ultrafiltration efficiency of phenylamines depends on amine properties (basicity and hydrophobicity), properties of surfactant and process conditions. To obtain a maximum recovery in MEUF process it is necessary to select a suitable surfactant and separation process conditions, depending on substance properties. For SDS, the best results are obtained during ultrafiltration process carried out at pH=3 and 7. Upon these conditions amines are in protonated form and show high affinity to negatively charged hydrophilic SDS micelle (Fig. 1). CTAB reveals the best efficiency at pH=10, its positively charged micelles repels positively charged form at pH=3 and 7 (Fig. 2). APG, as a nonionic surfactant, does not reveal, at used concentration, good sorption properties of phenylamines (Fig. 3). High retention coefficients are only obtained for 4-isopropylphenylamine 4-ethylphenylamine. Hydrophobic substance has a big influence on separation efficiency. Hydrophobic alkyl substituent in 4-isopropylphenylamine causes, that, retention coefficients are about 90% in SDS micellar solutions, even at high pH values. Similar effect, but in smaller degree is observed for 4-ethylphenylamine.

Comparison of association constants obtained from MEUF experiments at neutral pH value and accounted from Abraham model estimated by Quina, shows a qualitative agreement for SDS and CTAB solutions (Fig. 4). Linear dependencies between retention coefficients and micelle association constants are obtained (Fig. 5 and table 2). It is possible to use this model for prediction of phenylamines ultrafiltration efficiency.