

Polimerowa membrana inkluzyjna z trioctanu celulozy (CTA) plastyfikowanego eterem 2-nitrofenylooktylowym

Jakub Rajewski^{1), *)}, Paulina Łobodzin²⁾, Paweł Gierycz¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.118

Streszczenie: Przedstawiono budowę polimerowej membrany inkluzyjnej (PIM) z matrycą z trioctanu celulozy (CTA) oraz jej zastosowanie do wydzielania jonów chromu(III) z roztworów wodnych. Efektywność transportu jonów Cr(III) w badanym układzie była uwarunkowana stężeniem w membranie przenośnika jonów kwasu di(2-etyloheksylo)fosforowego (D2EHPA). Badany układ pracujący stabilnie w procesach prowadzonych cyklicznie, może być również wykorzystany do selektywnego wydzielania jonów Cr(III) z mieszaniny jonów Cr(III)/Cr(VI).

Słowa kluczowe: polimerowa membrana inkluzyjna, trioctan celulozy, eter 2-nitrofenylooktylowy, chrom, przenośniki jonów.

Polymer inclusion membrane based on cellulose triacetate (CTA) plasticized with 2-nitrophenyl octyl ether

Abstract: The article describes a structure of the polymer inclusion membrane (PIM) with cellulose triacetate (CTA) matrix and its use for the separation of chromium(III) ions from aqueous solutions. Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) was used as a ion carrier. The efficiency of Cr(III) ions transport in the test system was dependent on the carrier concentration in the membrane. In periodic processes the performance of PIM system was stable, which indicates the possibility of using it for the selective separation of Cr(III) from a mixture of Cr(III)/Cr(VI) ions.

Keywords: polymer inclusion membrane, cellulose triacetate, 2-nitrophenyl octyl ether, chromium, ion carriers.

Separacja i selektywne wydzielanie jonów metali z roztworów wodnych stanowią duży problem technologiczny. Dodatkowo, aspekty ekologiczny i ekonomiczny są uzasadnieniem badania i poszukiwania skuteczniejszych i praktyczniejszych technik rozdziału. Istnieje wiele metod wydzielania metali z roztworów wodnych, m.in. wytrącanie, adsorpcja, ciśnieniowe techniki membranowe [1–3], sprawdzają się one jednak przede wszystkim w przypadku substancji pozostających w roztworach w dużych stężeniach. Problem stanowią roztwory, w których stężenia metali ciężkich są na poziomie $1 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ bądź niższym. Do grupy metali toksycznych, powszechnie występujących w ściekach, zalicza się chrom, wykorzystywany w wielu dziedzinach przemysłu, głównie w metalurgii, galwanotechnice i garbarstwie. Niecałkowite zużycie chromu w procesie skutkuje jego obecnością w ściekach. Istotne więc staje się wyod-

rębienie chromu ze ścieków przed ich wprowadzeniem do środowiska.

Perspektywiczne pod względem wydzielania metali ciężkich – w tym chromu – ze ścieków bądź rozcieńczonych roztworów są membrany ciekłe (LM) [4], a w szczególności zbadany przez nas układ z ciekłą membraną immobilizowaną (SLM) [5–7]. Główną zaletą takiego układu jest jego selektywność wobec metali ciężkich, uwarunkowana obecnością odpowiednio dobranego przenośnika w membranie, który zazwyczaj jest środkiem kompleksującym lub wymiennikiem jonów [8]. Jako przenośniki jonów metali w procesach z polimerowymi membranami inkluzyjnymi stosuje się zwykle takie same substancje organiczne jak w procesach ekstrakcyjnych. Układ z LM pozwala – w zależności od potrzeby – na zmniejszenie stężenia metali ciężkich w strumieniach odpadowych, a także na zatężenie i oczyszczenie próbek przeznaczonych do analizy środowiskowej, przy użyciu minimalnych ilości rozpuszczalników i drogich odczynników.

Istotnym ograniczeniem wykorzystania tego układu, mimo dużych współczynników zatężania i małego zużycia ekstrahentów, jest jego mała stabilność membrany przejawiająca się zmniejszeniem strumienia przepływu substancji transportowanej w czasie i krótka żywotność

¹⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. Ludwika Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa.

²⁾ Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy w Radomiu, ul. Kazimierza Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: j.rajewski@ichip.pw.edu.pl

układów z SLM. Wiele czynników wpływa na utratę stabilności przez membranę [9], jednak za najważniejsze uważa się: elucję przenośnika z fazy membranowej do roztworów wodnych oraz adsorpcję wody w fazie membranowej, prowadzącą w rezultacie do zaniku właściwości transportowych membrany [10].

W związku z tym poszukuje się rozwiązań, poprawiających stabilność membran ciekłych. Na przykład, X.J. Yang i współpr. [11] zaproponowali reimpregnację suportu fazą membranową, jednak w kolejnych procesach z użyciem takiej reimpregnowanej membrany odnotowali oni znacznie szybsze zmniejszanie się strumienia, już w początkowej fazie procesu.

A.M. Neplenbroek i współpr. [12], w badaniach nad poprawą stabilności SLM, próbowali ograniczać utratę fazy membranowej, w wyniku powierzchniowego żelowania SLM. Naniesienie cienkiej powłoki z PCV na powierzchnię membrany miało za zadanie oddzielić fazę membranową od faz wodnych, nie zapobiegło jednak całkowicie kontaktowi faz i utracie fazy membranowej. Podobne badania przeprowadzili A.J.B. Kemperman i współpr. [13], którzy wykorzystali technikę polimeryzacji powierzchniowej (IP) w celu wytworzenia hydrofilowej poliamidowej powłoki na powierzchni SLM. Zewnętrzna powłoka polimerowa w dużym stopniu poprawiła stabilność SLM, sprawiła jednak, że membrana stała się nieprzepuszczalna dla jonów dwu- lub wielowartościowych.

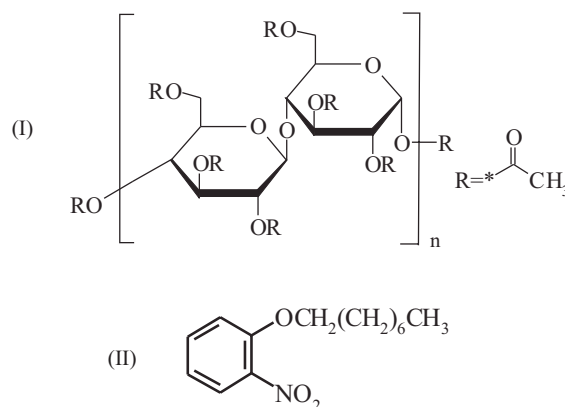
W celu najefektywniejszego ograniczenia utraty fazy membranowej zsyntezowano polimerową membranę inkluzyjną (PIM) — najnowszy rodzaj ciekłej membrany, któremu w ciągu ostatnich lat poświęcono wiele prac badawczych [14–16].

Liczne dane literaturowe [17–20] dotyczące wydzielania chromu(III) za pomocą membran ciekłych dowodzą, że prowadzone są intensywne prace zmierzające do skutecznego usuwania tego pierwiastka ze strumieni odpadowych. Większość badaczy zajmuje się układami z SLM [18, 20]. Wyniki tych prac wskazują jednoznacznie na możliwość uzyskania dużej selektywności i wydajności w procesach wydzielania jonów chromu ze zużytych strumieni przy użyciu LM, jednak nie są to układy stabilne. Nieliczni autorzy [19, 21] próbowali wydzielić jony Cr(III) w układzie z polimerową membraną inkluzyjną (PIM). Wyniki tych prac oraz naszych dotychczasowych doświadczeń [22] wskazują, że PIM może stanowić dobrą alternatywę dla tradycyjnych LM stosowanych w procesie wydzielania jonów Cr(III), jest jednak konieczne dokładniejsze zbadanie takiego układu. Celem niniejszej pracy było określenie efektywności transportu jonów Cr(III) w układzie z PIM oraz ocena możliwości selektywnego rozdzielenia różnych postaci tego jonu. Przeanalizowano również wpływ silnie utleniających jonów Cr(VI) na morfologię i właściwości trioctanu celulozy, stanowiącego matrycę PIM. Zbadano także stabilność układu z PIM w następujących po sobie procesach prowadzonych cyklicznie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Trioctan celulozy (CTA), Fluka — matryca polimerowa [wzór (I)];
- kwas di(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHFA), Merck — przenośnik jonów;
- eter 2-nitrofenylooktylowy, Fluka — plastyfikator [2-NPOE, wzór (II)];



- chlorek chromu(III) ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), POCh, dichromian potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), PS Park — roztwory zasilające o różnych stężeniach;
- kwas siarkowy (96 % H_2SO_4), Lach Ner, faza odbierająca.

Przygotowanie polimerowej membrany inkluzyjnej

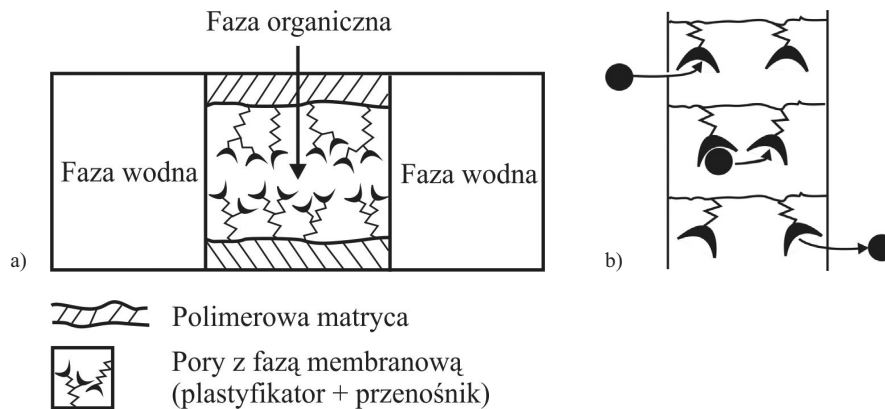
Polimerową membranę inkluzyjną (rys. 1) formowano na drodze immobilizacji przenośnika jonów z plastyfikatorem w matrycy polimerowej z trioctanu celulozy (CTA). Po odparowaniu rozpuszczalnika membranę kondycjonowano w procesie namaczania jej w wodzie destylowanej ($\text{pH} = 4$) w ciągu 12 h. Powierzchnia aktywna membrany wynosiła $15,2 \text{ cm}^2$.

CTA to, jak dotąd, najszerzej zbadany polimer stanowiący matrycę polimerowych membran inikcyjnych, powszechnie wykorzystywany do transportu jonów. Plastyfikator użyty w syntezie PIM utrudnia proces krystalizacji polimeru, dzięki czemu ujednocila jego mikrostrukturę. Żelowa postać plastyfikatora zapobiega ponadto stratom przenośnika w membranie oraz wpływa na jej właściwości transportowe [21].

Budowa membrany przedstawiona na rys. 1 umożliwia ruch rozpuszczonych w plastyfikatorze cząstek przenośnika i efektywny transport jonów (rys. 1b), a jednocześnie eliminuje zjawisko elucji przenośnika do faz wodnych [14, 16].

Układ pomiarowy

Doświadczenia prowadzono w układzie składającym się z dwukomorowego naczynia przedzielonego polime-



Rys. 1. Polimerowa membrana inkluzyjna (PIM): a) uproszczony schemat budowy, b) idea transportu przenośnikowego
 Fig. 1. Polymer inclusion membrane (PIM): a) simplified scheme of the structure, b) the idea of carrier transport

rową membranę inkluzyjną (rys. 2). Roztworami zasilającymi były mieszaniny wodnego roztworu chlorku chromu ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o stężeniu $0,002 \text{ mol/dm}^3$ Cr(III) i dichromianu potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) o różnych stężeniach początkowych: $0,0005$; $0,001$; $0,002$; $0,01$; $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Początkowo pH fazy zasilającej wynosiło 4. Fazą odbierającą był wodny roztwór kwasu siarkowego (96 % H_2SO_4) o stężeniu 4 mol/dm^3 . Objętość obu roztworów wynosiła 130 cm^3 .

Układ termostatowano ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). Obie fazy mieszano za pomocą mieszadeł mechanicznych ze stałą prędkością 300 obr/min. Próbkę do badania pobierano z fazy zasilającej i odbierającej w określonych odstępach czasu.

Metody badań

– Stężenie Cr(VI) oznaczano bezpośrednio w pobranych próbkach metodą spektrofotometryczną przy uży-

ciu 1,5-difenylokarbazydu, przy długości fali $\lambda = 540 \text{ nm}$ (spektrofotometr NANOCOLOR UV/VIS NUV480). Chrom ogólny oznaczono metodą spektrofotometryczną z 1,5-difenylokarbazydem, po wcześniejszej mineralizacji próbek. Stężenie Cr(III) określano na podstawie różnicy $\text{Cr}_{\text{ogólnego}}$ i Cr(VI), wg normy PN-77/C-04604.

– Do analizy powierzchni matrycy z trioctanu celulozy zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) (Phenom FEI). Przed analizą próbki liofilizowano (liofilizator Alpha 2-4 LSC Martin Christ), a następnie napyłano 15 nm warstwą złota (napyłarka K550X Quorum Technologies Ltd).

– Stabilność układu z PIM oceniano na podstawie obserwacji zmiany stężenia chromu(III) w fazach wodnych, w czasie powtarzających się bezpośrednio po sobie 24-godzinnych serii pomiarowych. Po każdej z serii fazę zarówno zasilającą, jak i odbierającą odtwarzano.

Nasze dotychczasowe doświadczenia [5, 7] oraz doniesienia literaturowe [18, 19] dotyczące transportu chromu(III) przez membrany ciekłe wykazują, że dla określonego początkowego stężenia transportowanej substancji można określić stężenie przenośnika w membranie, przy którym transport zachodzi najefektywniej.

Na podstawie przebiegu zmian stężenia chromu w czasie założono, że transport jonów chromu(III) w badanych układach przebiega zgodnie z następującą reakcją kinetyczną pierwszego rzędu [23]. Zgodnie z tym założeniem kinetyka transportu Cr(III) może być opisana wzorem:

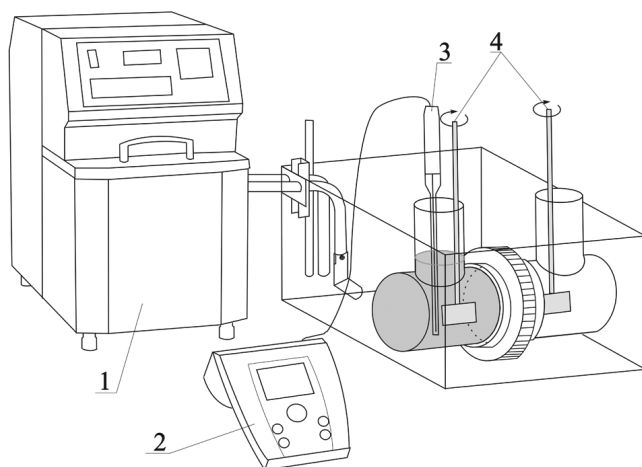
$$-\frac{dc_{(z)}}{dt} = k \cdot c_p \quad (1)$$

gdzie: c_p – początkowe stężenie chromu(III) w fazie zasilającej (mol/dm^3), $c_{(z)}$ – stężenie chromu(III) w danym czasie w fazie zasilającej (mol/dm^3), t – czas (h), k – współczynnik wnikania jonów Cr(III) do membrany (h^{-1}).

Przekształcenie wzoru prowadzi do równania (2):

$$\ln \frac{c_{(z)}}{c_p} = -k \cdot t \quad (2)$$

Współczynnik wnikania (k) może być wyznaczony z zależności linowej $\ln[c_{(z)}/c_p]$ i czasu. Chwilowe strumie-



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego: 1 – termostat z kontrolą poziomu wody, 2 – pH-metr, 3 – mikroelektroda, 4 – mieszadła
 Fig. 2. Measurement system for transport experiments: 1 – circulator (thermostat) with temperature and water-level control system, 2 – pH-meter, 3 – microelectrode, 4 – stirrers

nie wnikania jonów Cr(III) do membrany wyznaczono w odniesieniu do początkowej fazy procesu, w której proces przebiega najszybciej. Zastosowano następujący wzór:

$$J_z = \frac{V}{A} k \cdot c_p \quad (3)$$

gdzie: J_z – chwilowy strumień jonów [mol/(m² · s)], V – objętość fazy zasilającej (m³), A – powierzchnia aktywna membrany (m²).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

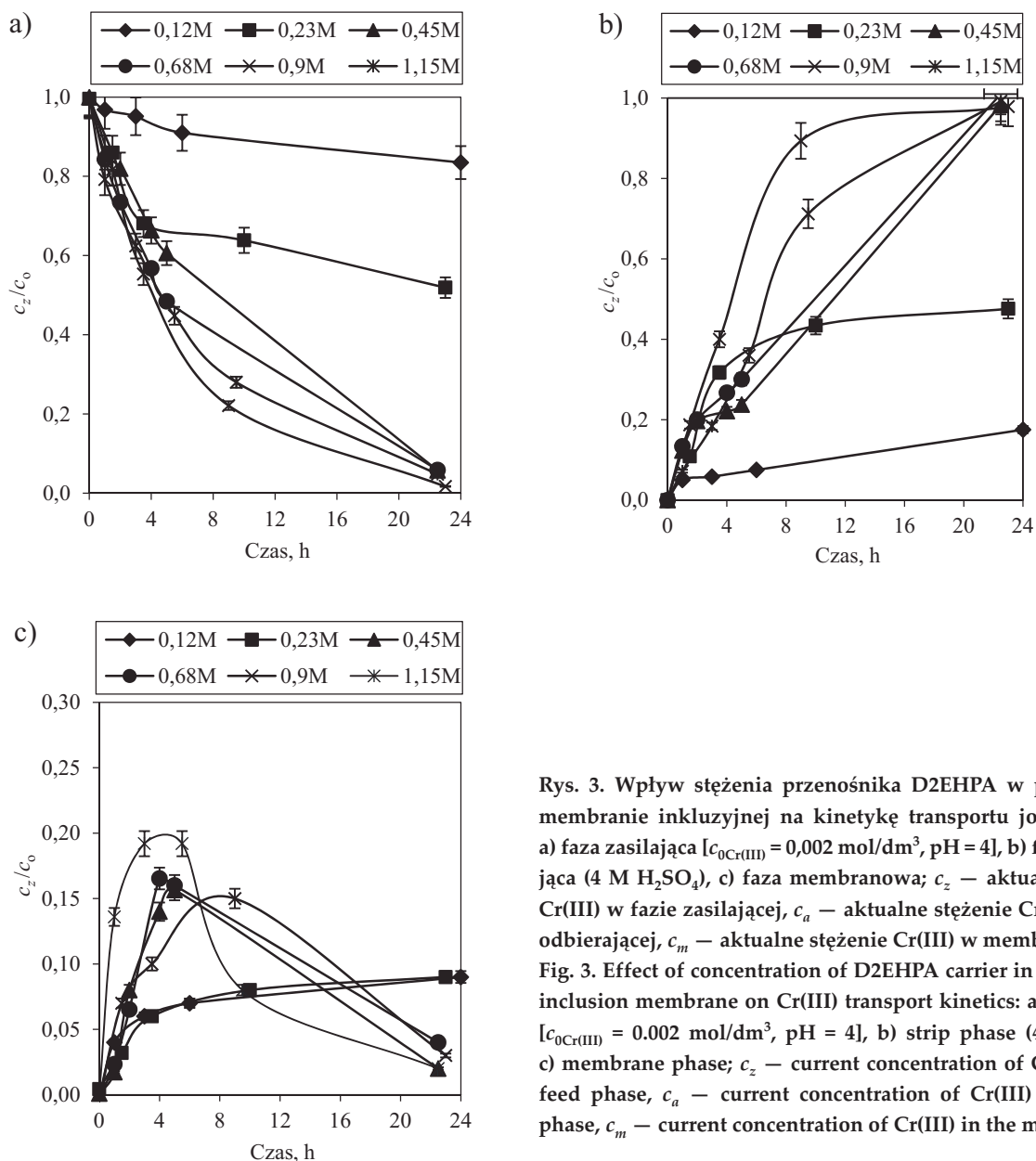
Wpływ stężenia przenośnika D2EHPA w polimerowej membranie inkluzyjnej na transport jonów Cr(III)

Na pierwszym etapie naszych badań przeanalizowaliśmy wpływ stężenia przenośnika (D2EHPA) w PIM na kinetykę transportu jonów chromu(III), przy ich począt-

kowym stężeniu równym 0,002 mol/dm³ (rys. 3). W badanym układzie brak przenośnika w membranie uniemożliwia transport Cr(III). W początkowym zakresie stężeń D2EHPA ($\leq 0,45$ mol/dm³) zaobserwowano częściową ekstrakcję i reekstrakcję jonów Cr(III). Stopniowe zwiększanie stężenia D2EHPA w membranie do 0,6–1,15 mol/dm³ zapewniło szybki i efektywny przebieg procesu. Powyżej stężenia 1,15 mol/dm³ D2EHPA w membranie, ograniczenia wynikające ze wzajemnej rozpuszczalności przenośnika i plastyfikatora, uniemożliwiły membranie zachowanie swoich właściwości.

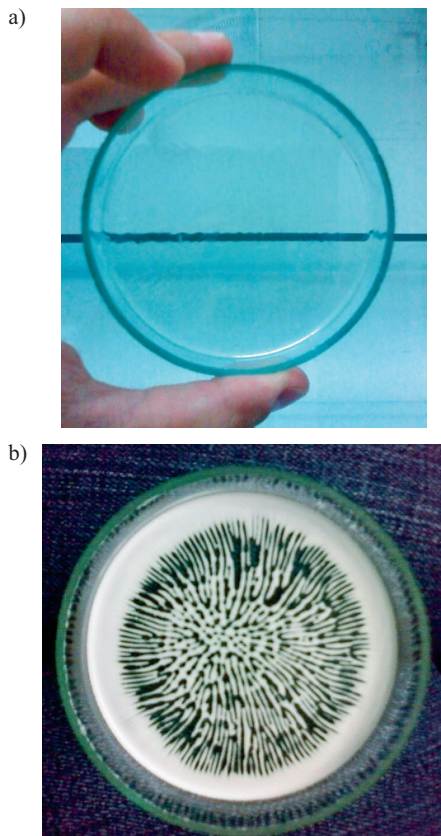
W strukturze membrany pojawiły się zmatowienia będące skutkiem krystalizacji przenośnika (rys. 4a, b).

Stwierdzono, że w przypadku polimerowej membrany inkluzyjnej występuje optymalny zakres stężenia przenośnika, gwarantujący najszybszy przebieg procesu. W badanym układzie optymalne stężenie D2EHPA zawiera się w przedziale 0,6–1,15 mol/dm³. W tym zakre-



Rys. 3. Wpływ stężenia przenośnika D2EHPA w polimerowej membranie inkluzyjnej na kinetykę transportu jonów Cr(III): a) faza zasilająca [$c_{0\text{Cr(III)}} = 0,002$ mol/dm³, pH = 4], b) faza odbierająca (4 M H₂SO₄), c) faza membranowa; c_z – aktualne stężenie Cr(III) w fazie zasilającej, c_a – aktualne stężenie Cr(III) w fazie odbierającej, c_m – aktualne stężenie Cr(III) w membranie

Fig. 3. Effect of concentration of D2EHPA carrier in the polymer inclusion membrane on Cr(III) transport kinetics: a) feed phase [$c_{0\text{Cr(III)}} = 0.002$ mol/dm³, pH = 4], b) strip phase (4 M H₂SO₄), c) membrane phase; c_z – current concentration of Cr(III) in the feed phase, c_a – current concentration of Cr(III) in the strip phase, c_m – current concentration of Cr(III) in the membrane



Rys. 4. Membrana PIM z przenośnikiem o stężeniu: a) 1,2 mol/dm³, b) powyżej 1,6 mol/dm³

Fig. 4. PIM with a carrier concentration: a) 1,2 mol/dm³, b) above 1,6 mol/dm³

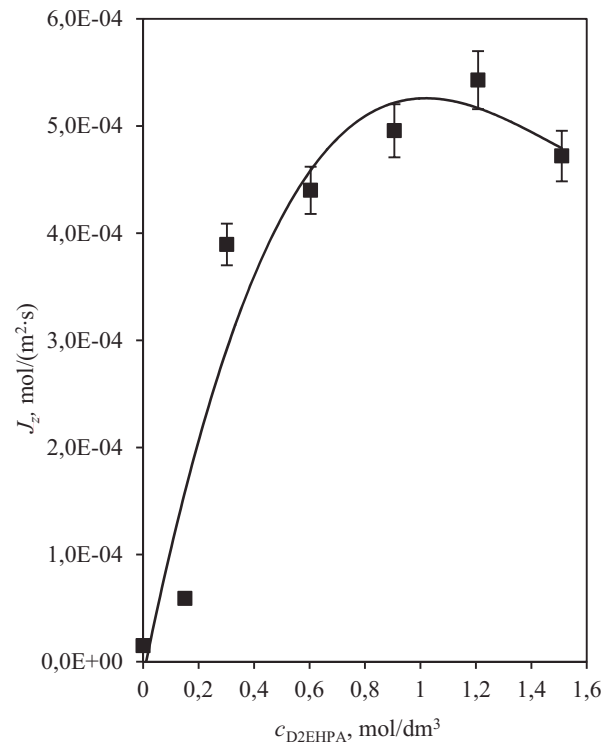
sie stwierdzono najszybsze wnikanie jonów Cr(III) w membranę i najefektywniejszy ich transport (rys. 3).

Występowanie określonego, stałego przedziału stężenia D2EHPA w PIM, dla którego transport chromu(III) przebiega najefektywniej, potwierdzają zmiany chwilowego strumienia jonów chromu(III) wnikających do membrany w funkcji stężenia przenośnika (rys. 5).

Takich samych obserwacji w swoich pracach dokonali O. Kebiche-Senhadj i współpr. [24] oraz P. Samuel i współpr. [25], badający transport metali przez PIM zawierającą alkilowe pochodne kwasów fosforowych pełniące rolę przenośnika.

Wpływ stężenia jonów Cr(VI) na efektywność transportu jonów Cr(III) w PIM

Na kolejnym etapie pracy oceniano możliwość selektywnego wydzielania jonów Cr(III) z mieszaniny jonów Cr(III)/Cr(VI). W badaniach zastosowano stałe początkowe stężenie jonów Cr(III) i różne stężenie jonów Cr(VI). W warunkach procesu (pH ≤ 4) dominującą formą Cr(III) były jony Cr³⁺ i Cr(OH)²⁺, natomiast Cr(VI) występował w postaci jonu Cr₂O₇²⁻ [26]. Według danych literaturowych [27] D2EHPA jako przenośnik kationowy nie wykazuje właściwości kompleksujących w stosunku do jonów ujemnych. Otrzymane wyniki to potwierdziły,



Rys. 5. Wpływ stężenia przenośnika D2EHPA w polimerowej membranę inkluzyjnej na transport jonów Cr(III) (I_2); faza zasilająca: $c_{0Cr(III)} = 0,002$ mol/dm³, pH = 4, faza odbierająca: 4 M H₂SO₄
Fig. 5. Effect of D2EHPA carrier concentration in the polymer inclusion membrane on Cr(III) ion transport (I_2); feed phase: $c_{0Cr(III)} = 0,002$ mol/dm³, pH = 4; stripping phase: 4 M H₂SO₄

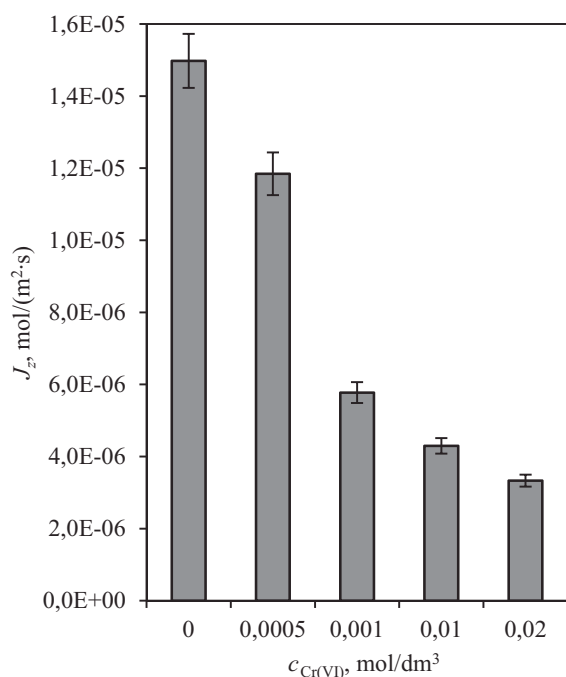
ponieważ nie stwierdzono obecności jonów Cr(VI) w fazie odbierającej. Membrana PIM zawierająca D2EHPA w roli przenośnika stanowi więc selektywną barierę dla jonów chromu(VI).

Wyniki przedstawione na rys. 6 wskazują, że stężenie jonów Cr(VI) w fazie zasilającej w istotnym stopniu wpływa na efektywność transportu jonów Cr(III). Już w warunkach niewielkiego stężenia początkowego Cr(VI) ≤ 0,0005 mol/dm³ zaobserwowano zmniejszenie strumienia transportu chromu(III) o ok. 20 %, a zwiększenie początkowego stężenia Cr(VI) do 0,001 mol/dm³ powodowało zmniejszenie strumienia transportowanych jonów nawet o 80 %.

Na podstawie danych literaturowych [28, 29] dotyczących właściwości fizykochemicznych trioctanu celulozy można sądzić, że ograniczenie szybkości i efektywności procesu rozdziału w obecności jonów Cr(VI) może być związane z degradacją struktury membrany inkluzyjnej z CTA.

Degradacja polimerowej membrany inkluzyjnej

Trioctan celulozy (CTA), stanowiący matrycę polimerowej membrany inkluzyjnej, jest podatny na działanie czynników utleniających środowiska [29]. Możliwe więc, że jony Cr(VI), o silnie utleniających właściwościach, mogą niszczyć polimerową matrycę z CTA.



Rys. 6. Wpływ stężenia jonów Cr(VI) w fazie zasilającej na transport jonów Cr(III) (J_z) przez PIM, początkowe stężenie $c_{0Cr(III)} = 0,002 \text{ mol/dm}^3$

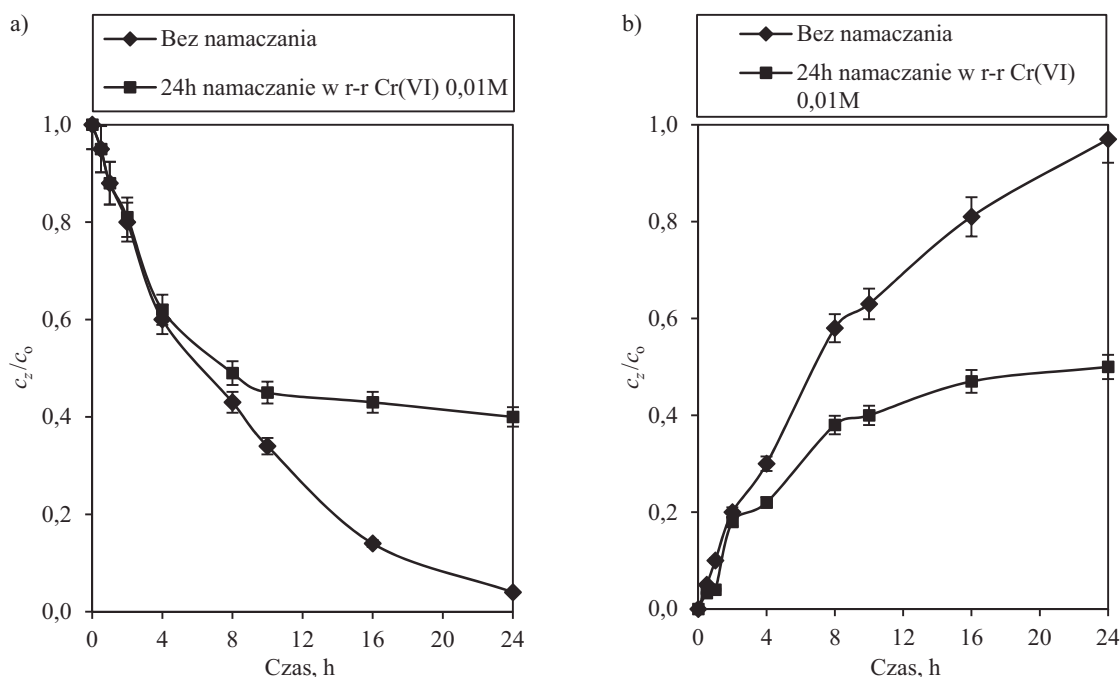
Fig. 6. Effect of Cr(VI) ions concentration in feed phase on the transport of Cr(III) ions through PIM, initial concentration $c_{0Cr(III)} = 0.002 \text{ mol/dm}^3$

W celu potwierdzenia tego przypuszczenia membranę PIM mocznono przez 24 h w wodnym roztworze

chromu(VI) o stężeniu równym $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Moczenie membrany CTA w roztworze Cr(VI) wpłynęło na zmniejszenie szybkości zarówno procesu ekstrakcji, jak i reekstrakcji o ok. 40 % (rys. 7), co sugeruje, że silnie utleniające jony Cr(VI) utleniają i niszczą polimerową membranę.

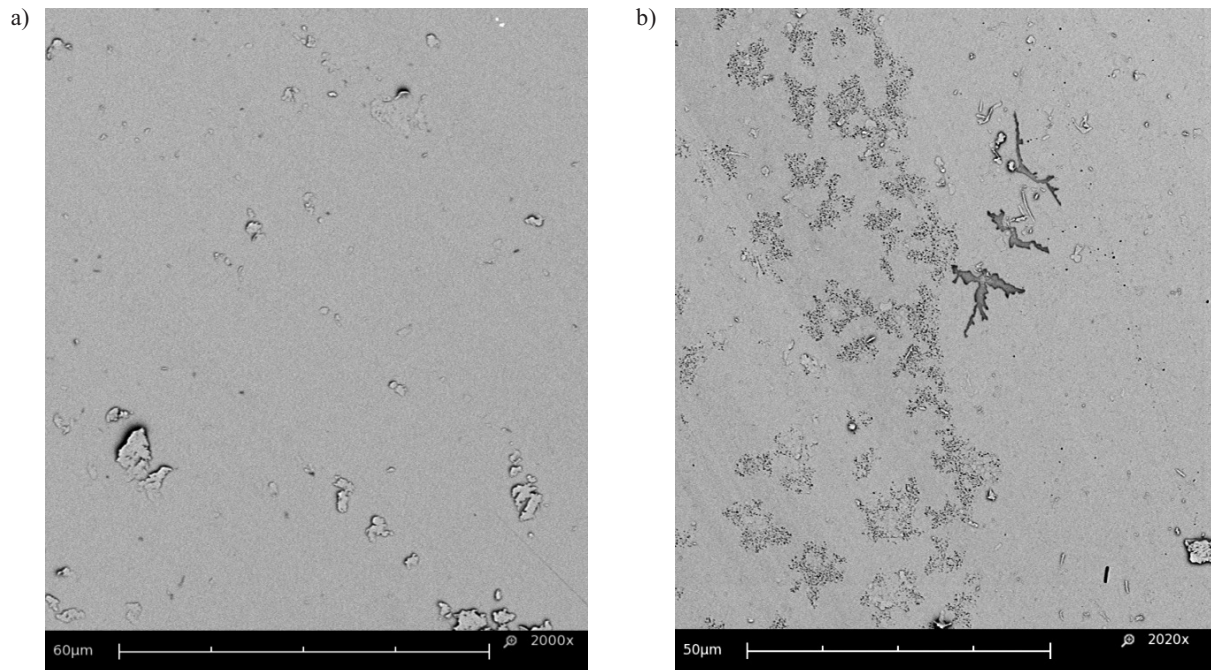
Uzyskane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) zdjęcia (rys. 8) świadczą o niszczącym wpływie na morfologię CTA silnie utleniających jonów Cr(VI).

Rysunek 8a przedstawia polimerową matrycę z czystego CTA o gładkiej powierzchni, z nielicznymi zniekształceniami spowodowanymi najprawdopodobniej zanieczyszczeniem podczas przenoszenia próbek. Rysunek 8b obrazuje polimerową matrycę z CTA namoczoną w roztworze jonów Cr(VI), z widocznymi nieodwracalnymi zmianami morfologicznymi na jej powierzchni. Silnie utleniające działanie jonów Cr(VI) może powodować hydrolizę grup acetylowych lub utlenianie łańcucha polimeru, a w konsekwencji jego rozrywanie [28, 29]. Uznaje się, że głównym procesem przyczyniającym się do degradacji CTA jest utlenianie łańcucha polimeru, w wyniku którego następuje zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego i wytrzymałości mechanicznej polimeru. Degradacja/deformacja powierzchni CTA prowadzi do stopniowej dezaktywacji membrany na skutek braku kontaktu jonów Cr(III) w fazie zasilającej z przenośnikiem jonów znajdującym się w membranie. Obserwowane zmniejszenie efektywności procesu wraz ze zwiększaniem początkowego stężenia jonów Cr(VI) (por. rys. 6) potwierdza ich



Rys. 7. Zmiany stężenia chromu(III) podczas procesu rozdzielania z zastosowaniem membran (nienamaczanej i namaczanej w roztworze Cr(VI) = $0,01 \text{ mol/dm}^3$): a) w fazie zasilającej, b) w fazie odbierającej; oznaczenia jak na rys. 3

Fig. 7. Variation of chromium(III) concentration versus time in: a) feed phase, b) receiving phase for standard membrane and the membrane soaked in Cr(VI) solution = 0.01 mol/dm^3 . Designations as in Fig. 3



Rys. 8. Zdjęcia SEM matrycy z trioctanu celulozy: a) czyste CTA nienamaczane, b) czyste CTA namaczone w roztworze Cr(VI) = 0,01 mol/dm³

Fig. 8. SEM pictures of cellulose triacetate matrix: a) pure CTA, b) pure CTA soaked in Cr(VI) solution = 0.01 mol/dm³

utleniające działanie na polimerowy łańcuch, stwierdzone również przez Fujiwara i współpr. [30].

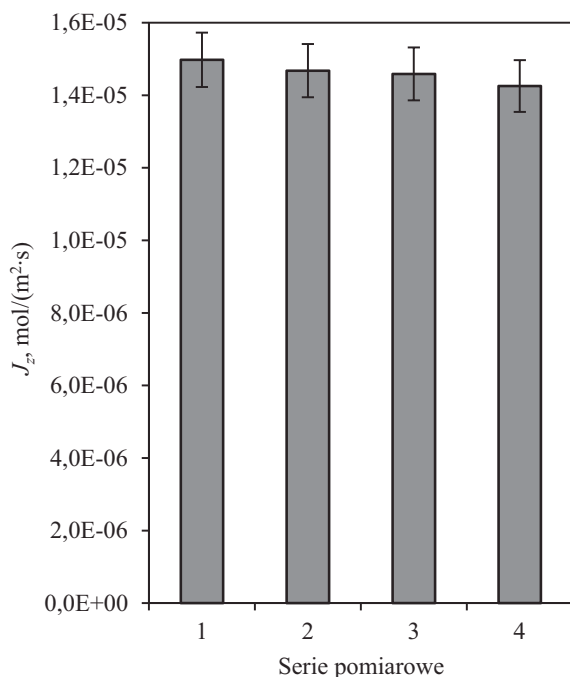


Fig. 9. Efektywność transportu jonów Cr(III) przez PIM z matrycą z CTA, w cyklu 24-godzinnych serii pomiarowych powtarzających się bezpośrednio po sobie; faza zasilająca: $c_{\text{Cr(III)}} = 0,002 \text{ mol/dm}^3$, pH = 4; faza odbierająca: 4 M H₂SO₄

Fig. 9. Transport efficiency of Cr(III) through the PIM with CTA matrix, in a 24-h measurement cycle, repeated immediately after each serie. Feed phase: $c_{\text{Cr(III)}} = 0.002 \text{ mol/dm}^3$, pH = 4; stripping phase: 4 M H₂SO₄.

Degradacja matrycy CTA w badanym przez nas układzie, dodatkowo przyspiesza w roztworze procesowym o pH < 4. Jak donosi Farooque i współpr. [24], membrany z CTA wykazują największą stabilność w warunkach pH ≈ 5, a kwaśne środowisko pracy membrany powoduje hydrolizę łańcucha CTA.

Stabilność polimerowych membran inkluzyjnych

Stabilność układu z membraną PIM oceniano na podstawie obserwacji zmiany efektywności transportu jonów Cr(III) w 24-godzinnych, powtarzających się bezpośrednio po sobie, cyklach pomiarowych. Jest to okres pozwalający na niemal całkowitą (96 %) ekstrakcję i reekstrakcję jonów Cr(III). Doświadczenie przeprowadzono w ustalonych wcześniej, najkorzystniejszych warunkach procesowych (rys. 9).

Uzyskane wyniki dowodzą, że polimerowa membrana inkluzyjna zachowała swoją stabilność w badanym czasie pracy. Zaobserwowano niewielkie zmniejszenie strumienia jonów Cr(III) wnikaających do membrany w kolejnych cyklach pomiarowych. Przyczyną może być obecność w membranie jonów Cr(III), które nie uległy reekstrakcji w poprzedniej serii pomiarowej. Nie zaobserwowano natomiast zmian w funkcjonowaniu układu, świadczących o utracie jego stabilności, wywołanych przyczynami ogólnymi, np. elucją przenośnika, różnicą ciśnień po obu stronach membrany czy tworzeniem się emulsji. Uzyskane wyniki są zgodne z doniesieniami innych autorów [16, 19, 21, 25]. Polimerowa membrana inkluzyjna, dzięki stabilności parametrów w badanym zakresie, stanowi alternatywę dla tradycyjnych membran ciekłych.

PODSUMOWANIE

Polimerowa membrana inkluzyjna, syntezowana z plastyfikowanego trioctanu celulozy oraz przenośnika D2EHPA, pozwala na efektywne wydzielanie jonów chromu(III) z roztworów wodnych. Wydajność transportu Cr(III) w badanym układzie zależy głównie od stężenia przenośnika w membranie. W przypadku PIM można określić przedział stężenia przenośnika, gwarantujący najszybsze wnikanie jonów Cr(III) w membranę i najszybszy ich transport. W procesie prowadzonym cyklicznie badany układ wykazywał stabilność.

PIM zawierająca D2EHPA w roli przenośnika stanowi selektywną barierę dla jonów chromu(VI) i może zostać użyta do selektywnego wydzielania jonów Cr(III) z mieszaniny jonów Cr(III)/Cr(VI). Zwiększanie stężenia początkowego jonów Cr(VI) powyżej 0,0005 M jest niekorzystne ze względu na efektywność rozdziału. Silnie utleniające działanie jonów Cr(VI) powoduje nieodwracalne zmiany powierzchni polimerowej matrycy CTA, w wyniku jej degradacji na skutek utleniania łańcucha polimeru. Zjawisko utleniania zachodzi szybciej w warunkach większego stężenia jonów Cr(VI).

PIM stanowi dobrą alternatywę dla tradycyjnych membran ciekłych, może być wykorzystywana w technologii chemicznej, np. do separacji jonów Cr z próbek środowiskowych do analiz.

LITERATURA

- [1] Ma L., Nie Z., Xi X. i in.: *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 108, 124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.044>
- [2] Fayemi O.E., Ogunlaja A.S., Kempgens P.F.M.: *Miner. Eng.* **2013**, 53, 256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.006>
- [3] Religa P., Kowalik-Klimczak A., Gierycz P.: *Desalination* **2013**, 315, 115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.036>
- [4] Pabby A.K., Sastre A.M.: *J. Membr. Sci.* **2013**, 430, 263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.060>
- [5] Łobodzin P., Rajewski J.: *Problemy Eksploatacji* **2013**, 90 (3), 36.
- [6] Religa P., Rajewski J., Gierycz P. i in.: *Water Sci. Technol.* **2014**, 69 (12), 2476. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2014.152>
- [7] Łobodzin P., Religa P., Rajewski J.: *Problemy Eksploatacji* **2013**, 89 (2), 177.
- [8] Azzoug S., Arous O., Kerdjoudj H.: *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2, 154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.028>
- [9] Kazemi P., Peydayesh M., Bandegi A. i in.: *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.023>
- [10] Panja S., Ruhela R., Das A. i in.: *J. Membr. Sci.* **2014**, 449, 67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.045>
- [11] Yang X.J., Fane T.: *J. Membr. Sci.* **1997**, 133, 269. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00083-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00083-5)
- [12] Neplenbroek A.M., Bargeman D., Smolders C.A.: *Desalination* **1990**, 79 (2–3), 303. [http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164\(90\)85013-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164(90)85013-Z)
- [13] Kemperman A.J.B., Rolevink H.H.M.: *J. Membr. Sci.* **1998**, 138, 43. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00202-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00202-0)
- [14] Abdul-Halim N., Whitten P.G., Nghiem L.D.: *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 119, 14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.08.038>
- [15] Fontas C., Tayeb R., Dhahbi M.: *J. Membr. Sci.* **2007**, 290, 62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.019>
- [16] Kavitha N., Palanivelu K.: *J. Membr. Sci.* **2012**, 415–416, 663. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.047>
- [17] Zhao L., Fei D., Dang Y. i in.: *J. Hazard. Mater.* **2010**, 178, 130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.052>
- [18] Ochromowicz K., Apostoluk W.: *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 72, 112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.013>
- [19] Konczyk K., Kozłowski C., Walkowiak W.: *Desalination* **2010**, 263, 211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.061>
- [20] San Miguel E.R., Vital X., Gyves J.: *J. Hazard. Mater.* **2014**, 273, 253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.052>
- [21] Tor A., Arslan G., Muslu H. i in.: *J. Membr. Sci.* **2009**, 329, 169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.032>
- [22] Religa P., Rajewski J., Gierycz P.: *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska* **2010**, 169, 45.
- [23] Religa P., Gawroński R., Gierycz P.: *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, 10, 964. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms10030964>
- [24] Kebiche-Senhadjji O., Mansouri L.: *J. Membr. Sci.* **2008**, 310, 438. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.015>
- [25] Kusumocahyo S.P., Kanamori T.: *J. Membr. Sci.* **2004**, 244, 251. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.07.013>
- [26] Djane N.-K., Ndung'u K., Johnsson C.H. i in.: *Talanta* **1999**, 48, 1121. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00334-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00334-8)
- [27] Bouonomenna M.G., Oranges T., Molinari R. i in.: *Water Environ. Res.* **2006**, 8 (1), 69. <http://dx.doi.org/10.2175/106143005X84530>
- [28] Kumano A., Matsui Y., Numata K. i in.: *Desalination* **1994**, 96, 451. [http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164\(94\)85194-8](http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164(94)85194-8)
- [29] Fujiwara N., Numata K., Kumano A. i in.: *Desalination* **1994**, 96, 431. [http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164\(94\)85192-1](http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164(94)85192-1)
- [30] Farooque A.M., Al-Amoudi A., Numata K.: *Desalination* **1999**, 123, 165. [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00070-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00070-3)

Otrzymano 24 I 2014 r.