

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS ON SEPARATION PROCESSES INVOLVING MEMBRANES

INFLUENȚA AGENȚILOR TENSOACTIVI ASUPRA PROCESELOR DE SEPARARE CU MEMBRANE

Demetra SIMION^{1*}, Olga NICULESCU¹, Carmen GAIDAU¹, Marius SIMION², Georgeta POPESCU³, Ciprian CHELARU¹

¹INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest, 93 Ion Minulescu St., postal code: 031215, Bucharest, Romania, email: demetra.simion@yahoo.com

²INCD ECOIND Bucharest, 90-92 Sos Panduri, Sector 5, email: ecoind@incdecoind.ro

³SC.CCMMM.SA, Research Center for Macromolecular Materials and Membranes, Spl. Independentei 206, 79611, Bucharest

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS ON SEPARATION PROCESSES INVOLVING MEMBRANES

ABSTRACT. The influence of surfactants upon the wettability of some hydrophobic microporous membranes of polysulphone was studied by determining the contact angle and the ultrafiltration rates. The water-membrane contact angle increases with roughness and changes in presence of the surfactant in aqueous solution to an extent which depends on its nature and concentration. The variations of contact angle of surfactant in aqueous solution are in good agreement with the variation of the rate of ultrafiltration solutions through membranes and with the adsorption of surfactants on polysulphone surface. The method of measuring the contact angle is simple and rapid; it may be employed in characterization of polysulphone membrane, hydrophobicity in spite of the scattering of values obtained of microporous surfaces.

KEY WORDS: surfactants, wettability, ultrafiltration, polysulphone membranes, hydrophobicity.

INFLUENȚA AGENȚILOR TENSOACTIVI ASUPRA PROCESELOR DE SEPARARE CU MEMBRANE

REZUMAT. S-a studiat influența agenților tensioactivi asupra capacității de înmuiere a unor membrane microporoase hidrofobe din polisulfonă prin determinarea unghiului de contact și a coeficienților de ultrafiltrare. Unghiul de contact între apă și membrană crește odată cu asperitatea și se modifică în prezența agentului tensioactiv în soluție apoasă în măsura în care depinde de natura și concentrația acestuia. Variațiile unghiului de contact al agentului tensioactiv în soluție apoasă sunt în acord cu variația coeficientului soluțiilor de ultrafiltrare cu ajutorul membranelor și cu adsorbția agenților tensioactivi pe suprafața polisulfonei. Metoda de măsurare a unghiului de contact este simplă și rapidă; poate fi utilizată în caracterizarea membranei din polisulfonă, a hidrofobiei în ciuda dispersiei valorilor obținute de pe suprafețele microporoase.

CUVINTE CHEIE: agenți tensioactivi, capacitate de înmuiere, ultrafiltrare, membrane din polisulfonă, hidrofobie.

L'INFLUENCE DES AGENTS TENSOACTIFS SUR LES PROCESSUS DE SÉPARATION À L'AIDE DES MEMBRANES

RÉSUMÉ. L'influence des agents tensioactifs sur la mouillabilité des membranes hydrophobes microporeuses de polysulfone a été étudiée par la détermination de l'angle de contact et des taux d'ultrafiltration. L'angle de contact eau-membrane augmente avec la rugosité et change en présence de l'agent tensioactif en solution aqueuse dans une mesure qui dépend de sa nature et de sa concentration. Les variations d'angle de contact de l'agent tensioactif en solution aqueuse sont en bon accord avec la variation du taux de solutions d'ultrafiltration à l'aide des membranes et avec l'adsorption des agents tensioactifs sur la surface de polysulfone. La méthode de mesurer l'angle de contact est simple et rapide; elle peut être utilisée dans la caractérisation de la membrane de polysulfone, de l'hydrophobie, en dépit de la dispersion des valeurs obtenues sur les surfaces microporeuses.

MOTS CLÉS: agents tensioactifs, mouillabilité, ultrafiltration, membranes de polysulfone, hydrophobie.

INTRODUCTION

The asymmetric membranes have determined a tremendous development of separation processes involving membranes. The technologies involving membranes have interfered with the field of surfactants in the operations of conditioning and washing membranes [1]. The obtaining of asymmetric

INTRODUCERE

Membranele asimetrice au determinat o dezvoltare extraordinară a proceselor de separare cu membrane. Tehnologiile cu membrane au interacționat cu domeniul agenților tensioactivi în operațiunile de condiționare și spălare a membranelor [1]. Obținerea membranelor asimetrice din polisulfonă prin

*Correspondence to: Demetra SIMION, INCDTP - Division: ICPI, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: demetra.simion@yahoo.com

membranes from polysulphone by phase inversion in aprotic solvents [2, 3] may be influenced by the addition of small amounts of surfactant [4-10]. The membrane morphology and the rate of filtering water and aqueous solutions through it depend on the nature and concentration of the surfactant.

This contribution aims at establishing the effect of cationic and anionic surfactants, in particular of their concentration upon the hydrophobicity of polysulphone membranes by determining the contact angles. The data were compared to the flux of surfactant aqueous solutions through membranes and to the equilibrium adsorption isotherms of anionic (sodium dodecyl sulphate) and cationic (hexadecyl trimethyl ammonium bromide) surfactants.

The separation process can be successfully used in the treatment of wastewaters from the leather industry [11, 12].

MATERIALS AND METHODS

The asymmetric membranes were prepared from Udel-type polysulphone (PS). Membranes were prepared as flat sheets starting up with 10% and 15% polymer solution in dimethylformamide (DMF). A 200 μ m thick solution was cast on metallic vat and immersed in the coagulation bath (propanol). Asymmetric membranes have resulted, which have small pores on the top side (microporous layer) and large pores at the bottom, in contact with the metallic vat (macroporous layer). The surfactants used in casting DMF solutions and in aqueous solutions were: hexadecyl pyridinium bromide (HPyBr), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTABr), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HBABr), dodecyl pyridinium bromide (DoPyBr), analytical reagent and sodium oleate (NaOl), sodium stearate (NaSt), sodium dodecylsulphate (NaDoS) from Loba Feinchemie.

The anionic surfactants exhibited minima on surface tension vs. concentration curves obtained by Du Nouy method.

The solutions were prepared with water of conductivity $2.10 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. The contact angle was calculated in terms of the size of drops deposited with a

inversiune de fază în solvenți aprotici [2, 3] pot fi influențate prin adăugarea unor cantități mici de agenți tensioactivi [4-10]. Morfologia membranei și rata de filtrare a apei și a soluțiilor apoase prin aceasta depind de natura și de concentrația agentului tensioactiv.

Această contribuție are ca scop stabilirea efectului agenților tensioactivi anionici și cationici, și în special efectul concentrației acestora asupra hidrofobei membranelor din polisulfonă prin determinarea unghiurilor de contact. Datele au fost comparate cu fluxul de soluții apoase tensioactive cu ajutorul membranelor și cu izotermele echilibrului de adsorbție ale agenților tensioactivi anionici (sodiu dodecil sulfat) și cationici (bromură de hexadecil-trimetil-amoniu).

Procesul de separare poate fi utilizat cu succes în epurarea apelor reziduale din industria de pielărie [11, 12].

MATERIALE ȘI METODE

Membranele asimetrice au fost pregătite din polisulfonă tip Udel (PS). Membranele au fost pregătite în foi netede cu soluție de polimer în dimetilformamidă (DMF) de 10% și 15%. S-a turnat o soluție cu grosimea de 200 μ m peste cuva metalică și s-au imersat membranele în baia de coagulare (propanol). Au rezultat membranele asimetrice, care au pori mici în partea de sus (strat microporos) și pori mari în partea de jos, care a fost în contact cu cuva metalică (strat macroporos).

Tensioactivii utilizați la turnarea soluțiilor DMF și a soluțiilor apoase au fost: bromură de hexadecilpiridiniu (HPyBr), bromură de hexadeciltrimetilamoniu (HTABr), bromură de amoniu hexadeciltrimetil (HBABr), bromură de dodecilpiridiniu (DoPyBr), reactiv analitic și oleat de sodiu (NaOl), stearat de sodiu (NaSt), dodecilsulfat de sodiu (NaDoS) de la Loba Feinchemie.

Tensioactivii anionici au prezentat valori minime la tensiunea de suprafață vs. curbele concentrație obținute prin metoda Du Nouy.

Soluțiile au fost preparate cu apă de conductivitate $2,10 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Unghiul de contact a fost calculat în funcție de dimensiunea picăturilor depuse cu o

microsyringe on the membrane surface making use of a mobile horizontal microscope with ocular micrometer. The membrane samples were attached to a glass slide using two-sided adhesive tape to keep the sample flat. All values reported are the averages of at least ten measurements taken at different locations on the surface and have a maximum error of ± 20 .

The ultrafiltration test was carried out on a 100 cm³ cell at 0.3 MPa; the useful surface area of the membrane was 12.5 cm². The flow times of 100 cm³ of water and surfactants solutions were determined.

The water fluxes at 0.04-0.5 MPa, through membranes were measured and the permeability of the membrane (K) determined as:

$$K = \frac{J_0}{p} \quad (1)$$

where: K – permeability, J_0 – water fluxes, p – pressure variation between the initial and measured at a given time (t).

The K value listed in Table 1 represents the average of $J_0/\Delta p$ ratios (equation (1)) calculated for various pressures. The values differing with more than $\pm 5\%$ were discarded.

The average radius of pores, $\langle r \rangle$, was calculated by Hagen-Poiseuille equation:

$$\langle r \rangle = \left(\frac{24K^2}{\langle V_p \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

where: δ stands for the membrane thickness, η for fluid viscosity and $\langle V_p \rangle$ for surface pore volume.

$\langle V_p \rangle$ was evaluated from the amount of water and methanol retained in the membrane.

The surface pore density, n, was calculated by Poiseuille equation modified for asymmetrical membranes according to Pinhole model [5, 6].

$$n = \frac{3 K}{\langle r \rangle^3} \quad (3)$$

The adsorption isotherms were recorded by batch adsorption method: 30 cm³ of surfactant aqueous solution of various concentrations were added to about 0.1 g PS membrane. The membranes

microseringă pe suprafața membranei utilizând un microscop orizontal mobil cu micrometru ocular. Probele de membrane au fost lipite pe o lamelă de sticlă cu bandă adezivă dublă pentru a menține proba netedă. Toate valorile raportate reprezintă mediile a minim zece măsurători luate în diferite locuri de pe suprafață și au o eroare maximă de ± 20 .

Testul de ultrafiltrare a fost efectuat pe o celulă de 100 cm³ la 0,3 MPa; suprafața utilă a membranei a fost de 12,5 cm². S-au determinat timpii de debit ai apei și ai soluțiilor tensioactivi de 100 cm³.

S-au măsurat fluxurile de apă de la 0,04-0,5 MPa prin membrane și permeabilitatea membranei (K) a fost determinată după cum urmează:

unde: K – permeabilitate, J_0 – fluxuri de apă, p – variația presiunii inițiale și a celei măsurate la un moment dat (t).

Valoarea K prezentată în Tabelul 1 reprezintă media coeficienților $J_0/\Delta p$ (ecuația (1)), calculată pentru diferite presiuni. Valorile care diferă cu mai mult de $\pm 5\%$ au fost respinse.

Raza medie a porilor, $\langle r \rangle$, a fost calculată prin ecuația Hagen-Poiseuille:

unde: δ reprezintă grosimea membranei, η viscozitatea fluidului și $\langle V_p \rangle$ volumul porilor de suprafață.

$\langle V_p \rangle$ a fost calculat din cantitățile de apă și metanol reținute în membrană.

Densitatea de suprafață a porilor, n, a fost calculată prin ecuația Poiseuille modificată pentru membrane asimetrice în funcție de modelul lui Pinhole [5, 6].

Izotermele de adsorbție au fost înregistrate cu ajutorul metodei de adsorbție în sistem discontinuu: 30 cm³ de soluție apoasă de agent tensioactiv de diferite concentrații s-au adăugat la aproximativ 0,1 g

were first stored and washed in warm bidistilled water until the conductivity of water after 24 hours contact with PS resumed its initial value. The change of solution concentration following adsorption was determined after 24 and 48 hours with an interferometer apparatus from Russia, model ITR-2. The conductivity was measured with a Radelkis conductometer from Hungary. The "break-points" were evidenced at 20C on the standard curves for NaDoS and HTABr at $8 \cdot 10^{-3}$ and $9.2 \cdot 10^{-4}$ mole/l, respectively. The values of equilibrium concentrations were recorded, after dilution, over the submicellar range.

RESULTS AND DISCUSSIONS

At 10% PS one can note the formation of an asymmetrical membrane with cylindrical pores. At concentrations of 15% PS the microporous layer includes pores of different shape, the macroporous layer consisting of large cylindrical pores. The presence of surfactants in the polymer solution brings about modifications of membrane morphology. The membranes obtained from 10% PS and cationic surfactants exhibit cylindrical pores with smooth walls. The membranes obtained from 10% PS and anionic surfactants have pores with rough surface formed of spherules whose size is larger than those of membranes obtained without surfactants. Note the tendency of cylindrical pores to close at membrane surface. The cationic surfactants favor the formation of uniformly sized pores with smooth walls while the anionic ones yield a rather wide distribution of pore shape and size with rough surface originating in the clustering of spherical particles of different diameters. The quality of microporous layer surface could not be evaluated; an indirect method was needed.

The apparent contact angles of water of membranes prepared with different surfactants are listed in Table 1. The permeability of membrane to water is influenced by the presence of the surfactants employed in its preparation owing modifications of morphology. The K values (permeability) of membranes with 10% PS, prepared with low concentration (2-3 mole/l) of cationic surfactants

membrană din PS. Membranele au fost mai întâi depozitate și spălate în apă caldă bidistilată până ce conductivitatea apei a revenit la valoarea inițială după 24 de ore în contact cu PS. S-a determinat modificarea concentrației soluției în urma adsorbției după 24 și 48 de ore, cu un aparat interferometru din Rusia, model ITR-2. Conductivitatea a fost măsurată cu un conductometru Radelkis din Ungaria. Pragurile de adsorbție au fost evidențiate la 20C pe curbele standard pentru NaDoS și HTABr la $8 \cdot 10^{-3}$ și la $9.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Valorile concentrațiilor de echilibru au fost înregistrate, după diluare, în intervalul submicelar.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

La 10% PS se poate observa formarea unei membrane asimetrică cu pori cilindrici. La concentrații de 15% PS stratul microporos include pori de diferite forme, stratul macroporos fiind format din pori cilindrici mari. Prezența agenților tensioactivi în soluția de polimer aduce modificări ale morfologiei membranei. Membranele obținute din 10% PS și agenții tensioactivi cationici prezintă pori cilindrici cu pereți netezi. Membranele obținute din 10% PS și agenții tensioactivi anionici au pori cu suprafața aspră formată din sferule a căror dimensiune este mai mare decât cea a membranelor obținute fără agenți tensioactivi. Se observă tendința porilor cilindrici de a se închide la suprafața membranei. Agenții tensioactivi cationici favorizează formarea de pori mijlocii uniformi cu pereți netezi, în timp ce agenții anionici conferă o distribuție destul de largă a formei și dimensiunii porilor cu suprafață aspră care provin din gruparea de particule sferice de diametre diferite. Calitatea suprafeței stratului microporos nu a putut fi evaluată; a fost necesară o metodă indirectă.

Unghiurile de contact aparent ale apei din membranele preparate cu diferiți agenți tensioactivi sunt enumerate în Tabelul 1. Permeabilitatea la apă a membranei este influențată de prezența agenților tensioactivi utilizați la pregătirea acesteia datorită modificărilor morfologiei. Valorile K (permeabilitate) ale membranelor cu 10% PS, preparate în concentrație scăzută (2-3 mol/l) din agenți tensioactivi cationici

mirror the decrease of dimensions and increase of densities of pores. The ratio of water permeability for the same surfactant, yet at different concentrations, increases in the sequence HTABr < HBABr < HPyBr.

reflectă scăderea dimensiunilor și creșterea densității porilor. Raportul de permeabilitate la apă pentru același tensioactiv, dar la diferite concentrații, crește în secvența HTABr < HBABr < HPyBr.

Table 1: The characteristics of polysulphone membranes prepared with different surfactants
 Tabelul 1: Caracteristicile membranelor din polisulfonă preparate cu diverși agenți tensioactivi

Surfactant Agent tensioactiv		10% PS				15% PS			
Type Tip	Concentration, $c \cdot 10^3$ Concentrație, $c \cdot 10^3$	Contact angle of water, θ_w Unghiul de contact al apei, ϑ_w	Permeability, $K \cdot 10^8$ Permeabilitate, $K \cdot 10^8$	Average radius of pores, $\langle r \rangle$ Raza medie a porilor, $\langle r \rangle$	Surface pore density, n Densitatea de suprafață a porilor, n	Contact angle of water, θ_w Unghiul de contact al apei, ϑ_w	Permeability, $K \cdot 10^8$ Permeabilitate, $K \cdot 10^8$	Average radius of pores, $\langle r \rangle$ Raza medie a porilor, $\langle r \rangle$	Surface pore density, n Densitatea de suprafață a porilor, n
	mole/l mol/l	degrees grade	cm/s.Pa	cm	cm ⁻²	degrees grade	cm/s.Pa	cm	cm ⁻²
-	-	120.0	0.60	1.480	$5.5 \cdot 10^2$	95.0	0.30	0.300	$3.3 \cdot 10^3$
HPyBr	2	118.0	0.09	0.046	$2.5 \cdot 10^4$	84.0	0.54	0.290	$6.9 \cdot 10^2$
HBABr	2	136.4	0.44	0.004	$1.9 \cdot 10^8$	71.8	1.14	0.339	$8.3 \cdot 10^2$
HTABr	2	105.8	0.39	0.003	$4.1 \cdot 10^8$	78.7	0.67	0.558	$1.0 \cdot 10^2$
HPyBr	10	93.0	6.51	0.172	$3.6 \cdot 10^4$	86.7	0.25	0.126	$4.0 \cdot 10^3$
HBABr	10	80.0	21.70	0.690	$1.8 \cdot 10^3$	70.0	0.24	0.086	$1.1 \cdot 10^4$
HTABr	10	107.3	9.69	0.090	$3.7 \cdot 10^5$	69.0	0.67	0.058	$9.8 \cdot 10^4$
DoPyBr	10	93.0	56.10	1.400	$5.8 \cdot 10^2$	-	-	-	-
NaOl	10	110.0	8.79	0.490	$2.1 \cdot 10^3$	-	-	-	-

The membranes obtained with surfactants exhibit lower contact angles towards water than the membrane without surfactant. The values are comparable to those obtained with non-polar or weakly monopolar hydrophobic surfaces. The θ values must depend on the number, shape and distribution of pores on the microporous surface of the membrane; in case of hydrophobic substances the contact angle increases owing to the increasing of roughness and surface heterogeneity.

Quantitatively, the effect of roughness is described by the equation:

$$\cos \theta_{app} = R \cos \theta_{true} \tag{4}$$

where: R is the ratio of actual surface over its planar projection, θ_{app} – apparent contact angle, θ_{true} – real contact angle.

The effect of surface heterogeneity is described by Young-Dupre equation, provided that one takes account of the existence of at least two types of surface

Membranele obținute cu agenți tensioactivi prezintă unghiuri de contact mai mici față de apă decât membrana fără agent tensioactiv. Valorile sunt comparabile cu cele obținute cu suprafețe hidrofobe non-polare sau slab monopolare. Valorile θ trebuie să depindă de numărul, forma și distribuția porilor de pe suprafața microporoasă a membranei; în cazul substanțelor hidrofobe, unghiul de contact crește datorită creșterii rugozității și a eterogenității suprafeței.

Cantitativ, efectul de rugozitate este descris prin ecuația:

unde: R este raportul dintre suprafața reală și proiecția sa planară, θ_{app} – unghi de contact aparent, θ_{true} – unghi de contact real.

Efectul de eterogenitate a suprafeței este descris de ecuația Young-Dupre, cu condiția să se țină cont de existența a cel puțin două tipuri de suprafață cu

with distinct affinity towards polar liquids of fraction f_1 and f_2 :

$$\cos \theta_{app} = f_1 (\cos \theta_{SV} - \cos \theta_{SL}) + f_2 (\cos \theta_{SV} - \cos \theta_{SL}) \quad (5)$$

where: γ stands for the tensions at liquid/vapor (LV), solid/vapor (SV) and solid/liquid (SL) interfaces.

If f_2 stands for open pore surfaces, then γ_{SV} is zero and γ_{SL} becomes γ_{LV} . Dividing equation (5) by γ_{LV} yields:

$$\cos \theta_{app} = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (6)$$

where θ_1 is the contact angle for polar liquid of fraction f_1 and $\cos \theta_{app}$ decreases with increasing pore fraction while the apparent contact angle increases. Within the errors of the method the θ_{app} of water on microporous layer surface of the membranes increases with pore density according to equation (6). For 10% polysulphone membranes, the most obvious effect is noted for cationic surfactants in lower concentration. The anionic surfactants yield membranes of low pore density, but the values of θ_{app} remain high owing to the higher surface roughness. In the case of HTABr and HBABr ($2 \cdot 10^{-3}$ mole/l) one can obtain PS membranes with ultrafiltration characteristics. For 15% PS membranes, the increasing amount of polymer results in smoother surfaces, θ_{app} drops from 120 to 95.

Table 2 lists the value of apparent contact angle (θ_{app}) of aqueous surfactant solutions (at concentrations higher than critical micellar concentration (CMC) in water [4] on PS membranes prepared with various surfactants. The aqueous solutions of surfactants lower the θ_{app} and increase the wettability of membrane surface towards water. θ_{app} is higher for the anionic surfactant solutions than for the cationic ones, except for those membranes prepared with anionic surfactants (NaOl, NaSt). The θ_{app} values depend also on the concentration of surfactants in aqueous solutions.

afinitate distinctă față de lichidele polare ale fracțiunilor f_1 și f_2 :

unde: γ reprezintă tensiunile de la interfețele lichid/vapori (LV), solid/vapori (SV) și solid/lichid (SL).

Dacă f_2 reprezintă suprafețele cu pori deschiși, atunci γ_{SV} este zero și γ_{SL} devine γ_{LV} . Divizarea ecuației (5) prin γ_{LV} are ca rezultat:

unde θ_1 este unghiul de contact pentru lichidele polare ale fracțiunii f_1 , iar $\cos \theta_{app}$ scade odată cu creșterea fracțiunii porilor, în timp ce unghiul de contact aparent crește. În limita erorilor metodei θ_{app} al apei pe suprafața stratului microporos al membranelor crește cu densitatea porilor conform ecuației (6). Pentru membranele cu 10% polisulfonă, efectul cel mai evident este remarcat pentru agenții tensioactivi cationici în concentrație mai mică. Agenții tensioactivi anionici conferă membrane cu densitate mică a porilor, dar valorile θ_{app} rămân ridicate datorită rugozității crescute a suprafeței. În cazul HTABr și HBABr ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l), se pot obține membrane PS cu caracteristici de ultrafiltrare. Pentru membranele cu 15% PS, cantitatea din ce în ce mai mare de polimer duce la suprafețe mai netede, θ_{app} scade de la 120 la 95.

Tabelul 2 prezintă valoarea unghiului de contact aparent (θ_{app}) dintre soluțiile apoase cu agenți tensioactivi (la concentrații mai mari decât concentrația micelară critică (CMC) în apă [4]) și membranele din PS preparate cu diferiți agenți tensioactivi. Soluțiile apoase cu agenți tensioactivi reduc θ_{app} și cresc capacitatea de înmuiere a suprafeței membranei. θ_{app} este mai mare pentru soluțiile cu agenți tensioactivi anionici decât pentru cele cu agenți cationici, cu excepția membranelor preparate cu agenții tensioactivi anionici (NaOl, NaSt). Valorile θ_{app} depind, de asemenea, de concentrația agenților tensioactivi în soluțiile apoase.

Table 2: Apparent contact angles of aqueous surfactants solutions on polysulphone membranes prepared with various surfactants
 Tabelul 2: Unghiurile de contact aparent ale soluțiilor apoase cu agenți tensioactivi pe membranele din polisulfonă preparate cu diverși agenți tensioactivi

Polysulphone membranes prepared with various concentrations of surfactants, c <i>Membrane din polisulfonă preparate cu diverse concentrații de agenți tensioactivi, c</i>	% PS from polysulphone membranes prepared <i>% PS din membranele din polisulfonă preparate</i>	θ_{app} – apparent contact angle of aqueous surfactants solutions (degrees) <i>ϑ_{app} – unghiul de contact aparent al soluțiilor apoase cu agenți tensioactivi (grade)</i>	
		NaOl (c=10 ⁻² mole/l)	HTABr (c=10 ⁻³ mole/l)
HPyBr: 2*10 ⁻³ 1*10 ⁻² 1*10 ⁻²	10 10 15	52.8 53.6 43.6	37.5 48.9 39.0
HBABr: 1*10 ⁻² 1*10 ⁻²	10 15	45.0 56.6	39.6 49.6
HTABr: 2*10 ⁻³ 2*10 ⁻³ 1*10 ⁻²	10 15 15	55.5 58.0 39.7	39.6 43.6 35.0
DoPyBr: 2*10 ⁻³ 1*10 ⁻²	10 10	54.2 57.4	43.2 38.7
NaOl: 1*10 ⁻²	10	44.2	55.9
NaSt: 1*10 ⁻²	10	41.7	80.8

A minimum of θ_{app} was obtained in solutions of cationic surfactants and a maximum in those of anionic surfactants close to CMC of surfactants in water. The dependence of θ_{app} on the nature and concentration of surfactants may be due to the adsorption of amphiphilic molecules on membrane surface. The retention mechanism of surfactants is supported by data on filtration of surfactant aqueous solutions through PS membrane. The flux is not modified by NaDoS up to concentrations higher than CMC, after which it drops. In case of HTABr the flux decrease is obvious at submicellar concentrations and is followed by a pronounced decrease at CMC. A similar behavior was noted in a non-ionic surfactant: Tween 40. The surfactants are bound with their hydrophobic hydrocarbon chains to

O valoare minimă pentru θ_{app} a fost obținută la soluțiile cu agenți tensioactivi cationici și o valoare maximă la cele cu agenți tensioactivi anionici apropiată de CMC a agenților tensioactivi în apă. Dependența θ_{app} de natura și concentrația agenților tensioactivi se poate datora adsorbției moleculelor amfifile de pe suprafața membranei. Mecanismul de retenție a agenților tensioactivi este susținut de datele privind filtrarea soluțiilor apoase cu agenți tensioactivi prin membrana PS. Fluxul nu este modificat de NaDoS în concentrații mai mari decât CMC, după care scade. În cazul HTABr scăderea fluxului este evidentă la concentrații submicelare și este urmată de o scădere pronunțată a CMC. Un comportament similar a fost observat la un tensioactiv neionic: Tween 40. Agenții

the surface by hydrophobic interactions and accompanied by their counterions from the beginning. In the region of the CMC the step increase in adsorption is due to increased hydrophobic interactions between surfactant ions oriented with their polar head groups to the liquid phase and accompanied by a part of their counterions. The adsorption of NaDoS on various hydrophobic surfaces results in the formation of monostructures with close packing of molecules and, sometimes, in a maximum accounted for by the expansion of the monolayer surfactant concentrations higher than CMC.

Over the micellar range these impurities may be removed from the surface by solubilization in micelles. The flux decline at filtering of surfactant micellar solution may be assigned to surfactant adsorption and to the interaction of micelles with pore walls.

CONCLUSIONS

The presence of surfactants in the casting solution alters the size, as well as the density of pores and the roughness of polysulphone membrane surface. The cationic surfactants yield membranes with small and dense pores and with smooth surface. The surfactants present in the aqueous solution to be filtered alter the wettability to an extent which depends on their nature and concentration: the cationic ones decrease the hydrophobicity and flux at concentrations below and over CMC, while the anionic ones exert a smaller effect.

REFERENCES

1. Lintner, K., Bragulla, S., *Internationale Zeitschrift fur Lebensmittel*, **1987**, 38, 120.
2. Wijmans, J.G., Smolders, C.A. in Reidel, D. (Ed.), *Synthetic Membrane Science, Engineering and Applications*, **1986**, Publ. Comp., New York.
3. Nechifor, G., Luca, N., Popescu, G., Nechifor, M., *Rev. Roum. Chem.*, **1989**, 34, 2047.
4. van Oss, C.J. in Perry, E.S., van Oss, C.J. (Eds.), *Progress Separation and Purification*, **1970**, Interscience, New York.
5. Velicangil, O., Howell, I.A., *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 2991.
6. Sarbolouki, M., *Sep. Sci. Technol.*, **1982**, 17, 381.
7. van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K., *Langmuir* **1988**, 4, 884.
8. Zettlemoyer, A.C. in Fowkes, F.M. (Ed.), *Hydrophobic Surfaces*, **1969**, Academic Press, New York, London.
9. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, **1985**, Academic Press, New York, London.
10. Rupprecht, H., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **1971**, 249, 1127.
11. Deselnicu, V., Maier, S., Badea, N., Buciscanu, I., Vaduva, A., Papakonstantinou, D., *Revista de pielarie incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4, 3-16.
12. Deselnicu, O.C., Vaduva, A., Deselnicu, V., Lombardi, G., *Revista de pielarie incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 3, 28-34.

tensioactivi sunt legați prin lanțurile lor hidrofobe de hidrocarburi de suprafață prin interacțiuni hidrofobe și sunt însoțite de contra-ionii lor încă de la început. În regiunea CMC creșterea adsorbției se datorează creșterii interacțiunilor hidrofobe dintre ionii agenților tensioactivi orientați cu grupele lor polare către faza lichidă și însoțiti de o parte din contra-ionii lor. Adsorbția de NaDoS pe diferite suprafețe hidrofobe are ca rezultat formarea de monostructuri cu molecule strâns grupate și, uneori, duce la o valoare maximă justificată de extinderea monostratului agentului tensioactiv în concentrații mai mari decât CMC.

Dincolo de intervalul micelar aceste impurități pot fi eliminate de pe suprafață prin solubilizarea în micle. Scăderea fluxului la filtrarea soluției micelare cu agenți tensioactivi poate fi atribuită adsorbției agentului tensioactiv și interacțiunii micelilor cu pereții porilor.

CONCLUZII

Prezența agenților tensioactivi în soluția de turnare modifică dimensiunea și densitatea porilor, precum și rugozitatea suprafeței membranei din polisulfonă. Agenții tensioactivi cationici conferă membrane cu pori mici și denși, cu suprafață netedă. Agenții tensioactivi prezenți în soluția apoasă care trebuie filtrată modifică capacitatea de înmuiere în măsura în care depinde de natura și de concentrația acestora: agenții cationici reduc hidrofobia și fluxul la concentrații mai mici și mai mari decât CMC, în timp ce agenții anionici exercită un efect mai slab.