

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ
Кафедра екології та охорони навколишнього середовища

На правах рукопису

СИСОЄВА ЮЛІЯ ІВАНІВНА

**ЕКОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ
ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ДЛЯ
ВИЛУЧЕННЯ В-НАФТОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО ІЗ
ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД**

Спеціальність: 101 Екологія

Освітньо-професійна програма Екологія

Робота на здобуття освітнього ступеня Магістр

Науковий керівник:

ЛАВРИНІЮК ЗОРЯНА ВОЛОДИМИРІВНА
кандидат хімічних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № 4

засідання кафедри екології та охорони
навколишнього середовища
від 18 листопада 2025 р.

Завідувач кафедри



доц. Радзій В.Ф.

ЛУЦЬК–2025

АНОТАЦІЯ

Сисоєва Ю. І. Екологічний аналіз ефективності використання полімерних мембран для вилучення β -нафтолового оранжевого із природних та стічних вод. На правах рукопису.

Робота на здобуття освітнього ступеня Магістр спеціальності 101 Екологія, освітньо-професійна програма Екологія. Волинський національний університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2025.

У кваліфікаційній роботі здійснено екологічний аналіз ефективності використання полімерних мембран для вилучення β -нафтолового оранжевого з модельних водних розчинів із використанням полімерних іонних мембранних включень (ПІМ), модифікованих калікс[4]піролом. Практичні дослідження були спрямовані на оцінку ефективності мембранного транспорту барвника за різних фізико-хімічних умов.

У ході роботи здійснено формування полімерних мембран на основі триацетату целюлози з додаванням пластифікатора та транспортуючого агента. Отримані мембрани використано для дослідження процесів переносу барвника в лабораторній мембранній системі. Визначення концентрації β -нафтолового оранжевого у водних розчинах виконано методом ультрафіолетової спектрофотометрії, що дало змогу встановити кінетичні закономірності мембранного транспорту.

На основі експериментальних даних розраховано коефіцієнти проникності та коефіцієнти відновлення барвника, які використано для кількісної оцінки ефективності функціонування мембран. Проаналізовано вплив реакції середовища, початкової концентрації барвника та складу приймальної фази на інтенсивність його транспорту. Встановлено, що зміна рН і умов приймальної фази суттєво впливає на швидкість переносу та ступінь вилучення β -нафтолового оранжевого.

Додатково здійснено оцінку стабільності полімерних мембран у процесі багаторазового використання. Отримані результати підтверджують

можливість ефективного застосування полімерних іонних мембранних включень для вилучення барвників із водних розчинів без утворення значних обсягів вторинних відходів.

Ключові слова: барвники, навколишнє середовище, β -нафтоловий оранжевий, полімерні мембрани.

ANNOTATION

Sysoieva Y. I. Ecological analysis of the effectiveness of polymer membranes for removing β -naphthol orange from natural and waste water. Manuscript.

Qualification work for obtaining a Master's degree in specialty 101 Environmental Studies, educational-professional program Environmental Studies. Lesya Ukrainka Volyn National University. Lutsk, 2025.

The thesis presents an ecological analysis of the effectiveness of polymer membranes for removing β -naphthol orange from model aqueous solutions using polymeric ion membrane inclusions (PIM) modified with calix[4]pyrole. Practical studies were aimed at evaluating the efficiency of membrane transport of the dye under various physicochemical conditions.

In the course of the work, polymer membranes based on cellulose triacetate with the addition of a plasticiser and a transporting agent were formed. The membranes obtained were used to study dye transport processes in a laboratory membrane system. The concentration of β -naphthol orange in aqueous solutions was determined by ultraviolet spectrophotometry, which made it possible to establish the kinetic regularities of membrane transport.

Based on the experimental data, the permeability coefficients and dye recovery coefficients were calculated, which were used for quantitative assessment of the efficiency of membrane functioning. The influence of the reaction environment, the initial dye concentration and the composition of the receiving phase on the intensity of its transport was analysed. It was found that changes in pH and receiving phase conditions significantly affect the transfer rate and degree of β -naphthol orange removal.

In addition, the stability of polymer membranes during repeated use was evaluated. The results confirm the possibility of effective use of polymer ion exchange membranes for the removal of dyes from aqueous solutions without the formation of significant amounts of secondary waste.

Keywords: dyes, environment, β -naphthol orange, polymeric membranes.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВПЛИВУ БАРВНИКІВ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ.....	11
1.1. Катіонні барвники як пріоритетні екотоксиканти	11
1.2. Молекулярна будова, структурна класифікація та функціональні властивості синтетичних барвників.....	15
1.3. Класифікація мембранних процесів за рушійною силою.....	19
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	26
2.1. Технології вилучення барвників із стічних вод.....	26
2.2. Синтез та будова калікс[4]піролів.....	29
2.3. Методика дослідження транспорту іонів металів через полімерні мембранні включення (ПІМ).....	32
РОЗДІЛ 3. ЕКОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ ІЗ ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД.....	38
3.1. Дослідження з транспортування, товщини, водопоглинальної здатності та пористості ПІМ.....	38
3.2. Механізм транспортування, вплив концентрації барвника та рН вихідної фази, дослідження методом УФ-спектроскопії.....	39
3.3 Кінетика транспорту, стійкість та проникна ефективність ПІМ.....	46
ВИСНОВКИ.....	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	56

ВСТУП

Актуальність теми. Існування життя на Землі є нерозривно пов'язаним з водою, яка слугує фундаментальною умовою для підтримання життєдіяльності людей, тварин, рослин і мікроорганізмів. Разом із тим інтенсивний розвиток технологій, спрямований на виробництво високоякісної продукції, призводить до поступового погіршення стану довкілля, зокрема спричиняє збільшення рівня забруднення водних ресурсів. Особливу увагу слід приділити текстильній індустрії, оскільки вона генерує значні обсяги барвників, які потрапляють у водні об'єкти. У контексті забезпечення сталого водопостачання роль екосистемних послуг є вкрай важливою, проте вона часто ігнорується або недооцінюється під час розроблення та реалізації стратегій управління водними ресурсами на регіональному рівні. З огляду на динамічний розвиток фарбувальної промисловості та зростаючі вимоги до якості водного середовища, першочерговим завданням сучасного суспільства є розробка та впровадження ефективних і доступних технологій очищення стічних вод від барвників, а також інших токсичних забруднювачів [30; 36].

Барвники через свою стабільну ароматичну структуру та низьку здатність до біологічного розкладу мають суттєвий негативний вплив на водні екосистеми [21]. Їх надходження у водойми супроводжується низкою серйозних наслідків: зниженням прозорості води, що обмежує проникнення сонячного світла і, як наслідок, порушує процеси фотосинтезу у фітопланктоні та водній рослинності. Це спричиняє зменшення концентрації розчиненого кисню, що призводить до гіпоксії серед водних організмів [48]. Такий комплекс негативних впливів може викликати евтрофікацію, привести до деградації екосистем, скорочення біорізноманіття та масової загибелі риби [49], що робить боротьбу із забрудненням водойм одним із найактуальніших завдань сучасності [5].

Основними джерелами забруднення водних ресурсів залишаються промисловість, комунальні господарства та сільське господарство, які скидають недостатньо очищені стічні води. Найбільший вплив на забруднення гідросфери спричиняють енергетична галузь, нафтохімія, металургія та текстильна промисловість. У зв'язку з недосконалістю існуючих методів очищення стічних вод виникає нагальна потреба у впровадженні більш ефективних і економічно вигідних технологій, серед яких перспективним є адсорбційне очищення із застосуванням природних сорбентів.

Метою роботи стало наукове обґрунтування та розробка інноваційної технології для ефективного вилучення катіонних барвників із природних і стічних вод, що пропонує використання полімерних мембранних включень (ПІМ), оснащених калікс[4]пірольними рецепторами.

Для реалізації поставленої мети були вирішені наступні завдання:

1. Провести системний аналіз екологічних ризиків, асоційованих із проникненням катіонних барвників у гідросферу.
2. Визначити фізико-хімічні властивості та структурно-функціональні характеристики модельного катіонного барвника.
3. Дослідити методологію синтезу і модифікацію полімерних мембранних включень (ПІМ), які базуються на комплексоутворювачах родини калікс[4]піролів.
4. Дослідити сорбційні характеристики розроблених ПІМ щодо катіонних барвників та визначити вплив ключових операційних параметрів на кінетику та рівновагу процесу сорбції.
5. Провести аналіз температурного впливу на ефективність транспортування катіонних барвників через полімерні мембранні структури.
6. Оцінити стабільність і механічну міцність розроблених мембранних компонентів в умовах тривалого використання.

7. Оцінити екологічну ефективність та стійкість запропонованої технології на основі аналізу.

8. Визначити транспортні, морфологічні та фізичні характеристики ПІМ та встановити їхній зв'язок з ефективністю вилучення катіонних барвників.

9. Узагальнити ключові індикатори ефективності (KPI), провести розрахунок коефіцієнта проникності (P) та оцінити можливість багаторазового використання розроблених ПІМ.

Об'єктом дослідження є процес мембранного транспорту іонів барвника через полімерні включення, а також його кінетичні особливості в рамках системи очищення вод, що містить барвник β -нафтоловий оранжевий.

Предметом дослідження є адсорбційна технологія очищення води з використанням полімерних мембран, що містять калікс[4]пірол, для видалення катіонного барвника β -нафтолового оранжевого.

Методи дослідження включали виготовлення полімерних мембранних включень (ПІМ) шляхом випарювання розчинника, дослідження кінетики мембранного транспорту β -нафтолового оранжевого через ПІМ, кількісний аналіз концентрації барвника за допомогою спектрофотометра, УФ-спектроскопію для аналізу взаємодій, а також оцінку стабільності та повторного використання ПІМ.

Інформаційну базу дослідження становили: наукові публікації та літературні джерела, технології вилучення барвників зі стічних вод, включаючи мембранні процеси та властивості полімерних мембран, а також питання синтезу та будови калікс[4]піролів як ефективних переносників іонів.

Наукова новизна: комплексно розглянуто процес вилучення катіонних барвників із природних та стічних вод за допомогою полімерних мембран, модифікованих калікс[4]піролом, продемонстровано високу ефективність цих мембран у очищенні водних розчинів від катіонних барвників, що

відкриває перспективи для використання мембранних технологій у системах екологічного водоочищення.

Практичне значення одержаних результатів: полягає у науковому обґрунтуванні та розробці інноваційної, екологічно безпечної технології для ефективного очищення природних та стічних вод від катіонних барвників, зокрема β -нафтолового оранжевого.

Апробація та результатів та публікації: Основні положення та результати магістерської роботи викладено у доповіді “Екологічні засади вилучення катіонних барвників із природних вод” на XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень” 15 травня 2024 р. у м. Луцьк [4]; “Екологічний аналіз використання ефективності використання полімерних мембран для вилучення β -нафтолового оранжевого із природних та стічних вод” на XVIII Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених, студентів та аспірантів “Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук” 14 листопада 2024 р. у м. Луцьк [3]; “Використання ПІМ для вилучення β -нафтолового оранжевого із природних та стічних вод” на X Міжнародному конгресі “Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування” 27 березня 2025 р. у м. Львів [2].

Структура роботи: Обсяг роботи становить 63 сторінки друкованого тексту. Кваліфікаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 56 найменувань. Робота містить 9 таблиць та 14 рисунків.

РОЗДІЛ 1

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВПЛИВУ БАРВНИКІВ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

1.1. Катіонні барвники як пріоритетні екотоксиканти

Вода є надзвичайно важливим ресурсом з універсальним застосуванням, функціональний спектр якого охоплює широкий діапазон застосувань: від задоволення основних життєвих потреб і біологічних процесів до складних промислових операцій, включаючи охолодження, транспортування, розрідження та очищення [36].

Однак одним із ключових глобальних екологічних імперативів ХХІ століття є забезпечення постійного доступу до високоякісних водних ресурсів та кращих санітарних умов. Антропогенна діяльність, зокрема сільськогосподарські стоки, промисловий сектор, міський дренаж та неправильна утилізація відходів, спричиняє широкомасштабне забруднення, яке становить серйозну загрозу для прісноводних екосистем та обмежує постачання чистої питної води [49]. Таким чином, вплив забруднення на водні ресурси, які є необхідними для сучасної цивілізації, викликає серйозну наукову та суспільну стурбованість.

У цьому контексті текстильна промисловість є основним фактором, що впливає на навантаження на навколишнє середовище, виробляючи значні обсяги стічних вод, насичених синтетичними барвниками. Барвники є складними органічними ксенобіотиками з різноманітною хімічною структурою та молекулярною масою; їх неконтрольоване скидання становить серйозну екотоксикологічну загрозу для навколишнього середовища та водних організмів [5].

Стічні води, що утворюються в процесах друку та фарбування, характеризуються складним хімічним складом та гіперхроматичністю (насиченим кольором). Ці стічні води містять

залишки хімічно активних барвників, різноманітні складні органічні сполуки, високі концентрації хімічного (ХСК) та біохімічного (БСК) споживання кисню, а також значну частину рефракційних (важкорозкладних) матеріалів [47].

Незважаючи на свій статус однієї з найбільших галузей промисловості у світі, текстильна промисловість є основним джерелом навантаження на навколишнє середовище, скидаючи у стічні води не тільки значні кількості барвників, але й токсичні складні елементи та інші небезпечні хімічні речовини. Ці стічні води класифікуються як небезпечні відходи, які в разі відсутності належної утилізації та знешкодження спричиняють деградацію водних екосистем і становлять пряму загрозу для здоров'я населення [5].

Існує понад 100 000 комерційно використовуваних барвників, а текстильна промисловість є їх основним кінцевим споживачем. В результаті глобальні щорічні скиди барвників у водні екосистеми з цього сектору перевищують 300 000 метричних тонн [24]. З точки зору екологічного навантаження текстильна промисловість є найбільш водоемним сектором у світі, і майже всі стічні води, що утворюються в ній, характеризуються високим рівнем забруднення [47]. Негативний вплив цих ксенобіотиків на біоту є багатофакторним: барвники критично знижують ефективність фотосинтезу водних рослин, обмежуючи проникність світла, порушуючи тим самим делікатний баланс екосистеми. Крім того, відзначається ряд негативних наслідків для тварин і людей, включаючи подразнення шкіри та підвищений ризик канцерогенезу [5].

Хімічна номенклатура розрізняє барвники, що використовуються в текстильній промисловості, на натуральні та синтетичні [5]. Натуральні барвники, що отримуються переважно з рослинної сировини, комах або мінералів, зазвичай мають нижчий алергенний та токсичний потенціал, а також утворюють біологічно розкладні стічні води. Натомість синтетичні

барвники підлягають складній класифікації на основі їхнього застосування, хімічної структури, іонної форми, стану розчину та кольору [5].

Залишки барвників потрапляють у природні водні ресурси не тільки з текстильної промисловості, але й з багатьох інших секторів, включаючи виробництво целюлози та паперу, фармацевтичну промисловість, шкіряну промисловість та виробництво самих барвників [10]. Однак текстильна промисловість залишається домінуючим глобальним джерелом цього типу органічних забруднень. Загалом у світі доступно близько 10 000 різних текстильних барвників, а їхній річний обсяг виробництва, за оцінками, сягає 7,105 метричних тонн [12]. Статистичні дані вказують на значні втрати продукту: 10-25 % барвників не осідають на волокнах під час фарбування, а 2-20 % безпосередньо скидаються у водойми [10]. Ці факти підкреслюють масштаб проблеми та необхідність розробки ефективних методів очищення.

Викид барвників у гідросферу є неприпустимим не тільки з естетичних міркувань (забарвлення), але й через їх високий екотоксикологічний потенціал. Багато барвників, а що особливо важливо, продукти їх неповного розкладу (наприклад, бензидин, нафталін та інші ароматичні сполуки) визнані токсичними, канцерогенними або мутагенними для біологічних організмів [10]. Окрім прямої хімічної токсичності, стічні води, що містять барвники, мають складний негативний вплив на водні екосистеми: інтенсивний колір критично обмежує проникнення сонячного світла, що призводить до гальмування фотосинтетичної активності водоростей і зниження первинної продуктивності, а отже, до дефіциту розчиненого кисню. Наявність токсичних металів і хлору в стічних водах є смертельною для чутливих водних організмів. Навіть нерозчинні зважені частинки (тверді забруднення) можуть механічно пошкоджувати (забивати зябра) риб, спричиняючи їхню загибель. Крім того, було встановлено, що барвники можуть гальмувати ефективність ключових етапів очищення комунальних

стічних вод, зокрема процесів дезінфекції, таких як ультрафіолетове опромінення [47].

Аналіз глобального розподілу джерел забруднення показує, що текстильна промисловість виробляє переважну частину світових фарбувальних стоків (54 %). Наступні місця займають фарбувальна промисловість (21 %), целюлозно-паперова промисловість (10 %), а також шкіряна та лакова промисловість (відповідно 8 % і 7 %). Зокрема, підприємства, що виробляють фарби та лаки, споживають велику кількість води та скидають значні обсяги забруднених стічних вод. У цих стічних водах було виявлено понад 50 різних органічних і мінеральних компонентів, включаючи текстильні волокна та інші речовини, які є смертельними для водних організмів у разі потрапляння у водойми. Окрім прямої токсичної дії, барвники та пов'язані з ними поверхнево-активні речовини (детергенти) погіршують органолептичні властивості води. Ці сполуки надають воді неприємного смаку та запаху через їх здатність емульгувати та солюбілізувати інші забруднення, стабілізуючи їх у водному розчині [35].

Отже, для забезпечення екологічної рівноваги та добробуту населення необхідно ефективно видаляти ці пріоритетні забруднювачі з водних екосистем. Барвники класифікуються як нові загрози (emerging concerns) через їх високу хімічну стабільність, токсичність та стійкість до біологічного розкладу [34]. Складні ароматичні структури (зокрема похідні нафталену та бензаміду) не тільки ускладнюють розпад, але й можуть спричиняти генетичні зміни в організмах [38]. Це стимулює активні дослідження, спрямовані на розробку вискоелективних та економічно вигідних методів знебарвлення води [35]. Масштаб проблеми підкреслюється значними втратами барвників вже на етапі виробництва: вони оцінюються в 1-2 % (до 4 % для активних барвників) від обсягу синтезу, що значною мірою пов'язано з розчиненням продукту у великих обсягах технологічної води (до 225 м³ на тонну барвника) [19; 20].

1.2. Молекулярна будова, структурна класифікація та функціональні властивості синтетичних барвників

Асортимент барвників включає як натуральні, так і синтетичні сполуки. При цьому синтетичні барвники є основним вибором для фарбування текстильних волокон, тоді як натуральні аналоги застосовуються переважно в харчовій промисловості [38; 41]. Класифікація барвників є багатоаспектною і може бути проведена за іонним характером (катіонні, аніонні, неіонні), хімічною структурою (на основі азогрупи, антрахінону, індиго, фталоціаніну) та застосуванням (основні, дисперсні, реактивні) [26].

Молекулярна архітектура барвників складається з органічних сполук, які функціонально поділяються на три основні групи: хромофор, ауксохром і матриця [9]. Хромофор є активним центром молекули і відповідає за поглинання світлової енергії у видимому спектрі (380-750 нм), що визначає колір сполуки [9]. Натомість групи ауксохрому є функціональними допоміжними групами, які після додавання до хромогенної молекули не тільки забезпечують закріплення барвника на волокні, але й здатні модифікувати його колірні властивості [18].

Найбільш поширена класифікація барвників базується на їхньому походженні. Оскільки переважна більшість барвників є складними органічними молекулами, їх можна розділити на дві великі категорії: натуральні та синтетичні [30].

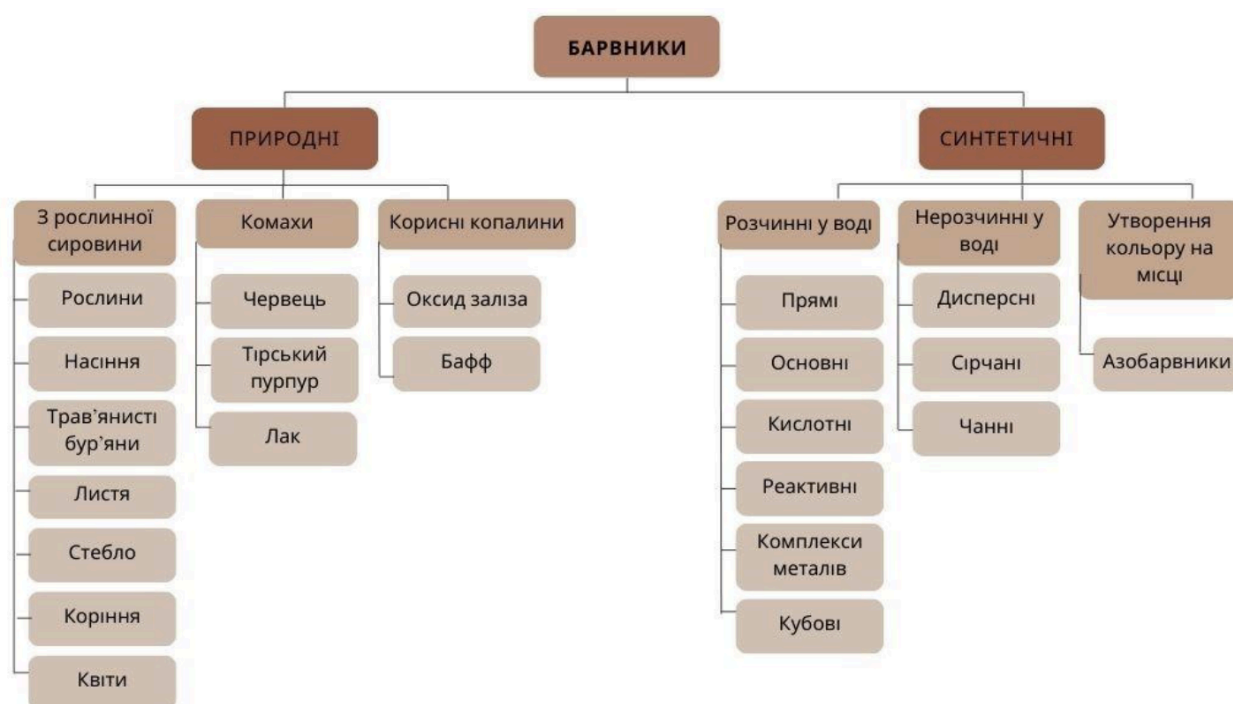


Рис. 1.1. Класифікація барвників на основі джерела сировини*

*Джерело: [37].

Натуральні барвники мають ряд виняткових функціональних переваг у порівнянні з синтетичними аналогами, зокрема високу біорозкладність, безпеку та антибактеріальну дію [16]. З точки зору хімічної структури натуральні барвники класифікуються на важливі групи: бензохінонові, нафтохінонові та антрахінонові сполуки, прикладами яких є кармамин, юглон та алізарин [9]. Хоча колір, отриманий з рослинної сировини, може бути чутливим до умов переробки харчових продуктів, загалом перехід на екологічні стандарти та оптимізація технологічних параметрів з метою стабілізації кольору робить їх перспективною постійною альтернативою штучним барвникам [15].

У контексті зростаючої глобальної занепокоєності екологічними проблемами, зокрема споживанням ресурсів та сталим розвитком, спостерігається тенденція до повторного впровадження натуральних барвників у текстильну промисловість [11].

У контексті глобальної тенденції до сталого розвитку та просування “зелених” продуктів у розвинених країнах спостерігається значна зміна ставлення суспільства та промисловості до натуральних барвників, використання яких має важливе значення для збереження екологічної та культурної спадщини [14].

Синтетичні барвники поділяють за різними характеристиками, такими як сфера використання, хімічна структура, іонна форма, стан розчину та колір [6]. Серед них особливу роль відіграють азобарвники, які продовжують залишатися найпоширенішим класом, займаючи приблизно 60 % від загального обсягу світового виробництва [45]. Їх ключовою хімічною особливістю є наявність азогрупи ($-N=N-$), в якій принаймні один атом азоту ковалентно зв'язаний з ароматичним ядром (бензольним або нафталеновим кільцем) [1]. На відміну від них, барвники на основі антрахінону мають підвищену стійкість до деградації, що пояснюється їхньою конденсованою ароматичною структурою. Загалом ринок є дуже різноманітним і налічує близько 3500 торгових марок, що відповідає понад 6000 окремих хімічних сполук [26; 31].

Класифікація синтетичних барвників також враховує їх функціональні властивості та розчинність. Дисперсні барвники належать до гідрофобних, неіонних барвників, які спочатку були розроблені для фарбування целюлозного ацетату, але в даний час застосовуються в основному для поліефірних волокон, а також нейлону та акрилу. Через свою нерозчинність у воді вони продаються у вигляді дрібнозернистих порошків або паст, стабілізованих дисперсними агентами [33].

До класу нерозчинних барвників також належать сірчані барвники (неіонні аміно/нітроароматичні сполуки з зв'язками $-S=S-$), які найчастіше використовуються для фарбування целюлозних текстильних матеріалів (бавовни) і зустрічаються переважно в чорному, коричневому та темно-синьому кольорах. Аналогічно, чавунні барвники є нерозчинними

сполуками на основі антрахінону або індиго, які потребують відновлення для нанесення на целюлозні матеріали [50].

На відміну від цього, прямі барвники є розчинними у воді аніонними солями сульфінових кислот, які поводяться як сильні електроліти і дисоціюють у фарбувальній ванні на забарвлені аніони та катіони натрію. Вони є однією з найдешевших груп, виявляючи пряму спорідненість до бавовни та інших целюлозних матеріалів. Їх застосовують у лужному і нейтральному середовищі в присутності солей електролітів (NaCl , Na_2CO_3) [51]. Прямі барвники також застосовуються як індикатори рН та в біологічних методах фарбування [50].

Основні (катіонні) барвники історично стали першим класом барвників синтетичного виробництва. Хоча вони мають обмежену розчинність у воді та використовуються у слабокислих фарбувальних ваннах, їх модифіковані форми зараз використовуються для фарбування синтетичних волокон (акрил, модифікований нейлон). Механізм їх фіксації заснований на електростатичній взаємодії - утворення іонних зв'язків між позитивно зарядженим катіоном барвника та областями аніонних волокон [13].

Кислотні барвники, з іншого боку, є аніонними водорозчинними солями сульфатної ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) або карбонової (R-COONa) кислот, які ефективно забарвлюють білкові волокна (шерсть, шовк) і нейлон при кислому рН [50].

Реакційноздатні барвники також є водорозчинними аніонними сполуками, які хімічно складаються з хромофора, солубілізуючої групи та одного або двох реакційноздатних ауксофорів. Вони мають здатність ковалентно зв'язуватися з целюлозою, вовною та нейлоновими волокнами [50]. Окрема група складається з барвників, що складаються з металів, які найкраще базуються на атомах хрому [41].

Входження цих класів барвників у природні водойми та ґрунти створює серйозну екологічну небезпеку. Стічні води, зокрема в процесі

фарбування текстилю, є основним джерелом забруднення та мають високу токсичність через синергетичний вміст сполук барвників, важких металів і допоміжних хімікатів. Щоб мінімізувати ці ризики та забезпечити сталість, дослідження та впровадження підходів, орієнтованих на навколишнє середовище, мають вирішальне значення. Це включає не лише розширення використання природних барвників і стійких розчинів, але й розробку інноваційних та високоефективних технологій очищення стічних вод у різних галузях промисловості [48].

1.3. Класифікація мембранних процесів за рушійною силою

Вибір оптимального методу нейтралізації катіонних барвників залежить від ряду факторів, включаючи їх концентрацію, наявність супутніх домішок і економічну доцільність, що вимагає інноваційних рішень. У цьому контексті мембранні технології демонструють значний потенціал як високоефективна альтернатива традиційним методам. Вони забезпечують високий ступінь екстракції барвника (до 99 %) при низьких експлуатаційних витратах, оскільки мінімізують споживання хімічних реагентів та енергії.

Мембранні процеси вважаються високоефективною альтернативою класичним методам очищення та розділення, які широко використовуються в різних галузях промисловості, включаючи харчову, біомедичну та нанотехнологічну промисловість. Ключові експлуатаційні переваги цих методів значні: вони характеризуються низьким енергоспоживанням, мінімальним утворенням відходів, легкістю інтеграції з іншими технологіями та спрощеною відповідністю екологічним стандартам.

Порівняно з традиційними процедурами мембранне розділення є екологічно чистим, енергоефективним, легшим у використанні та має перевагу в роботі при температурі навколишнього середовища, що

запобігає термічній деградації цільових продуктів. Як наслідок, мембрани сьогодні є невід'ємною частиною систем очищення питних і промислових стічних вод, а також критичними елементами для відновлення цінних компонентів і в передових системах перетворення енергії [7].

Процеси мембранної сепарації дозволяють концентрувати, очищати та розділяти речовини, що містяться в суміші або розчині. Ми можемо розділити мембранні процеси за розміром сепарованих частинок або молекул та за типом рушійної сили (Таблиця 1.1) [39].

Таблиця 1.1

Мембранні процеси, упорядковані за типом рушійної сили*

Рушійна енергія	Метод
Різниця тисків	• Мікрофільтрація • Ультрафільтрація • Нанофільтрація • Зворотний осмос
Різниця концентрацій	• Первапорація • Сепарація газів • Діаліз • Рідкі мембрани
Різниця температур	• Мембранна дистрибуція
Різниця електричного потенціалу	• Електродіаліз

*Джерело: [32].

Все частіше в системах очищення води застосовуються передові процеси сепарації через погіршення якості природних вод і зростання попиту на воду, призначену для споживання людьми. Мембрана, напівпроникна бар'єра, що розділяє дві рідкі або газові фази, є необхідною для проведення сепарації. Певна рушійна сила дозволяє переміщувати масу між цими фазами. Це може бути різниця в тиску, концентрації або

електричному потенціалі. У очищенні води найчастіше використовуються процеси під тиском, також відомі як мембранна фільтрація.

Процеси під тиском мембрани включають мікрофільтрацію, ультрафільтрацію, нанофільтрацію та зворотний осмос. У цих процесах мембрани використовуються з різною здатністю утримувати частинки різного розміру. Тискові мембранні процеси можуть бути використані в технології очищення води для різних цілей:

- мікрофільтрація - для очищення води,
- ультрафільтрація - для очищення води та дезінфекції,
- нанофільтрація - для видалення колоїдів, низькомолекулярних органічних сполук та двовалентних іонів (пом'якшення води),
- зворотна осмоса - для опріснення води та видалення низькомолекулярних органічних сполук [46].

Мікрофільтрація - це метод сепарації, який дозволяє відокремити сполуки з високою молекулярною масою від дрібних суспензій і колоїдів. У цьому випадку мембрана діє подібно до сита. Діаметр пор мембрани коливається від 0,1 до 10 мкм. Високі витрати пермеату можливі при трансмембранному тиску нижче 0,2 МПа. Процес вимагає асиметричних пористих мембран товщиною від 10 до 150 мкм, які виготовляються з різних матеріалів, від полімерів до неорганічних матеріалів, таких як метали та кераміка [46].

Процес мікрофільтрації може бути використаний для: очищення (наприклад, у процесі виробництва соків та напоїв), стерилізації (наприклад, у харчових процесах, процесах ферментації), виділення масляних емульсій, виділення колоїдних оксидів та гідроксидів металів, очищення питної води [29]. Зменшення потоку фільтрату з часом є найбільшою проблемою при використанні мікрофільтраційних мембран. Щоб цього уникнути, мембрани слід часто регенерувати, промиваючи їх водою та відповідними очисними реагентами. Щоб цього уникнути, слід

також вибрати відповідний матеріал мембрани, який буде стійким до впливу хімічних речовин [7].

Ультрафільтрація використовує проникну мембрану для відділення важких металів, макромолекул і зважених твердих речовин з неорганічного розчину на основі розміру пор (5-20 нм) і молекулярної маси сполук, які необхідно відокремити (1000-100000 Да). Ці унікальні властивості дозволяють УФ пропускати воду та розчинені речовини з низькою молекулярною масою, одночасно затримуючи макромолекули, розмір яких перевищує розмір пор мембрани.

Залежно від характеристик мембрани, УФ може досягти ефективності видалення понад 90 % при концентрації металу в діапазоні від 10 до 112 мг/л при рН в діапазоні від 5 до 9,5 і при тиску 2-5 Ба. Та має певні переваги, такі як менша рушійна сила та менша потреба в просторі завдяки високій щільності упаковки. Однак зниження ефективності, спричинене забрудненням мембрани, ускладнило її більш широке застосування в очищенні стічних вод. Забруднення мають багато негативних наслідків для мембранної системи, таких як зниження потоку, підвищення трансмембранного тиску та біодеградація мембранних матеріалів [17].

Нанофільтрація має унікальні властивості між мембранами УФ і зворотного осмосу. Механізм сепарації включає стереоефекти (просіювання) та електричні ефекти (Доннана). Потенціал Доннана утворюється між зарядженими аніонами в мембрані і катіонами в стічних водах, щоб відкинути останні. Значення цієї мембрани полягає в її малих порах і поверхневому заряді мембрани, що дозволяє відкидати заряджені розчинені речовини, менші за пори мембрани, разом з більшими нейтральними розчиненими речовинами і солями. Загалом, така мембрана може очищати неорганічні стічні води з концентрацією металів 2000 мг/л. Однак, менш інтенсивно досліджується, з точки зору видалення

важких металів. Фактори, що впливають на здатність видаляти барвник [30; 32]:

- тип мембрани: існують різні типи мембран, які мають різну селективність і стійкість.
- рН: рН води визначає здатність до видалення барвника.
- фактична концентрація: при високих концентраціях може спостерігатися зниження ефективності нанофільтрації.
- температура: низькі температури можуть знизити ефективність нанофільтрації.

Явище природної осмосу базується на процесі зворотного осмосу, який є частиною тискових мембранних процесів. У разі розділення розчину мембраною від розчинника або двох розчинів з різною концентрацією розчинник самостійно тече в напрямку розчину з більшою концентрацією.

Осмотичний тиск - це тиск, який врівноважує осмотичний потік. У випадку, коли гідростатичний тиск на стороні більш концентрованого розчину є більшим за осмотичний тиск, розчинник переміститься з більш концентрованого розчину до розбавленого розчину. Це відбувається у зворотному напрямку, ніж у процесі природної осмосу. Цей процес відомий як зворотна осмоса [21; 38].

У порівнянні з процесами ультрафільтрації та нанофільтрації, зворотна осмоса є більш ефективним процесом видалення важких металів з неорганічних розчинів, про що свідчить коефіцієнт видалення понад 97 % при концентраціях металів в діапазоні від 21 до 200 мг/л. Залежно від властивостей мембрани, таких як пористість, матеріал, гідрофільність, товщина, шорсткість і заряд мембрани [37; 42].

На відміну від хімічного осадження, замість рН головним параметром, що впливає на ступінь видалення важких металів за допомогою осмоси, є тиск. Чим вищий тиск, тим вища ефективність видалення металів, а отже, і вища витрата енергії. Інші переваги використання осмосу включають високу швидкість потоку води, високий

рівень відхилення солей, стійкість до біологічного впливу, механічну міцність, хімічну стабільність та стійкість до високих температур. Можливе повторне використання води з промислових процесів, а цей процес дозволяє промисловим користувачам дотримуватися обмежень щодо стічних вод та норм скидання, визначених у законодавстві про охорону навколишнього середовища [7]. Переваги використання процесів мембранного тиску включають: можливість розділення та згущення компонентів на молекулярному та іонному рівні без необхідності фазових переходів; нижче споживання енергії; проста конструкція, повна автоматизація та легка установка; відсутність необхідності додавання хімічних речовин до потоку, що подається; можливість роботи мембрани як при температурі навколишнього середовища, так і при більш високій температурі. Вплив мембранних процесів під тиском включає поляризацію концентрації, тобто накопичення відкладень на поверхні або в її порах [11; 41].

Іонні частинки різних знаків часто не відрізняються значно за розміром, тому ситовий механізм не може їх розділити. Мембрана повинна мати стійкі “іоноактивні” групи, щоб селективно розрізняти заряд іонів. Іонообмінні мембрани дозволяють здійснювати процес електродіалізу. Це процес, в якому іони переносяться з розсолу до концентрату через іонообмінні мембрани під впливом електричного поля, що створюється між електродами. До моменту зіткнення з катіонообмінною мембраною аніони, що знаходяться в живильному розчині, переміщуються в бік анода. Аналогічно катіони переміщуються в бік катода, доки не зіткнуться з аніонообмінною мембраною, яка для них є непроникною. В результаті подаючий потік розділяється на два потоки: концентрований концентрат і ділюат з низькою концентрацією іонів (без іонів) [7].

Діаліз Доннана - це ще один процес, що здійснюється за допомогою іонообмінних мембран. Аніонообмінна мембрана розділяє два розчини, кожен з яких має різний склад і концентрацію в процесі. Очищений розчин

(живлення) і приймаючий розчин, який має відносно високу концентрацію солі, зазвичай хлориду натрію (концентрат).

Гradient хімічного потенціалу по обидва боки перегородки призводить до того, що аніони хлориду натрію концентрату перетікають до живильного розчину. Оскільки рух катіонів у тому ж напрямку неможливий, еквівалентна кількість аніонів переноситься з очищеного розчину до приймального розчину, щоб забезпечити електронейтральність обох розчинів. Таким чином, нейтральні іони концентрату, тобто хлориди, замінюють аніони в очищуваному розчині [42; 56].

Процеси мембранної сепарації можуть вирішити багато проблем, пов'язаних із традиційними процесами очищення води, оскільки: правильно підібрані мембрани є чудовою бар'єром для різних забруднень і не вимагають використання хімічних реагентів, які можуть спричинити додаткове забруднення очищеної води; якість очищеної води не залежить від складу сирової води [7].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Технології вилучення барвників із стічних вод

Як правило, промислові стічні води очищаються за допомогою комбінації фізичних, біологічних та хімічних методів очищення (у довільному порядку), оскільки такі комбінації забезпечують максимальне видалення різних забруднень, особливо органічних та неорганічних [45].

Процес відділення твердих частинок і твердих речовин у промислових і санітарних стічних водах називається фізичним очищенням [42]. Фізичні методи очищення стічних вод включають процеси, які зосереджуються на розділенні та видаленні забруднень без участі хімічних реакцій. Ці методи мають ключове значення для ефективного очищення стічних вод у різних галузях промисловості [45]. Фізичні методи включають адсорбцію та мембранну фільтрацію [27]. Прикладами таких процесів є замулювання, сортування, флотація, зв'язування та інші. Обладнання та методи, що застосовуються для фізичного очищення стічних вод, різняться залежно від типу стічних вод та їх якості [43].

Фізична адсорбція - це процес, під час якого молекули прилипають до поверхні без утворення хімічних зв'язків. Процеси адсорбції включають розділення молекул між твердою та рідкою/газовою фазами, за винятком таких, як піна [22]. Фізичні методи мембранної фільтрації полягають у використанні фізичних властивостей мембран для відділення забруднень від різних рідин. Мембранні системи діють як бар'єри для різних типів забруднень, таких як мікробіологічні забруднення, органічні хімічні речовини та солі, що робить їх придатними для очищення води [8].

Фізичне очищення зазвичай поєднує в собі інші технології для досягнення ідеального очищення та утилізації відходів, а мембранна технологія є провідною технологією сепарації в очищенні стічних вод з

нафтохімічної, металургійної та енергетичної промисловості. Зворотний осмос, ультрафільтрація та мембранний біореактор - це широко використовувані мембрани в очищенні промислових стічних вод, що застосовуються для відділення забруднень у потоці [45].

Синтетичні барвники мають дуже складну молекулярну структуру і є стійкими до розкладу під впливом світла, хімічних, біологічних та інших факторів [52; 55]. Хімічні методи відіграють вирішальну роль у процесах очищення стічних вод. Найпопулярнішими методами є коагуляція, хлорування та окислення [44].

Озонування - це процес хімічного окислення, спрямований на видалення органічних барвників. Процес каталітичного озонування може підвищити ефективність озону в очищенні стічних вод [55]. Найсильнішим окислювачем є озон, який є сильнішим за такі окислювачі, як Cl_2 і H_2O_2 [55].

Крім того, передові процеси окислення, такі як гетерогенна фотокаталіза та надкритичне окислення води, продемонстрували свою ефективність у видаленні азових барвників, відомих своєю стійкістю та токсичністю [53; 54]. Однак цей процес має також недоліки, зокрема обмежене застосування окислювачів через утворення побічних продуктів, які можуть бути токсичними і не розкладаються [55; 56]. Удосконалений метод окислення є одним із традиційних методів, що застосовуються в процесі знебарвлення. Він базується на механізмі, що включає генерацію гідроксильних радикалів (як окислювачів), які під час атаки на хромогенні групи призводять до утворення органічних пероксидних радикалів і, зрештою, перетворюють їх на CO_2 , H_2O та неорганічні солі [47].

Біологічні методи є найбільш розповсюдженими підходами до очищення стічних вод. Проте їх ефективність обмежується здатністю до розкладання токсичних та стійких до деградації забруднювачів, які можуть успішно видалятися за допомогою електрохімічних технологій [19]. Для ліквідації стоків, що містять мікроорганізми, біологічні методи

застосовуються з метою значного зниження хімічного споживання кисню (ХСК) у складі стічних вод [45]. Утім, ці методи демонструють низьку продуктивність у випадках, коли йдеться про забруднювачі з високими концентраціями чи біорезистентні речовини. Особливо це стосується промислових стоків, що містять токсичні компоненти, такі як пестициди. У таких випадках активність мікроорганізмів пригнічується через токсичну дію цих речовин [19].

Аеробний процес, як свідчить його назва, здійснюється за участю кисню, тоді як анаеробний протікає без його присутності. Анаеробне очищення, наприклад, ґрунтується на використанні мікроорганізмів, які функціонують у середовищі без кисню для обробки стічних вод на початкових етапах. Це дозволяє знизити кількість утвореної біомаси до мінімуму [44; 35]. Утім, такі стоки зазвичай характеризуються високою концентрацією біохімічного споживання кисню (БСК), мають виражений колір і специфічний запах, що вимагає подальшого доочищення [19; 44].

Що стосується анаеробного очищення, то його стоки мають високу концентрацію БСК, колір і неприємний запах, що призводить до необхідності додаткового очищення [19]. Разом із тим, біологічне очищення, зокрема анаеробне зброджування, володіє значними перевагами. Воно є екологічно безпечним та економічно ефективним завдяки здатності функціонувати без потреби в кисні, що суттєво зменшує витрати на енергоресурси. Такий метод сприяє зменшенню кількості летких твердих частинок, а також дозволяє отримувати енергію у формі метану та знищує більшість патогенних мікроорганізмів в осадках. Крім того, він суттєво скорочує утворення неприємних запахів у процесі розкладу матеріалів [45]. Електролітичне очищення є альтернативним варіантом до анаеробного біологічного методу. Воно здатне знижувати токсичність стоків через перетворення стійких речовин на ті, що легко біологічно розкладаються. Цей спосіб має низку переваг: від компактності реакторів до відсутності потреби в використанні додаткових хімічних речовин. Такий підхід

виключає необхідність їхнього зберігання і транспортування, дозволяючи легко поєднувати метод з іншими традиційними технологіями очищення води. До того ж електролітичне очищення може бути повністю автоматизованим, що робить його практичним у застосуванні [19].

2.2. Синтез та будова калікс[4]піролів

Зростаюче усвідомлення ролі аніонів у різних біологічних, екологічних системах, а також у численних промислових процесах, сприяло тому, що деякі аніони стали специфічними об'єктами для селективного розпізнавання [24].

Калікспіроли, як представники макроциклічних сполук, привертають особливу увагу завдяки своїй здатності вибірково зв'язувати металічні іони. Їхня популярність зумовлена простотою синтезу, часто високою ефективністю, а також можливістю коригувати комплексоутворюючі властивості за допомогою функціоналізації відповідними замісниками [31]. Усе це веде до припущення, що калікс[4]пірол, тетрапірольна макроциклічна сполука з sp^3 -гібридизованими мезокарбонами, може стати перспективною основою для розробки аніонних рецепторів [20].

Калікс[4]піроли належать до макроциклічних сполук, що складаються з чотирьох пірольних фрагментів, з'єднаних між собою sp^3 -гібридизованими мезоатомами вуглецю, повністю заміщеними. Такі структури відзначаються вісьмома замісниками у мезоположеннях, що унеможливорює їх подальше окислення до порфіринів, а також забезпечує високу ефективність у взаємодії з аніонами [28; 31].

Конструкція калікс[4]піролу допускає чотири межевi конформації: конус (uuu), частковий конус (uuud), 1,2-альтернатива (uudd) і 1,3-альтернатива (udud). Ці конформації перебувають у динамічній рівновазі в неконкурентних розчинниках, як ілюструє (Рисунок 2.1) [16].

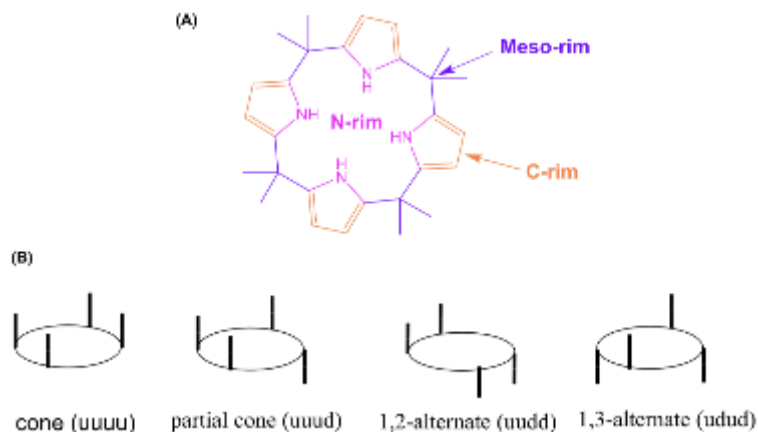


Рисунок 2.1. Калікс[4]пірол в (А) і його різні конформації в (В)*

*Джерело: [16].

Калікс[4]піроли досить легко піддаються функціоналізації та синтетичній модифікації. Зокрема, можливе заміщення як мезо-карбонових атомів, так і β -карбонових атомів пірольного скелета різними функціональними групами. Калікс[4]піроли, що містять додаткові донори водневих зв'язків, демонструють високу спорідненість до окремих аніонів, тоді як варіанти з невеликими або жорсткими містковими елементами часто проявляють селективність до компактних аніонів) [24].

Вперше вихідна форма калікс[4]піролу була синтезована Байєром у 1886 році шляхом кислотного-каталізованої реакції конденсації піролу з ацетоном у присутності соляної кислоти (Рисунок 2.2) [28].

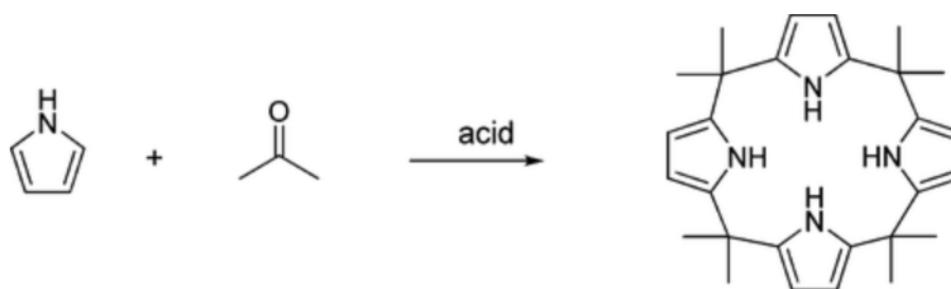


Рисунок 2.2. Синтез калікс[4]піролу*

*Джерело: [28].

Синтез калікс[4]піролу охоплює різноманітні підходи, представлені в дослідницьких розробках. Один із способів базується на каталізі утворення халькогенових зв'язків, де селенідні каталізатори взаємодіють з кетонами, сприяючи конденсації між піролом і кетонами, що дозволяє ефективно отримувати похідні калікс[4]піролу [13].

Функціоналізований мезо-тетраметил калікс[4]пірол (зображений на Рисунку 2.3) був синтезований MaanAl-Nu та співавторами. У процесі комплексоутворення рецептор (26) відіграє ключову роль, а присутність складноефірної групи сприяє покращенню його розчинності в різноманітних органічних розчинниках [16].

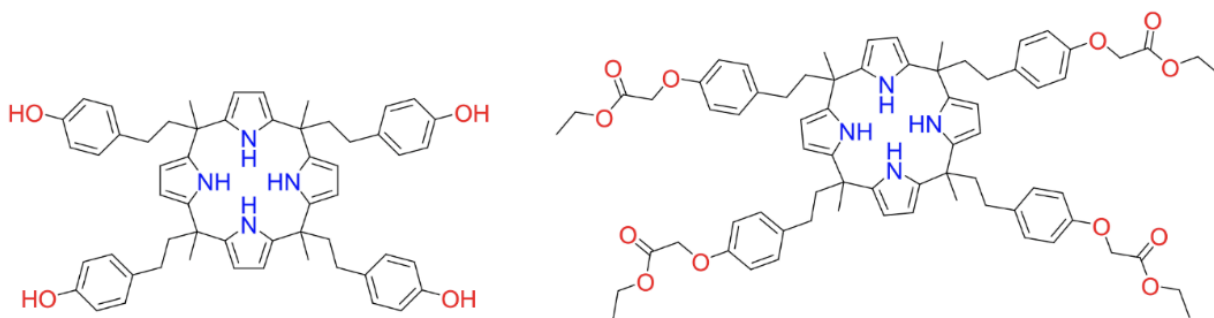


Рисунок 2.3. Функціоналізований мезо-тетраметилкалікс[4]пірол (25) і (26)*

*Джерело: [16].

Інший підхід фокусується на реакціях розширення кільця, спричинених деформацією, які дозволяють отримувати калікс[n]фуран[3-n]пірольні макроцикли. У межах цього методу калікс[1]фуран[2]пірол трансформується в калікс[2]фуран[4]пірол через реакцію розширення кільця, що відкриває перспективи для синтезу різноманітних макроциклічних сполук [16].

Інноваційний підхід до дизайну та синтезу таких рецепторів стає дедалі актуальнішим у супрамолекулярній хімії, оскільки вони знаходять широке застосування як рецептори, сенсори, а також у процесах ідентифікації та транспорту певних аніонів [16].

2.3. Методика дослідження транспорту іонів металів через полімерні мембранні включення (ПІМ)

Характеристика аналітичних речовин

Дослідження транспорту іонів металів через ПІМ є актуальним та значущим напрямом, що має важливе прикладне значення, зокрема у процесах очищення забрудненої води.

Для підготовки водних розчинів і аналітичних реагентів використовувалася деіонізована вода з дуже низькою електропровідністю, середній показник питомої провідності якої не перевищував 1 мкСм/см.

Склад водних розчинів:

- β -нафтоловий оранжевий (АО7) як тестовий барвник, структура якого показана на рисунку 2.1.
- хлороводень (HCl).
- гідроксид натрію (NaOH).

Для створення органічних фаз підготовлювали наступні *органічні розчини*:

- транспортер з групи калікс[4]піролу зі структурою, наведеною на рисунку 2.2.
- хлороформ аналітичної чистоти, як розчинник.
- ефір о-нітрофенілооктиловий чистотою $\geq 99\%$, як пластифікатор.

Полімерні матриці на основі триацетату целюлози (ТАС) використовували для приготування полімерних мембран.

У дослідженні β -нафтоловий оранжевий слугував органічним барвником, його хімічна структура також зазначена на рисунку 2.1.

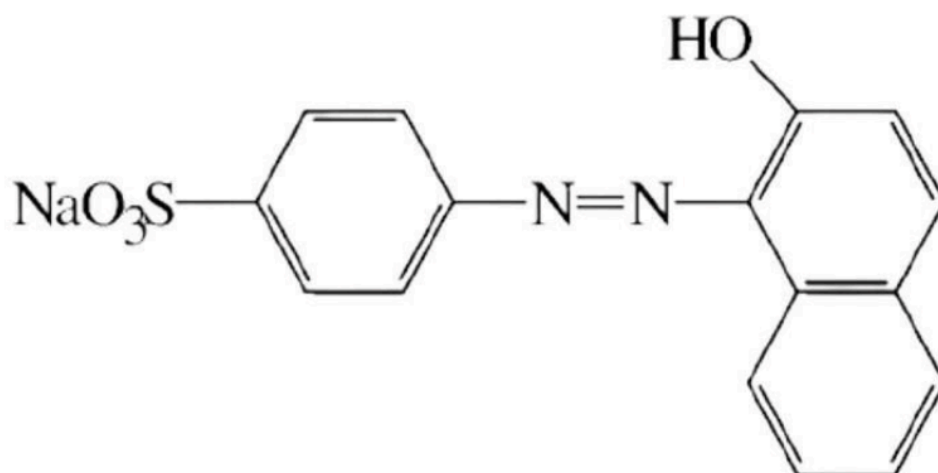


Рисунок 2.4. Хімічна структура β-нафтолового оранжевого
(Молекулярною масою 5350,3 г/моль)*

*Джерело: [23].

Токсичність є серйозною проблемою, яка часто негативно позначається на водній флорі та фауні, а також на навколишніх ділянках поблизу місць скидання [25]. Барвники, завдяки своїм привабливим яскравим відтінком і високій розчинності у воді, широко застосовуються в комерційних цілях. Одним із таких барвників є β-нафтоловий оранжевий (Acid Orange 7), також відомий як 2-нафтоловий оранжевий або Orange II. Цей азобарвник легко розчиняється у воді й часто використовується в текстильній промисловості, створюючи труднощі у процесах очищення стічних вод через його токсичність і стійкість до розкладання [40]. Він зазвичай представлений у вигляді сухої речовини з інтенсивним червоним кольором і відсутністю запаху.

У рамках цього дослідження було використано калікс[4]пірольний транспортер, структура якого зображена на рисунку 2.2.

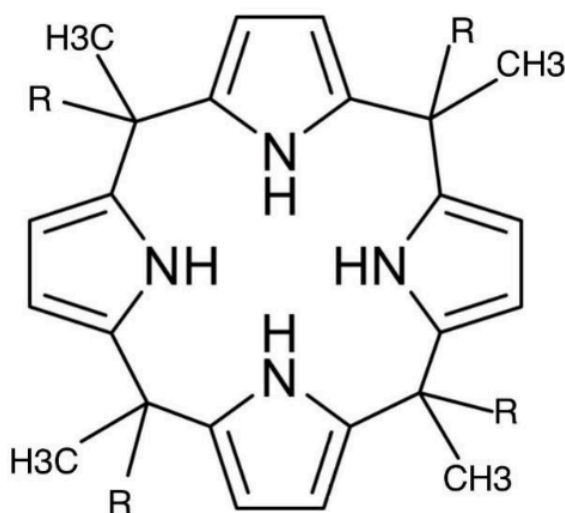


Рисунок 2.5.Будова мезо-октаметилокалікс[4]піролу*

*Джерело: виконано автором.

Приготування полімерних мембран включення (ПІМ)

Полімерні мембрани були виготовлені шляхом випарювання розчинника з органічного розчину, який складався зі суміші полімеру, пластифікатора та калікс піролу в дихлорометані (рис. 2.3).

...

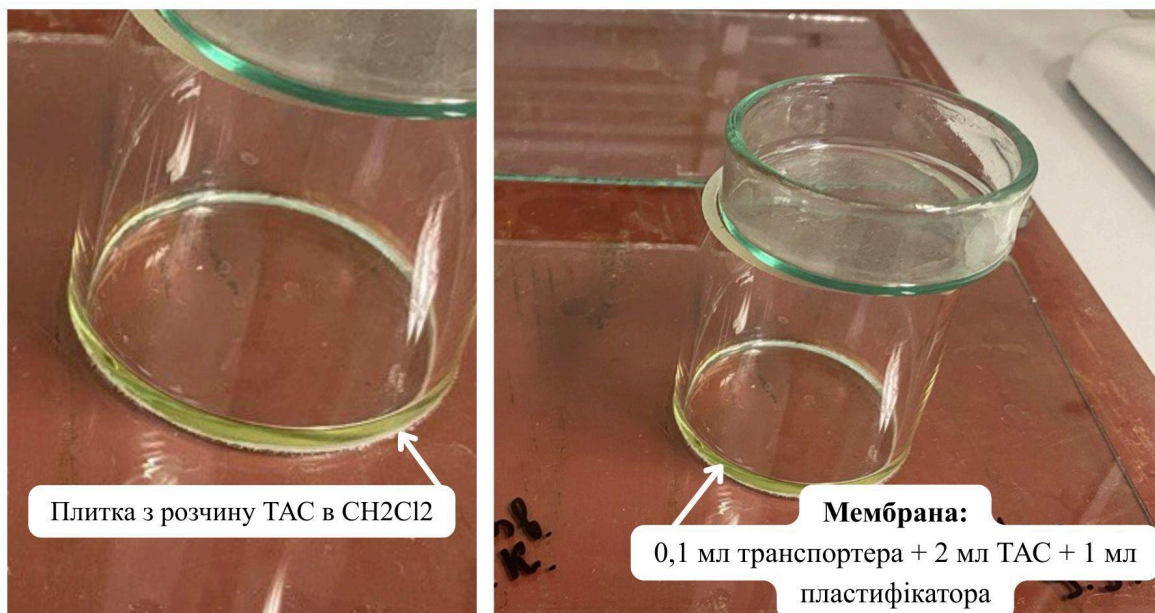


Рис.2.6. Приготування мембрани на скляному кільці*

*Джерело: виконано автором.

Приготовану суміш розливали на скляне кільце діаметром 5 см, закріплене на плоскій пластині за допомогою розчину ТАС у дихлорометані, після чого залишили на 12 годин для повного випаровування розчинника.

Після цього отриману мембрану поміщали в посудину з дистильованою водою для додаткового витримування протягом 12 годин для забезпечення рівномірної поверхневої структури. Товщина мембрани визначається у п'яти різних точках за допомогою ультратметра.

Дослідження кінетики транспорту іонів металів

Полімерно-іонні мембрани (ПІМ) відіграють важливу роль у процесах очищення води, забрудненої барвниками. Для експерименту з транспортуванням барвника через ПІМ було використано стандартне лабораторне обладнання, що складалося із камери з двома відсіками. Процес починався з одночасного запуску обох перемішувачів.

Мембрани були підготовлені з використанням триацетату целюлози як полімерної основи, а також пластифікатора і носія, які забезпечують видалення барвника з водного середовища. Дослідження перенесення барвника через ці мембрани проводилися у вимірювальній системі, схематично представлено на рисунку 2.4, де ефективна площа мембрани становила 5,0 см².

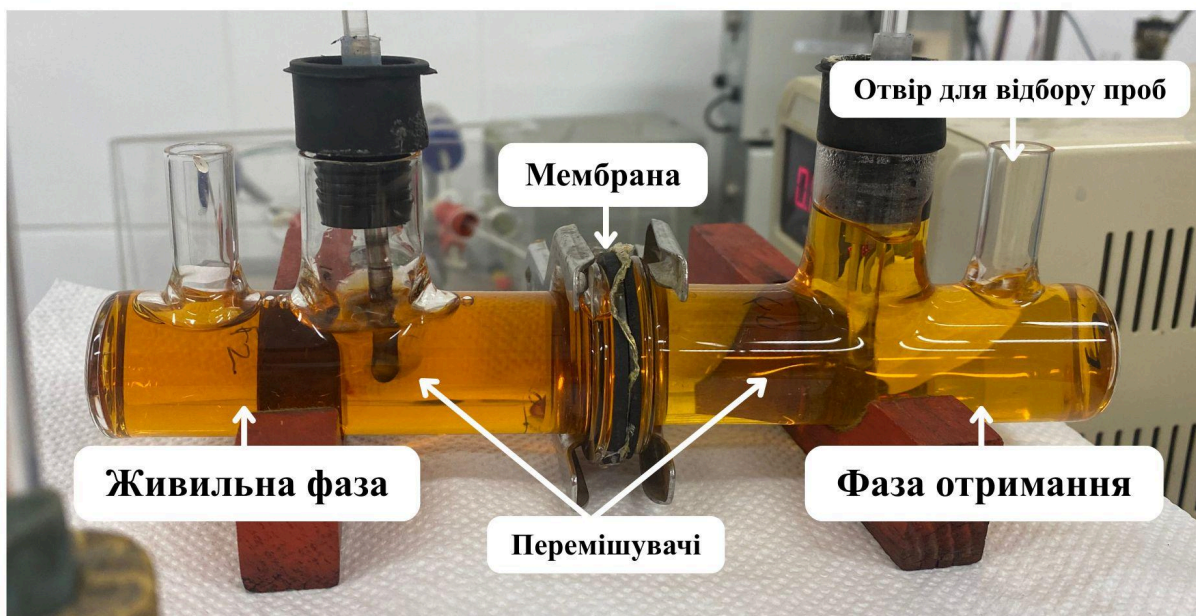


Рисунок 2.7. Схема вимірювання транспорту через ПІМ мембрани*

*Джерело: виконано автором.

Водні розчини живильної та приймальної фаз об'ємом 50 см³ у даній мембранній системі змішували з постійною швидкістю 600 об/хв. Під час експерименту значення рН отриманої фази підтримували на постійному рівні за допомогою багатофункціонального комп'ютерного вимірювача шляхом додавання невеликих кількостей 0,10 М НСІ або 0,10 М NaOH. Через певні проміжки часу з кожної фази відбирали зразки об'ємом 1,0 см³. Кількісний аналіз проводили за допомогою спектрофотометра при довжині хвилі 485 нм.

Передбачаючи кінетику процесу першого порядку, потоки перенесення іонів (J_0) під час транспортування через ПІМ розраховували на основі рівняння 1.1.

Якщо залежність $\ln(c/c_0)$ від часу виявляла високу лінійну кореляцію зі значним коефіцієнтом детермінації (R^2), це дозволило визначити константу швидкості реакції (k), а також обчислити початковий потік іонів металу для $t = 0$ (J_0) за наведеним рівнянням.

$$J_0 = \frac{V}{A} \times k \times C_0 \quad (1.1)$$

Де: J_0 - початковий потік, моль/м²с,

V - об'єм вихідної фази, м³,

A - ефективна площа мембрани, м².

Значення постійної швидкості перенесення k відповідає абсолютному значенню нахилу графіка залежності $\ln(c/c_0)$ від часу перенесення t . Для кожного дослідження транспорту через ПІМ було проведено два незалежних експерименти з використанням двох окремо синтезованих мембран. На основі отриманих даних було розраховано постійну швидкості для кожного вимірювання, а потім розраховано її середнє значення.

Ефективність видалення β -нафтолового оранжу з водної фази живильного середовища визначається за допомогою коефіцієнта відновлення (RF), як зазначено в рівнянні 1.2. Цей коефіцієнт також застосовується для оцінки ефективності процесу перенесення іонів через мембрану. Він показує відсоток іонів, які перейшли з живильної фази до приймаючої фази за певний час процесу, відповідно до рівняння 1.2:

$$RF = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1.2)$$

Де: C_0 - кінцева концентрація речовини у живильній фазі (після визначеного часу процесу), моль/м³.

C - концентрація барвника у живильній фазі в момент часу t .

РОЗДІЛ 3

ЕКОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ВИЛУЧЕННЯ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ ІЗ ПРИРОДНИХ ТА СТИЧНИХ ВОД

3.1. Дослідження з транспортування, товщини, водопоглинальної здатності та пористості ПІМ

Для експериментів з транспортування β -нафтолового оранжевого через ПІМ використовували типовий пристрій лабораторного масштабу. Для того, щоб мінімізувати товщину граничного шару, як вихідна, так і поглинальна частини були забезпечені механічною мішалкою, ми помітили, що оптимальна швидкість перемішування становила 600 об/хв. Перенесення відбувалося шляхом дифузії. Всі експерименти з перенесенням проводили при температурі $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Мембрана має однорідну щільну поверхню з рівномірною структурою, що свідчить про наявність пор, заповнених транспортерами внаслідок пластифікації ПІМ. Включення транспортера (калікс[4]піроль) і пластифікатора (ефір о-нітрофенілооктиловий) в органічну фазу мембрани на основі суміші полімерів призводить до різкого збільшення її товщини.

Аналогічно, ми відзначаємо, що вага мембрани збільшується після введення пластифікатора і носія. Додавання пластифікатора до ПІМ на основі ТАС не змінює його гідрофільність, це свідчить про те, що пластифікатор займає пори мембрани, тобто, молекули транспортера осаджуються на поверхні мембрани. Поверхня мембрани стає гідрофобною після додавання пластифікатора і транспортера.

3.2. Механізм транспортування, вплив концентрації барвника та рН вихідної фази, дослідження методом УФ-спектроскопії

У процесі транспортування катіон барвника з початкового розчину проходить через мембрану, яка містить калікс[4]піроль. Цей механізм можна описати як цикл, який складається з трьох етапів: барвник залишається в неіонізованій формі в лужному середовищі початкового розчину, потім він з'єднується з переносником і дифундує всередині мембрани до органічної рідкої фази. Після цього барвник відділяється від переносника, який потім повертається назад, щоб знову з'єднатися з барвником і продовжити цикл.

У випадку ТАС ми спостерігали значне вилучення, що пов'язано з більшою кількістю іонізованих груп, забезпечуючи краще включення та іммобілізацію переносника. Мембранна матриця з ТАС є полярним полімером, яка здатна утворювати високоорієнтовані водневі зв'язки, що підвищує швидкість комплексоутворення на межі поділу фаз живлення/отримання мембрани.

У цьому експерименті ми дослідили, як зміна концентрації кислоти в отримувальній фазі впливає на кількість барвника β -нафтолового оранжевого, який проходить через ПІМ. Ми випробували концентрації кислоти в діапазоні від 0,01 М до 1 М. Для визначення кінцевої концентрації існують безліч методів, які можна використати залежно від типу барвника. Один з методів полягає у використанні спектрофотометру для вимірювання поглинальної здатності світла барвником у розчині та розрахунку, згідно з рівнянням (1.3):

$$C = \frac{A}{0,0757} \times 10 \quad (1.3):$$

Де: А - абсорбція

0,0757 - константа барвника при температурі 22°C.

Для прикладу, можна порівняти результати двох концентрацій:

Таблиця 3.1

Результати вимірювання поглинальної здатності барвника в 0,01 М

NaOH*

Фаза живлення - 10 мг в 0,01 М NaOH				
Пробірка	Час, год	Абсорбція	Об'єм, мл	Концентрація, мг/л
Fz0	0	0,06	10	7,926023778
Fz1	1	0,056	10	7,397622193
Fz2	2	0,042	10	5,548216645
Fz3	3	0,041	10	5,416116248
Fz4	4	0,038	10	5,019815059
Fz5	24	0,027	10	3,5667107
Фаза отримання - HCl 0,1 М				
Пробірка	Час, год	Абсорбція	Об'єм, мл	Концентрація, мг/л
Fo0	0	0	10	0
Fo1	1	0,058	10	7,661822985
Fo2	2	0,076	10	10,03963012
Fo3	3	0,073	10	9,64332893
Fo4	4	0,083	10	10,96433289
Fo5	24	0,102	10	13,47424042

*Джерело: розроблено автором.

Згідно даних із таблиці можна порівняти динаміку адсорбції β-нафтолового оранжевого протягом певного часового проміжку. Як видно з графіку (рисунок 3.1), процес відбувається у декілька етапів, що відображається на кривій залежності.

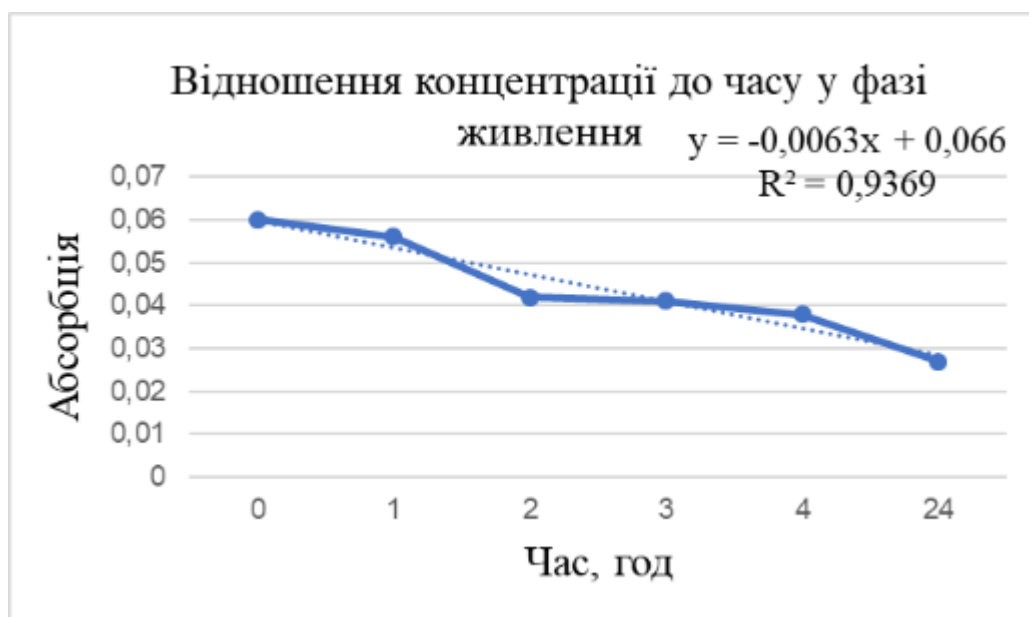


Рисунок 3.1. Кінетика адсорбції барвника у фазі живлення*

*Джерело: виконано автором.

У фазі живлення вже у перші хвилини спостерігається швидке абсорбування барвника β -нафтолового оранжевого. Додатковим значенням у графіку є те, що показано лінійну регресію, яка описує залежність кількості абсорбованого барвника від часу. Коефіцієнт кореляції (R^2) становить 0,9543, що свідчить про високий ступінь кореляції між двома показниками.

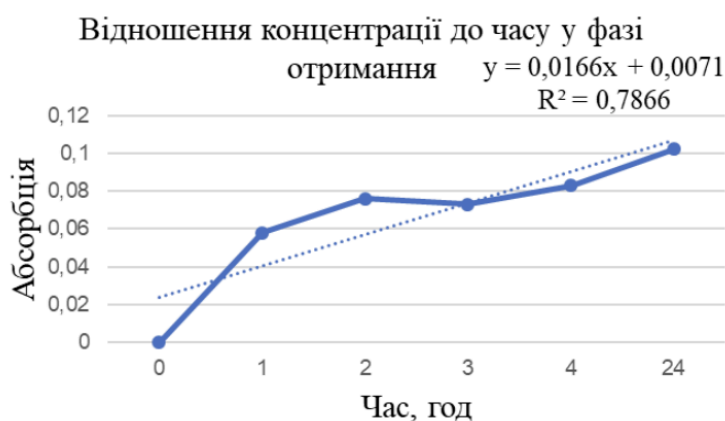


Рисунок 3.2. Кінетика адсорбції барвника у фазі отримання*

*Джерело: виконано автором.

На відміну від абсорбції, зображеної на попередньому графіку, ця крива показує більше десорбцію барвника. Оскільки, швидкість абсорбції спочатку низька, але потім поступово підвищується. Це пов'язано з тим, що молекули барвника спочатку елюються з адсорбенту. У процесі елюювання цих молекул залишаються молекули, які міцніше зв'язані з адсорбентом, і це займає більше часу.

На відмінну від Таблиці 3.1, яка містила дані про поглинальну здатність барвника в 0,01 М NaOH, Таблиця 3.2 інформує про адсорбцію β -нафтолового оранжевого в 1 М NaOH.

Таблиця 3.2

Результати вимірювання поглинальної здатності барвника в 1 М NaOH*

Фаза живлення - 50 мг в 1 М NaOH				
Пробірка	Час, год	Абсорбція	Об'єм, мл	Концентрація, мг/л
Fz0	0	0,221	10	29,19418758
Fz1	1	0,182	10	24,04227213
Fz2	2	0,165	10	21,79656539
Fz3	3	0,147	10	19,41875826
Fz4	4	0,131	10	17,30515192
Fz5	24	0,039	10	5,151915456
Фаза отримання - HCl 0,1 М				
Пробірка	Час, год	Абсорбція	Об'єм, мл	Концентрація, мг/л
Fo0	0	0	10	0
Fo1	1	0,053	10	7,001321004
Fo2	2	0,059	10	7,793923382
Fo3	3	0,069	10	9,114927345
Fo4	4	0,073	10	9,64332893
Fo5	24	0,141	10	18,62615588

*Джерело: розроблено автором.

З таблиці 3.2 можемо спостерігати, що у фазі живлення поглинальна здатність барвника зменшується з часом, що може бути пов'язано з деградацією β -нафтолового оранжевого. Проте, у фазі отримання барвник краще розчиняється, що призводить до більших значень абсорбції та концентрації.

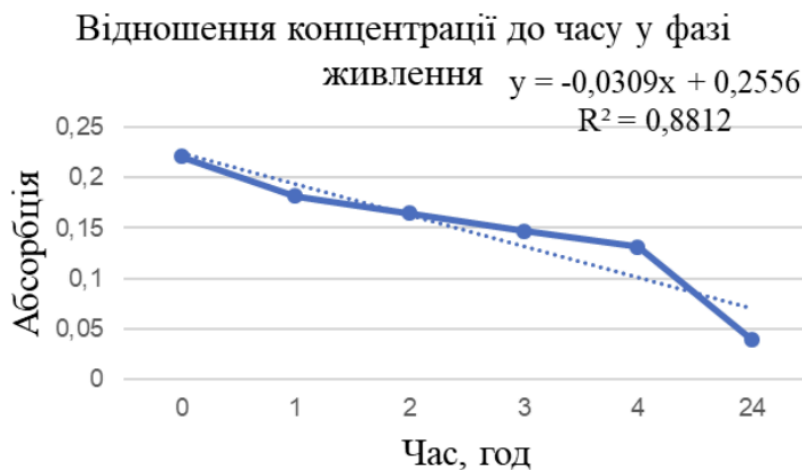


Рисунок 3.3. Кінетика адсорбції барвника у фазі живлення в 1 М NaOH*

*Джерело: виконано автором.

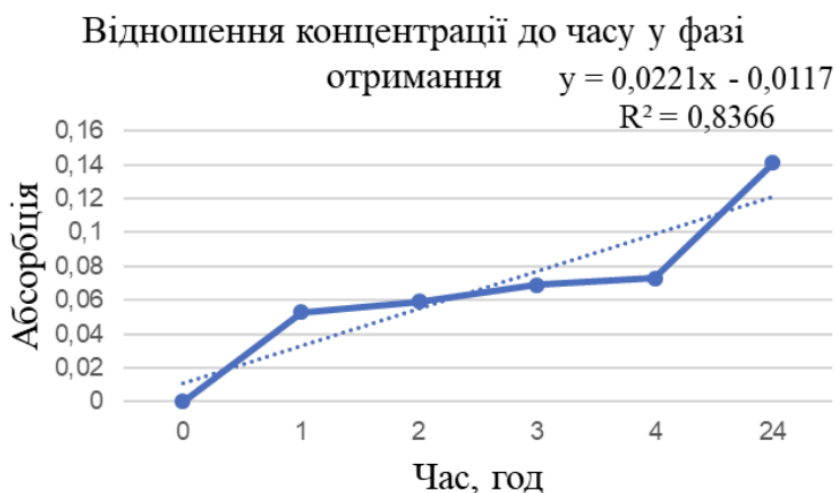


Рисунок 3.4. Кінетика адсорбції барвника у фазі отримання в 1 М NaOH*

*Джерело: виконано автором.

Можна побачити, що з підвищенням концентрації, швидкість абсорбції зростає у перші хвилини дослідження. Проте, після 24 годин бачимо різку зміну у показниках.

Як і в попередньому графіку (рисунок 3.2), ця крива показує більше десорбцію барвника на ранніх стадіях дослідження. Але вже протягом двох годин спостерігається швидкий абсорбційний процес. Концентрація барвника у фазі отримання вища, ніж у фазі живлення. Це може бути пов'язано з тим, що барвник краще розчиняється в HCl при 0,1 М.

Результати показали, що коли концентрація кислоти збільшується в отриманій фазі, це призводить до лінійного збільшення кількості барвника, який проходить через мембрану. Цей ефект можна пояснити тим, що концентрація кислоти знижує швидкість розпаду комплексу, що утворюється між основою та барвником у рідкій мембрані. Таким чином, більше барвника зберігається у вигляді комплексу та може бути транспортовано через мембрану, що досягає максимального значення транспорту барвника.

Ефективність вилучення зростає зі збільшенням вмісту барвника в мембрані. Подальше збільшення вмісту барвника не призводило до збільшення ефективності екстракції. Вища концентрація β -нафтолового оранжевого спричиняє насичення мембрани, що знижує ефективну площу, доступну для транспортування, а також перешкоджає рухливості катіонів β -нафтолового оранжевого у вихідній фазі.

Досліджували залежність вилучення β -нафтолового оранжевого від рН розчинів живильної фази в діапазоні від 2 до 10. Ми змінили рН від дуже кислого (2) до дуже лужного (10) і виявили, що при високих значеннях рН барвник вилучається краще. Коли в іншій фазі є 0,1 М соляної кислоти (HCl), рН води збільшується, щоб збільшити кількість β -нафтолового оранжевого, яка проходить через мембрану.

Це пояснюється тим, що гідроксильні іони (OH-) сприяють створенню комплексів з β -нафтолового оранжевого в органічній частині

мембрани, що підвищує ефективність вилучення. Зі збільшенням рН в лужній області кількість барвника, який адсорбується з розчину, збільшується. Екстракція ефективніша при рН 10, оскільки більше полярних груп можуть взаємодіяти.

В Таблиці 3.3 наведено різні УФ-спектри, отримані з синтезованих ПІМ.

Транспортер калікс[4]пірол поглинає приблизно 485 нм, що відповідає електронному переходу даного барвника.

Таблиця 3.3

Вплив концентрації барвника на УФ-спектр ПІМ*

Ефект поглинання шляхом абсорбції		
Концентрація фази живлення	Σ фази живлення	Σ фази отримання з концентрацією HCl 0,1 М
100 мг в 0,1 М NaOH	0,320	0,108
10 мг в 0,01 М NaOH	0,044	0,065
50 мг в 0,01 М NaOH	0,087	0,041
50 мг в 0,1 М NaOH	0,103	0,052
50 мг в 1 М NaOH	0,148	0,066

*Джерело: розроблено автором.

При приготуванні ПІМ на основі 100 % ТАС додавання транспортера калікс[4]пірол створює нову смугу, що може бути ознакою специфічної взаємодії в полімері ТАС.

Отже, за допомогою УФ-спектроскопії можна побачити специфічні взаємодії між компонентами мембрани та транспортером калікс[4]піролу, а також між самими компонентами мембрани. Це є важливим для розуміння транспорту та функціонування мембранних систем.

3.3 Кінетика транспорту, стійкість та проникна ефективність ПІМ

У цьому дослідженні було розраховано кінетику транспорту. Коефіцієнт відновлення у цій роботі являє безрозмірний параметр, що використовується для оцінки стійкості барвника до окислення. Коефіцієнт відновлення (RF) був розрахований за допомогою рівняння 1.2.

Таблиця 3.4

Дослідження коефіцієнту відновлення у фазі живлення*

Коефіцієнт відновлення шляхом абсорбції у фазі живлення, RF			
Фаза живлення - 10 мг в 0,01 М NaOH		Фаза живлення - 50 мг в 1 М NaOH	
Fz1	6,68	Fz1	17,67
Fz2	30,01	Fz2	25,34
Fz3	31,65	Fz3	33,53
Fz4	36,7	Fz4	40,75
Fz5	54,98	Fz5	82,36

*Джерело: розроблено автором.

Дані в таблиці показують, що у фазі живлення 50 мг в 1 М NaOH коефіцієнт відновлення барвника β -нафтолового оранжевого значно вищий, ніж у фазі живлення 10 мг в 0,01 М NaOH. Високе значення RF свідчить про те, що барвник стійкий до окислення в більш концентрованому розчині і може використовуватися в середовищах.

Кінетика процесу транспортування через ПІМ описується рівнянням 1.1. Початковий струм (J_0) - це струм, що протікає через електричний ланцюг. Значення k , що являє собою константу швидкості реакції, розраховується з графіків залежності, що зазначені на рисунках 3.1 та 3.3. Тоді, як значення V та A є сталими і зчитані з експериментальних даних.

Таблиця 3.5

Кінетика транспортуванні молекул через ПІМ*

Значення	Фаза живлення - 10 мг в 0,01 М NaOH, J_0	Фаза живлення - 50 мг в 1 М NaOH, J_0
V	0,00005	0,00005
A	0,000452	0,000452
Co	7,926023778	29,19418758
k	$1,658333 \times 10^{-3}$	$6,24167 \times 10^{-3}$
J_0	$1,45398 \times 10^{-5}$	0,000201571

*Джерело: розроблено автором.

Залежність значення є лінійною, як і очікувалося з рівняння 1.1, і рисунки 3.1 та 3.3 дають прийнятне значення коефіцієнта кореляції $R^2 = 0,9369$ при постійній швидкості $k = 1,658333 \times 10^{-3}$ та $R^2 = 0,8812$ при постійній швидкості $k = 6,24167 \times 10^{-3}$, це свідчить про те, що швидкість реакції транспортування молекул β -нафтолового оранжевого через ПІМ зростає з концентрацією молекул в розчині.

Кінетика транспорту β -нафтолового оранжевого через ПІМ швидко зменшується у фазі живлення при концентрації 0,01 М, а також спостерігається значне збільшення концентрації барвника у фазі живлення при концентрації 1 М під час першого етапу процесу розділення. Ці результати підтверджують, що ПІМ, приготовані для основи, є ефективними для перенесення β -нафтолового оранжевого.

Полімерна іонна мембрана (ПІМ) перевершує інші рідинні мембрани завдяки своїй стабільності. ПІМ п'ять разів використовували для очищення барвника. Мембрану перевіряли кожного разу після використання. Після п'яти циклів очищення ефективність очищення знизилася але не суттєво. Це вказує на те, що ПІМ добре регенерується та може використовуватися повторно. Мембрана, демонструє чудовий потік транспортування. ПІМ не втрачає своїх властивостей навіть після повторного використання, що

робить їх економічно вигідними. Вони не генерують шкідливих відходів та селективно видаляють барвник, не впливаючи на інші компоненти води.

Для комплексної оцінки ефективності розробленої технології полімерних мембранних включень (ПІМ) на основі калікс[4]піролу були визначені та узагальнені основні показники, що відображають швидкість процесу, ступінь вилучення і екологічну стійкість системи. Таблиця 3.6 представлена нижче і демонструє порівняння трьох ключових індикаторів ефективності (КРІ) за двома дослідженими концентрованими умовами.

Таблиця 3.6

Ключові індикатори ефективності (КРІ) транспортування
β-нафтолового оранжевого через ПІМ*

Ключовий індикатор ефективності (КРІ)	Одиниця	Фаза живлення: 10 мг в 0,01 М NaOH	Фаза живлення: 50 мг в 1 М NaOH
Коефіцієнт відновлення (Вилучення за 24 год)	RF, %	54,98	82,36
Початковий потік транспорту	$J_0, \times 10^{-5}$ моль/(м ² · с)	1,45	20,16
Ступінь адсорбції в мембрані (Втрати)	M, %	14,61	16,48

*Джерело: розроблено автором.

Ступінь адсорбції в мембрані (M) обчислюється як співвідношення початкової маси барвника. Цей параметр визначається шляхом розрахунку різниці між загальною вилученою масою (RF) та масою, що перейшла до отримувальної фази. У цьому випадку розрахунок здійснюється на основі масового балансу, де M відображає частку речовини, яка залишилася в мембрані - а саме ту частину, яка не була вилучена та не перейшла далі.



Рисунок 3.5. Комплексна оцінка ефективності ПІМ*

*Джерело: виконано автором.

Початковий потік транспорту (J_0) збільшується експоненційно, досягаючи $20,16 \times 10^{-5}$ моль/(м²·с), що свідчить про суттєвий вплив лужного середовища та високої концентрації барвника на посилення процесу перенесення. Максимальне вилучення барвника (82,36 % за 24 години) співвідноситься зі зростанням швидкості транспорту, підтверджуючи прямий зв'язок між кінетичними параметрами та ефективністю очищення системи. Водночас рівень адсорбції в мембрані залишається низьким (≈ 16 %) і практично незмінним, що вказує на високу стабільність калікс[4]пірольної мембрани та її придатність до багаторазового використання без втрати функціональних характеристик.

Для комплексної оцінки ефективності роботи системи ПІМ-калікс[4]пірол було визначено коефіцієнт проникності (P), який характеризує здатність мембрани переносити речовини. Його розраховують як співвідношення між початковим потоком транспорту (J_0) та початковою концентрацією барвника (C_0), що дозволяє нейтралізувати вплив зовнішніх чинників і забезпечити об'єктивне порівняння різних мембранних систем. Значення коефіцієнта проникності виступає інформативним показником,

що узагальнює ефективність процесу та дає змогу оцінити продуктивність системи за рівних умов.

Таблиця 3.7

Основні кінетичні параметри транспорту барвника та коефіцієнт проникності*

Параметр	Позначення	10 мг в 0,01 М NaOH	50 мг в 1 М NaOH
Початковий потік	$J_0, \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$1,454 \times 10^{-5}$	$2,016 \times 10^{-4}$
Початкова концентрація	$C_0, \text{моль}/\text{м}^3$	0,02263	0,08334
Коефіцієнт проникності	$P, \times 10^{-4} \text{ м/с}$	6,42	24,18

*Джерело: розроблено автором.

Розрахунок коефіцієнта проникності (P) є важливим етапом у дослідженні внутрішньої кінетики мембранних систем. При оптимальних умовах, які передбачають використання 50 мг в 1 М NaOH, відзначається значне зростання коефіцієнта проникності майже у чотири рази - з $6,42 \times 10^{-4} \text{ м/с}$ до $24,18 \times 10^{-4} \text{ м/с}$. Це свідчить про високу реакційну здатність калікс[4]пірольної мембрани в лужному середовищі, яка активно реагує на збільшення концентраційного градієнта і демонструє суттєво вищу функціональну ефективність завдяки прискореному утворенню й дифузії комплексу “барвник-переносник”.

Результати дослідження підтверджують, що коефіцієнт проникності (P) виступає кількісним доказом високої ефективності створеної системи ПІМ, яка об'єднує стійкість із високою швидкістю перенесення речовин. Це акцентує її перспективність у практичному застосуванні для очищення та вилучення органічних сполук із розчинів.

Для більш детальної оцінки ефективності мембранного процесу було проведено аналіз ключових показників (KPI), який включає не тільки кінетичні аспекти, але й ступінь очищення розчину. Основними параметрами визначено коефіцієнт відновлення (RF), що характеризує загальну ефективність вилучення забруднюючих речовин, і коефіцієнт проникності (P), який описує кінетичні властивості мембрани незалежно від вихідної концентрації. Узагальнені дані подані в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

Ключові кількісні параметри ефективності системи ПІМ*

Ключовий індикатор ефективності (KPI)	Одиниця	Фаза живлення: 10 мг в 0,01 М NaOH	Фаза живлення: 50 мг в 1 М NaOH
Коефіцієнт відновлення (RF)	%	54,98	82,36
Коефіцієнт проникності (P)	$\times 10^{-4}$ м/с	6,42	24,18

*Джерело: розроблено автором.

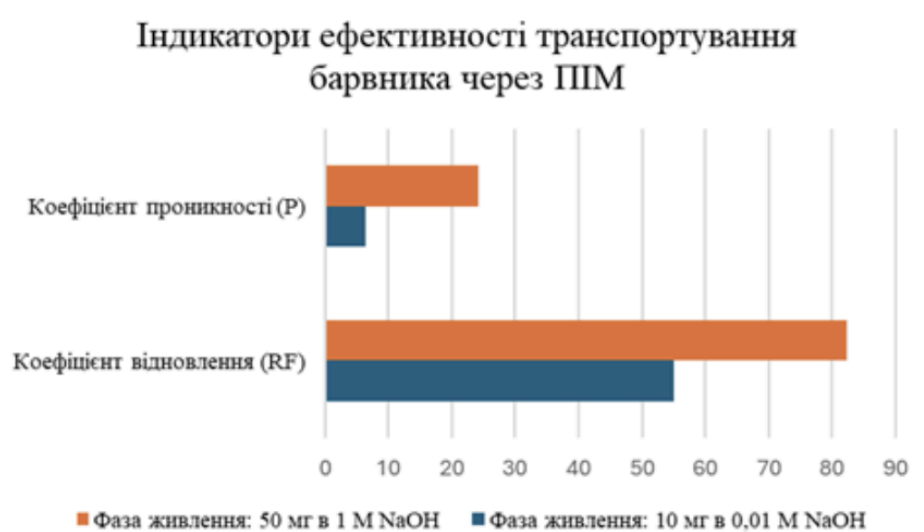


Рисунок 3.6. Порівняння коефіцієнта відновлення (RF) та коефіцієнта проникності (P)*

*Джерело: виконано автором.

Аналіз узагальнених показників показує, що за оптимальних умов (50 мг у 1 М NaOH) система забезпечує найвищу ефективність вилучення барвника ($RF = 82.36 \%$) і значно підвищує внутрішню продуктивність мембрани. Коефіцієнт проникності (P) зростає майже у чотири рази (з $6,42 \times 10^{-4}$ м/с до $24,18 \times 10^{-4}$ м/с), що свідчить про те, що лужне середовище та збільшення концентрації субстрату не лише прискорюють транспортний процес, але й оптимізують ключові механізми взаємодії між барвником і переносником. Таким чином, отримані результати підтверджують, що розроблена система ПМ є високоефективною та перспективною для промислового застосування, забезпечуючи стабільний і результативний перенос речовини через мембрану.

ВИСНОВКИ

У роботі проведено комплексне дослідження екологічних аспектів забруднення вод катіонними барвниками та ефективності полімерних мембранних включень (ПМВ), модифікованих калікс[4]піролом, для вилучення β -нафтолового оранжевого.

1. У першому розділі було показано, що синтетичні барвники, особливо катіонні, є серйозним джерелом забруднення водних екосистем через високу токсичність, стійкість до біологічного розкладу та здатність накопичуватися в природі. Текстильна промисловість скидає значні обсяги стічних вод із барвниками, що гальмують фотосинтез водних рослин, знижують концентрацію розчиненого кисню, шкодять риbam і мікроорганізмам та створюють ризики для здоров'я людей. Крім того, барвники ускладнюють очищення води та погіршують її органолептичні властивості. Саме тому пошук ефективних методів видалення цих забруднювачів, зокрема за допомогою мембранних технологій, є надзвичайно актуальним, адже вони дозволяють очищати воду без додаткового хімічного навантаження та сприяють збереженню екологічної рівноваги і сталому розвитку.

Особливу увагу приділено азобарвникам, зокрема β -нафтоловому оранжевому, молекула якого містить ароматичні кільця, азогрупу та сульфофункціональні групи. Саме ці структурні компоненти забезпечують високу хімічну стабільність барвника і складність його природної деградації, що потребує селективних підходів для вилучення.

2. Розглянуто сучасні методи очищення стічних вод від синтетичних барвників, зокрема фізичні, хімічні та біологічні технології. Фізичні методи, такі як адсорбція та мембранна фільтрація, ефективні для видалення твердих частинок, тоді як хімічні підходи, наприклад озонування чи коагуляція, дозволяють розкладати стійкі барвники, але можуть утворювати токсичні побічні продукти. Біологічні процеси,

включаючи аеробне та анаеробне очищення, економічні та екологічні, проте слабо діють на стійкі або токсичні речовини.

У моєму дослідженні для видалення β -нафтолового оранжевого використовувалися полімерно-іонні мембрани з калікс[4]піролом як транспортером. Мембрани виготовлялися на основі триацетату целюлози з пластифікатором і транспортером, після чого проводилися експерименти з вимірюванням транспорту барвника через мембрану, контролем рН та відбором проб для спектрофотометричного аналізу. Отримані дані дозволили визначити кінетичні параметри процесу та коефіцієнт відновлення, що показав високу ефективність мембран у вилученні барвника. Такий підхід демонструє, що ПІМ з калікс[4]піролом є перспективним інструментом для очищення промислових стічних вод від токсичних барвників.

3. Для видалення барвників зі стічних вод полімерні іонні мембрани (ПІМ) можуть слугувати ефективним та екологічно чистим способом очищення води. Застосування таких мембран для транспортування і усунення барвників, наприклад, β -нафтолового оранжевого, виявило свою дієвість завдяки механізму дифузії.

Розроблені нами полімерні мембрани на основі ТАС як базового полімеру та калікс[4]піролу як комплексоутворювача продемонстрували успішне видалення β -нафтолового оранжевого з водного розчину. При цьому склад мембранної фази, зокрема концентрація транспортера, є ключовим фактором, що впливає на ефективність переносу цього барвника через полімерну мембрану.

Досліджено вплив кількості транспортера в полімерних іонних мембранах (ПІМ) на транспорт барвника β -нафтолового оранжевого (АО7). Мембрани готували з фіксованим вмістом ПІМ та пластифікатора, змінюючи концентрацію транспортера від 0,01 М до 1 М. Встановлено, що без переносника барвник не транспортується, що підтверджує критичну роль транспортера для ефективного перенесення АО7 через мембрану. Зі

збільшенням концентрації барвника та рН розчину (2-10) відсоток вилучення та потік транспорту зростають. Оптимальні умови забезпечують максимальний транспорт через 24 години, а мембрана демонструє стабільність та здатність відокремлення барвника від стічної води.

Кінетичні дослідження показали, що коефіцієнт відновлення (RF) та початковий потік транспорту (J_0) значно зростають при підвищенні концентрації барвника та лужності середовища. Зокрема, у фазі живлення 50 мг у 1 М NaOH RF досягає 82,36 %, що свідчить про високу стійкість барвника до окислення та ефективне вилучення. Початковий потік транспорту J_0 збільшується майже у 14 разів порівняно з розчином 10 мг у 0,01 М NaOH, а коефіцієнт проникності (P) зростає з $6,42 \times 10^{-4}$ м/с до $24,18 \times 10^{-4}$ м/с, що підтверджує підвищену функціональну ефективність мембрани за оптимальних умов.

Аналіз ключових показників ефективності (KPI) показав низький рівень адсорбції барвника в мембрані (~16 %), що свідчить про високу стабільність калікс[4]пірольних мембран і можливість їх багаторазового використання без суттєвої втрати ефективності. Мембрани п'ять разів використовувалися для очищення розчинів, демонструючи збереження основних властивостей і високий потік транспорту.

Таким чином, отримані результати підтверджують, що розроблена система ПМ є високоефективною, стійкою та перспективною для практичного застосування у вилученні органічних барвників із стічних вод. Система забезпечує стабільний та керований перенос речовини через мембрану, мінімізує шкідливі відходи та має економічну доцільність завдяки можливості повторного використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Саблій Л., Луцик В. Інтенсифікація очищення стічних вод картонно-паперової фабрики з використанням фізико-хімічних методів. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. 2023. Вип. 43. С. 74-80. URL: <http://wateruse.org.ua/article/view/282070> (Дата звернення: 02.04.2025).
2. Сисоєва Ю. Лавринюк З. Використання ПІМ для вилучення β -нафтолового оранжевого із природних та стічних вод. Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: збірник матеріалів Х Міжнар. конгресу, м. Львів, 27-28 берез. 2025 р. Львів, 2025. С. 73-74.
3. Сисоєва Ю., Лавринюк З. В. Екологічний аналіз використання ефективності використання полімерних мембран для вилучення β -нафтолового оранжевого із природних та стічних вод. Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук: матеріали XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених, студентів та аспірантів, м. Луцьк, 14 лист. 2024 р. Луцьк, 2024. С. 435-444.
4. Сисоєва Ю., Лавринюк З.В. Екологічні засади вилучення катіонних барвників із природних вод. Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень: матеріали XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, м. Луцьк, 15 трав. 2024 р. Луцьк, 2024. С. 1110-1112.
5. Ajmal A. et al.; Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4, No. 70. P. 37003-37026. URL: <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h> (Last accessed: 28.03.2025).
6. Amalina F. et al.; Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent - A review. *Cleaner Waste Systems*. 2022. Vol.

3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772912522000513>
(Last accessed: 28.03.2025).
7. Baker R. W. Membrane Technology in the Chemical Industry: Future Directions. *Membrane Technology*. Weinheim, FRG, 2006. P. 305-335. URL: <https://doi.org/10.1002/3527608788.ch14> (Last accessed: 11.11.2025).
8. Barba M. Membrane Filtration. *SciSpace - Paper*. 2024. URL: <https://typeset.io/papers/membrane-filtration-j3hh2ler> (Last accessed: 02.04.2025).
9. Bechtold T., Pham T., Manian A. P. Textile Coloration with Natural Dyes and Pigments. *Handbook of Natural Colorants*. URL: <https://doi.org/10.1002/9781119811749.ch24> (Last accessed: 11.11.2025).
10. Benkhaya S., M'rabet S., El Harfi A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*. 2020. Vol. 115. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891> (Last accessed: 28.03.2025).
11. Biological removal of heavy metals from acid wastewaters / C. Solisio et al. The 8th International Mineral Processing Symposium, Antalya/Turkey. Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, 2017. URL: https://www.researchgate.net/publication/345535113_Biological_removal_of_heavy_metals_from_acid_wastewaters (Last accessed: 11.11.2025).
12. Carmen Z., Daniel S. Textile Organic Dyes - Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents - A Critical Overview. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. 2012. URL: <https://doi.org/10.5772/32373> (Last accessed: 28.03.2025).
13. Cataldo A. et al.; Transmembrane Transport of Inorganic Phosphate by a Strapped Calix[4]pyrrole. *Journal of the American Chemical Society*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04631> (Last accessed: 03.04.2025).

14. Complementing document for Emission Scenario Document (ESD) on coating industry: Application of Paint Solvents for industrial coating. OECD. 2015. URL: <https://doi.org/10.1787/dc9affb1-en> (Last accessed: 28.03.2025).
15. Desai J., Chauhan J., Mankad A., Maitreya B. NATURAL COLOURANTS: A REVIEW. *International Association of Biologicals and Computational Digest*. 2023. Vol. 2, No. 1. P. 261-270. URL: <https://doi.org/10.56588/iabcd.v2i1.121> (Last accessed: 28.03.2025).
16. Dhumale B., Bhatt K. D., Patel N., Modi K. Reconnoitering the dynamics-calix[4]pyrrole: A heights in research and technology. *Results in Chemistry*. 2023. Vol. 5, p.100881. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100881> (Last accessed: 02.04.2025).
17. Fane A. G., Schaefer A., Waite T. D. Nanofiltration: Principles and Applications. Elsevier Science & Technology, 1984.
18. Fatubun A. et al.; Natural dyes used by the Byak tribe and its prospects as raw materials for the natural dyes industry. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2023. Vol. 1192, No. 1. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1192/1/012023> (Last accessed: 28.03.2025).
19. Fonseca A. A., Pérez Ginoris Y., Gontijo N. M. P., Almeida de Souza M. A. Removal of organic matter from pre-treated domestic sewage in anaerobic biological reactor by a combined system of electrolytic and biological aerobic treatment. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. 2019. Vol. 14, No. 4. URL: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2349> (Last accessed: 02.04.2025).
20. Forgacs E., Cserhádi T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*. 2004. Vol. 30, No. 7. P. 953-971. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001> (Last accessed: 28.03.2025).
21. Fungal Biosorption of Heavy Metals. *Mycoremediation*. Hoboken, NJ, USA. P. 484-532. URL: <https://doi.org/10.1002/0470050594.ch11> (Last accessed: 11.11.2025).

22. Gajos K., Petrou P., Budkowski A. Comparison of Physical Adsorption and Covalent Coupling Methods for Surface Density-Dependent Orientation of Antibody on Silicon. *Molecules*. 2022. Vol. 27, No. 12. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules27123672> (Last accessed: 02.04.2025).
23. Gomes A. C., Gonçalves I. C., de Pinho M. N., Porter J. J. Integrated Nanofiltration and Upflow Anaerobic Sludge Blanket Treatment of Textile Wastewater for In-Plant Reuse. *Water Environment Research*. 2007. Vol. 79, No. 5. P. 498-506. URL: <https://doi.org/10.2175/106143007X156844> (Last accessed: 02.04.2025).
24. Heo N. J. et al.; Capture and displacement-based release of the bicarbonate anion by calix[4]pyrroles with small rigid straps. *Chemical Science*. 2020. Vol. 11, No. 31. URL: <https://doi.org/10.1039/d0sc03445b> (Last accessed: 02.04.2025).
25. Kadhoom M., Albayati N., Alalwan H., Al-Furayji M. Removal of dyes by agricultural waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020. Vol. 16. URL: https://www.academia.edu/43270917/Removal_of_dyes_by_agricultural_waste (Last accessed: 28.03.2025).
26. Kasprowiak A. et al.; Revisiting β -dicyanovinyl substituted calix[4]pyrrole: Toward the chemodosimetric detection of hydrazine in solution. *Journal of Molecular Structure*. 2023. Vol. 1287. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135694> (Last accessed: 03.04.2025).
27. Kathing C., Saini G. A Review of Various Treatment Methods for the Removal of Dyes from Textile Effluent. *Recent Progress in Materials*. 2022. Vol. 4, No. 4. P. 1-15. URL: <https://doi.org/10.21926/rpm.2204028> (Last accessed: 28.03.2025).
28. Kim H., Kim S., Kim J. H. Application of Flat-Sheet Membrane Extraction to Determination of Trihalomethanes in Chlorinated Drinking Water. *Журнал аналітичної хімії*. 2015. Vol. 70, No. 1. P. 20-25. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1061934815010074> (Last accessed: 11.11.2025).

29. Kim S. K., Sessler J. L. Calix[4]pyrrole-Based Ion Pair Receptors. *Accounts of Chemical Research*. 2014. Vol. 47, No. 8. URL: <https://doi.org/10.1021/ar500157a> (Last accessed: 02.04.2025).
30. Kumari H. et al.; A Review on Photocatalysis Used for Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2023. Vol. 234, No. 6. URL: <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9> (Last accessed: 28.03.2025).
31. Li Z.-T., Wu L.-Z. Hydrogen Bonded Supramolecular Structures. *SpringerLink*. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-45756-6> (Last accessed: 03.04.2025).
32. Lightfoot E. N. Membrane separations technology: Principles and applications. *Chemical Engineering Science*. 1996. Vol. 51, No. 2. P. 325-326. URL: [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(96\)90039-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(96)90039-1) (Last accessed: 11.11.2025).
33. Majewska-Nowak K. Usuwanie barwników ze ścieków przemysłowych. *Ochrona środowiska*. 1986. URL: http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1986/Majewska-Nowak_4-1986.pdf
34. Mani S., Bharagava R. N. Textile Industry Wastewater. *Environmental and Health Hazards and Treatment Approaches*. 2018. P. 47-69. URL: <https://doi.org/10.1201/9781351011259-3> (Last accessed: 28.03.2025).
35. Mojiri A. Removal of Dye from Aquatic Environments: State-of-the-Art and Future Perspectives. *Separations*. 2022. Vol. 9, No. 11. P. 375. URL: <https://doi.org/10.3390/separations9110375> (Last accessed: 28.03.2025).
36. Moradi O., Panahandeh S. Fabrication of different adsorbents based on zirconium oxide, graphene oxide, and dextrin for removal of green malachite dye from aqueous solutions. *Environmental Research*. 2022. Vol. 214, No. 4. URL: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114042> (Last accessed: 28.03.2025).
37. Morin-Crini N. et al.; Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2022. Vol.

20. URL: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4> (Last accessed: 28.03.2025).

38. Nithyalakshmi B., Saraswathi R. Removal of colorants from wastewater using biochar derived from leaf waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. Vol. 13. P. 1311-1327. URL: https://www.researchgate.net/publication/353470980_Removal_of_colorants_from_wastewater_using_biochar_derived_from_leaf_waste

39. *Overview of Membrane-Assisted Crystallization Operations. Membrane-Assisted Crystallization Technology*. 2015. P. 1-37. URL: https://doi.org/10.1142/9781783263325_0001 (Last accessed: 11.11.2025).

40. Paramita Bera S., Shah M. P., Godhaniya M. Microbial Remediation of Textile Dye Acid Orange by a Novel Bacterial Consortium SPB92. *Frontiers in Environmental Science*. 2022. URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2022.930616/full> (Last accessed: 03.04.2025).

41. Pereira L., Alves M. Dyes - Environmental Impact and Remediation. *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. Dordrecht, 2011. P. 111-162. URL: https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4 (Last accessed: 28.03.2025).

42. Petersen R. J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 1993. Vol. 83, No. 1. P. 81-150. URL: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)80014-O](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)80014-O) (Last accessed: 11.11.2025).

43. Pirzadeh B. Physical Wastewater Treatment. *Wastewater Treatment [Working Title]*. 2022. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.104324> (Last accessed: 02.04.2025).

44. Puri D. et al.; Wastewater Management Techniques: A Review. *The Journal of Multidisciplinary Research*. 2023. P. 1-6. URL: <https://doi.org/10.37022/tjmdr.v3i2.443> (Last accessed: 02.04.2025).

45. Razman K. K. et al.; Industrial wastewater treatment methods employed in Southeast Asian countries. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2023. Vol. 1167, No. 1. URL: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1167/1/012020> (Last accessed: 02.04.2025).
46. Sadr S. M. K., Saroj D. P. Membrane technologies for municipal wastewater treatment. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*. 2015. P. 443-463. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-121-4.00014-9> (Last accessed: 11.11.2025).
47. Sharma S., Kaur A. Various methods for removal of dyes from industrial effluents - a review. *Indian Journal of Science and Technology*. 2018. Vol. 11, No. 12. P. 1-21. URL: <https://doi.org/10.17485/ijst/2018/v11i12/120847> (Last accessed: 02.04.2025).
48. Srinivasan A., Viraraghavan T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 2010. Vol. 91, No. 10. P. 1915-1929. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003> (Last accessed: 28.03.2025).
49. Suteu D., Zaharia C., Bilba D., Mureşan R. Decolorization wastewaters from the textile industry - physical methods, chemical methods. *Industria Textila*. 2009. Vol. 60, No. 5. P. 254-263. URL: https://www.researchgate.net/publication/267394522_Decolorization_wastewaters_from_the_textile_industry_-_physical_methods_chemical_methods
50. *Textile Wastewater Treatment: A Critical Review*. *IJERT - International Journal of Engineering Research & Technology*. URL: <https://www.ijert.org/research/textile-wastewater-treatment-a-critical-review-IJERTCONV6IS11015.pdf> (Last accessed: 28.03.2025).
51. Uddin F. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry. *Cellulose*. 2021. Vol. 28, No. 17. URL: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04228-4> (Last accessed: 28.03.2025).

52. Ullah Bhat S., Qayoom U. Implications of Sewage Discharge on Freshwater Ecosystems. *Sewage - Recent Advances, New Perspectives and Applications*. 2022. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.100770> (Last accessed: 28.03.2025).
53. Vaiano V., De Marco I. Removal of Azo Dyes from Wastewater through Heterogeneous Photocatalysis and Supercritical Water Oxidation. *Separations*. 2023. Vol. 10, No. 4. P. 230. URL: <https://doi.org/10.3390/separations10040230> (Last accessed: 28.03.2025).
54. Wawrzekiewicz M., Kucharczyk A. Adsorptive Removal of Direct Azo Dyes from Textile Wastewaters Using Weakly Basic Anion Exchange Resin. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24, No. 5. URL: <https://doi.org/10.3390/ijms24054886> (Last accessed: 28.03.2025).
55. Wulansarie R., Rozaq M., Bismo S., Rengga W. D. P. Degradation of Congo Red Dye in Wastewater using Ozonation Method with H₂O₂ Catalyst. *Jurnal Ilmu Lingkungan*. 2023. Vol. 22, No. 1. P. 150-154. URL: <https://doi.org/10.14710/jil.22.1.150-154> (Last accessed: 02.04.2025).
56. Zydney A. L., van Reis R. Bioseparations - Membrane Processes. *Reference Module in Biomedical Sciences*. 2016. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801238-3.99815-5> (Last accessed: 11.11.2025).