

Gabriela Kamińska, Jolanta Bohdziewicz

Separacja wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych na membranie ultrafiltracyjnej modyfikowanej nanorurkami węglowymi

W procesie ultrafiltracji zatrzymywane są bakterie, koloidy oraz związki wielkocząsteczkowe o średnicach od 2 nm do 50 nm lub takie, których masa cząsteczkowa jest większa od 500 Da [1]. W literaturze przedmiotu coraz częściej proponuje się także wykorzystanie ultrafiltracji jako wydajnego i skutecznego sposobu eliminacji małowcząsteczkowych substancji organicznych. Obserwowana sprawność zatrzymywania tych związków sięga nawet 80% i jest wynikiem ich adsorpcji na membranie [2–5]. W aspekcie usuwania mikrozanieczyszczeń w niskociśnieniowych procesach membranowych na szczególną uwagę zasługują ultrafiltracyjne membrany nanokompozytowe. Są to membrany, do których struktury wprowadzono nanocząstki [6]. Z najnowszych doniesień literaturowych wynika, że z powodzeniem mogą one być stosowane w procesie ultrafiltracji do oczyszczania wody i ścieków z mikrozanieczyszczeń [7–10]. Zasadnicza przewaga tych membran nad klasycznymi membranami ultrafiltracyjnymi wynika zarówno z ich bardzo obiecujących właściwości transportowo-separacyjnych, jak również wysokiej odporności na zjawisko blokowania membran (fouling) [11]. Za takie właściwości membran odpowiadają nanocząstki, które nie tylko wpływają na ich morfologię, strukturę i właściwości fizyczno-chemiczne, ale także nadają im nowe cechy [12]. W zależności od zastosowanego rodzaju nanocząstek można uzyskać membrany fotokatalityczne lub też mające właściwości bakteriobójcze czy adsorpcyjne [6, 13].

Membrany o właściwościach adsorpcyjnych uzyskuje się przez ich modyfikację nanorurkami węglowymi lub fulerenami, dzięki czemu mogą skutecznie zatrzymywać małowcząsteczkowe substancje organiczne. Najprawdopodobniej ich pierwsze, udokumentowane w literaturze, zastosowanie dotyczyło usuwania ksenoestrogenów w procesie ultrafiltracji. W eksperymencie użyto membranę polimerową, której strukturę zmodyfikowano fulerenami w ilości 2÷10% (wag.). Tak otrzymana membrana charakteryzowała się znacznie większą porowatością, co zapewniło jej około pięciokrotnie większą wydajność hydrauliczną, przy jednoczesnym wysokim współczynniku zatrzymywania estronu (98,8%) [14]. Innym przykładem było zastosowanie membrany nanokompozytowej na bazie polietereosulfonu i montmorylonitu do usuwania nitrofenolu [9].

Wielu badaczy sugeruje, że eliminacja mikrozanieczyszczeń na ultrafiltracyjnych membranach modyfikowanych nanocząstkami wynika z intensyfikacji procesu adsorpcji na membranie [15, 16]. W pracy [17] odnotowano blisko 1,5-krotnie większą ilość zaadsorbowanego bisfenolu A na membranie polimerowej zmodyfikowanej nanosorbentem w stosunku do membrany niemodyfikowanej.

Dodatkową zaletą stosowania membran nanokompozytowych w procesie ultrafiltracji jest ich większa, w stosunku do klasycznych membran ultrafiltracyjnych, odporność na proces blokowania, co wynika najczęściej z wprowadzenia do ich struktury nanocząstek zawierających grupy tlenowe, które zmieniają charakter membrany na bardziej hydrofilowy [18].

Metody badań

Materiały

Polietereosulfon (PES) Ultrason o masie cząsteczkowej 78 kg/mol dostarczyła firma BASF, natomiast jednowarstwowe nanorurki węglowe z grupami hydroksylowymi (SWCNT-OH) zakupiono w firmie Chengdu Organic Chemistry. Właściwości SWCNT-OH podane przez producenta zestawiono w tabeli 1. Wzorce badanych mikrozanieczyszczeń pochodziły z firmy Sigma Aldrich, zaś dimetyloformamid, izopropanol, metanol oraz acetonitryl zostały zakupione w firmie Avantor. Komercyjną membranę ultrafiltracyjną UE50 dostarczyła firma TriSep, a wodę zdejonizowaną pobierano bezpośrednio z systemu Milli-Q[®] firmy Merck Milipore.

Tabela 1. Charakterystyka nanorurek węglowych SWCNT-OH
Table 1. Characteristics of SWCNT-OH nanotubes

Parametr	Wartość, jednostka
Czystość	90%
Zawartość grup hydroksylowych	3,96% (wag.)
Średnica zewnętrzna	1±2 nm
Długość	5÷30 μm

Potencjał separacyjny membran ultrafiltracyjnych badano względem roztworu modelowego zawierającego kofeinę (CAF), bisfenol A (BPA) oraz pentachlorobenzen (PCB). Roztwory tych mikrozanieczyszczeń organicznych o stężeniu 1 mg/cm³ przygotowano w metanolu, a następnie na bazie wody zdejonizowanej sporządzono modelowy

roztwór roboczy o zawartości każdego składnika równej 1 mg/dm^3 . Procedura oznaczania stężenia analitów w strumieniach procesowych obejmowała ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z użyciem kolumnienek Supelclean™ ENVITM-18 wypełnionych złożem oktadecylosilanowym (C-18), a następnie analizę chromatograficzną za pomocą wysoko-sprawnego chromatografu cieczowego z detekcją UV firmy Varian lub chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. W tabeli 2 przedstawiono niektóre właściwości fizyczno-chemiczne mikrozanieczyszczeń.

Tabela 2. Właściwości fizyczno-chemiczne mikrozanieczyszczeń
Table 2. Characteristics of target micropollutants

Parametr, jednostka	Związek chemiczny		
	BPA	PCB	CAF
Masa molowa, g/mol	228,29	250,32	194,19
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C, mg/dm ³	120	0,831	21600
logK _{ow}	3,32	5,18	-0,07
pKa	9,6	-	14,0

BPA – bisfenol A, PCB – pentachlorobenzen, CAF – kofeina

Charakterystyka membran ultrafiltracyjnych

Przedmiotem badań były trzy membrany ultrafiltracyjne: 1 – membrana komercyjna UE50, 2 – membrana o symbolu PES oraz 3 – membrana o symbolu PES-SWCNT-OH. Membrany 2 i 3 zostały wytworzone w warunkach laboratoryjnych metodą inwersji faz. Różnica pomiędzy nimi wynikała ze składu roztworu błonotwórczego. Membrana PES była czystą membraną polieterosulfonową (17% wag. polieterosulfonu), natomiast PES-SWCNT-OH zawierała dodatkowo jednowarstwowe nanorurki węglowe z grupami OH (16% wag. polieterosulfonu, 1% SWCNT-OH). Jako rozpuszczalnik zastosowano dimetyloformamid, który stanowił 83% wag. roztworu błonotwórczego. Pierwszy etap preparowania polegał na wylaniu warstwy filmu polimerowego o grubości 150 μm, a następnie jego wytrącaniu (żelowaniu) w roztworze nierozpuszczalnika. Jako kąpiel żelującą stosowano mieszaninę wody zdejonizowanej i izopropanolu w proporcji 90/10 (obj.) o temperaturze $15 \pm 1^\circ\text{C}$. Szczegółowy opis procedury wytwarzania membran opisano w pracy [16]. Porowatość membran wyznaczono ze wzoru:

$$\varepsilon = \frac{m_w - m_d}{ATd} 100 \quad (1)$$

w którym:

ε – porowatość, %

m_w – masa wilgotnego odcinka membrany, g

m_d – masa membrany wysuszonej w suszarce (temperatura 25°C, czas 24 h), g

A – powierzchnia membrany, cm²

T – grubość membrany, cm

d – gęstość wody, g/cm³

Wartość porowatości obliczono jako średnią arytmetyczną z pięciu powtórzeń. Grubość membrany zmierzono stosując mikrometr elektroniczny HOGETEX. Kąt zwilżalności wyznaczono z użyciem goniometru według metody podanej w pracy [19]. Topografię powierzchni membran badano za pomocą mikroskopu sił atomowych, według metody podanej w pracy [16]. Wybrane właściwości membran zestawiono w tabeli 3.

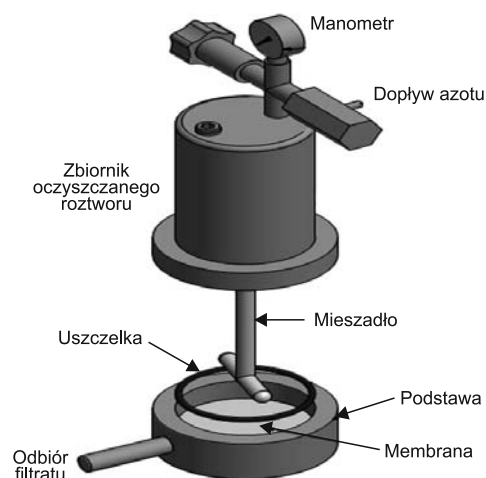
Tabela 3. Charakterystyka membran ultrafiltracyjnych
Table 3. Characteristics of ultrafiltration membranes

Parametr, jednostka	Membrana		
	UE50	PES	PES-SWCNT-OH
Graniczna masa cząsteczkowa*, Da	10000	-	-
Kąt zwilżania, st.	76	62	48
Grubość, μm	150	150	150
Porowatość, %	39,6 ± 4,3	29,7 ± 5,3	36,0 ± 5,7

* dane producenta

Proces ultrafiltracji

Ultrafiltrację prowadzono w stalowej celi o pojemności 400 cm³ zaopatrzonej w mieszadło, w której umieszczano membrany o powierzchni aktywnej 0,00385 m² (rys. 1).



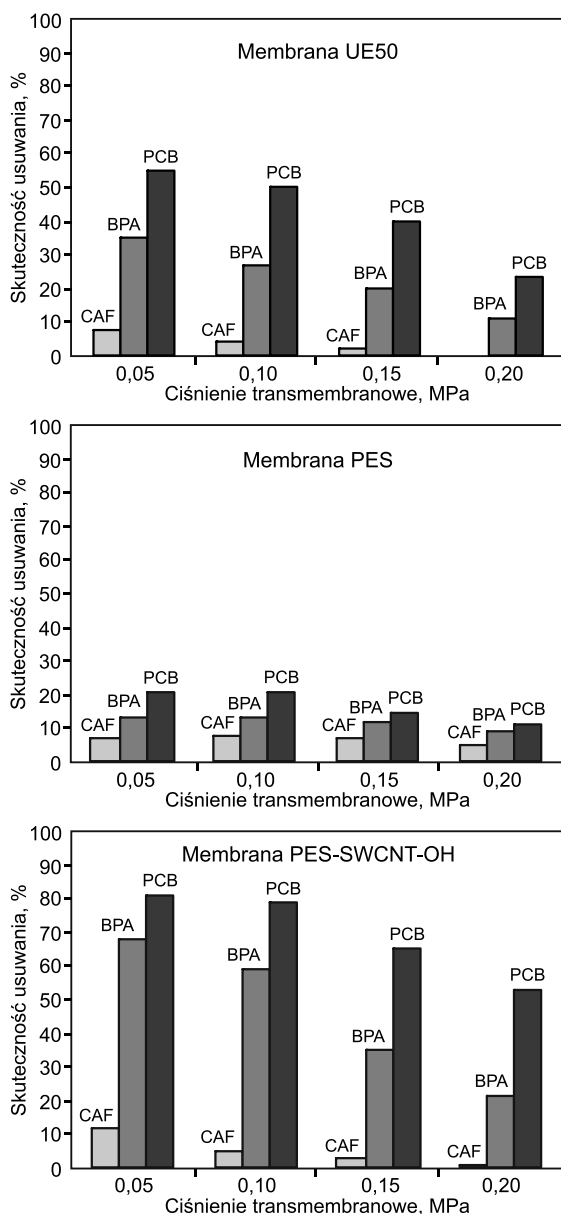
Rys. 1. Urządzenie do ultrafiltracji (układ jednokierunkowy) [20]
Fig. 1. The dead-end ultrafiltration unit [20]

Siłą napędową procesu ultrafiltracji było ciśnienie transmembranowe w zakresie 0,05 ÷ 0,2 MPa, wytwarzane przez gaz obojętny (azot). Przed właściwym procesem membrany zwilżano w wodzie zdejonizowanej przez 24 h, a następnie wpracowywano w celu wyznaczenia ich początkowych właściwości transportowych w stosunku do wody zdejonizowanej. W trakcie procesów mierzono objętość odbieranego filtratu, co pozwoliło obliczyć wartość strumienia wody zdejonizowanej (J_w) oraz strumienia filtratu (J_v) z ogólnej zależności $J = V/(A \cdot t)$. Intensywność zjawiska blokowania membran została opisana wskaźnikiem $IF = (J_v/J_w) \cdot 100$ oraz stopniem odzyskania strumienia wody zdejonizowanej $FR = (J_w'/J_w) \cdot 100$ (oznaczenia: A – powierzchnia membrany, m²; t – czas odbioru filtratu, s; V – objętość filtratu w czasie t, m³; J_w' – strumień wody zdejonizowanej po procesie usuwania mikrozanieczyszczeń, m³/(m²s)).

Wyniki badań i dyskusja

Skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń

Na rysunku 2 przedstawiono skuteczność usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń w procesie ultrafiltracji na poszczególnych membranach. Kształtowała się ona w zakresach 0 ÷ 12% w przypadku CAF, 9 ÷ 68% – BPA oraz 11 ÷ 81% – PCB. Największa skuteczność usuwania PCB była najprawdopodobniej związana z dużą wartością współczynnika podziału oktanol-woda (logK_{ow}), który



Rys. 2. Wpływ rodzaju membrany ultrafiltracyjnej i ciśnienia transmembranowego na skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń (CAF, BPA, PCB)

Fig. 2. Effect of the membrane type and transmembrane pressure on the removal efficacy of CAF, BPA and PCB by ultrafiltration

określa powinowactwo związków organicznych z adsorpcją. Analizując wpływ rodzaju membrany na skuteczność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń stwierdzono, że była ona największa w przypadku membrany PES-SWCNT-OH, a najmniejsza – PES. Membrana UE50 charakteryzowała się pośrednim potencjałem w zatrzymywaniu badanych mikrozanieczyszczeń.

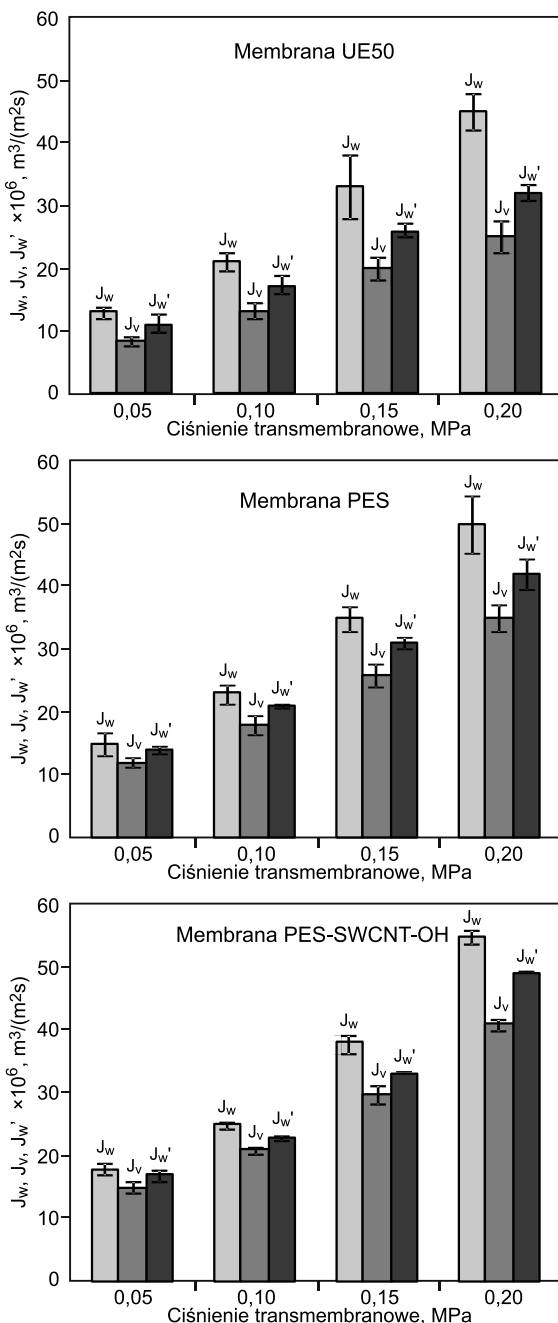
Ponieważ graniczna masa cząsteczkowa membran ultrafiltracyjnych kilkukrotnie przewyższa masę cząsteczkową usuwanych związków [1], dlatego mechanizm sitowy nie odgrywał roli w ich separacji. Należy jednak podkreślić, że kojarzenie skuteczności ultrafiltracji tylko z efektem sitowym jest uproszczeniem, ponieważ mechanizm separacji w procesach membranowych jest często kombinacją efektu sitowego, adsorpcji i oddziaływań międzycząsteczkowych [2]. Z tego względu na skuteczność separacji zanieczyszczeń mają wpływ takie właściwości membrany, jak jej struktura oraz bilans hydrofilowo-

-hydrofobowy i potencjał zeta. Koncepcję tą odzwierciedlają uzyskane wyniki. Przykładowo membrana UE50, dzięki hydrofobowemu charakterowi (kąąt zwilżania 73°), zatrzymywała badane związki najprawdopodobniej wskutek adsorpcji. Różnica między skutecznością membran PES i PES-SWCNT-OH jednoznacznie wskazuje, że modyfikacja membrany PES nanorurkami węglowymi wpłynęła korzystnie na jej właściwości separacyjne. Z kolei rozpatrując wpływ ciśnienia transmembranowego na skuteczność usuwania kofeiny, bisfenolu A i pentachlorobenzenu zaobserwowano, że większa sprawność separacji tych zanieczyszczeń miała miejsce przy niższych wartościach ciśnienia. Według niektórych teorii zmniejszenie skuteczności separacji zanieczyszczeń następuje wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego, z uwagi na intensywniejsze gromadzenie się usuwanych substancji w warstwie przymembranowej, a następnie ich przenikanie do filtratu [21]. W przypadku membrany PES-SWCNT-OH wzrost skuteczności usuwania mikrozanieczyszczeń wraz ze spadkiem ciśnienia transmembranowego mógł być również związany z kinetyką ich adsorpcji na nanorurkach. Jak wykazano w pracy [22], proces adsorpcji na nanorurkach węglowych zachodzi bardzo szybko, co skutkuje wykorzystaniem całej ich pojemności adsorpcyjnej w bardzo krótkim czasie. W procesie ultrafiltracji czas kontaktu zanieczyszczeń z nanosorbentem zależy od wartości przyłożonego ciśnienia [23]. Gdy jego wartość była niższa, czas kontaktu był dłuższy i nanorurki węglowe unieruchomione w strukturze membrany mogły skutecznie adsorbować zanieczyszczenia, natomiast im ciśnienie transmembranowe było wyższe, tym krótszy był czas kontaktu i gorsza sprawność procesu.

Wydajność i blokowanie membran ultrafiltracyjnych

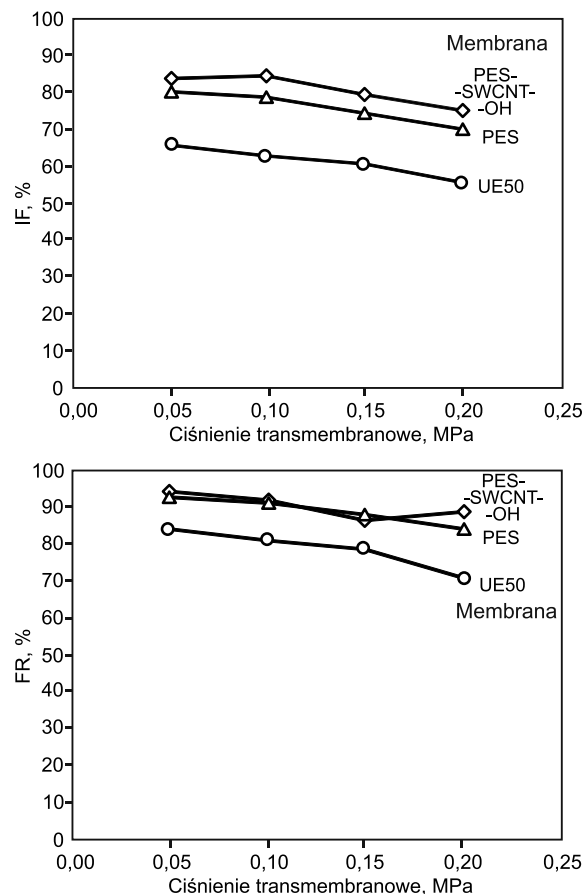
Na rysunku 3 przedstawiono wartości strumienia objętości wody zdejonizowanej (J_w), filtratu (J_v) oraz wody zdejonizowanej po procesie usuwania mikrozanieczyszczeń (J_w') w funkcji ciśnienia transmembranowego. Początkową wydajność membran w przypadku wody dejonizowanej można przedstawić w następującej kolejności: PES-SWCNT-OH > PES > UE50. Różnice w charakterystyce transportowej badanych membran ultrafiltracyjnych wynikały prawdopodobnie z rozbieżności w ich budowie strukturalnej i właściwościach powierzchniowych. Istotnymi czynnikami w tym przypadku były porowatość oraz hydrofobowość/hydrofilowość membran. Większa początkowa wydajność membran PES i PES-SWCNT-OH była podyktowana prawdopodobnie ich bardziej hydrofilowym charakterem oraz większą porowatością w porównaniu do membrany UE50. Dodatkowo, w przypadku membrany PES-SWCNT-OH, mogły występować tak zwane kanały wodne ułatwiające przepływ roztworu. Ich obecność została udokumentowana w wielu pracach dotyczących membran nanokompozytowych i jest związana z występowaniem oddziaływań zachodzących między polimerem i nanorurkami [24,25].

Zjawisko blokowania występowało w przypadku wszystkich membran, gdyż wartości strumieni J_v i J_w' , przy każdym z badanych ciśnień transmembranowych, były mniejsze w porównaniu do strumienia wody zdejonizowanej (J_w). Największy spadek wartości strumienia filtratu (J_v) względem strumienia wody zdejonizowanej zaobserwowano w przypadku membrany UE50, co wskazuje, że była ona mniej odporna na zjawisko blokowania niż membrany PES i PES-SWCNT-OH.



Rys. 3. Wpływ ciśnienia transmbranowego na wydajność membran ultrafiltracyjnych (J_w – woda zdejonizowana, J_v – woda zdejonizowana + wzorce mikrozanieczyszczeń, J_w' – woda zdejonizowana po procesie usuwania mikrozanieczyszczeń)
Fig. 3. Effect of transmembrane pressure on the ultrafiltration membrane performance (J_w – deionized water, J_v – deionized water + micropollutant standards, J_w' – deionized water after ultrafiltration)

Na podstawie otrzymanych strumieni J_w , J_v i J_w' obliczono wartości dwóch parametrów obrazujących intensywność zjawiska blokowania membran, to jest wskaźnika IF oraz stopnia odzyskania wody FR (rys. 4). Im mniejsze są ich wartości, tym intensywniej powierzchnia membran jest pokrywana warstwą substancji zawartych w oczyszczanym roztworze. W badaniach z zastosowaniem wszystkich membran wykazano, że wraz ze wzrostem ciśnienia transmbranowego następowało nasilenie zjawiska blokowania ich powierzchni. W przypadku membrany UE50 przy najniższej wartości ciśnienia wskaźnik IF wynosił 65%, a przy najwyższej – 55%, natomiast stopień odzyskania strumienia wody zdejonizowanej, wyrażony wartością



Rys. 4. Wpływ ciśnienia transmbranowego na blokowanie membran ultrafiltracyjnych (IF – wskaźnik blokowania membran, FR – stopień odzyskania strumienia wody zdejonizowanej)
Fig. 4. Effect of transmembrane pressure on membrane fouling (IF – fouling index, FR – fouling reversibility)

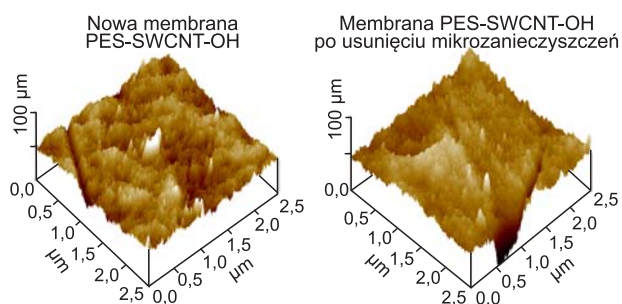
wskaźnika FR, obniżył się z poziomu 84% do 71% w zakresie ciśnienia 0,05÷0,2 MPa. Przy wyższych wartościach ciśnienia transmbranowego osiadanie zanieczyszczeń na powierzchni membrany, a także blokowanie jej porów było bardziej intensywne.

Przedstawione wyniki potwierdziły, że membrana UE50 była podatna na blokowanie w największym stopniu. Z kolei membrany PES i PES-SWCNT-OH charakteryzowały się podobnymi właściwościami w tym zakresie, z niewielką przewagą membrany PES-SWCNT-OH. Przyczynę różnicowanej odporności membran na powlekanie warstwą zanieczyszczeń wyjaśniono porównując ich budowę i niektóre właściwości powierzchniowe.

W tabeli 4 zestawiono wyznaczone wartości średniej chropowatości oraz kąta zwilżania badanych membran – nowych i po filtracji. Powierzchnia nowej membrany

Tabela 4. Zmiana wartości kąta zwilżania i chropowatości membran
Table 4. Change in the contact angle and membrane roughness

Membrana	Kąt zwilżania, st.	Chropowatość, nm
UE50 – nowa	72,21±2,31	6
UE50 – po filtracji	86,25±1,95	8
PES-SWCNT-OH – nowa	48,03±1,54	15
PES-SWCNT-OH – po filtracji	52±2,21	21

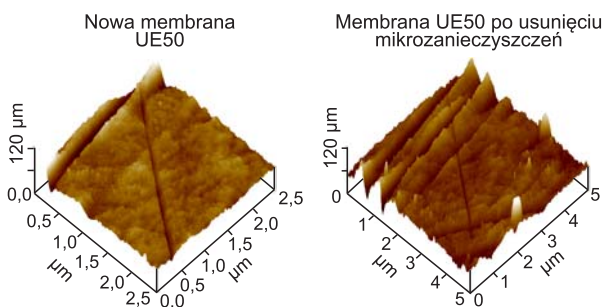


Rys. 5. Zdjęcia AFM powierzchni membrany PES-SWCNT-OH (nowa oraz po procesie usuwania mikrozanieczyszczeń)

Fig. 5. 5. AFM images of PES-SWCNT-OH membrane surface (new and after ultrafiltration)

PES-SWCNT-OH była niejednorodna, występowały na niej liczne nierówności, a wartość średniej chropowatości kształtowała się na poziomie 15 nm. Ponadto w obrazie uzyskanym z mikroskopu sił atomowych (AFM) dominowały obszary jasne, co wskazywało na występowanie większej liczby tak zwanych wzniesień niż dolin (rys. 5). Taka topografia membran występuje często i jest uważana za celową [26], gdyż po pierwsze zanieczyszczenia znacznie trudniej osadzają się na wypustkach niż w dolinach, a po drugie duża niejednorodność powierzchni zapobiega ich równomiernej i wielowarstwowej adsorpcji, prowadzącej do tworzenia tak zwanej membrany wtórnej. Jak wykazały dalsze obserwacje, ukształtowanie powierzchni membrany po procesie ultrafiltracji nie uległo znacznym zmianom, nadal obecne były liczne grudki i wypustki (rys. 5). Jednak zaobserwowana w tym przypadku niejednorodność powierzchni była większa, o czym świadczyła wartość chropowatości wynosząca 21 nm. Jednocześnie około 9% wzrost kąta zwilżania świadczył o niewielkiej adsorpcji substancji hydrofobowych.

Do innych wniosków doprowadziły obserwacje topografii membrany komercyjnej UE50 (rys. 6) – powierzchnia nowej membrany była gładka i bardziej jednorodna, o czym świadczyła niewielka wartość średniej chropowatości wynosząca 6 nm. Ponadto jej powierzchnia po procesie ultrafiltracji była bardzo podobna do powierzchni nowej membrany, z kształtującą się właściwie na tym samym poziomie wartością średniej chropowatości (8 nm). Jednocześnie zaobserwowano około 17% wzrost kąta zwilżania, wskazujący na adsorpcję hydrofobowych składników oczyszczanego roztworu. Prawdopodobnie pierwotnie mała chropowatość, homogeniczność topografii oraz stosunkowo duża hydrofobowość powierzchni spowodowały równomierne osadzanie się zanieczyszczeń, co przyczyniło się do jej małej odporności na zjawisko blokowania powierzchni membrany.



Rys. 6. Zdjęcia AFM powierzchni membrany UE50 (nowa oraz po procesie usuwania mikrozanieczyszczeń)

Fig. 6. AFM images of UE50 membrane surface (new and after ultrafiltration)

Podsumowanie

Proces ultrafiltracji może być skutecznym sposobem eliminacji z roztworów wodnych małych cząsteczkowych mikrozanieczyszczeń o charakterze hydrofobowym. Przeprowadzone badania wykazały, że w mechanizmie separacji kofeiny, bisfenolu A oraz pentachlorobenzenu istotną rolę odgrywało zjawisko adsorpcji na membranie, dlatego też stosując membranę zmodyfikowaną nanorurkami węglowymi o dużej powierzchni właściwej uzyskano większą skuteczność eliminacji badanych związków niż w przypadku membrany komercyjnej czy też niemodyfikowanej (PES). Skuteczność procesu ultrafiltracji była również uzależniona od wartości ciśnienia transmembranowego, określającego czas kontaktu zanieczyszczeń z powierzchnią membrany, przy czym czas ten był istotny z uwagi na kinetykę procesu adsorpcji. Mimo że badane membrany wytworzono z tego samego polimeru, to membrana PES-SWCNT-OH charakteryzowała się lepszymi właściwościami transportowymi oraz większą odpornością na zjawisko blokowania powierzchni. Efekt ten był związany z obecnością w jej strukturze nanorurek węglowych zawierających grupy tlenowe, nadające jej bardziej hydrofilowy charakter. Ponadto niejednorodna i chropowata topografia membrany PES-SWCNT-OH utrudniała osadzanie się zanieczyszczeń na jej powierzchni w postaci placka ograniczającego transport masy. Można stwierdzić, że modyfikowanie właściwości strukturalnych i powierzchniowych membran ultrafiltracyjnych jest obiecującym rozwiązaniem przynoszącym poprawę ich właściwości transportowo-separacyjnych.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki pod tytułem „Modelowanie procesów transportu i separacji mikrozanieczyszczeń organicznych przez modyfikowane membrany ultrafiltracyjne nowej generacji” (numer decyzji: UMO-2016/21/B/ST8/03128).

LITERATURA

1. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
2. Y. YOON, P. WESTERHOFF, S. SNYDER, E. WERT: Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* 2006, Vol. 270, pp. 88–10.
3. J. L. ACERO, F. J. BENITEZ, F. TEVA, A. I. LEAL: Retention of emerging micropollutants from UP water and municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal* 2010, Vol. 163, pp. 264–272.
4. F. J. BENITEZ, J. L. ACERO, F. J. REAL, C. GARCIA: Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. *Water Research* 2009, Vol. 43, No. 2, pp. 267–276.
5. M. GÓMEZ, G. GARRALÓN, F. PLAZA, R. VILCHE, E. HONTORIA, M. A. GÓMEZ: Rejection of endocrine disrupting compounds (bisphenol A, bisphenol F and triethyleneglycol dimethacrylate) by membrane technologies. *Desalination* 2007, Vol. 212, pp. 79–91.
6. J. YIN, B. DENG: Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science* 2015, Vol. 479, pp. 256–275.
7. R. SARANYA, G. ARTHANAREESWARAN, D. DIONYSIOU: Treatment of paper mill effluent using polyethersulfone/functionalised multiwalled carbon nanotubes based nanocomposite membranes. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 236, pp. 369–377.

8. D. KOSEOGLU-IMER: The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater. *Desalination* 2013, Vol. 316, pp. 110–119.
9. N. GHAEMI, S. MADAENI, A. ALIZADEH, H. RAJABI, P. DARAEI: Preparation and characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides. *Journal of Membrane Science* 2011, Vol. 382, pp. 135–147.
10. X. ZHANG, D. WANG, D. LOPEZ, J. DINIZ da COSTA: Fabrication of nanostructured TiO₂ hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 236, pp. 314–322.
11. J. BOHDZIEWICZ, G. KAMIŃSKA: Polymer membranes modified with carbon nanomaterials. In: K. KONIECZNY, I. KORUS [Eds.]: *Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection. Monographs of the Environmental Engineering Committee, Polish Academy of Sciences* 2014, No. 118, Vol. 1, pp. 197–208.
12. V. VATANPOUR, S. MADAENI, R. MORADIAN, S. ZINADINI, B. ASTINCHAP: Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. *Journal of Membrane Science* 2011, Vol. 375, pp. 284–294.
13. E. KUDLEK, D. SILVESTRI, S. WACŁAWEK, V.V.T. PADIL, M. STUHLÍK, L. VOLESKÝ, P. KEJZLAR, M. ČERNÍK: TiO₂ immobilised on biopolymer nanofibers for the removal of bisphenol A and diclofenac from water. *Ecological Chemistry and Engineering S* 2017, Vol. 24, No. 3, pp. 417–429.
14. X. JIN, J. HU, M. TINT, S. ONG, Y. BIRYULIN, G. POLOTSKAYA: Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes. *Desalination* 2007, Vol. 214, pp. 83–90.
15. M. DUDZIAK, E. BURDZIK-NIEMIEC: Ultrafiltracja przez modyfikowane membrany w oczyszczaniu ścieków zawierających 17Beta-estradiol i bisfenol A (Ultrafiltration in the treatment of 17Beta-estradiol and bisphenol A-containing wastewaters through modified membranes). *Przemysł Chemiczny* 2017, nr 2, ss. 448–452.
16. G. KAMIŃSKA, J. BOHDZIEWICZ, J.I. CALVO, P. PRÁDANOS, L. PALACIO, A. HERNÁNDEZ: Fabrication and characterization of polyethersulfone nanocomposite membranes for the removal of endocrine disrupting micropollutants from wastewater. Mechanisms and performance. *Journal of Membrane Science* 2015, Vol. 493, pp. 66–79.
17. K. NIEDERGALL, M. BACH, T. HIRTH, G. TOVAR, T. SCHIESTEL: Removal of micropollutants from wastewater by nanocomposite membrane adsorbers. *Separation and Purification Technology* 2014, Vol. 131, pp. 60–68.
18. P. DARAEI, S. MADAENI, N. GHAEMI, M. KHADIVI, B. ASTINCHAP, R. MORADIAN: Enhancing antifouling capability of PES membrane via mixing with various types of polymer modified multi-walled carbon nanotube. *Journal of Membrane Science* 2013, Vol. 444, pp. 184–191.
19. A. PŁATKOWSKA-SIWIEC, J. WISZNIOWSKI, M. BODZEK: DRIFT characterization of foulants and the derived effect on the contact angles of ultrafiltration membranes. *Desalination* 2012, Vol. 286, No. 1, pp. 87–93.
20. G. KAMIŃSKA, M. DUDZIAK, J. BOHDZIEWICZ, E. KUDLEK: Effectiveness of removal of selected biologically active micropollutants in nanofiltration. *Ecological Chemistry and Engineering A* 2016, Vol. 23, No. 2, pp. 185–198.
21. I. MUSBAH, D. CICÉRON, A. SABONI, S. ALEXANDROVA: Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment. *Desalination* 2013, Vol. 313, pp. 51–56.
22. J. BOHDZIEWICZ, G. KAMIŃSKA: Kinetics and equilibrium of the sorption of bisphenol A by carbon nanotubes from wastewater. *Water Science Technology* 2013, Vol. 68, pp. 1306–1314.
23. G. KAMIŃSKA, J. BOHDZIEWICZ, L. PALACIO, A. HERNÁNDEZ, P. PRÁDANOS: Polyacrylonitrile membranes modified with carbon nanotubes: Characterization and micropollutants removal analysis. *Desalination and Water Treatment* 2016, Vol. 53, pp. 1344–1353.
24. H. ZHAO, S. QIU, L. WU, L. ZHANG, H. CHEN, C. GAO: Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science* 2014, Vol. 450, pp. 249–256.
25. W.-F. CHAN, H.-Y. CHEN, A. SURAPATHI, M.G. TAYLOR, X. SHAO, E. MARAND, J.K. JOHNSON: Zwitterion functionalized carbon nanotube/polyamide nanocomposite membranes for water desalination. *ACS Nano* 2013, Vol. 7, No. 6, pp. 5308–5319.
26. A. CARVALHO, F. MAUGERI, V. SILVA, A. HERNÁNDEZ, L. PALACIO, P. PRADANOS: AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: Application to the nanofiltration of potassium clavulanate. *Journal of Membrane Science* 2011, Vol. 46, pp. 3356–3369.

Kaminska, G., Bohdziewicz, J. Separation of Selected Organic Micropollutants Using the Ultrafiltration Membrane Modified with Carbon Nanotubes. *Ochrona Środowiska* 2018, Vol. 40, No. 4, pp. 37–42.

Abstract: This study compares retention characteristics and retention potential as well as antifouling properties of three ultrafiltration membranes. The commercial membrane UE50 and two membranes produced under laboratory conditions – polyethersulfone membrane (PES) and polyethersulfone membrane modified with hydroxyl-functionalized carbon nanotubes (PES-SWCNT-OH) – were selected for the research. Retention potential was determined for selected organic micropollutants, *i.e.* caffeine, bisphenol A and pentachlorobenzene. It was determined that removal degree of micropollutants depended mainly on their physicochemical properties. Removal efficacy of highly hydrophobic substances, *i.e.* bisphenol A and pentachlorobenzene was significantly higher than of hydrophilic caffeine. Furthermore, it was found that adsorption played a key role in the micropollutant removal

and the process was more intense on the modified membrane as nanotubes enhanced sorption capacity of the membrane. For all the ultrafiltration membranes studied, the retention of micropollutants decreased with an increase of the transmembrane pressure. At higher pressures, mass transport through the membrane was faster and resulted in shorter contact time between the micropollutants and membrane. Moreover, the modified ultrafiltration membrane had better antifouling properties compared to the commercial membrane UE50. It was an effect of its rougher surface with multiple protrusions, which interfered with even sediment layer formation. Importantly, the membrane was modified with hydroxyl-functionalized carbon nanotubes, which added to its hydrophilic character. The same it improved the antifouling properties of the membrane by weakening the hydrophobic interactions between the membrane surface and target pollutants.

Keywords: Ultrafiltration, fouling, micropollutants, bisphenol A, pentachlorobenzene, caffeine, nanocomposite membranes, carbon nanotubes, adsorption.