

# AOT-DEHPA 混合逆ミセル溶液を用いた メチレンブルーの抽出

衣笠 巧\* 青木メイ\* 吉本慎吾\* 西井靖博\*

## Extraction of Methylene Blue by using AOT-DEHPA Mixed Reversed Micellar Solution

Takumi KINUGASA\* Mei AOKI\* Shingo YOSHIMOTO\* Yasuhiro NISHII\*

The extraction of methylene blue (MB) from aqueous solution into AOT-DEHPA mixed reversed micellar solution was investigated. In lower pH than  $pK_a$  of DEHPA, the undissociated DEHPA was not involved in the MB extraction and then MB was extracted into AOT single reverse micelles. The extraction ratio of MB increased with increase in pH beyond  $pK_a$  of DEHPA because the mixed reverse micelles were formed from AOT and dissociated DEHPA. At pH value above 7, the extraction ratio of MB increased with increase in the molar ratio of DEHPA in the KCl solution system. The MB extracted AOT-DEHPA reverse micelles could be recovered into fresh aqueous solution with pH below 4.

### 1. 緒言

染料合成工場や染色工場をはじめ繊維、皮革、紙・パルプ、食品などの工場から発生する排水の多くには合成染料が含まれている。染料には耐候性、耐光性、耐薬品性などの性質が要求されるため難分解性のものが多く、また微量でも河川・湖沼・沿岸海域を着色して強い汚濁感を生じさせるため、排水からの染料除去は重要な課題である。愛媛県では、平成22年度から24年度まで今治タオル染色工場からの着色排水をターゲットに戦略型試験研究プロジェクトとして「地場産業のブランド化に向けた着色排水の脱色技術開発」に取り組み、「染色排水濃縮技術の開発」、「バイオマスを用いた染料吸着材の開発」、「生物処理法を用いた染色排水脱色システムの開発」の3テーマを県産業技術研究所技術開発部などを中心に実施した。これらを含め従来の着色排水処理の方法には吸着、凝集、化学酸化、光分解、生分解など<sup>[1-4]</sup>があるけれども、いずれも排水から除去された染料を再利用することはできない。

一方、最近溶媒抽出法による排水からの染料の除去が報告されつつある。水溶液中の染料は抽出剤を含む有機相に移動され、さらに逆抽出によって有機相から回収しうるため、染料の再利用が可能である。抽出媒体としては、イオン液体<sup>[5,6]</sup>、カリックス[n]アレーンやその誘導体<sup>[7,8]</sup>、逆ミセル<sup>[9,10]</sup>などがある。本研究室では、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム (AOT) 逆ミセルによるメチレンブルー (MB)

の抽出を研究し、低塩濃度水溶液からの抽出、および高塩濃度水溶液への逆抽出が可能であることを見出した<sup>[11]</sup>。さらにジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (DEHPA) 逆ミセルによる MB の抽出を検討し、DEHPA 逆ミセルの形成は pH に敏感で、中性 pH で抽出され、弱酸性 pH で逆抽出されることを明らかにした<sup>[12]</sup>。

本研究では、MB の抽出のために、逆ミセル系として AOT と DEHPA の混合界面活性剤/イソオクタン溶液を用いた。AOT-DEHPA 混合逆ミセルは、タンパク質抽出のために開発され、タンパク質の抽出特性や形成される逆ミセルの大きさが組成や pH に強く依存することがわかっている<sup>[13,14]</sup>。DEHPA の  $pK_a$  より十分低い pH 範囲では、解離していない DEHPA は逆ミセル形成に寄与せず、AOT 単独逆ミセルのみを形成する。一方、 $pK_a$  より十分高い pH 範囲では DEHPA は完全に解離し、解離した DEHPA とともに AOT によって混合逆ミセルが形成される。AOT と DEHPA を含む有機溶液中の水分量は、界面活性剤に対する解離した DEHPA の比率が高くなると増加する。その結果、大きなサイズの逆ミセルサイズが形成される。しかし、全界面活性剤に対する解離した DEHPA の比率が高いとき、多量に水を含む第三層が水相と有機相の間に形成され、有機上層中にはほとんど水は含まない。我々は、このような特性を持つ AOT と DEHPA から形成される逆ミセルを含む有機溶液を用いて MB の抽出挙動を調べ、単独系との比較検討を行った。

平成27年10月27日受付 (Received Oct.27, 2015)

\* 新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

## 2. 実験

染料として MB、界面活性剤として AOT と DEHPA、有機溶媒として 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン) を用いた。AOT はナカライテスク製を精製せずそのまま用い、DEHPA は大八化学製を  $6 \text{ kmol/m}^3$  塩酸と蒸留水で交互に 3 回洗浄し、十分に遠心分離して精製したものを用いた。水溶液は、バッファで pH、NaCl または KCl で塩濃度  $C_E$  を調節した溶液と、染料ストック溶液を混合して調製した。有機溶液は、AOT/イソオクタンスストック溶液と DEHPA/イソオクタンスストック溶液を混合し、次式で定義される界面活性剤組成に調節して AOT と DEHPA を溶解して調製した。

$$X_S = \frac{C_{\text{DEHPA}}}{C_{\text{AOT}} + C_{\text{DEHPA}}} = \frac{C_{\text{DEHPA}}}{C_S} \quad (1)$$

ここで  $C_S$  は有機溶液中の全界面活性剤濃度である。

水溶液と有機溶液の等量を三角フラスコに仕込み、298 K の恒温水槽中で 1 時間振盪し、抽出平衡に到達させた。平衡に達した溶液を遠心分離で二相に分相し、水相中の MB 濃度を紫外可視分光光度計 (島津 UV-1600) で  $664 \text{ nm}$  の吸光度から決定した。抽出率  $E$  は次のように定義した。

$$E = \frac{C_{\text{org},1} V_{\text{org},1}}{C_{\text{aq},0} V_{\text{aq},0}} = \frac{C_{\text{aq},0} V_{\text{aq},0} - C_{\text{aq},1} V_{\text{aq},1}}{C_{\text{aq},0} V_{\text{aq},0}} \quad (2)$$

ここで  $C$  は MB 濃度、 $V$  は体積、添字  $aq$  は水相、 $org$  は有機相、0 は初期、1 は抽出後である。MB を抽出した有機相は、pH と KCl 濃度を調節した新しい水溶液とともに三角フラスコに仕込み、同様に 1 時間振盪して逆抽出を行った。平衡到達後、二相に遠心分離し、水相中の MB 濃度を決定して次式で定義される逆抽出率  $E_B$  を求めた。

$$E_B = \frac{C_{\text{aq},2} V_{\text{aq},2}}{C_{\text{org},1} V_{\text{org},1}} = \frac{C_{\text{aq},2} V_{\text{aq},2}}{C_{\text{aq},0} V_{\text{aq},0} - C_{\text{aq},1} V_{\text{aq},1}} \quad (3)$$

ここで添字 2 は逆抽出後を示す。なお、本実験では第三相ができる場合を除き、振盪前後で水相と有機相の体積変化は無視できるとした。

## 3. 結果と考察

### 3-1 メチレンブルーの正抽出

Fig.1 に、種々の pH における種々の界面活性剤組成の有機溶液を用いたときの MB の抽出率を示す。Fig.1 (a) は水相を  $0.2 \text{ kmol/m}^3$  KCl 水溶液、Fig.1 (b) は  $0.2 \text{ kmol/m}^3$  NaCl 水溶液としたときの結果である。 $X_S=0$  のとき、すなわち AOT のみのとき、MB の抽出率は pH に関わらず、KCl 系では約 65%、NaCl 系では約 85% の一定値を示した。 $X_S=1$  のとき、すなわち DEHPA のみのとき、MB の抽出率は pH 6 付近で鋭いピークを持つが、これ以外の pH ではほとんど抽出が起こらなかった。AOT は強酸型の親水基を持つため、pH に関係なく負電荷をもち、正電荷を持つ MB と静電的に引き合って抽出を起こす。DEHPA は弱酸型であり、 $pK_a$  より低い pH 5 以下では解離していないため、MB との静電的引力が働かない。pH 5

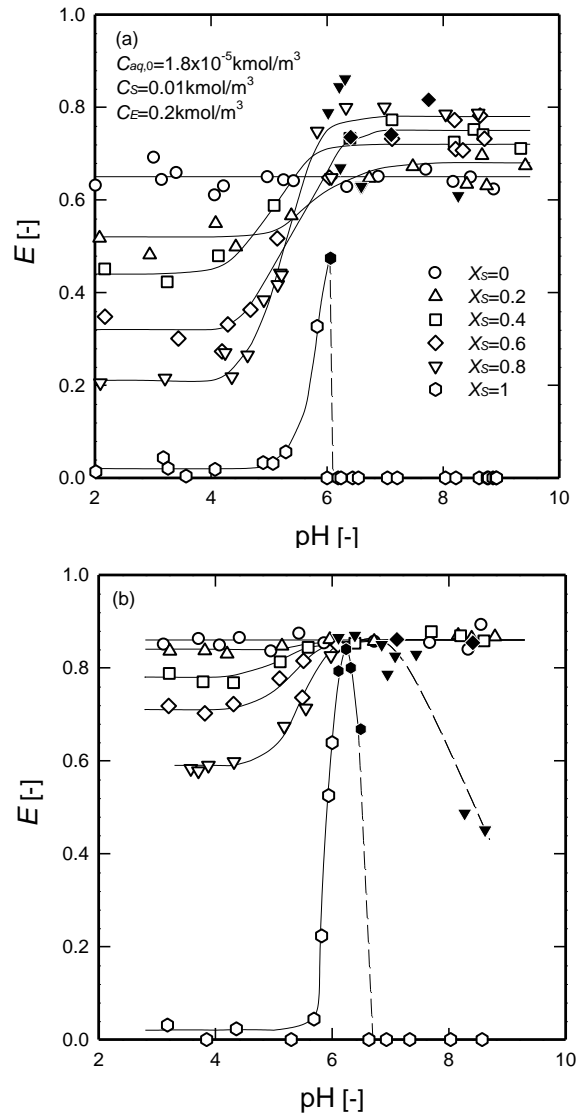


Fig.1 Effect of pH on extraction ratio of methylene blue into AOT-DEHPA/isooctane solution. Closed keys refer to the third phase formation. (a)  $\text{KCl}_{\text{aq}}$  system, (b)  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$  system.

以上で解離が始まって MB の抽出が起こるが、pH が 6 を超えると DEHPA が水相に溶解するため抽出率は急激に低下する<sup>[12]</sup>。図中の黒塗りのプロットは水相と有機相の界面にごく薄い第三相が形成された場合を表している。pH が高くなり、DEHPA がある程度解離した条件において第三相が生じることがわかる。このとき MB はたいてい第三相に濃縮される。

AOT-DEHPA 混合系で  $X_S$  を 0.2 から 0.8 に増加していくと、pH 4.5 以下の領域では抽出率は徐々に減少し、pH 7.0 以上の領域では、NaCl 系ではほとんど変化ないが、KCl 系では抽出率がわずかに増加した。そこで、pH 4.5 以下と pH 7.0 の範囲に分けて界面活性剤組成  $X_S$  と抽出率の関係を Fig.2 に示す。KCl 系でも NaCl 系でも、また KCl 系において  $C_S$  が  $0.01 \text{ kmol/m}^3$  のときも  $0.05 \text{ kmol/m}^3$  のときも、pH 4.5 以下の場合、抽出率は  $X_S$  の増加とともに単調に減少しており、 $X_S=1$  ではほぼ 0 である。前述したようにこの pH 範囲では DEHPA は解離していないので MB との静電的相互作用は働かず、直接抽出には関わらない。Fig.3 に AOT 濃度に対する分配比  $D$  の関

係を表す。 $D$  は次式で定義される。

$$D = \frac{C_{org,1}}{C_{aq,1}} \quad (4)$$

白抜きのプロットは AOT 単独系のデータであり、黒塗りは AOT-DEHPA 混合系である。pH 4.5 以下で AOT 濃度が等しければ、DEHPA 濃度に関わらず MB の分配比は同じになることがわかる。したがって、KCl 系でも NaCl 系でも pH 4.5 以下では DEHPA は間接的にも MB の抽出に関与しないことがわかった。また、プロットの傾きが 1 であることから、分配比が AOT 濃度に比例しており、MB と AOT が 1 対 1 で結合して抽出されていることが示唆された。

一方、Fig.2 から pH が 7.0 以上での抽出率はいずれも pH 4.5 以下のときより高くなっており、DEHPA が MB の抽出に関わっていることがわかる。前述したように DEHPA 単独のとき、この pH 領域では解離した DEHPA が水相に溶解するため MB の抽出が起こらなかったが、AOT と共存すると DEHPA も有機相に存在して MB の抽出に関与することが示された。DEHPA の水相への溶解は 2-エチルヘキサノールやトリブチルリン酸の添加によって抑制されることが報告されているが<sup>[12,15]</sup>、AOT にも同様の効果があることがわかった。しかし、 $X_S$  が 0.8 以上になると抽出率は 0 にまで急激に低下し、AOT の添加効果が見られなくなった。また、解離した DEHPA が有機相で AOT と混合逆ミセルを形成していると考えられ、既往の報告と一致した<sup>[13,14]</sup>。特に KCl 系の  $C_S = 0.01 \text{ kmol/m}^3$  の場合に、 $X_S$  の増加につれて抽出率が増加し、AOT 単独系、DEHPA 単独系よりも高い抽出率を達成でき、協同効果が観察された。ただし、KCl 系の  $C_S = 0.05 \text{ kmol/m}^3$  や NaCl 系の  $C_S = 0.01 \text{ kmol/m}^3$  の場合のように、AOT 単独系ですでに 90% 近くの抽出率を得ているときは、混合による抽出率の向上は見られなかった。

pH が 7.0 以上の場合、 $X_S$  が 0.6 より大きいときに第三相の形成が観察された。第三相はバイコンティニューアスな構造をしていると推測され、多くの場合、MB は第三相に濃縮される。第三相の体積が非常に小さく、おそらく界面張力が小さくて分相されにくいことから、取扱いが難しい。しかし、MB が濃縮されることを利用できる可能性もあり、興味深い状態である。ただ、Fig.1 からわかるように、同じ条件でも第三相を形成しない場合もあり、遷移領域が存在するのかもしれない。

### 3-2 メチレンブルーの逆抽出

これまでの結果より、AOT-DEHPA 混合逆ミセル溶液を用いたとき pH 変化によって MB の抽出・逆抽出を制御できる可能性が見出された。そこで、pH 変化によって抽出率の変化が大きい KCl 系、 $C_S = 0.01 \text{ kmol/m}^3$ 、 $X_S = 0.8$  の AOT-DEHPA 混合逆ミセル溶液を用いて MB の抽出・逆抽出を行った。そのときの逆抽出率の結果を Fig.4 に示す。なお、抽出条件 pH = 5 のときの抽出率は約 40% と低く、pH = 8 のときは第三相が形成され、抽出率は約 80% であった。第三相を形成したときは、有機相と第三相の両相を取り出して逆抽出

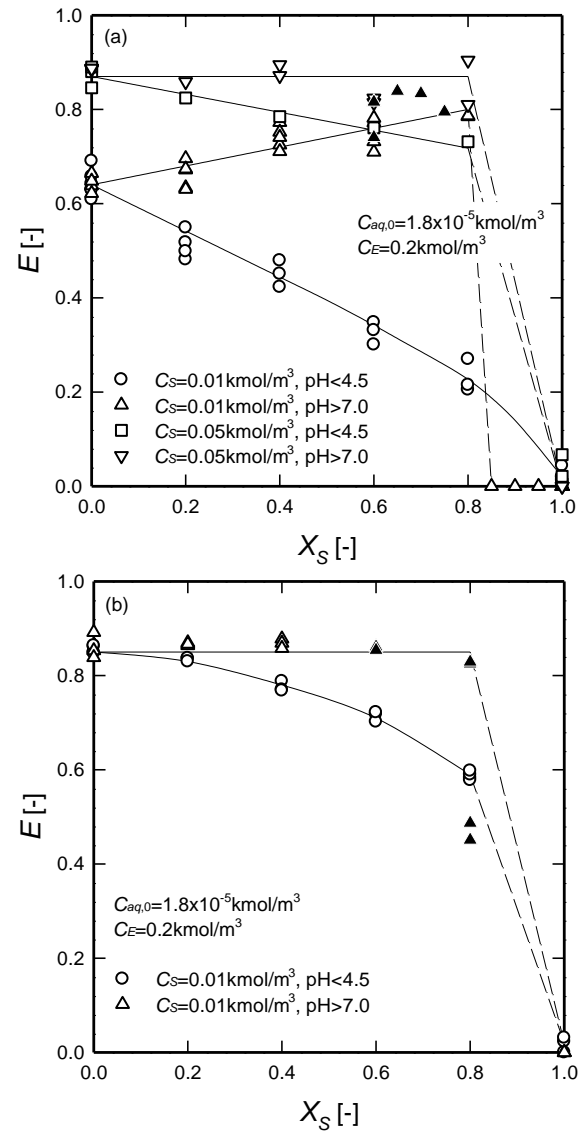


Fig.2 Effect of  $X_S$  value on extraction ratio of methylene blue into AOT-DEHPA/isooctane solution. Closed keys refer to the third phase formation. (a) KCl<sub>aq</sub> system, (b) NaCl<sub>aq</sub> system.

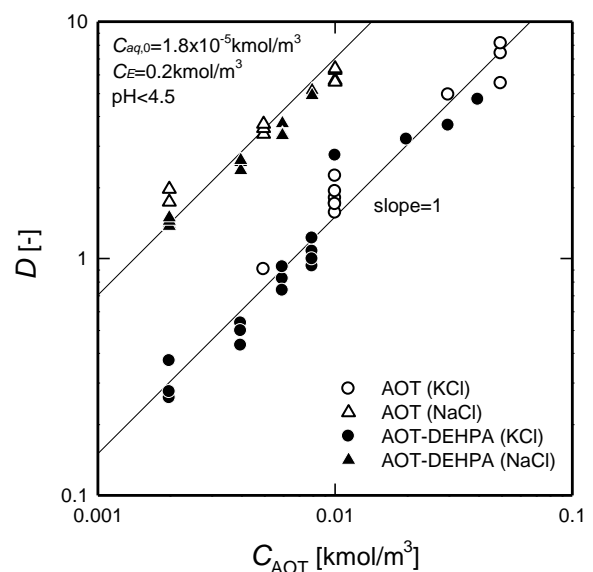


Fig.3 Effect of AOT concentration on distribution ratio of methylene blue into AOT and AOT-DEHPA/isooctane solution.

に用いた。Fig.4 から明らかなように抽出条件に関わらず、逆抽出率は pH が低いときほど高くなり、pH 3~4 の範囲で約 75 % となった。低い pH では DEHPA が非解離状態となり、MB との静電的相互作用がなくなるため、逆抽出されやすくなったと考えられる。しかし、共存する AOT が高い逆抽出率の達成を妨げていると考えられる。また、第三相からも逆抽出は可能であることがわかった。

#### 4. 結論

界面活性剤 AOT-DEHPA 混合逆ミセル溶液を用いた MB の抽出・逆抽出を行い、以下の結論を得た。

- (1) DEHPA の  $pK_a$  より低い pH では、DEHPA が解離せず、AOT-DEHPA 混合系でも AOT 単独の逆ミセルによる MB の抽出が起こった。DEHPA は直接的にも間接的にも MB の抽出に関与しなかった。
- (2) DEHPA の  $pK_a$  より高い pH では、解離した DEHPA が AOT と混合逆ミセルを形成し、MB の抽出をおこなった。特に KCl 系で全界面活性剤濃度  $0.01 \text{ kmol/m}^3$  においては、界面活性剤の混合による抽出率の向上をもたらした。
- (3) AOT-DEHPA 混合逆ミセルからの MB の逆抽出は、DEHPA の  $pK_a$  より低い pH 溶液を用いることで容易に達成できた。

#### 引用文献

- [1] E. Forgacs, T.Cserhati, G.Oros: "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review", *Environ. Int.*, Vol.30, pp.953-971 (2004)
- [2] H.S.Rai, M.S.Bhattacharyya, J.Singh, T.K.Bansal, P.Vats, U.C. Banerjee: "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.219-238 (2005)
- [3] V.K.Gupta, Suhas: "Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review", *J. Environ. Manage.*, Vol.90, pp.2313-2342 (2009)
- [4] M.A.Rauf, M.A.Meetani, S.Hisaindee: "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of  $\text{TiO}_2$  doped with selective transition metals", *Desalination*, Vol.276, pp.13-27 (2011)
- [5] R.Vijayaraghavan, N.Vedaraman, M.Surianarayanan, D.R. MacFarlane: "Extraction and recovery of azo dyes into an ionic liquid", *Talanta*, Vol.6, pp.1059-1062 (2006)
- [6] C.Li, B.Xin, W.Xu, Q.Zhang: "Study on the extraction of dyes into a room-temperature ionic liquid and their mechanisms", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol.82, pp.196-204 (2007)
- [7] A.Yilmaz, E.Yilmaz, M.Yilmaz, R.A.Bartsch: "Removal of azo dyes from aqueous solutions using calix[4]arene and  $\alpha$ -cyclodextrin", *Dyes Pigments*, Vol.74, pp.54-59 (2007)

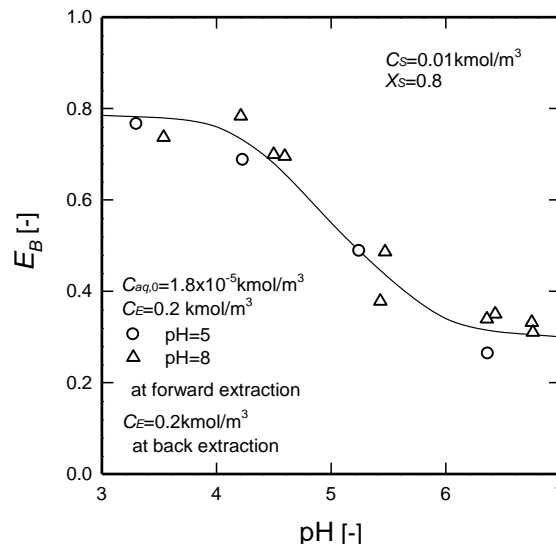


Fig.4 Effect of pH on back extraction ratio of methylene blue from AOT-DEHPA/isooctane solution.

- [8] O.Gungor, A.Yilmaz, S.Memon, M. Yilmaz: "Evaluation of the performance of calix[8]arene derivatives as liquid phase extraction material for the removal of azo dyes", *J. Hazard. Mater.*, Vol.158, pp.202-207 (2008)
- [9] P.Pandit, S.Basu: "Removal of ionic dye from water by solvent extraction using reverse micelles", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp.2435-2442 (2004)
- [10] H.Noritomi, S.Tamai, H.Saito, S.Kato: "Extraction of water miscible organic dyes by reverse micelles of alkyl glucosides", *Colloid Polym. Sci.*, Vol.287, pp.455-459 (2009)
- [11] T.Kinugasa, H.Kashima, S.Kumeno, S.Tanaka, Y.Nishii: "Forward and backward extraction of methylene blue by using AOT/isooctane reversed micellar solution", *Separ. Sci. Technol.*, Vol.47, pp.1957-1962 (2012)
- [12] T.Kinugasa, T.Hashimoto, Y.Nishii: "Reversed micellar extraction of methylene blue by using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid", *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, Vol.22, pp.169-176 (2015)
- [13] T.Kinugasa, A.Hisamatsu, K.Watanabe, H.Takeuchi: "A reversed micellar system using mixed surfactants of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and di(2-ethylhexyl) phosphoric acid for extraction of proteins", *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.27, pp.557-562 (1994)
- [14] T.Kinugasa, A.Kondo, S.Nishimura, Y.Miyauchi, Y.Nishii, K.Watanabe, H.Takeuchi: "Estimation for size of reverse micelles formed by AOT and SDEHP based on viscosity measurement", *Colloids Surf., A*, Vol.204, pp.193-199 (2002)
- [15] Z.Hu, E.Gulari: "Protein extraction using the sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate (NaDEHP) reverse micellar system", *Biotechnol. Bioeng.*, Vol.50, pp.203-206 (1996)