

ПЕРЕРАБОТКА СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭМУЛЬСИОННОЙ НАНОЖИДКОСТНОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ДИКЛОФЕНАКА: ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТИ

© 2023 г. Anshul Sharma¹, Himanshu P. Kohli², *, Mousumi Chakraborty¹, **

¹Факультет химической технологии, Национальный технологический институт имени Сардара Валлабхаи, Сурат, Гажарат, 395007 Индия

²Факультет химической технологии, Технологический институт имени Р.Н.Дж. Патела, Бардоли, Гажарат, 394620 Индия

*e-mail: himanshukohli07@gmail.com, hpkohli@rngpit.ac.in

**e-mail: mousumichakra1995@gmail.com, mch@ched.svnit.ac.in

Поступила в редакцию 06.11.2022 г.

После доработки 25.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Нестабильность эмульсии является основной проблемой для промышленного использования жидкоэмульсионных мембранных процессов. Настоящая работа направлена на исследование процесса извлечения диклофенака из водного раствора с помощью эмульсионных наножидкостных мембран, стабилизированных многостенными углеродными нанотрубками или наночастицами Fe₂O₃ и SiO₂. В исследовании также делается упор на переработку наночастиц и оценивается стабильность и производительность системы эмульсионных наножидкостных мембран. Оптимизация таких параметров, как кратность объема, время эмульгирования и скорость перемешивания, выполнялась с применением метода Бокса–Бенкена, а графики взаимодействия использовались для понимания взаимозависимости между параметрами и их совокупного влияния на степень экстракции диклофенака. Оптимальные значения для максимального извлечения диклофенака наблюдались в следующих областях значений оптимизируемых параметров: скорость перемешивания – 400–500 об./мин, время эмульгирования – 2.5–5 мин, кратность объема – 10–14. Эмульсионные наножидкостные мембраны были охарактеризованы с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, динамического светорассеяния, микрофотографий и турбидиметрических измерений по технологии Turbiscan. Также была проведена рециркуляция эмульсии для повторного использования наночастиц и мембранной фазы. Анализ переработанных эмульсионных наножидкостных мембран по технологии Turbiscan проводился для проверки стабильности эмульсий после каждого цикла.

DOI: 10.31857/S0023291223700064, EDN: UVSWLY

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время фармацевтические препараты и средства личной гигиены привлекают возрастающее внимание как новый тип органических загрязнителей в ряду классов загрязнителей воды, вызывающих наибольшую озабоченность [1]. Среди нескольких классов препаратов, доступных для лечения заболеваний человека, таких как антигиперчувствительные, анальгетирующие, жаропонижающие, успокаивающие средства, антибиотики и нестероидные противовоспалительные препараты [2], одним из наиболее часто используемых нестероидных противовоспалительных препаратов является диклофенак. К 2020 году его общее среднегодовое потребление достигло около 1443 т в год [3]. Его часто обнаруживают в сточных водах из-за его потребления людьми в больших количествах. В силу низкой биоразлагаемости и высокой стойкости на очистных сооружениях он накапли-

вается в воде, отложениях и илах [1]. О присутствии диклофенака в различных поверхностных водоемах и грунтовых водах сообщалось в различных странах, включая Китай, Тайвань, Португалию, Сингапур, Сербию, Грецию, Францию, Кипр, Иорданию, Южную Африку, Вьетнам и др. [2].

Удаление диклофенака из воды представляет собой очень сложную задачу из-за его высокой растворимости и полярности. При таких характеристиках невозможно добиться абсолютного удаления диклофенака на очистных сооружениях [4]. В литературе описаны различные методы, применяемые для извлечения диклофенака, некоторые из них перечислены в табл. 1.

Технология эмульсионной жидкой мембраны основана на применении дисперсионной системы, в которой разделяющая (внутренняя) фаза диспергирована во внешней (мембранной) фазе.

Таблица 1. Методы, применяемые для извлечения диклофенака

№ п/п	Метод	Используемые реагенты/оборудование	Результат	Год опубликования	Ссылка
1	Зеленые наноэмульсии	Вода, транскутол, этиленгликоль, каприол-90	Эффективность экстракции 94.5%	2014	[5]
2	Адсорбция	Гибридный адсорбент гранулированные многостенные углеродные нанотрубки/оксид алюминия	Максимальная сорбционная емкость гибридного адсорбента по диклофенаку 106 мкмоль/г	2020	[6]
		Катионные ПАВ: монтмориллонит натрия, бензилдиметилтетрадециламмонийдесадecilтриметиламмоний	Максимальная сорбционная емкость по диклофенаку 160 мкмоль/г при pH 11	2017	[7]
		Иллит, монтмориллонит, бромид цетилтриметиламмония	Адсорбционная емкость по диклофенаку 50, 28 и 18 мкмоль/г на иллите, 1000, 450 и 330 мкмоль/г на монтмориллоните, модифицированных до емкости катионного обмена 2, 1 и 0.5, соответственно	2017	[8]
		Диклофенак натрия, HCl, NaOH, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , шелуха стручков какао	Активированный уголь из шелухи стручков какао извлекает диклофенак с адсорбционной емкостью 5.53 мг/г	2017	[9]
		Диклофенак натрия, CuSO ₄ · 5H ₂ O, образцы почв	Низкая адсорбция диклофенака	2016	[10]
		Диклофенак натрия, 2-(4-хлорфенокси)-2-метилпропионовая кислота, магнитная ионообменная смола MIEХ® (адсорбент)	Смола MIEХ® показала максимальную адсорбционную емкость 320 мг/г	2016	[11]
		Активированный уголь, полученный из оливок косточек, H ₂ SO ₄	Максимальная адсорбционная емкость при равновесии составила 8.8 мг/г	2016	[12]
		Активированный уголь из цикламена персидского, HCl, тиосульфат натрия, иод, NaOH, фосфорная кислота, ZnCl ₂ , КОН	81% извлечения диклофенака при начальной концентрации 70 мг/л	2016	[13]

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	Метод	Используемые реагенты/оборудование	Результат	Год опубликования	Ссылка
		Поверхностно-активные вещества, такие как модифицированный филлипситом хлорид цетилпиридиния или бромид гексадецилтриметиламмония, образец неаполитанского желтого туфа, состоящий в основном из филлипсита	Бромид гексадецилтриметиламмония показал максимальную адсорбционную способность 50 мг/г	2016	[14]
		Оксид графена	При ультразвуковой обработке извлечение диклофенака достигало 75%	2015	[15]
		Гибридные материалы, алюминий-алкилдиметилбензиламмонийхлорид-серицит (I) и алюминий-гексадецилтриметиламмонийбромид-серицит (II)	Адсорбционная емкость 0.561 и 1.056 мг/г для I и II соответственно	2015	[16]
		Активированный микроволновым излучением уголь из шелухи стручков какао, ZnCl ₂ , FeCl ₃	Адсорбционная емкость 63.47 мг/г	2015	[17]
		Многокостенные углеродные нанотрубки, HNO ₃ , NaOH, HCl	Эффективность извлечения 94.6%	2015	[18]
		Хитозан, модифицированный ацетилацетоном, 1,2-этилендиамин	Максимальная адсорбционная емкость 9.13 мг/г	2014	[19]
		Природный цеолит, хлорид цетилпиридиния	Эффективность извлечения 85%	2013	[20]
		Природный цеолит, бромид гексадецилтриметиламмония	Эффективность извлечения до 85%	2013	[21]
		Активированный уголь	Адсорбционная емкость 63.7 мг/г	2012	[22]
		Жом винограда Изабель	Эффективность извлечения от 16.4 до 22.8%	2012	[23]
		Проницаемые для жидкости аноды, электроды с покрытием из смешанного оксида	Показана перспективность предложенного подхода	2017	[24]
3	Электрохимический усовершенствованный процесс окисления	Безэлектролитный электрохимический реактор с окисляемыми кобальто-никелевыми электродами	Показана эффективность разложения диклофенака	2013	[25]

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Метод	Используемые реагенты/оборудование	Результат	Год опубликования	Ссылка
4	Почвенный водоносный слой	Биотическое нитрирование диклофенака в почвенном водоносном слое	Микробно-опосредованная реакция нитрирования диклофенака в почве в бескислородных условиях	2016	[26]
5	Усовершенствованный процесс окисления с использованием фотокализаторов	Синтез нанокомпозитов Ce@TiO ₂ из нитрата церия и изопропоксида титана, этанола, боргидрида натрия	Деструкция диклофенака в течение 80 мин воздействия ультрафиолетового излучения	2018	[27]
6	Усовершенствованный процесс окисления-восстановления	2,6-Дихлоранилин, каталаза (бычья печень), метанол, 2-пропанол, уксусная кислота	Абсолютные константы скорости бимолекулярной реакции гидроксильного радикала и сольватированного электрона с диклофенаком составили соответственно 9.3×10^9 и $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	2013	[28]
7	Химическое окисление (гетерогенный катализ с использованием пириита) – реакция Фентона	2,6-Дихлорфенол, 2-хлоранилин, 2-хлорфенол, гетидрат сульфата железа, перекись водорода, сульфат титана, трет-бутанол, хлороформ, этанол, HNO ₃	С ростом концентрации пириита и перекиси водорода скорость разложения диклофенака увеличивается	2013	[29]
8	Озонирование, фотокализ и нетермическая плазма	Плазменный реактор, фотокалитический реактор, стеклянный реактор, соль диклофенака	Разложение диклофенака при прямом озонировании, выход продуктов разложения 28 г/кВтч	2017	[30]
9	Электрохимическое сжигание	2,5-Дигидроксибензилуксусная кислота, 2,6-дихлоргидрохинон, 2,6-дихлоранилин	Полное сжигание диклофенака при низких концентрациях препарата возможно путем анодного окисления в нейтральной буферной среде с pH 6.5 и легированным бором алмазным анодом	2010	[31]
10	Сорбция	Цеолит, бромид цетилтриметиламмония	Сорбция диклофенака до 140 ммоль/кг	2017	[32]
		Природный цеолит, хлорид цетилпиридина	Сорбционная емкость до 160 ммоль/кг	2011	[33]

Мембранная фаза состоит из экстрагента (носителя) и органического разбавителя (растворителя), который ведет себя как полупроницаемая мембрана между внутренней и внешней фазами. Подходящее поверхностно-активное вещество, присутствующее в мембранной фазе, способствует образованию капель эмульсий типа вода-в-масле (в/м) или масло-в-воде (м/в). Растворенное вещество экстрагируется (из носителя в мембранную фазу) и десорбируется (из мембраны во внутреннюю фазу) за одну стадию [34]. У этого метода есть несколько преимуществ, некоторые из которых перечислены ниже: простой рабочий процесс, высокая эффективность удаления и извлечения, одноэтапное экстрагирование и разделение, меньшее энергопотребление, меньшие эксплуатационные и капитальные затраты [34]. Принципы, механизмы, приложения и ограничения эмульсионных жидких мембран подробно обсуждались в работе [35].

Шакиль с соавт. [5] продемонстрировали выделение диклофенака из сточных вод используя “зеленые” наноземлюсии вода/транскутол/этиленгликоль/Каприол 90. Наивысший достигнутый процент удаления составил 94.5%. Сейфоллахи и Рахбар-Келишамии достигли 99.65% экстракции диклофенака с помощью метода эмульсионных жидких мембран, используя бромид тетрабутиламмония (экстрагент), Span 80 (эмульгатор), дихлорметан (разбавитель) и раствор NaOH (разделяющая фаза) [36]. Гупта и др. [34] исследовали удаление диклофенака из его водного раствора методом эмульсионных жидких мембран. Максимальная достигнутая эффективность экстракции составила <95% при оптимизированных условиях с использованием 20 г/л ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (носитель), скорости гомогенизатора 9500 об./мин, 0.001 М HNO₃ (разделяющий агент) и 20 г/л смешанного поверхностно-активного вещества с коэффициентом гидрофильно-липофильного баланса, равным 6.

Нестабильность эмульсии является основной проблемой при крупномасштабном промышленном разделении, поскольку разрушение мембраны снижает эффективность экстракции. Исследователи использовали различные наночастицы, такие как диоксид кремния [37], диоксид кремния, покрытый оксидом алюминия [38], магнитный α -Fe₂O₃ [39], многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) [40], магнитные наночастицы (Fe₃O₄) [41] для стабилизации эмульсий против расщепления и коалесценции. Эффект гидратации зависит от шероховатости поверхности и межфазной энергии на наноуровне. На границе раздела масло-вода наночастицы будут адсорбироваться, что создает стерические затруднения и противодействует коалесценции капель [38].

В нашем предыдущем исследовании были оптимизированы такие параметры процесса, как концентрация носителя, скорость гомогенизатора

и концентрация реагента для десорбции [34]. В данной работе предпринята попытка оптимизировать другие важные параметры процесса, такие как кратность обработки (отношение объемов мембранной фазы и фазы сырья), время эмульгирования для приготовления эмульсии, скорость перемешивания. Для достижения максимального извлечения диклофенака использовался метод Бокса-Бенкена с построением графиков взаимодействия параметров. Стабильные эмульсионные наножидкостные мембраны были приготовлены путем добавления наночастиц MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂ с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в качестве носителя, азотной кислоты (HNO₃) в качестве отделяющей фазы, Span 80 в качестве поверхностно-активного вещества и *n*-гептана в качестве разбавителя. Характеризация эмульсий была проведена с помощью спектроскопии нарушенного полного отражения с преобразованием Фурье, динамического рассеяния света, микрофотографий и турбидиметрических измерений по технологии Turbiscan. Возможности повторного использования наночастиц и мембранной фазы также были проверены путем рециркуляции эмульсии. Анализ переработанных эмульсионных жидких мембран измерений по технологии Turbiscan проводился для проверки стабильности эмульсий после каждого цикла. К рециркулированной после использования эмульсии добавляли некоторое количество свежей эмульсии и повторно использовали для извлечения диклофенака.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Химические вещества

Натриевую соль диклофенака (чистота >99%, Sigma-Aldrich) использовали для приготовления исходной водной фазы. Азотную кислоту (концентрация 68–70%, Sigma-Aldrich) использовали в качестве реэкстрагента, а *n*-гептан (Finar Limited, Ахмадабад, Индия) с чистотой 99% использовали в качестве разбавителя. В качестве носителя использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (D2EHPA, чистота ≥98%, Nationalchemicals, Вадодара, Индия). Моноолеат сорбитана (Span 80), использованный как ПАВ, получали от S.D. Fine-Chem Limited (Мумбаи, Индия). Многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) с чистотой >99% (средний диаметр 10–15 нм, длина 5 мкм), наночастицы Fe₂O₃ с чистотой ~99% (средний размер ~30–50 нм), наночастицы SiO₂ с чистотой ~99% (средний размер частиц ~30–50 нм) были получены от Ad-Nano Technologies Private Ltd (Шимога, Индия).

2.2. Эксперименты с эмульсионной наножидкостной мембраной

Органическую фазу готовили путем растворения 20 г/л Span 80 и 20 г/л D2EHPA в 30 мл *n*-гептана. Наночастицы (MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂) с кон-

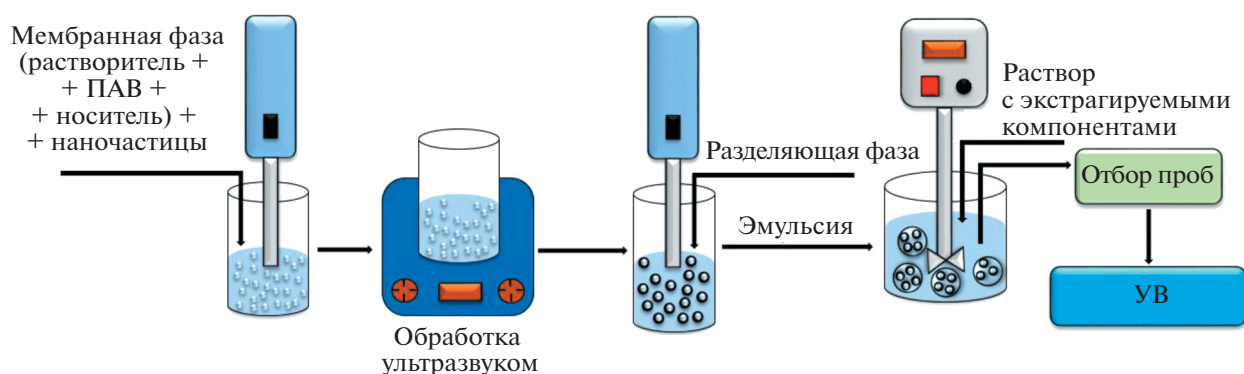


Рис. 1. Схематическое представление работы эмульсионной наножидкостной мембранной системы.

центрацией 100 мг/л диспергировали в органической фазе с помощью гомогенизатора (Ultra-Turax® T25 basic, IKA® – Werke, Германия) при 9500 об/мин в течение 5 мин и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (Elma® Trans-sonic TI-H-5, Германия) на частоте 45 кГц при мощности 100 Вт в течение 45 мин. Затем к приготовленной, как описано выше, дисперсии добавляли 0.001 М раствор HNO₃. Формирование эмульсии вода-в-масле происходило при равных пропорциях воды и масла путем гомогенизации раствора при 9500 об/мин в течение 5 мин. Затем исходный раствор, содержащий 25 мг/л диклофенака, контактировал с приготовленной эмульсией в/м для экстракции с помощью эмульсионной наножидкостной мембраны в течение 30 мин (рис. 1). Для количественного определения концентрации диклофенака образцы отбирали через разные промежутки времени и анализировали при длине волны 275 нм с помощью УФ-видимого спектрофотометра (DR 6000 HACH, Германия).

2.3. Характеризация эмульсии

Идентификацию функциональных групп, присутствующих в эмульсии, проводили с помощью спектрометра (Shimadzu, 8400S, Япония) с использованием нарушенного полного внутреннего отражения ATR-FTIR. Изображения капель и распределение эмульсии по размерам получали с применением микроскопа (Nikon Eclipse TS100, Япония) и анализатора размера частиц (Malvern Zetasizer Nano-ZS 90, Великобритания) соответственно. Анализ стабильности эмульсий проводили с помощью Turbiscan Classic MA 2000 (Formulation, Франция).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ взаимного влияния различных факторов, характеризующих экспериментальную систему

На рис. 2 показаны зависимости, отражающие взаимное влияние различных факторов при извлечении диклофенака. Методология Тагучи сопоставляет такие факторы, как кратность объе-

мов эмульсионной наножидкостной мембраны и раствора диклофенака (А), время эмульгирования (В) и скорость перемешивания (С), с эффективностью извлечения диклофенака при использовании определенного набора ортогональных массивов, которые учитывают большое количество переменных. Результат, получаемый с помощью этого метода, опирается на использование статистического показателя, известного как отношение сигнал–шум (S/N), который переводит экспериментальную информацию в одно значение, показывающее наличие несоответствия [42]. Рис. 2 позволяет увидеть взаимозависимость между факторами и их совокупное влияние на процент извлечения диклофенака. Параллельные линии на графиках рис. 2 указывают на отсутствие взаимодействия, а непараллельные линии означают, что существует взаимодействие между факторами [43, 44].

Из рис. 2 видно, что при изменении кратности объемов с 1 : 6 до 1 : 14 эффективность извлечения диклофенака снизилась из-за снижения способности эмульсионной фазы проникать и отделять диклофенак. С увеличением количества исходной фазы происходит набухание эмульсии из-за большой разницы осмотических давлений внутреннего и внешнего растворов, что приводит к увеличению внутреннего диаметра капель, снижая общую эффективность экстракции. Аналогичные результаты были получены в работе Сейфоллахи и Рахбар-Келишами [37].

При увеличении скорости перемешивания с 200 до 400 об./мин эффективность извлечения диклофенака повышается, поскольку при более интенсивном перемешивании обеспечивается большая площадь поверхности для контакта внешней фазы с фазой эмульсии, что, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента массообмена. Однако увеличение скорости перемешивания с 400 до 600 об./мин приводит к небольшому снижению эффективности экстракции. Как отмечается в литературе [45], это связано с дроблением капель эмульсии при высоких скоростях перемешивания, что снижает общую степень извлечения.

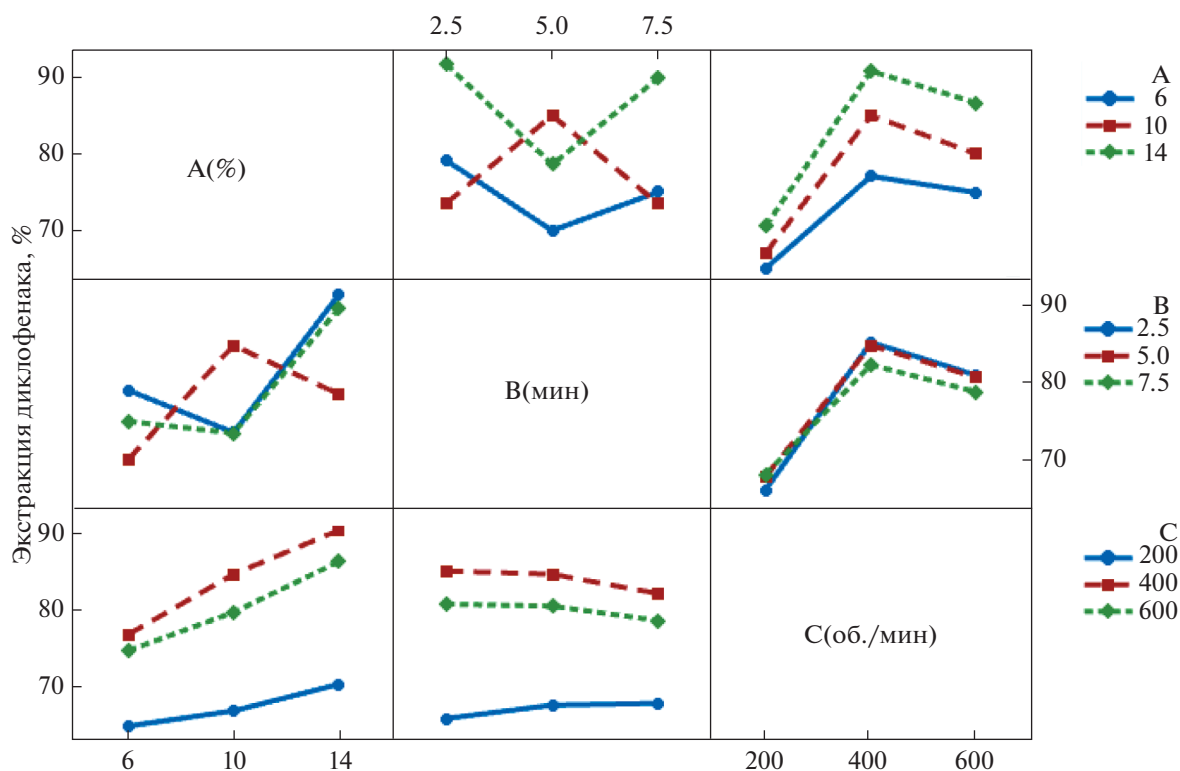


Рис. 2. Взаимное влияние различных факторов, характеризующих экспериментальную систему.

Также эксперименты проводились с различным временем эмульгирования: 2.5, 5, 7.5 и 10 мин. Время эмульгирования определяет размер капель эмульсии, которое напрямую зависит от стабильности эмульсии и влияет на эффективность экстракции. В процессе эмульгирования около 0.1% энергии эмульгирования используется для образования капель эмульсии, а остальные 99.9% безвозвратно теряются в виде тепла [46]. Ахмад и др. [47] наблюдали ту же тенденцию при удалении ацетаминофена с помощью жидкой мембраны. Стабильная эмульсия образуется при достаточно длительном эмульгировании (5–7.5 мин), и тогда эмульсия становится более гомогенной с более мелкими внутренними каплями и большим количеством капель внутренней фазы, захваченных мембранной фазой, что обеспечивает большую площадь поверхности для массообмена и повышения эффективности экстракции. Дальнейшее увеличение времени эмульгирования (>7.5 мин) приводит к нестабильности эмульсии, связанной с возникающими сдвиговыми напряжениями в жидкости от воздействия крыльчатки. При длительном воздействии происходит разрушение эмульсии [47].

3.2. Метод Бокса–Бенкена

Разработка плана экспериментов для системы включает в себя определенный набор экспериментов, произведенных при различных диапазонах из-

менения изучаемых переменных, и испытания должны проводиться соответствующим образом, чтобы найти возможные корреляции в исследуемой системе [48]. Недавно подход Бокса–Бенкена был использован в работе Умригар с соавт. [49] для оптимизации параметров реакции, используемой для этерификации олеиновой кислоты метанолом. Трехмерные зависимости для оценки экстракции диклофенака представлены на рис. 3 и показывают взаимное влияние между временем эмульгирования, скоростью перемешивания и степенью обработки. Оптимальные значения параметров системы для максимальной экстракции находятся в следующих диапазонах: скорость перемешивания: 400–500 об./мин, время эмульгирования: 2.5–5 мин и кратность объемов эмульсионной наножидкостной мембраны и раствора диклофенака 10–14.

3.3. Характеризация эмульсионной наножидкостной мембраны

Эмульсии, синтезированные с использованием MWCNT, наночастиц Fe_2O_3 и SiO_2 , были охарактеризованы с помощью ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного отражения, динамического рассеяния света и микрофотографий.

3.3.1. ИК-Фурье спектроскопия нарушенного полного отражения

Спектроскопические исследования проводились для подтверждения связывания и наличия

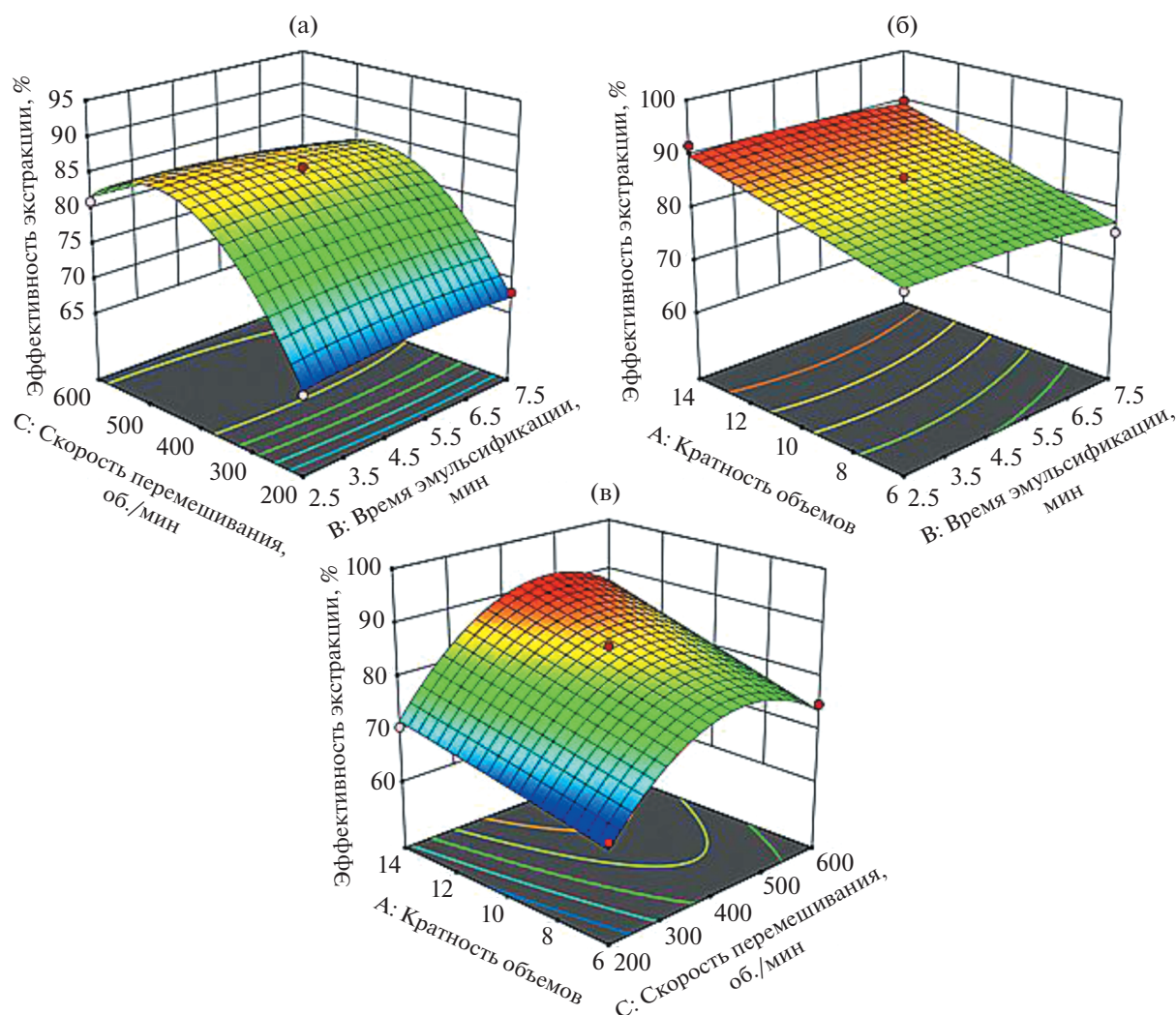


Рис. 3. Трехмерные графики поверхности отклика для эффективности экстракции (%) диклофенака в зависимости от (а) времени эмульгирования и скорости перемешивания; (б) времени эмульгирования и кратности объемов; (в) скорости перемешивания и кратности объемов.

функциональных групп до и после процесса экстракции. На рис. 4а показаны ИК-спектры эмульсии, приготовленной с использованием наночастиц MWCNT при контакте с исходной фазой. Для чистого *n*-гептана наличие С–Н связей подтверждается валентным колебанием С–Н при 2924 см⁻¹, и *sp*³ деформационными колебаниями С–Н при 1460 и 1380 см⁻¹. Существование Span 80 в мембранной фазе подтверждается валентным колебанием С–Н с частотами 2926 и 2856 см⁻¹, колебаниями изгиба С–Н при 1465 и 1379 см⁻¹ и колебаниями растяжения С–О при 1047 и 1174 см⁻¹ [50]. На присутствие ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в мембранной фазе указывает группа Р–О–С, имеющая характеристическую частоту при 104 см⁻¹ [51]. Наличие MWCNT в образце мембранной фазы подтверждается волновыми числами при 1379 и 1047 см⁻¹ [52].

На рис. 4б представлены максимумы полос для эмульсионной наножидкостной мембраны с наночастицами Fe₂O₃ в ней и для исходной фазы, содержащей диклофенак. Появление двух полос с максимумами при 549 и 605 см⁻¹ в образце мембранной фазы с наночастицами (Fe₂O₃) связано с присутствием железо-кислородной связи (Fe–O), что подтверждает наличие Fe₂O₃ [53]. На рис. 4в показаны максимумы полос для эмульсии с наночастицами SiO₂, находящиеся при 1047, 775 и 455 см⁻¹ и относящиеся к симметричным и асимметричным валентным связям Si–O–Si, что подтверждает присутствие SiO₂ [54]. Отметим, что ди-2-этилгексилфосфорная кислота образует комплекс с диклофенаком, который затем диффундирует через мембрану к разделяющей мембрану границе раздела фаз. При диссоциации комплекса диклофенак захватывается внутренней фазой [42]. При-

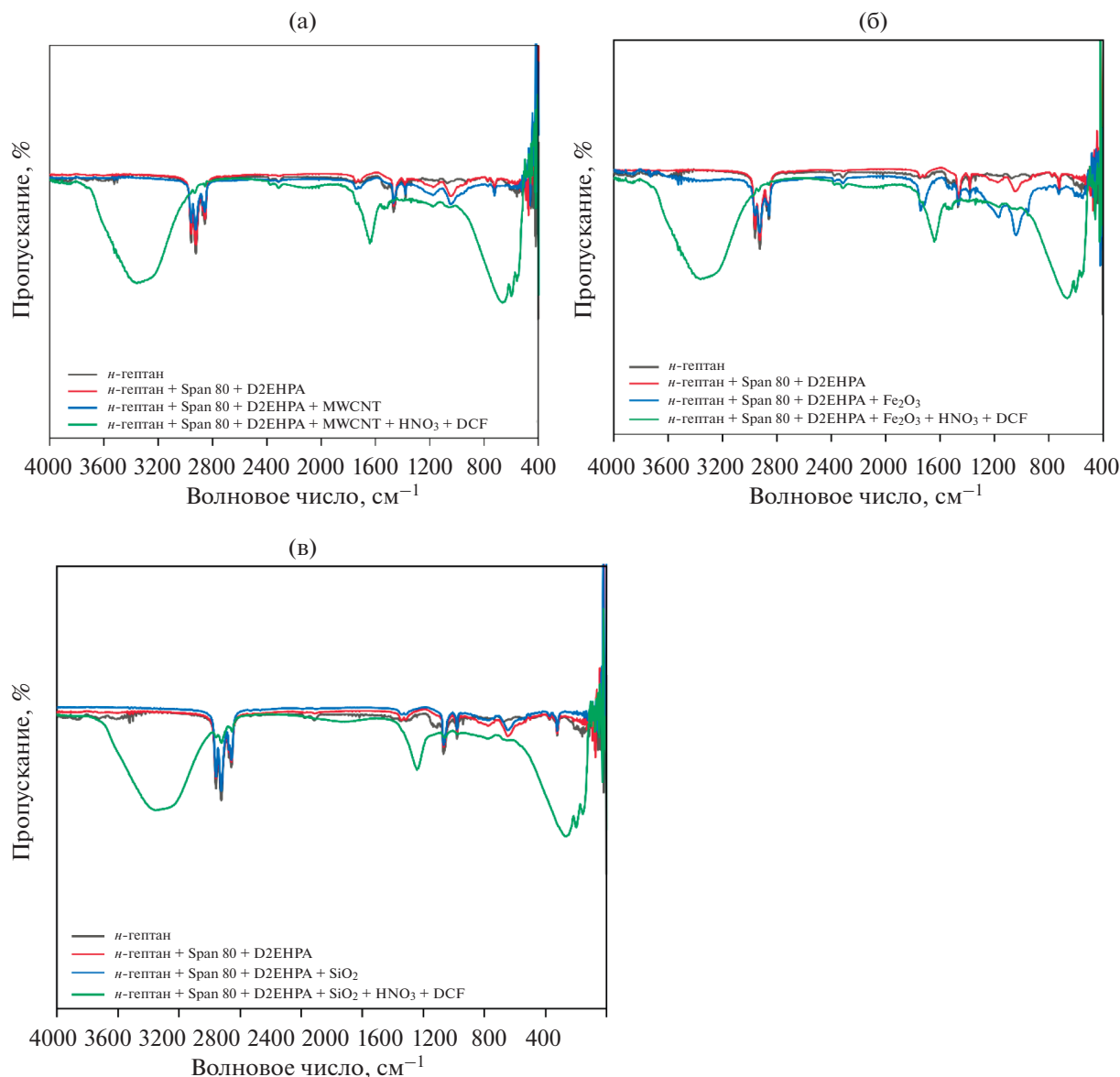


Рис. 4. ИК-спектры нарушенного полного отражения мембранной фазы до и после экстракции: (а) MWCNT; (б) Fe_2O_3 ; (в) SiO_2 .

сутствие комплекса D2EHPA–диклофенак подтверждается валентными колебаниями C–H при 3365 см^{-1} , C=N при 1641 см^{-1} и деформационным колебанием sp^2 C–H связи при 663 см^{-1} .

3.3.2. Анализ динамического рассеяния света

Анализ эмульсии, содержащей наночастицы, был проведен с применением метода динамического светорассеяния для изучения распределения частиц по размерам. На рис. 5а сравнивается распределение размеров капель эмульсионной нанофлюидной мембраны, полученных путем диспергирования различных наночастиц в мембранной фазе, тогда как на рис. 5б показано распределение размеров наночастиц. Установлено, что

гидродинамические диаметры капель эмульсионной нанофлюидной мембраны, стабилизированных Fe_2O_3 , MWCNT и SiO_2 , составляют 180, 190 и 280 нм соответственно. Эти эмульсии термодинамически нестабильны. Капли эмульсии сталкиваются друг с другом из-за броуновского движения, что вызывает нестабильность эмульсии. В каплях эмульсионной нанофлюидной мембраны наночастицы будут адсорбироваться на головной группе молекул ПАВ. Капли эмульсии будут окружены слоем наночастиц, который стерически препятствует сближению капель эмульсии, что обеспечивает лучшую стабильность эмульсии. Микрофотографии наночастиц, инкорпорированных в эмульсионную нанофлюидную мембрану, представлены на рис. 6.

3.3.3. Микрофотография эмульсионной нанофлюидной мембраны

На рис. 6 представлены микрофотографии эмульсий с захваченными частицами MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂. Кругляков и Нуштаева в своей работе [55] отмечали, что для получения устойчивых эмульсий размер твердых частиц должен быть значительно меньше размера капель. Кроме того, концентрация частиц должна быть достаточной для образования плотноупакованного слоя на поверхности капель эмульсии.

Как видно на рис. 6, четко визуализируются капли эмульсии, содержащие наночастицы, и наблюдается равномерное распределение капель. Микроскопические изображения указывают на сферическую форму дисперсных капель. Наночастицы адсорбируются на границе раздела масла и воды и уменьшают коалесценцию, обеспечивая стерическое отталкивание между каплями. Высокая активность наночастиц на границе раздела фаз обеспечивает лучшую стабильность эмульсии. Таким образом, дисперсные капли, помимо вязкоупругой стабилизации пленки, образованной эмульгатором, имеют еще и механический защитный слой за счет присутствия наночастиц.

3.4. Извлечение диклофенака с использованием нескольких циклов контакта с эмульсионной нанофлюидной мембраной

Эффективность извлечения диклофенака (25 мг/л) исследовали с применением эмульсионных наножидкостных мембран, приготовленных введением наночастиц MWCNT, Fe₂O₃ и SiO₂ (100 мг/л) в эмульсии, состоящие из Span 80 (ПАВ), *n*-гептана (разбавитель) и 0.001 М азотной кислоты (внутренней фазы). Время эмульгирования составляло 5 мин, скорость перемешивания поддерживали на уровне 400–500 об./мин. Кратность объемов составляла 1 : 10.

Из рис. 7а видно, что для эмульсионной наножидкостной мембраны с диспергированными MWCNT, максимальное извлечение (95.07%) было достигнуто на 10-й мин в 1-м цикле и 58% и 56% экстракции во 2-м и 3-м циклах соответственно. Для эмульсионной наножидкостной мембраны с диспергированными Fe₂O₃ (рис. 7б) извлечение составляло 95.16% на 10-й мин первого цикла, а затем извлечение снизилось до 51% к концу третьего цикла. Для эмульсионной наножидкостной мембраны с включением наночастиц SiO₂ на 5-й мин первого цикла было достигнуто извлечение 92.83% (рис. 7в). После 5 мин диспергирования эмульсия дестабилизировалась и полностью смешалась с исходным раствором, что привело к снижению эффективности экстракции. Поэтому для извлечения диклофенака эту систему в дальнейшем не использовали.

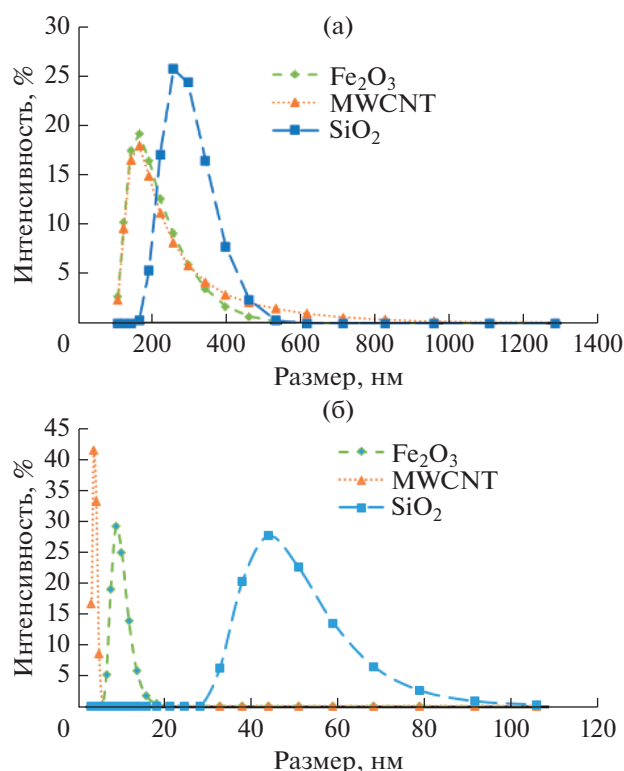


Рис. 5. Полученные методом динамического рассеяния света распределения по размерам (а) капель эмульсий в жидких мембранах; (б) наночастиц, использованных для стабилизации эмульсий.

3.5. Анализ стабильности эмульсионной наножидкостной мембраны

С применением прибора Turbiscan был выполнен анализ стабильности эмульсионной наножидкостной мембраны. Флакон с эмульсионной наножидкостной мембраной сканировали от нижнего конца к верхнему и определяли степень мутности жидкости в различных частях флакона. Стабильность эмульсии определяется количеством света, рассеянного системой в обратном направлении [56]. Было замечено, что профили обратного рассеяния эмульсионной наножидкостной мембраны с включенными MWCNT и Fe₂O₃ накладывались друг на друга при различных временах сканирования (рис. 8 и 9). Это указывает на тот факт, что структура и средний размер капель эмульсии не изменятся с течением времени и может быть объяснено стабилизирующим действием поверхностно-активных веществ и слоя наночастиц на структуру эмульсии. Коли и др. [57] отмечали, что неустойчивость эмульсии соответствовала ситуации, когда линии обратного рассеяния, получаемые при различных временах сканирования, не накладывались друг на друга.

Для количественного анализа было проведено сравнение доли обратного рассеяния света (в %) для трех разных образцов (рис. 8г и 9г). Было обнаружено, что величина обратного рассеяния не-

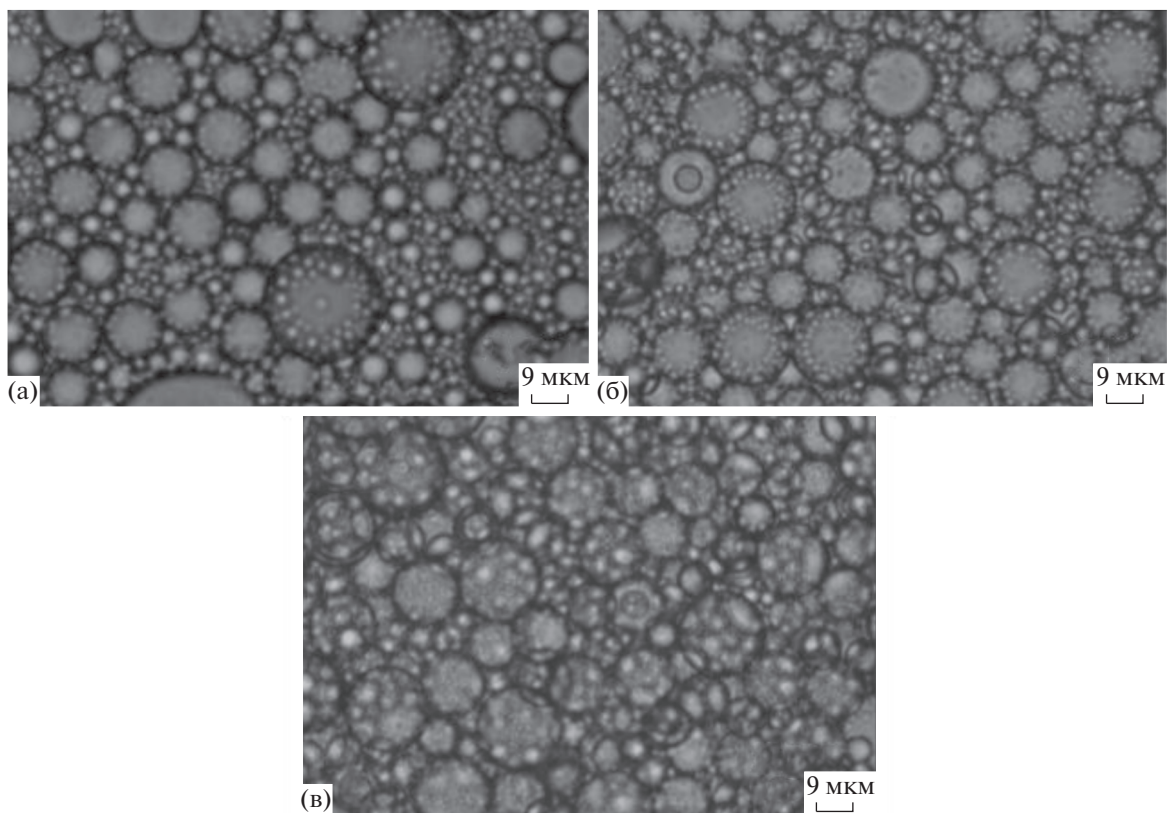


Рис. 6. Микрофотографии эмульсий с увеличением $40\times$, содержащих наночастицы: (а) MWCNT; (б) Fe_2O_3 ; (в) SiO_2 .

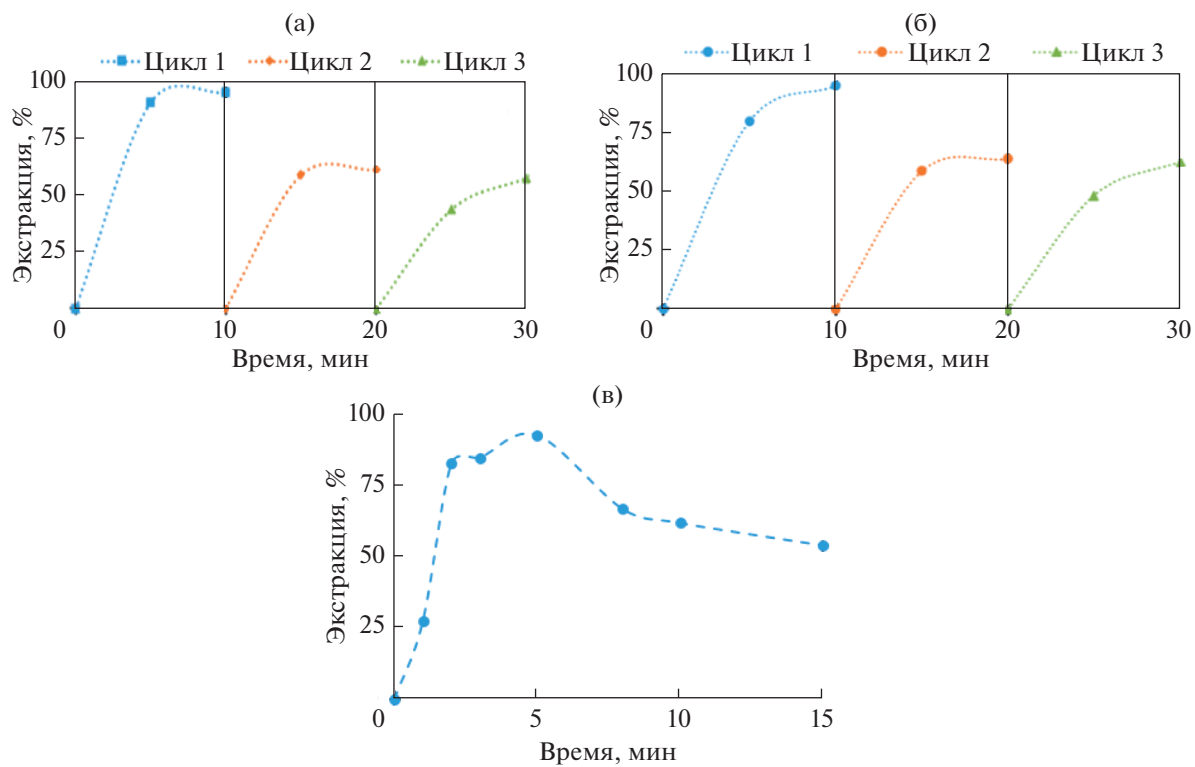


Рис. 7. Доля экстрагированного диклофенака при использовании эмульсионных наножидкостных мембран с наночастицами: (а) MWCNT; (б) Fe_2O_3 ; (в) SiO_2 .

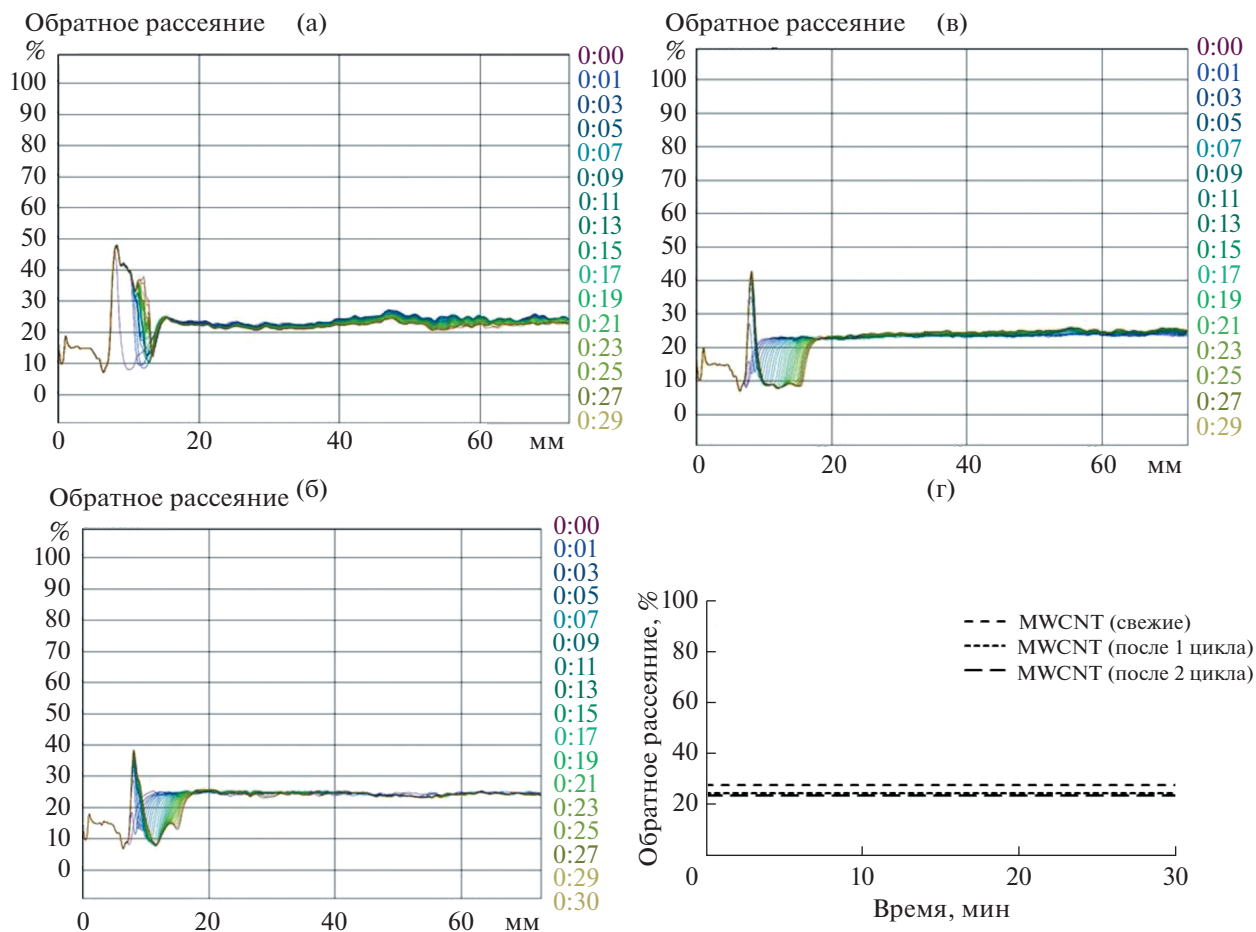


Рис. 8. Профили обратного рассеяния эмульсии, содержащей MWCNT: (а) цикл 1; (б) цикл 2; (в) цикл 3; (г) средние профили обратного рассеяния эмульсий, содержащих MWCNT.

много уменьшалась от цикла 1 к циклу 2 и циклу 3 (MWCNT: 28, 25 и 24% и Fe₂O₃: 55, 51 и 50% соответственно) по мере агрегации капель эмульсии с образованием более крупных капель, что приводило к снижению плотности распределенных капель эмульсии. Действительно, в циклах 2 и 3 (повторно используемая эмульсия) частота столкновений капель эмульсии увеличивалась, что, по-видимому, было связано с ослаблением стерического защитного эффекта, создаваемого молекулами ПАВ и наночастицами.

На рис. 10 показаны профили обратного рассеяния света эмульсиями с частицами SiO₂, включенными в эмульсионную наножидкостную мембрану. Эти данные показывают, что в разные промежутки времени профили не накладывались друг на друга, что можно интерпретировать, как неустойчивость исследуемых эмульсий. Стабилизация твердыми частицами зависит от их способности мигрировать в межфазную область с образованием барьера, препятствующего слипанию капель. Гидрофобность поверхности влияет на межфазные процессы и стабильность эмульсии. Фу и Чжан обнаружили, что MWCNT были супергидрофобны

(углы смачивания водой были около 150°) [58]. Благодаря супергидрофобности наночастиц MWCNT обеспечивается лучшая стабильность капель эмульсии. С увеличением гидрофильности поверхности наночастиц стабильность эмульсионных наножидкостных мембран снижалась.

Анализ устойчивости эмульсии, содержащей частицы SiO₂, и ее эволюции во времени, выполнялся на основе микрофотографий, сделанных через разные промежутки времени, и примеры таких микрофотографий показаны на рис. 11. Гидрофильные наночастицы SiO₂ способствуют переносу воды из внешней водной фазы во внутреннюю водную фазу и, таким образом, приводят к набуханию капель эмульсии. Это, в конечном итоге, вызывает разрушение эмульсии. Наблюдалось постепенное увеличение среднего размера эмульсии (указано красной стрелкой), сопровождающееся подъемом капель на поверхность и осаждением наночастиц SiO₂ внутри более плотной водной фазы. Бинкс и Уитби [37] изучили стабильность эмульсий масло-в-воде, стабилизированных наночастицами диоксида кремния, и обнаружили, что стабильность этих эмульсий можно улучшить

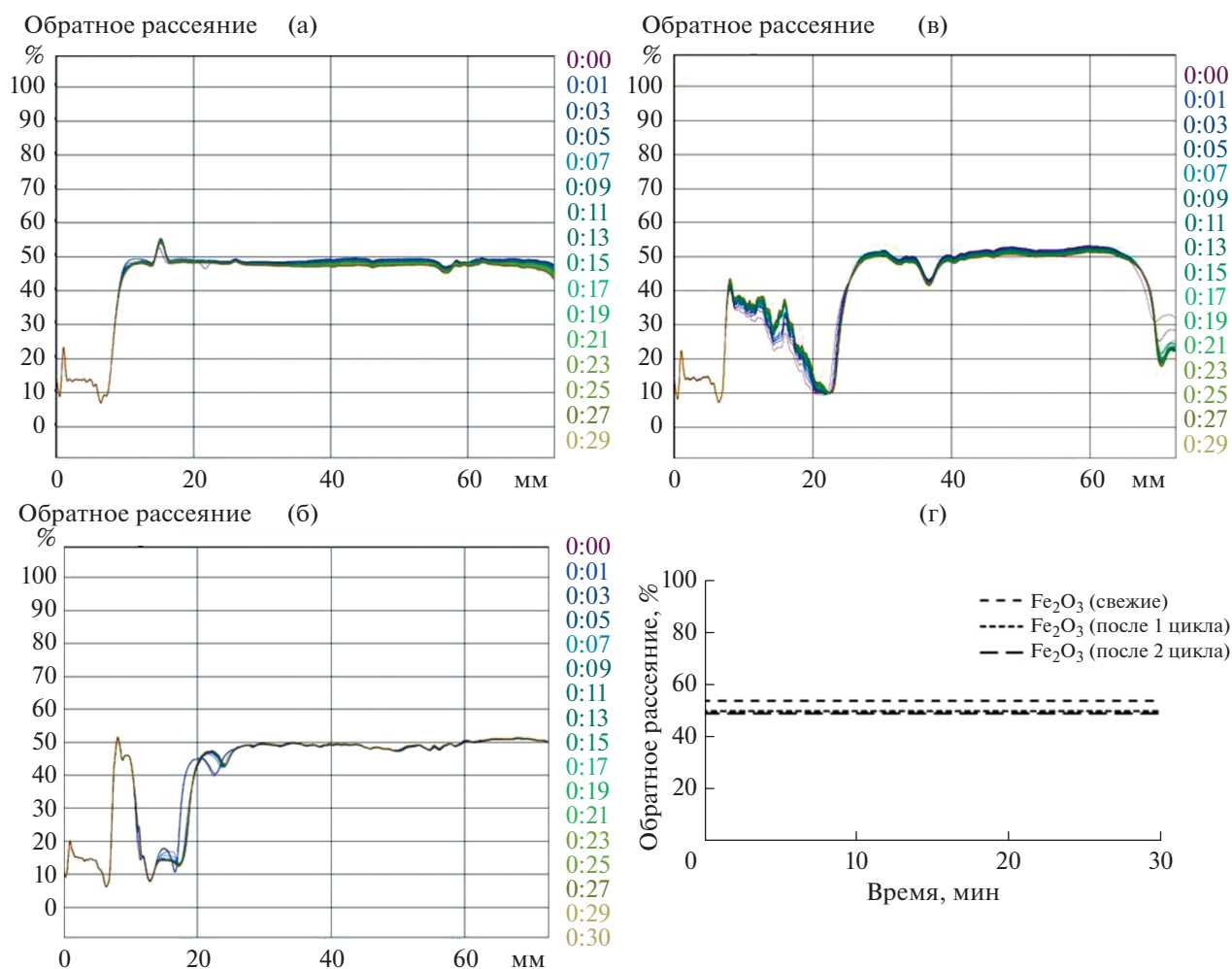


Рис. 9. Профили обратного рассеяния света эмульсией, содержащей Fe_2O_3 : (а) цикл 1; (б) цикл 2; (в) цикл 3; (г) средние профили обратного рассеяния света эмульсий, содержащих Fe_2O_3 .

путем изменения заряда частиц, флокуляции путем контроля рН и добавления двухвалентного электролита в присутствии катионного ПАВ.

3.6 Повторное использование эмульсионной наножидкостной мембраны для извлечения диклофенака после добавления свежих порций эмульсионной наножидкостной мембраны

Для коммерциализации предлагаемого подхода, прежде чем его можно будет широко использовать в качестве ключевой технологии промышленного выделения диклофенака, необходимо преодолеть несколько барьеров, таких как повышение стабильности эмульсии, решение проблемы деэмульгирования после экстракции, нахождения возможности повторного использования мембранной фазы. Лин и др. [59] использовали жидкую мембрану на основе эмульсии Пикеринга, стабилизированной наночастицами Fe_3O_4 , покрытыми олеиновой кислотой, для извлечения фенольного соединения из сточных вод. Они об-

наружили, что эту эмульсию Пикеринга можно легко деэмульгировать после экстракции в магнитном поле, что может значительно улучшить повторное использование масляной фазы и снизить потребление энергии при работе эмульсионной наножидкостной мембраны [59]. Процесс деэмульгирования осуществляется в присутствии высоковольтного электрического поля. Более крупные капли эмульсии образуются за счет коалесценции с последующим разделением фаз. Мембранная фаза может быть извлечена и повторно использована с помощью метода деэмульгирования. Но свойства эмульсии чувствительны к изменениям состава. Фазовый состав эмульгатора и мембраны, а также свойства наночастиц могут изменяться в процессе деэмульгирования. В нашем исследовании вместо деэмульгирования, в эмульсионную наножидкостную мембрану с использованной эмульсией добавляли 5, 10, 15 и 20% свежих дисперсий наночастиц MWCNT и Fe_2O_3 и повторно использовали для извлечения диклофенака.

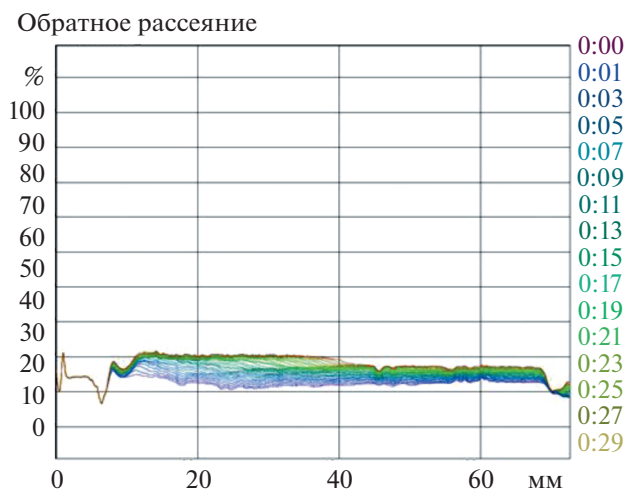


Рис. 10. Профили обратного рассеяния света эмульсией, содержащей SiO₂.

Из данных, представленных на рис. 12а и 12б, следует, что эффективность экстракции будет постепенно увеличиваться во 2-м и 3-м циклах. Максимальная эффективность экстракции составляет 94% на эмульсионной наножидкостной мембране, обогащенной MWCNT и 93% на эмульсионной наножидкостной мембране, содержащей наночастицы Fe₂O₃. Такие эффективности были достигнуты на 2-м цикле экстракции при добавле-

нии 15% свежей эмульсии с MWCNT и на 3-м цикле после добавления 20% свежей эмульсии, содержащей Fe₂O₃. Здесь следует напомнить, что в переработанной эмульсии внутренний объем капле оказывается уже насыщенным экстрагируемым веществом. При этом, растворенное/экстрагируемое вещество, в нашем случае — диклофенак, образует продукты реакции между диклофенаком и кислотой, которые иммобилизованы и неспособны к обратной диффузии. Свежая эмульсия содержит несвязанный носитель экстрагируемого вещества и внутренний реагент, что увеличивает скорость извлечения диклофенака во 2-м и 3-м циклах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследования удаления диклофенака из водного раствора с применением эмульсионной наножидкостной мембраны, стабилизированной наночастицами, с одновременным рассмотрением стабильности эмульсии. Особое внимание было уделено анализу повторного использования эмульсионной наножидкостной мембраны. Стабильные эмульсионные наножидкостные мембраны были получены введением либо многостенных углеродных нанотрубок, либо наночастиц Fe₂O₃ с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, как носителя, HNO₃ в качестве внутренней фазы, Span 80 в качестве ПАВ и н-

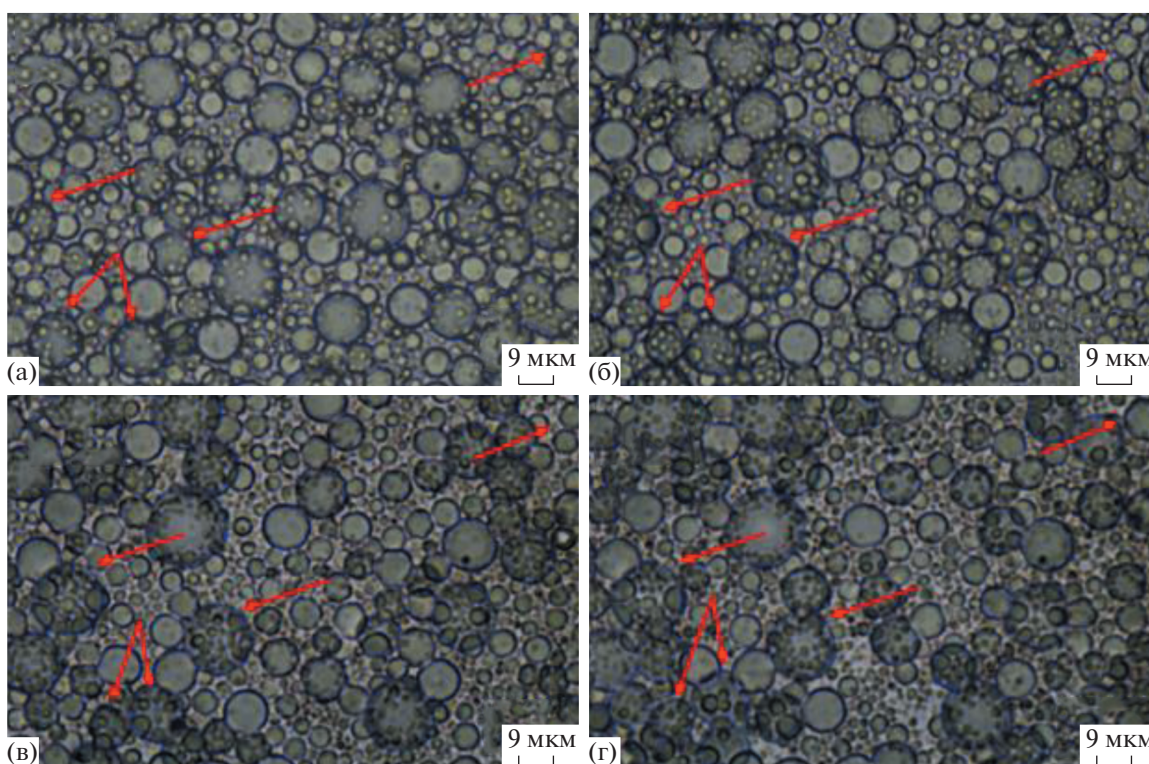


Рис. 11. Микрофотографии эмульсии SiO₂ при 40-кратном увеличении через разные промежутки времени: (а) 0; (б) 10; (в) 20; (г) 30 мин.

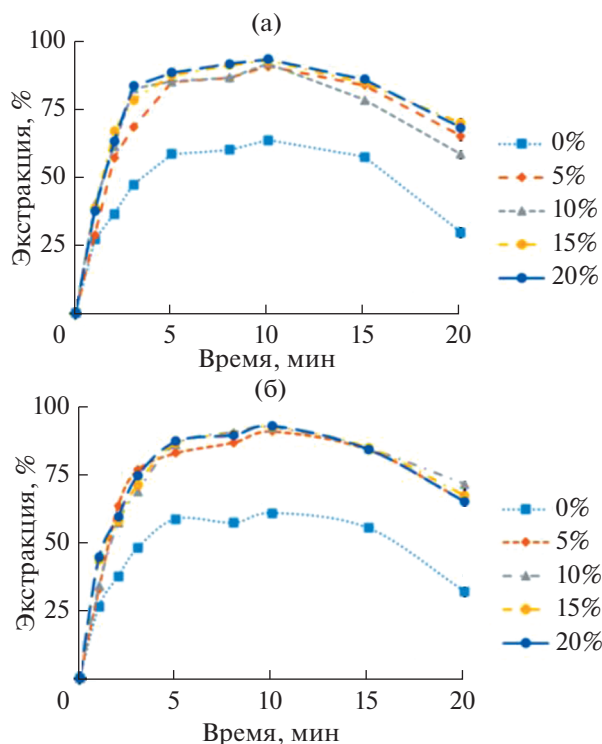


Рис. 12. Влияние наночастиц на степень извлечения диклофенака при использовании комбинации использованной и свежей эмульсий: (а) MWCNT; (б) Fe₂O₃.

гептана, как разбавителя. Для оптимизации параметров процесса, приводящих к достижению максимального удаления диклофенака, применялся метод Бокса–Бенкена. Было обнаружено, что оптимальными значениями являются: скорость перемешивания 400–500 об./мин, время эмульгирования 2.5–5 мин и кратность объемов раствора с экстрагируемым веществом и эмульсионной наножидкостной мембраны – 10–14. Было использовано несколько циклов применения эмульсионной наножидкостной мембраны, и было замечено, что эмульсии, содержащие MWCNT и частицы Fe₂O₃, могут использоваться для удаления диклофенака на протяжении трех циклов применения одной и той же эмульсии. Эффективное использование наночастиц и мембран посредством вторичной переработки, в конечном итоге, приводит к экономии химикатов и энергии. Наночастицы, будучи межфазно-активными, обеспечивают повышенную стабильность эмульсии. Напротив, эмульсионные наножидкостные мембраны с включенными наночастицами SiO₂ оказываются нестабильными, поскольку гидрофильные наночастицы SiO₂ способствуют переносу воды из внешней водной фазы во внутреннюю водную фазу и к набуханию капель эмульсии. Это, в свою очередь, приводит к разрушению эмульсии и снижению эффективности экстракции. Комбинация поверхностно-активного вещества и наночастиц придает эмуль-

сии стабильность и открывает возможности для внедрения системы, содержащей комбинацию эмульсионной наножидкостной мембраны с наночастицами, на промышленном уровне.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят за поддержку Министерство Развития Человеческих Ресурсов Правительства Индии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Angosto J.M., Roca M.J., Fernandez-Lopez J.A. Removal of diclofenac in wastewater using biosorption and advanced oxidation techniques: comparative results // Water. 2020. V. 12. № 12. P. 3567. <https://doi.org/doi:10.3390/w12123567>
2. Patel M., Kumar R., Kishor K. et al. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods // Chem Rev. 2019. V. 119. № 6. P. 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
3. Lara-Perez C., Levy E., Zeremeno B. et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies // Environ. Earth Sci. 2020. V. 79. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09017-z>
4. Ye X., Li Y., Lin H. et al. Lignin-based magnetic nanoparticle adsorbent for diclofenac sodium removal: adsorption, behavior and mechanisms // J. Polym. Environ. 2021. V. 29. P. 3401–3411. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02127-0>
5. Shakeel F., Haq N., Ahmed M.A. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution using water/Transcutol/ethylene glycol/Capryol-90 green nanoemulsions // J. Mol. Liq. 2014. V. 199. P. 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.08.030>
6. Wei H., Deng S., Huang Q. et al. Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution // Water Res. 2013. V. 47. № 12. P. 4139–4147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.062>
7. Oliveira T.D., Guégan R., Thiebault T. et al. Adsorption of diclofenac onto organoclays: effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.001>
8. Sun K., Shi Y., Chen H., et al. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water // J. Hazard. Mater. 2017. V. 323. P. 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.038>
9. De Luna M.G., Murniati, Budianta W. et al. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 2. P. 1465–1474. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.018>
10. Graouer-Bacart M., Sayen S., Guillon E. Adsorption and co-adsorption of diclofenac and Cu(II) on calcare-

- ous soils // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2016. V. 124. P. 386–392.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.010>
11. *Lu X., Shao Y., Gao N. et al.* Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin // *Chemosphere.* 2016. V. 161. P. 400–411.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.025>
 12. *Larous S., Meniai A.H.* Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 24. P. 10380–10390.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.096>
 13. *Jodeh S., Abdelwahab F., Jaradat N. et al.* Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC) // *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 2016. V. 20. P. 32–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.11.002>
 14. *Marković M., Daković A., Krajišnik D. et al.* Evaluation of the surfactant/phillipsite composites as carriers for diclofenac sodium // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 222. P. 711–716.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.127>
 15. *Nam S.W., Jung C., Li H. et al.* Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution // *Chemosphere.* 2015. V. 136. P. 20–26.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.061>
 16. *Tiwari D., Lalhriatpuia C., Lee S.M.* Hybrid materials in the removal of diclofenac sodium from aqueous solutions: batch and column studies // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 30. P. 167–173.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.018>
 17. *Saucier C., Adebayo M.A., Lima E.C. et al.* Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 289. P. 18–27.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>
 18. *Hu X., Cheng Z.* Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid // *Chinese J. Chem. Eng.* 2015. V. 23. P. 1551–1556.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.06.010>
 19. *Pereira K.A.A., Osório L.R., Silva M.P. et al.* Chemical modification of chitosan in the absence of solvent for diclofenac sodium removal: pH and kinetics studies // *Mater Res.* 2014. V. 17. P. 141–145.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000043>
 20. *Krajišnik D., Daković A., Malenović A. et al.* An investigation of diclofenac sodium release from cetylpyridinium chloride-modified natural zeolite as a pharmaceutical excipient // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 167. P. 94–101.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.033>
 21. *Krajišnik D., Daković A., Malenović A. et al.* Investigation of adsorption and release of diclofenac sodium by modified zeolites composites // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 83–84. P. 322–326.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.011>
 22. *Sotelo J.L., Rodríguez A., Álvarez S., García J.* Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column // *Chem. Eng. Res. Des.* 2012. V. 90. № 7. P. 967–974.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.012>
 23. *Antunes M., Esteves V.I., Guégan R. et al.* Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 192. P. 114–121.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>
 24. *Faria E.R., Ribeiro F.M., Verly R.M. et al.* An environmentally friendly electrochemical reactor for the degradation of organic pollutants in the total absence of a liquid electrolyte: a case study using diclofenac as a model pollutant // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 4. P. 3873–3881.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.056>
 25. *Feng L., van Hullebusch E.D., Rodrigo M.A. et al.* Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 944–964.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061>
 26. *Chiron S., Duwig C.* Biotic nitrosation of diclofenac in a soil aquifer system (Katari watershed, Bolivia) // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 565. P. 473–480.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.048>
 27. *Thirupathi M., Kumar P.S., Devendran P. et al.* Ce@TiO₂ nanocomposites: an efficient, stable and affordable photocatalyst for the photodegradation of diclofenac sodium // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 728–734.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.139>
 28. *Yu H., Nie E., Xu J. et al.* Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments // *Water Res.* 2013. V. 47. № 5. P. 1909–1918.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>
 29. *Bae S., Kim D., Lee W.* Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation // *Appl. Catal. B Environ.* 2013. V. 134–135. P. 93–102.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.031>
 30. *Hama Aziz K.H., Miessner H., Mueller S. et al.* Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 313. P. 1033–1041.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.137>
 31. *Brillas E., Garcia-Segura S., Skoumal M., Arias C.* Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes // *Chemosphere.* 2010. V. 79. № 6. P. 605–612.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.004>
 32. *Sun K., Shi Y., Wang X., Li Z.* Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 323. P. 584–592.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.026>
 33. *Krajišnik D., Daković A., Milojević M. et al.* Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride // *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* 2011. V. 83. № 1. P. 165–172.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.024>
 34. *Gupta S., Khandale P.B., Chakraborty M.* Application of emulsion liquid membrane for the extraction of diclofenac and relationship with the stability of water-in-Oil emulsions // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2020. V. 41. № 3. P. 393–401.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1579655>
 35. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Comparative studies on the separation of endocrine disrupting compounds from aquatic environment by emulsion liquid membrane and hollow fiber supported liquid membrane // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2021. V. 19. № 7. P. 689–698.
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0153>
 36. *Seifollahi Z., Rahbar-Kelishami A.* Diclofenac extraction from aqueous solution by an emulsion liquid

- membrane: parameter study and optimization using the response surface methodology // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 231. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.081>
37. *Binks B.P., Whitby C.P.* Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2005. V. 253. № 1–3. P. 105–115.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.116>
 38. *Binks B.P., Rodrigues J.A.* Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant-induced nanoparticle flocculation // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 7436–7439.
<https://doi.org/10.1021/la700597k>
 39. *Salman H.M., Mohammed A.A.* Extraction of lead ions from aqueous solution by co-stabilization mechanisms of magnetic Fe₂O₃ particles and nonionic surfactants in emulsion liquid membrane // *Colloids Surfaces A.* 2019. V. 568. P. 301–310.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.018>
 40. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Stability and performance study of emulsion nanofluid membrane: a combined approach of adsorption and extraction of ethylparaben // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 579. P. 123675.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123675>
 41. *Shirokikh S.A., Klevtsova E.O., Savchenko A.G., Koroleva M.Y.* Stability of highly concentrated water-in-oil emulsions with magnetic nanoparticles and the structure of highly porous polymers formed on their basis // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 6. P. 806–815.
<https://doi.org/10.1134/s1061933x21060120>
 42. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Extraction of ethylparaben by emulsion liquid membrane: statistical analysis of operating parameters // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2018. V. 539. P. 371–381.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.002>
 43. *Nandwani S.K., Chakraborty M., Gupta S.* Adsorption of surface active ionic liquids on different rock types under high salinity conditions // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 147601.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-51318-2>
 44. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Statistical analysis of operating variables for pseudo-emulsion hollow fiber strip dispersion technique: ethylparaben separation from aqueous feed stream // *Chem. Pap.* 2021. V. 75. P. 629–640.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01317-9>
 45. *Chakraborty M., Bhattacharya C., Datta S.* Emulsion Liquid Membranes: Definitions and Classification, Theories, Module Design, Applications, New Directions and Perspectives, Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment. V.S. Kislik, 1st Ed., Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. 2010. P. 141–199.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53218-3.00004-0>
 46. *Kumar A., Thakur A., Panesar P.S.* A review on emulsion liquid membrane (ELM) for the treatment of various industrial effluent streams // *Study Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2019. V. 18. P. 153–182.
<https://doi.org/10.1007/s11157-019-09492-2>
 47. *Ahmad A.L., Zaulkiflee N.D., Kusumastuti A., Buddin M.M.H.S.* Removal of acetaminophen from aqueous solution by emulsion liquid membrane: emulsion stability study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 713–719.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03562>
 48. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Separation of diclofenac using pseudo-emulsion hollow fiber membrane: optimization by Box–Behnken response surface design // *J. Water Process Eng.* 2019. V. 32. P. 100880.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100880>
 49. *Umrigar V.R., Chakraborty M., Parikh P.A., Kohli H.P.* Optimization of process parameters for oleic acid esterification using microwave reactor: catalytic activity, product distribution and reactor energy model // *Energy Nexus.* 2022. V. 7. P. 100127.
<https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100127>
 50. *Fu X., Kong W., Zhang Y. et al.* Novel solid–solid phase change materials with biodegradable trihydroxy surfactants for thermal energy storage // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 84. P. 68881–68889.
<https://doi.org/10.1039/c5ra11842e>
 51. *Senthilnathan J., Mohan S., Palanivelu K.* Recovery of chromium from electroplating wastewater using di 2-(ethylhexyl) phosphoric acid // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 40. P. 2125–2137.
<https://doi.org/10.1081/SS-200068492>
 52. *Chen J.J., Zhang Q., Shi Y.N. et al.* A hierarchical architecture S/MWCNT nanomicrosphere with large pores for lithium sulfur batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 16. P. 5376–5382.
<https://doi.org/10.1039/c2cp40141j>
 53. *Hwang S.W., Umar A., Dar G.N. et al.* Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for phenyl hydrazine sensor applications // *Sens. Lett.* 2014. V. 12. № 1. P. 97–101.
<https://doi.org/10.1166/sl.2014.3224>
 54. *Saravanan S., Dubey R.S.* Synthesis of SiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties // *Rom. J. Inf. Sci. Technol.* 2020. V. 23. № 1. P. 105–112.
 55. *Kruglyakov P., Nushtayeva A.* Emulsions stabilized by solid particles: the role of capillary pressure in the emulsion films, in *Interface Sci Technol Emulsions*, Petsev D.N. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 2004, P. 641–676.
[https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80018-8](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80018-8)
 56. *Shirasangi R., Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Separation of methylparaben by emulsion liquid membrane: optimization, characterization, stability and multiple cycles studies // *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Asp.* 2020. V. 597. P. 124761.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124761>
 57. *Kohli H.P., Gupta S., Chakraborty M.* Characterization and stability study of pseudo-emulsion hollow fiber membrane: separation of ethylparaben // *Colloids Surfaces A.* 2020. V. 587. P. 24308.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124308>
 58. *Fu W., Zhang W.* Measurement of the surface hydrophobicity of engineered nanoparticles using an atomic force microscope // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 37. P. 24434.
<https://doi.org/10.1039/C8CP04676J>
 59. *Lin Z., Zhang Z., Li Y., Deng Y.* Recyclable magnetic-Pickering emulsion liquid membrane for extracting phenol compounds from wastewater // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 6370–6378.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9933-4>