

## ساخت غشای اولترافیلتراسیون کامپوزیت پلیمری- معدنی، پلی اتر سولفون-دیاتومه و

## بررسی عملکرد و ویژگی های آن

مژگان شمس الدین<sup>۱</sup>، مصطفی فضلی<sup>۱\*</sup>، مسعود نصیری<sup>۲</sup><sup>۱</sup> گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان<sup>۲</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۲/۰۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۱/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۱۹

## چکیده

در این مطالعه غشای اولترافیلتراسیون کامپوزیت پلی اتر سولفون و دیاتومه بروش وارونگی فاز تهیه شد. غشای اولترافیلتراسیون کامپوزیت با دیسپرس کردن مقادیر متفاوت ذرات دیاتومه در محلول پلیمری تهیه شدند. ویژگی های فیزیکی و شیمیایی، مورفولوژی سطح و زاویه تماس غشاها با تکنیک های مختلفی چون FTIR, TGA, SEM, CA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند اصلاح پلیمر پلی اتر سولفون توسط ذرات دیاتومه باعث بهبود ویژگی های عملیاتی غشا مانند شار آب خالص و آبدوستی غشا شد. اثر افزایش ذرات دیاتومه در غشا روی فلاکس آب خالص بررسی شد. میزان درصد حذف آلبومین سرم گاوی توسط غشای اصلاح شده و اصلاح نشده برای بررسی بیشتر تمایل غشاها به گرفتگی انجام شد. نتایج نشان داد غشای اصلاح شده شار آب خالص بالاتر، میزان پس زنی کمتری برای آلبومین سرم گاوی و همچنین تمایل کمتری به گرفتگی، در مقایسه با غشای اصلاح نشده دارند.

کلمات کلیدی: غشای کامپوزیت پلیمری- معدنی، اولترافیلتراسیون، دیاتومه، پلی اتر سولفون.

## ۱- مقدمه

تکنولوژی غشایی امروز در مقیاس بسیار بزرگی جای خود را در صنعت باز کرده است [۱]. غشاهای سنتزی در حوزه های فراوانی بویژه صنعت تصفیه آب کاربرد دارند و فروش جهانی آن ها در سال ۲۰۰۳ بالای ۲ میلیارد دلار آمریکا تخمین زده شده است [۲]. هزینه عملیاتی پایین، پساب کم، نداشتن محصول جانبی، سازگاری با محیط زیست، از مهم ترین مزایای فرایندهای غشایی می باشد. غشاهای پلیمری نسبت به غشاهای معدنی ارزان تر و فرایند آماده سازی (کنترل حفرات) آسان تری دارند. از مزایای غشاهای پلیمری، ویژگی شکل گیری آسان، انتخاب پذیری در انتقال ذرات شیمیایی، ارزان بودن مواد پلیمری می باشد [۳]. اولین کاربرد غشاهای پلیمری در دهه ۶۰ توسط لوئب<sup>۲</sup> و سریرجان<sup>۳</sup> جهت تصفیه آب به روش اسمز معکوس گزارش گردید [۴]. از آن زمان تا کنون غشاهای پلیمری کاربرد وسیعی در صنایع غذایی [۵]، تصفیه آب [۶]، [۷]، جداسازی مایعات و گازها [۸]، [۹]، مصارف پیشرفته ی پزشکی [۱۰] یافته اند.

mfazli@semnan.ac.ir

\* نویسنده مسئول: دانشیار شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان

<sup>2</sup> Loeb<sup>3</sup> Sourirajan

جریان عبوری (فلاکس) بالا و میزان پس دهی و انتخاب پذیری خوب برای مواد حل شونده مختلف برای یک غشا بسیار مورد اهمیت است. در کنار این مسائل یکی از مهم ترین معایبی که در فرایندهای غشایی می تواند موجب کاهش جریان عبوری از غشا در طول فرایند غشایی شود، گرفتگی غشا<sup>۱</sup> می باشد [۱۱]. گرفتگی غشا انواع مختلفی دارد که بروش های شیمیایی یا فیزیکی می توان آن را برطرف کرد یا میزان آن را کاهش داد.

اصلاح سطح غشاء یکی از زمینه های مهم و مورد توجه است و گرفتگی غشاء می تواند با افزایش آبدوستی سطح کاهش پیدا کند [۱۲]. در اصلاح سطح غشاءها تکنیک های مختلفی مانند مخلوط کردن<sup>۲</sup>، پوشش دهی<sup>۳</sup> [۱۳]، پیوند زدن<sup>۴</sup> [۱۴]، واکنش شیمیایی سطح [۱۵] و ترکیب کردن با نانو ذرات [۱۶] در غشاءهای پلیمری باعث افزایش عملکرد غشاءها مثل تراوش پذیری، انتخاب پذیری، افزایش مقاومت مکانیکی و آبدوستی آن ها می شود.

در نانو کامپوزیت های مرسوم، مواد نانو پرکننده در یکی از چهار دسته می باشند. مواد معدنی، مواد آلی، مواد طبیعی و مواد ترکیبی. ساخت غشاءهای نانو کامپوزیت غالباً بر پایه ی جدایش فازی می باشد که مواد نانو پرکننده در محلول پلیمری پخش می شوند و سپس جدایش فازی صورت می گیرد و بصورت مسطح یا هالوفایبر غشای مورد نظر تهیه می شود. این نوع از غشاءها بخاطر ساختار متخلخل خود بطور عمده بصورت میکروفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون بکار گرفته می شوند.

خاک دیاتومه بعنوان یکی از مواد پرکننده از ۸۷-۹۱ درصد از سیلیکا، با مقادیر قابل توجهی آلومینیوم اکسید و اکسید آهن تشکیل شده است [۱۷]. به دلیل ویژگی های خاص این ماده مانند متخلخل بودن، مقدار بالای سیلیکا، چگالی کم این ماده قابلیت مصارف گوناگونی دارد، از جمله کاربردهای آن فیلترها [۱۸]، جاذب ها [۱۹] [۲۰]، ساپورت کاتالیست یا حامل [۲۱] می باشد. این ماده بخاطر ساختار متخلخل قدرت جذب بالایی دارد.

اولترافیلتراسیون، یکی از مهم ترین واحدهای عملیات صنعتی بشمار می رود، که به منظور های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. تغلیظ، جداسازی، بازیافت محصولات با ارزش، تصفیه آب، صنایع غذایی، صنایع لبنیاتی، از جمله موارد کاربردی غشاء های اولترافیلتراسیون می باشد [۲۲].

در مطالعات صورت گرفته غشاءهای تهیه شده عملکرد بهتری را در برابر غشاءهای اصلاح نشده نشان دادند. ترکیب پلی وینیلیدین فلئورید<sup>۵</sup> و نانوذرات سیلیکا موجب پایداری دمایی، افزایش انتخاب پذیری یا نفوذ پذیری بیشتر آن غشاء شد [۲۳]. غشای تهیه شده از نانوذرات چیتوسان/ اکسید روی ویژگی مکانیکی خوب و فعالیت ضد میکروبی بالایی نشان داد [۲۴]. غشای پلی سولفون ترکیب شده با نانوذرات سیلیکاتی باعث بهبود تراوش پذیری گاز در غشای مورد بررسی شد [۲۵]. غشاهای ترکیبی تهیه شده از

<sup>1</sup> Fouling  
<sup>2</sup> Blending  
<sup>3</sup> Coating  
<sup>4</sup> Grafting  
<sup>5</sup> PVDF

آلومینیوم اکسید و پلی اتر سولفون میزان کاهش فلاکس کمتر، تخلخل بالاتر و تراوش پذیری شبه پایداری را نشان دادند [۲۶]. غشای تهیه شده از پلی بنزامیدازول/نانوذرات سیلیکا، افزایش تراوش پذیری و انتخاب پذیری را برای گازها نشان دادند [۲۷]. در مطالعه ای نانوذرات  $\text{SiO}_2$  تهیه شده و سپس اصلاح آن ها با سلنیوم انجام شد و به محلول پلیمر پلی سولفون افزوده شد و برای تهیه غشاء مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات نشان داد حضور نانوذرات باعث بهبود تراوش پذیری و مقاومت مکانیکی غشاء شد [۲۸].

در این مطالعه غشای اولترافیلتراسیون با استفاده از پلیمر پلی اتر سولفون<sup>۱</sup> که دارای دمای انتقال شیشه ای بالا، پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسب، مقاومت دمایی بالا و اثر ضد گرفتگی عالی می باشد و یکی از مواد است که در صنعت برای ساخت غشاء های پلیمری اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس مورد استفاده قرار می گیرد، به روش وارونگی فاز ساخته شد و عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفت. برای بهبود ویژگی های پلیمر مورد نظر و بالا بردن فلاکس عبوری از غشاء و بهبود عملکرد آن، با استفاده از خاک دیاتومه بروش مخلوط کردن مورد اصلاح قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه دارای خلوص بالا و تجزیه ای می باشند. پلی اتر سولفون E6020 از شرکت BSAF آلمان برای تهیه بستر پلیمری خریداری شد. دی متیل فرمامید<sup>۲</sup> بعنوان حلال از شرکت مرک تهیه شد. آلبومین سرم گاوی<sup>۳</sup> با جرم مولکولی ۶۷۰۰۰ گرم برمول از شرکت سیگما برای بررسی میزان گرفتگی غشا و میزان پس زنی توسط غشا تهیه شد. خاک دیاتومه وارداتی کشور ارمنستان که مشخصات آن در جدول (۱) آورده شده است بعنوان بهبود دهنده خواص غشا و ایجاد کننده حفرات ریز مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱. ویژگی های مربوط به ذرات دیاتومه

سایز متوسط ذرات	۱۱ میکرومتر
دانسیته واقعی	۲/۱ گرم بر سانتی متر مکعب
تخلخل	۹۳٪
% $\text{SiO}_2$	۹۵/۵ درصد
% $\text{Al}_2\text{O}_3$	۱/۹۳ درصد

<sup>1</sup> Poly Ether Sulfone

<sup>2</sup> Dimethyl Formamid

<sup>3</sup> Bovine Serum Albumin

## ۲-۲- تهیه غشای کامپوزیت پلی اتر سولفون \_ دیاتومه

در این مطالعه غشاءها با روش جدایی فاز<sup>۱</sup> تهیه شدند. برای تهیه محلول های قالب ریزی غشاها از ترکیب وزنی آورده شده در جدول (۲) استفاده شد. ابتدا پلیمر در بخشی از حلال دی متیل فرمامید طی مدت زمان ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد حل شد تا محلول یکنواخت و همگنی حاصل شود. ذرات دیاتومه در بخش دیگری از حلال به مدت ۳۰ دقیقه در اولتراسونیک، دیسپرس شدند. سپس محلول حاوی ذرات دیاتومه به محلول پلیمری اضافه شده و هم خوردن محلول تحت دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی گراد تا یکنواختی کامل محلول ادامه یافت. پس از خروج حباب از محلول پلیمری و قرار گرفتن تحت امواج فرا صوت، محلول یکنواخت پلی اتر سولفون- دیاتومه تهیه شد.

محلول های قالب ریزی تهیه شده بر روی سطح شیشه ای صاف ریخته شد و توسط دستگاه فیلمکش با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر قالب ریزی شدند، برای انجام جدایی فاز و تشکیل غشا، فیلم های تهیه شده در آب مقطر به عنوان غیر حلال فرو برده شدند. بعد از ۱۲ ساعت غشا از حمام آب خارج شده و در زمان استفاده به مدت ۲۴ ساعت برای خشک شدن در کاغذ صافی قرار داده شد. با توجه به تفاوت ضخامت فیلم ها قبل و بعد از خشک شدن، ضخامت غشاهای تهیه شده پس از خشک شدن بطور متوسط ۷۰ میکرومتر می باشد.

جدول ۲. اطلاعات مربوط به درصد ترکیب غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده.

شماره غشا	پلی اتر سولفون (درصد وزنی)	دی متیل فرمامید (درصد وزنی)	ذرات دیاتومه (درصد وزنی)
۱	۱۸	۸۲	-
۲	۱۸	۸۱	۱
۳	۱۸	۸۰	۲
۴	۱۸	۷۹	۳

## ۲-۳- مشخصات غشاهای تهیه شده

به منظور بررسی آبدوستی سطح غشا، زاویه تماس قطره آب روی سطح غشا توسط دستگاه اندازه گیری کشش سطحی بروش قطره آویزان ساخت شرکت ازدیاد برداشت فارس اندازه گیری شد. طیف سنجی مادون قرمز برای شناسایی گروه های عاملی و ساختار غشاءها و میزان برهمکنش ذرات دیاتومه و مواد پلیمری توسط دستگاه شیمادزو FT-IR 8400 S در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ انجام شد. شکل و ساختار سطح، سطح مقطعهای غشاهای تهیه شده و همچنین اندازه منافذ غشاها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه XL30 Philips مورد بررسی قرار گرفتند.

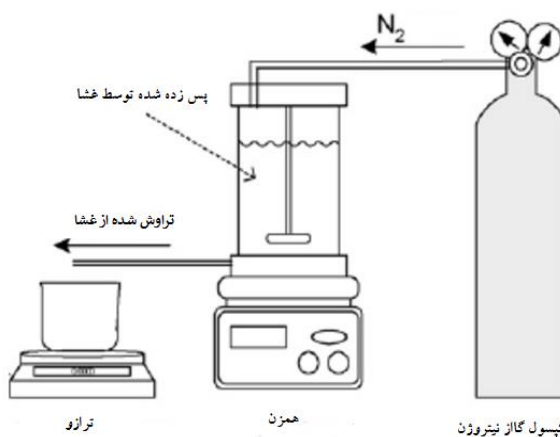
<sup>1</sup> Phase Inversion

## ۲-۴- سیستم مورد استفاده برای بررسی عملکرد غشا

چیدمان مورد استفاده برای انجام آزمایشات نا پیوسته از نوع انتها بسته می باشد. شمای سیستم مورد استفاده در شکل (۱) نشان داده شده است. مساحت سطح موثر غشا ۲۱,۴۷ سانتی متر مربع می باشد. آزمایشات تراوش پذیری در دمای محیط (۲۹۸ کلوین) و در فشار ۳ بار صورت گرفت. فلاکس آب دیونیزه ( $J_w(L m^{-2}h^{-1})$ ) با اندازه گیری حجم آب عبوری از غشا در واحد زمان از سطح مقطع غشا با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود.

$$J_w = \frac{V}{At} \quad (1)$$

در این معادله  $V$  حجم آب عبوری بر حسب لیتر،  $A$  سطح مقطع موثر غشا بر حسب  $m^2$  و  $t$  زمان عبور شار بر حسب ساعت می باشد.



شکل ۱. شمایی از چیدمان غشایی انتها بسته مورد استفاده برای آزمایشات

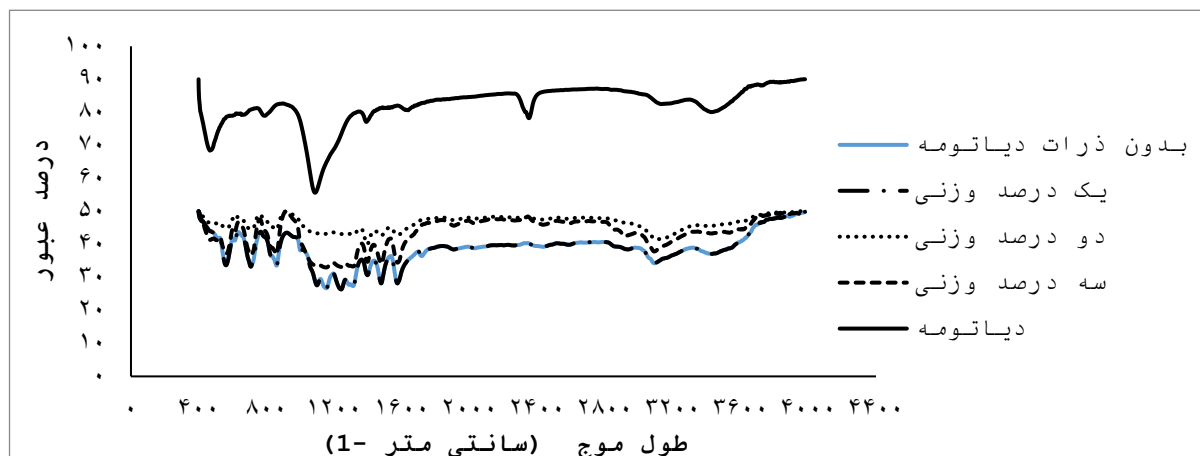
## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- بررسی نتایج FT-IR

## ۳-۱-۱- طیف های FT-IR غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده

طیف های IR مربوط به غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده در شکل (۲) آورده شده است. این طیف ها نشان دهنده ساختار شیمیایی و گروه های عاملی غشاها می باشند. طیف ها نشان می دهند که تفاوت چندانی در مکان پیک ها ایجاد نشده است. ساختار پلی اتر سولفون شامل حلقه بنزن، پیوند اتری و ساختار سولفونی می باشد [۲۹]. پیک ظاهر شده در فرکانس  $cm^{-1}$  ۳۰۹۳ مربوط به C-H کششی حلقه بنزن می باشد و سه پیک بین نواحی  $cm^{-1}$  ۱۶۰۰-۱۴۰۰ نشان دهنده ارتعاشات آروماتیکی می باشند. پیک های ظاهر شده در نواحی  $cm^{-1}$  ۱۲۴۰ و ۱۳۱۰ مربوط به پیوند کششی اتری C-O-C می باشند. پیک های

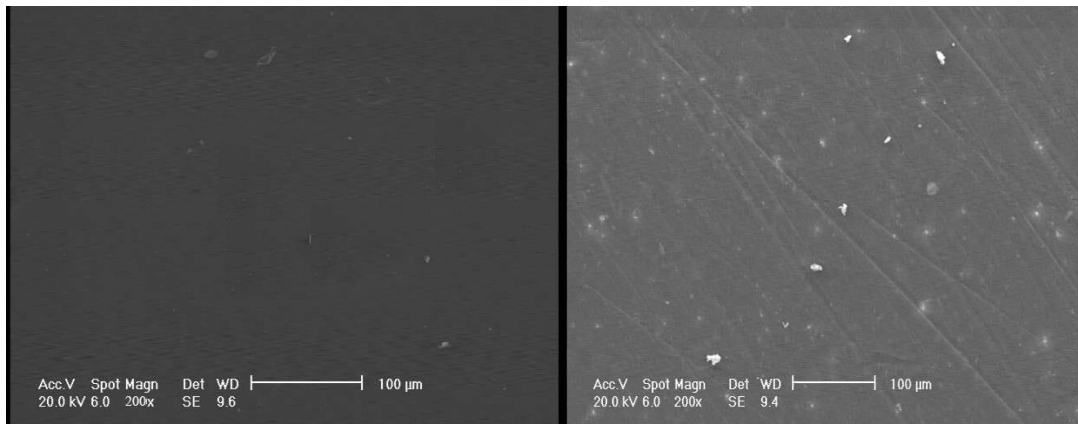
مربوط به پیوند کششی S=O در نواحی  $1151$  و  $1105$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. در هر چهار غشا پیک های اشاره شده دیده می‌شوند ولی با افزایش درصد ذرات در بستر پلیمری شدت پیک ها بخصوص در نواحی با فرکانس  $1400-1000$   $\text{cm}^{-1}$  کاهش یافته است، که میتوان علت این کاهش شدت پیک را حضور و پوشش ذرات دیاتومه در ساختار پلیمری بیان کرد. پیک مربوط به پیوند کششی Si-O-Si در ذرات دیاتومه در ناحیه  $1100-1000$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود و در این پیک ها نیز دیده می‌شود [۲۹]



شکل ۲. طیف مادون قرمز مربوط به غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده.

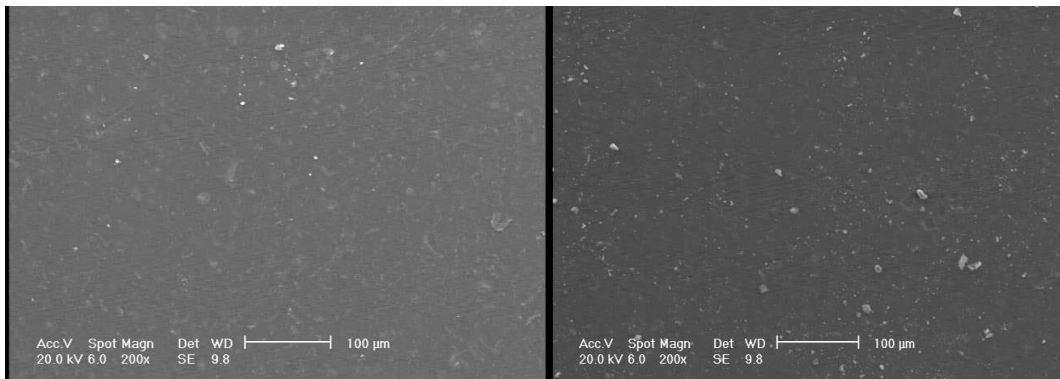
### ۳-۲- بررسی ویژگی های سطحی و مقطع عرضی غشاهای تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی

بررسی نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۳)، سطح غشاهای تهیه شده را سطحی صاف، یکنواخت و بدون ضایعه نشان می‌دهد. مورفولوژی غشاها شبیه بهم هستند. در شکل (۴) تصاویر سطح مقطع عرضی غشاها نشان دهنده ساختار غشایی نامتقارن می‌باشند که سطحی کاملاً فشرده به عنوان پوسته و لایه متخلخل و حفره دار بعنوان لایه نگه دارنده دارند. تشکیل ماکروحفرات در ابتدا توسط هسته زایی در فاز پلیمری با غلظت پایین از زیر لایه پوسته آغاز می‌شود و سپس رشد می‌کند و با توجه به تفاوت در سرعت نفوذ حلال و غیرحلال در محلول و حمام انعقاد، اندازه حفرات تحت تاثیر قرار می‌گیرد. هرچه سرعت نفوذ غیر حلال کمتر باشد رشد حفرات کاهش می‌یابد. در غشای پلی اتر سولفون بدون افزودنی مرز مشخصی بین لایه نگه دارنده و پوسته می‌باشد [۳۰]. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد ذرات دیاتومه حفره ها به سمت حفرات انگشتی مانند با طول بزرگتر تغییر ساختار می‌دهند. در شکل (۵)، مربوط به حضور ۳ درصد ذرات دیاتومه تا حدودی تجمع و کلوخه شدن ذرات را در بعضی قسمت ها شاهد هستیم. بطور کلی تصاویر مقطع عرضی نشان می‌دهند که ذرات دیاتومه وارد ساختار پلیمری شده اند. تصاویر مربوط به سطح پوسته بالایی غشا نشان دهنده پخش شونده ذرات دیاتومه در سطح خارجی می‌باشند. نقاط سفید روی سطح نشان دهنده حضور این ذرات هستند.



الف

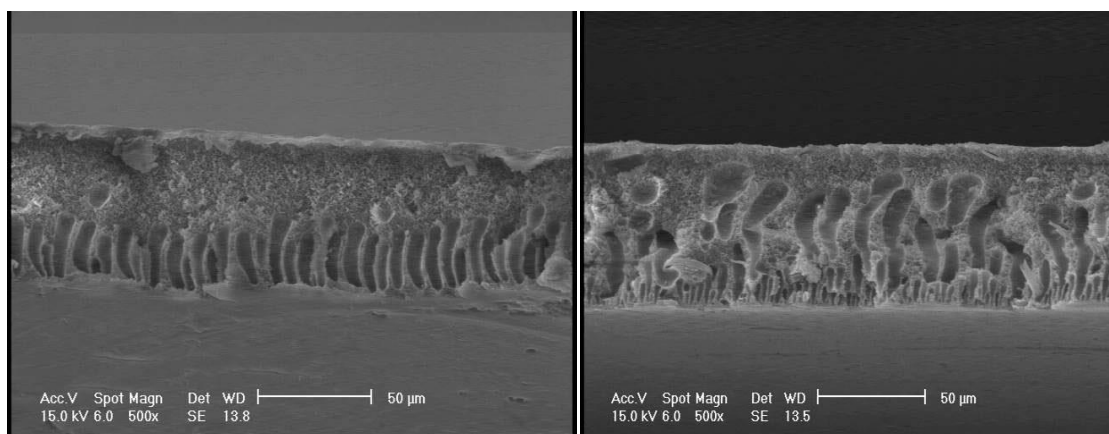
ب



ج

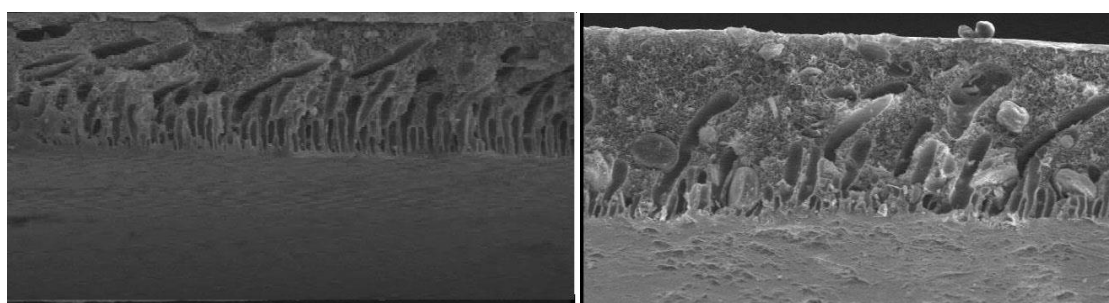
د

شکل ۳. تصاویر SEM سطح بالایی غشا بدون ذرات دیاتومه (الف)، با یک درصد ذرات دیاتومه (ب)، با دو درصد ذرات دیاتومه (ج) و با سه درصد ذرات دیاتومه (د)



الف

ب

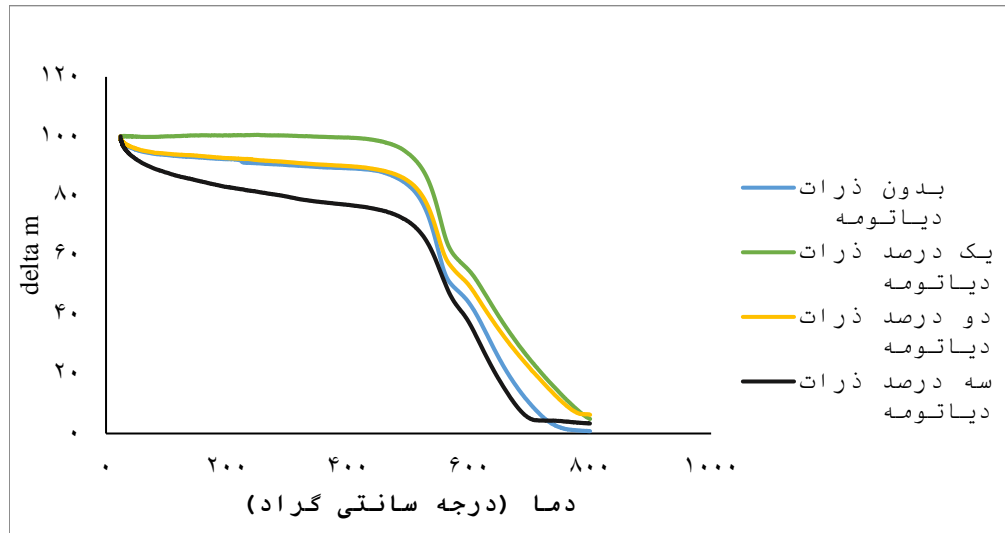


شکل ۴. تصاویر SEM مقطع عرضی غشا بدون ذرات دیاتومه (الف)، با یک درصد ذرات دیاتومه (ب)، با دو درصد ذرات دیاتومه (ج) و با سه درصد ذرات دیاتومه (د)

### ۳-۳- بررسی نتایج آنالیز توزین حرارتی

شکل (۵) نشان دهنده آنالیز حرارتی غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده می‌باشد. هیچ افت وزنی در دمای پایین تر از ۲۰۰ درجه سانتی گراد دیده نمی‌شود و این نشان می‌دهد، آب و حلال در ساختار غشا بخوبی حذف شده است. غشاها عموماً یک تخریب استاندارد در دمای بالای ۴۰۰ درجه سانتی گراد نشان می‌دهند [۳۱]. تخریب اولیه در دمای بالای ۴۰۰ درجه سانتی گراد آغاز می‌شود و مربوط به از بین رفتن گروه‌های سولفونی در ساختار پلی اتر سولفون می‌باشد. دومین تخریب مربوط به فرو ریختن زنجیره پلیمریست که در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به بالا اتفاق می‌افتد [۳۲]. بطور کلی افزودنی‌های معدنی می‌تواند موجب بالا رفتن دمای تخریب و در نتیجه بهبود مقاومت گرمایی غشاها شوند [۳۲]. میزان افت وزن بصورت ۴۰، ۲۷، ۳۵، ۴۵ درصد به ترتیب برای غشای بدون ذرات دیاتومه، دارای یک، دو و سه درصد ذرات دیاتومه می‌باشد. غشای حاوی یک درصد ذرات دیاتومه بهترین پایداری دمایی را نشان می‌دهد.





شکل ۵. آنالیز حرارتی غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده

### ۳-۴- بررسی خواص آبدوستی غشاهای تهیه شده

#### ۳-۴-۱- بررسی نتایج زاویه تماس آب

میزان زاویه تماس قطره آب به روش انجام شده توسط کومار و همکارانش صورت گرفت. آنالیز زاویه تماس بر اساس روش قطره گذاری چسبیده، قطره آب بر روی سطح غشاهای تهیه شده با ضخامت ۶۰-۷۰ میکرومتر به مساحت ۲ سانتی متر مربع قرار داده شدند. اندازه گیری زاویه تماس سه بار انجام شده و میانگین آنها گزارش شد [۳۳].

نتایج اندازه گیری زاویه تماس در جدول (۳) آورده شده است. بررسی نتایج حاصل از اندازه گیری نشان داد که با افزایش درصد ذرات دیاتومه، زاویه تماس قطره آب از  $133^\circ$  به  $76^\circ$  کاهش یافت. این نشان دهنده افزایش خاصیت آبدوستی غشا در نتیجه ی افزایش ذرات دیاتومه می باشد.

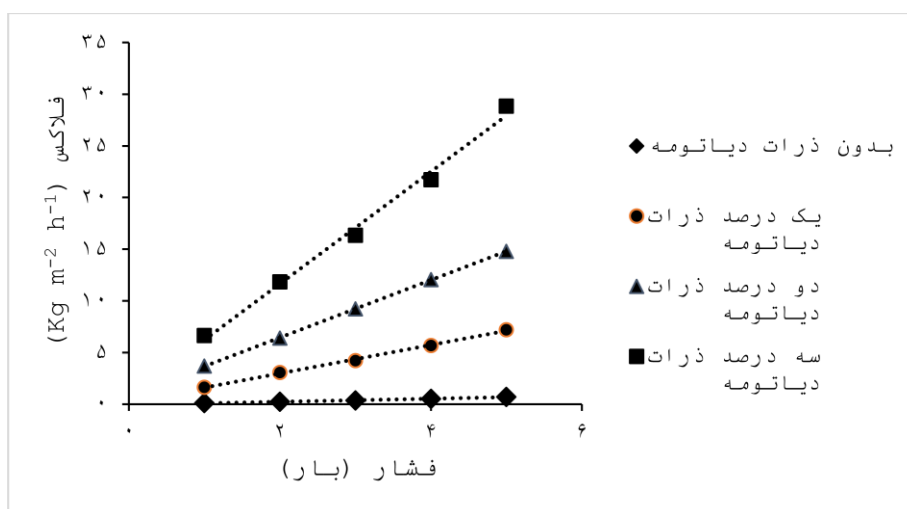
جدول ۳. اطلاعات مربوط به میزان پس زنی آلبومین سرم گاوی و بازیافت فلاکس و مقاومت ها در غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده

میزان پس زنی آلبومین سرم گاوی (%)	زاویه تماس قطره آب	بازیافت فلاکس (%)	مقاومت برگشت ناپذیر (%)	مقاومت برگشت پذیر (%)	شماره غشا
۹۰	۱۳۳٫۶۹	۸۱٫۱۳	۳۶٫۷۹	۱۸٫۸۶	۱
۸۴٫۲۱	۱۱۰٫۵۴	۵۹٫۰۲	۲۱٫۵۲	۴۰٫۹۷	۲
۶۸٫۵	۸۵٫۹۸	۶۷٫۷۴	۱۴٫۴۲	۳۲٫۲۵	۳
۵۱٫۳۵	۷۶٫۹۳	۹۱٫۸۵	۱۰٫۲۸	۸٫۱۴	۴

## ۴- بررسی عملکرد غشا در نتیجه افزایش ذرات دیاتومه

## ۱-۱- بررسی فلاکس آب خالص

افزایش ذرات دیاتومه به ساختار پلیمری (با توجه به اینکه بیش از ۹۰ درصد ذرات دیاتومه از  $\text{SiO}_2$  می‌باشد) علاوه بر ایجاد حفرات باعث افزایش آب دوستی غشا نیز شده است در نتیجه این عوامل، باعث افزایش فلاکس یا شار آب خالص عبوری از غشا می‌شوند. شکل (۶) نشان دهنده فلاکس آب خالص غشاهای اصلاح شده و نشده در فشارهای ۱ تا ۵ بار می‌باشد. این شکل علاوه بر اثر افزایش ذرات، نشان دهنده اثر افزایش فشار نیز می‌باشد میبینیم که با افزایش فشار بصورت خطی فلاکس آب خالص افزایش می‌یابد. همانطور که شکل نشان می‌دهد داده‌ها با دقت خوبی خطی هستند و این نشان دهنده سلامت ساختار غشا می‌باشد. افزایش ذرات می‌تواند باعث افزایش اندازه حفرات و برقراری ارتباط لایه پوسته و لایه نگه دارنده شود [۳۰]. افزایش ذرات به ترکیب پلیمری باعث دوفاز شدن محلول طی فرایند جداسازی فاز می‌شود و در محلی که جداسازی فاز بین پلیمر و ذرات اتفاق می‌افتد حفرات کوچک افزایش یافته و باعث ارتباط لایه نگه دارنده و لایه پوسته می‌شوند [۳۰]. میزان فلاکس آب از ۰٫۷ لیتر بر ساعت مترمربع برای غشای پلی اتر سولفون اصلاح نشده در فشار ۵ بار تا میزان ۳۰ لیتر بر ساعت مترمربع برای غشای پلی اتر سولفون به‌مراه ۳ درصد دیاتومه در فشار ۵ بار افزایش داشته است.



شکل ۶. روند تغییرات فلاکس آب در غشاهای اصلاح نشده و اصلاح شده

برای بررسی میزان پس زنی و گرفتگی غشا، در فشار دو بار و سیستم انتها بسته از محلول خوراک آلومین سرم گاوی بعنوان یک پروتئین با بار منفی با جرم مولکولی ۶۷ کیلو دالتون با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شد. روند کار به این صورت انجام شد که ابتدا میزان شار آب خالص عبوری از غشا اندازه گیری شد. سپس محلول خوراک آلومین سرم گاوی به درون دستگاه جریان عمودی ریخته شد و فلاکس عبوری محلول به مدت ۲ ساعت اندازه گیری شد (شکل (۷)). در نهایت غشا به مدت ۱۰ دقیقه توسط آب شهری و ۱۰ دقیقه توسط آب مقطر شستشو داده شد و مجدداً آب خالص به عنوان خوراک استفاده

شد و شار آب اندازه گیری شد. نتایج نشان دادند میزان پس زنی برای غشای بدون ذرات دیاتومه بالای ۹۰ درصد می باشد و با توجه به افزایش میزان ذرات دیاتومه و افزایش تخلخل در غشا میزان پس زنی کاهش می یابد. در حقیقت این مسئله شناخته شده است که با افزایش اندازه حفرات در غشا، میزان پس زنی پروتئین آلبومین گاوی کاهش پیدا می کند [۳۴]. اطلاعات مربوط به میزان پس زنی پروتئین در جدول (۳) آورده شده است.

غلظت آلبومین سرم گاوی در خروجی تراوش شده از غشا در طول موج ۲۸۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (CECIL CE2501) اندازه گیری شد. میزان پس زنی توسط رابطه ۲ محاسبه شد.

$$(۲) \quad \%R = 1 - \frac{C_p}{C_f} * 100$$

در حالیکه  $C_p$  غلظت آلبومین سرم گاوی در محلول تراوش شده و  $C_f$  غلظت آن در خوراک برحسب میلی گرم بر لیتر می باشد. با بررسی باز یافت فلاکس [۳۵]، مقاومت برگشت پذیر [۳۶] و برگشت ناپذیر در غشا با استفاده از روابط ۳ تا ۵ میتوان مقاومت غشا را در برابر انسداد بررسی کرد.

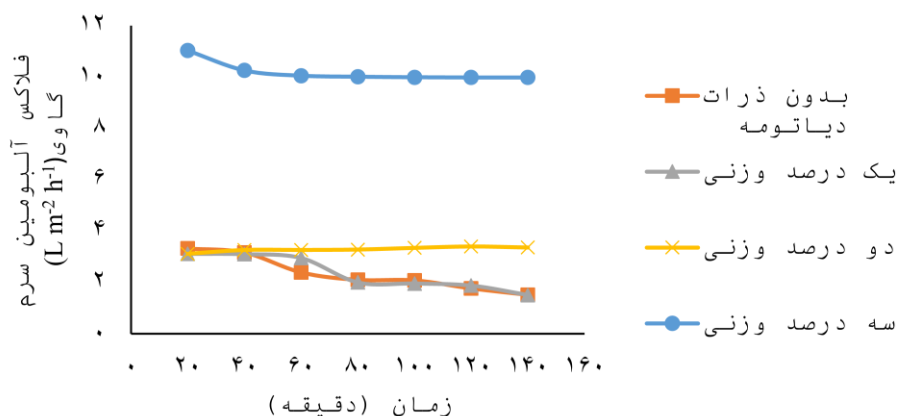
$$(۳) \quad FRR\% = \frac{J_{wc}}{J_{wi}} * 100$$

$$(۴) \quad R_r\% = \left( \frac{J_{wc} - J_{wp}}{J_{wi}} \right) * 100$$

$$(۵) R_{ir}\% = \left( \frac{J_{wi} - J_{wc}}{J_{wi}} \right) * 100$$

در این روابط  $J_{wi}$  شار عبوری اولیه آب،  $J_{wc}$  شار نهایی آب خالص پس از شستشو و  $J_{wp}$  فلاکس عبوری از غشا است. موارد محاسبه شده در جدول (۳) آورده شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده، میتوان دریافت که مقاومت ها و باز یافت فلاکس در غشا در این مطالعه می تواند تحت تاثیر دو عامل حضور ذرات آبدوست در غشا و تخلخل و حفرات غشا، باشد. نتایج نشان دادند که در غشای بدون ذرات دیاتومه نسبت به غشا با یک و دو درصد ذرات دیاتومه فلاکس ریکاوری بالاتر و مقاومت برگشت پذیر کوچک تری داریم، در واقع هر چه اندازه حفرات کوچکتر و یکنواخت باشد میزان انسداد کاهش می یابد [۳۶]. با افزایش تخلخل و حفرات در غشاها با ذرات دیاتومه در نتیجه عبور آلبومین سرم گاوی احتمال بسته شدن سطح توسط پروتئین سرم گاوی وجود دارد. از طرفی در غشا با سه درصد ذرات دیاتومه باز یافت فلاکس افزایش و مقاومت برگشت ناپذیر کاهش یافته، اگرچه در این غشا هم تخلخل و حفرات وجود دارند ولی در نتیجه حضور ذرات آبدوست بیشتر در غشاست که از رسوب آلبومین سرم گاوی جلوگیری می کند [۳۵]. تمایل غشا با سه درصد ذرات دیاتومه به گرفتگی، کمتر از غشاهای دیگر می باشد.



شکل ۷. روند تغییرات فلاکس آلبومین سرم گاوی در غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده

## ۵- نتیجه گیری

در این مطالعه ویژگی و عملکرد غشای کامپوزیتی پلیمری-معدنی با حضور ذرات دیاتومه به عنوان افزودنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور ذرات دیاتومه که دارای بیش از ۹۰ درصد  $\text{SiO}_2$  می باشد، باعث افزایش آبدوستی و فلاکس آب خالص و کاهش میزان پس زنی آلبومین سرم گاوی می شود. تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشان داد که ساختار حفرات غشاء های اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده دارای اندازه بزرگتر و به سمت حفرات انگشت مانند تغییر پیدا کرد. نتایج نشان دادند، رقابت بین دو عامل آبدوستی سطح غشا و تخلخل غشاء، تعیین کننده تمایل آنها به گرفتگی و یا مقاومت آنها در برابر گرفتگی می باشد. تمایل به گرفتگی در غشاء با سه درصد دیاتومه کمتر از غشاءهای دیگر است و بازیافت فلاکس در این غشا افزایش یافته است.

## ۶- تشکر و قدر دانی

نویسندگان این مقاله از حمایت های واحد پژوهش دانشکده شیمی دانشگاه سمنان صمیمانه قدردانی می نمایند.

## ۷- مراجع

- [1] E. Bakker, P. Buhlmann and E. Pretsch, *Electroanalysis*, **11** ( 1999) 915.
- [2] M. Ulbricht, *Polymer*, **47** (2006) 2217.
- [3] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. P. Leo, and N. Hilal, *Desalination*, **308** (2013) 15.
- [4] S. Sourirajan and T. Matsuura, Ottawa, Canada: *National Research Council of Canada*, 1989.
- [5] J. Luo, L. Ding, B. Qi, M. Y. Jaffrin, and Y. Wan, *Bioresour. Technol.*, **102** (2011) 7437.
- [6] K. Konieczny, *Desalination*, **119** (1998) 251.
- [7] پیوندی، مهدی؛ حقیقی اصل، علی؛ نصیری، مسعود؛ مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۴ (۱۳۹۱) ص ۹۹.
- [8] M. Nour, K. Berean, A. Chrimes, A. S. Zoolfakar, K. Latham, C. Mcsweeney, M. R. Field, S. Sriram,

- K. Kalantar-Zadeh and J. Zhen ou, *J. Memb. Sci.*, **470** (2014) 346.
- [9] A. RIBEIRO, J. DEMOURA, L. GONCALVES, J. PETRUS, and L. VIOTTO, *J. Memb. Sci.*, **282** (2006) 328.
- [10] R. M. Narbaitz, D. Rana, H. Dang, P. Yang, *Chem. Eng. J.*, **225** (2013) 848.
- [11] Y. Wang, J.-H. Kim, K.-H. Choo, Y.-S. Lee, and C.-H. Lee, *J. Memb. Sci.*, **169** (2000) 269.
- [12] A. VIERO, G. SANTANNAJR, and R. NOBREGA, *J. Memb. Sci.*, **302** (2007) 127.
- [13] Y.-H. La, B. D. Closkey, R. Sooriyakumaran, A. Vora, B. Freeman, M. Nassar, J. Hedrick, A. Nelson, R. Allen, *J. Memb. Sci.*, **372** (2011) 285.
- [14] P. S. Yune, J. E. Kilduff, and G. Belfort, *J. Memb. Sci.*, **377** (2011) 159.
- [15] M. Wang, L. Wu, and C. Gao, *J. Memb. Sci.*, **270** (2006) 154.
- [16] J. Huang, K. Zhang, K. Wang, Z. Xie, B. Ladewig, and H. Wang, *J. Memb. Sci.*, **423** (2012) 362.
- [17] K.R. Engh, in: M. Howe-Grant (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. **8**, fourth ed., Wiley, New York, 1993, 108.
- [18] E. I. ElShafey, M. L. F. Gameiro, P. F. M. Correia, and J. M. R. de Carvalho, *Sep. Sci. Technol.*, **39** (2004) 3237.
- [19] Y. Al-Degs, *Water Res.*, **35** (2001) 3724.
- [20] R. Shawabkeh, *Appl. Clay Sci.*, **24** (2003) 111.
- [21] E. Alvarez, J. Blanco, P. Avila, and C. Knapp, *Catal. Today*, **53** (1999) 557.
- [22] S. De, S. Mondal, *Micellar Enhanced Ultrafiltration: Fundamentals & Applications*, New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, (2012), 81.
- [23] S. Yu, X. Zuo, R. Bao, X. Xu, J. Wang, and J. Xu, *Polymer (Guildf.)*, **50** (2009) 553.
- [24] L.-H. Li, J.-C. Deng, H.-R. Deng, Z.-L. Liu, and L. Xin, *Carbohydr. Res.*, **345** (2010) 994.
- [25] J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau, and M. D. Guiver, *J. Memb. Sci.*, **314** (2008) 123.
- [26] N. Maximous, G. Nakhla, W. Wan, and K. Wong, *J. Memb. Sci.*, **341** (2009) 67.
- [27] M. Sadeghi, M. A. Semsarzadeh, and H. Moadel, *J. Memb. Sci.*, **331** (2009) 21.
- [28] Y. Zhang, L. Shan, Z. Tu, and Y. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, **63** (2008) 207.
- [29] A. Rahimpour, *Desalination*, **265** (2011) 93.
- [30] J. nan Shen, H. min Ruan, L. guang Wu, and C. jie Gao, *Chem. Eng. J.*, **168** (2011) 1272.
- [31] N. Phao, E. N. Nxumalo, B. B. Mamba, and S. D. Mhlanga, *Phys. Chem. Earth*, **66** (2013) 148.
- [32] H. Adib, S. Hassanajili, D. Mowla, and F. Esmaeilzadeh, *J. Supercrit. Fluids*, **97** (2015) 6.
- [33] D. Emadzadeh, W. J. Lau, T. Matsuura, M. Rahbari-Sisakht, and A. F. Ismail, *Chem. Eng. J.*, **237** (2014) 70.
- [34] A. Ananth, G. Arthanareeswaran, Y. S. Mok, *Polym. Bull.* **71** (2014) 2851.
- [35] Y. Mansourpanah, S. S. Madaeni, A. Rahimpour, M. Adeli, M. Y. Hashemi, and M. R. Moradian, *Desalination*, **277** (2011) 171.
- [36] Y.-Q. Wang, Y.-L. Su, X.-L. Ma, Q. Sun, and Z.-Y. Jiang, *J. Memb. Sci.*, **283** (2006) 440.

