

عوامل موثر بر کارایی غشاهای استات سلولز در تصفیه آب

الناز شیخ، عباس شیخ*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

با توجه به کاربرد روزافزون فرآیندهای غشایی در این مقاله به غشاهای استات سلولز در تصفیه آب پرداخته شده است. در این راستا ابتدا روش های ساخت غشا مرور شده و بر روش پر استفاده جدایش فازی تمرکز شده است. از آنجا که استات سلولز که پایه طبیعی دارد و از نخستین غشاهای تجاری است دارای کاستی هایی است، در ادامه تلاش های پژوهشگران برای بهبود ویژگی هایی چون تراوایی، میزان پس زنی نمک و پروتئین، گرفتگی، خواص مکانیکی و گرمایی با وارد کردن افزودنی، نانو ذره یا آمیخته کاری، بررسی شده اند. همچنین به اثر حلال، ضدحلال، غلظت پلیمر و دمای حمام انعقاد بر کارایی این غشاها پرداخته شده است.

واژه های کلیدی:

رسوب با غوطه وری

تراوایی

گرفتگی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.sheikh@modares.ac.ir

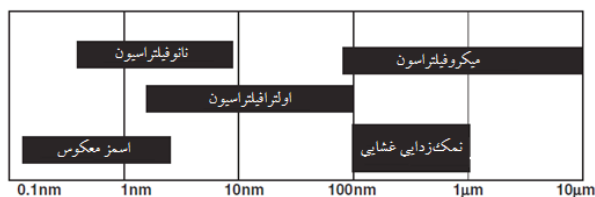
۱ مقدمه

که شامل میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF)، اسمز معکوس (RO) و تقطیر غشایی (MD) است (شکل ۱). اندازه حفرات غشا و همچنین انتخاب ماده به کاربرد مورد نظر بستگی دارد [۵].

روش‌های مختلفی برای تهیه این غشاها وجود دارد که این روش‌ها عبارتند از: جدایش فازی (Phase Separation)، پلیمری شدن بین‌سطحی (Interfacial Polymerization)، ریخته‌گری محلول (Solution Casting)، الکتروریسی (Electrospinning)، نشانیدن لایه به لایه (Layer-by-layer Deposition)، فروشویی الگو (Template Leaching)، حک اثر (Track Etching)، پوشش‌دهی با غوطه‌وری (Dip Coating)، کشش (Stretching)، روش فیلم انبساط‌یافته (Expanded Film Technique) و غیره [۲ و ۵ و ۶]. در این میان روش جدایش فازی پر استفاده‌ترین شیوه‌ای است که از حدود ۵ دهه پیش تا به امروز در حال استفاده است [۴]. چهار روش جدایش فازی وجود دارد: ۱- جذب بخار آب، ۲- انعقاد حرارتی، ۳- تبخیر حلال، ۴- رسوب‌دهی به وسیله غوطه‌وری (Immersion Precipitation) [۶].

اساس کار روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری که در این مقاله به آن پرداخته می‌شود به این صورت است که پس از ریخته‌گری محلول پلیمر بر روی شیشه و قرار دادن آن در حمام ضد حلال به دو فاز تقسیم می‌شود: یکی فاز غنی از پلیمر که پس از رسوب محلول، بستر غشا را تشکیل می‌دهد و دیگری فاز رقیق از پلیمر که بعد از خارج شدن از محلول سبب شکل‌گیری حفرات می‌شود [۴].

ماده به کار رفته در تهیه غشا در کارایی آن بسیار اثرگذار است. در حال حاضر دو خانواده از مواد برای این کار استفاده می‌شوند که عبارتند از سرامیک‌ها و مواد پلیمری. اگرچه غشاهای معدنی نیز کارایی خوبی دارند اما مواد پلیمری پر استفاده‌تر هستند؛ زیرا این مواد ساختار و خواص گسترده‌تری را ارائه می‌دهند. در عمل همه پلیمرها می‌توانند به عنوان مانع یا ماده غشایی استفاده شوند و این خواص شیمیایی و فیزیکی ماده است که کارایی آن



شکل ۱ تقسیم‌بندی انواع غشا بر اساس اندازه حفره [۵].

۷۰ درصد سطح کره زمین را آب پوشانده است که ۹۷/۵٪ آن در اقیانوس‌هاست و به دلیل شور بودن برای مصارف انسانی نامناسب است. فقط ۲/۵٪ از آب زمین، تازه است که بیشتر آن توسط کوه‌های یخی اشغال شده، در دسترس نیست و تنها ۰/۵٪ از آب زمین برای مصارف انسانی مناسب است. علاوه بر این، انتظار می‌رود که تهیه آب پاکیزه در آینده روندی کاهشی داشته باشد، چرا که ظرفیت آب پاکیزه رودخانه‌ها، دریاچه‌ها، مخازن آب و آب‌های زیرزمینی روند نزولی دارد. فعالیت‌های انسانی نظیر پروژه‌های صنعتی، کشاورزی و تخلیه فاضلاب، حجم زیادی از مواد آلوده را وارد آب می‌کنند و در بسیاری از موارد به دلیل فعالیت‌های انسانی و یا به طور طبیعی این آب دچار آلودگی شده است. از سوی دیگر، رشد سریع جمعیت سبب شده که تهیه آب پاکیزه به یکی از مشکلات اصلی به ویژه در کشورهای در حال توسعه در جهان تبدیل شود. برآورد می‌شود بیش از یک میلیارد نفر به آب سالم دسترسی ندارند و پیش‌بینی می‌شود این رقم در سال ۲۰۲۵ به ۳/۵ میلیارد نفر افزایش یابد. از این رو بهبود کیفیت آب و هزینه این کار چالشی بزرگ پیش روی دولت‌ها در راه تأمین آب سالم گذاشته است. بنابراین لازم است نگهداری و توزیع بهبودیافته، سیاست‌های مدیریتی مناسب به کار گرفته شود تا بر بحران آب غلبه کنیم [۱].

تصفیه، فرآیندی است که در طی آن جزء جامدی از جریان سیال بر اساس اختلاف در اندازه بین ذرات و سیال جدا می‌شود. معمولاً تصفیه به جداسازی ذره‌ای از جریان گاز یا مایع اشاره دارد [۲]. تصفیه غشایی از جمله فرآیندهای پاک‌سازی آب است که نسبت به فرآیندهای معمول و رایج جداسازی برتری‌های فراوانی دارد. از جمله آن‌ها می‌توان به مصرف کم‌تر انرژی، کم بودن هزینه سرمایه‌گذاری اولیه، توانایی جداسازی مواد حساس به دما، زیاد بودن نرخ انتقال جرم، سازگاری با محیط زیست و سهولت در افزایش مقیاس اشاره کرد. نکته مهم دیگر آن است که این روش فرآیندی فیزیکی است [۳ و ۱].

غشا سطح مشترک نازکی است که به عنوان سد گزینشی بین دو فاز عمل می‌کند تا تراوش مواد در تماس با آن را نظام بخشد به نحوی که جداسازی مواد انجام پذیر باشد [۴]. برای اصلاح آب، غشاها بر اساس اندازه حفرات برای جداسازی به چند دسته مختلف تقسیم‌بندی می‌شود

مکانیکی مناسب و هزینه کم از ابتدا برای تهیه غشا را بر شمرد [۷ و ۱۴]. البته این ماده مقاومت گرمایی و شیمیایی ضعیفی دارد و خیلی زود دچار گرفتگی (Fouling) می شود [۹]. بنابراین تلاش می شود تا این خواص را به روش های گوناگون بهبود داد.

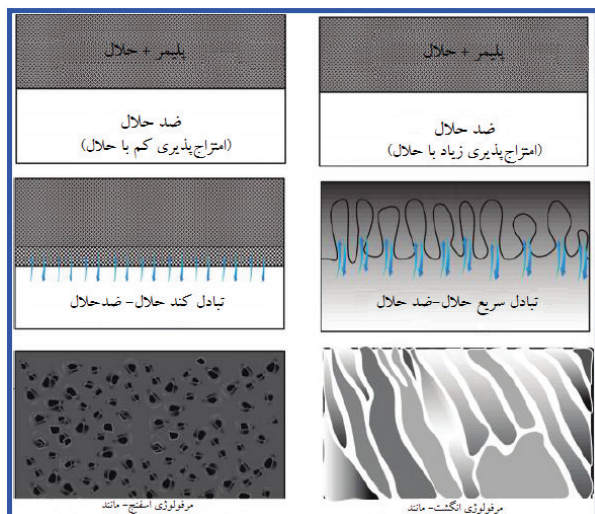
علاوه بر روش تهیه غشا و نوع ماده پلیمری عملکرد آن تحت تأثیر عواملی همچون اندازه حفره، توزیع اندازه حفره و شیمی سطح است. به علاوه پایداری شیمیایی و مکانیکی، توزیع باریک اندازه حفره، ضریب تخلخل و گرفتگی کم تر به ماده مورد استفاده بستگی دارد. بنابراین تهیه غشاهایی که تراوایی و گزینش پذیری مناسبی داشته باشند و در برابر گرفتگی، مقاومت خوبی نشان دهند بسیار مورد توجه اند [۱۵].

از اینرو در این مقاله سعی می شود با تکیه بر روش جدایی فازی و همچنین CA عواملی همچون اثر حلال، ضدحلال، غلظت پلیمر، دمای حمام انعقاد، افزودن نانوذره، اضافه کردن افزودنی و آمیخته سازی مورد بررسی قرار گیرد.

۲ عوامل اثر گذار

۲-۱ انتخاب حلال و ضدحلال

انتخاب حلال-ضد حلال در تشکیل غشا به روش وارونگی فازی اثر چشمگیری بر ریخت شناسی، خواص مکانیکی، مشخصات بین سطحی و عملکرد جدایش آن دارد. حلال باید با ضدحلال انتخابی امتزاج پذیر باشد و اگر آن دو تمایل مشترک بسیار زیادی داشته باشند و آمیزش لحظه ای



شکل ۲ ریخت شناسی های گوناگون غشایی که در اثر تغییر در سرعت تبادل حلال ایجاد می شود [۲].

را رقم می زند [۷ و ۸]. در میان مواد پلیمری استات سلولز (CA) در اسمز معکوس تا کاربردهای میکروفیلتراسیون، نیترات های سلولز در میکروفیلتراسیون، پلی سولفون (PSU) و پلی اترسولفون (PES) هر دو در کاربرد اولترافیلتراسیون و همچنین به عنوان زیرلایه در کاربرد نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس، پلی اکریلونیتریل (PAN) در میکروفیلتراسیون، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) و پلی پروپیلن (PP) هر دو در کاربرد میکروفیلتراسیون، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)، و پلی آمید (PA) بیشتر در اسمز معکوس جزء اولین مواد استفاده شده در تهیه غشا هستند [۸ و ۹].

سلولز فراوان ترین پلیمر بر روی زمین است که جزء اصلی همه الیاف طبیعی است و دو ساختار نوع I و II آن رایج است. این ماده، پلی ساکاریدی غیرشاخه ای است که از واحدهای D-انیدرو گلوکوپیرانوز (D-anhydroglucopyranose) تشکیل شده است. این واحدها به واسطه پیوندهای بتا-۱-۴ گلیکوسیدی (β -1,4-glycosidic) به هم متصل شده اند. انحلال ناپذیری سلولز در حلال های آلی یکی از بزرگترین کاستی های آن است و برای انحلال پذیر کردن آن از عامل دار کردن استفاده می شود که طی آن با استخلاف گروه های هیدروکسیل با دیگر گروه های عاملی همچون نیترات، استر و اتر مشتقات سلولز به دست می آید [۱۰]. میانگین تعداد گروه های جانشین شده در هر واحد، درجه جانشینی (Degree of Substitution/DS) را تعیین می کند. در میان این مشتقات، استات سلولز (Cellulose Acetate/CA) عموماً به عنوان مهم ترین استر سلولز شناخته می شود که از واکنش سلولز با انیدرید استیک و اسید استیک در حضور اسید سولفوریک به دست می آید [۱۱]. در مورد استات سلولز میانگین تعداد گروه های استیل جذب شده در هر واحد از انیدرو گلوکوپیرانوز انواع مختلف آن (منواستات سلولز، دی استات سلولز و تری استات سلولز) را به وجود می آورد [۱۲]. از این ماده در کاربردهای گوناگونی همچون صافی، فیلم بسته بندی، چسب، پوشش کاغذ و فرآورده های پلاستیکی، عایق برق و سامانه های دارورسانی استفاده شده است [۱۳].

سلولز استات جزء نخستین مواد غشایی است که توسط Sourirajan و Loeb در ۱۹۶۳ با پس زنی نمک و شار بالا عرضه شد. از ویژگی های بارز استات سلولز، می توان زیست تخریب پذیری، ماهیت غیرسمی، خواص انتقالی خوب، جذب کم پروتئین، تمایل عالی به آب، خواص

حلال و ضدحلال کاهش یابد، ضخامت در کل افزایش می‌یابد. آن‌ها با گرفتن تصاویر SEM این غشاها نشان دادند که با افزایش اختلاف پارامترهای حلالیت، اندازه حفرات در نزدیکی مرکز بزرگ می‌شود. در شکل ۳ اثر مربع تفاوت پارامتر حلالیت بین حلال و ضدحلال بر ضریب تخلخل غشا و میانگین اندازه حفرات در نزدیکی مرکز غشا نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش مربع تفاوت پارامتر حلالیت بین حلال و ضدحلال که متناسب با پارامتر برهمکنش فلوری‌هاگینز است، میزان تخلخل و اندازه حفره در غشا افزایش می‌یابد [۱۶].

Choi و همکاران اثر نسبت دو حلال استون و او-۴ دی‌اگزان را به صورت خالص و ترکیب با هم با استفاده از ضدحلال آب بر غشای CA بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که غشا تهیه شده از استون خالص کم‌ترین میزان آب را عبور می‌دهد، همچنین بیشترین میزان تراوایی آب را غشای تهیه شده از حلال او-۴ دی‌اگزان نشان داد [۱۷].

نتایجی که Wang و همکاران درباره اثر ضدحلال‌های مختلف (ایزوپروپانول، اتانول و آب) بر غشاهای CA گزارش کردند نشان داد که هر چه پارامتر حلالیت ضدحلال و CA به یکدیگر نزدیک‌تر باشد حفرات بیشتری در غشا تشکیل می‌شود. از اینرو به ترتیب ایزوپروپانول، اتانول و آب پارامترهای حلالیت نزدیک به CA داشته، در این میان آب به خوبی سبب القای جدایش می‌شود. همچنین اندازه حفرات غشاها به ترتیب از ضدحلال آب، اتانول و سپس ایزوپروپانول افزایش می‌یابد [۱۸].

۲-۲ اثر غلظت

یکی دیگر از پارامترهای اثرگذار بر خواص نهایی غشا، غلظت پلیمر است. افزایش غلظت ابتدایی پلیمر در محلول ریخته‌گری شده منجر به افزایش پلیمر در آن کسر حجمی شده، در نتیجه غشایی با ضریب تخلخل کم‌تر به دست می‌دهد [۱۹].

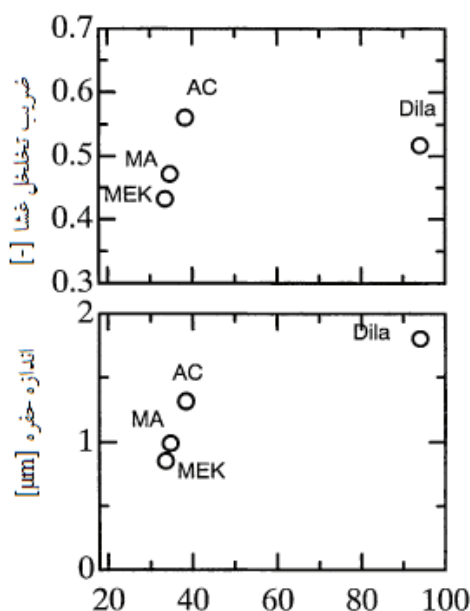
Choi و همکاران با بررسی اثر غلظت‌های مختلف CA از ۱۳٪ تا ۱۸٪ گزارش کردند که با افزایش غلظت، شار آب عبوری کاهش می‌یابد. تنها استثنا در اینجا غلظت ۱۴٪ است که بعد از غشا ۱۸٪ وزنی کم‌ترین میزان تراوایی آب را نشان می‌دهد. آن‌ها همچنین گزارش دادند که هر چه میزان غلظت افزایش یابد، میزان پس زدن نمک کاهش می‌یابد. تنها استثنا غلظت ۱۳٪ بوده که کم‌ترین میزان پس زدن را نشان داده و غشای تهیه شده از ۱۴٪ وزنی CA بیشترین میزان نمک را پس زده است. آن‌ها گزارش کردند که هر چه غلظت

رخ داده، ساختاری بسیار متخلخل (دارای حفرات انگشت مانند (Finger-Like)) به دست می‌آید. اما در حالتی که تمایل مشترکشان کم باشد غشایی نامتقارن با لایه روین متراکم و ساختاری اسفنج گونه (Sponge-Like) تشکیل می‌شود (شکل ۲) [۲].

انحلال CA در حلال‌ها به عوامل پرشماری نظیر درجه استخلاف (DS) گروه‌های استیل و همچنین توزیع آن‌ها بر روی زنجیر پلیمر بستگی دارد. سلولز استات با درجه استخلاف بزرگ‌تر از یک در حلال‌های آبی حل‌نشده بوده اما در بسیاری از حلال‌های آلی انحلال‌پذیر است. در این بین استون و اسید استیک حلال‌های بسیار خوبی برای این پلیمر هستند [۱۳].

Goncalves و همکاران گزارش کردند که غشای CA حاوی مونومر یونیت ساخته شده با حلال‌های اسید استیک و ضدحلال آب بالاترین Tg را نسبت به همین غشا اما تهیه شده با حلال استون و ضد حلال آب دارد [۱۳].

Matsuyama و همکاران اثر حلال‌های مختلف، ۲-بوتانول، متیل استات، استون، او-۳ دی‌اگزالان با ضدحلال CO₂ فوق اشباع را بر غشای CA بررسی کردند. بر اساس گزارش آن‌ها، هر چه اختلاف بین پارامترهای حلالیت حلال و ضد حلال بزرگ‌تر می‌شود، یعنی تمایل ترمودینامیکی بین

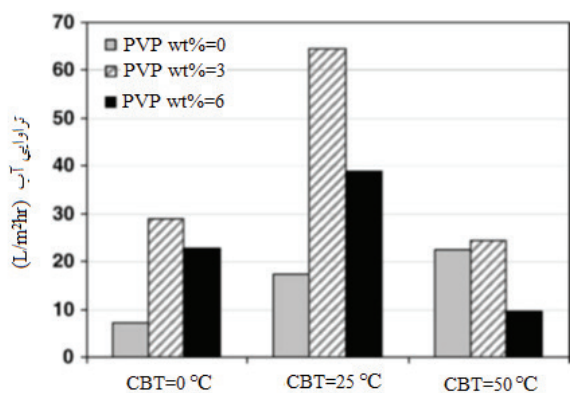


شکل ۳ اثر تفاوت مربع پارامترهای حلالیت بر ضریب تخلخل (بالا) و اندازه حفره (پایین)، {۲-بوتانول (MEK)، متیل استات (MA)، استون (AC)، ۳ او-۱ دی‌اگزالان (Dila)} [۱۶].

شد با افزایش دما میزان تخلخل زیاد شده، بنابراین علت کاهش تراوایی آب را در دمای 50°C به کم شدن میزان آب‌دوستی غشا نسبت دادند [۲۰].

۲-۴ اثر نانوذره

غشاهای معدنی با وجود مزایای زیادی که دارند به دلیل هزینه بالا و توزیع نسبتاً ضعیف در اندازه حفرات، مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. از اینرو در سال‌های اخیر گنجاندن نانوذرات معدنی درون بستر پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۲]. این نانوذرات به دلیل خاصیت آب‌دوستی که دارند سبب کاهش گرفتگی غشا می‌شوند و می‌توان غشاهایی با ساختار و عملکرد مناسب تهیه کرد [۲۳ و ۲۴]. همچنین این نانوذرات معدنی با داشتن خواص نظیر خواص ضدباکتریایی، ضدعفونی‌کنندگی، کاتالیزوری و استحکام گرمایی عملکرد غشا را بهبود می‌بخشند [۲۵]. موسوی و همکاران با ساخت غشای بستر آمیخته CA/TiO₂ به روش القای جدایش فازی با استفاده از ضد حلال در ترکیب درصدهای ۰٪، ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪، ۲۵٪ درصد وزنی نشان دادند که حضور نانوذرات TiO₂ از دو جهت بر روی شار آب خالص اثر می‌گذارد: ۱- سبب آب‌دوستی غشا می‌شود. ۲- ریخت‌شناسی و در نتیجه خواص تراوایی آن را تغییر می‌دهد. این نانوذره به عنوان ماده‌ای آب‌دوست، ناپایداری ترمودینامیکی را افزایش می‌دهد و این ناپایداری منجر به وامیزش آنی می‌شود که در نتیجه آن ماکروحفره در ساختار غشا بوجود می‌آید. در این مطالعه مشخص شد که غشای ساخته شده با مقادیر زیاد از این نانوذره ساختار متخلخلی دارد در حالی که مقادیر کم‌تر از آن ساختار متراکم‌تری دارد. در نتیجه به دست آمدن چنین ساختاری

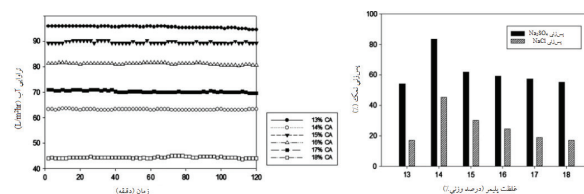


شکل ۵ تراوایی غشاهای تهیه شده استات سلولز در فشار ۰/۳۵ bar [۲۰].

پلیمر افزایش یابد زمان لازم برای جدایش فازی به دلیل گرانشی بالا طولانی می‌شود از اینرو کامل شدن فرآیند جدایش فازی سخت می‌شود. به علاوه جدایش فازی با تأخیر منجر به تشکیل غشای شبه پایدار می‌شود که مانع تشکیل لایه متراکم توسعه‌یافته در سطح غشا می‌شود و در نتیجه گزینش‌پذیری کاهش می‌یابد (شکل ۴) [۱۷]. محمدی و همکاران اثر غلظت‌های ۱۵/۵٪ و ۱۷/۵٪ از CA را در مقدار ثابت PEG (۱۰٪ وزنی) بررسی کردند و دریافتند که افزایش غلظت، سبب افزایش گرانشی و در نتیجه کاهش سرعت جابه‌جایی حلال و ضدحلال می‌شود، بنابراین غشایی نازک و متراکم به دست می‌دهد [۷].

۲-۳ اثر دمای حمام انعقاد

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در هنگام تهیه غشا، دمای حمام انعقاد است که برای این عامل و اثر آن خصوصاً بر سازوکار تشکیل غشا و در نتیجه ریخت‌شناسی و تراوایی آن مقالات زیادی ارائه نشده است [۲۰]. محمدی و همکاران اثر دو دمای 0°C و 23°C را بر غشای تهیه شده از CA به همراه مقادیر مختلف PEG بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که هرچه دما کم‌تر باشد جدایی فازی به طور آهسته‌تری رخ می‌دهد و در دماهای بالا این عمل به صورت آنی صورت می‌گیرد. از این رو غشاهای تهیه شده در دمای 0°C حفرات کم‌تری در لایه رویین و حتی زیر لایه آن داشته است و به طور کلی ساختار متراکم‌تری دارد و شار آب عبوری از آن نیز کم‌تر است [۷]. در پژوهشی دیگر محمدی و همکاران در بررسی اثر دماهای 0°C ، 25°C و 50°C بر غشای CA حاوی PVP دریافتند افزایش دما از 0°C تا 25°C سبب افزایش تراوایی آب می‌گردد اما وقتی دما را از 25°C به 50°C رسانده‌اند مقدار تراوایی آب کاهش یافته است. آن‌ها خاطر نشان ساختند که مقدار آب عبوری به ضریب تخلخل غشا و همچنین میزان آب‌دوستی آن بستگی دارد (شکل ۵). همان‌طور که گفته



غشای CA حاوی نانوذرات ZnO گزارش کردند نشان داد که فعالیت ضدباکتریایی با افزایش مقدار ZnO افزایش می‌یابد. از طرفی آن‌ها ادعا کردند که این نانوذره استحکام گرمایی غشا را کاهش داده است [۱۴].

۲-۵ اثر افزودنی

بسیاری از پلیمرهای آب‌دوست به دلیل نداشتن استحکام و پایداری مناسب، برای تهیه غشا مناسب نیستند. به همین دلیل این پلیمرها را به صورت افزودنی به پلیمرهای دیگر اضافه می‌کنند [۱۵]. انتظار می‌رود حضور افزودنی آب‌دوست مناسب سبب تشکیل حفرات با بهم پیوستگی مطلوب شود و روی میزان شار آب عبوری اثر گذار باشد [۲۸ و ۲۹].

محمدی و همکاران بررسی کردند که در دمای ثابت با افزودن مقادیر ۰ و ۳٪ PVP به غشای CA و امیزش لحظه‌ای رخ می‌دهد و ساختار بسیار متخلخل بدست می‌آید. افزایش مقدار PVP تا ۶٪ سبب گرانی و شدن محلول می‌شود که در نتیجه آن و امیزش با تأخیر رخ داده، غشایی با ساختار متراکم تشکیل می‌شود. شکل زیر نتیجه چنین ساختاری را در دمای ثابت بر میزان شار آب عبوری نشان می‌دهد [۲۰].

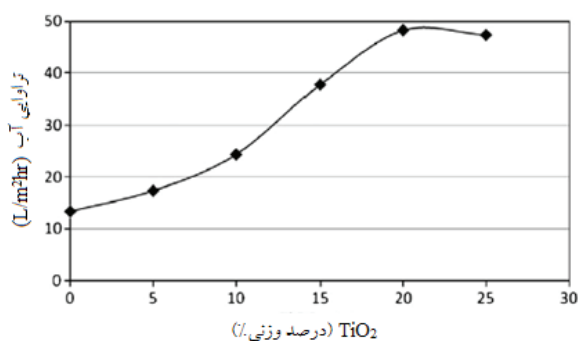
محمدی و همکاران در کار دیگری اثر افزودن PEG را در درصد‌های (۰، ۵٪ و ۱۰٪) بر غشای CA در دمای ثابت بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که این مقدار افزودنی سبب و امیزش لحظه‌ای شده، ساختاری متخلخل به دست آمده و شار آب عبوری از آن نیز افزایش یافته است. همچنین آن‌ها با اندازه‌گیری دمای Tg مشاهده کردند که افزودن PEG به دلیل ایجاد تراکم و فشردگی زنجیر پلیمری در طی تشکیل غشا، پایداری گرمایی را افزایش می‌دهد [۳۰]. Waheed و همکاران در مورد غشاهای ساخته شده با ترکیب درصد‌های مختلف PEG و CA گزارش دادند که با کاهش میزان PEG در غشا و متعاقباً افزایش میزان CA، شار آب عبوری از غشا به تدریج کاهش می‌یابد و میزان نمک بیشتری را پس می‌زند (شکل ۷). همچنین آن‌ها از ۴ غشای تهیه شده با ترکیب درصد‌های مختلف CA/PEG نمونه‌ای که بیشترین میزان پس‌زدن نمک را نشان داد (نمونه حاوی سلولزاستات بیشتر)، برای اصلاح با ترکیب درصد‌های مختلف کیتوسان انتخاب کرده و مشاهده کردند که با افزایش میزان کیتوسان، شار آب عبوری از غشا کم شده است و همچنین استحکام هیدرولیکی آن افزایش یافته است. این نکته نیز باید ذکر شود که همه غشاهای ساخته شده با کیتوسان، ساختاری

آن‌ها مشاهده کردند که غشای حاوی ۲۰٪ از این نانوذره بیشترین میزان تراوایی را دارد اما غشای حاوی ۲۵٪ نانوذره به دلیل رخ دادن پدیده تجمع نانوذرات، میزان آب کم‌تری را نسبت به غشای ۲۰٪ وزنی عبور داده است. همچنین در این پژوهش نشان داده شد که حضور نانوذرات TiO_2 سازگاری خوبی با CA داشته، پایداری گرمایی غشاهای حاوی این نانوذره افزایش می‌یابد (شکل ۶) [۲۶].

Choi و همکاران نشان دادند که با عامل‌دار کردن CNT آب‌دوستی این نانوذره بهبود می‌یابد و با گنجاندن این نانوذره در مقادیر ۰/۵٪ و ۱٪ درون غشای CA ناپایداری ترمودینامیکی افزایش می‌یابد، ماکروحفرات زیادی در زیرلایه آن تشکیل می‌شود و در نتیجه شار آب عبوری از این غشاها نسبت به غشای خالص سلولزاستات زیاد می‌شود، اما غشای حاوی ۲٪ از این نانوذره دارای زیرلایه متراکم‌تری است و نسبت به غشاهای حاوی ۱٪ نانوذره مقدار آب کم‌تری را عبور می‌دهد. آن‌ها همچنین دریافتند که با گنجاندن به ترتیب ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ نانوذره درون غشا، میزان پس‌زدن نمک نسبت به حالت خالص غشای CA کاهش می‌یابد. در مطالعه آن‌ها غشاهای حاوی ۱٪ نانوذره به دلیل داشتن تراوایی بالا و میزان پس‌زدن نمک مناسب به عنوان برترین نمونه معرفی شدند [۱۷].

E-Gul و همکاران اثر ذرات Ag را بر روی غشای CA/PEG مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که شار آب عبوری از غشا به دلیل آب‌دوست بودن ذرات Ag افزایش یافته، میزان پس‌زدن نمک نیز به دلیل حضور بار مثبت در این ذرات زیاد شده است. همچنین آن‌ها گزارش دادند که با افزایش میزان Ag در این غشا فعالیت ضدباکتریایی آن بهبود یافته اما مقاومت هیدرولیکی آن کاهش یافته است [۲۷].

نتایجی که Khan و همکاران درباره عملکرد ضدباکتریایی



شکل ۶ اثر مقدار TiO_2 بر تراوایی غشاها [۲۶].

نامتقارن داشته، هر دو زیر لایه و لایه رویین این غشاها متراکم بوده‌اند [۳۱].

۲-۶ اثر آمیخته‌سازی

یکی از روش‌های پر استفاده در رسیدن به ویژگی‌های مورد نظر آمیختن پلیمرها است [۳۲]. در فرآیند غشایی استفاده از این روش، تروایی و گزینش‌پذیری را نسبت به غشای تهیه شده از یک جزء بهبود می‌بخشد. از این رو برای ایجاد تعادل و افزایش عملکرد، بهتر است که یکی از پلیمرها آب‌دوست و دیگری آب‌گریز باشد که نیاز مورد نظر برآورده شود. بدیهی است که خواص غشای آمیخته به سازگاری پلیمرها با یکدیگر و همچنین روش اختلاط آن‌ها بستگی دارد [۳۳].

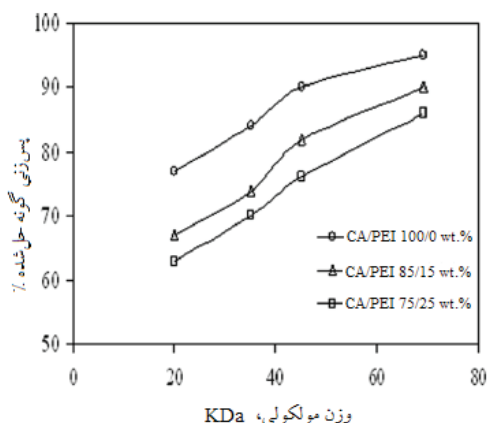
Mohan و همکاران غشای آمیخته‌ای از CA با ترکیب درصد‌های مختلف PEI از ۰٪ تا ۲۵٪ تهیه کردند. آن‌ها میزان MWCO سه نمونه از غشاها را با استفاده از پروتئین‌های مختلف اندازه گرفتند. منظور از MWCO وزن مولکولی از پروتئین است که میزان پس‌زنی آن بیش از ۸۰٪ است. بر این اساس غشای خالص CA به دلیل اندازه حفرات کوچک‌تر ۲۰ kDa، نشان داده است و غشای آمیخته‌ای با نسبت ۸۵/۱۵ و ۷۵/۲۵ به ترتیب MWCO برابر است با ۴۵ kDa و ۶۹ kDa نشان می‌دهند زیرا این دو غشا به دلیل امتزاج‌پذیری نسبی CA با PEI اندازه حفرات بزرگتری دارند (شکل ۸) [۳۲].

Zhang و همکاران غشای آمیخته‌ای از CA با ترکیب درصد‌های مختلف کربوکسی‌متیل سلولز استات (CMCA) با ۲/۵ درصد وزنی افزودنی PEG600 و بدون آن تهیه کرده، خواص مکانیکی

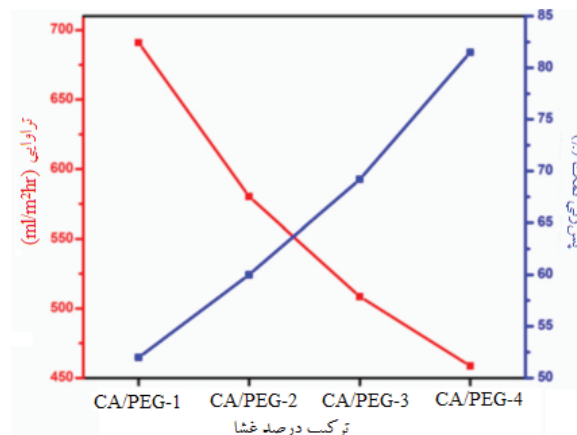
از جمله استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست این غشاها را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند با افزایش مقدار CMCA در غشاهای با/بدون افزودنی استحکام کششی به دلیل تشکیل ماکرو حفرات کاهش می‌یابد، زیرا CMCA ماده‌ای آب‌دوست بوده که سبب می‌شود ناپایداری ترمودینامیکی افزایش یابد و جدایش فازی آنی رخ دهد در نتیجه ماکرو حفره در ساختار غشا تشکیل می‌شود [۳۴]. Mohan و همکاران عملکرد غشای آمیخته‌ای (Sulfonated Polysulfone) CA/SPS با ترکیب درصد‌های ۱۰۰/۰، ۹۵/۵، ۹۰/۱۰، ۸۵/۱۵، ۸۰/۲۰، ۷۵/۲۵ و ۰/۱۰۰ با و بدون افزودنی PEG600 بررسی کردند. آن‌ها شار آب عبوری از غشاهای بدون افزودنی را اندازه‌گیری و گزارش کردند که با افزایش مقدار SPS مقدار آب عبوری از غشا افزایش می‌یابد. این افزایش شار نه تنها به دلیل ماهیت آب‌دوست SPS بلکه به دلیل افزایش امتزاج‌پذیری آمیزه ناشی از نیروی کم جاذب مولکولی بین اجزای آمیخته است [۳۵].

Krishnamoorthy و همکاران غشاهای آمیخته‌ای PVC/CA با ترکیب درصد‌های مختلف با و بدون افزودنی تهیه کردند. آن‌ها با اندازه‌گیری میزان تخلخل نمونه‌های بدون افزودنی دریافتند که غشای خالص CA تخلخل کم‌تری داشته، هرچه میزان PVC در آمیزه افزایش یافته میزان تخلخل افزایش می‌یابد. به همین ترتیب با اندازه‌گیری درصد پس‌زنی پروتئین همه نمونه‌های بدون افزودنی گزارش دادند که نمونه خالص غشای CA پروتئین BSA را به میزان بیش‌تری پس‌زده است و با افزایش مقدار PVC در آمیخته درصد پس‌زنی همه پروتئین‌ها کاهش یافته است [۳۶].

Mohan و همکاران غشای آمیخته‌ای از PSU (Polysulfone)/



شکل ۸ جدایش پروتئین‌های با وزن مولکولی متفاوت با استفاده از غشای آمیزه‌ای CA/PEI [۳۲].



شکل ۷ رابطه بین تروایی و پس‌زنی نمک [۳۱].

غشاهای به میزان بیشتری کاهش یافته است [۳۷].

۳ نتیجه گیری

در این مقاله مروری به غشاهای استات سلولز در تصفیه آب پرداخته شد. اساس کار روش رسوبدهی به وسیله غوطه‌وری به طور مختصر توضیح داده شد و اثر حلال-ضدحلال، دما و غلظت بر آن بررسی شد. علاوه بر این اثر وارد کردن نانوذره، افزودنی و آمیخته‌سازی مورد بحث قرار گرفت.

CA و CPSU/CA با ترکیب‌درصدهای مختلف ۸۵/۱۵، ۸۰/۲۰، ۷۵/۲۵ تهیه کرده، استحکام هیدرولیکی این غشاهای را اندازه‌گیری کردند. آن‌ها گزارش دادند که افزودن PSU به غشا سبب کاهش استحکام هیدرولیکی آن می‌شود. زیرا افزایش مقدار PSU در غشا نه تنها ماهیت آمورف آن را افزایش می‌دهد بلکه سبب افزایش فاصله بین زنجیرهای پلیمری می‌شود و در نتیجه استحکام غشا کاهش می‌یابد. برای غشای CA (Carboxylated Polysulfone) CPSU نیز نتایج مشابهی یعنی کاهش استحکام هیدرولیکی غشا را گزارش کردند با این تفاوت که استحکام هیدرولیکی این

مراجع

- Hatakeyama E. S., "Design and Development of New Polymer Membranes for Water Filtration Applications", Ph.D. thesis, University of California, San Diego, University of Colorado at Boulder, **2010**.
- Guillen G. R., Pan Y., Li M. and V Hoek E. M., "Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 7, 3798–3817, **2011**.
- Mannan H. A., Mukhtar H., Murugesan T., Nasir R., Mohshim D. F. and Mushtaq A., "Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes," *Chem. Eng. Technol.*, 36, 1838–1846, **2013**.
- Wang D. M., and Lai J. Y., "Recent Advances in Preparation and Morphology Control of Polymeric Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation", *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2, 229–237, **2013**.
- Lalia B. S., Kochkodan V., Hashaikeh R. and Hilal N., "A Review on Membrane Fabrication: Structure, Properties and Performance Relationship", *Desalination*, 326, 77–95, **2013**.
- سلجوقی ا., غفاریان و., اخوت ا., فناوری ساخت، اصلاح و ارزیابی غشاهای پلیمری، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، یکم، تهران، ۱۳۹۲.
- Saljoughi E., Sadrzadeh M., and Mohammadi T., "Effect of Preparation Variables on Morphology and Pure Water Permeation Flux Through Asymmetric Cellulose Acetate Membranes", *J. Memb. Sci.*, 326, 627–634, **2009**.
- Anna Lee C., a Jeffrey W. Elamb and Seth B. Darlinga, "Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application," *Environmental Science: Water Research & Technology*, 17–42, **2015**.
- Li D., Yan Y., and Wang H., "Recent Advances in Polymer and Polymer Composite Membranes for Reverse and Forward Osmosis Processes", *Progress in Polymer Science*, 61, 104–155, **2016**.
- Voicu V. K. T. S. I., "Recent Advances in Cellulose and Chitosan Based Membranes for Water Purification A Concise Review" *Carbohydr Polym.*, 146, 148–165, **2016**.
- Fischer S., Thummler K., Volkert B., Hettrich

- K., Fischer K. and Schmidt I., "Properties and Applications of Cellulose Acetate." *Macromolecular Symposia*, 89–96, **2008**.
12. Bao C., "Cellulose Acetate / Plasticizer Systems : Structure, Morphology and Dynamics". *Polymers. Universite Claude Bernard - Lyon I*, **2015**.
13. Romero R. B., Leite C. A. P. and Gonçalves M. do C., "The Effect of the Solvent on the Morphology of Cellulose Acetate/Montmorillonite Nanocomposites", *Polymer (Guildford)*, 50, 161–170, **2009**.
14. Khan S. B., Alamry K. A., Bifari E. N., Asiri A. M., Yasir M. Gzara L. Ahmad R. Z., "Assessment of Antibacterial Cellulose Nanocomposites for Water Permeability and Salt Rejection," *J. Ind. Eng. Chem.*, 24, 266–275, **2015**.
15. Jalali A., Shockravi A., Vatanpour V. and Hajibeygi M., "Preparation and Characterization of Novel Microporous Ultrafiltration PES Membranes Using Synthesized Hydrophilic Polysulfide-amide Copolymer as an Additive in the Casting Solution", *Microporous and Mesoporous Materials*, 228,1–13, **2016**.
16. Matsuyama H., Yamamoto A., Yano H., Maki T., Teramoto M., Mishima K., Matsuyama K., "Effect of Organic Solvents on Membrane Formation by Phase Separation with Supercritical CO₂," *J. Memb. Sci.*, 204, 81–87, **2002**.
17. Choi H., Yoon S. H., Son M., Celik E., Park H. and Choi H., "Efficacy of Synthesis Conditions on Functionalized Carbon Nanotube Blended Cellulose Acetate Membrane for Desalination", *Desalination. Water Treat.*, 57, 7545–7554, **2016**.
18. Wang C. F., An Y., Li Q. H., Wan S. J., Chen W. X. and Liu X. D., "Nonsolvent Effects on Morphology of Cellulose Acetate Films Prepared by Dry-Cast Process", *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 51, no. 11, pp. 2266–2275, **2012**.
19. Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology, Netherlands, Kluwer, **1996**.
20. Saljoughi E. and T. Mohammadi, "Cellulose Acetate (CA)/Polyvinylpyrrolidone (PVP) Blend Asymmetric Membranes: Preparation, Morphology and Performance", *Desalination*, 249, 850–854, **2009**.
21. Saljoughi E., Amirilargani M. and Mohammadi T., "Effect of Poly(vinyl pyrrolidone) Concentration and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability, and Thermal Stability of Asymmetric Cellulose Acetate Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 2537–2544, **2009**.
22. Ng L. Y., Mohammad A. W., Leo C. P. and Hilal N., "Polymeric Membranes Incorporated with Metal/metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review", *Desalination*, 308, 15–33, **2013**.
23. Liang S., Xiao K., Mo Y. and Huang X., "A Novel ZnO Nanoparticle Blended Polyvinylidene Fluoride Membrane for Anti-irreversible Fouling", *Journal of Membrane Science*, 394–395, 184–192, **2012**.
24. Kim J. and Van Der Bruggen B., "The Use of Nanoparticles in Polymeric and Ceramic Membrane Structures: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for Water Treatment", *Environmental Pollution*, 158, 2335–2349, **2010**.
۲۵. جعفرزاده ی.، صداقت م.، یگانی ر.، آثار نانوذرات TiO₂ و ZnO بر ساختار و رفتار گرفتگی غشاهای پلی اتیلنی، علوم و تکنولوژی پلیمر، ۴۷۷–۴۹، ۱۳۹۴.
26. Abedini R., Mousavi S. M. and Aminzadeh R., "A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO₂ Nanoparticles: Preparation, Characterization and Permeation Study", *Desalination*, 277, 40–45, **2011**.
27. Gul S.e., Waheed S., Ahmad A., Khan. S. M., Jamil T., Islam A., Hussain T., "Synthesis, Characterization and Permeation Performance of Cellulose Acetate/polyethylene Glycol-600 Membranes Loaded with Silver Particles for Ultra Low Pressure Reverse Osmosis", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57 129–138, **2014**.
28. Baghbanzadeh M., Rana D., Lan C. Q. and Matsuura T., "Effects of Inorganic Nano-Additives on Properties and Performance of Polymeric Membranes in Water Treatment", *Separation & Purification Reviews*, 45, 2, 141–167, **2015**.
29. Vidya S., Vijayalakshmi A., Nagendran A. and Mohan D., "Effect of Additive Concentration on Cellulose Acetate Blend Membranes- Preparation

, Characterization and Application Studies”, *Sep. Sci. Technol.*, 43, 1933–1954, **2008**.

30. Saljoughi E., Amirilargani M. and Mohammadi T., “Effect of PEG Additive and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability and Thermal/chemical Stability of Asymmetric CA Membranes”, *Desalination*, 262, 72–78, **2010**.

31. Waheed S., Ahmad A., Maqsood S., Gul S.- and Jamil T., “Synthesis , Characterization , Permeation and Antibacterial Properties of Cellulose Acetate / Polyethylene Glycol Membranes Modified with chitosan”, *Desalination* , 351, 59–69, **2014**.

32. Taylor P., Nagendran A., Arockiasamy D. L. and Mohan D., “Materials and Manufacturing Processes Cellulose Acetate and Polyetherimide Blend Ultrafiltration Membranes , I : Preparation , Characterization , and Application Cellulose Acetate and Polyetherimide Blend Ultrafiltration Membranes” , I : Preparation , 37–41, **2013**.

33. Nagendran A. and Mohan D. R., “Cellulose Acetate and Polyetherimide Blend Ultrafiltration Membranes : II . Effect of additive”.,*Polymers for*

Advanced Technologies, 9, 24–35, **2008**.

34. Han B., Zhang D., Shao Z., Kong L. and Lv S., “Preparation and Characterization of Cellulose Acetate / Carboxymethyl Cellulose Acetate Blend Ultra Filtration Membranes”, *Desalination* , 311, 80–89, **2013**.

35. Malaisamy R., Mahendran R., Mohan D., Rajendran M., and Mohan V., “Cellulose Acetate and Sulfonated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes . I . Preparation and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1749–1761, **2002**.

36. Krishnamoorthy L. and Mohammed P., “Separation of Proteins from Aqueous Solution Using Cellulose Acetate / Poly (Vinyl Chloride) Blend Ultrafiltration Membrane”, *Journal of Materials Science*, 2914–2921, **2011**.

37. Sajitha C. J., Mahendran R., and Mohan D., “Studies on Cellulose Acetate – carboxylated Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes — Part I”, *European Polymer Journal*, 38, 2507–2511, **2002**.