

## بررسی پدیده تورم در غشاهای شبکه مختلط با زمینه PEBA و اصلاح شده با چارچوبهای آلی - فلز و مزوپورهای سیلیکاتی

رمضان روحانی<sup>۱</sup>، مجید پاکیزه<sup>۲\*</sup>، مهدی پورافشاری<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری رشته مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد (ramezanrohani@gmail.com)

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان (pakizhe@hut.ac.ir)

۳- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد (pourafshari@um.ac.ir)

### چکیده

فرآیندهای غشایی به عنوان یک جایگزین مقرون به صرفه برای جداسازی های آلی - آبی توسعه یافته اند. انتخاب نوع غشا، جنس، ضخامت و قطر منافذ آن از جمله مهمترین پارامترهای تعیین کننده در بازده جداسازی می باشند. در فرآیندهای غشایی مانند تراوش تبخیری، نفوذ آهسته حلال مانند آب به درون زنجیره های پلیمری غشا، سبب ایجاد پدیده تورم در غشا خواهد شد. هر چه آب دوستی غشا افزایش یابد، نفوذ و جذب آب به درون شبکه پلیمری غشا تسهیل شده و سبب متورم شدن غشا و در نهایت باعث حل شدن غشا در آب می شود. اصلاح غشا با ترکیبات آب گریز سبب می شود تا نفوذ آب به درون غشا کند شده و از شدت متورم شدن غشا کاسته شود. در جداسازی های غشایی مانند تراوش تبخیری برای جداسازی ترکیبات آلی فرار، تورم غشا پدیده منفی بوده و باید تا حد امکان از شدت آن کاسته شود. در پژوهش حاضر ابتدا غشای خالص PEBA به روش ریخته گری محلول سنتز شد. سپس نانوذرات از پیش سنتز شده ZIF-8 از خانواده چارچوب های آلی - فلز و MCM-41 از خانواده مزوپورهای سیلیکاتی در دو حالت کلسینه شده و کلسینه نشده به غشا افزوده شدند. پس از ساخته شدن غشاهای شبکه مختلط، آنها را در محلول آب و تولوئن قرار داده و میزان تورم هر غشا را محاسبه نموده و در نهایت مشخص شد که با افزودن هر چه بیشتر نانوذرات به غشا میزان تورم افزایش خواهد داشت.

**واژه های کلیدی:** درجه تورم، تولوئن، غشاهای شبکه مختلط، چارچوب های آلی - فلز، مزوپور سیلیکاتی.

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

## ۱- مقدمه

در سال های اخیر فرآیندهای غشایی به عنوان یک جایگزین مقرون به صرفه برای جداسازی های آلی - آبی توسعه یافته اند. انتخاب نوع غشا، جنس، ضخامت و قطر منافذ آن از جمله مهمترین پارامترهای تعیین کننده در بازده جداسازی می باشند. در فرآیندهای غشایی مانند تراوش تبخیری، نفوذ آهسته حلال مانند آب به درون زنجیره های پلیمری غشا، سبب ایجاد پدیده تورم<sup>۱</sup> در غشا خواهد شد. هرچه آب دوستی غشا افزایش یابد، نفوذ و جذب آب به درون شبکه پلیمری غشا تسهیل شده و سبب متورم شدن غشا و در نهایت باعث حل شدن غشا در آب می شود. اصلاح غشا با ترکیبات آب گریز سبب می شود تا نفوذ آب به درون غشا کند شده و از شدت متورم شدن غشا کاسته شود.

در جداسازی های غشایی مانند تراوش تبخیری برای جداسازی ترکیبات آلی فرار، تورم غشا پدیده منفی بوده و باید تا حد امکان از شدت آن کاسته شود. عملکرد جداسازی فرآیند تراوش تبخیری با غشاهای متراکم به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی غشا، مخلوط خوراک، ساختار و ریخت شناسی<sup>۲</sup> غشا و نیز شرایط عملیاتی بستگی دارد. تغییرات در غلظت خوراک به طور مستقیم بر روی میزان تورم غشا تاثیرگذار است. میزان جذب در سطح مشترک غشا و میزان نفوذ اجزا درون غشا به غلظت اجزای خوراک و میزان انحلال پذیری آنها درون غشا بستگی دارد [۱].

صادقی و همکاران [۲] درجه تورم غشاهای PVA آغشته شده با گرافن اکسید ساخته شده برای آب زدایی از ایزوپروپانول را مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس نایج بدست آمده در این تحقیق مشخص شد که با افزایش درصد گرافن اسید در غشا میزان تورم غشا رو به افزایش خواهد رفت. در پژوهش دیگری که توسط پریوتویدودو<sup>۳</sup> [۳] انجام شد، اثر تورم بر انتقال آب از غشای PVA مورد بررسی قرار گرفت. غشای PVA دارای درجه تورم بالایی در مخلوط اتانول - آب است که منجر به کاهش قابل توجه گزینش پذیری می شود. برای محدود کردن میزان تورم، غشاهای PVA با واکنش اتصال عرضی توسط گلو تار آلدنئید اصلاح شیمیایی شدند. در پژوهش فعلی در نظر است تا ابتدا غشای خالص PEBA به روش ریخته گری محلول سنتز شود. سپس نانوذرات از پیش سنتز شده ZIF-8 از خانواده چارچوب های آلی - فلز و MCM-41 از خانواده مزوپورهای سیلیکاتی در دو حالت کلسینه شده و کلسینه نشده به غشا افزوده شوند. پس از ساخته شدن غشاهای شبکه مختلط، آنها را در محلول آب و تولوئن قرار داده و میزان تورم هر غشا را محاسبه نموده و در نهایت به بررسی و مقایسه این پدیده در غشاها پرداخته خواهد شد.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- مواد مورد نیاز

کلیه مواد اولیه استفاده شده در تهیه نمونه ها به همراه نام کامل، کاربرد، خلوص و شرکت تامین کننده آنها در جدول ۱ ارائه شده است. لازم به توضیح است که پلیمر خریداری شده برای تهیه غشا، قبل از مصرف، با قرار گرفتن در آون در دمای ۴۰ °C خشک شد. همچنین، بقیه مواد اولیه نیز، به محض دریافت مورد استفاده قرار گرفتند.

<sup>1</sup> Swelling

<sup>2</sup> Morphology

<sup>3</sup> Praptowidodo

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

جدول ۱. لیست کلیه مواد استفاده شده در تهیه نمونه‌ها

ردیف	نام ماده	کاربرد	تامین کننده	نوع یا خلوص
۱	پلی اتر بلاک آمید (PEBA)	تهیه غشا	Arkema	نوع ۲۵۳۳
۲	۲-متیل ایمیدازول <sup>۱</sup>	تهیه ZIF-8	Sigma-Aldrich	۹۹ درصد
۳	روی نیترات (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	تهیه ZIF-8	Sigma-Aldrich	۹۸ درصد
۴	متانول	تهیه ZIF-8	Merck	۹۸ درصد
۵	سدیم سیلیکات (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O)	تهیه MCM-41	Sigma-Aldrich	۹۸ درصد
۶	ستیل تری آمونیوم بروماید (CTAB)	تهیه MCM-41	Merck	۹۹ درصد
۷	هیدروکلریک اسید (HCl)	تهیه MCM-41	Merck	۳۷ درصد
۸	اتانول	حلال تهیه غشا	Merck	۹۸ درصد
۹	تولوئن	آلاینده	Merck	۹۹ درصد

## ۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

ابتدا نانوذرات ZIF-8 و MCM-41 به روش سل - ژل که در مقالات قبلی معرفی شده است، سنتز شدند [۴, ۵]. سپس اقدام به تهیه غشاهای خالص PEBA براساس روش ریخته گری محلول شد [۶]. برای تهیه غشاهای شبکه مختلط، ابتدا X گرم از نانوذرات ZIF-8 و MCM-41 به ازای ۱۰۰ گرم پلیمر خالص توزین شد. مراحل تهیه غشاهای شبکه مختلط شبیه مراحل تهیه غشای خالص بود، با این تفاوت که نانوذرات در همان ابتدا به حلال حاوی پلیمر اضافه می‌شدند. مخلوط به مدت ۳ ساعت توسط همزن مغناطیسی به هم زده شده و سپس سه مرتبه، هر بار به مدت ۲۰ دقیقه، در حمام فراصوت تحت امواج قرار می‌گرفتند تا نانوذرات به طور کاملاً یکنواخت در محلول پلیمری توزیع شوند. در نهایت، برای این که حلال تبخیر شود، محلول پلیمری روی یک پتری دیش ریخته شده و با انتقال به آون در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ ساعت قرار می‌گرفت.

## ۲-۳- روش محاسبه درجه تورم

پدیده تورم در غشاها بر اساس مفهومی به نام درجه تورم<sup>۱</sup> مورد ارزیابی قرار می‌گیرد که با رابطه (۱) محاسبه خواهد شد [۷].

$$DS = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \quad (1)$$

در این رابطه  $M_0$  و  $M_1$  به ترتیب جرم غشای متورم و جرم غشای خشک می‌باشند.

## ۲-۴- روش اندازه گیری درجه تورم

برای محاسبه درجه تورم براساس رابطه (۱)، ابتدا غشای خشک توزین می‌شود و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در محلول از پیش ساخته ۳۰۰ ppm تولوئن در آب غوطه‌ور می‌شود. سپس، غشای متورم از درون محلول بیرون آورده شده و با یک دستمال خشک می‌شود

<sup>1</sup> Degree of swelling (DS)

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

## 12<sup>th</sup> National Congress of the New Technologies in Sustainable Development of Iran

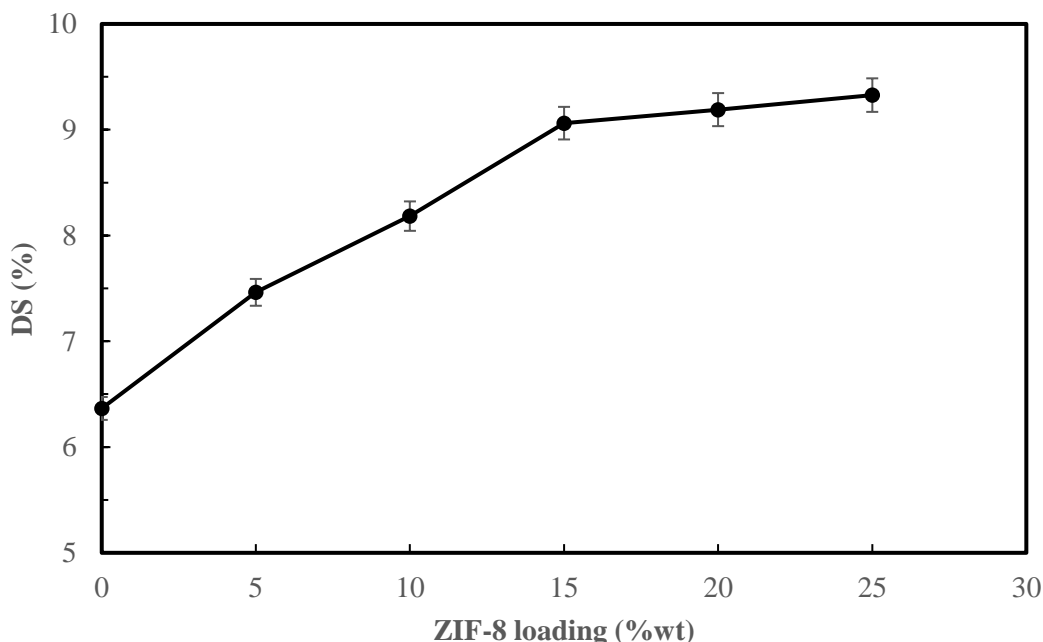
senacnf.ir

تا مایعات چسبیده به سطح آن از بین برود و دوباره توزین می‌شود. به منظور دستیابی به یافته‌های دقیق‌تر در شرایط مشابه، هر نمونه سه بار در محلول مورد نظر غوطه‌ور شده و میانگین نتایج گزارش خواهد شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل‌های ۱ و ۲ نشان‌دهنده تغییرات درجه تورم غشاهای خالص و شبکه مختلط با افزایش بارگذاری افزودنی‌ها می‌باشند. با دقت در شکل ۱ ملاحظه می‌شود که با افزایش بارگذاری نانوذرات ZIF-8 از ۰ به ۱۵ درصد، درجه تورم غشاها به طور مستمر و با شیب زیادی افزایش یافته است. پس از بارگذاری ۱۵ درصد نیز افزایش درجه تورم ادامه پیدا کرده، اما شیب آن کمتر شده است. برای توضیح علل این مشاهده می‌توان استدلال کرد که هنگامی که مقدار ZIF-8 در غشا بین ۰ تا ۱۵ درصد تغییر می‌کند، توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات در ساختار غشا ایجاد می‌شود. همین یکنواختی در پراکنش ذرات در غشا سبب آمیختگی بهتر ذرات با زنجیره‌های پلیمری خواهد شد. پس در هنگام غوطه‌ور شدن غشا در محلول آب و تولوئن، تولوئن بیشتری به سمت غشا جذب خواهد شد و غشا متورم‌تر می‌شود. همین عامل سبب افزایش شیب نمودار درجه تورم می‌شود.

برای نمونه‌هایی با بارگذاری بالاتر از ۱۵ درصد، تجمع نانوذرات یا کلوخه شدن منجر به ایجاد حفرات بزرگ در درون غشا خواهد شد. تجمع ذرات سبب کاهش سطح تماس میان نانوذرات و مولکول‌های تولوئن شده و لذا مکان‌های فعال برای جذب تولوئن کاهش می‌یابد. ایجاد حفرات در ساختار غشا نیز آمیختگی و یک‌پارچگی میان ذرات افزودنی و زنجیره‌های کربنی پلیمر را مختل کرده و جذب تولوئن در ساختار غشا نسبت به بارگذاری‌های کمتر کاهش می‌یابد و متعاقباً شیب افزایش درجه تورم را کاهش می‌دهد [۸].



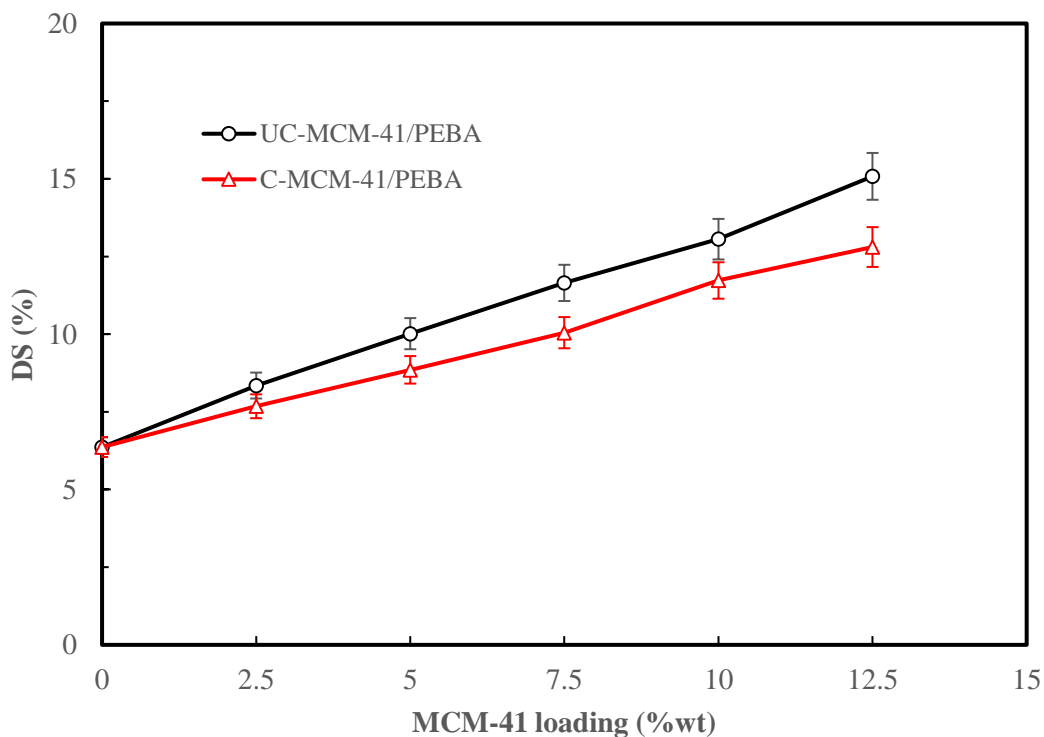
شکل ۱. درجه تورم غشاهای شبکه مختلط در بارگذاری‌های مختلف زئولیت ZIF-8

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

شکل ۲ تغییرات درجه تورم غشاهای شبکه مختلط محتوی افزودنی MCM-41 کلسینه نشده و کلسینه شده را نشان می‌دهد. با توجه به حضور ذرات در ساختار غشا، درجه تورم نسبت به غشای خالص به طور مداوم با افزایش بارگذاری برای هر دو نمونه افزایش یافته است. علاوه بر این، همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، شیب افزایش درجه تورم در غشاهای آمیخته شده با UC-MCM-41 بیشتر از غشاهای دارای افزودنی C-MCM-41 است. در واقع، زنجیره‌های کربنی متعلق به ماده فعال سطحی (CTAB) موجود در حفرات افزودنی کلسینه نشده، باعث جذب بیشتر تولوئن و در نتیجه تورم بیشتر غشا شده‌اند. طی فرآیند کلسینه شدن، این زنجیره‌های آلی آب‌گریز از ساختار ذرات افزودنی حذف می‌شوند. لذا قدرت جذب تولوئن کاهش خواهد یافت و متعاقباً غشا کمتر متورم می‌شود.



شکل ۲. درجه تورم غشاهای شبکه مختلط در بارگذاری‌های مختلف MCM-41

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش غشای خالص PEBA به روش ریخته‌گری محلول سنتز شد. سپس نانوذرات از ZIF-8 از خانواده چارچوب‌های آلی - فلز و MCM-41 از خانواده مزوپورهای سیلیکاتی در دو حالت کلسینه شده و کلسینه نشده به غشا افزوده شدند. پس از ساخته شدن غشاهای شبکه مختلط، آنها را در محلول ۳۰۰ ppm آب و تولوئن قرار داده شدند و میزان تورم هر غشا را محاسبه شد. در نهایت مشخص شد که با افزودن هر چه بیشتر نانوذرات به غشا میزان تورم افزایش خواهد داشت. با افزایش بارگذاری نانوذرات ZIF-8 از ۰ به ۱۵ درصد، درجه تورم غشاها به طور مستمر و با شیب زیادی افزایش یافته است. پس از بارگذاری ۱۵ درصد نیز افزایش درجه تورم ادامه پیدا کرده، اما شیب آن کمتر شده است. برای توضیح علل این مشاهده می‌توان استدلال کرد که هنگامی که مقدار ZIF-8 در غشا بین ۰ تا ۱۵ درصد

# دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

تغییر می‌کند، توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات در ساختار غشا ایجاد می‌شود. همین یکنواختی در پراکنش ذرات در غشا سبب آمیختگی بهتر ذرات با زنجیره‌های پلیمری خواهد شد. پس در هنگام غوطه‌ور شدن غشا در محلول آب و تولوئن، تولوئن بیشتری به سمت غشا جذب خواهد شد و غشا متورم‌تر می‌شود. همین عامل سبب افزایش شیب نمودار درجه تورم می‌شود. برای نمونه‌هایی با بارگذاری بالاتر از ۱۵ درصد، تجمع نانوذرات یا کلوخه شدن منجر به ایجاد حفرات بزرگ در درون غشا خواهد شد. تجمع ذرات سبب کاهش سطح تماس میان نانوذرات و مولکول‌های تولوئن شده و لذا مکان‌های فعال برای جذب تولوئن کاهش می‌یابد. شیب افزایش درجه تورم در غشاهای آمیخته شده با UC-MCM-41 بیشتر از غشاهای دارای افزودنی C-MCM-41 است. در واقع، زنجیره‌های کربنی متعلق به ماده فعال سطحی (CTAB) موجود در حفرات افزودنی کلسینه نشده، باعث جذب بیشتر تولوئن و در نتیجه تورم بیشتر غشا شده‌اند. طی فرآیند کلسینه شدن، این زنجیره‌های آلی آب‌گریز از ساختار ذرات افزودنی حذف می‌شوند. لذا قدرت جذب تولوئن کاهش خواهد یافت و متعاقباً غشا کمتر متورم می‌شود.

## منابع

- [۱] J. G. Villaluenga and A. Tabe-Mohammadi, "A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes," *Journal of Membrane Science*, vol. 169, no. 2, pp. 159-174, 2000.
- [۲] M. H. Sadeghi, H. R. Mortaheb, K. T. Heidar, and F. Gallucci, "Dehydration of isopropanol by poly (vinyl alcohol) hybrid membrane containing oxygen-plasma treated graphene oxide in pervaporation process," *Chemical Engineering Research and Design*, 2022.
- [۳] V. S. Praptowidodo, "Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane," *Journal of molecular structure*, vol. 739, no. 1-3, pp. 207-212, 2005.
- [۴] R. Rohani, M. Pakizeh, and M. P. Chenar, "A new route for ZIF-8 synthesis and its application in MMM preparation for toluene removal from water using PV process," *Chemical Engineering Research and Design*, 2022.
- [۵] R. Rohani, M. Pakizeh, and M. P. Chenar, "Toluene/water separation using MCM-41/PEBA mixed matrix membrane via pervaporation process," *Journal of Membrane Science*, p. 120988, 2022.
- [۶] A. Ehsani and M. Pakizeh, "Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax® 2533 mixed matrix membranes," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 66, pp. 414-423, 2016.
- [۷] R. Khan *et al.*, "Enhancing the pervaporation performance of PEBA/PVDF membrane by incorporating MAF-6 for the separation of phenol from its aqueous solution," *Separation and Purification Technology*, vol. 256, p. 117804, 2021.
- [۸] C. Ding, X. Zhang, C. Li, X. Hao, Y. Wang, and G. Guan, "ZIF  $\Lambda$ -incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with high efficiency," *Separation and Purification Technology*, vol. 166, pp. 252-261, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.04.027.