



الکتروریسی غشاهای نانولیفی برای میکروفیلتراسیون با شار بالا

مترجم: مهندس محسن عسگری

چکیده

غشاهای نانولیفی الکتروریسی شده با تخلخل زیاد برای کاربرد در فیلتراسیون آب بطور قابل توجهی مورد علاقه قرار گرفته‌اند. برای درک اثرات ساختارهای نانولیفی الکتروریسی شده روی کارایی فیلتراسیون، مجموعه‌ای از غشاها با قطر، توزیع قطری و ضخامت‌های مختلف، تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج، دلالت بر رابطه مستحکم بین پارامترهای فیزیکی غشا و کارایی فیلتراسیون دارد. مثلاً غشای ضخیم تر با میانگین قطری کمتر، برای تشکیل اندازه منفذ کوچکتر و توزیع اندازه منفذ باریکتر بشدت مناسب است، حتی باوجودیکه اثر ضخامت غشا نسبتاً محدود است.

بر پایه کنترل موفقیت آمیز کل ساختار کامپوزیتی (پلی اکریلونیتریل (PAN) الکتروریسی شده/منسوج بی بافت پلی اتیلین ترفتالات (PET) شامل لایه الکتروریسی شده به ضخامت $10 \pm 20 \mu\text{m}$ و میانگین قطری $100 \pm 20 \text{ nm}$ ، یک غشای میکروفیلتراسیون (MF) با شار بالا با ماکزیمم اندازه منفذ $0.3 \pm 0.62 \mu\text{m}$ و میانگین اندازه منفذ $0.1 \pm 0.22 \mu\text{m}$ بدست آمد. غشاهای میکروفیلتراسیونی نانولیفی PAN/PET بکار گرفته شده نسبت به غشای میکروفیلتراسیونی تجاری با میانگین اندازه منفذ مشابه ($0.22 \mu\text{m}$)، با شار دو تا سه برابر ($1/5 \sim$) بطور چشم گیری بهتر عمل می کند. فیلتر میکروفیلتراسیون نانولیفی قادر است نسبت ابقا خیلی بالایی از میکروذره و باکتری (LVR=6) ایجاد کند. نتایج نشان می دهد غشاهای نانولیفی الکتروریسی شده سازه های فوق العاده برای کاربردهای میکروفیلتراسیون با شار بالا هستند.

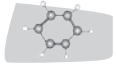
مقدمه

غشاهای الکتروریسی شده که وقتی در مقایسه با غشاهای پلیمری و سرامیکی قرار می‌گیرند، معمولاً دارای تخلخل بیشتر (معمولاً حدود ۸۰٪) اما محدودیت برای تخلخل بالاتر وجود ندارد، وزن پایه کمتر، مساحت سطحی موثر بزرگتر (تا ۴۰ متر مربع بر گرم بسته به قطر الیاف) و منافذ از درون متصل پیوسته هستند. این ویژگیها می‌تواند مستقیماً کارایی شار را بدون قربانی کردن نسبت ابقا آلاینده بهبود بخشد. ساختار منحصربفرد غشاهای نانولیفی نه تنها برای فیلتراسیون آب، بلکه بطور کلی برای جداسازی های شیمیایی در مایعات هم مفید است. برای فیلتراسیون آب، کاربرد غشاهای الکتروریسی شده بطور موفقیت آمیزی در میکروفیلتراسیون، اولترا فیلتراسیون و نانوفیلتراسیون ثابت شده است.

ساختار غشای نانولیفی الکتروریسی شده را از طریق تنظیم پارامترهای گوناگون فرایند و محلول از قبیل ترکیب محلول و غلظت، قدرت میدان الکتریکی، نرخ جریان محلول، شرایط محیطی (مثل رطوبت و نرخ تبخیر حلال)، آرایش جمع کننده و ... می‌توان کنترل کرد. اخیراً چند گروه تحقیقاتی نانوالیاف الکتروریسی شده با دامنه قطری ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر را برای کاربردهای میکروفیلتراسیون تهیه کرده‌اند. یک گروه گزارش کرده که داربست نانولیفی مطلوب برای فیلتراسیون عمقی موفق باید قطر لیفی یکنواخت (یعنی الیاف با توزیع قطر یکنواخت) و ضخامت مناسب داشته باشد. گروههای تحقیقاتی دیگر استفاده از غشاهای نانولیفی برپایه الکتروریسی پلی اکریلونیتریل (PAN)، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)، پلی سولفون و پلیمرهای گرفت شده را برای حذف ذرات ذرات میکرونی ثابت کرده اند. آنها یافته اند که غشاهای الکتروریسی شده با قطر لیفی ۳۸۰-۱۶۰ نانومتر، قابلیت خوبی برای حذف بیش از ۹۰٪ ذرات در مقیاس میکرون (قطر بیش از یک میکرومتر) از آب و نرخ شار خیلی بالا (چندین برابر غشاهای تجاری در فشار ثابت) نشان می دهند. هرچند، چالش فیلتراسیون ذرات زیرمیکرون با استفاده از غشاهای الکتروریسی شده موفقیت آمیز

آب یکی از مهمترین منابع روی سیاره ماست. اخیراً، منابع آب شیرین با نرخ هشدار دهنده ای در حال اتمام هستند. بیش از یک میلیارد نفر دسترسی به آب سالم ندارند و بیش از دو میلیارد نفر در مناطق با دارای مشکل آب زندگی می کنند. از منظر افزایش آلودگی های جهانی و رشد نگرانی آلودگی های زیست محیطی، تصفیه آب، موثذند و مقرون بصره تر شده است. در میان فناوری های تصفیه آب، فرایندهای فیلتراسیون غشایی با نیروی محرکه فشار (شامل میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO)) از فناوری های با مصرف موثر انرژی هستند. برخلاف نمک-زدایی که انرژی زیتدی مصرف می کند، فرایندهای فیلتراسیون غشایی نسبتاً سریع، موثر و کاربردی هستند. میکروفیلتراسیون، فرایندی است که با کمترین مصرف انرژی، با عبور آب آلوده از میان غشای متخلخل با اندازه منفذ از ۰/۱ تا ۱۰ میکرومتر آلودگی هایی چون ذرات و باکتری ها را از بین می برد. مثلاً حذف موثر بیماری های حمل شونده توسط آب از قبیل کرایپتوسپوریدیوم و ایشرشای کولای در فشار پایین، با استفاده از غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون و غشاهای میکروفیلتراسیونی معدنی (مثل سرامیک) ثابت شده است. هر دو نوع چنین غشاهایی نقاط ضعف و قوت خود را دارد. فرایندهای غشایی میکروفیلتراسیونی سرامیکی، ثابت و پایداری حرارتی فوق العاده دارند اما نفوذپذیری کمتر و انعطاف پذیری پایین تر داشته و گران تر هستند. آن دسته از غشاهای پلیمری که با روش وارونگی فازی تهیه می-شوند، نسبتاً ارزان هستند اما ساختار نامتقارنی دارند که منجر به تخلخل سطحی پایین و همچنین نفوذپذیری کم می شود.

الکتروریسی، روش تولیدی است که می‌تواند ساختار نانولیفی بی بافتی را که برای تصفیه آب مفید است ایجاد کند. این به دلیل آنست که غشاهای الکتروریسی شده قادرند بر محدودیت های شار غشاهای پلیمری و سرامیکی غلبه کنند. مخصوصاً



آرایش الیاف و ضخامت داربست با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM, FEI PHENOM) مجهز به یک تفنگ صدور میدان اسکاتکی (10 KV) و یک جمع کننده روبینسون، آنالیز شد. به منظور کاهش اثر بار، قبل از تصویربرداری SEM تمام نمونه‌ها بمدت ۳۰ ثانیه با طلا پوشش داده شدند. از گسست غشاها پس از عملیات فریز کردن نیتروژن مایع، تصاویر سطح مقطع گرفته شد. برای اندازه گیری میانگین قطر الیاف برای بیش از ۴۰ نمونه تصادفی از نرم افزاری میکروسکوپی استفاده شد. با ترکیب تصاویر SEM سطح مقطع و میکرومتر، ضخامت لایه داربستی الکترونیسی شده تعیین شد. تخلخل که تحت عنوان PACKING DENSITY هم شناخته می شود، نسبت حجم خالی به حجم توده است. تخلخل غشاهای نانولیفی یا معادله زیر تخمین زده شد:

$$P = \frac{1-\rho}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

P دانسیته داربست الکترونیسی شده PAN و ρ_0 دانسیته بالک پلیمری است. دانسیته لایه داربستی PAN از میانگین ده نمونه تعیین شد. اندازه منفذ bubble-point و جریان میانگین غشاهای نانولیفی با تخلخل سنج جریان موبینه (PMI, Inc.) تعیین شد. بیشینه اندازه منفذ غشا با آزمون bubble-point که بر مبنای اصول زیر است اندازه گیری شد.

با افزایش تدریجی هوایی که واکنش نمی دهد، مایع ترکننده (Galwick, PMI) از طریق عبور هوا از بزرگترین منافذ، در غشا قرار گرفت. رابطه بین بیشینه اندازه منفذ و فشار متناظر، با معادله یانگ-لاپلاس تبیین شد. اندازه منفذ جریان میانگین با عبور ۵۰٪ جریان از منافذ اندازه گیری شد. این عدد، متفاوت از میانگین اندازه منفذ است زیرا جریان عبوری از منافذ با اندازه بزرگ می-تواند نسبت به جریان عبوری از منافذ با قطر کوچک به طور نامتناسبی بزرگتر باشد. معمولاً، اندازه منفذ جریان میانگین در

نمود. همچنین محققان قطر الیاف و اندازه منفذ در غشاهای الکترونیسی شده را به هم ارتباط دادند هر دودسته مقادیر اندازه منفذ BUBBLE POINT و اندازه منفذ جریان میانگین با کاهش قطر الیاف کاهش نشان دادند.

هدف از این مطالعه درک بیشتر رابطه بین پارامترهای ساختاری غشای نانولیفی الکترونیسی شده (یعنی میانگین قطر الیاف، توزیع اندازه قطر الیاف، ضخامت غشا و تخلخل) و کارایی میکروفیلتراسیون برای تصفیه آب بود. بر اساس این مطالعه، غشای الکترونیسی برپایه داربست نانولیفی پلی اکریلونیتریل (PAN) الکترونیسی شده و بستر بی بافت پلی اتیلن ترفتالات (PET) تهیه و برای حذف ذرات در مقیاس میکرون و ای.کلای از آب آلوده با بررسی مقایسه ای همزمان با غشای میکروفیلتراسیونی تجاری (MILLIPORE, GSWP) با اندازه منفذ ۰/۲۲ میکرومتر که بطور گسترده ای برای حذف باکتری و سایر کاربردهای فیلتراسیون آب استفاده می شود بکار گرفته شد. PAN و PET به دلیل پایداری مکانیکی و حرارتی همینطور مقاومت فوق العاده در برابر حلال به ترتیب به عنوان پلیمرهای مانع و بستر انتخاب شدند.

تجربی

مواد

پلی اکریلونیتریل (PAN) با میانگین وزن مولکولی (Mw) 1.5×10^5 g/mol از Scien-tific Polymer Products خریداری شد. N,N-دی متیل فرمامید (DMF) ۹۹/۸٪ از سیگما-آلد ریچ خریداری شد. غشای بیبافت پلی اتیلن ترفتالات (PET) از سانکو ژاپن (No.16-1) گرفته شد. میکروسفیرهای پلی بید کربوکسیلات ۰/۲۰، ۰/۵۰ و ۱/۰ میکرومتر از پلی ساینس خریداری شد. ای.کلای (ATCC 15597)، یک باکتری غیربیماری زا خریداری و آماده شد (ATCC 271). یک غشای میکروفیلتراسیون تجاری (مدل GSPW، میلی پور) با اندازه اسمی منفذ ۰/۲۲ میکرومتر هم به منظور مقایسه مورد آزمون قرار گرفت.

آماده سازی غشاهای نانولیفی

روش های مقدماتی برای تولید غشاهای نانولیفی به این ترتیب است. محلول های PAN با غلظت ۱۰-۲ wt% در حل کردن پودر پلیمر در DMF و همزدن محلول در ۶۰ درجه سانتی گراد بمدت ۲۴ ساعت تا یکنواخت شدن محلول، آماده شد. ویسکوزیته و رسانایی این محلول ها به ترتیب با ویسکومتر دیجیتال بروکفیلد (مدل LVTDCP) و رسانایی سنج اوکتون اوتیج (سری CON 11) اندازه گیری شد.

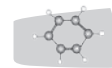
محلول PAN/DMF مستقیماً با دستگاه الکترونیسی اوتوماتیک شامل یک ریسندة فلزی، یک پمپ، یک منبع تغذیه با ولتاژ بالا و یک جمع کننده انتقالی، روی بستر بی بافت PET الکترونیسی شد. دستگاه الکترونیسی داخل یک محفظه ای که رطوبت محیطش با سامانه هوای فشرده تنظیم می شد، بکار انداخته شد. تمام نمونه ها با رشته سازی به قطر ۱ میلی متر، نرخ تغذیه محلول ۲۵-۲۰ میکرولیتر بر دقیقه، دمای محیط ۲۴-۲۲ درجه سانتی گراد، رطوبت ۵۰-۴۰٪ و فاصله رشته ساز تا جمع کننده ۲۴-۶ سانتی متر که بطور سیستماتیک تغییر می کردند، الکترونیسی شد. اثر غلظت محلول روی قطر الیاف هم ارزیابی شد. در این مطالعه، ولتاژی که پایدارترین مخروط تیلور یا جت را نشان داد، انتخاب شد که در محدوده ۱۴-۳۰ kV بود. پارامترهای انتخابی برای الکترونیسی محلول های PAN با غلظت ۱۰-۴ wt% در جدول ۱ شرح داده شده است. اثر ضخامت لایه الکترونیسی شده PAN روی کارایی فیلتراسیون هم بصورت سیستماتیک بررسی شد.

ارزیابی غشاهای نانولیفی

پارامترهای لایه الکترونیسی شده غشاهای نانولیفی از قبیل میانگین قطر الیاف،

جدول ۱. پارامترهای بهینه شده الکترونیسی محلول PAN با غلظت ۱۰ wt% -۴ در این مطالعه

غلظت PAN (wt%)	نرخ تغذیه (μL/min)	فاصله تا جمع کننده (cm)	ولتاژ (kV)	دما (°C)	رطوبت (%)
۴	۲۰	۶	۱۲	۲۰	۵۰
۴	۲۰	۱۰	۱۳	۲۰	۵۰
۴	۲۲	۱۹	۳۰	۲۰	۵۰
۶	۲۰	۶	۱۴	۲۰	۵۰
۶	۲۰	۱۰	۱۶	۲۰	۵۰
۶	۲۲	۱۹	۲۵	۲۰	۵۰
۸	۲۰	۶	۱۳	۲۰	۵۰
۸	۲۰	۱۰	۲۰	۲۰	۵۰
۸	۲۲	۱۹	۲۳	۲۰	۵۰
۱۰	۲۰	۶	۱۲	۲۰	۵۰
۱۰	۲۰	۱۰	۲۵	۲۰	۵۰
۱۰	۲۲	۱۹	۲۱	۲۰	۵۰



ارزیابی خصوصیات فیلتراسیون آب موثرتر است.

ارزیابی میکرو فیلتراسیون

مدولی از فیلتراسیون انتهابسته (میکروسرنگ نگه دارنده فیلتر 25 mm، میلی پور) با یک کنترل کننده فشار هوا مجهز شد تا شار آب خالص و نسبت ابقای غشای نانولیفی (نمونه آزمون شده شکل دیسکی با قطر 25 mm دارد) را اندازه بگیرد. تمام غشاهای PAN/PET ضخامت $100 \pm 20 \mu\text{m}$ (ضخامت لایه PAN الکتروریسی شده حدوداً $100 \mu\text{m}$) داشته و نانوالیاف PAN الکتروریسی شده، میانگین قطری $100 \pm 20 \text{nm}$ دارند. شار آب خالص بعنوان حجم آب عبوری از غشا در واحد زمان در واحد مساحت در واحد فشار عبوری تعریف می شود.

این خصوصیت انرژی لازم برای ایجاد نفوذ را منعکس کرده و راهی ساده برای مقایسه نفوذپذیری غشاهای مختلف است. در این غشا، غشاهای PAN/PET و غشاهای تجاری (GSWP، Millipore) ابتدا کاملاً خیس شدند و سپس در دمای محیط ($22-24^\circ\text{C}$) و فشارهای مختلف از 1 تا 40psi آزمون شدند. زمان صرف شده برای هر شار با یک زمان سنج استاندارد اندازه گیری و به نزدیکترین ثانیه گرد شد. نسبت ابقای میکروذره غشای نانولیفی با استفاده از روش زیر آزمون شد. سوسپانسیون ppm 100 از $0.5/0.2$ و 1 میکرومتری میکروسفیرهای پلی بید کربوکسیلات بوسیله دیسپرسیون اولتراسونیک به مدت 30 دقیقه در آب مقطر آماده شد. پس از پیش آماده سازی کمپرس آبی در فشار 15psi ، 10 میلی لیتر از سوسپانسیون با عبور از غشا (غشای PAN/PET و غشای تجاری، GSWP میلی پور) با سل انتها بسته در نرخ جریان ثابت $192 \text{ Lm}^2/\text{h}$ فیلتر شد. غلظت کربن در محلول تغذیه و محلول نفوذ کرده با آنالیز کننده کل کربن آلی (TOC، شیمادزو TOC-VCNP) اندازه گیری شد. نسبت ابقا (دفع) میکروذرات کربوکسیلات با معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{دفع} = \left(\frac{1 - C_p}{C_f} \right) \times 100\% \quad (2)$$

C_f غلظت کربن در محلول تغذیه و C_p غلظت کربن در محلول نفوذی را نشان می دهد. آزمون باکتری هم با استفاده از مدول فیلتراسیون سل انتها بسته (میکروسرنگ نگه دارنده فیلتر 25 mm، میلی پور) و 5 میلی لیتر از سوسپانسیون ای.کلای (CFU/ML 10^6) انجام شد. قبل از آزمون، سل فیلتراسیون و اتصالات در محلول غلیظ سدیم هیپوکلریت (100 ppm) ب مدت 30 دقیقه غوطه ور و سپس چندبار با آب مقطر شسته شد، درحالیکه سایر تجهیزات شیشه ای اوتوکلاو شدند (15 دقیقه در 120°C درج سانتی گراد). اندازه گیری های ابقای باکتری در دمای محیط ($22-24^\circ\text{C}$) و تحت نرخ جریان ثابت $192 \text{ L/m}^2\text{h}$ انجام شد. غلظت باکتری با روش سنجش باکتری تعیین شد بطوریکه کشت سلول، برای حداقل کردن اثرات تغییرات فیزیولوژی باکتری روی نتایج استاندارد شد. نسبت ابقای باکتری در واحد LRV (ارزش کاهش لگاریتمی) بصورت زیر تعریف شد:

$$\text{LRV} = \log \left(\frac{C_f}{C_p} \right) \quad (3)$$

که C_p و C_f به ترتیب غلظت باکتری محلول های تغذیه و نفوذی (CFU/mL) هستند.

نتایج و بحث

بررسی شرایط پایدار الکتروریسی

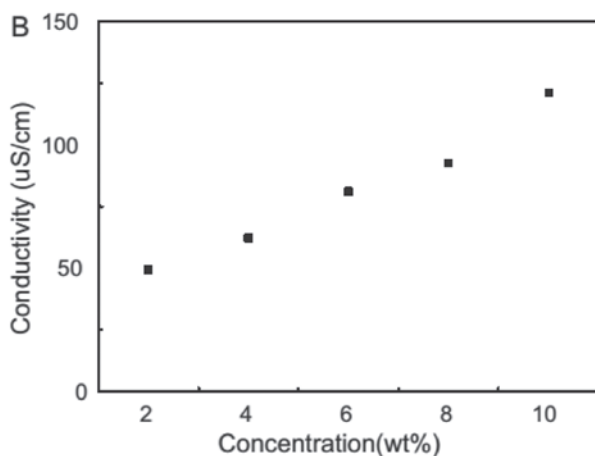
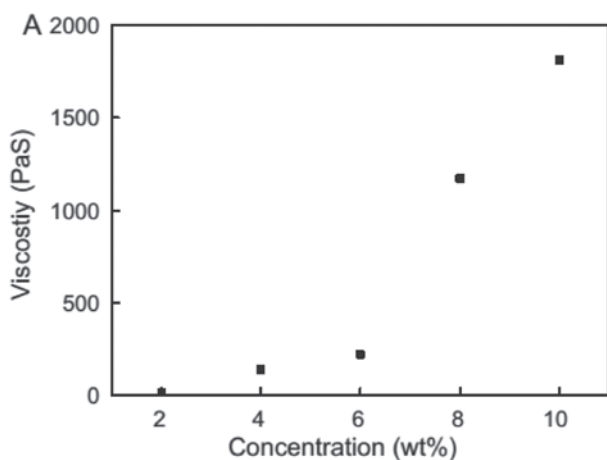
غلظت $10-2 \text{ wt}\%$ پلیمر PAN با وزن مولکولی $10^5 \times 1/5$ را می توان به

آسانی در DMF حل کرده و محلولهای یکنواخت شکل داد. شکل 1 ویسکوزیته دینامیکی و رسانایی الکتریکی این محلولها را نشان می دهد که با افزایش غلظت محلول افزایش می یابند.

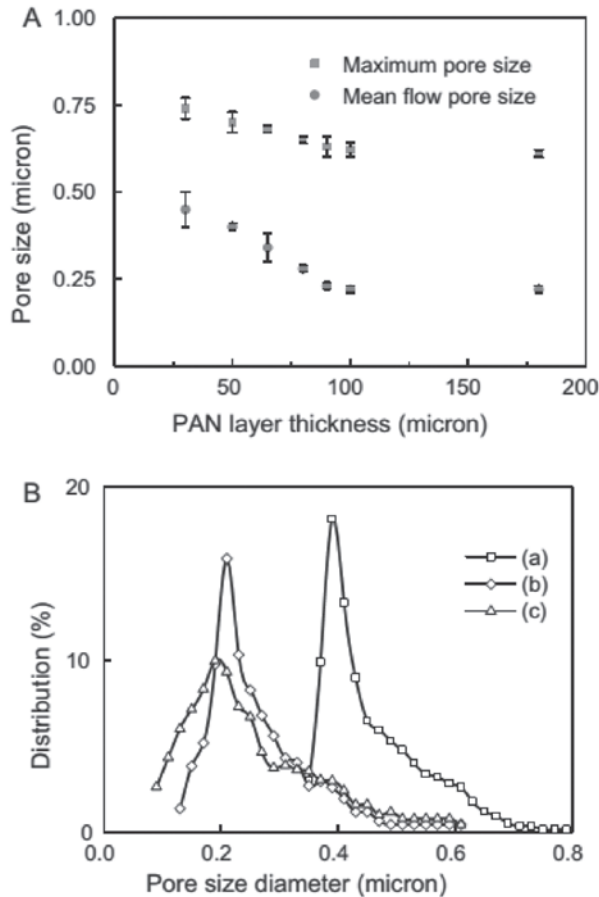
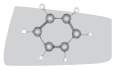
ویسکوزیته بطور ویژه اثری عمیق روی فرایند الکتروریسی و مورفولوژی الیاف حاصل دارد. وقتی ویسکوزیته خیلی کم مثلاً $2 \text{ wt}\%$ باشد، پرده الکترو اسپری اتفاق می افتد و جت پایداری نمی تواند شکل بگیرد. علت می تواند این باشد که محلول پلیمری با غلظت $2 \text{ wt}\%$ خیلی نزدیک به غلظت هم پوشانی PAN در DMF داشته که فاقد درگیری های کافی زنجیر پلیمری برای تشکیل جت پایدار است. در غلظت های بالاتر پلیمر، ویسکوزیته افزایش نمی یابد بلکه رسانایی بیشتر، کشش زنجیرهای پلیمری درگیر را تسهیل می کند. بر اساس اثر ترکیبی ویسکوالاستیک و برهم کنش های کولومبیک، $4-10 \text{ wt}\%$ محلول های DMF/PAN را می توان تحت گستره ای از شرایط عملیات، الکتروریسی کرد.

آزمایش هندسه ی غشاهای نانولیفی الکتروریسی شده

شکل 2 نشان می دهد نانوالیاف الکتروریسی شده تهیه شده از محلول PAN/DMF با $8 \text{ wt}\%$ ، میانگین قطری بزرگتر از 210 نانومتر بدون تشکیل بید (شکل 2) دارد، حالیکه در $4 \text{ wt}\%$ ، میانگین قطری کمتر از 75 بطور کلی، در غلظت های بالاتر پلیمری، رسانایی بیشتر می تواند نیروی کششی زنجیرهای پلیمری را افزایش دهد که باید قطر الیاف را کاهش دهد. هرچند، افزایش ویسکوزیته در غلظت های بالا می تواند کشش



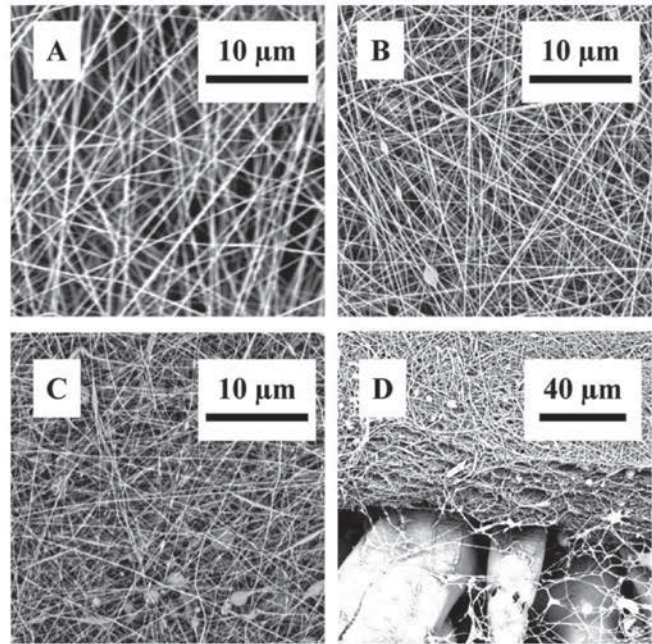
شکل 1. رابطه (A) ویسکوزیته و (B) با غلظت PAN برای الکتروریسی



شکل ۳. اثر قطر نانوالیاف روی ماکزیمم اندازه منفذ و میانگین جریان اندازه منفذ (A)، و توزیع اندازه منفذ (B) غشای الکتروریسی شده PAN. غشاهای a، b، c به ترتیب میانگین قطری ۱۰۰، ۲۱۰ و ۳۲۰ نانومتری را دارد.

غشاهای نانولیفی دلالت بر اندازه منفذ موثر (مثل اندازه منفذ ماکزیمم و اندازه منفذ جریان میانگین) و توزیع اندازه منفذ. شکل ۳A اثر میانگین قطر الیاف، که با غلظت PAN کنترل شده و شرایط متناظر الکتروریسی روی ماکزیمم اندازه منفذ و اندازه منفذ جریان میانگین را نشان می دهد.

با کاهش قطر الیاف از ۴۵۰ nm به ۱۰۰ nm (بدون تشکیل بیید)، بیشینه اندازه منفذ غشا از ۴±۰/۵ μm به ۰/۶۲±۰/۰۳ μm و اندازه منفذ جریان میانگین از ۱/۸±۰/۲ μm به ۰/۲۲±۰/۰۱ μm کاهش یافت. مقادیر اخیر (بیشینه اندازه منفذ ۰/۶۲±۰/۰۳ μm و اندازه منفذ جریان میانگین ۰/۲۲±۰/۰۱ μm) مطابق مقتضیات غشاهای میکروفیلتراسیون موثر برای حذف باکتری کاهش یافتند. شکل ۳(B) رابطه بین قطر الیاف و توزیع اندازه منفذ غشا را نشان می دهد. مشاهده می شود که غشای با الیاف با قطر کمتر نه تنها ماکزیمم اندازه منفذ و اندازه منفذ جریان میانگین بیشینه دارد، بلکه توزیع اندازه منفذ باریکتری نیز دارد. اصولاً رابطه بین قطر الیاف و اندازه منفذ بوسیله دانسیته تقاطعات الیاف تعیین می شود که طول میانگین بخشی از لیف که بین تقاطعات است می باشد. حد تقریب مسطح فیلتر (یعنی ضخامت بی نهایت کم فیلتر) و کسر حجمی ثابت پلیمر (معادل یک منهای تخلخل) و قطر کوچکتر الیاف، به طول کل لیف بزرگتر در واحد سطح تفسیر می شود که دانسیته تقاطعات را افزایش و طول میانگین بین تقاطعات را کاهش می دهد. در تقریب مسطح، تمام این روابط را می توان کمی کرد. برای یک فیلتر سه بعدی ضخیم (مثل مورد ما)، که تقریب مسطح می شکند، شرح روابط کمی بین کمیتهای خیلی سخت است اما رفتار کیفی و روندهای موجود در مورد



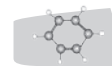
شکل ۲. تصاویر SEM سطوح غشاهای الکتروریسی شده نانولیفی به ترتیب برای محلولهای PAN در ۸ wt% (A)، ۶ wt% (B)، ۴ wt% (C) و سطح مقطع غشای الکتروریسی شده نانولیفی از محلول ۶ wt% (D)

زنجیرههای پلیمری را خنثی کند. یه عبارت دیگر، زنجیرههای پلیمری می توانند در غلظت بالاتر به نسبت بیشتری درگیر شده و بنابراین برای تشکیل الیاف با قطر بزرگتر مناسب تر هستند. ضمن اینکه زنجیرپلیمری موجود در بیید نمی تواند برای تشکیل الیاف استفاده شود، بنابراین پلیمرهای کمتری در الیاف نازکتر در یک الکتروریسی شده محلول رقیق وجود دارد. شکل ۲D نمای سطح مقطع یک غشای الکتروریسی شده معمول را نشان داده، مزیت آشکار استفاده از داربست نانولیفی الکتروریسی شده بعنوان لایه فعال میکروفیلتراسیون نسبت به لایه فعالهای سنتی بر پایه غشاهای متخلخل تهیه شده با روش وارونگی فازی را نشان می دهد. نانو الیاف الکتروریسی شده که بصورت رندوم روی بستر می نشینند، بطور آشکار ساختار بی بافتی با دارا بودن تخلخل نسبی زیادتر (۷۸±۲٪ در این مورد) و اتصال درون منفذی سه بعدی را تشکیل داده، منجر به شار بالاتر یا میان نفوذپذیری بهتر می شوند.

ارزیابی تخلخل غشاهای الکتروریسی شده

اندازه گیری اندازه منفذ روی دو سری از غشاهای الکتروریسی شده، یکی با میانگین قطری متفاوت اما ضخامت لایه فعال یکسان (۱۰۰±۱۰ μm) و دیگری با ضخامت لایه متفاوت با میانگین قطری یکسان (۱۰۰±۲۰ nm) و انجام شد. قابل ذکر است منسوج بی بافت PET حفاظت کننده نسبت به لایه نانولیفی الکتروریسی شده، قطر بزرگتر (۳۰-۵۰ μm)، اندازه منفذ بزرگتر (۱۰۰ μm) و ضخامت لایه بیشتر (۵ μm) دارد. بنابراین بستر PET مولفه محدود کننده برای اندازه گیری اندازه منفذ و نفوذپذیری در ساختار دوتایی آنها نیست و نقش آن تنها ایجاد یک حفاظت مکانیکی خوب است.

لایه های نانولیفی الکتروریسی شده، منافذ منظمی شبیه به ساختارهای بافته شده مرسوم (مثل غربال) ندارد. در عوض، انتقال از ساختار بی بافت، تشکیل یک مسیر پیچاپیچ از درون متصل برای مایعات و ذرات برای عبور جریان را منعکس می کند. در اندازه گیری اندازه منفذ، موئینه های سیلندری میان غشا، مساوی فرض شده و اندازه منف بر اساس قطر موئینه ها بیان می شود. بنابراین چنین اندازه گیری روی



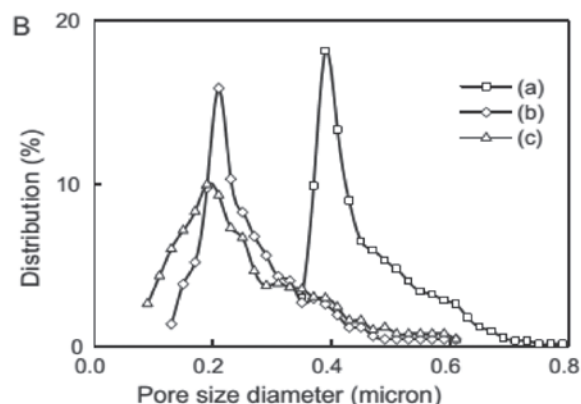
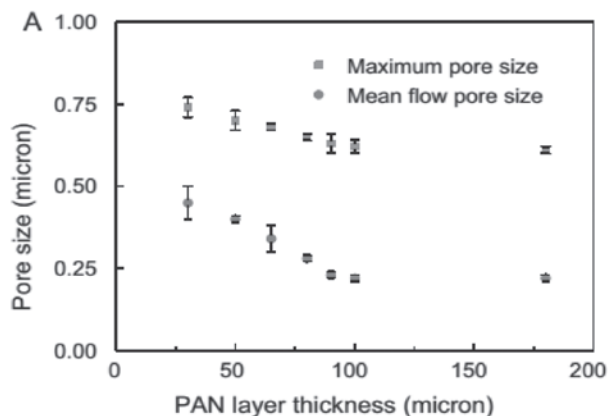
PAN با قطر 2010 ± 20 nm و تخلخل $78 \pm 2\%$ ، افزایش در ضخامت لایه PAN از ۳۰ میکرومتر تا ۱۰۰ میکرومتر می تواند منجر به شیفت توزیع اندازه منفذ به مقادیر کوچکتر شود. اندازه منفذ بیشینه نیز از $0.74 \pm 0.03 \mu\text{m}$ به $0.62 \pm 0.03 \mu\text{m}$ و اندازه منفذ جریان میانگین از $0.45 \pm 0.05 \mu\text{m}$ به $0.22 \pm 0.01 \mu\text{m}$ کاهش یافت. از سوی دیگر، با افزایش بیشتر ضخامت به $180 \mu\text{m}$ ، غشا تنها بیشینه اندازه منفذ $0.61 \pm 0.02 \mu\text{m}$ (در مقابل $0.62 \pm 0.03 \mu\text{m}$ برای لایه الکترورسی شده با ضخامت $100 \mu\text{m}$) با اندازه منفذ جریان میانگین $0.22 \pm 0.01 \mu\text{m}$ که واقعا بدون تغییر مانده را نشان می دهد. از آنجا که نفوذپذیری غشا رابطه نزدیکی با فشار سیال محرکه، ویسکوزیته سیال و ضخامت فیلتر دارد، برای میکروفیلتراسیون با شار بالاتر، نازک ترین غشای ممکن (که اندازه منفذ مناسب برای انتخاب پذیری را حفظ کرده) بیشتر ترجیح داده می شود.

کارایی میکروفیلتراسیون

غشای PAN/PET با ضخامت کل $200 \pm 10 \mu\text{m}$ (ضخامت لایه الکترورسی شده PAN، $100 \mu\text{m}$ بود) و میانگین قطر الیاف 100 ± 20 nm برای ارزیابی کارایی میکروفیلتراسیون استفاده شد که در جدول ۲ فهرست شده است. همچنین نتایج با غشای تجاری با اندازه منفذ اسمی $0.22 \mu\text{m}$ (GSWP، میلیپور) با ضخامت یکسان $180 \mu\text{m}$ که برای حذف میکروارگانیسم ها در کاربردهای میکروفیلتراسیونی طراحی شده بود، مقایسه شد. دو غشا (غشای نانولیفی PAN/PET و غشای GSWP) به ترتیب اندازه منفذ بیشینه مشابه $0.62 \pm 0.03 \mu\text{m}$ در مقابل $0.55 \pm 0.02 \mu\text{m}$ و اندازه منفذ جریان میانگین $0.22 \pm 0.01 \mu\text{m}$ در مقابل $0.24 \pm 0.01 \mu\text{m}$ دارد.

قبل از آزمون، برای از بین بردن جبهه های هوای محبوس شده و باز شدن تمام منافذ غشا، هر دو غشا با استفاده از فشار مائی ۱۵psi پیش شستشو داده شدند. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده، مزایای ساختاری غشاهای نانولیفی الکترورسی شده نسبت به غشاهای سنتی با آزمون شار آب خالص در مقابل فشار تایید شد. در دامنه ای از فشار، اتصالات درون منفذی سه بعدی و تخلخل بالای غشای نانولیفی PAN منجر به شار ۳-۲ برابری نسبت به غشای تجاری شده است. نکته قابل ذکر از نتایج اینست که هر دو غشا، فشار ورودی آب کمی (کمتر از ۲psi) دارند که برای تصفیه آب در فشار کم مناسب است.

برای ارزیابی انتخاب پذیری غشاهای الکترورسی شده PAN/PET، میکروذرات پلی بید کربوکسیلات با توزیع اندازه ذره خیلی ریز به عنوان مدلی از آلاینده استفاده شد. چنانچه ذرات کروی و ناحیه محدودیت منفذ دایروی شکل فرض شود، این روش می تواند اندازه منافذ را مورد بررسی قرار دهد. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده، به این نتیجه رسیدیم که غشای الکترورسی شده PAN/PET و غشای تجاری GDWP نسبت ابقای سوسپانسیون ذرات $1 \mu\text{m}$ و $0.5 \mu\text{m}$ را داشته و غشای الکترورسی شده PAN/PET کارایی بهتری برای ابقای سوسپانسیون ذرات $2 \mu\text{m}$ دارد. این مسئله را به این شکل می توان توضیح داد: غشای الکترورسی شده PAN/PET نسبت به غشای تجاری، اندازه منفذ بیشینه یکسان دارد - کمی بزرگتر از $0.5 \mu\text{m}$ - بنابراین بیشتر ذرات



شکل ۴. اثرات ضخامت لایه الکترورسی شده روی اندازه منفذ بیشینه و اندازه منفذ جریان میانگین (A) و ن توزیع اندازه منفذ (B) غشای الکترورسی شده PAN. غشاهای a, b و c به ترتیب ضخامت لایه PAN، ۳۰، ۱۰۰ و ۱۸۰ میکرومتر دارند.

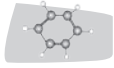
سطح دو بعدی همچنان قابل کاربرد است.

شکل ۴، اثرات ضخامت لایه الکترورسی شده روی اندازه منفذ بیشینه و اندازه منفذ جریان میانگین، همچنین توزیع اندازه منفذ را نشان می دهد. مشاهده می شود لایه الکترورسی شده ضخیم تر، معمولاً منجر به اندازه منفذ بیشینه کوچکتر، اندازه منفذ جریان میانگین کوچکتر و توزیع اندازه منفذ باریکتر می شود ولی در نهایت، این پارامترها در لایه های ضخیم تر به مقادیر ثابتی می رسند که آنرا می توان بصورت زیر توضیح داد. زمانیکه حین فرایند الکترورسی نانوالیاف بصورت تصادفی روی بستر PET می نشینند، بیشتر نشستن مطلوبتر بوده و منافذ بیشتری را به اندازه منافذ کوچکتر تقسیم می کند. بهر حال این فرایند کاهش اندازه منفذ، بعد از ضخامت مشخصی از لایه الکترورسی شده، بی اثر می شود زیرا استفاده از تقاطعات لیفی برای تعیین اندازه یک منفذ مشخص، تنها تا دامنه ی محدودی از ضخامت لایه الکترورسی شده کارایی دارد.

زمانیکه ضخامت کل غشا بیش از این دامنه ی محدود شود، اندازه های منفذ به مقدار ثابتی رسیده و با بیشتر شدن الیاف، کاهش بیشتری نخواهد داشت. برای غشاهای

جدول ۲. مورفولوژی غشای PAN/PET و غشای GSWP تجاری

ضخامت کل (μm)	قطر الیاف (nm)	ماکزیمم اندازه منفذ (μm)	میانگین اندازه منفذ جریان میانگین (μm)	غشای الکترورسی شده PAN/PET
200 ± 10	100 ± 20	0.62 ± 0.03	0.22 ± 0.01	غشای الکترورسی شده PAN/PET
180 ± 10	-	0.55 ± 0.02	0.24 ± 0.01	غشای GSWP تجاری



جدول ۳. ابقای سوسپانسیونهای میکروذرات ۱ mμ، ۰/۵ mμ و ۲ mμ با استفاده از غشای الکتروریسی شده PAN/PET و غشای GSWP تجاری

اندازه میکروذره	۱ mμ	۰/۵ mμ	۲ mμ
غشای الکتروریسی شده PAN/PET	۹۹٪	۹۷٪	۹۳٪
غشای GSWP تجاری	۹۹٪	۹۸٪	۹۰٪

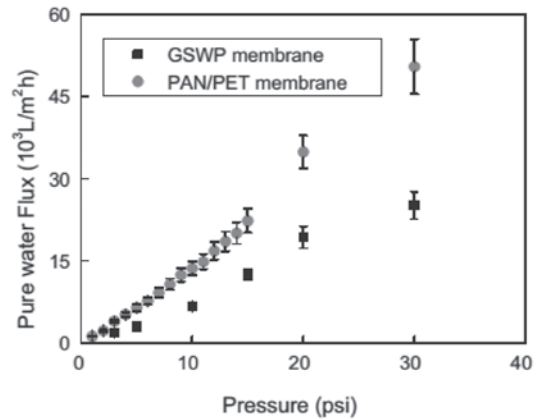
۱۰۰±۲۰nm و میانگین قطری الیاف ۲۰۰±۱۰μm در میلی لیتر سوسپانسیون مائی ای.کلای (۱۰^۶ CFU/mL) به عنوان آلاینده مدل استفاده شد. بعد از فیلتراسیون حجم کل، هیچ آلاینده ای ای.کلایی در محلول نفوذیافته موجود نبود که دلالت بر حذف کامل ای.کلای دارد و LRV برابر ۶ برای غشا بدست آمد. از آنجا که اندازه سلول باکتریایی (۲μm×۱μm) خیلی بزرگتر از بیشینه اندازه منفذ (۰/۶۲μm) بود. شکل ۷ تصاویر SEM غشای الکتروریسی شده PAN/PET بعد از فیلتراسیون سوسپانسیون ای.کلای را نشان می دهد. تصاویر، ابقای بیشتر باکتری را تایید می کند، بطوریکه سلولهای مرده ای.کلای روی سطح غشا مانده و از تنای سطح مقطع، نشانه‌ای از نفوذ سلول ای.کلای به ساختار غشا وجود ندارد.

جمع بندی

بر پایه مطالعه سیستماتیکی از اثرات پارامترهای غشای الکتروریسی شده از قبیل قطر میانگین الیاف و ضخامت غشا روی اندازه های منفذ متناظر (یعنی بیشینه اندازه منفذ و اندازه منفذ جریان میانگین)، توزیع اندازه منفذ و راندمان فیلتراسیون، ثابت کردیم غشای نانولیفی حاوی یک لایه نانولیفی پلی اکریلونیتریل (PAN) الکتروریسی شده و یک بستر بی بافت پلی اتیلن ترفتالات (PET)، شار چشم گیر تری (۲-۳ برابر) نسبت به غشاهای میکروفیلتراسیون تجاری مرسوم GSWP میلی پور برای میکروفیلتراسیون دارد. حین الکتروریسی، قطر الیاف و درجه یکنواختی در قطر الیاف با کاهش غطت محلول PAN کاهش یافت.

بر اساس آزمونها، در یک ضخامت ثابت (۲۰۰±۱۰μm) داربست نانولیفی الکتروریسی شده، رابطه جدی بین میانگین قطر الیاف و اندازه منفذ غشا مشاهده شد. وقتی قطر میانگین الیاف از ۴۵۰ nm به ۱۰۰nm کاهش یافت، بیشینه اندازه منفذ غشا از ۰/۵±۰/۳μm به ۰/۶۲±۰/۰۳μm و اندازه منفذ جریان میانگین از ۱/۸±۰/۲μm به ۰/۲۲±۰/۰۱μm کاهش یافت. در قطر میانگین ثابت الیاف (۱۰۰±۲۰nm)، غشاهای با ضخامت لایه PAN متفاوت (۱۰۰-۳۰ μm) هم با افزایش در ضخامت لایه، کاهش در اندازه منفذ نشان دادند، اما زمانیکه ضخامت بزرگتر از ۱۰۰ μm شد، اثر بیشینه اندازه منفذ و اندازه منفذ جریان میانگین از بین رفت. بر اساس این نتایج، غشای PAN/PET با ضخامت کل ۲۰۰±۱۰ μm و میانگین قطر الیاف ۱۰۰±۲۰ nm برای ارزیابی شار و ابقا انتخاب شد. با تخلخل موثرتر (تا ۸۰٪)، منافذ درون پیوسته و اندازه منفذ کوچک بهینه شده (بیشینه اندازه منفذ ۰/۶۲±۰/۰۳ mμ و اندازه منفذ جریان میانگین ۰/۲۲±۰/۰۱ mμ)، غشا کارایی بهتری از لحاظ شار (۲-۳ برابر) نسبت به GSWP میلی پور ۰/۲۲ mμ، با حفظ سطح بالای دفع در آزمون ابقای میکروذره و حذف باکتریایی کامل حاصل کرد. غشاهای الکتروریسی شده برای تصفیه آب آشامیدنی، همچنین برای پیش فیلتراسیون برای اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون یا اسمز معکوس برای حداقل کردن انسداد ممکن و آلودگی از میکروارگانیسم ها یا میکروذرات مفید است.

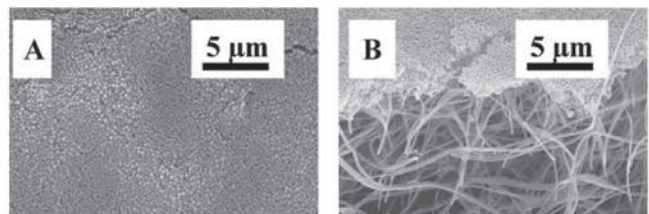
منابع در دفتر مجله موجود است.



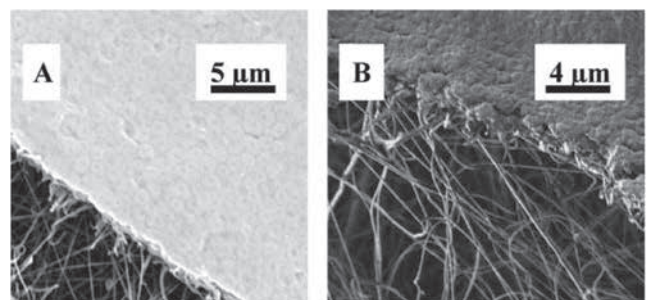
شکل ۵. روابط فشار و شار آب خالص

برای غشای الکتروریسی شده PAN/PET و غشای GSWP میلی پور

۱ mμ و ۰/۵ mμ می توانند با دفع بر اساس اندازه از آب حذف شوند. اگرچه از آنجاکه غشای PAN/PET منافذ بزرگتری هم دارد، حذف ۹۳٪ ذرات نسبتا کوچکتر ۲ mμ کاملا با دفع بر اساس اندازه مولکولی حاصل نمی شود. شکل ۶ تصاویر SEM غشای الکتروریسی شده PAN/PET پس از فیلتراسیون سوسپانسیون ذرات ۲ MM را نشان می دهد. در شکل ۶ دیده می شود ذرات ۲ mμ عملا تجمع کرده و لایه کبکی روی سطح غشای الکتروریسی شکل می دهند که منافذ باز را مسدود کرده، مانع از عبور این ذرات شده و منجر به نسبت دفع بالاتری می گردد. این لایه انسداد، نفوذپذیری غشا را کاهش داده، فشار عبوری از غشا را افزایش داده و ظرفیت فیلتر را محدود می کند. رفتار مشابهی نیز تحت شرایط فیلتراسیون انتها بسته، در غشاهای تجاری دیده می شود ولی با محدوده شار کمی کمتر. در فرایند فیلتراسیون واقعی، مشکل انسداد را می توان به حداقل رساند و با اصلاح سطح فیلتر با افزودن سطح فعال در محلول تغذیه و استفاده از طراحی جریان عرضی و ... می توان راه حلهای چالش برانگیز بیشتری را مورد استفاده قرار داد. آزمون حذف باکتری، با غشای PAN/PET الکتروریسی شده با ضخامت کل



شکل ۶. تصاویر SEM غشای الکتروریسی شده PAN/PET بعد از فیلتراسیون با سوسپانسیون ذرات ۲ mμ از نمای (a) سطح (b) سطح مقطع



شکل ۷. تصاویر SEM غشای الکتروریسی شده PAN/PET بعد از فیلتراسیون با سوسپانسیون ای.کلای از نمای (a) سطح (b) سطح مقطع