

ساخت و شناسایی غشاهای میکروفیلتراسیون ضد گرفتگی زمینه مخلوط با چارچوبهای آلی- فلزی با هدف استفاده در بیوراکتور زیستی غشایی (MBR)

فواد غلامی، سیروس زین الدینی، علی اکبر زینتی زاده و محیا ثمری

دوره ۶، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۹، صفحات ۱۳۳-۱۲۲

Vol. 6(2), Summer 2020, 122 – 133

DOI: 10.22034/jewe.2020.232276.1363

Preparation and Characterization of Antifouling  
Mixed Matrix Microfiltration Membranes  
Modified by Metal-Organic Frameworks for Usage  
in Membrane Bioreactor (MBR)

Gholami F., Zinadini S., Zinatizadeh A. and  
Samari M.



[www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله:

غلامی ف.، زین الدینی س.، زینتی زاده ع. و ثمری م. (۱۳۹۹). ساخت و شناسایی غشاهای میکروفیلتراسیون ضد گرفتگی زمینه مخلوط با چارچوبهای آلی- فلزی با هدف استفاده در بیوراکتور زیستی غشایی (MBR). محیط زیست و مهندسی آب، دوره ۶، شماره ۲، صفحات: ۱۳۳-۱۲۲.

**Citing this paper:** Gholami F., Zinadini S., Zinatizadeh A. and Samari M. (2020). Preparation and characterization of antifouling mixed matrix microfiltration membranes modified by metal-organic frameworks for usage in membrane bioreactor (MBR). Environ. Water Eng., 6(2), 122–133. DOI: 10.22034/jewe.2020.232276.1363.

## ساخت و شناسایی غشاهای میکروفیلتراسیون ضد گرفتگی زمینه مخلوط با چارچوب-های آلی - فلزی با هدف استفاده در بیوراكتور زیستی غشایی (MBR)

فواد غلامی<sup>۱</sup>، سیروس زین‌الدینی<sup>۲\*</sup>، علی‌اکبر زینتی زاده<sup>۳</sup> و محیا ثمری<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

<sup>۳</sup> استاد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

<sup>۴</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

\*نویسنده مسئول: [sirus.zeinaddini@gmail.com](mailto:sirus.zeinaddini@gmail.com)

### مقاله اصلی

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۰۳/۰۱]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۹/۰۳/۲۸]

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۹/۰۴/۰۳]

### چکیده

این پژوهش مراحل تهیه، شناسایی و ارزیابی عملکرد غشاهای میکروفیلتراسیون زمینه مخلوط با خاصیت ضد گرفتگی را نشان می‌دهد. هدف اصلی این پژوهش، بررسی تأثیر چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) به‌عنوان پرکننده در مقیاس نانو برای تولید غشای زمینه مخلوط از پلیمر پلی وینیلیدین فلورید (PVDF) می‌باشد که به روش وارونگی فاز ساخته شده است. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد که با افزایش MOF(TMU-5)، اندازه حفره و تخلخل غشاهای تهیه شده افزایش یافت. با افزایش مقدار ۳/۰٪ وزنی MOF، مقدار شار عبوری از غشای  $1525.37 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  است که نشان از نفوذپذیری بسیار بالای غشای MOF/PVDF در حین انجام آزمون در دستگاه جریان عرضی می‌باشد. نسبت بازیابی شار نیز تا ۸۰٪ افزایش پیدا کرد. به‌منظور بررسی عملکرد ضد گرفتگی غشای اصلاح شده، شاخص‌های مقاومت در برابر گرفتگی با استفاده از پساب خروجی از راکتور زیستی Jet loop-airlift با کدورت ۱۱ NTU، به‌عنوان عامل گرفتگی ارزیابی شد. غشای TMU-5/PVDF با مقدار ۳/۰٪ وزنی از TMU-5، بالاترین آب‌دوستی با میزان زاویه تماس  $66/93^\circ$  و کم‌ترین مقاومت گرفتگی برگشت‌ناپذیر به میزان ۴/۵۵٪ را از خود نشان داد. غشاهای MOF/PVDF خاصیت انتخاب پذیری و ضد گرفتگی خوبی را در طول آزمایش‌ها میکروفیلتراسیون در درازمدت از خود نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** پلیمر PVDF؛ جداسازی با شار بالا؛ چارچوب‌های آلی-فلزی؛ غشای میکروفیلتراسیون.

## ۱- مقدمه

به همین دلیل غشاء PVDF به ندرت پیوند هیدروژنی بین سطح غشایی و آب ایجاد می‌کند. بنابراین، غشاهای آب‌گریز در هنگام تصفیه محلول‌های آبی در برابر گرفتگی و رسوبات ناشی از خوراک بسیار حساس هستند و به سادگی مستهلک می‌شوند.

به منظور بهبود عملکرد غشاء، خاصیت آبدوستی با غشاهای آب‌گریز PVDF را می‌توان افزایش داد (Rahimi et al. 2016). ترکیباتی که در سطح غشا قرار می‌گیرند و گرفتگی را به وجود می‌آورند باعث کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در شار عبوری می‌شوند که به نوبه خود نیاز به انرژی بیشتر، تمیز کردن غشاء، راهبری سخت و هزینه‌های نگهداری بالا می‌شود. از این رو، طراحی غشایی که خواص سطح آن بهینه‌شده و تمایل کم‌تر به گرفتگی دارد، ضروری است. سطح آبدوست غشاء باعث افزایش بار سطحی، کاهش زبری سطح، افزایش ترشوندگی و گروه‌های کاربردی روی سطح می‌شود که باعث کاهش گرفتگی غشا می‌شود. به منظور رفع گرفتگی غشا، روش‌های متعددی نظیر لایه‌نشانی مواد آبدوست روی سطح، ترکیب با پلیمرهای آبدوست و تعبیه نانوذرات آبدوست در پیکره غشاها پیشنهاد شده است. افزودن عناصر آبدوست به پیکره غشاء، پیشرفت پدیده گرفتگی را از بین می‌برد زیرا ماهیت آبدوستی نانومواد سنتزی باعث کاهش پدیده گرفتگی در غشا می‌شود (Sotto et al. 2015). اصلاح غشاهای آب‌گریز، یک گام حیاتی برای افزایش خواص ضد-گرفتگی غشا با هدف کاهش آب‌گریزی غشاها و بهبود عملکرد آنها است. این نانوماده‌ها عبارت‌اند از:  $TiO_2$  (Vatanpour et al. 2012a)، بوهمیت  $ZnFe_2O_4/SiO_2$  (Vatanpour et al. 2012b)، کیتوزان/ $Fe_3O_4$  (Zinadini et al. 2017)، نانولوله‌های کربنی چند جداره (Vatanpour et al. 2011)، و چارچوب‌های آلی-فلزی [MOF] (Denny Jr et al. 2016).

همان‌طور که پژوهش در زمینه چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) از سه دهه قبل آغاز شده است، تلاش‌های شدید برای پیاده‌سازی یافته‌های مطالعات برای استفاده‌های عملی انجام شده است. چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) ترکیبی از مواد جامد معدنی و آلی

با توجه به تقاضای روزافزون جمعیت جهانی، نیاز به آب آشامیدنی سالم نیز به سرعت افزایش می‌یابد. یکی از چالش‌برانگیزترین مسائل جهانی که در بسیاری از کشورها بروز کرده است، کمبود آب سالم است. اکثر فاضلاب‌های تصفیه‌شده از صنایعی مانند پتروشیمی، نساجی، فولاد، چرم و مواد غذایی از لحاظ زیست‌محیطی مسئله‌ساز هستند (Lee et al. 2014). روش‌های زیادی برای تصفیه تکمیلی خروجی بیوراکتورهای منفرد وجود دارد، اما به دلیل وجود معایب زیاد امکان‌پذیر نیستند. بنابراین به‌عنوان جایگزین، می‌توان فرآیندهای غشایی را با توجه به قابلیت ترشوندگی آن‌ها مورد استفاده قرار داد. از مزایای تأییدشده فرآیندهای جداسازی غشایی می‌توان استفاده از انرژی کم، راهبری راحت و سازگار با محیط‌زیست را نام برد که منجر به استفاده گسترده از این فرآیند برای تصفیه فاضلاب‌های صنایع نساجی، مواد غذایی و صنایع نفتی می‌شود. غشا به‌عنوان رابط بین دو فاز مایع تعریف شده است (Kajitvichyanukul et al. 2011).

در فرآیند جداسازی غشایی، این رابط معمولاً یک مانع فیزیکی است که مهم‌ترین خصوصیات هر غشا از نظر عملکرد در یک سیستم جداسازی، تراوش‌پذیری و گزینش‌پذیری غشا می‌باشد که به دلیل وجود این خاصیت‌ها برخی از گونه‌ها اجازه عبور از مانع در میان حفرات غشا را دارند. در حال حاضر، در اغلب موارد استفاده از غشاء بر اساس فشار عبوری غشاء (TMP) برای تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند. یک چالش مهم در عملکرد فیلتراسیون غشایی، گرفتگی غشا و تشکیل لایه‌ای توسط رسوبات و دیگر مولکول‌ها در جریان خوراک است. رویکرد اساسی ساخت غشای ضد گرفتگی، تضعیف تعامل بین رسوبات و سطح غشاء می‌باشد. یکی از روش‌های مؤثر برای حل چنین مشکلات، بهبود خاصیت آبدوستی سطح غشا است. پلیمر پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) با توجه به خاصیت‌های گرمایی، واکنش‌پذیری و پایداری هیدرولیکی از جمله پلیمرهایی می‌باشد که به‌طور گسترده در ساخت غشاها در فرآیندهای جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Boributh et al. 2009). غشاهای پلیمری دارای ویژگی آب‌گریزی ذاتی هستند و

تماس می‌باشد. حضور گروه‌های عاملی آب‌دوست در ساختار MOF یک ویژگی منحصر به فرد را ایجاد می‌کند که به سطح صاف و آب‌دوست در غشا منجر می‌شود (Lee et al. 2014). همچنین ماهیت بلوری و تخلخل بالای MOFها به نفوذپذیری انتخابی از طریق غربال مولکولی منجر می‌شود. علاوه بر این، تخلخل بالای MOFها، در مقایسه با غشاهای پلیمری چگال، ممکن است به گونه‌های مختلف اجازه نفوذ برای حرکت سریع‌تر را بدهد. ترکیبی از منافذ انتخاب‌گر و آب‌دوستی بالا در غشاء اصلاح‌شده با MOF می‌تواند منجر به انتخاب‌پذیری زیاد و خاصیت ضد گرفتگی بالا شود که برای رقابت با غشاهایی که در صنعت برای جداسازی استفاده می‌شود ضروری است (Denny et al. 2016).

هدف از این پژوهش، بررسی ساخت یک غشاء جدید نانوکامپوزیتی PVDF با مخلوط کردن چارچوب‌های آلی-فلزی (MOF) است. ذرات MOF سنتز شده و ویژگی‌های آن مورد بررسی قرار گرفت. نانومواد MOF با ترکیب شدن در محلول قالبی در پیکره PVDF جاسازی شده و غشاها با استفاده از روش وارونگی فاز آماده شدند. اثر نانوذرات MOF در محلول قالبی بر روی آب‌دوستی، نفوذپذیری بالا، ریخت‌شناسی و عملکرد ضد گرفتگی غشا مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و ویژگی غشا با استفاده از زاویه تماس آب، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

پلی‌وینیلیدین فلورید (Alfa-Aesar Co.-Germany) و دی‌متیل استامید (DMAC) به‌عنوان حلال از شرکت BASF آلمان تهیه شد. پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن مولکولی  $25000 \text{ g/mol}$  به‌عنوان حفره‌ساز و آب مقطر در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. نیترات روی ۶ آبه و  $[2,5\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{-}3,4\text{-diaz}\text{-}2,4\text{-hexadiene (4-bpdh)]$  با خلوص ۹۹٪ از شرکت Sigma Aldrich آمریکا تهیه شد.

### ۲-۲- ساخت TMU-5

لیگاند  $2,5\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{-}3,4\text{-diaz}\text{-}2,4\text{-hexadiene (4-bpdh)}$  با توجه به روش‌های

هستند که از واحدهای ثانویه معدنی (SBUs) که به لیگاندهای آلی چندمنظوره متصل هستند ساخته شده‌اند. این دسته از نانومواد دارای ساختارهای منفرد منظم و بسیار هماهنگ هستند و نقش مهمی در افزایش ویژگی آب‌دوستی غشاء دارند (Denny et al. 2016). MOFها ساختارهای زئولیت ماندی هستند اما محدودیت‌های زئولیت‌ها را از لحاظ شیمیایی ندارند. MOFها به علت دارا بودن نسبت سطح به حجم و تخلخل بالا، قابلیت عامل دار شدن، وابستگی به مولکول‌های خاص، ساخت ترکیبات شیمیایی قابل تنظیم و ساختار انعطاف‌پذیر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. چارچوب ساختار MOFها می‌تواند با توجه به مولکول‌های خاص سازگار شوند که منجر به انتخاب‌پذیری بالا برای جذب و ذخیره‌سازی مواد می‌گردد. با توجه به این ویژگی‌ها، با اضافه کردن نانوساختارها به پیکره غشایی برای فرآیند جداسازی گاز و مایع استفاده شده است (Sorribas et al. 2013).

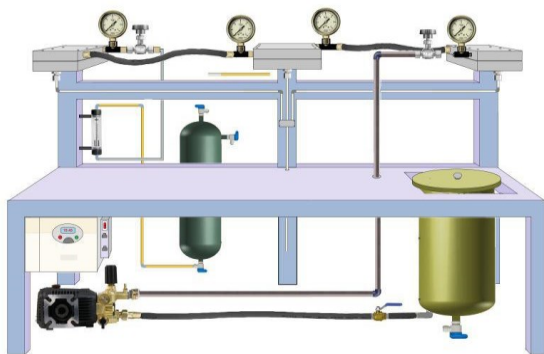
در مطالعه اخیر نشان داده شد که غشای نانوفیلتراسیون که در آن از نانوذره  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  با پلی‌اتر سولفون استفاده شد، میزان شار به‌طور چشمگیری بالا رفته و میزان پس‌زدگی غشاهای پلی‌اتر سولفون نسبت به حالت اصلاح‌نشده بیشتر شده است که این نتایج نشان داد که غشاء نانوفیلتراسیون مخلوط شده با  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  آب‌دوستی بیش‌تری نسبت به نمونه‌های اصلاح‌نشده دارد (Zinadini et al. 2017). به‌طور مشابه، در پژوهشی دیگر مشخص شد که غشای PVDF/MWCNTs با ۲٪ وزنی از نانولوله‌های چندجداره دارای عملکرد بالاتر از نظر نفوذپذیری، پس‌زدگی و خواص ضد گرفتگی و توانایی مقاومت در برابر فشردگی نسبت به غشای اصلاح‌نشده را دارا است (Celik et al. 2011). در همان حال، در پژوهشی همچنین نشان داده شد که MOFها به‌عنوان غشای نانوکامپوزیتی لایه نازک (TFC) دارای شار بالاتر هستند. علاوه بر این، نفوذپذیری با افزایش اندازه منافذ و تخلخل توسط نانومواد MOF به‌عنوان عامل آب‌دوست به پیکره پلیمری افزایش یافت (Sorribas et al. 2013).

در پژوهشی دیگر گزارش داده شد که غشای اصلاح‌شده توسط نانومواد (MOF) شار آب خالص را بهبود می‌بخشد، افزایش شار جریان آب نتیجه کاهش زاویه

سنتز شده به مدت ۲۴ h در دمای اتاق قرار داده شد تا خشک شوند (Gholami et al. 2018).

#### ۲-۴- عملکرد غشا

شار عبوری، جداسازی و آزمون‌های گرفتگی از غشای میکروفیلتراسیون اصلاح شده با MOF در سیستم جریان عرضی با سطح غشاء  $33 \text{ cm}^2$  انجام شد. این سیستم به یک پمپ برای تأمین فشار و همچنین چندین فشارسنج و شیر برای تنظیم فشار و اندازه‌گیری شار عبوری مجهز شده است (شکل ۱). به منظور کاهش پلاریزاسیون غلظتی در سطح غشا از عامل دبی عبوری دستگاه با سرعت  $120 \text{ l/h}$  که با ایجاد جریان کافی خوراک روی سطح پلاریزاسیون غلظتی را کاهش می‌دهد، استفاده می‌شود. فشار مورد نیاز برای عبور پساب از روی غشا صفر بار می‌باشد و تنها عامل جداسازی سرعت عبور خوراک روی سطح غشا می‌باشد.



شکل ۱- شماتیک دستگاه جریان عرضی  
Fig. 1 Schematic of the cross flow setup

به منظور ارزیابی خواص ضد گرفتگی غشاهای سنتز شده از پساب خروجی بیوراكتور Jet loop -airlift با کدروت ۱۱ NTU به عنوان یک عامل گرفتگی خوب استفاده شد. در مرحله اول، شار عبوری با استفاده از آب مقطر اندازه‌گیری شد و سپس محلول خروجی بیوراكتور Jet loop -airlift جایگزین آب مقطر شد (Gholami et al. 2020). شار برای محلول پساب،  $J_p$  ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$ )، بر اساس میزان آب خروجی از طریق غشاء در فشار صفر بار و دبی عبوری  $120 \text{ l/h}$  به مدت  $60 \text{ min}$  اندازه‌گیری شد. پس از فیلترکردن پساب، به منظور شستشوی فیزیکی، غشاهای سنتزی با آب مقطر به مدت  $15 \text{ min}$  شسته شدند و در نهایت جریان آب مقطر از غشاهای تمیز شده،  $J_{W,2}$  ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$ ) دوباره اندازه‌گیری شد.

گزارش شده سنتز شد. نانوذرات TMU-5 از واکنش بین  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{H}_2\text{oba}$  و 4-bpdh در نسبت مولی  $1/10 : 1/10 : 0/64$  تهیه شد.  $\text{Zn}(\text{II})$  و لیگاندها به طور جداگانه در  $30 \text{ ml}$  از حلال  $\text{N}_3\text{-N}$  dimethylformamide (DMF) محلول شد تا زمانی که تمام جامدات به صورت یکنواخت پراکنده شوند همراه شد، پس از آن سانتیفریوژ گردید و سپس در دمای  $80^\circ \text{C}$  حرارت داده شد. پس از  $72 \text{ h}$ ، بلورهای زرد TMU-5 به دست آمد. در پایان فرآیند، محصول با حلال  $\text{N}_3\text{-N}$  dimethylformamide (DMF) تازه ( $3 \times 20 \text{ ml}$ ) و در کوره خشک شد (Masoomi et al. 2015).

#### ۲-۳- آماده‌سازی محلول قالبی MOF/PVDF

غشاء PVDF نامتقارن زمینه مخلوط با استفاده از روش غوطه‌وری وارونگی فاز تهیه شد. ترکیبات محلول قالبی برای تمام غشاهای در جدول (۱) ارائه شده است. مقدار مناسب MOF به DMAC اضافه شده و به مدت  $30 \text{ min}$  در معرض امواج اولتراسونیک قرار گرفت تا محلول قالبی همگن به دست آید.

جدول ۱- ترکیب محلول‌های قالبی غشاهای برحسب درصد وزنی

Table 1 The compositions of casting solutions in wt%

Membrane type	PVDF	PVP	MOF	DMAC
M <sub>1</sub>	12.0	2.0	0	86.0
M <sub>2</sub>	12.0	2.0	0.1	85.9
M <sub>3</sub>	12.0	2.0	0.3	85.7
M <sub>4</sub>	12.0	2.0	0.5	85.5

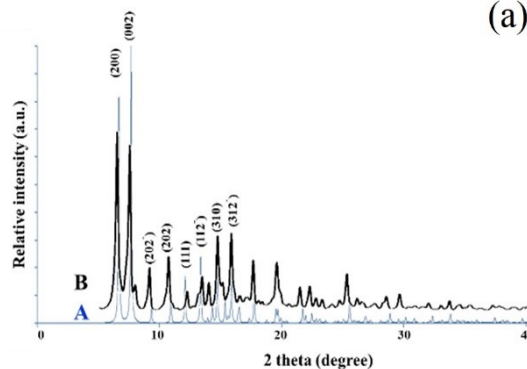
پس از آن، PVDF و پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) در محلول قالبی اضافه شد و به مدت  $24 \text{ h}$  به طور مداوم با همزن مغناطیسی مخلوط گردید تا محلول یکنواخت آماده شد سپس، محلول قالبی با استفاده از فیلم کش با ضخامت  $60 \mu\text{m}$  بر روی صفحه شیشه‌ای کشیده شد. بلافاصله بدون تبخیر به حمام غیر آلی (آب مقطر) منتقل شد. پس از جداسازی اولیه فازها و شکل‌گیری غشاء، آن‌ها را به مدت  $24 \text{ h}$  در آب مقطر تازه نگه‌داشته تا جداسازی فازها کامل انجام شود. این موضوع اجازه می‌دهد تا اجزای محلول در غشاء در آب شسته شوند. به عنوان مرحله نهایی، غشاهای

## ۳- یافته‌ها و بحث

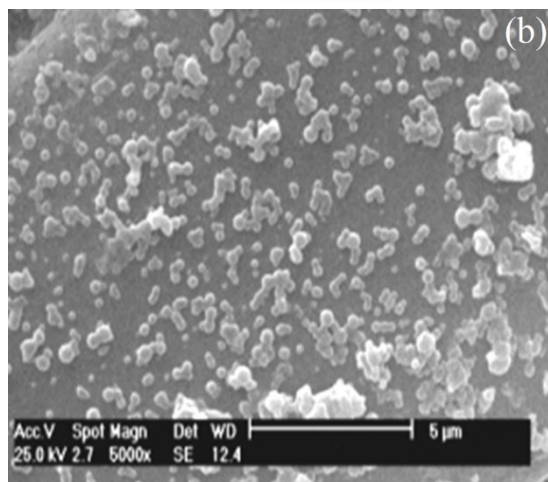
## ۳-۱- خصوصیات TMU-5 MOF

توانایی ترکیبات متخلخل برای انجام کارکرد موردنظر در یک برنامه خاص به‌طور مستقیم به شکل، اندازه و حجم منافذ مرتبط است. برای تعیین فاز بلوری TMU-5 MOF، اندازه‌گیری پراش پودر اشعه ایکس (XRPD) بر روی زاویه پراکندگی ( $2\theta$ ) از  $0^\circ$  تا  $40^\circ$  انجام شد.

(a)



(b)



شکل ۲- الف- الگوی شبیه‌سازی شده بر اساس داده‌های الگوی XRPD از TMU-5 (A) و TMU-5 سنتز شده (B) و ب- عکس SEM نانوذرات TMU-5 سنتز شده.

Fig. 2. a) Simulated pattern based on single crystal data of XRPD pattern of TMU-5 (A), and as synthesized TMU-5 (B), and b) SEM image of synthesized TMU-5 MOF compound

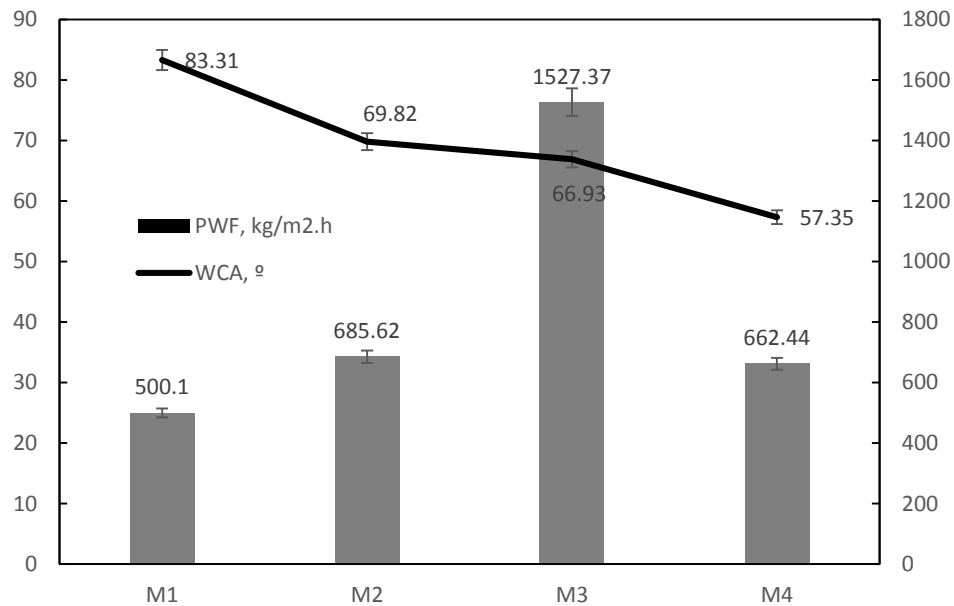
شکل (۲-الف) الگوهای XRPD را نشان می‌دهد. داده‌های بلور تک‌بلوری Xray شبیه‌سازی شده با عنوان TMU-5 (A) و ماده سنتزی به‌عنوان TMU-5 (B) مشخص شده است. طرح بلور در هشت قله اصلی در  $14/77^\circ$ ،  $6/70^\circ$ ،  $7/70^\circ$ ،  $9/35^\circ$ ،  $10/95^\circ$ ،  $12/20^\circ$ ،  $15/94^\circ$  و

$70/14^\circ$  در مقیاس  $2\theta$  به ترتیب  $(200)$ ،  $(002)$ ،  $(202)$ ،  $(111)$ ،  $(112)$ ،  $(310)$  و  $(312)$  می‌باشد.

الگوی به‌دست‌آمده با الگوی مونوکلینیک TMU-5، گروه‌های فضایی C2/c با پارامترهای شبکه  $a = 26.8080$  (14) Å،  $b = 1923$  (5) Å،  $c = 23.3025$  (16) Å و  $z = 8$  مطابقت دارد. مطابقت قابل قبول با تفاوت اندکی در  $2\theta$  بین الگوی شبیه‌سازی شده XRPD و داده‌های تجربی مشاهده شد. نانوذرات TMU-5 از واکنش بین Zn(II) و پیش‌سازهای لیگاندی تحت امواج اولتراسوند تهیه شد. اندازه ذرات متوسط برای ترکیب نانو TMU-5 حدود  $195$  nm است (شکل ۲-ب) (Masoomi et al. 2014).

## ۳-۲- آبدوستی غشا و شار آب خالص

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های غشاء که می‌تواند بر شار و ویژگی ضد گرفتگی غشاء تأثیر بگذارد، آبدوستی است. زاویه تماس ایستایی از غشای نانو کامپوزیت تهیه‌شده، در شکل (۳) نمایش داده‌شده است. با افزودن نانوذرات MOF به محلول‌های قالبی، آبدوستی غشاهای زمینه مخلوط بهبود یافته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود زاویه تماس کاهش یافته که افزایش آبدوستی را نشان می‌دهد که این خاصیت ناشی از ویژگی ذاتی نانوذره‌ها است. زاویه تماس در غشای اصلاح‌نشده بالاترین میزان  $83/31^\circ$  به‌دست آمد. با اضافه کردن  $0/5$ ،  $0/3$  و  $0/1$  وزنی از MOF، کاهش زاویه تماس آب به  $69/82^\circ$ ،  $66/93^\circ$  و  $53/35^\circ$  را شاهد هستیم که منجر به کاهش شاخص آب‌گریزی و بهبود چسبندگی آب به غشاهای اصلاح‌شده است. در حین ساخت غشاء، نانو مواد آبدوست MOF به سمت لایه بالایی غشا مهاجرت می‌کند. گروه‌های عاملی MOF بر روی سطح بالایی غشا مهاجرت کرده و آبدوستی غشاء را بهبود می‌بخشد. افزایش آبدوستی به ترکیب گروه‌های عاملی هیدروکسی (-OH) از طریق اتصال MOF به پیکره غشایی PVDF مربوط می‌شود که در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- زاویه تماس و شار عبوری آب خالص غشاهای سنتز شده MOF/PVDF

Fig. 3 Water contact angle and pure water flux of the prepared MOF/PVDF membranes

غشا می‌شود. این مورد در تصاویر SEM (شکل ۴) قابل مشاهده است (Zinadini et al. 2014).

### ۳-۳- تجزیه و تحلیل مورفولوژی غشاء

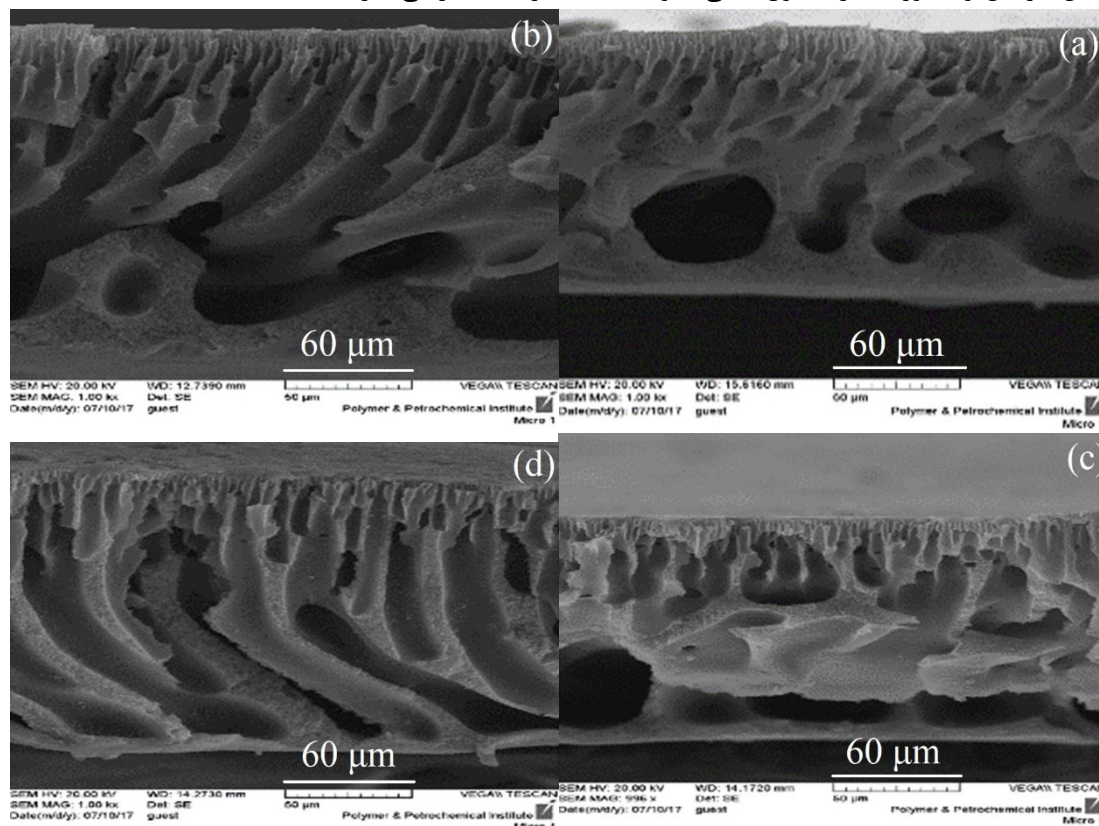
تصاویر SEM از مقطع عرضی از غشای PVDF بدون اصلاح و غشاهای نانو کامپوزیت اصلاح شده در شکل (۴) نشان داده شده است. در تصاویر، تغییراتی که در لایه بالایی و لایه زیرین غشاء ایجاد شده اند مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. غشاها یک ریخت‌شناسی نامتقارن با یک لایه بالایی متراکم و توده‌ای متخلخل با یک ساختار انگشتی را نشان می‌دهد. غشاهای PVDF اصلاح شده با MOF ها ساختار انگشت مانند و متخلخل را به واسطه جابجایی فازها بین حلال (DMAC) و غیر حلال (آب) نشان می‌دهند. غشاء اصلاح شده توسط MOF ۰/۳٪ (شکل ۴c) نشان دهنده تغییر بارز در ریخت‌شناسی غشا است. تخلخل افزایش یافته و ساختار انگشتی به صورت ماکرو حفرات کروی شکل تغییر شکل داده است.

این پدیده به وسیله تبادل سریع حلال و غیر حلال در فرآیند وارونگی فاز به دلیل آب دوستی MOF ها و تعاملات موجود بین مواد تشکیل دهنده محلول قالبی و سینتیک وارنگی فاز تفسیر می‌شود. همچنین ساختار انگشتی نشان می‌دهد که MOF های جاسازی شده در پیکره غشا تجمع نداشته‌اند بلکه در پیکره پلیمری غشاء پراکنده شده‌اند.

نتایج حاصل از شار خالص آب غشاهای نانو کامپوزیتی در شکل (۳) نشان داده شده است. نفوذ آب تا ۰/۳٪ وزنی MOF افزایش یافته و سپس با افزایش غلظت MOF پیکره پلیمری بیش از ۰/۳٪ وزنی MOF کاهش می‌یابد. اضافه شدن نانوذره‌های MOF در محلول قالبی PVDF می‌تواند دو اثر عمده بر تشکیل غشا داشته باشد: (الف) افزایش آب دوستی غشاهای PVDF و (ب) تغییر اندازه حفرات و ساختار غشاها. نتایج به دست آمده برای زاویه تماس (شکل ۳) نشان می‌دهد که آب دوست بودن تمام غشاهای ساخته شده از غلظت‌های مختلف MOF از آب دوستی بالاتر نسبت به غشاء بدون اصلاح است. بر این اساس، جریان آب برای غشاء باید در مقایسه با غشای اصلاح نشده (M1) بالا باشد (شکل ۳). اگرچه مقدار درصد وزنی ۰/۵ از نانوذره MOF به غشا اضافه شد، دارای بالاترین آب دوستی بود اما شار عبوری آب خالص آن بیشترین مقدار را نشان نداد. این کاهش جریان در ۰/۵٪ وزنی MOF در پیکره غشاها می‌تواند به دلیل مسدود شدن حفرات و تخلخل غشاها به دلیل غلظت بالای نانوذره در محلول قالبی باشد که کاهش شار عبوری در غشا را از خود نشان داده است؛ که باعث تشکیل لایه بالایی ضخیم در

با این وجود، تجمع تدریجی MOF های پراکنده شده در غشاء ۰/۳٪ وزنی (شکل ۴ d) مشاهده شد. این احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته در محلول قالبی حاوی ۰/۵٪

وزنی MOFs است؛ که این افزایش ویسکوزیته معمولاً تبادل حلال و غیر حلال را کاهش و سرعت تشکیل غشاها را به تأخیر می‌اندازد (Vatanpour et al. 2015).



شکل ۴- تصاویر SEM از مقطع عرضی غشاهای سنتز شده در غلظت‌های مختلف از نانوذره: (a) - اصلاح نشده، (b) اصلاح شده با ۰/۱٪ وزنی، (c) اصلاح شده با ۰/۳٪ وزنی، و (d) اصلاح شده با ۰/۵٪ وزنی

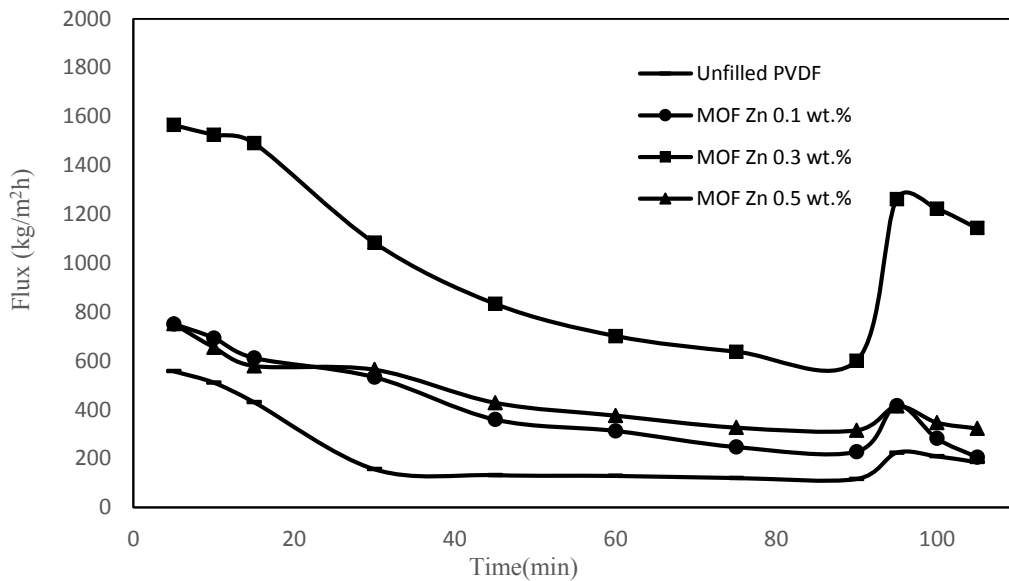
Fig. 6 SEM micrographs of cross-sections of membranes with different blend compositions: a) Unfilled PVDF, b) 0.1% MOF/PVDF, c) 0.3% MOF/PVDF, and d) 0.5% MOF/PVDF

نشان می‌دهد زمانی که شار عبوری آب در محلول پساب در سیستم تصفیه می‌شود شار عبوری غشا به شدت کاهش می‌یابد که این به دلیل نفوذ عامل گرفتگی در درون غشا است. پس از شستشوی غشاء، نتایج نشان داد که شار عبوری آب خالص غشای PVDF بدون اصلاح به شدت کاهش می‌یابد. عملکرد ضد گرفتگی خوب غشای اصلاح شده ممکن است به دلیل بهبود آب دوستی توسط اضافه کردن نانو ذرات MOF به پیکره غشا مربوط شود. این رفتار متناسب با تغییر آب دوستی غشاها در شکل (۳) است. غشاء با خاصیت آب دوستی بیش تر و گرفتگی کم تر، نسبت شار برگشتی بالاتری را به نمایش می‌گذارد.

### ۳-۴- رفتار رسوب از غشاهای تهیه شده

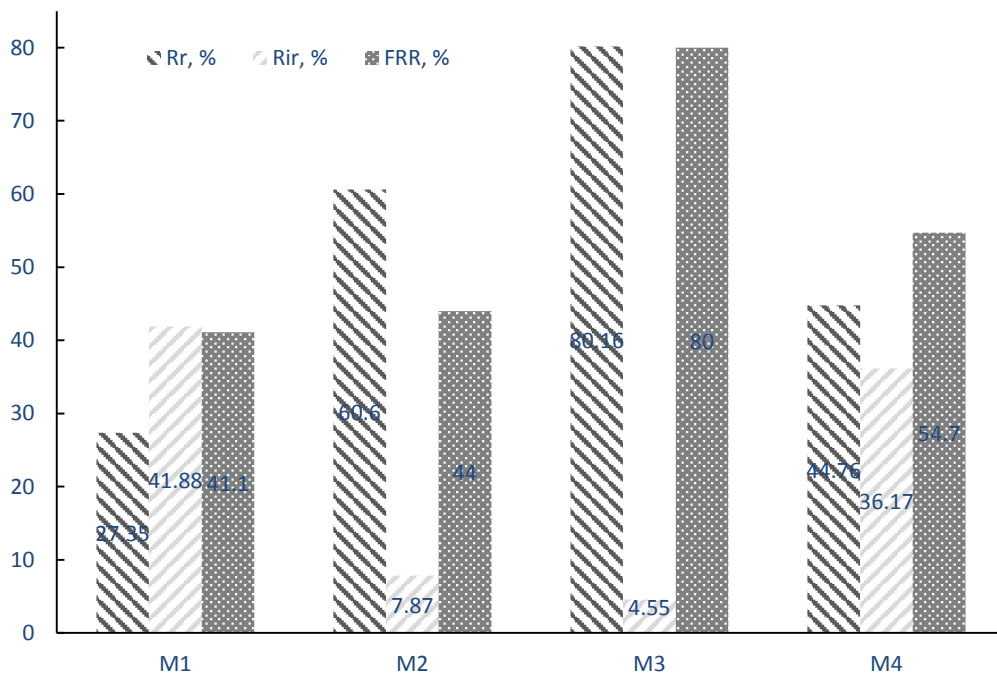
گرفتگی غشاء یکی از مهم ترین چالش‌هایی است که در فرآیند جداسازی غشا رخ می‌دهد که بر عملکرد فیلتراسیون غشایی از نظر نفوذپذیری مایع و طول عمر، تأثیر می‌گذارد. کارایی ضد گرفتگی غشاهای MOFs/PVDF با استفاده از اندازه گیری شار عبوری دوم پس از عبور محلول پساب مشخص شد. شارهای نفوذی در شکل (۵) نشان داده می‌شود که از سه بخش تشکیل شده است: شار عبوری آب خالص، جریان رسوب کننده و شار عبوری آب پس از گرفتگی با پساب. در این مطالعه، محلول پساب خروجی بیوراکتور با کدورت ۱۱ NTU برای آزمایشات ضد گرفتگی استفاده شد. شکل (۵)





شکل ۵- نمودار شار بر زمان غشاهای در سه دوره مختلف: آب مقطر (نیم ساعت)، پساب تصفیه شده با کدورت 11 NTU و آب مقطر (نیم ساعت)

Fig. 5 Flux versus time of the membranes during three steps: water flux (30 min), effluent of reactor with NTU 11, and water flux (30 min)



شکل ۶- نسبت بازیابی شار (FRR) و گرفتگی‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر در غشاهای میکروفیلتراسیون سنتزی MOF/PVDF بعد از فیلتراسیون پساب با کدورت 11 NTU

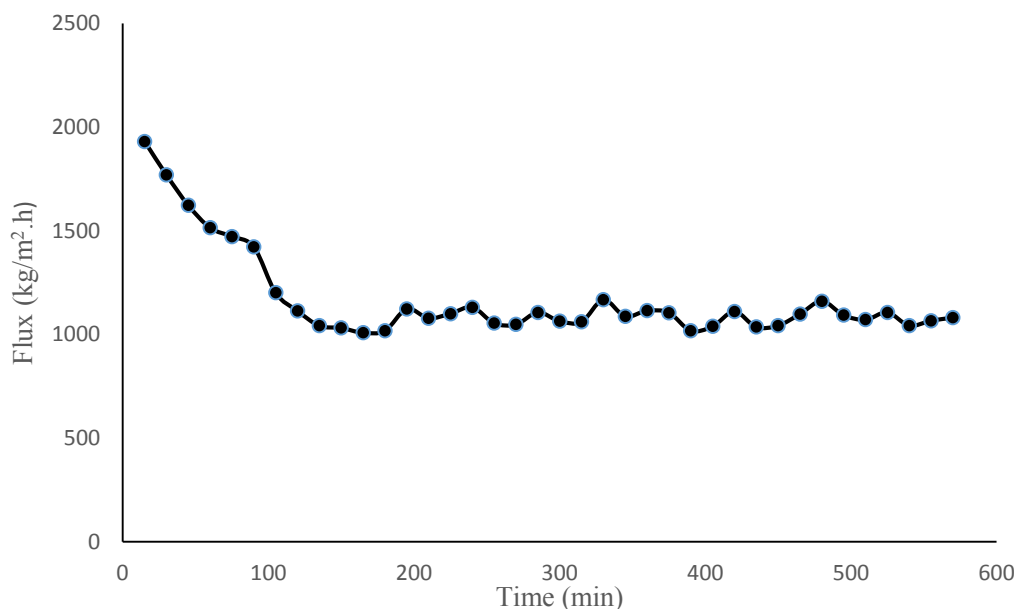
Fig. 6 Flux recovery ratio (FRR) and fouling resistance ratio of the MOF/PVDF microfiltration membranes after filtration of effluent solution with turbidity 11 NTU

نتایج مربوط به میزان نسبت بازیابی شار (FRR) در شکل (۶) به طور قابل توجهی می‌تواند ویژگی‌های بازیافت مناسب غشاهای اصلاح شده را نشان دهد. FRR بیش‌تر شاخص بهبود خواص ضد گرفتگی غشاء است. FRR برای غشاء PVDF اصلاح نشده (۴۱٪/۴۰) کم‌تر از FRR برای غشاهای پر شده با MOF (بیش از ۸۰٪) بود. این بدان معنی است که بازده فیلتراسیون غشاهای MF تهیه شده هنگامی که در معرض محلول پساب قرار می‌گیرند،

نشان می‌دهد ( $R_{ir}$ : ۴۱/۸۸). در غشاهای اصلاح‌شده توسط MOF، غشای ۰/۵٪ وزنی بیش‌ترین میزان گرفتگی غیرقابل برگشت را نشان می‌دهد که می‌تواند به زبری بالاتر و FRR کم‌تر نسبت داده شود. همان‌طور که در شکل (۶) نشان داده شده است، غشاء ۰/۳٪ وزنی MOF/PVDF دارای بالاترین مقدار FRR ۰/۸۰ و پایین‌ترین مقدار  $R_{ir}$  (۴/۵۵) می‌باشد که حکایت از بالاترین خاصیت ضدگرفتگی در سطح غشا دارد. به‌منظور مشخص نمودن قابلیت بازده غشا و ثبات خواص ضد گرفتگی غشای بهینه، غشای بهینه (۰/۳٪ وزنی) به مدت ۵۷۰ min در سیستم مورد استفاده قرار گرفت. شکل (۷) نشان می‌دهد که مقدار شار عبوری در این زمان برای غشای PVDF/MOF ۰/۳٪ درصد وزنی تقریباً ثابت و پایدار بود و بر این اساس، گرفتگی برگشت‌پذیر پدیده غالب در کل دوره بود و می‌توان از غشای بهینه با راندمان بالا در سیستم‌های تصفیه آب و پساب استفاده نمود (Gholami et al. 2018). برخی از مطالعات اخیر انجام‌شده درباره غشاهای اصلاح‌شده با نانومواد در سیستم‌های MBR که برای بهبود خاصیت ضد گرفتگی غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار گرفته است در جدول (۲) ارائه گردید.

افزایش یافته است. بسیاری از خصوصیات غشاء مانند آب‌دوستی و بار سطحی می‌توانند بر خصوصیات ضد گرفتگی غشاها اثر بگذارند. به‌طور گسترده‌ای پذیرفته شده است که واکنش بین مولکول‌های آب و سطح غشاها منجر به سطوح مقاوم در برابر عامل گرفتگی می‌شود. آب‌دوستی بالاتر می‌تواند باعث ایجاد یک‌لایه مولکولی آب در سطح غشای اصلاح‌شده و موجب مهار فیزیکی گرفتگی گردد. در این مطالعه، زاویه تماس آب غشاهای اصلاح‌شده توسط نانومواد MOF کاهش یافته است که نشان‌دهنده آب‌دوست بودن بالای غشاء است که می‌تواند تا حدودی باعث کاهش گرفتگی غشاء شود. در ادامه، سه پارامتر که در تعیین ویژگی ضد گرفتگی غشا استفاده شد، [گرفتگی برگشت‌پذیر ( $R_r$ )، گرفتگی برگشت‌ناپذیر ( $R_{ir}$ ) و گرفتگی کل ( $R_t$ )] ارائه می‌گردد.

شکل (۶) پارامترهای گرفتگی را نشان می‌دهد که از شستشوی آب قبل از رسوب پساب و بعد از تمیز کردن هیدرولیکی برای ارزیابی خواص ضد گرفتگی، محاسبه شده است.  $R_{ir}$  پایین‌تر نشان‌دهنده ویژگی ضد گرفتگی بهتر غشاء می‌باشد در حالی که سطح بالاتر FRR بیانگر ویژگی ضدگرفتگی بیش‌تر غشاء بود. غشاء PVDF اصلاح‌نشده به‌دلیل آب‌دوستی و بار سطحی کم‌تر،  $R_{ir}$  بزرگ‌تری را



شکل ۷- عملکرد غشای بهینه (۰/۳٪ وزنی) در مدت ۵۷۰ min در تصفیه پساب در سیستم با جریان عرضی  
Fig. 7 Recycling properties of the membrane (0.3 wt%) during 570 min effluent solution filtration

جدول ۲- مقایسه خواص ضد گرفتگی غشاهای اصلاح شده با نانومواد در MBR

Table 2. Comparison of antifouling properties of the nanofiller modified membranes employed in MBR

Type of memberane	Flux, Kg/m <sup>2</sup> .h	Flux Recovery, %	Operational Pressure, Ba	Ref.
GO/PES	81	90	0	Zinadini et al. ) (2015)
GO/Psf	450	-	1	(Lee et al. 2013)
SCNTs/PVDF	680	83.52	2	Ayyaru et al. ) (2019)
PES	401.3	-	0.15	(Say et al. 2017)
PC	267.5	-		
PVDF	55	-	0.15	Jørgensen et ) (al. 2016)
	75	-	0.25	
TMU-5/ PVDF	1100	80	0	(این مطالعه)

## ۴- نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که:

۱- تغییر شیمیایی در غشا، باعث افزایش مقاومت غشاء به ویژه در محلول های با غلظت کم در برابر گرفتگی می شود.

۲- غشاء با سطح آب دوست نسبت به غشا آب گریز، عملکرد بهتری در برابر گرفتگی نشان دادند.

۳- کارایی غشاهای اصلاح شده توسط MOF با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، زاویه تماس آب،

شار عبوری آب خالص و ویژگی ضد گرفتگی مورد ارزیابی قرار گرفت و نشان داد که با توجه به آب دوست شدن غشاهای سنتزی، شار عبوری آب خالص و خواص ضد گرفتگی بهبود یافت.

۴- غلظت بهینه MOF در محلول قالبی ۰/۳٪ وزنی تعیین شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که می تواند به عنوان یک افزودنی بسیار مؤثر در تولید غشاهایی با قابلیت ضد گرفتگی بالا در جداسازی و تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرد.

## References

- Ayyaru S., Pandiyan R. and Ahn Y.-H. (2019). Fabrication and characterization of anti-fouling and non-toxic polyvinylidene fluoride-Sulphonated carbon nanotube ultrafiltration membranes for membrane bioreactors applications. *Chem. Eng. Res. Design*, 142, 176-188.
- Boributh S., Chanachai A. and Jiratananon R. (2009). Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. *J. Membr. Sci.*, 342, 97-104.
- Celik E., Park H., Choi H. and Choi H. (2011). Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment. *Water Res.*, 45, 274-282.
- Denny J. R. M. S., Moreton J. C., Benz L. and Cohen S. M. (2016). Metal-organic frameworks for membrane-based separations. *Nat. Rev. Mater.*, 1, 16078.
- Gholami F., Zinadini S., Zinatizadeh A. and Abbasi A. (2018). TMU-5 metal-organic frameworks (MOFs) as a novel nanofiller for flux increment and fouling mitigation in PES ultrafiltration membrane. *Separ. Purif. Technol.*, 194, 272-280.
- Gholami F., Zinatizadeh A., Zinadini S., Mckay T. and Sibali L. (2020). An innovative jet loop-airlift bioreactor for simultaneous removal of carbon and nitrogen from soft drink industrial wastewater: Process performance and kinetic evaluation. *Environ. Technol. Innov.*, 19, 100772.
- Jørgensen M. K., Kujundzic E. and Greenberg A. R. (2016). Effect of pressure on fouling of microfiltration membranes by activated sludge. *Desal. Water Treat.*, 57, 6159-6171.

- Kajitvichyanukul P., Hung Y.-T. and Wang L. K. (2011). Membrane technologies for oil-water separation. Membr. Desal. Technol. Springer.
- Lee J.-Y., Tang C. Y. and Huo F. (2014). Fabrication of porous matrix membrane (PMM) using metal-organic framework as green template for water treatment. Sci. Report., 4, 3740.
- Lee J., Chae H.-R., Won Y. J., Lee K., Lee C.-H., Lee H. H., Kim I.-C. and Lee J.-M. (2013). Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. J. Membr. Sci., 448, 223-230.
- Masoomi M. Y., Beheshti S. and MORSALI, A. (2015). Shape control of Zn(II) metal-organic frameworks by modulation synthesis and their morphology-dependent catalytic performance. Crys. Growth Design, 15, 2533-2538.
- Masoomi M. Y., Stylianou K. C., Morsali A., Retailleau P. and Maspoch D. (2014). Selective CO<sub>2</sub> capture in metal-organic frameworks with azine-functionalized pores generated by mechanosynthesis. Crys. Growth Design, 14, 2092-2096.
- Rahimi M., Zinadini S., Zinatizadeh A. A., Vatanpour V., Rajabi L. and Rahimi Z. (2016). Hydrophilic goethite nanoparticle as a novel antifouling agent in fabrication of nanocomposite polyethersulfone membrane. J. Appl. Polym. Sci., 133(26), 43592.
- Say N. O., Bayar S., Gurol M. D. and Karagunduz A. (2017). Submerged microfiltration membrane performances of microalgal biomass cultivated in secondary effluent. Desal. Water Treat., 66, 42-49.
- Sorribas S., Gorgojo P., Téllez C., Coronas J. and Livingston A. G. (2013). High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration. J. Am. Chem. Soci., 135, 15201-15208.
- Sotto A., Orcajo G., Arsuaga J. M., Calleja G. and Landaburu- Aguirre J. (2015). Preparation and characterization of MOF-PES ultrafiltration membranes. J. Appl. Polym. Sci., 132, 41633.
- Vatanpour V., Madaeni S. S., Khataee A. R., Salehi E., Zinadini S. and Monfared H. A. (2012a). TiO<sub>2</sub> embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance. Desal., 292, 19-29.
- Vatanpour V., Madaeni S. S., Moradian R., Zinadini S. and Astinchap B. (2011). Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. J. Membr. Sci., 375, 284-294.
- Vatanpour V., Madaeni S. S., Rajabi L., Zinadini S. and Derakhshan A. A. (2012b). Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. J. Membr. Sci., 401, 132-143.
- Vatanpour V., Shockravi A., Zarrabi H., Nikjavan Z. and Javadi A. (2015). Fabrication and characterization of anti-fouling and anti-bacterial Ag-loaded graphene oxide/polyethersulfone mixed matrix membrane. J. Indust. Eng. Chem., 30, 342-352.
- Zinadini S., Vatanpour V., Zinatizadeh A. A., Rahimi M., Rahimi Z. and Kian M. (2015). Preparation and characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: application in MBR for dairy wastewater treatment. J. Water Process Eng., 7, 280-294.
- Zinadini S., Zinatizadeh A., Rahimi M. and Vatanpour V. (2017). Magnetic field-augmented coagulation bath during phase inversion for preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/PES nanofiltration membrane: a novel method for flux enhancement and fouling resistance. J. Indust. Eng. Chem., 46, 9-18.
- Zinadini S., Zinatizadeh A., Rahimi M., Vatanpour V., Zangeneh H. and Beygzadeh M. (2014). Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Desal., 349, 145-154.

# Preparation and Characterization of Antifouling Mixed Matrix Microfiltration Membranes Modified by Metal-Organic Frameworks for Usage in Membrane Bioreactor (MBR)

Foad Gholami<sup>1</sup>, Sirus Zinadini<sup>\*2</sup>, Ali Akbar Zinatizadeh<sup>3</sup> and Mahya Samari<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. Scholar, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>2</sup>Assistance Professor, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>3</sup>Professor, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>4</sup>M.Sc., Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

\*Corresponding author: [sirus.zeinaddini@gmail.com](mailto:sirus.zeinaddini@gmail.com)

## Original Paper

Received: May 12, 2020

Revised: June 14, 2020

Accepted: June 20, 2020

## Abstract

This study presents the preparation, characterization, and performance evaluation of antifouling mixed matrix microfiltration membranes. The main purpose of this study was to investigate the influences of metal-organic frameworks (MOFs) as nanofiller on the fabrication of polyvinylidene difluoride (PVDF) mixed matrix membrane prepared via the phase inversion method. The scanning electron microscopy (SEM) images displayed that the pore size and porosity of the prepared membranes was increased by adding the MOF. By adding 0.3 wt% of the MOF, the pure water flux was maximized to be 1525.37 kg/ m<sup>2</sup>.h, which was owing to the excellent permeability of the MOF/PVDF membrane during the long-term filtration in cross flow setup. The flux recovery ratio (FRR) was also increased up to 80%. In order to assess antifouling performance of the modified membrane, the fouling parameters was evaluated using the effluent from the jet loop-airlift reactor with the turbidity of 11 NTU as a fouling factor. The 0.3 wt.% TMU-5 MOFs/PVDF membrane showed the high hydrophilicity with contact angle of 66.93° and the lowest irreversible fouling resistance (R<sub>ir</sub>) value of 4.55%. As a conclusion, the MOF/PVDF membranes represented good selectivity and antifouling properties during long-term microfiltration experiments.

**Keywords:** High Flux Separation; Microfiltration Membrane; Metal-Organic Frameworks (MOFs); PVDF Polymer.