

## تصنيع أغشية بوليميرية متشابكة ضوئياً من مزيج (البولي فنيل الكحوليّ والبولي إيتيلينغليكول) لمعالجة المياه المحتوية على بعض شوارد المعادن الثقيلة

الدكتور علي علي\*

الدكتور محمد غانم\*\*

مصعب غانم\*\*\*

تاريخ الإيداع 30 / 11 / 2014. قُبل للنشر في 12 / 3 / 2015

### □ ملخص □

تم في هذا البحث تصنيع أغشية بوليميرية للعمل في محطات التناضح العكسي من مزائج تحتوي البولي فنيل الكحولي (PVA) مع البولي إيتيلينغليكول (PEG) لمعالجة مياه الصّرف الصناعي المحتوية على شوارد الرصاص والنحاس والكوبالت، وقد استخدمت تقانة التشعيع الضوئي، وبعض المواد الملدنة مثل الغليسيرين، وبعض المونوميرات مثل حمض الأكرليك لتعديل الخواص الفيزيوميكانيكية للأغشية المصنّعة، وتحسين انتقائيتها تجاه نبذ الشوارد المعدنية.

وقد أظهرت النتائج تحسّن الخواص الميكانيكية للأغشية المصنّعة في الحالة الرطبة مع زيادة نسبة الغليسيرين، وكذلك مع زيادة الجرعة الضوئية، كما يزداد تدفق الماء النقي عبر الغشاء مع زيادة كل من الضغط المطبق، ومع زيادة التحميل بحمض الأكرليك، بينما يتناقص مع زيادة الجرعة الضوئية، والتركيز الأولي للشوارد المعدنية وقيمة (pH) مياه التغذية، فيما سلوك نبذ الغشاء للشوارد عكس سلوك التدفق، تصل نسبة نبذ الأغشية المعالجة بالأشعة الضوئية للشوارد المعدنية في الأوساط المعتدلة إلى 98%، ومعدل التدفق إلى حوالي  $70[l/m^2.h]$ .

**الكلمات المفتاحية:** أغشية بوليميرية، التشابك الضوئي، البولي فنيل الكحولي، شوارد المعادن الثقيلة.

\* أستاذ - قسم تقانة الأغذية - كلية الهندسة التقنية - جامعة تشرين - طرطوس - سورية.

\*\* أستاذ - قسم هندسة التصميم الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

\*\*\* طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم التصميم الميكانيكي - كلية الهندسة الميكانيكية - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

## Preparation of photo-crosslinked poly (vinylalcohol)(PVA)/polyethyleneglycol(PEG) Membranes to remove some metal ions from water

Dr. Ali Ali\*  
Dr. Mohammad Ghanem\*\*  
Mosab Ghanem\*\*\*

(Received 30 / 11 / 2014. Accepted 12 / 3 / 2015)

### □ ABSTRACT □

poly(vinyl alcohol)(PVA)/polyethyleneglycol(PEG)membranes were prepared to use it in reverse Osmosis units to remove some heavy metal ions (Co,Cu,Pb) from water.

(PVA)/ (PEG) membranes were modified by acrylic acid and glycerine, then they were irradiated by UV radiation to improve physico-mechanical properties and produce adequate selectivity in metal ions separation. The influence of operating pressure, spike ions concentration and pH on the membranes performance were studied.

The mechanical properties of a membrane in wet state were enhanced upon photo-irradiation and modifying membranes with glycerine. the flux of water increased with increasing operating pressure and acrylic acid loading, and decreased with increasing photo dose and spike ions concentration and pH, The rejection of ions appeared to be inversely related with the flux. The average rejections of metal ions and flux of modified membranes with photo irradiation under optimum conditions reached 98% and 70[l/m<sup>2</sup>.h] respectively.

**Key words:** polymeric membranes, photo-crosslinking, poly(vinyl alcohol), heavy metal ions.

---

\*Professor, Department of Food Technical, Faculty of Technical Engineering, Tishreen University, Tartus, Syria.

\*\*Professor, Department of Mechanical Design, Faculty of Mechanical Engineering– Damascus University, Damascuse, Syria.

\*\*\*Postgraduate student, Department of Mechanical Design, Faculty of Mechanical Engineering, Damascuse University, Damascuse, Syria.

## مقدمة:

لقد تمّ وضع قوانين مشدّدة لتنظيم وضبط المياه الملوّثة ، وذلك بهدف تخفيض تأثير المواد الكيميائية الخطرة على البيئة والإنسان إلى الحدّ الأدنى، وتتضمّن هذه القوانين الحدود المسموح بها على عدّة أنواع مختلفة من المعادن في مياه الصرف التي يسبّب تناولها في مياه الشرب الكثير من الأمراض الخطيرة ، مثل التهاب المفاصل، والأمراض الكلوية، والخلل في جهاز الدوران والجهاز العصبي، والأطفال هم الأكثر عرضةً لمثل هذه الأخطار [1].

الجدول (1) الحدود الأعظمية المسموح بها للمعادن الثقيلة في مياه الصرف الصناعي [2]

المعدن	التركيز المسموح به في مياه الصرف (mg/L)
الزرنينخ	0.0 50
الكوبالت	0.01
الكروم	0.05
النحاس	0.025
النيكل	0.20
الزنك	0.80
الرصاص	0.006
الزئبق	0.00003

تعدّ الأغشية وسيلة فعالة في معالجة المياه، نظراً لأنها تجري عند درجة حرارة الوسط المحيط دون الحاجة لإضافة أيّة مواد كيميائية، ويعدّ تخفيض كل من الضغط المطبق، وانسداد الغشاء، و كلفة التصنيع من أهمّ التحديات التي تواجه صناعة الأغشية [3,4,5,6].

لقد استخدمت الكثير من المواد الكارهة للماء في صناعة الأغشية كالبولي سولفون، والبوليد أميد، وأسيئاتالسلولوز، من المواد المحبّة للماء، وفي مقدمتها البولي فينيل الكحولي، وقد جذب البولي فينيل الكحولي اهتمام الباحثين إليه في مجال صناعة الأغشية المستخدمة في عملية معالجة المياه الملوثة ، نظراً للكثير من الخصائص التي يمتاز بها ومنها: خواصه الميكانيكية العالية، وثباته الكيميائي والحراري الممتاز، وكذلك قابليته العالية لتشكيل الأغشية، وقد جعلت هذه الخصائص من البولي فينيل الكحولي البوليمير المفضل في تصنيع الأغشية المستخدمة في معالجة المياه الملوثة [7]، إلا أنّ ألفته العالية للماء، وانتباجه الكبير في الأوساط المائية يحدّ من استخدامه في التطبيقات التي يكون فيها على تماس مباشر مع الماء، و لا بدّ من تحقيق تشابك بنيته للحفاظ على ثبات أبعاد الأغشية المصنعة منه في الأوساط المائية، وتوليد انتقائية كافية لفصل الجزيئات والشوارد الموجودة في المحاليل المائية [8]. وفي هذا البحث سوف نتناول تصنيع أغشية بوليميرية من البولي فينيل الكحولي، والبولي إيتلينغليكول، ودراسة إمكانية استخدامها في معالجة المياه المحتوية على بعض شوارد المعادن الثقيلة السامة.

**أهمية البحث وأهدافه:****1- أهمية البحث:**

ينتج عن النشاط البشري الصناعي كميات كبيرة من المخلفات الكيميائية الصناعية السائلة، والتي تشكل خطراً على البيئة في حال تصريفها إلى الوسط الخارجي دون معالجتها نظراً لسميتها العالية، ومن هذه المخلفات أيونات المعادن الثقيلة كالزئبق، والكاديميوم، والرصاص، والنحاس، والكوبالت، التي تنتج عن صناعات مختلفة كصناعة المعادن، وصناعة البطاريات، وصناعة الورق، والصناعات الكهربائية، وصناعة الفلاتر، وعمليات الطلاء الغلفاني الكهربائي، وهذا كله يتطلب أنظمة حديثة لمعالجة الماء، بهدف تدوير هذه الأيونات، أو إعادة استخدامها ثانية، أو تركيزها والتخلص منها [9].

**2- أهداف البحث:**

- تصنيع أغشية بوليميرية من البولي فينيل الكحولي (PVA)، بهدف الحصول على معدل تدفق عالٍ للماء النقي النافذ عبر الغشاء، وتقليل الضغط الذي يتم الحصول عليه من مضخة مياه التغذية اللازم للتغلب على الضغط التناضحي الأسموزي، و تخفيض الطاقة المصروفة على نظام عملية المعالجة.
- تحسين خواص الأغشية المصنعة من ناحية سلوك الانتباخ في الماء (Swelling)، والثبات الحراري، والخواص الميكانيكية، والانتقائية (Selectivity)، وذلك من خلال إضافة بعض المواد مثل الغليسرين وحمض الأكرليك (acrylic acid).
- تحقيق تشابك البنية الجزيئية للأغشية المصنعة من خلال المعالجة الضوئية بالأشعة (UV)، وتحقيق ما يسمى بتداخل الشبكات البوليميرية (Interpenetrating networks)، وضبط حجم المسام من خلال التحكم بدرجة تشابك البنية.
- دراسة البارامترات المختلفة التي تحكم عملية التشابك المستحث بالأشعة (UV)، كتركيز المونوميرات المضافة، والجرعة الضوئية الممتصة من قبل الغشاء على كفاءة الغشاء المصنوع في معالجة المياه الملوثة.
- دراسة فعالية الأغشية المصنعة في إزالة الشوارد المعدنية كالرصاص والكوبالت والنحاس، ودراسة تأثير بارامترات التشغيل كالضغط والتركيز الأولي للشوارد، ودليل شوارد الهيدروجين على فعالية الإزالة.

**طرائق البحث ومواده:****تصنيع الأغشية:**

تم حل كمية من البولي إيثيلينغليكول (PEG) في 100[ml] من الماء المقطر عند الدرجة 120°C والتحرك لمدة ساعة بالمازج، ومن ثم تم إضافة كمية من مسحوق البولي فنيل الكحولي، والتحرك بالمازج عند درجة الحرارة 90°C لمدة (4) ساعات، بحيث تشكل النسبة الوزنية للبوليميرين من وزن الماء المقطر (10%).  
تم بعد ذلك إضافة نسب وزنية مختلفة من الغليسرين (G) وحمض الأكرليك إلى مزيج البولي فنيل الكحولي والبولي إيثيلينغليكول والتحرك بالمازج حتى تمام التجانس.  
تم بعد ذلك أخذ حجم مقداره (40) ميلي لتر من محلول المزائج المحضرة، وصبه على لوح زجاجي نظيف مضبوط بشكل أفقي بوساطة زئبقية، بحيث تم الحصول على أغشية ذات سماكة 200[μm].

1- تمّ تصنيع نماذج مختلفة من الأغشية، وفق المواصفات الآتية، حيث يشير الدليل السفلي إلى النسبة المئوية

لوزن المكون ضمن الغشاء المصنّع:

(PVA <sub>90</sub> /PEG <sub>10</sub> ), (PVA <sub>85</sub> /PEG <sub>15</sub> ), (PVA <sub>80</sub> /PEG <sub>20</sub> ), (PVA <sub>77</sub> /PEG <sub>23</sub> )	PVA/PEG(w/wt%)
(PVA <sub>76</sub> /PEG <sub>19</sub> /G <sub>5</sub> ), (PVA <sub>72</sub> /PEG <sub>18</sub> /G <sub>10</sub> ), (PVA <sub>68</sub> /PEG <sub>17</sub> /G <sub>15</sub> ) (PVA <sub>64</sub> /PEG <sub>16</sub> /G <sub>20</sub> ).	PVA/PEG/G(w/w/wt%)
(PVA <sub>66.5</sub> /PEG <sub>17</sub> /G <sub>15</sub> /AAc <sub>1.5</sub> ), (PVA <sub>65</sub> /PEG <sub>17</sub> /G <sub>15</sub> /AAc <sub>3</sub> ) (PVA <sub>63.5</sub> /PEG <sub>17</sub> /G <sub>15</sub> /AAc <sub>4.5</sub> ), (PVA <sub>68</sub> /PEG <sub>17</sub> /G <sub>15</sub> /AAc <sub>0</sub> )	PVA/PEG/G/AAc(w/w/w/wt% )

2- عرضت الأغشية المصنّعة لجرعات مختلفة من الأشعة الضوئية (UV) من خلال جهاز التشعيع الضوئي

المحتوي على ست مصابيح زئبقية من النوع (Philips TUV 15W/G15).

3- غمرت الأغشية المعالجة إشعاعيا بالماء المقطر لمدة (24) ساعة لإزالة بقايا بعض المواد غير المتفاعلة.

4- أجريت الاختبارات الفيزيوميكانيكية والكيميائية اللازمة لتحديد كفاءة الأغشية المصنّعة.

تحديد النسبة المئوية لانتاج الأغشية بعد الغمر بالماء المقطر:

تمّ وزن الأغشية المعالجة بالأشعة الضوئية، وغير المعالجة بدقة، وتسجيل الوزن الأولي لها ( $W_1$ ) باستخدام ميزان ذات دقة  $0.001[mg]$ ، غمرت الأغشية في قوارير زجاجية تحتوي على  $200[ml]$  من الماء المقطر لمدة يوم واحد عند درجة حرارة الغرفة، بعد ذلك رفعت الأغشية وأزيل الماء الزائد عن السطح باستخدام ورقة ترشيح، ثمّ وزنت الأغشية مرّة أخرى، وأخذ القياس بدقة ( $W_s$ ) حيث تمّ تحديد النسبة المئوية للانتاج (SRP) (swelling rate percent) بالعلاقة:

$$SRP = (W_s - W_1) / W_1 \times 100(\%)$$

دراسة الخواص الميكانيكية:

إجهاد الشدّ الأعظمي في الحالة الرطبة (Tensile Strength):

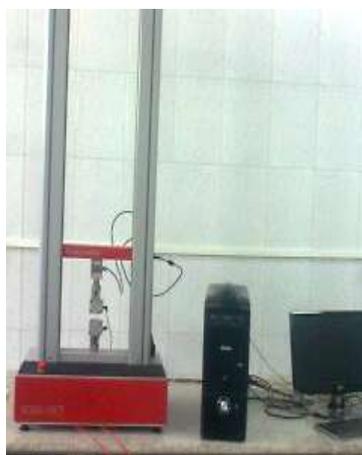
تمّ قياس البارامترات الميكانيكية (إجهاد الشدّ الأعظمي ( $T_s$ ) والامتطالة النسبية عند القطع (elongation at

break) وفق نظام المواصفات القياسية الأمريكية (ASTM, D 412-661) باستخدام آلة الشدّ (Instron) موديل

(1.11) كما في الشكل (1).

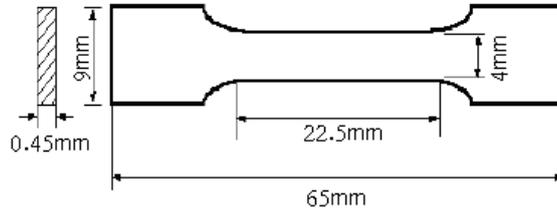
حيث قوة الشدّ الأعظمية للآلة (10KN) سرعة الشدّ المستخدمة  $50[mm/min]$ ، وقد تمّ غمر الأغشية لمدة

ساعة في الماء المقطر قبل إجراء اختبار الشدّ لها.



## الشكل (1) آلة الشد (Instron 1.11)

وقد تمّ قطع خمس عينات لكل اختبار شدّ كما في الشكل(2):



الشكل (2) أبعاد عينة اختبار الشد

## تدفق الماء عبر الغشاء (Flux) ونسبة نبذه للشوارد (R)(Rejection):

تمّ تحضير محاليل مختلفة من الشوارد المعدنية (Co,Cu,Pb)، بحيث يحتوي كل محلول على شاردة من الشوارد السابقة بتركيز (2g/l) ضمن الماء المقطر:

وقد تمّ حساب تدفق الماء النافذ عبر الغشاء الذي يشار له عادة في الدراسات بالرمز (J)، ويعبر عنه بالوحدة  $[L/m^2h]$  بالعلاقة:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t}$$

حيث (Q) حجم الماء النافذ عبر الغشاء باللتر (L)، t: الزمن بالساعة (h)، A: مساحة سطح الغشاء  $[m^2]$ .  
بينما تمّ حساب نبذ الأغشية للشوارد (R) بالعلاقة:

$$R = (C_f - C_p) / C_p \times 100\%$$

حيث  $(C_f)$  و  $(C_p)$  يمثلان تركيز الشوارد في مياه التغذية، وتركيز الشوارد في الماء المعالج على التوالي. وق تمّ قياس تراكيز الشوارد المعدنية في عينات المياه بواسطة جهاز الامتصاص الذري النوع (Shimaldzu)، حيث تمّت معايرة هذا الجهاز بواسطة محاليل عيارية لكل من الشوارد المدروسة، وقد تمّ استخدام تقنية اللهب خلال عملية قياس تراكيز الشوارد المعدنية (Flame-Atomic Absorption Spectroscopy) (F-AAS).

## النتائج والمناقشة:

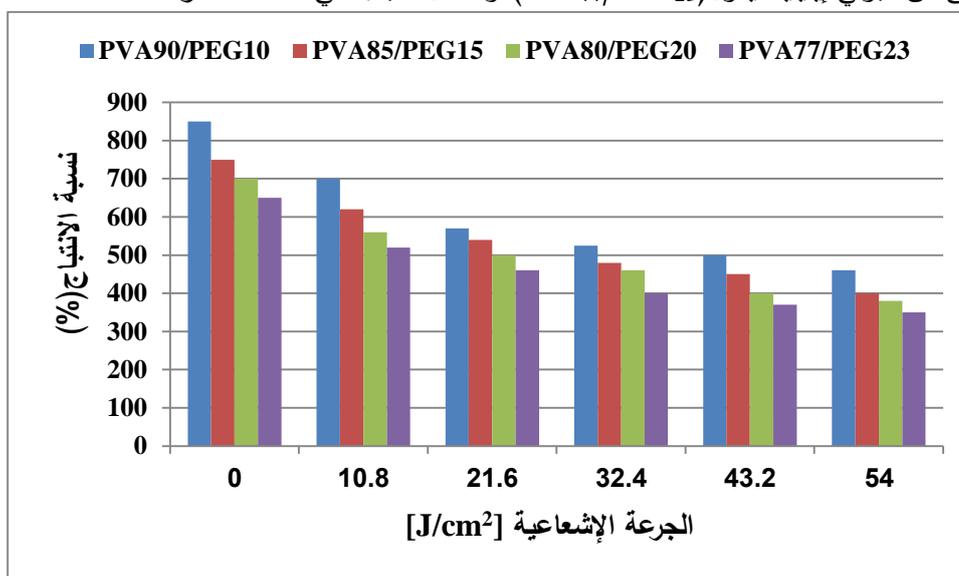
## دراسة الانتاجية:

تعدّ نسبة الانتاج من أهم البارامترات التي تقيّم خواص الأغشية البوليميرية الهيدروفيلية، وهناك الكثير من العوامل التي تؤثر على انتاج الأغشية المصنّعة من بوليميرات الجل المائي كطبيعة ونوع الجل المائي، وطبيعة المجموعات الوظيفية داخل بنية الغشاء (هيدروفيلية، هيدروفوبية)، وكذلك سعة وكثافة الترابط الشبكي، وكذلك الشحنة السطحية للغشاء، والتركيز، وكذلك الوسط الذي يتم فيه الانتاج، والقوة الشاردية (Ionic strength)، و pH، ودرجة الحرارة [9].

## تأثير نسبة المزج (PVA/PEG):

يوضح الشكل (3) تأثير نسبة مزج البولي فنييل الكحولي مع البولي إيثيلينغليكول على انتاج الأغشية، وفق جرعات إشعاعية مختلفة، ويلاحظ من خلال الشكل انخفاض نسبة الانتاج مع زيادة نسبة (PEG) عند الجرعات الإشعاعية

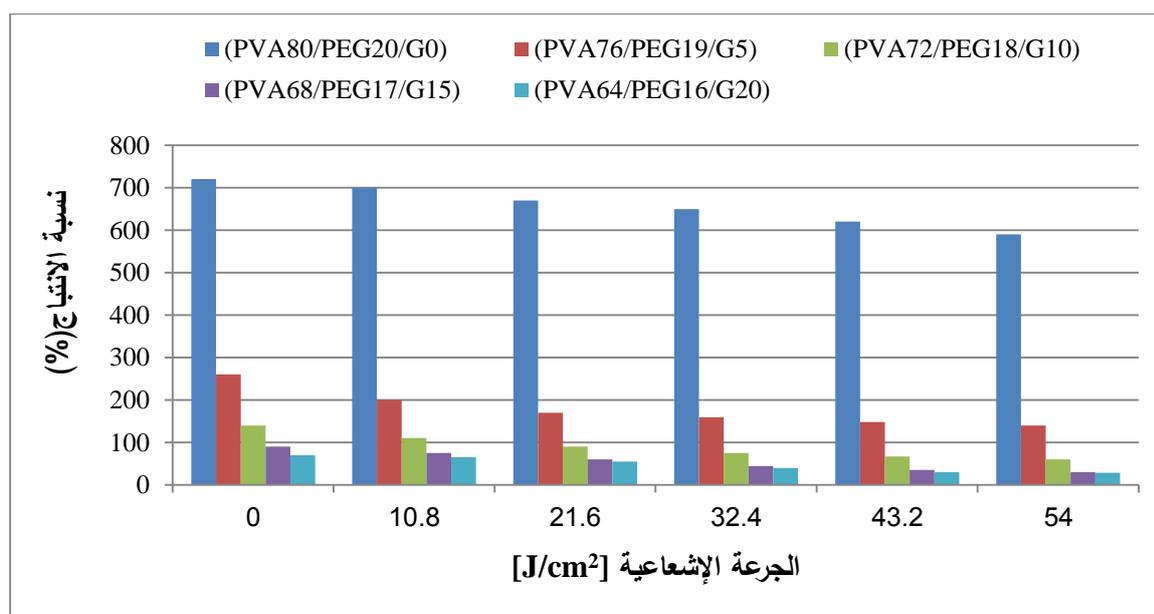
جمعها ،ويعود ذلك إلى أن البولي إيثيلينغليكول أقل هيدروفيلية من البولي فينيل الكحولي، فإن المزيج المحتوي على النسبة الأعلى من البولي إيثيلينغليكول (PVA<sub>77</sub>/PEG<sub>23</sub>) هو الأقل انتباجاً في الماء المقطر.



الشكل (3) نسبة انتباج الأغشية من النمط (PVA/PEG) عند نسب مختلفة من (PEG) وجرعات إشعاعية مختلفة

#### تأثير إضافة الغليسرين (G):

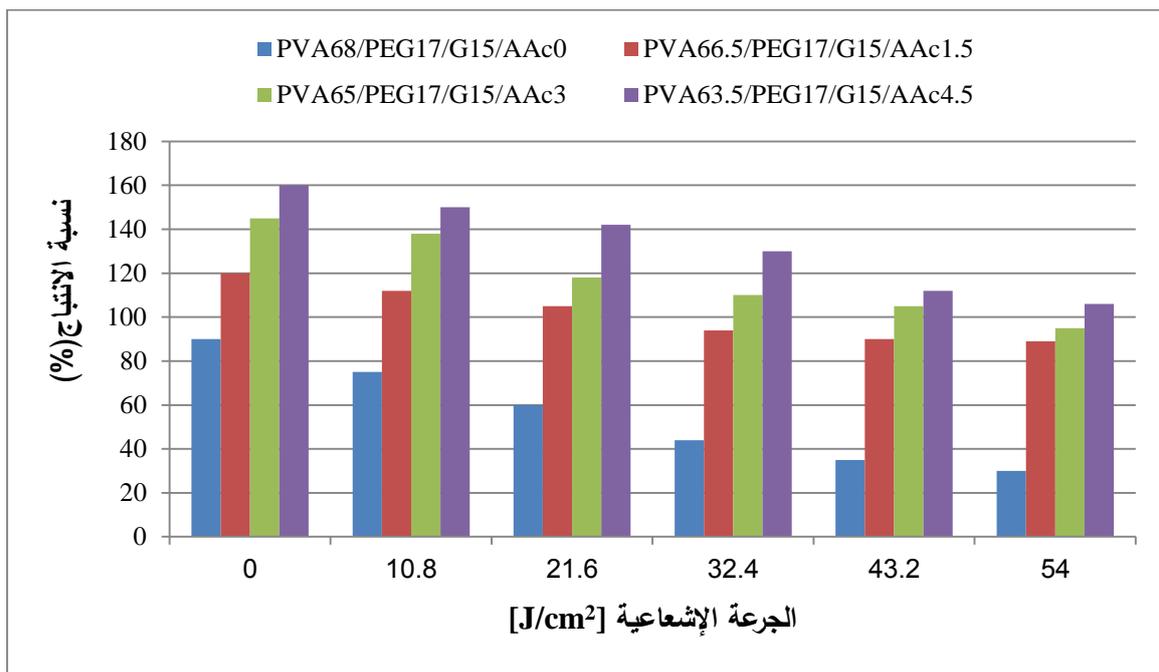
تبيّن من خلال دراسة تأثير إضافة الغليسرين على انتباج الأغشية المصنّعة من المزيج (PVA/PEG/G) انخفاض نسبة الانتباج بزيادة محتوى الأغشية من الغليسرين، وهذا السلوك يعزى إلى حقيقة أنّ الغليسرين يحرض حصول تشابكات عرضية مع البولي فينيل الكحولي والبولي إيثيلينغليكول ، ممّا يزيد في كثافة الشبكة البوليميرية المتشكّلة كما يتضح من الشكل (4):



الشكل (4) نسبة انتباج الأغشية من النمط (PVA/PEG/G) عند نسب مختلفة من (G) وجرعات إشعاعية مختلفة

## تأثير إضافة حمض الأكرليك على انتاجية الأغشية:

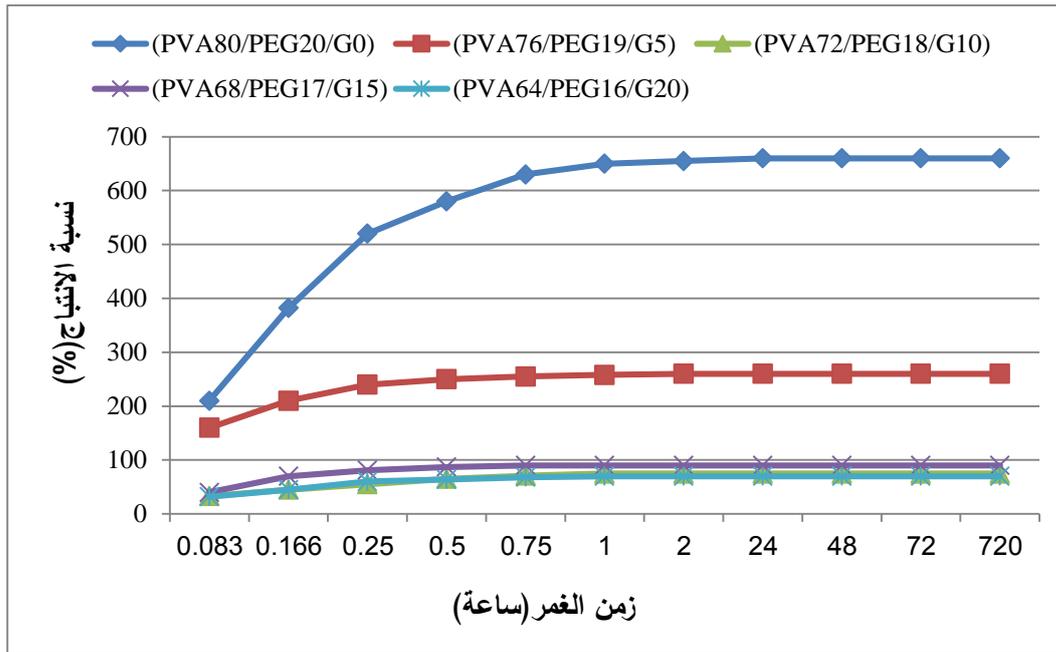
بدراسة تأثير إضافة حمض الأكرليك على الخواص الانتاجية للأغشية المصنعة من المزائج (PVA/PEG/G/AAC) يلاحظ ازدياد نسبة الانتاج مع زيادة نسبة حمض الأكرليك، كما يتضح من الشكل (5)، كما يلاحظ انخفاضاً ملحوظاً لنسبة الانتاج مع زيادة قيمة الجرعة الضوئية، حيث تتشكل شبكة بوليميرية ثلاثية الأبعاد من التشابكات الفيزيائية (physical Crosslinks) تعود للترابط الهيدروجيني بين مجموعات الهيدروكسيل في البولي فنيل الكحولي، ومجموعات الكربوكسيل (carboxyl groups) في حمض الأكرليك، وهذه الشبكة المتشكلة نتيجة للروابط الهيدروجينية تؤدي لتخفيض هيدروفيلية الغشاء و تخفيض نسبة انتاجه في الماء [10].



الشكل (5) نسبة انتاج الأغشية من النمط (PVA/PEG/G/AAC) عند نسب مختلفة من حمض الأكرليك

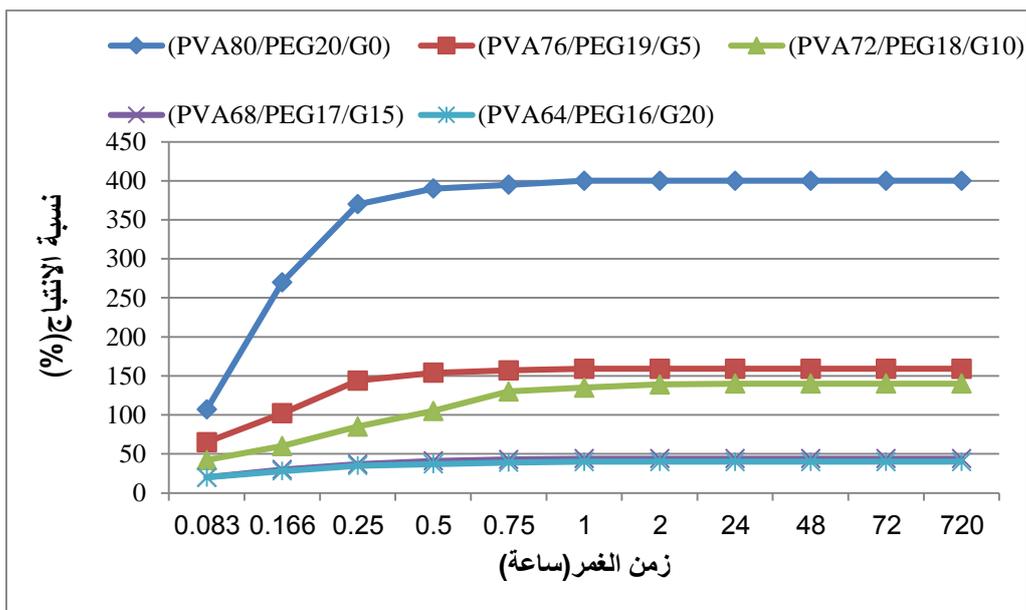
## تأثير زمن غمر الأغشية في الماء المقطر:

تبيّن بعد غمر الأغشية في الماء المقطر لفترات زمنية مختلفة ازدياد نسبة انتاج الأغشية مع زيادة زمن الغمر كما هو موضح بالشكل (6)، ويتم وصول الأغشية لحالة التوازن بعد ساعة من غمرها بالماء.



الشكل (6) نسبة انتاج الأغشية من النمط (PVA/PEG/G) غير المشععة كتابع لزمن الغمر

وعند دراسة انتاج الأغشية المشععة بالجرعة  $32 \text{ [joul/cm}^2\text{]}$  كتابع لزمن الغمر تبين أن انتاجية الأغشية تزداد بشكلٍ تدريجي مع زمن الغمر لتصل إلى مرحلة الاتزان بعد حوالي نصف ساعة، ويعود ذلك إلى تشكّل شبكة بوليميرية بعد عملية التشعيع تحدّ من نفاذية الماء وانتشاره ضمن البنية الجزيئية للأغشية، كما يتضح ذلك من خلال الشكل (7)، كما تبين أن مقدار الانتاج للأغشية المشععة يكون أخفض مقارنة بالأغشية غير المشععة، وهذا يعني أن تشكّل الشبكة البوليميرية بعد عملية التشعيع يخفّض الانتاج الأعظمي للأغشية ويخفّض الزمن اللازم للوصول إلى حالة التوازن.

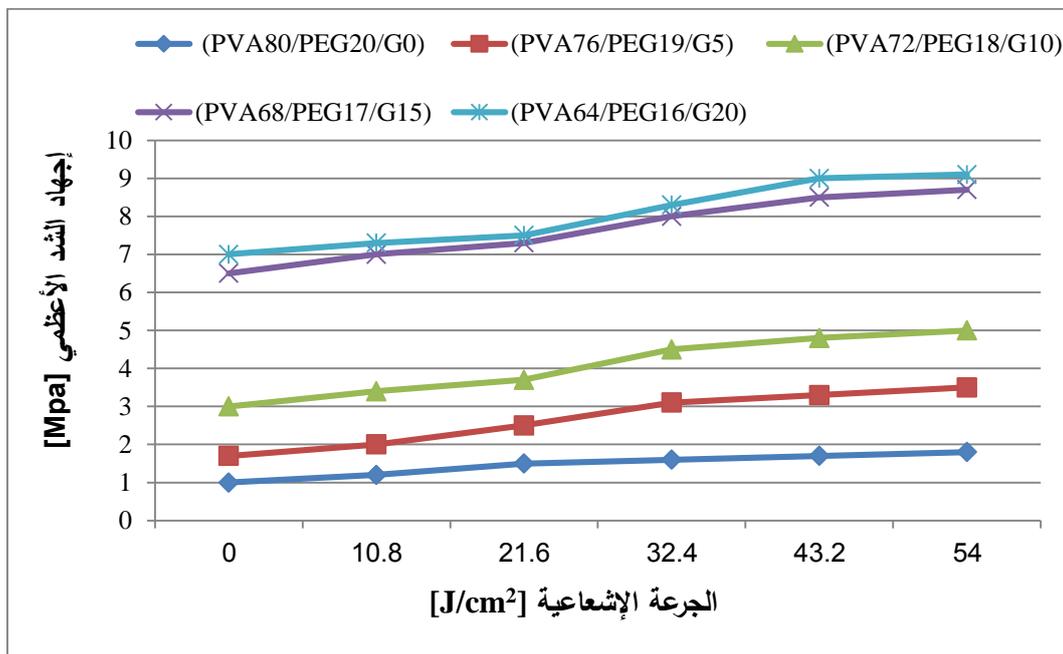


الشكل (7) نسبة انتاج الأغشية من النمط (PVA/PEG/G) كتابع لزمن الغمر (عند الجرعة  $32 \text{ [joul/cm}^2\text{]}$ )

## دراسة الخواص الميكانيكية:

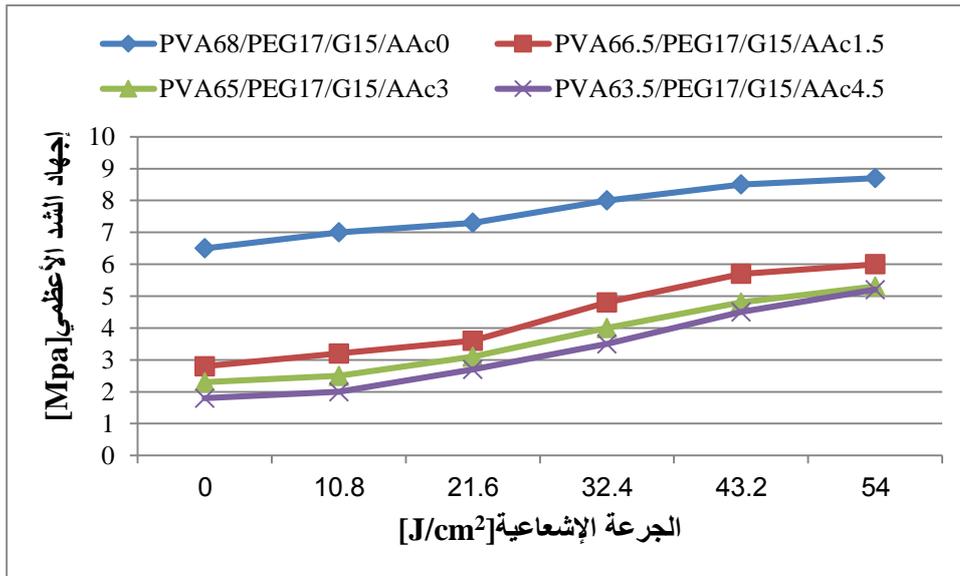
## إجهاد الشدّ الأعظمي في الحالة الرطبة (Tensile Strength):

يلاحظ ازدياد إجهاد الشدّ للأغشية مع زيادة الجرعة الإشعاعية الصوتية، كما يتضح من الشكل (8)، وتحصل هذه الزيادة بمعدل منخفض عند تعريض الأغشية لجرعات منخفضة، ويرتفع معدّل زيادة إجهاد الشدّ عند التعريض لجرعات إشعاعية أعلى، وذلك نتيجة حصول ترابط شبكي بين سلاسل الجزيئات العملاقة الذي يزيد متانة الغشاء. ويلاحظ أن أفضل مقاومة شدّتم الحصول عليها في الحالة الرطبة تعود للأغشية المحتوية على نسب عالية من الغليسرين بفضل مقاومته العالية للانتباج بالماء، كما يعمل الغليسرين على تخفيض قسافة (brittleness) الأغشية المصنعة من البولي فنيل الكحولي و رفع خواصه الميكانيكية [11].



الشكل (8) إجهاد الشدّ الأعظمي للأغشية من النمط (PVA/PEG/G) كتابع للجرعة الإشعاعية

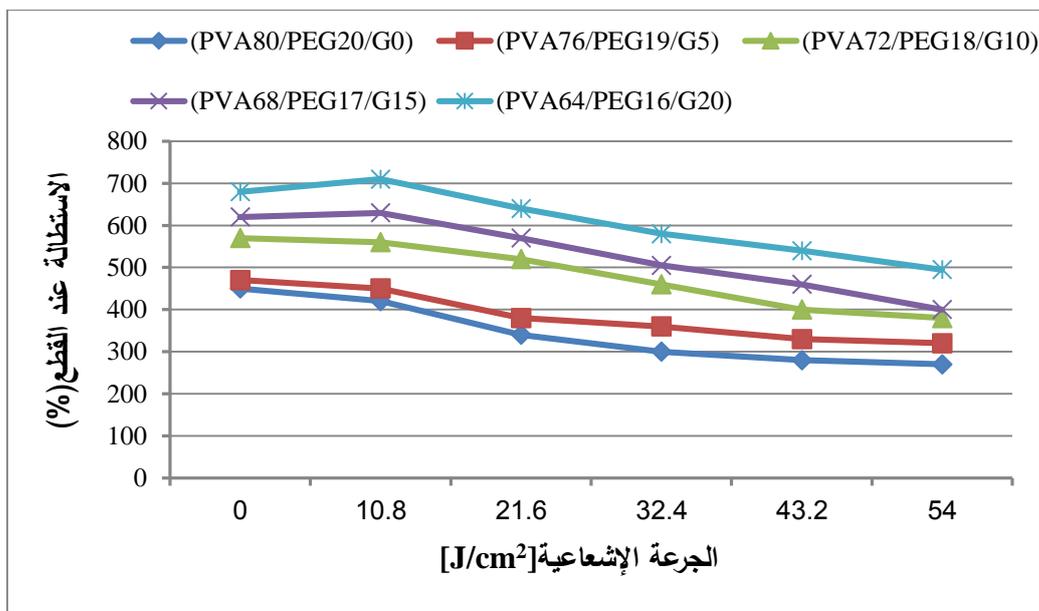
كما يلاحظ انخفاض مقاومة الشدّ مع زيادة المحتوى من حمض الأكريليك، كما هو موضح بالشكل (9)، إذ يعمل حمض الأكريليك بسبب احتوائه على المجموعات الوظيفية (-COOH) على زيادة امتصاصية الأغشية للماء عند إجراء اختبار الشدّ في الحالة الرطبة مما يؤدي لتخفيض مقاومتها للشدّ.



الشكل (9) إجهاد الشد الأعظمي للأغشية من النمط (PVA/PEG/G/AAc) كتابع للجرعة الإشعاعية

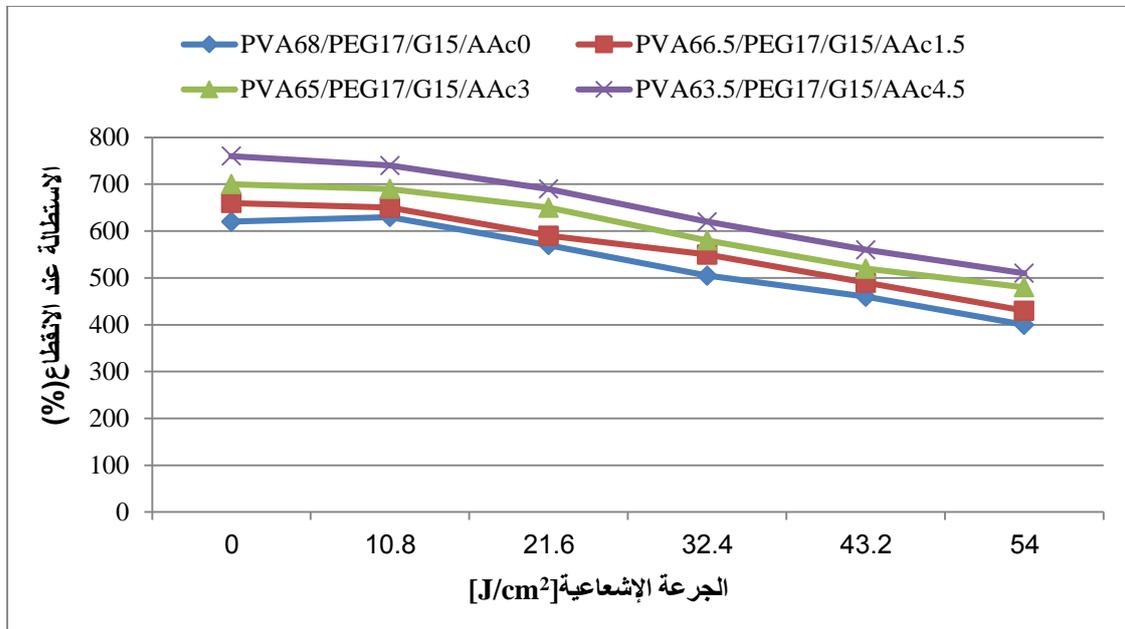
#### الاستطالة عند الانقطاع:

يلاحظ من الشكل (10) انخفاضاً لاستطالة عند الانقطاع للأغشية عند التشعيع بجرعات منخفضة بشكلٍ بسيط، ويتسارع الانخفاض عند التشعيع بجرعات أعلى نتيجة لزيادة كثافة الترابط الشبكي الذي يؤدي لتقييد حرية حركة السلاسل البوليميرية، و يخفّض الاستطالة عند الانقطاع. كما يلاحظ ازدياد الاستطالة مع زيادة محتوى الأغشية من الغليسيرين، إذ يعمل الغليسيرين كملدن ويزيد في حرية حركة السلاسل البوليميرية، برغم من احتفاظه بمقاومة شدّ عالية ضمن الماء.



الشكل (10) الاستطالة عند الانقطاع للأغشية من النمط (PVA/PEG/G) كتابع للجرعة الإشعاعية

كما يزيد حمض الأكريليك حرية حركة السلاسل، خاصة عند التشعيع بجرعات منخفضة، كما هو موضح بالشكل (11) حيث يكون ارتباطه بالسلاسل ضعيفاً، لكنّه يسهم بتشكيل روابط عرضية بين السلاسل الجزيئية من خلال مجموعات الكربوكس يل عند الجرعات العالية التي تحدّ من استطالة الجزيئات البوليميرية.



الشكل (11) الاستطالة عند الانقطاع للأغشية من النمط (PVA/PEG/G/AAC) كتابع للجرعة الإشعاعية

#### دراسة البارامترات التي تؤثر على كفاءة عمل الأغشية:

يتأثر أداء الأغشية المصنّعة العاملة في وحدات التناضح العكسي بطبيعة المواد البوليميرية الداخلة بتركيب الغشاء، وطبيعة المجموعات الوظيفية داخل بنية الغشاء (هيدروفيلية، هيدروفوبية)، وكذلك بسعة وكثافة الترابط الشبكي بين السلاسل البوليميرية للغشاء، وهناك عدّة عوامل فيزيوكيميائية تؤثر على كفاءة عمل الأغشية مثل الضغط، والتركيز الأولي للشوارد، ودرجة الحموضة، وزمن عمل الأغشية، ونسبة إضافة حمض الأكريليك.

#### تأثير الضغط:

يلاحظ من خلال الجدول (2) ازدياد تدفق الماء النقي عبر الغشاء مع زيادة الضغط المطبق، ويتم الحصول على أعلى تدفق 74 [l/m<sup>2</sup>.h] في المحلول الذي يحتوي على شاردة الكوبالت عند الضغط 1.3 [bar]، ويمكن أن يعزى ارتفاع معدل تدفق الماء النقي عبر الغشاء عند ضغوط منخفضة إلى الطبيعة الهيدروفيلية المحبة للماء التي يمتاز بها البولي فنييل الكحولي، كما يلاحظ انخفاض معدل تدفق الماء النقي عبر الغشاء مع زيادة قيمة الجرعة الإشعاعية التي يتم معالجة الغشاء بها، ويعود ذلك إلى حدوث تفاعلات تشابك السلاسل البوليميرية ضمن بنية الغشاء، إذ إنّ الطاقة التي تمتصها الجزيئات العملاقة ضمن السلاسل البوليميرية تؤدي لتوليد عدد كبير من الجذور الحرّة، تتحرك إلى أن تجد شريكاً لها مشكلةً معه ترابط عرضي، ومع زيادة قيمة الجرعة تزداد كثافة الترابط الشبكي الذي يؤدي بدوره لتخفيض قطر مسام الغشاء، و إلى انخفاض التدفق عبر الغشاء.

الجدول (2) تدفق الماء الذي يحتوي على الشوارد (Co,Cu,Pb) ذات التركيز (2g/l) عبر الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>) عند ضغوط وجرعات إشعاعية مختلفة

الضغط [bar]					الشوارد المعدنية		
1.3	1	0.8	0.5	0.2			
التدفق عبر الغشاء [l/m <sup>2</sup> .h]							
74	66	53	40	29	Co	10.8[J/cm <sup>2</sup> ]	الجرعة الإشعاعية
69	57	46	37	25	Cu		
61	52	41	32	22	Pb		
66	55	44	31	25	Co	21.6[J/cm <sup>2</sup> ]	
61	49	39	26	21	Cu		
53	45	35	23	17	Pb		
52	44	36	25	16	Co	32.4[J/cm <sup>2</sup> ]	
45	40	31	20	14	Cu		
44	36	25	18	12	Pb		
43	36	26	19	10	Co	43.2[J/cm <sup>2</sup> ]	
45	40	31	20	14	Cu		
29	22	16	12	8	Pb		

وعلى العكس من ذلك يتبين من الجدول (3) حصول انخفاض بسيط في نبذ الغشاء للشوارد المعدنية مع زيادة الضغط المطبق على محلول التغذية، حيث يجبر الضغط عدداً أكبر من الشوارد المعدنية على عبور مسامات الأغشية، كما يتبين ازدياد بسيط في نبذ الأغشية للشوارد المعدنية مع زيادة الجرعة الإشعاعية التي جرى معالجة الغشاء بها، ويعود ذلك إلى ازدياد عدد التشابكات العرضية بين سلاسل الجزيئات البوليميرية العملاقة التي تؤدي إلى تخفيض حجم المسام الغشائية، و نبذ عدد أكبر من الشوارد المعدنية.

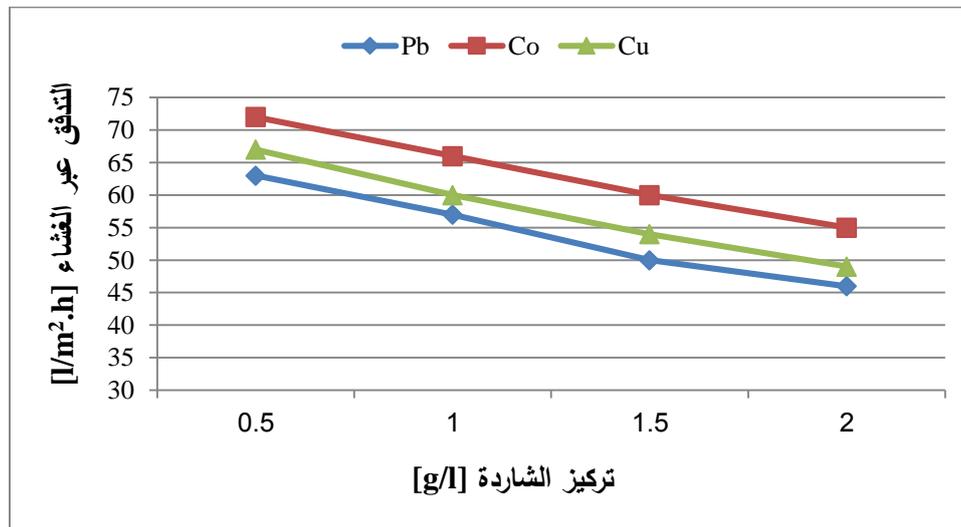
الجدول (3) نبذ الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>) للشوارد المعدنية (Co,Cu,Pb) ذات التركيز (2g/l) عند ضغوط وجرعات إشعاعية مختلفة

الضغط [bar]					الشوارد المعدنية		
1.3	1	0.8	0.5	0.2			
نبذ الشوارد (R%)							
94	94.7	95	95.4	96	Co	10.8[J/cm <sup>2</sup> ]	الجرعة الإشعاعية
94.6	95	95.6	96	96.4	Cu		
96.1	96.5	97	97.4	98.2	Pb		
95.2	95.7	95.9	96.1	96.4	Co	21.6[J/cm <sup>2</sup> ]	
95.7	96.1	96.3	96.6	97.1	Cu		

97	97.5	97.8	98.2	98.8	Pb	32.4[J/cm <sup>2</sup> ]
95.5	96	96.3	96.8	97.1	Co	
96.6	97	97.2	97.5	98	Cu	
97.7	97.8	98.2	98.7	99	Pb	
96	96.3	96.7	97.1	97.5	Co	43.2[J/cm <sup>2</sup> ]
97	97.3	97.7	98	98.5	Cu	
98	98.2	98.5	98.9	99.3	Pb	

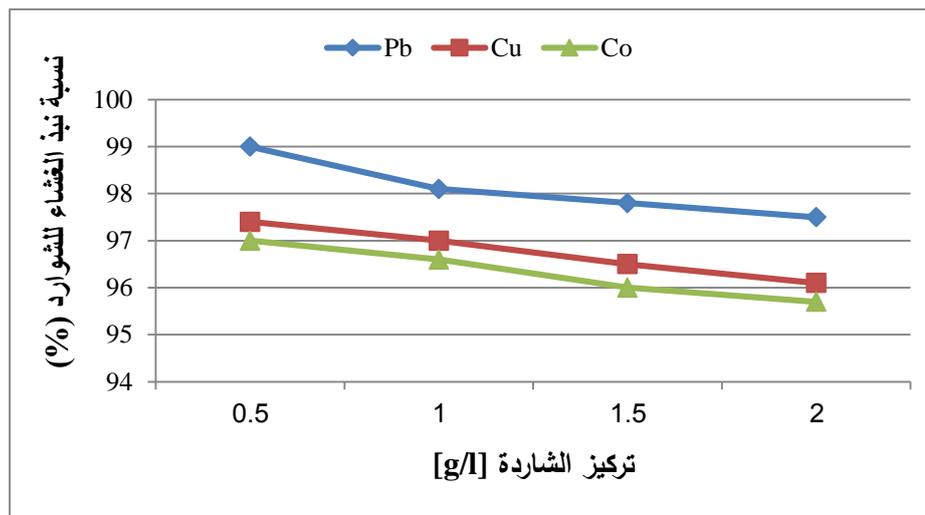
## تأثير التركيز الأولي للشوارد على أداء الأغشية:

يلاحظ من خلال الشكل(12) انخفاض معدل تدفق الماء النقي عبر الغشاء مع زيادة التركيز الأولي للشوارد، ويعزى ذلك إلى أن زيادة تركيز الشوارد يؤدي إلى انسداد بعض المسام،



الشكل(12)التدفق عبر الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>)كتابع للتركيز الأولي للشوارد في وسط معتدل عند الجرعة [21.6J/cm<sup>2</sup>، والضغط 1[bar]، تركيز الشوارد(2[g/l]).

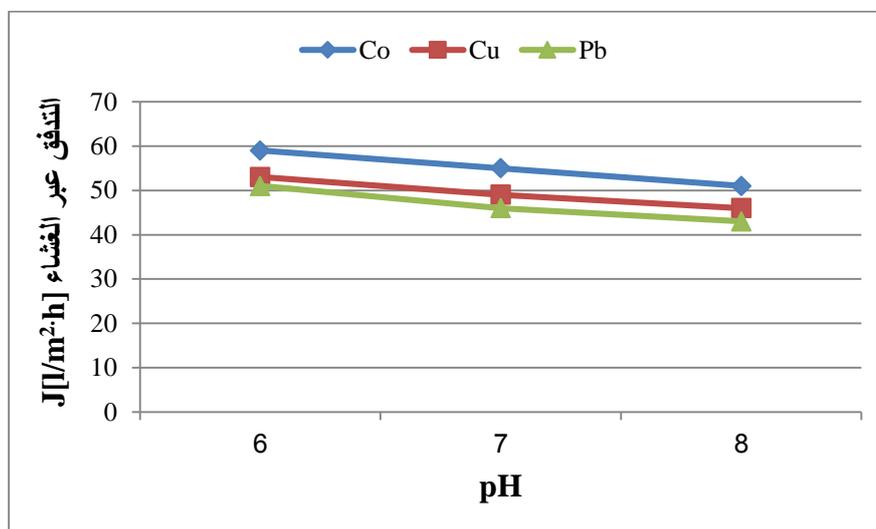
كما تبين من خلال الدراسة انخفاض معدل نبذ الأغشية للشوارد المعدنية بشكلٍ بسيط مع زيادة التركيز الأولي للشوارد المعدنية ضمن محلول التغذية، ويعزى ذلك إلى انخفاض انتقائية الأغشية تجاه نبذ الشوارد نتيجة انسداد بعض المسام الغشائية كلياً أو جزئياً بالشوارد المعدنية، الذي يحدث بوتيرة أعلى مع ازدياد التركيز الأولي للشوارد في مياه التغذية، كما هو موضح بالشكل(13).



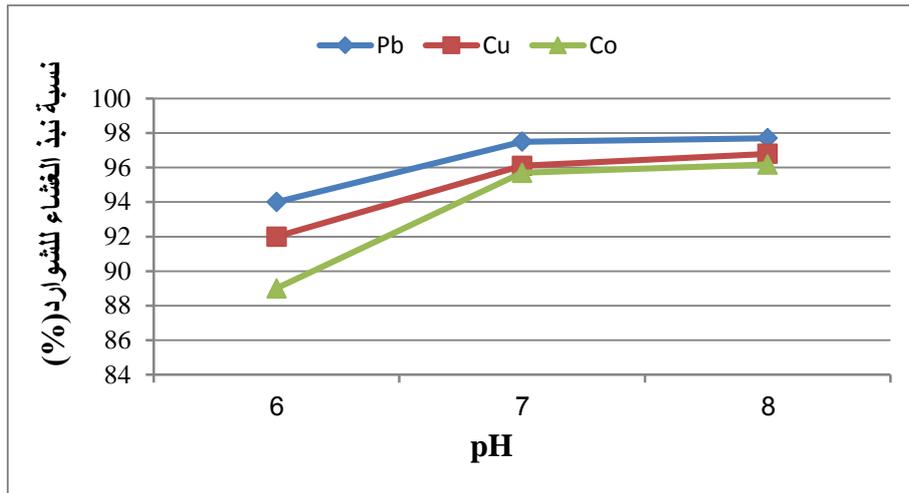
الشكل (13) نبيذ الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>) للشوارد المعدنية كتابع للتركيز الأولي الشوارد في وسط معتدل، عند جرعة ثابتة [21.6 J/cm<sup>2</sup>، وضغط ثابت 1 [bar]، تركيز الشوارد 2 [g/l].

#### تأثير درجة الحموضة (pH) على أداء الأغشية:

يتبين من خلال الشكل (14)، انخفاض معدل تدفق الماء عبر الغشاء بشكلٍ بسيطٍ مع الزيادة البسيطة في قيمة الـ (pH)، ويرجع ذلك إلى أنّ الأوساط الحمضية الخفيفة تعمل على زيادة سطح الأغشية، و تزيد من حجم المسام، وتسمح لكمية أكبر من الماء بالتدفق عبرها، فهي تسمح لعدد أكبر من الشوارد بالنفوذ عبر المسام الغشائية، مما يؤدي لانخفاض معدل نبيذ الأغشية للشوارد المعدنية، كما هو موضح في الشكل (15).



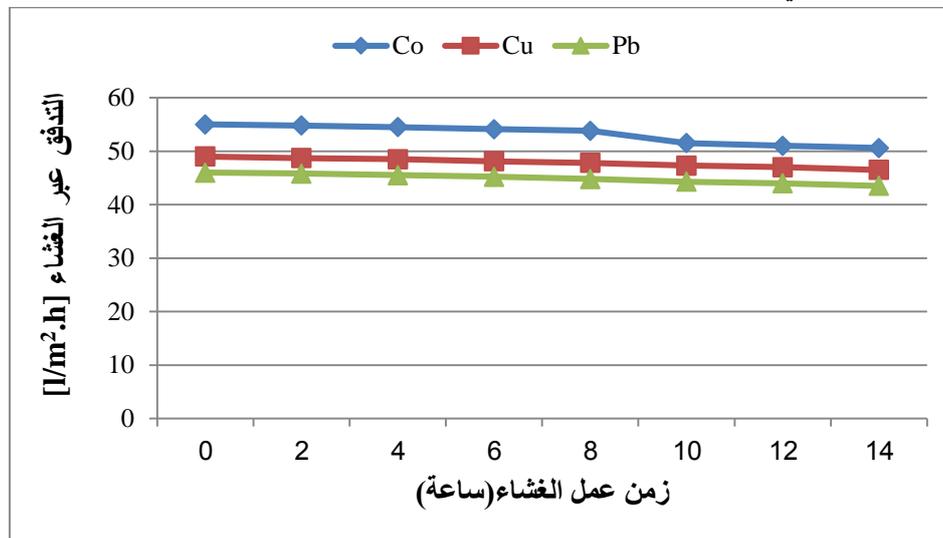
الشكل (14) العلاقة بين تدفق الماء عبر الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>) ودليل شوارد الهيدروجين عند الجرعة [21.6 J/cm<sup>2</sup>، وضغط ثابت 1 [bar]، تركيز الشوارد 2 [g/l].



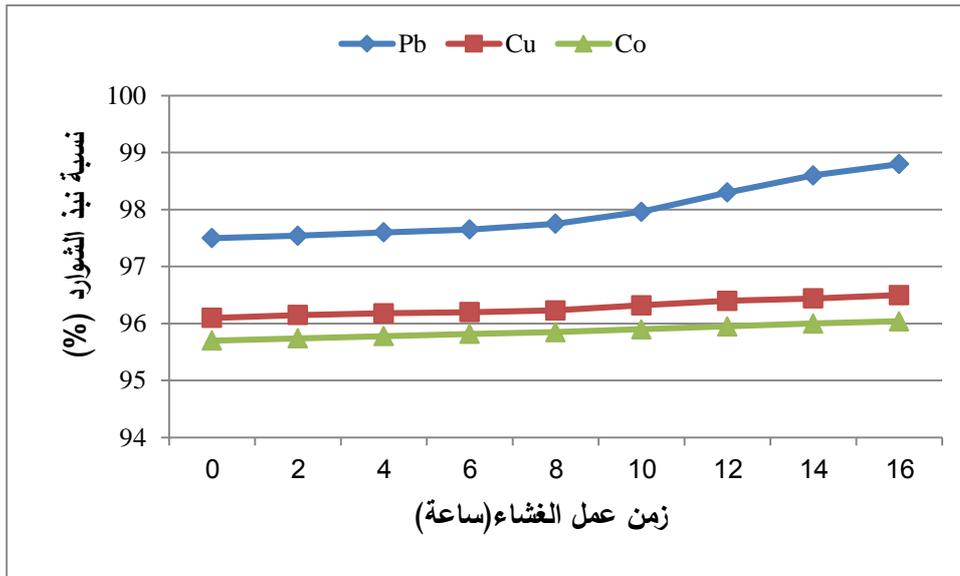
الشكل (15) العلاقة بين نبذ الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>) المعالج ضوئياً بالجرعة [21.6 J/cm<sup>2</sup>] للشوارد ودليل شوارد الهيدروجين عند ضغط ثابت [1 bar]، تركيز الشوارد [2 g/l].

#### تأثير زمن العمل على أداء الأغشية:

يلاحظ من خلال الشكل (16) ثبات معدل تدفق الماء خلال الساعات الثماني الأولى لعمل الغشاء، ويعزى ذلك إلى الطبيعة الهيدروفيلية المحبة للماء للبولى فنيل الكحولي التي تعيق بشكل كبير إمكانية انسداد مسام الغشاء، كما يتبين من خلال الشكل (17) ثبات نبذ الغشاء للشوارد المعدنية مع زيادة زمن العمل، وهو ما يشير إلى استقرار أداء هذه الأغشية طيلة فترة خدمتها في معالجة المياه.



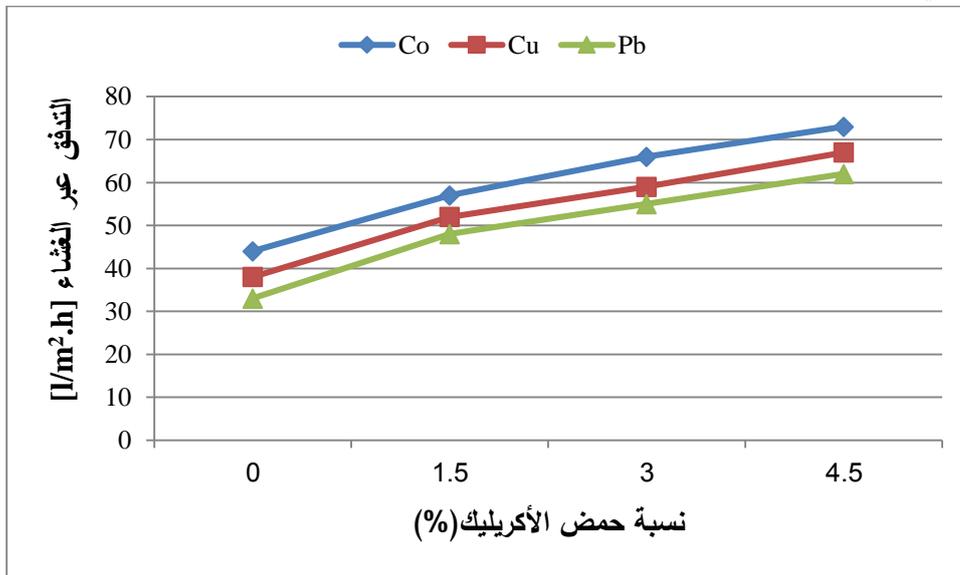
الشكل (16) التدفق عبر الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>) المعالج ضوئياً بالجرعة [21.6 J/cm<sup>2</sup>] كتابع لزمن عمل الغشاء (حيث تم تطبيق ضغط ثابت [1 bar] على مياه التغذية، تركيز الشوارد [2 g/l]، pH=7).



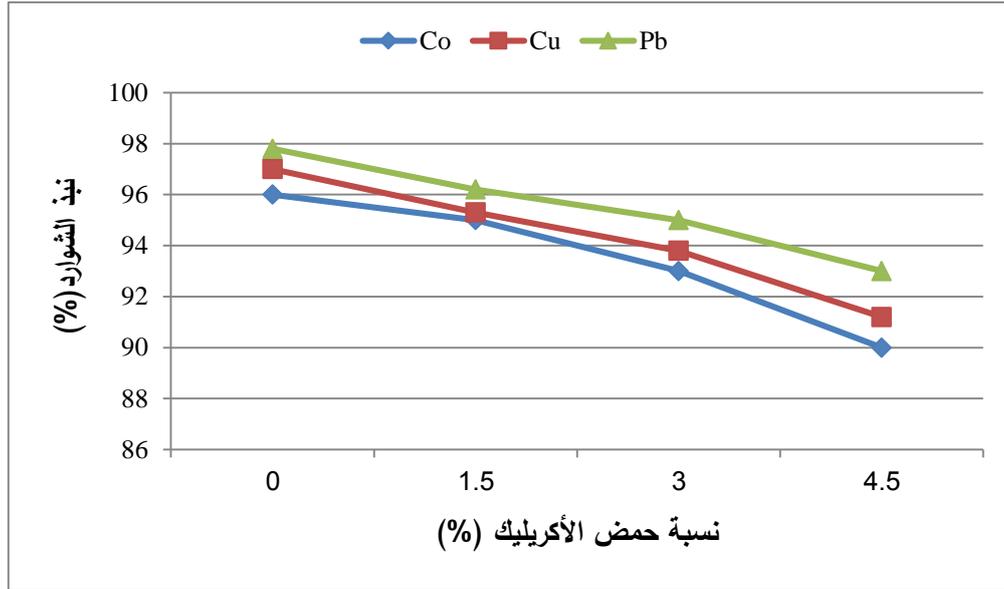
الشكل (17) علاقة نبت الغشاء (PVA<sub>68</sub>/PEG<sub>17</sub>/G<sub>15</sub>) المعالج ضوئياً بالجرعة  $21.6 [J/cm^2]$  للشوارد المعدنية كتابع لزمن عمل الغشاء عند الضغط  $1 [bar]$ ، تركيز الشوارد  $2 [g/l]$ ،  $pH=7$ .

#### تأثير إضافة حمض الأكرليك:

يلاحظ من خلال الشكل (18) ازدياد معدل تدفق الماء النقي عبر الغشاء مع زيادة نسبة حمض الأكرليك، وعلى العكس من ذلك، فإن زيادة تركيز حمض الأكرليك الداخل بتركيب الغشاء يعمل على تخفيض نبت الغشاء للشوارد، كما هو موضح بالشكل (19)، ويعزى ذلك إلى أن حمض الأكرليك يزيد من هيدروفيلية الغشاء، و يعزز من تدفق الماء النقي عبره، ويخفض نبتة للشوارد المعدنية.



الشكل (18) علاقة التدفق عبر الغشاء مع نسبة إضافة حمض الأكرليك لأغشية (PVA/PEG/G/AAC) المعالجة ضوئياً بالجرعة  $32.4 [J/cm^2]$  عند الضغط  $1 [bar]$ ، تركيز الشوارد  $2 [g/l]$ ،  $pH=7$ .



الشكل (19) علاقة نبد الغشاء للشوارد المعدنية مع نسبة إضافة حمض الأكريليك للأغشية (PVA/PEG/G/AAC) المعالجة صوتياً بالجرعة  $32.4 [J/cm^2]$  عند الضغط  $1 [bar]$ ، تركيز الشوارد  $2 [g/l]$ ،  $pH=7$ .

## الاستنتاجات والتوصيات:

### الاستنتاجات:

1- لوحظ ازدياد الخواص الميكانيكية للأغشية المصنعة في الحالة الرطبة مع زيادة نسبة الغليسرين، وكذلك مع زيادة الجرعة الصوتية.

2- يزداد تدفق الماء النقي عبر الغشاء مع زيادة كل من الضغط المطبق، ومع زيادة نسبة حمض الأكريليك، بينما يتناقص مع زيادة الجرعة الصوتية، والتركيز الأولي للشوارد المعدنية في مياه التغذية ومع زيادة زمن العمل، وزيادة الـ (pH).

3- لم ينخفض التدفق عبر الغشاء إلا بشكل بسيط بعد (14) ساعة عمل.

4- معدل نبد الأغشية للشوارد المعدنية في الأوساط المعتدلة يصل إلى 98%، ومعدل التدفق حوالي  $70 [l/m^2.h]$ ، مما يجعل الأغشية مناسبة لمعالجة مياه الصرف المحتوية على الشوارد المعدنية.

5- ازداد معدل تدفق الماء النقي عبر الغشاء مع زيادة نسبة إضافة حمض الأكريليك إلى الأغشية، بينما انخفض نبد الغشاء للشوارد المعدنية مع زيادة نسبة إضافة حمض الأكريليك، كما تحسّن أداء الأغشية السابقة بمعالجتها بالأشعة الصوتية.

### التوصيات:

1- يوصى بإضافة مونات هيدروكسيدية (كارهة للماء) من أجل تعزيز نبد الأغشية للشوارد، والمقارنة بينها وبين إضافة كل من حمض الأكريليك والغليسرين لناحية التدفق ونبد الأغشية للشوارد.

2- يوصى بإجراء عملية تطعيم لسطوح الأغشية المصنعة بمونات وظيفية، والمقارنة بين أداء الأغشية المطعمة والأغشية المصنعة من المزائج المدروسة.

3- يوصى بإضافة مواد مضادة للبكتيريا والفطريات التي قد تنمو على سطح الغشاء لإطالة العمر التشغيلي للأغشية.

## المراجع:

- 1- Kurniawana, T., Chan, Lo, G., Babel, W., "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals" *Chemical Engineering Journal*, 118, (2006), 83-98.
- 2- Babel, S., Kurniawan, T.A., "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review" *J. Hazard. Mater. B97*,(2003) 219–243.
- 3- Li, N., Liu, Z., Xu,G."Dynamically formed poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membrane with good anti-fouling characteristics" *J. Membr. Sci.* 169 (2000) 17.
- 4- Lifen, Liu., Lu, Xiao., Fenglin, Y., "Terylenemembrane modification with Polyrotaxanes, TiO<sub>2</sub> and Polyvinyl alcohol for better apntifouling and adsorption property" *Journal of Membrane Science* 333 (2009) 110–117.
- 5- Bian, X., KShi, L., Liang, G., " Study of the preparation of PVA compositenanofiltration membrane " *Membr. Sci. Technol.* 24 (2004) 12.
- 6- Madaeni, S., Ghaemi, N., " Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO<sub>2</sub> particles under UV irradiation " *J. Membr. Sci.* 303 (2007)221.
- 7- Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., Xie, Z., "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes, *Prog. Polym". Sci.* 34 (2009) 969–981.
- 8- Dai, W., Barbari, T., "Hydrogel membranes with mesh size asymmetry based on the gradient crosslinking of poly(vinyl alcohol)" *J. Membr. Sci.* 156 (1999)67–79.
- 9- Luo, L., Wei, B., Xu, F., Chen, S., Fan, H., Zhang, C "Characterization and swelling kinetics of Ag nanoparticles in PDMAA-g-PVA hydrogel networks" *Materials Chemistry and Physics*, 18,(2009) 329-336.
- 10- Park, E., Nho, C., Lim, M., & Kim, H. "Preparation of pH-sensitive poly(vinyl alcohol-g-methacrylic acid) and poly(vinyl alcohol-g-acrylic acid) hydrogels by gamma ray irradiation and their insulin release behavior" *Journal of Applied Polymer Science*, 91,(2004) 636-643.
- 11- Lamim, R. Freitas, R. ARudek, . E. I. Wilhelm, . H. M Cavalcanti, O. A. "Films of chitosan and poly(vinyl alcohol). Part II: Effect of plasticizer on their physiochemical properties", *Polym Int*,55(2006) 970-977.