توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل

تميم عليا*
مرتضى صادقي†
لينا الوعري‡
عبد الله افرنجي§

الملخص

صُنعت أغشية المصفوفة المختلطة بولي اكريلو نتريل/ بولي ڤينيل بيريلدون/ ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي المُعدل بالأرجنين PAN/PVP/H_2O/TiO_2(NPs)(Arg) باستخدام طريقة انقلاب الطور المستحث بغير المُحل (NIPS)، صُمم أداء الغشاء عن طريق ضبط مورفولوجيا الأغشية من خلال إضافة TiO_2(NPs)(Arg)% (0, 0.1, 0.3, 0.5) إلى المزيج البوليميري المتجانس. دُرست مورفولوجية السطح باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للسطح العلوي للأغشية، وقد أوضحت أن سطوح الأغشية كثيفة ولا تحتوي عيوب، بالإضافة لاحتوائها على آثار لتكتلات عشوائية من TiO_2(NPs)(Arg) في السطح العلوي للأغشية (M3,M2) المضاف لهما على الترتيب %(0.5,0.3) من TiO_2(NPs)(Arg)، مقارنة بالغشاء M0 غير المُحسن، وهذه التكتلات تزداد مع نسبة إضافة TiO_2(NPs)(Arg) إلى المزيج البوليميري، أوضحت صور المقطع العرضي للأغشية والمأخوذة بتقانة المجهر الإلكتروني الماسح أن جميع الأغشية المصنعة ذات بنية غير متماثلة مكونة من ثلاث طبقات (طبقة السطح، طبقة تحت السطح، طبقة فرعية مسامية)، حيث كانت طبقة تحت السطح

* أستاذ، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، اللاذقية، سوريا. tamimalia@gmail.com

† أستاذ، هندسة كيميائية، جامعة أصفهان، أصفهان، إيران.m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

‡ دكتورة، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، اللاذقية، linayaseenwary@gmail.com سوريا.

§ طالب دكتوراه، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، سورية، اللاذقية .abdalahefranje@gmail.com

رقيقة جداً للأغشية (M2,M1,M0)، لكن لوحظ ثخانة هذه الطبقة للغشاء (M3). بينت الصور ايضاً أن الأغشية (M3,M2) المضاف لها على الترتيب %(0.5, 0.3) من TiO_2(NPs)(Arg) أن الطبقة المسامية الفرعية لها بنية تكهفيه مستمرة ومنتظمة وواضحة الجدران تشبه الأصابع خلاف الأغشية (M1,M0) والمضاف لها على الترتيب %(0.1, 0) والتي كانت عبارة عن بنية ذات تجاويف عشوائية غير واضحة الجدران. كما درس التركيب العنصري للأغشية باستعمال تقانة مطيافية التشتت بالأشعة السينية والتي بينت ازدياد (Ti%) %(0.35، 0.55، 0.64) في الأغشية (M3,M2,M1) على الترتيب، وهذه الزيادة ناتجة عن زيادة نسبة TiO_2(NPs)(Arg) في المزيج البوليمري للأغشية الأربعة المُصنعة. بينت هذه التقانة احتواء الأغشية على نسب مختلفة من (O,N,C) حسب الترتيب M0(2.61, 13.61 ,83.78)%، M1(2.59, 18, 78.97)% ، M2(3.49, 13.99, 81.97)%، M3(3.40, 19.01, 76.95)% وهذه العناصر موزعة بشكل كثيف حول مسامات أبعادها ميكروية، بالإضافة إلى توزع عشوائي وقليل الكثافة لذرات التيتانيوم العائد للحبيبات النانوية حول المسامات للأغشية وداخلها كما في الأغشية (M3,M2,M1).

الكلمات المفتاحية: طريقة انقلاب الطور المستحث بغير المُحل، أغشية بولي اكريلونتريل، حبيبات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي، المجهر الإلكتروني الماسح، مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية.

Characterization of Polyacrylonitrile Membranes Enhanced with nanoparticles titanium dioxide and Fabricated by Non-Solvent Induced Phase Inversion Method

* Tamim Alia
†Morteza Sadegh
‡Lina Alwary
§Aballah Franji

ABSTRACT

PAN/PVP/H_2O/TiO_2(NPs) hybrid matrix membranes modified with arginine were fabricated using the non- solvent induced phase inversion (NIPs) method. The membrane performance was tailored by tuning the morphology of the membranes through the addition of TiO_2(NPs)(Arg) at (0, 0.1, 0.3, 0.5) % to the homopolymer blend. (SEM) morphological images of the upper surface of the films were taken, and it was shown that the film surfaces were dense and free of defects, in addition to containing traces of random agglomerations of TiO_2(NPs)(Arg) on the upper surface of the films (M3, M2, M1) compared to the unimproved M0 membrane. The agglomerations increased with increasing the percentage of TiO_2(NPs)(Arg) added to the polymer mixture. X-ray diffraction spectroscopy showed an increase in (Ti%) in the following order: (0, 0.35, 0.55, 0.64%) with the percentage of TiO_2(NPs)(Arg) added to the polymeric

* Professor, Environmental Chemistry Department, Higher Institute for Environment Research, Lattakia University, Lattakia, Syria. tamimalia@gmail.com

† Chemical Engineering Department, Isfahan University of Technology Isfahan, Iran. m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

‡ Dr, Marine Chemistry Department, Higher Institute for Marine Research, Lattakia University, Lattakia, Syria. linayaseenwary@gmail.com

§ Postgraduate Student (PhD), Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Lattakia University, Syria. abdalahefranje@gmail.com

mixture of the four manufactured membranes. This technology also showed that the membranes contained different percentages of (O, N, C) in the order: M0(2.61, 13.61, 83.78)% ،M1(2.59, 18, 78.97)% ،M2(3.49, 13.99, 81.97) % ،M3(3.40, 19.01, 79.95)% . These elements are densely distributed around microscopic pores, in addition to a random and low-density distribution of titanium atoms belonging to the nanoparticles around and inside the pores of the membranes (M3, M2). Scanning electron microscope (SEM) cross-sectional images of the membranes showed that all the manufactured membranes had an asymmetric structure consisting of three layers (surface layer, subsurface layer, porous sublayer) The subsurface layer for the membranes (M2, M1, M0) was very thin, However, the thickness of this layer was observed for the M3 membrane to which 0.5% of TiO_2(NPs)(Arg) was added. The images also showed that the membranes (M3, M2), had a continuous and regular, finger-like cavernous structure, unlike the membranes (M1, M0), which had a structure with random cavities with unclear walls.

Keywords: Non-solvent induced phase inversion method, polyacrylonitrile Membranes, titanium dioxide nanoparticles, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy.

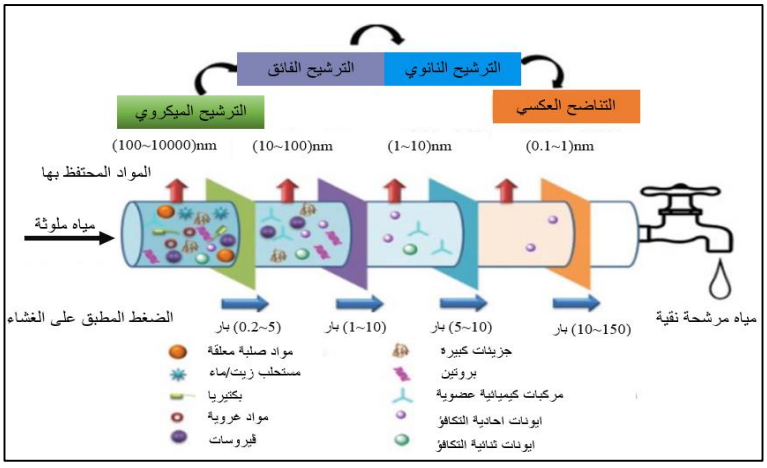
1.مقدمة

يُعتبر الماء من أهم المكونات الأساسية لحياة الإنسان، ومن هنا تبرز ضرورة العمل على توفير كميات كافية من المياه العذبة للحد من مشكلة ندرة المياه على المستوى العالمي[1]، وتُعدّ الملوثات الهيدروكربونية من بين أخطر مصادر التلوث، نظرًا لتأثيرها البيئي السلبي الواسع على مختلف أشكال الحياة[2]. وقد طُوِّرت عدة تقنيات لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات الهيدروكربونية، من أبرزها: المعالجة بالحرق إلا أن من أبرز سلبياتها انبعاث غازات سامة إلى الغلاف الجوي مثل أكاسيد النيتروجين (NOx) وأكاسيد الكربون(COx)، المعالجة البيولوجية باستعمال (الكائنات الحية الدقيقة): تُعد طريقة صديقة للبيئة، لكنها تتطلب فترة زمنية طويلة قد تصل إلى ستة أشهر لتحويل المركبات الهيدروكربونية إلى ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء(H_2O) ، فضلًا عن تكوّن نواتج ثانوية غير مرغوب بها مثل الاسيت الدهيد، والأسيتون، والبروبانول[3]، الامتزاز باستخدام منظومات طبيعية كالفحم والبيلون الحلبي: تُعاني هذه الطريقة من انتقال الملوثات إلى المواد المازة، كما تُظهر كفاءة منخفضة في إزالة الهيدروكربونات خصوصًا في حال وجودها على شكل مستحلبات، المعالجة بالنباتات: من أبرز معوقاتها انخفاض ذوبانية الأوزون في الماء، مما يحدّ من فعاليتها في إزالة الملوثات الهيدروكربونية، ونظرًا لهذه التحديات والقيود، ظهرت تقنيات أكثر تطورًا لمعالجة المياه الملوثة بالهيدروكربونات، من أبرزها **تقنية الترشيح الغشائي**[4] **(Membrane Filtration)** .

تستخدم الأغشية البوليميرية مثل (بولي فينيلدين فلورايد PVDF، بولي سلفون PS، بولي ايتيل سلفونPES، بولي تترا فلورو ايتلين PETF، بولي فينيل كلورايد PVC، بولي أكريلو نتريلPAN....) في العديد من عمليات إزالة الملوثات الصناعية، حيث إن عملية اختيار الغشاء لغرض محدد ليس بالأمر السهل إذ يجب على الغشاء أن تكون لدية القابلية الصحية للانتقاء، وأن يتحمل ظروف الإزالة. يمكن تصنيع أغشية بوليميرية كثيفة ومسامية تبعاً للتطبيق المطلوب إما من مواد نقية أو من خليط من البوليميرات والمواد النانوية بهدف تحسين أداء هذه الأغشية [5] [6]، تُستعمل تقانة الأغشية في مجالات صناعية (الأدوية، الطاقة، الأغذية، تنقية المياه، تنقية الهواء...) ومن ميزاتها استبعاد الملوثات، تتطلب طاقة منخفضه، يمكن إعادة استخدامها، ذات جودة عالية في الاستبعاد، سهلة الاستخدام والتشغيل والصيانة، لا تحتاج استعمال مواد كيميائية أثناء عملية الترشيح ولا تتطلب تغير في درجات الحرارة[7] .

2.1 أنواع الأغشية البوليميرية:

- الأغشية ميكروية الترشيح Microfiltration (MF): تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (0.2~5) بار، حجم مساماتها بين (100-10000) nm، قادرة على استبعاد المواد الصلبة المعلقة والبكتيريا وبعض الفيروسات والمواد الغروية ومستحلب الهيدروكربونات/الماء.
- الأغشية فائقة الترشيح Ultrafiltration (UF): تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (1~10) بار، حجم مساماتها بين (10-100) nm، قادرة على استبعاد البروتينات وبعض المركبات الكيميائية العضوية والفيروسات والجزيئات الكبيرة.
- الأغشية نانوية الترشيح Nano filtration (NF): تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (5~10) بار، حجم مساماتها بين (1-10) nm وهي قادرة على استبعاد الأيونات ثنائية التكافؤ والمركبات الكيميائية العضوية.
- أغشية التناضح العكسي Reverse Osmosis (RO): تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (10~150) بار، حجم مساماتها بين (0.1-1) nm وهي قادرة على استبعاد الأيونات أحادية التكافؤ الشكل (1) [8].



الشكل (1): تصنيف الأغشية اعتماداً على حجم المسام [8]

أجتذب أغشية (PAN) اهتمام الباحثين وخاصةً في مجال التطبيقات المائية كأغشية رقيقة ميكروية أو فائقة الترشيح بسبب تحمل قوة الشد الميكانيكية ومقاومة للحرارة كما لا تسبب ضرراً للإنسان والبيئة [9] وذات استقرار كيميائي جيد في المُحلات الكيميائية (الهيدروكربونات، الكحوليات، ثنائي كلور الميتان...) [10]. وبالمقارنة مع الأغشية المصنعة من (PS ،PES)، فإن أغشية (PAN) أرخص من حيث التكلفة، وأقل عرضة للتلوث اثناء عملية الترشيح، وأكثر محبة للماء [11]، كما أنها ذات نفاذية عالية للمياه، مع امكانية تحسين خصائص الأغشية عن طريق الإضافات المساهمة في تحسين الخصائص المُحبة للماء كإضافة المواد البوليميرية مثل (PVP)[12]، وإضافة المواد النانوية TiO_2(NPs) [13]،[14] . تسوق أغشية (PAN) تجارياً مبللة بالماء، حيث تصبح هشة عند جفافها لتتكسر أثناء عملية الترشيح [15].

3.1.تقانات تصنيع الغشاء بشكل كامل:

يوجد العديد من تقانات تشكيل الأغشية: منها تقانة تشكيل الغشاء بالكلسنة [16]، تقانة تشكل الغشاء المحفورة بالمسار[17]، تقانة تشكل الغشاء بالتمديد [18]. إضافة إلى تقانة انقلاب الطور (Phase inversion) والتي تعتبر من أهم الطرائق المتبعة في تصنيع الأغشية البوليميرية [19]. وتُعرف بأنها طريقة يتم فيها فصل تلقائي للغشاء البوليميري في حمام التخثير حيث يتحول المزيج المتجانس للبوليميرات المراد تصنيع الغشاء منها من الحالة السائلة إلى حالة صلبة مسامية، نتيجة إزالة الخلط من المزيج البوليميري (البوليمير + المُحل) بسبب حدوث تبادل بين المُحل البوليميري مثل (دي ميتيل فرومايد) وغير المُحل (الماء المنزوع الأيونات) من حمام التخثير، مما يؤدي إلى تخثر البوليميرات المكونة للغشاء [20]. يعد اختيار البوليميرات ومُحلها ومحلول حمام التخثير من العوامل الرئيسية التي تؤثر في تشكل الغشاء بطريقة انقلاب الطور [21]. تصنف طريقة انقلاب الطور إلى أربعة أنواع مختلفة: انقلاب الطور المستحث حرارياً Thermally Induced Phase Inversion separation [22]، انقلاب الطور المستحث بالبخار Vapor Induced Phase Inversion separation [23]، انقلاب الطور المستحث بالتبخر Evaporation Induced Phase Inversion separation [24]، تعد طريقة انقلاب الطور المستحث بغير المُحل Non-Solvent Induced Phase Inversion separation (NIPS) أهمها، حيث تستخدم بشكل شائع لتصنيع الغشاء غير المتماثل (الطبقة السطحية رقيقة وكثيفة والطبقة السفلية مسامية وذات فراغات كثيره) [19]. في هذه الطريقة يتم تحضير مزيج من البوليميرات

المرغوبة لتصنيع الغشاء، والتي يتم حلها في مُحل مناسب، كما يمكن إضافة كمية قليلة من الماء المنزوع الشوارد كإضافات غير مُحلة اثناء تحضير المزيج البوليميري، وذلك لتحفيز المزيج البوليميري المتجانس والمستقر إلى الانتقال إلى مرحلة التصلب (إزالة الخلط) والمساهمة في تكوين بنية تشبه الإسفنج للغشاء المصنع [25]، يلي ذلك صب المزيج المتجانس والمستقر على سطح مستوي مثل لوح من الزجاج ثم غمره في حمام التخثير. يمكن توضيح ألية تشكل بنية الغشاء كما يلي: بعد غمر الفيلم البوليميري في حمام التخثير الذي يحتوي على مكونات غير المُحلة للبوليميرات يحدث تخثر للبوليميرات نتيجة التبادل بين المُحل وغير المُحل، حيث يحدث فصل طور اولي لسطح الغشاء البيني، ثم يبدأ تشكل بنية الغشاء غير المتماثلة .

أولا: تتكَّون طبقة رقيقة وكثيفة تدعى الجلد نتيجة تغير مفاجئ في الكمون الكيميائي للبوليميرات مما يسبب حركة البوليميرات باتجاه السطح وهذه الحركة تؤدي إلى زيادة تركيز البوليميرات في السطح الذي يتصلب (يتخثر) مما يشكل شبكة من البوليميرات المتصلبة ذات المسامات الصغيرة، هذه الطبقة تعيق من انتقال المادة غير المُحلة الى البنية الداخلية للفيلم. ثانياً: تكَّون الطبقة الداخلية والتي تبدأ بالتشكل في النقاط التي تنفصل فيها طبقة الجلد نتيجة لضغوط الانكماش والتآزر (طرد السائل من مادة هلامية)، حيث يحدث تشكل تكهفات (تشبه أصابع اليد) نتيجة البطء في إزالة الخلط والتخثر البطيء للبوليميرات والتي تنتشر في الجزء السفلي من الفيلم، في النهاية بعد إزالة الخلط بشكل كامل تتشكل بنية الغشاء المتكونة من طبقتين، [طبقة سطحية تدعى الجلد (غنية بشبكة البوليميرات)، وطبقة فقيرة بشبكة البوليميرات والتي تشكل المسامات] [26]. تؤثر كل من درجة الحرارة واختيار المُحل واختيار البوليميرات ومكونات حمام التخثير (عادةً يكون ماء منزوع الأيونات) والمواد غير العضوية المضافة في التشكل المورفولوجي للغشاء المصنع بالإضافة إلى أدائه [27].

2.أهداف البحث

تصنيع أغشية بولي اكريلونتريل مُحسنة بـTiO_2(NIPs)(Arg)، بطريقة انقلاب الطور المستحث بالغمر بغير المُحل، وتوصيفها بتقانة المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscop (SEM)، وبتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة Energy-dispersive **X**-ray spectroscopy (EDXS).

3.المواد ومنهجية البحث

1.3.المواد والأجهزة المستعملة

تم تصنيع الأغشية المُستعملة في هذا البحث وتحسينها بحبيبات نانوية لثنائي أوكسيد التيتانيوم من نوع الأناتاز بنقاوة 100% مُحضرة مخبرياً بطريقة السول جل ومُعدله سطحياً بالأرجنين [28]، بولي اكريلو نتريل polyacrylonitrile (PAN) رقم تسجيل (25014-14-9) بمتوسط وزن جزيئي 150000 gr/mol، بولي ڤينيل بيروليدون (poly [1-vinyl-2-pyrrolidon] (PVP) من شركة (Merck) المانيا، N,N_ ثنائي ميتيل فورم أميد N,N-Dimethylformamide (DMF) من شركة (Sigma-Aldrich) بدرجة نقاوة 99.8%، ماء منزوع الأيونات ثنائي التقطير.

وصفت الأغشية مورفولوجياً باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM) المُصنع من قبل شركة Tescan موديل Vega 2 lmu (جمهورية التشيك) ومطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) المصنع من قبل شركة (Ametek) (امريكا) ضمن شروط (ضغط 10^{-10} بار وبتوتر كهربائي عالي قدرة 30KV). جميع التحاليل أُجريت في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

2.3.منهجية البحث

1.3.3.تحضير المزيج البوليميري مع حبيبات ثاني أوكسيد التيتانيوم النانوي المُعدل بالأرجنين بنسب مختلفة

حُضرت أربعة مزائج بوليميرية لتصنيع أربعة أنواع من الأغشية (M0, M1, M2, M3)، وضع حوالي 40% من المُحل N,N_ ثنائي ميتيل فورمايد (DMF) في بيشر يحتوي على خلاط مغناطيسي، أُضيف اليها ببطء بولي اكريلو نتريل polyacrylonitrile (PAN)، ثم أُضيف المزيد من المُحل مع إضافة (PAN)، يلي ذلك إضافة بولي ڤينيل بيروليدون poly [1-vinyl-2-pyrrolidon] (PVP)، وبعدها توضع الكمية المتبقية من المُحل، ثم يُضاف بعد ذلك الماء منزوع الأيونات ويستمر الخلط لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 60°C حتى الحصول على محلول أصفر شفاف متجانس لا يحتوي على أي تكتلات [29]. تضاف %(0.1، 0.3، 0.5) من حبيبات TiO_2(NPs)(Arg) إلى المزائج الأربعة المُحضرة السابقة جدول (1).

جدول (1): النسب المئوية للمواد الداخلة في تصنيع الأغشية

رمز الغشاء	(PAN)%	(PVP)%	(DMF)%	(H_2O)%	TiO_2(NPs)(Arg)%
M0	11%	7%	80.1%	1.9%	0%
M1	11%	7%	80%	1.9%	0.1%
M2	11%	7%	79.8%	1.9%	0.3%
M3	11%	7%	79.6%	1.9%	0.5%

يستمر الخلط لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة المختبر حتى الحصول مزائج خالية من التكتلات ذات لون حليبي مصفر.

2.3.3.تشكيل الأغشية بطريقة انقلاب الطور المستحث بغير المُحل:

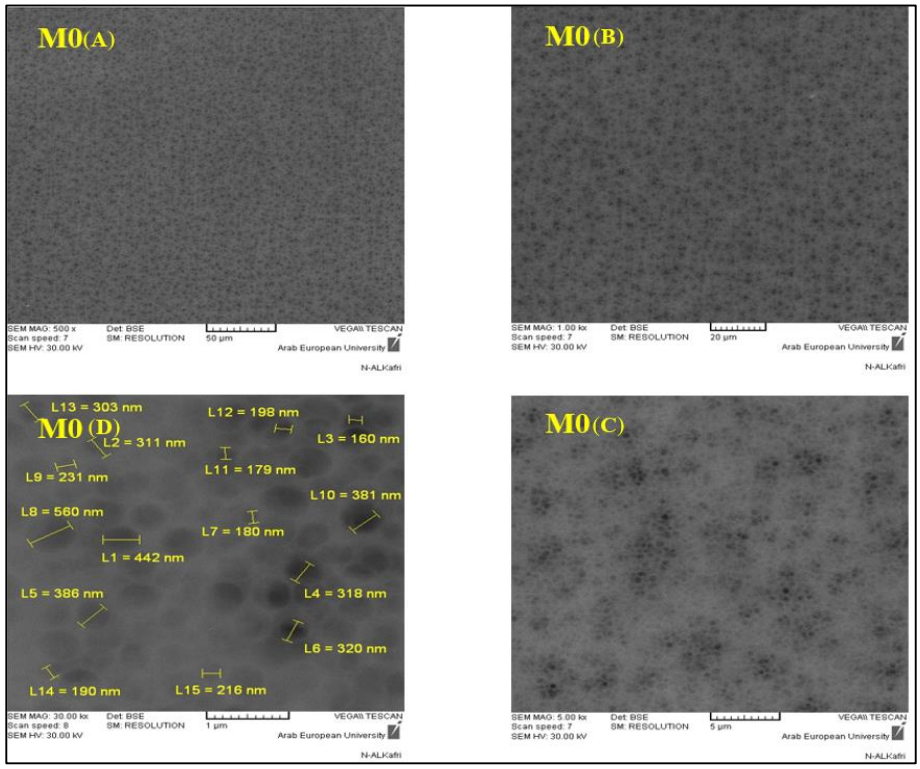
صُنعت الأغشية في مخابر المعهد العالي للبحوث البيئية- جامعة اللاذقية عام 2024، بثخانة 150 ميكرومتر، حيث يُصب المزيج البوليميري المتجانس على لوح زجاجي، ثم يقشط باستعمال سكين قشط (السكين مُصنعة من الستانلس ستيل نوع Elco meter 3850 التي يمكن معايرتها بدقة 10µm لتحديد سماكة الغشاء المراد تصنيعه)، يُختثر المزيج المتجانس بطريقة انقلاب الطور من خلال غمر اللوح الزجاجي ضمن محلول التختثير المُحضر من (70% ماء منزوع الأيونات ثنائي التقطير و30% من المُحل DMF) [29].

بعد أن يتشكل الغشاء يُنقل إلى حوض يحتوي ماء منزوع الأيونات للتخلص من بقايا المُحل. تُحفظ الأغشية في أكياس من النايلون مغلقة بإحكام ومضاف لها القليل من ماء منزوع الأيونات ثنائي التقطير لحفظها رطبة إلى حين استعمالها.

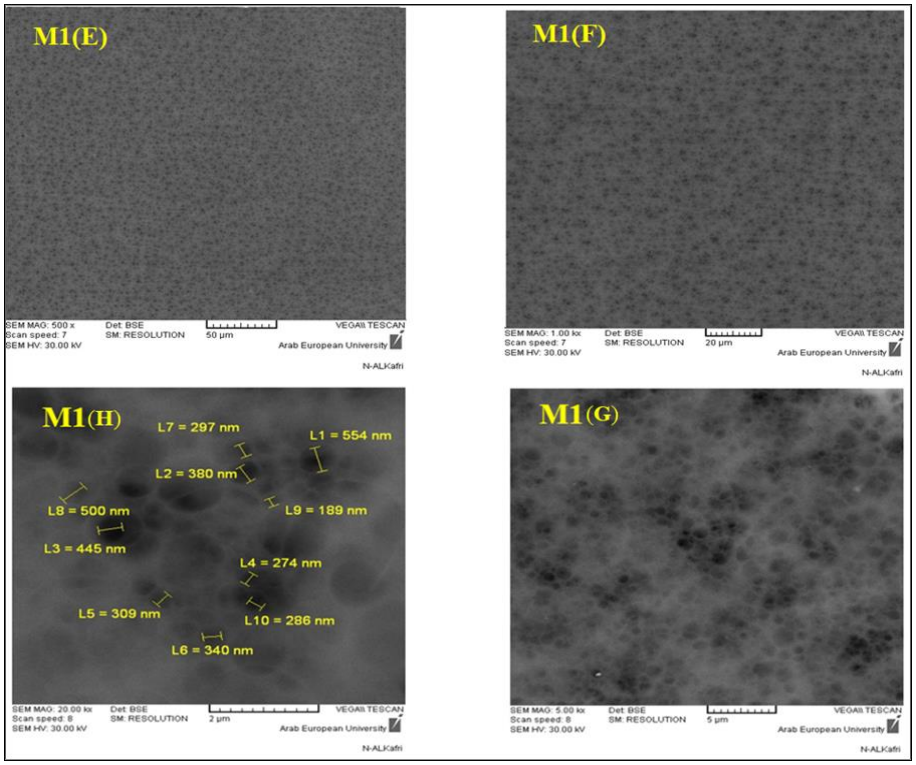
4.النتائج والمناقشة

1.4. دراسة صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لسطح الأغشية المصنعة

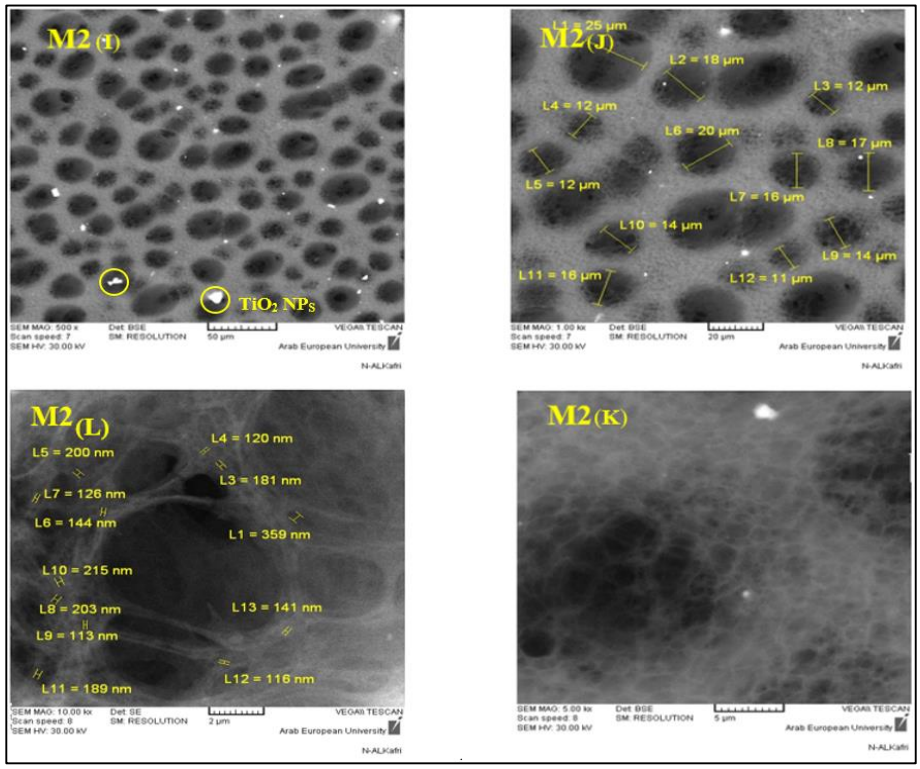
لدراسة التفاصيل المورفولوجية للأغشية المصنعة، جففت في الهواء للتخلص من الماء الموجود ضمن الأغشية، ثم وضعت في وعاء يحتوي على غاز مميع من الأزوت، كُسرت الأغشية باليد عند تجمدها، ووضعت في حجرة (المفرغة من الهواء) المجهر الإلكتروني الماسح، ثم أُخذت صور مورفولوجية الأشكال(5.4.3.2). دُرست مورفولوجية السطح العلوي للأغشية المصنعة بإضافات مختلفة من TiO_2(NPs)(Arg).



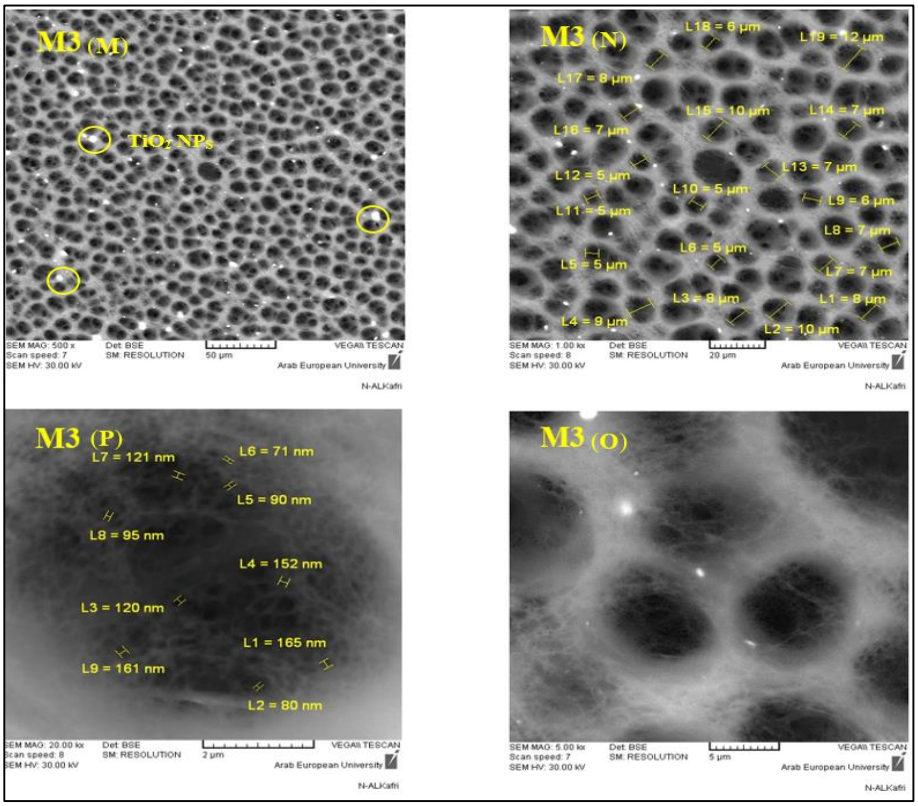
الشكل (2): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء M0 وابعادها.



الشكل (3): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء M1 وابعادها.



الشكل (4): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء M2 وابعادها.



الشكل (5): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء 3M وابعادها.

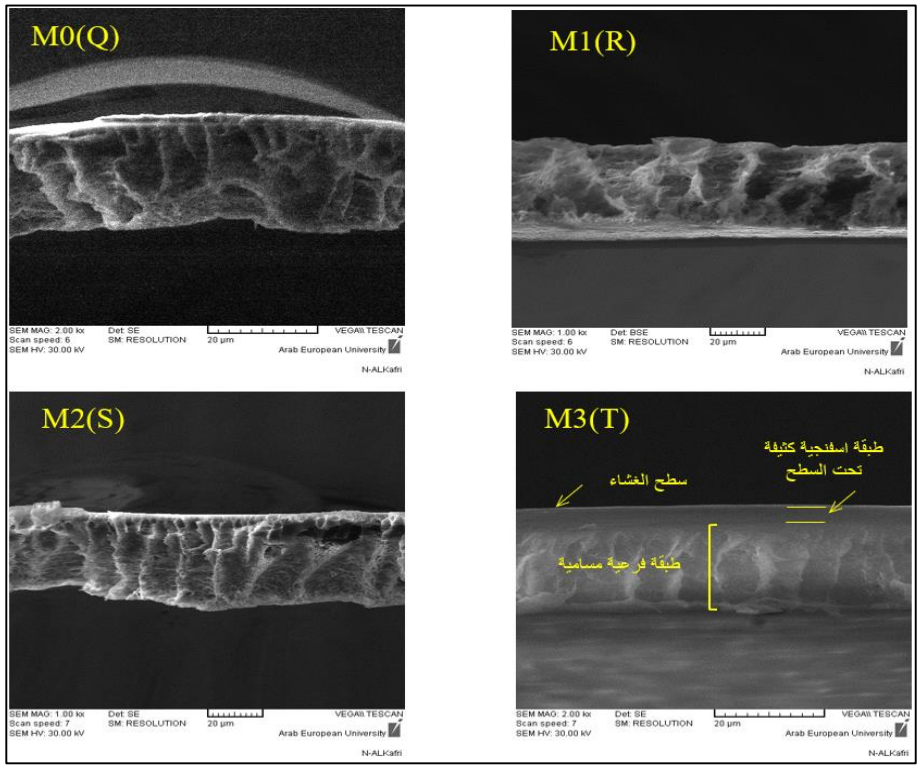
تُظهر الأشكال (5,4,3,2) أن الأغشية لها أسطح كثيفة، يعود ذلك بسبب إزالة الخلط السريع اثناء عملية انقلاب الطور [30]، وهذه الأسطح لا تحتوي على عيوب (أي أن نسب المواد من PAN/PVP/H_2O/TiO_2(NPs)(Arg)المُشكلة للأغشية أعطت أغشية جيدة جاهزة لاختبار كفاءتها)، بالإضافة لاحتواء أسطح (M2,M3) على آثار لتكتلات عشوائية من TiO_2(NPs) الصور M2(I,J)، M3(M,O) مقارنةً بالغشاء(M0) غير المُحسن بـ TiO_2(NPs) الصور M0(A,B,C) ، كما لم يظهر الغشاء (M1) أي تكتلات من TiO_2(NPs) الصور(E,F,G). يرجع توزع TiO_2(NPs) على سطح الأغشية (M1) بشكل متجانس وتكتلها في (M2,M3)، بسبب حركتها اثناء عملية إزالة الخلط والتي يمكن توضيح آليتها كما يلي: يكون المزيج البوليميري المتجانس والمستقر الذي يحتوي على المُحل دي ميتيل فروم أميد (قابل للذوبان بالماء) على تلامس مباشر مع محلول التخثير، وعند غمر اللوح الزجاجي في حوض التخثير الذي يحتوي على الماء منزوع الأيونات (غير المُحل) للمزيج البوليميري،

يحصل عملية استبدال بين المُحل وغير المُحل وبالتالي خروج دي ميتيل فروم أميد من مصفوفة المزيج البوليميري وانتشاره إلى حمام التخثير، هذا الانتشار يعمل على انتشار TiO_2(NPs) باتجاه السطح [31]، وكلما زادت TiO_2(NPs)% في المزيج البوليميري زاد تكتلها على سطح الأغشية المصنعة.

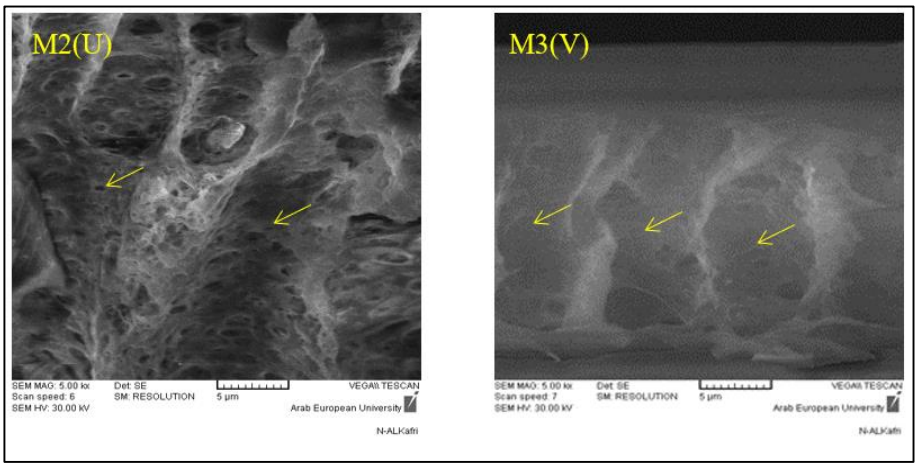
تظهر الصور المأخوذة بتقانة (SEM) الأشكال(5,4,3,2)، تشكل عدد كبير من المسامات غير المتماثلة وبأبعاد مختلفة، حيث تراوحت أبعاد المسامات بالنسبة للأغشية M0(160-560)nm الصورة M0(D)، M1(189-554)nm الصورة M1(H)، M2(12-25)µm الصورة M2(J)، M3(3-12)µm الصورة M3(N)، يلاحظ من الصور M0(D)، M1(H)، أن الأغشية (M1،M0) أغشية ميكروية لان أبعاد مساماتها بين (100-1000)nm [32]، لكن لوحظ في الصور M2(J) والصورة M3(N) أن أبعاد المسامات أكبر من 1000nm أي زيادة أبعاد المسامات السطحية مع زياه نسبة إضافة TiO_2(NPs) M2 (0.3%)،M3(0.5%)، يعلل ذلك أن TiO_2(NPs) المضافة للمزيج البوليميري وأثناء عملية إزالة الخلط يحدث انتشار لـTiO_2(NPs) من المُحل إلى غير المُحل (حمام التخثير) مما ساهم في زيادة ابعاد مسام الأغشية [33]. لوحظ أيضاً وجود للمسامات الصغيرة الصور M2(K,L)،M3(O,P) والتي ابعاد المسامات (113-359)nm الصورة M2(L) و (71-165)nm الصورة M3(P)، تبين أن الغشاء M2 غشاء ميكروي والغشاء M3 غشاء غير متماثل ميكروي وفائق الترشيح (10-100)nm [32]، أي أن إضافة 0.5% من الحبيبات النانوية زاد من عد المسامات الصغيرة [33]. لكن يكفي أن يكون الغشاء ميكروي لاستبعاد الهيدروكربونات من الماء، وبالتالي يمكن القول أن الأغشية الأربعة المصنعة هي أغشية قادرة على لاستبعاد الهيدروكربونات من الماء [10].

2.4. دراسة صور المقطع العرضي للأغشية المصنعة بتقانة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

أُخذت أيضاً صور مورفولوجية للمقطع العرضي لتوضيح تكهفات للأغشية المصنعة بتكبير 20µmوبتوتر كهربائي30KV الشكلين(7,6)



الشكل (6): صور المقطع العرضي المأخوذة بواسطة تقانة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأغشية المصنعة



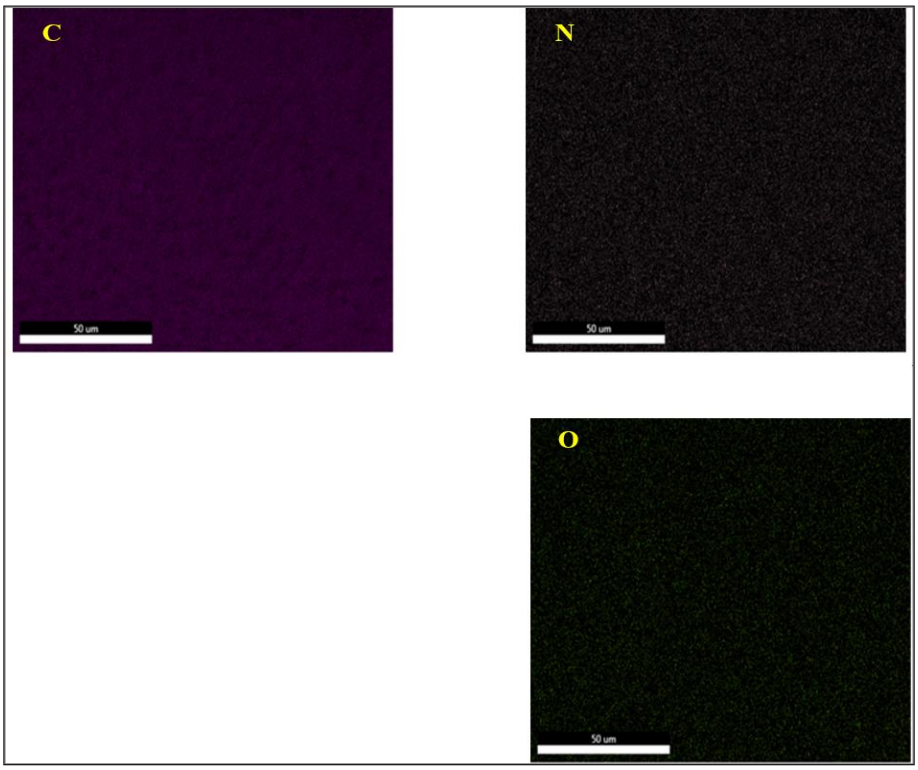
الشكل (7): صور التكهفات التي تشبه الأصابع للمقطع العرضي والمأخوذة بواسطة تقانة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأغشية (M2، M3)

ينتج عن تصنيع الأغشية بطريقة انقلاب الطور(NIPs) بنية غير متماثلة مكونة من ثلاث طبقات (طبقة السطح، طبقة كثيفة تحت السطح، طبقة فرعية مسامية تحتوي على تكهفات). تتكون الطبقة تحت السطح بعد التصلب السريع للسطح بفعل إزالة الخلط الفوري والناتج من انتشار المُحل (DMF) خارج مصفوفة المزيج البوليميري المتجانس والمستقر إلى حمام التخثير، حيث أن اختلاف معدل التبادل الانتشاري بين المُحل /غير المُحل يتحكم في ثخانة هذه الطبقة، كما هو موضح في صور الأغشية M0(Q),M1(R),M2(S) أن الطبقة تحت السطح رقيقة جداً وغير واضحة، يعزى ذلك الى أن معدل الانتشار الخارجي المُحل (DMF) خارج مصفوفة المزيج البوليميري أعلى من معدل الانتشار داخل الغشاء المتشكل مما سبب في انشاء طبقة اسفنجية تحت السطح رقيقة جداً وغير واضحة [34]، لكن لوحظت هذه الطبقة في الغشاء M3 الصورة M3(T)، يُعزى ذلك أنه عند إضافة 0.5% من TiO_2(NPs) زادت من لزوجة محلول البوليميري المتجانس المستقر [35] هنا TiO_2(NPs) قللت من معدل التبادل الانتشاري بين المُحل (DMF) والماء منزوع الأيونات (حمام التخثير) مما أدى إلى تأخر عملية إزالة الخلط، لذلك انتقل التشكل المورفولوجي من البنية المسامية التي تشبه الأصابع إلى البنية الكثيفة التي تشبه الإسفنج [36]، في حين تتكون الطبقة الفرعية المسامية من تكهفات واضحة لجميع الأغشية المصنعة والتي يمكن أيضاً التحكم في مورفولوجيتها من خلال التحكم في معدل انتشار المُحل/غير المُحل. فعندما يكون معدل تدفق الانتشار المتبادل (المُحل/غير المُحل)

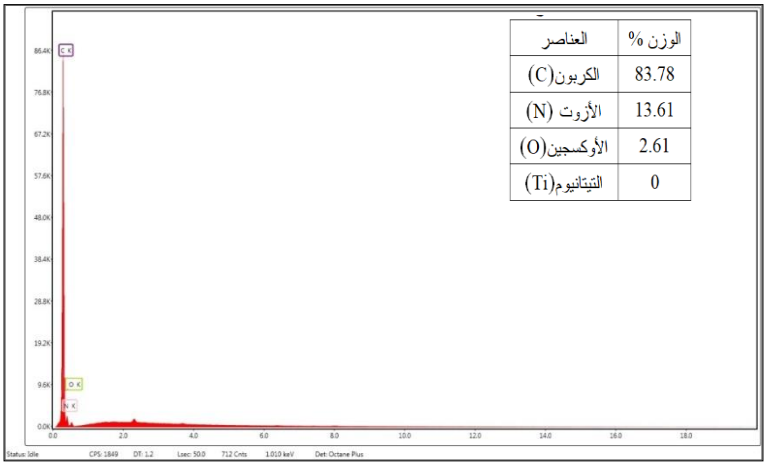
سريع يحدث فصل فوري مع تكوين بنية تكهفيه غير متجانسة (تجاويف عشوائية غير واضحة الجدران) الشكل (6) الصور M0(Q)، M1(R)، لكن إذا كان معدل تدفق الانتشار المتبادل (المُحل/غير المُحل) منخفضاً بما يكفي لتكون مرحلة إزالة الخلط متأخر، تتشكل بنيه فراغية تشبه أصابع اليد، حيث يلاحظ بنية تكهفيه مستمرة وواضحة الجدران كما في الصور M2(U)، M3(V) الشكل (7)، لذلك يمكن القول إن إضافة %(0.3، 0.5) من TiO_2(NPs) ساهم في تشكيل بنية فراغيه تشبه الأصابع واضحة الجدران [37]،[19]. بشكل عام يتأثر تدفق الماء عبر الغشاء بكل من الطبقة الكثيفة تحت السطح (الأكثر مقاومة للتدفق) والطبقة الفرعية المسامية (الأقل مقاومة للتدفق) حيث لوحظ من صور المقطع العرضي للأغشية الأربعة أن ثخانة الطبقة الفرعية المسامية أكبر من سمك الطبقة الكثيفة تحت السطحية وهذه النتيجة مشابهة لدراسة [38].

3.4. دراسة التركيب العنصري للأغشية المُصنعة بمطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)

أُخذت صور بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة الأشكال (14,12,10,8) من أجل فهم توزع العناصر المكونة لسطوح الأغشية ونسبتها المئوية خاصةً بالنسبة لـ TiO_2(NPs).

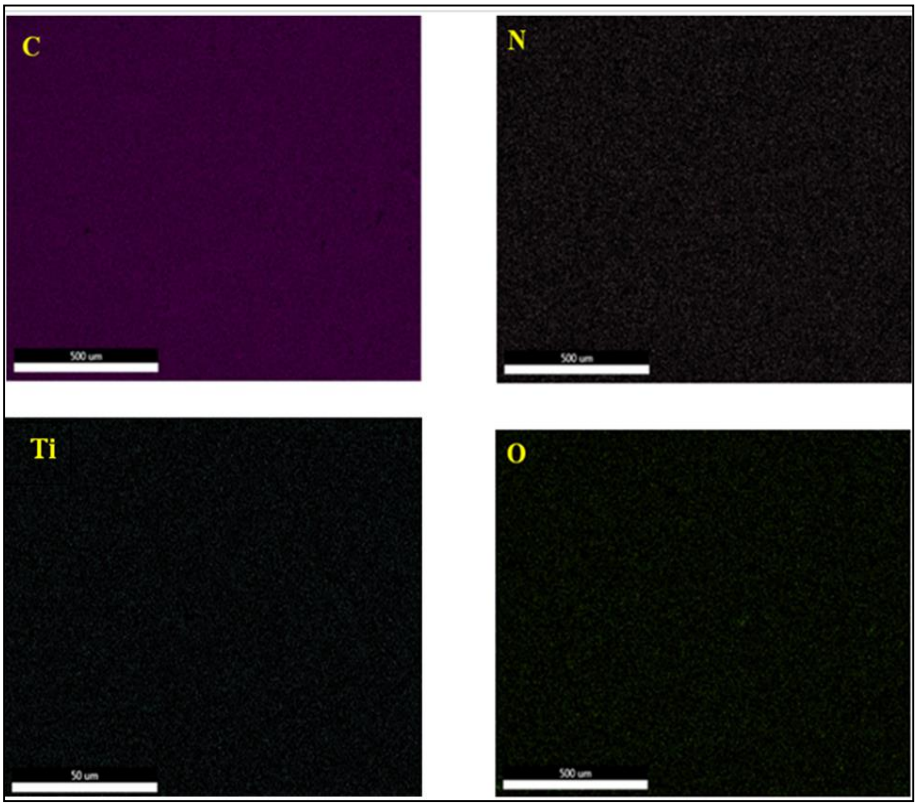


الشكل (8): صور توزع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M0) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)

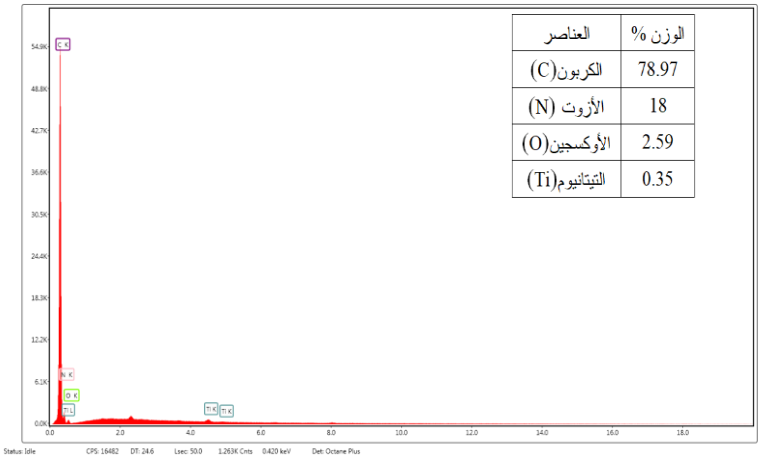


العناصر	الوزن %
الكربون(C)	83.78
الأزوت (N)	13.61
الأوكسجين(O)	2.61
التيتانيوم(Ti)	0

الشكل (9): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M0 ونسبتها المئوية

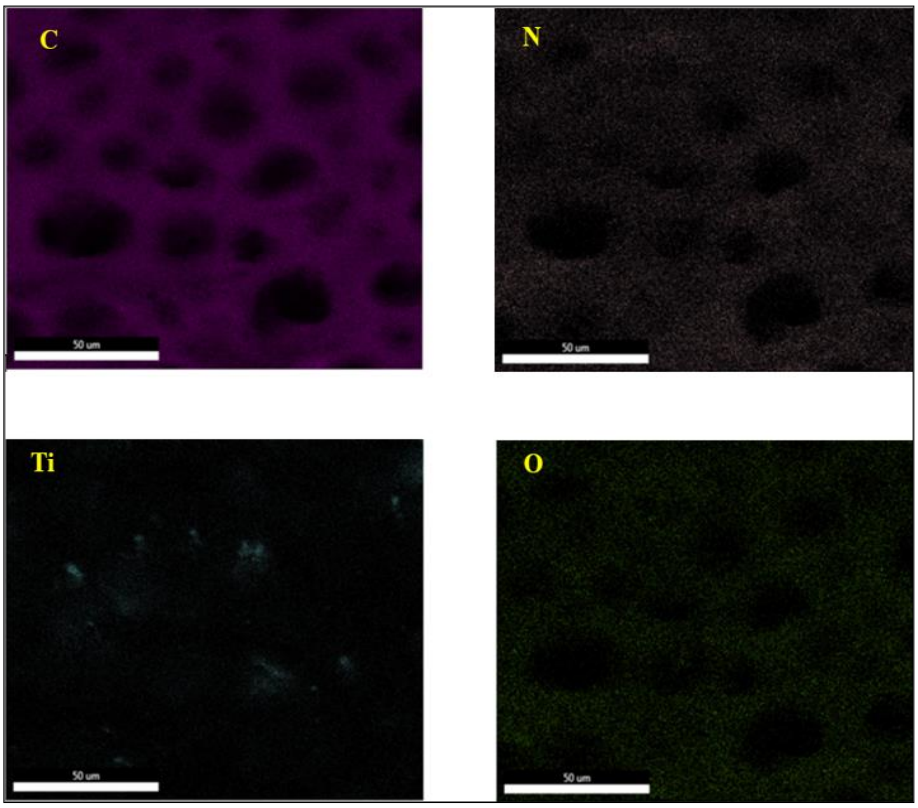


الشكل (10): صور توزع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M1) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)

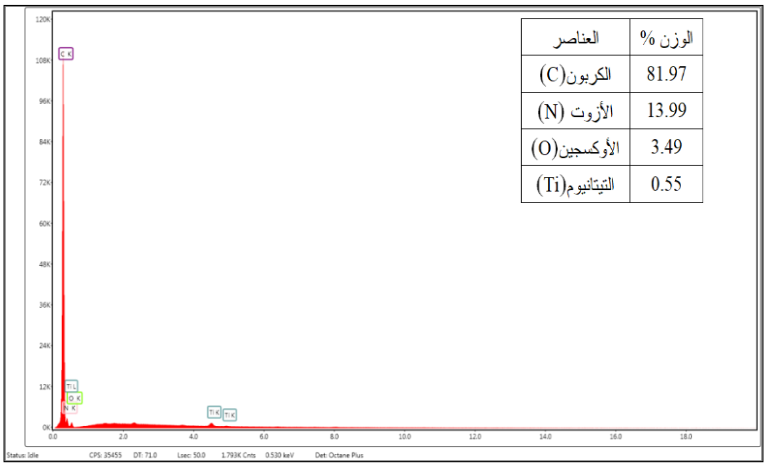


العناصر	الوزن %
الكربون(C)	78.97
الأزوت (N)	18
الأوكسجين(O)	2.59
التيتانيوم(Ti)	0.35

الشكل (11): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M1 ونسبتها المئوية

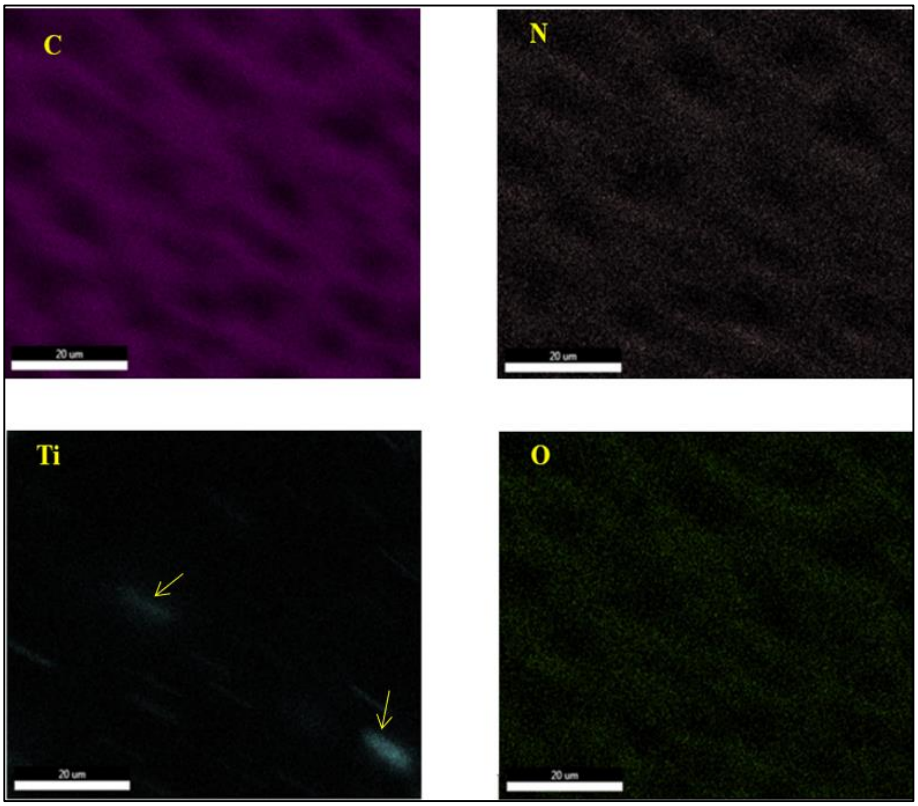


الشكل (12): صور توزع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M2) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)

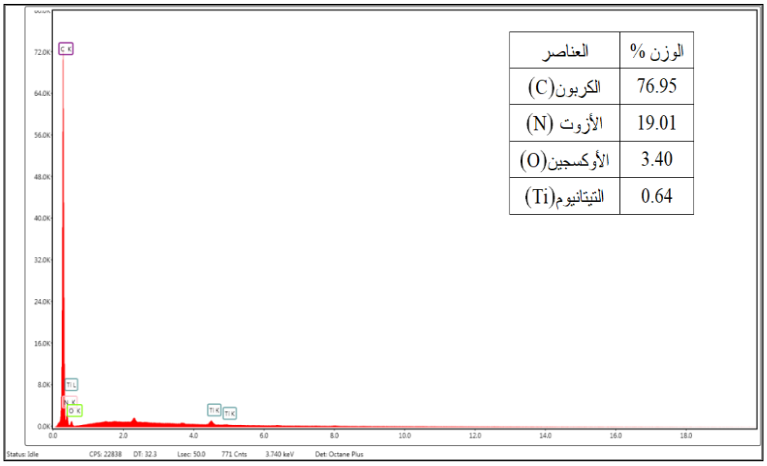


العناصر	الوزن %
الكربون(C)	81.97
الأزوت (N)	13.99
الأوكسجين(O)	3.49
التيتانيوم(Ti)	0.55

الشكل (13): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M2 ونسبتها المئوية



الشكل (14): صور توزع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M3) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)



العناصر	الوزن %
الكربون(C)	76.95
الأزوت (N)	19.01
الأوكسجين(O)	3.40
التيتانيوم(Ti)	0.64

الشكل (15): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M3 ونسبتها المئوية

بينت تقانة (EDXS) الشكل (10) أن إضافة 0.1% TiO_2(NPs)(Arg) للمزيج البوليميري المتجانس والمُشكل للغشاء(M1)، أدى إلى توزع متجانس لـ(Ti) والعائد لـTiO_2(NPs) دون وجود تكتلات وبنسبة مئوية (0.35) الشكل (11)، لكن ساهم إضافة المزيد من TiO_2(NPs)(Arg) %(0.5, 0.3) للمزيج البوليميري المتجانس المشكل للأغشية (M3,M2) ظهور تكتل وتوزع غير متجانس لـ(Ti) والعائد لـTiO_2(NPs) على سطح ومسام الأغشية (M3,M2) الأشكال (14,12) وبنسب مئوية على الترتيب (0.55, 0.64)، وبالتالي كلما زاد النسبة المئوية المضافة للمزيج البوليميري سيزداد تكتل TiO_2(NPs)على سطح الأغشية[30].

تبين تقانة (EDXS) أيضاً الأشكال (14,12,10,8)) احتواء الأغشية على نسب مختلفة من العناصر (O,N,C) حسب الترتيب %(83.78 13.61 ,2.61)M0، %(78.97 ,18 ,2.59)M1، %(3.49, 13.99, 81.97)M2، (3.40, 19.01, 76.95)M3

وهذه العناصر موزعة بشكل كثيف حول مسامات الأغشية.

5.الاستنتاجات

تعد طريقة (NIPS) من الطرق الناجعة في تصنيع أغشية بوليميرية مُحسنة بحبيبات نانوية، إذ بينت هذه الطريقة مدى تأثير TiO_2(NPs) على التشكل المورفولوجي للأغشية المتشكلة، والذي يؤثر على كفاءة وأداء هذه الأغشية اثناء عملية التصنيع. بينت صور (SEM) لسطح والمقطع العرضي وكذلك صور (EDXS)، أن إضافة 0.1% من TiO_2(NPs)(Arg) أدت لتوزع متجانس لـTiO_2(NPs) على سطح الغشاء دون تكتلها وبدون زيادة في أبعاد المسامات مقارنة بالغشاء(M0)، لكن عند إضافة %(0.3,0.5) منTiO_2(NPs)(Arg) للمزيج البوليميري المشكل للأغشية (M2,M3) لوحظ توزع عشوائي لـTiO_2(NPs مع تكتلها على سطح الغشاءين وعلى داخل وجدران المسام، مع زيادة في أبعاد المسام، كما لوحظ تغير التكهفات العشوائية لتصبح تكهفات تشبه أصابع اليد واضحة الجدران مقارنةً بالغشاءين (M0,M1)، لكن تبين أن إضافة (0.5%) الغشاءM3 ساهم في تشكل طبقة اسفنجية تحت السطح (طبقة مقاومة للترشيح) مقارنةً بالأغشية (M0,M1,M2).

6. قائمة المراجع

[1] Qadir D, Mukhtar H, Keong LK.2017, Mixed Matrix Membranes for Water Purification Applications. Sep Purif Rev;46:62–80. https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1196460.

[2] Saldarriaga-Norena H, Alfonso Murillo-Tovar M, Vergara-Sanchez J, Lopez Marquez R, Antonio Guerrero-Alvarez J, Ivonne Arias - Montoya M, et al. Sources,2019, Health Impact, and Environment Effect of Hydrocarbons.BY: Ince, Muharrem. Ince, Olcay Kaplan.Hydrocarbon Pollution and its Effect on the Environment .(pp. 1–7). London, United Kingdom: Intech Open.

[3] Haider B, Ajib N, Zakieh R.2025, Improving the specification of wastewater coming out of Salamiyah wastewater treatment plant by using biological aerated filter, Civil and Architectural Engineering Sciences. 47:113–36.

[4] Mohammadi L, Rahdar A, Bazrafshan E, Dahmardeh H, Susan MdABH, Kyzas GZ. 2020,Petroleum Hydrocarbon Removal from Wastewaters: A Review. Processes8:447. https://doi.org/10.3390/pr8040447.

[5] Lalia BS, Kochkodan V, Hashaikeh R, Hilal N. 2013,A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. Desalination;326:77–95. https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016.

[6] Khulbe KC, Feng C, Matsuura T. 2010,The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. J Appl Polym Sci;115:855–95. https://doi.org/10.1002/app.31108.

[7] Purkait MK, Sinha MK, Mondal P, Singh R. 2018,Introduction to Membranes. Interface Sci. Technol., vol. 25, Elsevier;, p. 1–37. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813961-5.00001-2.

[8] Abdalla O, Wahab MA, Abdala A. 2021,Fabrication of Graphene Oxide-Based Membranes and their Applications in Water Treatment. Curr Pharm Biotechnol;22:1686–704. https://doi.org/10.2174/1389201021666201020162604.

[9] Gupta A, Sharma V, Mishra PK, Ekielski A. 2022,A Review on Polyacrylonitrile as an Effective and Economic Constituent of Adsorbents for Wastewater Treatment. Molecules;27:1–40.

[10] Wang S, Pang M, Wen Z. 2022,The structure and property of polyacrylonitrile-based microfiltration membranes for oil-water emulsion separation. J Ind Text;51:8788S-8803S. https://doi.org/10.1177/15280837221107164.

[11] Lohokare HR, Kumbharkar SC, Bhole YS, Kharul UK. 2006,Surface modification of polyacrylonitrile based ultrafiltration membrane. J Appl Polym Sci;101:4378–85. https://doi.org/10.1002/app.23917.

[12] Güneş-Durak S, Ormancı-Acar T, Tüfekci N. 2018,Effect of PVP content and polymer concentration on polyetherimide (PEI) and polyacrylonitrile (PAN) based ultrafiltration membrane fabrication and characterization. Water Sci Technol;2017:329–39. https://doi.org/10.2166/wst.2018.142.

[13] Salim S, Al-Anbari R, Haider A. 2022,Polysulfone/TiO_2 Thin Film Nanocomposite for Commercial Ultrafiltration Membranes. J Appl Sci Nanotechnol 2022;2:80–9. https://doi.org/10.53293/jasn..4528.1121.

[14] Suleiman B, Ajib N. 2024,Improvement of Sedimentation Efficiency in Wastewater Treatment Plants;46:11–30.

[15] Scharnagl N, Buschatz H. 2001,Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. Desalination;139:191–8. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00310-1.

[16] Mohamed Bazin M, Ahmad N, Nakamura Y. 2019,Preparation of porous ceramic membranes from Sayong ball clay. J Asian Ceram Soc;7:417–25. https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1658339.

[17] Chmielewski AG. In: Sun Y, editor. Radiat. 2017,Use Prod. Track Etched Membr., Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology; p. 416–45.

[18] Komaladewi AAIAS, Aryanti PTP, Lugito G, 2018,Wayan Surata I, Gede Wenten I. Recent progress in microfiltration polypropylene

membrane fabrication by stretching method. E3S Web Conf;67:03018. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186703018.

[19] Jung JT, Kim JF, Wang HH, Di Nicolo E, Drioli E, Lee YM. 2016,Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS). J Membr Sci;514:250–63. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.069.

[20] Liu F, Hashim NA, Liu Y, 2011,Abed MRM, Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. J Membr Sci;375:1–27. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014.

[21] Aburabie J, Villalobos LF, Peinemann K. 2017,Composite Membrane Formation by Combination of Reaction- Induced and Nonsolvent- Induced Phase Separation. Macromol Mater Eng;302:1700131. https://doi.org/10.1002/mame.201700131.

[22] Kim JF, Jung JT, Wang HH, Lee SY, Moore T, Sanguineti A, et al. 2016,Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods. J Membr Sci;509:94–104. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.050.

[23] Venault A, Chang Y, Wang D-M, Bouyer D. 2013,A Review on Polymeric Membranes and Hydrogels Prepared by Vapor-Induced Phase Separation Process. Polym Rev;53:568–626. https://doi.org/10.1080/15583724.2013.828750.

[24] Samuel AZ, Umapathy S, Ramakrishnan S. 2011,Functionalized and Postfunctionalizable Porous Polymeric Films through Evaporation-Induced Phase Separation Using Mixed Solvents. ACS Appl Mater Interfaces;3:3293–9. https://doi.org/10.1021/am200735t.

[25] Matindi CN, Hu M, Kadanyo S, Ly QV, Gumbi NN, Dlamini DS, et al. 2021,Tailoring the morphology of polyethersulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes for highly efficient separation of oil-in-water emulsions using TiO_2 nanoparticles. J Membr Sci;620:118868. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118868.

[26] Asad A, Sadrzadeh M, Sameoto D. 2019,Direct Micropatterning of Phase Separation Membranes Using Hydrogel Soft Lithography. Adv Mater Technol;4:1800384. https://doi.org/10.1002/admt.201800384.

[27] Zahid M, Rashid A, Akram S, Rehan ZA, Razzaq W. 2018,A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. J Membr Sci Technol;08. https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000179.

[28] Franji A, Alia T, Sadegh M, Alwary L. 2025,Preparation and characterization of Arginine- modified titanium dioxide nanoparticles and their use in improving the antifouling of PAN/PVP membranes. Tishreen Univ J Eng Sci Ser;47:pp 1-25.

[29] Nguyen QT, Le Blanc L, Neel J. 1985,Preparation of membranes from polyacrylonitrile—polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water—organic liquid mixtures. J Membr Sci;22:245–55. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81284-3.

[30] Abu-Dalo MA, Al-Atoom MA, Aljarrah MT, Albiss BA. 2022, Preparation and Characterization of Polymer Membranes Impregnated with Carbon Nanotubes for Olive Mill Wastewater. Polymers;14:457. https://doi.org/10.3390/polym14030457.

[31] Kusworo TD, Ariyanti N, Utomo DP. 2020,Effect of nano-TiO_2 loading in polysulfone membranes on the removal of pollutant following natural-rubber wastewater treatment. J Water Process Eng;35:101190. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101190.

[32] Aisueni FA, Oguon E, Hashim I, Gobina E. 2021,Characterization and evaluation of nanoparticles ceramic membrane for the separation of oil-in-water emulsion. In Proceedings of the ICANM 2021: 8th International conference and exhibition on advanced and nanomaterials 2021 (ICANM 2021), 9-11 August 2021, [virtual conference]. Ontario: ICANM, pages 17-26.

[33] Yang Y, Zhang H, Wang P, Zheng Q, Li J. 2007,The influence of nano-sized TiO_2 fillers on the morphologies and properties of PSF

UF membrane. J Membr Sci;288:231–8. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019.

[34] Peng J, Su Y, Chen W, Shi Q, Jiang Z. 2010,Effects of Coagulation Bath Temperature on the Separation Performance and Antifouling Property of Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membranes. Ind Eng Chem Res;49:4858–64. https://doi.org/10.1021/ie9018963.

[35] Homayoonfal M, Mehrnia MR, Mojtahedi YM, Ismail AF. 2013,Effect of metal and metal oxide nanoparticle impregnation route on structure and liquid filtration performance of polymeric nanocomposite membranes: a comprehensive review. Desalination Water Treat;51:3295–316. https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749055.

[36] Vatanpour V, Madaeni SS, Moradian R, Zinadini S, Astinchap B. 2011,Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. J Membr Sci;375:284–94. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.055.

[37] Gayatri R, Fizal ANS, Yuliwati E, Hossain MS, Jaafar J, Zulkifli M, et al. 2023,Preparation and Characterization of PVDF–TiO_2 Mixed-Matrix Membrane with PVP and PEG as Pore-Forming Agents for BSA Rejection. Nanomaterials;13:1023. https://doi.org/10.3390/nano13061023.

[38] Qin P, Han B, Chen C, Takuji S, Li J, Sun B. 2009,Poly (phthalazinone ether sulfone ketone) properties and their effect on the membrane morphology and performance. Desalination Water Treat;11:157–66. https://doi.org/10.5004/dwt.2009.793.