

І.С. Колесник, О.Я. Джоджик, В.В. Мукойда, В.В. Коновалова,  
С.М. Царик, А.Ф. Бурбан

## МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЕТЕРСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН НАНОЧАСТИНКАМИ $TiO_2$ МЕТОДОМ «LAYER-BY-LAYER»

Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
вул. Сквороди, 2, Київ, 04070, Україна, E-mail: i\_kolesnik@yahoo.com

Наночастинки оксиду титану(IV) іммобілізовано на поверхню поліетерсульфонових мембран методом «layer-by-layer» з використанням природних полісахаридів як поліаніонітів. Модифікування мембран підтверджене дослідженням залежності  $\zeta$ -потенціалу поверхні мембран від рН середовища. Фотокаталітичні властивості модифікованих мембран досліджено у модельній реакції розкладання родаміну Ж. Показано, що мембрани характеризуються високою здатністю самоочищення у процесі нанофільтрації бичачого сироваткового альбуміну і молока.

**Ключові слова:** поліетерсульфонова мембрана, оксид титану(IV), метод «layer-by-layer», молоко, нанофільтрація

### ВСТУП

Мембрани відіграють важливу роль у технологіях розділення і концентрування, оскільки мембранні процеси за оптимальних умов є енергетично ефективними, дешевими, швидкими та високоселективними [1]. Полісульфонові мембрани широко застосовуються у багатьох мембранних модулях через їх низьку вартість, термічну і хімічну стабільність, хороші механічні властивості, однак головний недолік в їх використанні – нестійкість до забруднення через гідрофобність поверхні. Сучасні дослідження в галузі мембранних технологій спрямовані на покращення антизабруднюючих властивостей полісульфонових мембран, стійкості до біообростання за умови збереження їхньої високої селективності і продуктивності [2]. Таких характеристик можна досягти або шляхом зміни хімічної структури мембран (об'ємна або поверхнева модифікація), або інкорпоруванням наночастинок у матрицю або на поверхню мембран. Встановлено, що використання неорганічних матеріалів, таких як  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  і  $SiO_2$  [3–5], покращує хімічну і термічну стабільність, продуктивність мембран, а також їхню стійкість до забруднення.

Оксид титану(IV) є дешевим і нетоксичним напівпровідником, який при введенні у полімерні мембрани надає їм

гідрофільності, покращує водопроникність, механічну стабільність та антизабруднюючі властивості. Іммобілізація наночастинок  $TiO_2$  на поверхні мембран поєднує його фотокаталітичні властивості із селективністю мембран, що дозволяє одночасно розділяти і розкладати забруднювачі, мінімізуючи їх вплив на навколишнє середовище. Для модифікування поверхні мембран наночастинами оксиду титану(IV) використовують такі методи як покриття зануренням, хімічне прищеплення, фізико-хімічне осадження, золь-гель метод тощо [6]. У даній роботі запропоновано модифікування поверхні поліетерсульфонових мембран наночастинами  $TiO_2$  методом «layer-by-layer», який полягає у почерговому нанесенні протилежно заряджених поліелектролітів. Наночастинки оксиду титану(IV), які мають негативний заряд поверхні, взаємодіють з позитивно зарядженим поліетиленіміном і за рахунок електростатичних взаємодій утворюють тонкий шар на поверхні мембран. Фотокаталітичні властивості модифікованих мембран досліджені у модельній реакції розкладання родаміну. Здатність фотокаталітичних мембран до самоочищення вивчали у процесі нанофільтрації молока.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали і методи.** Для модифікування використовували комерційні поліетерсульфонові мембрани UF-PES-020H з

відсікальною здатністю за молекулярною масою 20 кДа (Microdyn Nadir, Німеччина). Для нанесення поліелектролітичних шарів у роботі використовували: натрій альгінат з молекулярною масою 450 кДа (Fluka, Японія), поліетиленімін з молекулярною масою 750 кДа (Fluka, Німеччина), κ-карагінан з молекулярною масою 415 кДа (Fluka, Данія) та ι-карагінан з молекулярною масою 430 кДа (Fluka, США), натрій полі-4-стиренсульфонат з молекулярною масою 70 кДа (Aldrich, США) та натрій карбоксиметилцелюлозу з молекулярною масою 450 кДа (Aldrich, США). Для надання мембранам фотокаталітичних властивостей використовували комерційні наночастинки оксиду титану(IV) з середнім діаметром 25 нм (Sigma Aldrich, США).

Модифікування мембран поліелектролітними шарами методом «layer-by-layer» проводили за методикою [7].

Вимірювання ζ-потенціалу поверхні мембран проводили за допомогою електрокінетичного аналізатора Electrokinetic Analyzer (Anton Paar GmbH, Austria) за кімнатної температури при рН 7.0, використовуючи  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчин КСІ як електроліт. Програмне забезпечення VisioLab вираховує ζ-потенціал через потенціал течії, використовуючи рівняння Гельмгольца-Смолуховського [8]:

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \cdot \frac{1}{R}$$

де ζ – дзета-потенціал мембрани;  $dU/dp$  – тангенс кута нахилу залежності потенціалу течії відносно тиску; η – в'язкість електроліту; ε – діелектрична стала електроліту; ε<sub>0</sub> – діелектрична проникність вакууму; L – довжина потокового каналу; A – поперечний переріз потокового каналу; R – опір всередині вимірювальної комірки.

Для дослідження фотокаталітичної активності мембран, модифікованих наночастинками  $TiO_2$ , зразок мембрани поміщали у 4 см<sup>3</sup> водного розчину барвника родаміну Ж з початковою концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup>. Протягом однієї доби зразок витримували у темряві для встановлення адсорбційної рівноваги, після чого його опромінювали монохроматичним УФ-світлом з довжиною хвилі 300 нм протягом 5 год. Для

контролювання зниження концентрації барвника через певні проміжки часу відбирали проби і залишковий вміст барвника визначали спектрофотометричним методом при довжині хвилі 495 нм [9].

Нанofільтрацію молока досліджували у прозорій комірці непроточного типу з перемішуванням Amicon-8050 з ефективною площею мембрани 13.4 см<sup>2</sup>. Прикладений тиск змінювали у діапазоні від 100 до 350 кПа. Ступінь відбору пермеату максимально становив 70 %. Усі дослідження проводили за кімнатної температури при денному світлі. У процесі нанofільтрації молока визначали такі характеристики як коефіцієнт затримки йонів кальцію і лактози, загальний вміст білків, молочного цукру у концентраті і пермеаті, здатність до сировотворення концентрованого молока.

Концентрацію йонів кальцію визначали кондуктометричним методом. Для визначення вмісту лактози використовували реакцію відновлення 3,5-динітросаліцилової кислоти. Концентрацію 3-аміно-5-нітросаліцилової кислоти визначали за допомогою УФ-спектроскопії при довжині хвилі 530 нм [10]. Коефіцієнт затримки ( $R_f$ , %)  $Ca^{2+}$  і лактози розраховували за формулою:

$$R_f = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \cdot 100$$

Загальний вміст білків та казеїну визначали титриметричним методом. 10–12 крапель 1 % спиртового розчину фенолфталеїну додавали до 10 мл молока і титрували 0.1 моль-екв/дм<sup>3</sup> розчином NaOH до появи слабкорожевого забарвлення, що не зникало при перемішуванні. Після цього фіксували об'єм титранта. Потім до досліджуваного зразка додавали 2 мл 37 % розчину формаліну, нейтралізованого лугом, і продовжували титрування до зміни забарвлення. Знову фіксували об'єм титранта. Для визначення загального вмісту білку, об'єм NaOH, який пішов на титрування після додавання формаліну, множили на коефіцієнт 1.92, а для визначення вмісту казеїну цей об'єм множили на коефіцієнт 1.51 [11].

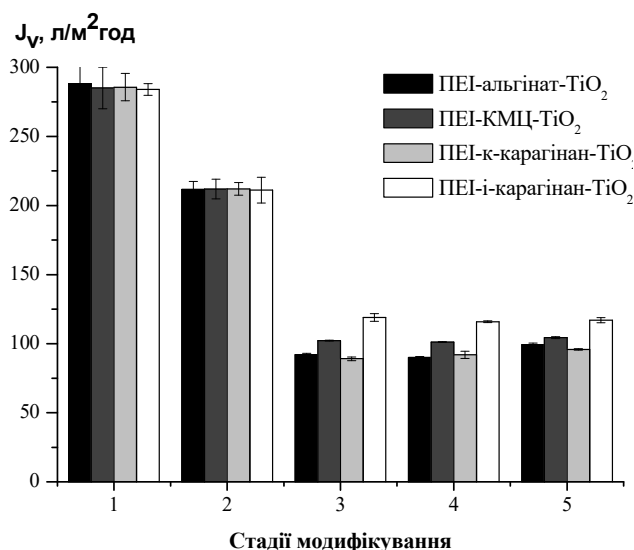
Вміст лактози у сироватці молока, яке коагулювали додаванням 4 % розчину кальцій хлориду, визначали рефрактометричним методом. Сухий залишок визначали гравіметричним методом. Для

цього молоко висушували при 393 К до сталої маси. Для визначення часу сироутворення 10 мл молока нагрівали до 310 К на водяній бані і додавали сичужний фермент. Фіксували час утворення перших зародків.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Промислові поліетерсульфонові мембрани модифікували поліелектролітними комплексами методом «layer-by-layer». Як перший шар наносили натрій полістиренсульфонат, який утримується на поверхні полісульфонових мембран за рахунок гідрофобних взаємодій. Як

полікатионіт використовували поліетиленімін (ПЕІ) з молекулярною масою 750 кДа. Як поліаніоніти використовували полісахариди з карбоксильними групами – натрій альгінат і натрій карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), і з сульфогрупами – κ- і ι-карагінани. Як останній шар адсорбували наночастинки  $\text{TiO}_2$  з розчину при рН 7.0, оскільки при рН вище ізоелектричної точки ( $pI = 4-6$ ) вони мають негативний заряд поверхні [12]. Нанесення поліелектролітних шарів підтверджували опосередковано, вимірюючи водопроникність мембран у процесі модифікування (рис. 1).



**Рис. 1.** Залежність водопроникності мембран від стадій модифікування при нанесенні шарів методом «layer-by-layer»: 1 – немодифіковані мембрани, 2 – нанесення шару натрій полістиренсульфонату, 3 – нанесення першого бішару поліелектролітів, 4 – нанесення другого бішару поліелектролітів, 5 – нанесення третього бішару поліелектролітів з наночастинками  $\text{TiO}_2$

Як видно з рис. 1, при нанесенні натрій полістиренсульфонату спостерігається зниження водопроникності мембран приблизно на 30 %, оскільки нанесення тонкого селективного шару створює додатковий гідродинамічний опір мембрани. Найбільше спадання об'ємного потоку (у 3 рази) відбувається при нанесенні вже першого поліелектролітного бішару (ПЕІ-полісахарид). При подальшому модифікуванні спостерігається незначне зменшення продуктивності мембран. Також варто зауважити, що у процесі модифікування відбувається гідрофілізація поверхні мембран, оскільки верхній шар наночастинок

оксиду титану(IV) надає їм властивостей супергідрофільності [13–16].

Заряд поверхні мембран є важливим фактором для інтерпретації та прогнозування їх властивостей у процесі фільтрації, таких як стійкість до біозабруднення, адсорбції білків тощо [17]. Залежність ζ-потенціалу поверхні мембран від рН електроліту KCl представлена на рис. 2. Так, немодифіковані поліетерсульфонові мембрани мають негативний заряд за умов проведення експерименту за рахунок адсорбції йонів  $\text{Cl}^-$  на гідрофобній поверхні. У досліджуваному діапазоні не спостерігається залежності ζ-потенціалу від рН. Адсорбція наночастинок

$\text{TiO}_2$  суттєво впливає на заряд поверхні мембран, оскільки практично усі оксиди металів набувають заряду за рахунок адсорбції йонів  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  [18]. Для мембран,

модифікованих наночастинками  $\text{TiO}_2$ , спостерігається поява ізоелектричної точки у діапазоні рН 5.2–5.8, що відповідає рІ оксиду титану(IV).

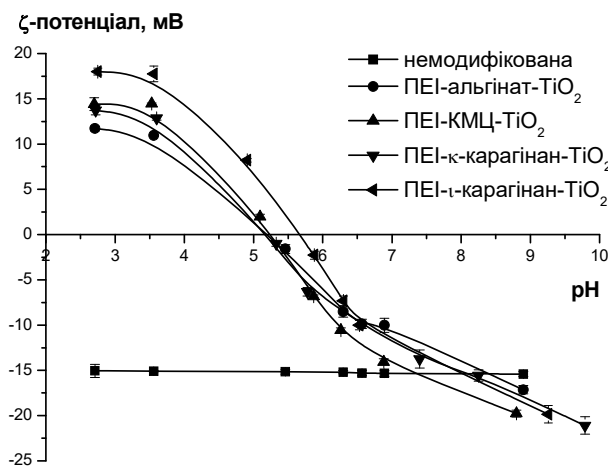


Рис. 2. Залежність  $\zeta$ -потенціалу поверхні мембран, модифікованих поліелектролітними шарами і наночастинками  $\text{TiO}_2$ , від рН

**Фотокаталітичні властивості модифікованих мембран.** Активність мембран, модифікованих наночастинками  $\text{TiO}_2$  за допомогою різних поліелектролітних комплексів, оцінювали за допомогою реакції фотокаталітичного окиснення барвника родаміну Ж [19]. Кінетичні криві розкладання барвника наведені на рис. 3 а. З одержаних результатів видно, що мембрани, модифіковані  $\text{TiO}_2$  з використанням полісахаридів з карбоксильними групами (натрій карбоксиметилцелюлози і натрій альгінату) як поліаніонів, виявляють вищу каталітичну активність у порівнянні з мембранами, модифікованими полісахаридами з сульфогрупами ( $\kappa$ - і  $\iota$ -карагінанами). Таку різницю активностей можна пояснити різною кількістю адсорбованих наночастинок оксиду титану(IV) на поверхні мембран. Так, у першому випадку при взаємодії ПЕІ зі слабкими поліелектролітами утворюються розпушені структури, які мають вільні ланцюги для адсорбції і утримування наночастинок. А у випадку з сильними поліелектролітами утворюються поліелектролітні комплекси, заряди в яких майже скомпенсовані. Отже, електростатична взаємодія між поверхнею мембрани і наночастинками слабша.

Експериментальні дані показали, що деструкція родаміну Ж відбувається за реакцією псевдо-першого порядку. Константу швидкості деструкції розраховали за рівнянням:

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-kt}$$

де  $C_t$  і  $C_0$  – концентрація барвника у час  $t$  і початкова концентрація, відповідно.

Побудовані залежності  $\ln(C_t/C_0)$  від часу  $t$  наведені на рис. 3 б. Значення константи швидкості  $k$  визначали як тангенс кута нахилу прямої.

Час напіврозпаду барвника розраховували за таким рівнянням:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Розраховані параметри реакції деструкції барвника наведені у табл. 1.

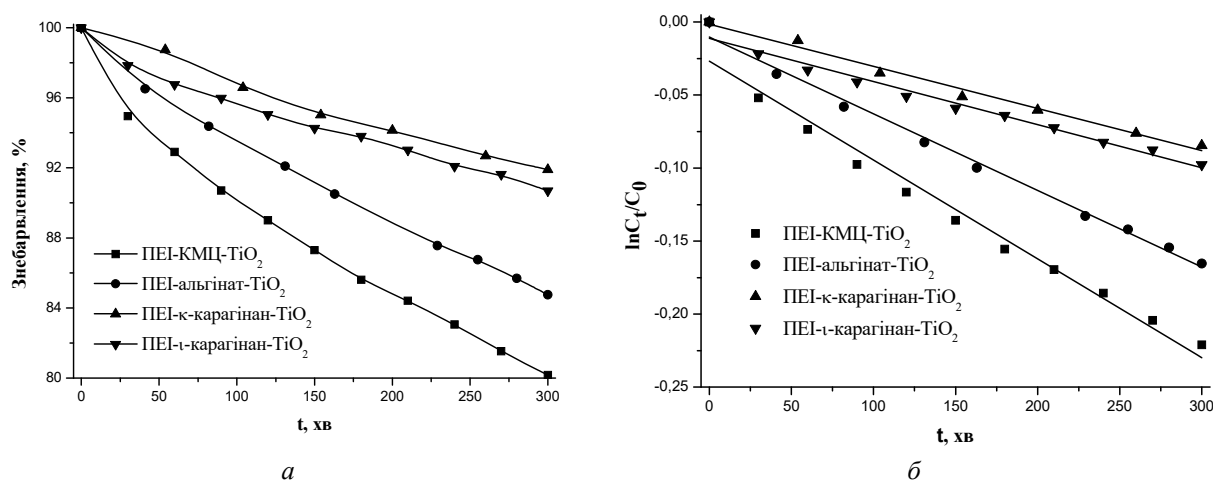
Одержані результати показують, що мембрани характеризуються низькою фотокаталітичною активністю у процесі розкладання родаміну Ж, оскільки час напіврозпаду барвника варіюється від 17 до 40 год. Це дозволяє вирішити проблему руйнування полімерних мембран у процесі фільтрації, для яких можлива деструкція селективного шару та полімерної матриці при

високої активності нанесеного фотокатализатора. Разом з тим, низька фотокаталітична активність дає можливість

зробити припущення, що фотокаталіз буде відбуватися у примембранному шарі, забезпечуючи самоочищення мембран.

**Таблиця 1.** Параметри фотокаталітичного розкладання родаміну Ж мембранами, модифікованими наночастинками  $\text{TiO}_2$

Мембрана	$k$ , $\text{хв}^{-1}$	$t_{1/2}$ , $\text{хв}$	$R^2$
ПЕІ-КМЦ- $\text{TiO}_2$	$6.8 \times 10^{-4}$	1024	0.9720
ПЕІ-альгінат- $\text{TiO}_2$	$5.3 \times 10^{-4}$	1320	0.9917
ПЕІ-κ-карагінан- $\text{TiO}_2$	$2.9 \times 10^{-4}$	2407	0.9852
ПЕІ-ι-карагінан- $\text{TiO}_2$	$3.0 \times 10^{-4}$	2342	0.9746



**Рис. 3.** Розкладання родаміну Ж мембранами, модифікованими поліелектролітними шарами і наночастинками  $\text{TiO}_2$ , при опроміненні монохроматичним УФ-світлом з довжиною хвилі 300 нм: початкова концентрація родаміну Ж –  $10 \text{ мг/дм}^3$ ; площа мембрани –  $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$

**Транспортні властивості модифікованих мембран.** Найчастіше використання мембран з ефектом самоочищення потребують такі процеси як концентрування молока, білків і полісахаридів; очищення води, яка містить емульговані речовини тощо. Так, концентрування молока на мембранах завжди супроводжується явищем концентраційної поляризації через великий вміст білків і жирів, які накопичуються у примембранному шарі і в кінцевому результаті призводять до падіння продуктивності мембран [20–24].

Залежності об'ємного потоку від прикладеного тиску в процесі нанофільтрації БСА представлено на рис. 4. Так, для немодифікованої мембрани спостерігається нелінійне зростання продуктивності при

підвищенні тиску, що пояснюється досягненням концентрації гелеутворення та адсорбцією білків на поверхні мембрани [25]. Для модифікованих мембран (рис. 4, б–д) спостерігається лінійне зростання об'ємного потоку при збільшенні прикладеного тиску. Це може свідчити, що для мембран, модифікованих фотокаталітичними наночастинками, концентраційна поляризація у даному діапазоні тисків не впливає на їхню продуктивність. Це можна пояснити фотокаталітичними властивостями наночастинок  $\text{TiO}_2$ , які розкладають білки у примембранному шарі на низькомолекулярні фрагменти, які можуть проходити крізь мембрану, а не адсорбуватися на її поверхні або концентруватися у примембранному шарі.

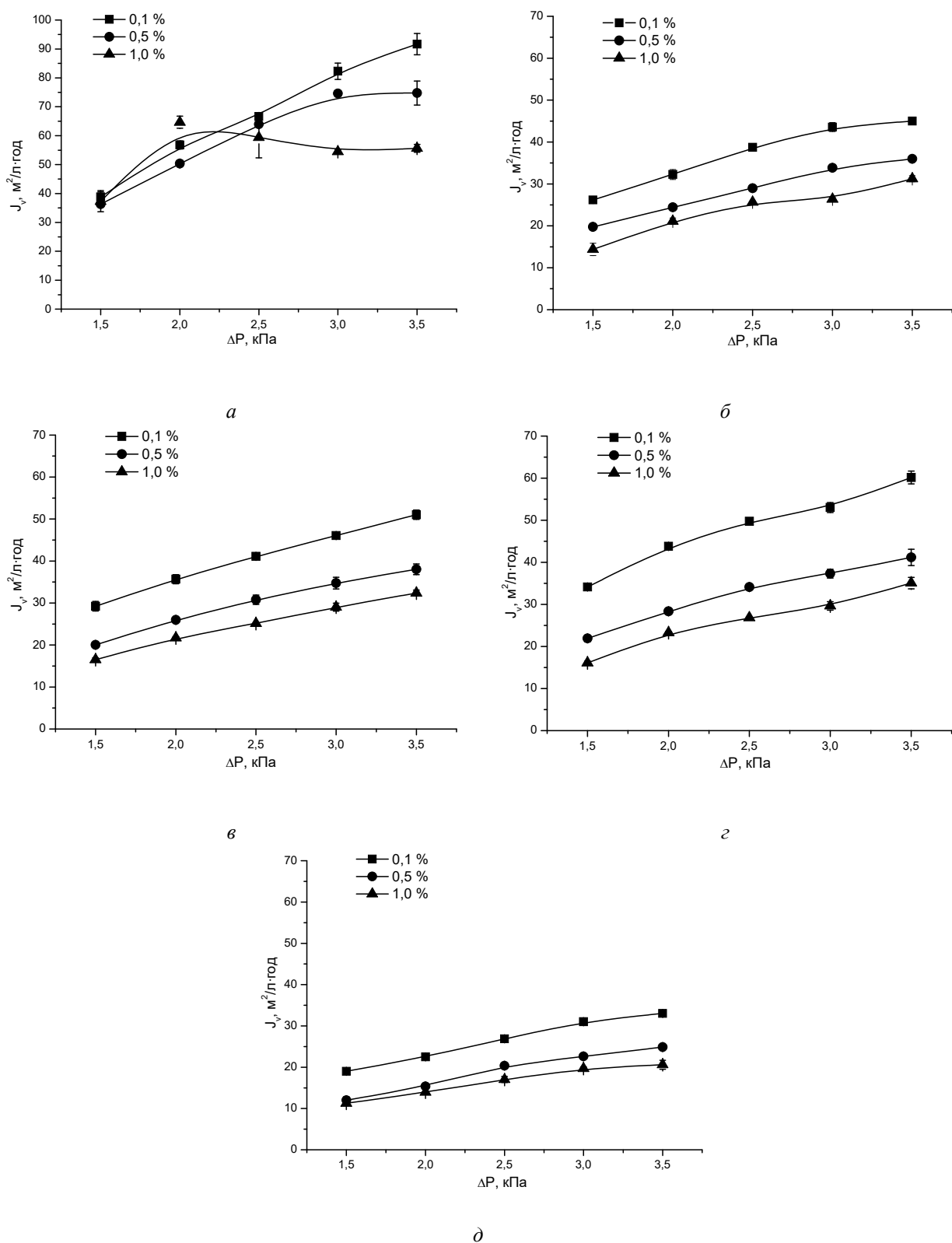


Рис. 4. Нанофільтрація БСА різних концентрацій на мембранах: а – немодифікована; б – ПЕІ-альгінат; в – ПЕІ-КМЦ; г – ПЕІ-к-карагінан; д – ПЕІ-л-карагінан

Високий вміст кальцію і лактози у молочному концентраті є важливим параметром для його коагуляції, що впливає на сировиробничі аспекти: реологію, здатність утримувати воду, виробництво молочної кислоти тощо [26]. Тому було досліджено здатність модифікованих мембран затримувати йони кальцію та лактозу. Концентрація  $\text{Ca}^{2+}$  у досліджуваному розчині становила 1 г/л, лактози – 10 г/л. Затримка йонів кальцію та лактози на немодифікованих мембранах не спостерігалася, що можна пояснити великим розміром їхніх пор. Затримка  $\text{Ca}^{2+}$  мембранами, модифікованими поліелектролітами і наночастинками  $\text{TiO}_2$ , становить приблизно 50 % (рис. 5, а). Оскільки селективність мембран

не залежить від поліаніонів, використаних для нанесення шарів, і залишається стабільною протягом усього процесу нанофільтрації, можна стверджувати про електростатичний механізм затримки йонів кальцію [27]. При цьому затримка лактози суттєво відрізняється від природи полісахаридів, адсорбованих на поверхні мембран (рис. 5, б). Найвищий ступінь затримки лактози характерний для мембран, модифікованих поліелектролітами ПЕІ-альгінат, найнижчий – ПЕІ-к-карагінан. Варто зазначити, що затримка лактози знижується зі збільшенням ступеня відбору пермеату, що пояснюється зростанням концентрації лактози над мембраною та збільшенням її дифузійного потоку через мембрану.

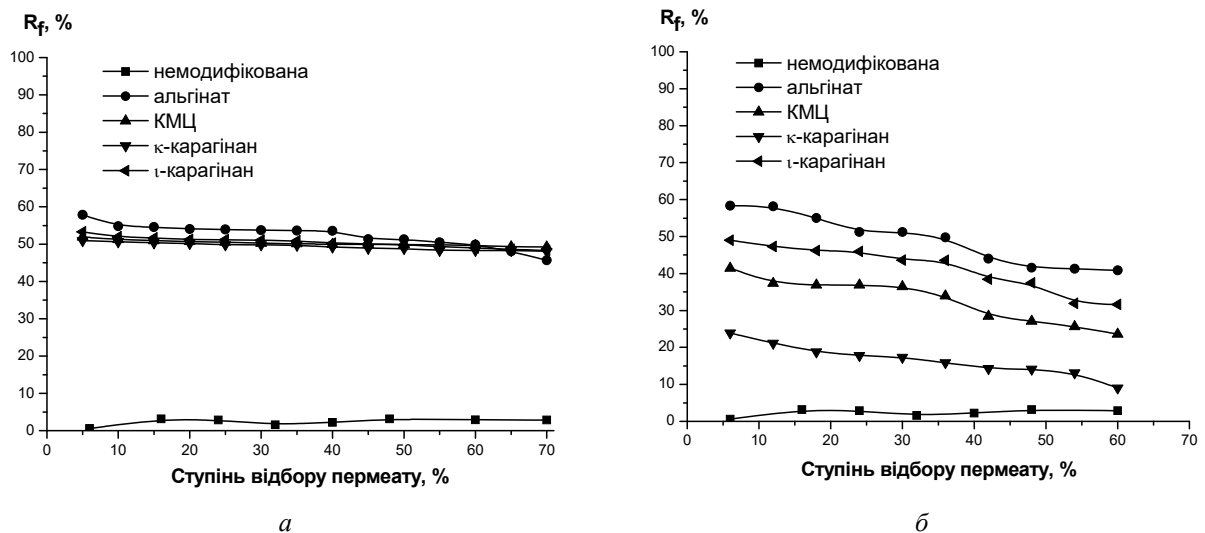


Рис. 5. Затримка йонів кальцію (а) і лактози (б) на мембранах: початкова концентрація  $\text{CaCl}_2$  – 1 г/л; початкова концентрація лактози – 10 г/л; прикладений тиск – 300 кПа

Враховуючи задовільні результати затримки йонів кальцію, лактози та здатність мембран до самоочищення у процесі нанофільтрації БСА, було проведено концентрування молока на мембранах, модифікованих наночастинками  $\text{TiO}_2$ . Залежності продуктивності мембран від тривалості процесу нанофільтрації молока наведені на рис. 6. Так, при використанні мембрани, модифікованої лише поліелектролітними шарами ПЕІ-КМЦ без наночастинок, відбувається різке зниження продуктивності протягом трьох годин, що свідчить про забруднення мембрани. У такому випадку процес потрібно зупинити і проводити

хімічне очищення мембран або їхню заміну, що значно підвищує вартість кінцевого продукту, тоді як на мембранах з верхнім шаром  $\text{TiO}_2$  продуктивність залишається стабільною більше 6 год. Отже, у примембранному шарі не відбувається концентрування жирів і білків, яке впливає на транспортні характеристики мембран. Результати експерименту підтверджують здатність мембран до самоочищення за рахунок фотодеструкції білків і жирів наночастинками оксиду титану(IV).

Ефективність концентрування молока оцінювали за такими параметрами, як вміст молочного цукру, білків, казеїну, сухий

залишок, густина і здатність до сироутворення. Результати дослідження

складу та властивостей концентрату і пермеату наведені у таблиці 2.

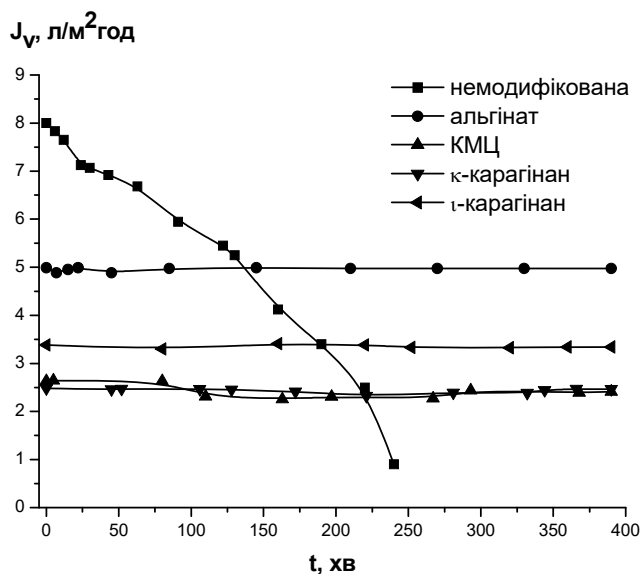


Рис. 6. Залежність продуктивності мембран від тривалості процесу ультрафільтрації молока: прикладений тиск – 300 кПа; молоко «На здоров'я 1%»

Таблиця 2. Показники концентрування молока на мембранах

Мембрана	Розчин для дослідження	Вміст молочного цукру, %	Вміст білків, %	Вміст казеїну, %	Сухий залишок, %	Час сироутворення, хв
	Молоко	6.77	5.420	3.864	11.6	9–10
PEI-альгінат- $TiO_2$	Концентрат	*	3.650	2.870	21.0	0.45
	Пермеат	4.74	1.920	0.151	5.0	
PEI-КМЦ- $TiO_2$	Концентрат	*	3.072	2.416	16.6	1.10
	Пермеат	4.69	0.770	0.600	4.4	
PEI-κ-карагінан- $TiO_2$	Концентрат	*	3.032	3.171	19.6	1.15
	Пермеат	4.55	0.192	0.151	5.5	
PEI-ι-карагінан- $TiO_2$	Концентрат	*	3.840	3.020	21.0	1.03
	Пермеат	4.75	0.192	0.151	6.3	

\* – неможливо визначити через відсутність сироватки під час коагуляції молока

З одержаних результатів можна зробити висновок, що затримка лактози відбувається на рівні 30 %. Найкращою затримкою молочного цукру характеризується мембрана, модифікована поліелектролітними шарами PEI-альгінат, що корелює з результатами затримки лактози. У процесі фільтрації молока сухий залишок у концентраті збільшується у

1.5–2 рази у порівнянні з вихідним молоком. Так, найвищим вмістом сухого залишку характеризуються концентрати, отримані на мембранах, модифікованих поліелектролітними комплексами PEI-альгінат і PEI-ι-карагінан, а найнижчим – PEI-КМЦ.

Вміст білка, зокрема казеїну, є визначальним фактором для сироутворення.



Так, найвищий вміст казеїну у концентраті досягається при використанні мембран, модифікованих поліелектролітними шарами ПЕІ-к-карагінан і ПЕІ-і-карагінан. Також можна помітити, що концентрація білка у концентраті не збільшується порівняно з досліджуваним молоком, що є підтвердженням фотокаталітичної активності наночастинок оксиду титану, які розщеплюють білок на низькомолекулярні фрагменти.

Оцінюючи здатність до сиротворення, можна зробити висновки, що концентрування молока на мембранах, модифікованих поліелектролітними комплексами і наночастинами оксиду титану(IV), суттєво пришвидшує зародкоутворення при додаванні сичужного ферменту з 10 хв для молока до 1 хв для концентрату.

#### ВИСНОВКИ

Запропоновано метод одержання поліетерсульфонових мембран з антизабруднюючими властивостями за рахунок модифікування їхньої поверхні нано-

розмірним оксидом титану(IV). Наночастинки  $TiO_2$  були іммобілізовані за рахунок електростатичних взаємодій з поліелектролітними комплексами ПЕІ-полісахариди. Фотокаталітичні властивості мембран підтверджені розкладанням барвника родаміну Ж при УФ-опроміненні. Константи швидкості розкладання барвника становлять  $3-6 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$ . Модифіковані мембрани з іммобілізованими наночастинами використовували для концентрування молока у процесі нанофільтрації. Показано, що шар наночастинок на поверхні мембран запобігає різкому підвищенню концентрації у примембранному шарі завдяки фотокаталітичним реакціям. Продуктивність мембран у процесі нанофільтрації молока залишається стабільною більше 6 год. Модифікування поліетерсульфонових мембран поліелектролітними шарами та наночастинами  $TiO_2$  дозволяє виготовляти концентрат з хорошими перспективами для застосування у виробництві сирів.

### Модифицирование полиэфирсульфоновых мембран наночастицами $TiO_2$ методом «layer-by-layer»

И.С. Колесник, О.Я. Джоджик, В.В. Мукойда, В.В. Коновалова, С.Н. Царик, А.Ф. Бурбан

*Национальный университет «Киево-Могилянская академия»  
ул. Сковороды, 2, Киев, 04070, Украина, i\_kolesnik@yahoo.com*

*Наночастишки оксида титана(IV) иммобилизованы на поверхность полиэфирсульфоновых мембран методом «layer-by-layer» с использованием природных полисахаридов в качестве полианионитов. Модификация мембран подтверждена исследованием зависимости  $\zeta$ -потенциала поверхности мембран от pH среды. Фотокаталитические свойства модифицированных мембран исследованы в модельной реакции разложения родамина Ж. Показано, что мембраны характеризуются высокой способностью самоочистки в процессе нанофильтрации бычьего сывороточного альбумина и молока.*

**Ключевые слова:** *полиэфирсульфоновая мембрана, оксид титана(IV), метод «layer-by-layer», молоко, нанофильтрация.*

## Polyethersulfone membrane modification with $\text{TiO}_2$ nanoparticles by “layer-by-layer” method

I.S. Kolesnyk, O.Ya. Dzhodzyk, V.V. Mukoida, V.V. Konovalova, S.M. Tsaryk, A.F. Burban

National University of Kyiv-Mohyla Academy  
2 Skovorody Str., Kyiv, 04070, Ukraine, i\_kolesnik@yahoo.com

The aim of this study is to show the results of modification of polyethersulfone membranes with photocatalytic nanoparticles  $\text{TiO}_2$ . Titanium(IV) oxide was used because of its non-toxicity and cheapness, moreover, its immobilization on the surface allows simultaneous separation and decomposition of pollutants.  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were immobilized on the surface of polyethersulfone membranes by “layer-by-layer” method with natural polysaccharides as polyanions and polyethylenimine as polycation. Membrane modification was confirmed by zeta-potential dependence on pH. Membranes modified with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles had an isoelectric point in the pH range of 5.2–5.8 which corresponds to pI of titanium oxide(IV). Photocatalytic properties of modified membranes were analyzed in a model reaction of Rhodamine G decomposition. Experimental data showed that the decomposition of Rhodamine G occurred at the reaction of a pseudo-first order. Low photocatalytic activity (dye half-life ( $t_{1/2} = \ln 2/k$ ) was only 17–40 hours) in the decomposition of rhodamine G is caused by a small amount of titanium oxide nanoparticles adsorbed on the surface. However, it is possible to assume that photocatalysis will continue in membranous layer, providing self-cleaning membrane. Membranes exhibited high self-cleaning ability during bovine serum albumin and milk nanofiltration. The presented results show that polyethersulfone membranes gain antifouling and self-cleaning properties after modification with polyelectrolyte complexes and titanium(IV) oxide.

**Keywords:** polyethersulfone membrane, titanium(IV) oxide, “layer-by-layer” method, milk, nanofiltration

### ЛІТЕРАТУРА

1. Alem A., Sarpoolaki H., Keshmiri M. Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity // J. Eur. Cer. Soc. – 2009. – V. 29, N 4. – P. 629–635.
2. Yue W.-W., Li H.-J., Xiang T. et al. Grafting of zwitterion from polysulfone membrane via surface-initiated ATRP with enhanced antifouling property and biocompatibility // J. Membr. Sci. – 2013. – V. 446. – P. 79–91.
3. Chung Y.T., Mahmoudi E., Mohammad A.W. et al. Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control // Desalination. – 2017. – V. 402. – P. 123–132.
4. Alshohaimi I.H., Kumar M., Algamdi M.S. et al. Antifouling hybrid ultrafiltration membranes with high selectivity fabricated from polysulfone and sulfonic acid functionalized  $\text{TiO}_2$  nanotubes // Chem. Eng. J. – 2017. – V. 316. – P. 573–583.
5. Wu T., Tang B., Wu P. Development of novel  $\text{SiO}_2$ -GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance // J. Membr. Sci. – 2014. – V. 451. – P. 94–102.
6. Sanches S., Nunes C., Passarinho P.C. et al. Development of photocatalytic titanium dioxide membranes for degradation of recalcitrant compounds // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2017. – V. 92, N 7. – P. 1–11.
7. Коновалова В.В., Побігзай Г.А., Бартош С.Г. та ін. Розроблення нанофільтраційних мембран з антибактеріальною активністю методом «by layer by layer» з використанням гуанідинвмісних полімерів // Вода і водоочисні технології. – 2012. – № 3. – С. 62–71.
8. Salgin S., Salgin U., Soyer N. Streaming potential measurement of polyethersulfone ultrafiltration membranes to determine salt effects on membrane zeta potential // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – V. 8. – P. 4073–4084.
9. Викулова М.А., Ковалева Д.С., Третьяченко Е.В. и др. Соотношение сорбционной и фотокаталитической активности модифицированных полититанатов калия к различным органическим красителям // Успехи естествознания. – 2015. – Т. 12. – С. 17–20.
10. Bayramoglu G., Yilmaz M., Arica M. Ya. Immobilization of a thermostable  $\alpha$ -amylase onto reactive membranes: kinetics characterization and application to continuous starch hydrolysis // Food Chem. – 2004. – V. 84, N 4. – P. 591–599.
11. ГОСТ 25179-90. Молоко. Методы определения белка. [Введен 01.01.1991].
12. Park H., Choi W. Effect of  $\text{TiO}_2$  Surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108, N 13. – P. 4086–4093.

13. Takeuchi M., Sakamoto K., Martra G. et al. Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 32. – P. 15422–15428.
14. Langlet M., Permpoon S., Riassetto D. et al. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films // *J. Photochem. Photobiol., A.* – 2006. – V. 181, N 2–3. – P. 203–214.
15. Ashkarran A.A., Mohammadiz M.R. Superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films using TiCl<sub>4</sub> as a precursor // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – V. 43, N 3. – P. 522–530.
16. Jesus M.A.M.L., Neto J.T.S., Timo G. et al. Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite films for photovoltaic module cover glass // *Appl. Adh. Sci.* – 2015. – V. 3, N 5. – P. 1–9.
17. Martin A., Martines F., Malfeito J. et al. Zeta potential of membranes as a function of pH. Optimization of isoelectric point evaluation // *J. Membr. Sci.* – 2003. – V. 213, N 1–2. – P. 225–230.
18. Patil S., Sandberg A., Hecker E. et al. Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential // *Biomaterials.* – 2007. – V. 28, N 31. – P. 4600–4607.
19. Mahlambi M.M., Mahlangu O.T., Vilakati G.D. et al. Visible light photodegradation of Rhodamine B dye by two forms of carbon-covered alumina supported TiO<sub>2</sub>/Polysulfone membranes // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53, N 14. – P. 5709–5717.
20. Madaeni S.S., Rahimpour A. Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration // *Polym. Adv. Technol.* – 2005. – V. 16, N 10. – P. 717–724.
21. Tong P.S., Barbano D.M., Rudan M.A. Characterization of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration // *J. Dairy Sci.* – 1988. – V. 71, N 3. – P. 604–612.
22. Atra R., Vatai G., Bekassy-Molnar E. et al. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose // *J. Food Eng.* – 2005. – V. 67, N 3. – P. 325–332.
23. Razavi S.M.A., Mortazavi S.A., Mousavi S.M. Effect of transmembrane pressure on fouling and membrane performance during ultrafiltration of milk // *J. Water Soil Sci.* – 2006. – V. 10, N 2. – P. 191–202.
24. Limsawat P., Pruksasri S. Separation of lactose from milk by ultrafiltration // *As. J. Food Ag-Ind.* – 2010. – V. 3, N 2. – P. 236–243.
25. Roesink H.D.W., Beerlage M.A.M., Potman W. et al. Characterization of new membrane materials by means of fouling experiments. Adsorption of BSA on polyetherimide-polyvinylpyrrolidone membranes // *Colloids. Surf.* – 1991. – V. 55. – P. 231–243.
26. Nelson B.K., Barbano D.M. A microfiltration process to maximize removal of serum proteins from skim milk before cheese making // *J. Dairy Sci.* – 2005. – V. 88, N 5. – P. 1891–1900.
27. Pontalier P.-Yv., Ismail A., Ghoul M. Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes // *Sep. Purif. Technol.* – 1997. – V. 12, N 2. – P. 175–18.

## REFERENCES

1. Alem A., Sarpoolaki H., Keshmiri M. Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity. *J. Eur. Cer. Soc.* 2009. **29**(4): 629.
2. Yue W.-W., Li H.-J., Xiang T., Qin H., Sun S.-D., Zhao C.-S. Grafting of zwitterion from polysulfone membrane via surface-initiated ATRP with enhanced antifouling property and biocompatibility. *J. Membr. Sci.* 2013. **446**: 79.
3. Chung Y.T., Mahmoudi E., Mohammad A.W., Benamor A., Johnson D., Hilal N. Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control. *Desalination.* 2017. **402**: 123.
4. Alsohaimi I.H., Kumar M., Algamdi M.S., Khan M.A., Nolan K., Lawler J. Antifouling hybrid ultrafiltration membranes with high selectivity fabricated from polysulfone and sulfonic acid functionalized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Chem. Eng. J.* 2017. **316**: 573.
5. Wu T., Tang B., Wu P. Development of novel SiO<sub>2</sub>-GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance. *J. Membr. Sci.* 2014. **451**: 94.
6. Sanches S., Nunes C., Passarinho P.C., Ferreira F.C., Pereira V.J., Crespo J.G. Development of photocatalytic titanium dioxide membranes for degradation of recalcitrant compounds. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2017. **92**(7): 1.
7. Konovalova V.V., Pobigaj G.A., Bartosh S.G., Burban A.F., Bruening M.L. Development of guanidine-based antifouling nanofiltration membrane by layer by layer techniques. *Voda i vodooch. Technol.* 2012. **3**(9): 63. [in Ukrainian].

8. Salgin S., Salgin U., Soyer N. Streaming potential measurement of polyethersulfone ultrafiltration membranes to determine salt effects on membrane zeta potential. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. **8**: 4077.
9. Vikulova M.A., Kovaleva D.S., Tretyachenko E.V., Goffman V.G., Gorokhovskiy A.V. Relation between sorption and photocatalytic activity of modified potassium polytitanates to different organic dyes. *Uspehi Estestvoznaniya*. 2015. **12**: 17. [in Russian].
10. Bayramoglu G., Yilmaz M., Arica M.Ya. Immobilization of a thermostable  $\alpha$ -amylase onto reactive membranes: kinetics characterization and application to continuous starch hydrolysis. *Food Chem.* 2004. **84**(4): 591.
11. Interstate Standard (GOST 25179-90). Milk. Methods of protein determination.
12. Park H., Choi W. Effect of  $\text{TiO}_2$  surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors. *J. Phys. Chem B.* 2004. **108**(13): 4088.
13. Takeuchi M., Sakamoto K., Martra G., Coluccia S., Anpo M. Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst surface. *J. Phys. Chem. B.* 2005. **109**(32): 15422.
14. Langlet M., Permpoon S., Riassetto D., Berthome G., Pernot E., Joud J.C. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived  $\text{TiO}_2$  films. *J. Photochem. Photobiol., A.* 2006. **181**(2–3): 203.
15. Ashkarran A.A., Mohammadzadeh M.R. Superhydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  thin films using  $\text{TiCl}_4$  as a precursor. *Mater. Res. Bull.* 2008. **43**(3): 522.
16. Jesus M.A.M.L., Neto J.T.S., Timo G., Paiva P.R.P., Dantas M.S.S., Ferreira A.M. Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite films for photovoltaic module cover glass. *Appl. Adh. Sci.* 2015. **3**(5): 1.
17. Martin A., Martinez F., Malfeito J., Palacio L., Pradanos P., Hernandez A. Zeta potential of membranes as a function of pH. Optimization of isoelectric point evaluation. *J. Membr. Sci.* 2003. **213**(1–2): 225.
18. Patil S., Sandberg A., Heckert E., Self W., Seal S. Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential. *Biomaterials.* 2007. **28**(31): 4600.
19. Mahlambi M.M., Mahlangu O.T., Vilakati G.D., Mamba B.B. Visible light photodegradation of Rhodamine B dye by two forms of carbon-covered alumina supported  $\text{TiO}_2$ /Polysulfone Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. **53**(14): 5709.
20. Madaeni S.S., Rahimpour A. Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration. *Polym. Adv. Technol.* 2005. **16**(10): 717.
21. Tong P.S., Barbano D.M., Rudan M.A. Characterization of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration. *J. Dairy Sci.* 1988. **71**(3): 604.
22. Atra R., Vatai G., Bekassy-Molnar E., Balint A. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *J. Food Eng.* 2005. **67**(3): 325.
23. Razavi S.M.A., Mortazavi S.A., Mousavi S.M. Effect of transmembrane pressure on fouling and membrane performance during ultrafiltration of milk. *J. Water Soil Sci.* 2006. **10**(2): 191.
24. Limsawat P., Pruksasri S. Separation of lactose from milk by ultrafiltration. *As. J. Food Ag-Ind.* 2010. **3**(2): 236.
25. Roesink H.D.W., Beerlage M.A.M., Potman W., Boomgaard Th., Mulder M.H.V., Smolders C.A. Characterization of new membrane materials by means of fouling experiments. Adsorption of BSA on polyetherimide-polyvinylpyrrolidone membranes. *Colloids. Surf.* 1991. **55**: 231.
26. Nelson B.K., Barbano D.M. A microfiltration process to maximize removal of serum proteins from skim milk before cheese making. *J. Dairy Sci.* 2005. **88**(5): 1891.
27. Pontalier P.-Yv., Ismail A., Ghoul M. Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 1997. **12**(2): 175.

Надійшла 18.05.2017, прийнята 20.06.2017