Tarbiat Modares University

Journal of
Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Rheology and Chemorheology Behavior of Alumina/Polysaccharide Suspensions in Ceramic Membranes Production

Ebrahim Gholizadeh, Ali Akbar Babaluo*

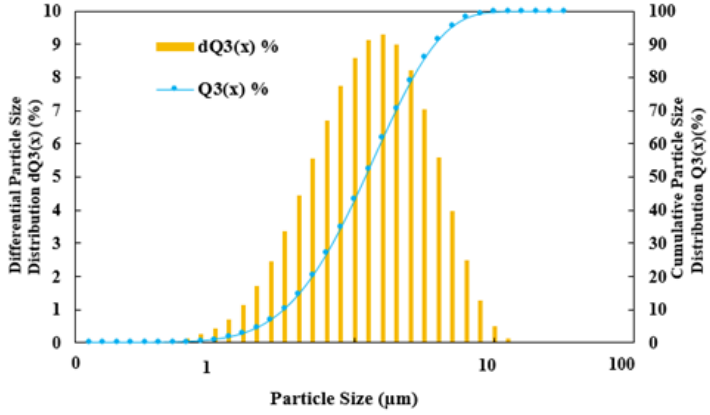
Nanostructure Materials Research Centre, Faculty of Chemical Engineering, Tabriz University of Technology, Tabriz, I.R. IRAN.

ARTICLE INFO

Received 2024-11-05
Revised 2024-12-04
Accepted 2024-12-08
Available online 2025-04-20
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:
Rheology
Chemorheology
Alumina
Polysaccharide
Ceramic Membrane

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research Subject: Membranes and membrane processes have gained significant importance in recent decades, particularly in industries such as water treatment, oil processing, gas separation, and desalination. Among these, ceramic membranes are increasingly preferred due to their outstanding properties, including high mechanical, chemical, and thermal stability, suitable porosity, and high permeation flux. This study focuses on examining the characteristics of alumina ceramic suspensions used in the gel-casting method for fabricating ceramic membranes.

Research Approach: This research investigates the influence of polysaccharide compounds as organic additives and binders in the fabrication of ceramic membranes. To optimize the microstructure, the study explores the rheological behavior and gelation time (chemo-rheology) of alumina ceramic powder–polysaccharide suspensions. Key parameters—including temperature, the presence or absence of ceramic powder, and the concentrations of cross-linking agent and binder—were systematically analyzed for their effects on gelation time. Additionally, the microstructure of the final membranes was evaluated using scanning electron microscopy (SEM).

Main Results: The results demonstrated that the alumina–polysaccharide system, combined with an aldehyde-based cross-linking agent, is a promising approach for producing complex and robust ceramic green bodies. It was found that at ceramic powder loadings higher than 30 vol%, an increase in temperature by 5–10 °C, along with a two- to threefold increase in the contents of the polysaccharide binder and aldehyde-based cross-linking agent, significantly reduced the gelation time. These findings underscore the critical importance of precisely controlling parameters such as temperature and additive concentrations at a given ceramic powder loading to achieve optimal membrane properties.

* Corresponding author: a.babaluo@sut.ac.ir – ORCID: 0000-0002-6985-4149

Copyright@ 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی–پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

بررسی رفتار رئولوژی و شیمی–رئولوژی تعلیقی‌های آلومینا/پلی ساکارید در تولید غشاهای سرامیکی

ابراهیم قلیزاده ، علی اکبر بابالو *

مرکز تحقیقات مواد نانوساختار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی تبریز، تبریز، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: غشاها و فرایندهای غشایی در دهه‌های اخیر به‌عنوان فناوری‌های مهمی در صنعت، به‌ویژه در زمینه‌هایی مانند تصفیه آب، نفت، جداسازی گازها و نمک‌زدایی شناخته شده‌اند. از میان غشاها، غشاهای سرامیکی به‌دلیل ویژگی‌هایی نظیر مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بالا، تخلخل مناسب و شار عبوری زیاد، به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه صنایع و محققان قرار گرفته‌اند. هدف این تحقیق، بررسی ویژگی‌های تعلیقی سرامیکی آلومینایی است که برای تولید غشاهای سرامیکی به روش قالب‌ریزی ژل استفاده می‌شود.

روش تحقیق: این پژوهش بر ارزیابی تأثیر ترکیبات پلی‌ساکاریدی به‌عنوان افزودنی‌های آلی و پیونددهنده در ساخت غشاهای سرامیکی متمرکز است. به‌منظور دستیابی به ریزساختارهای بهینه، مطالعه حاضر پارامترهای رئولوژی و شیمی-رئولوژی تعلیقی های پودر سرامیکی آلومینا-پلی‌ساکاریدها مورد بررسی قرار می‌دهد. تأثیر عوامل مختلفی از جمله دما، حضور یا عدم حضور پودر سرامیکی، ترکیب درصد اتصال‌دهنده عرضی و درصد افزودنی آلی تحت عنوان پیونددهنده بر زمان ژل شدن نیز ارزیابی شده است. ضمنا ریزساختار غشاهای نهایی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج اصلی: این تحقیق نشان داد که تعلیقی تشکیل‌شده از پودر آلومینا، پلی‌ساکارید و اتصال‌دهنده عرضی آلدهیدی از نظر قابلیت شکل‌دهی، گزینه‌ای مناسب برای تولید قطعات سرامیکی پیچیده و مقاوم است. تحلیل‌ها نشان داد که این سامانه با بار حجمی بالای ۳۰ درصدی پودر سرامیکی با افزایش ۵-۱۰ درجه‌ای دما و افزایش ۳-۲ برابری مقادیر پلی ساکارید به عنوان پیونددهنده و اتصال‌دهنده عرضی آلدهیدی به طور معناداری زمان ژل‌شدن را کاهش می‌دهد. این یافته‌ها بر اهمیت کنترل دقیق پارامترهایی مانند دما و غلظت مواد افزودنی در بار حجمی پودر سرامیکی مشخص تأکید دارد.

کلیدواژه‌ها

رئولوژی

شیمی-رئولوژی

آلومینا

پلی‌ساکارید

غشای سرامیکی

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۵

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۹/۱۴

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۸

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۱/۳۱

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: a.babaluo@sut.ac.ir – ORCID: 0000-0002-6985-4149

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان . این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

یکی از روش‌های شکل‌دهی، قالب‌ریزی ژل است که برای به‌دست آوردن قطعات سرامیکی متراکم و متخلخل با کیفیت بالا، همگن، با اشکال پیچیده و لایه‌های نازک استفاده می‌شود. قالب‌ریزی ژل، قالب‌گیری معمولی پودرهای سرامیکی را با شیمی پلیمر ترکیب می‌کند. این روش امکان به‌دست‌آوردن قطعات سرامیکی را با استفاده از پلیمری‌شدن درجا می‌دهد که از طریق آن شبکه درشت‌مولکولی برای نگه‌داشتن ذرات سرامیکی در کنار هم ایجاد می‌شود. این روشی با حداقل هدررفت مواد و بدون نیاز به نیروی فشار است که می‌تواند جایگزینی برای قالب‌گیری تزریقی باشد. عامل کلیدی در فرایند قالب‌ریزی ژل، انتخاب مناسب افزودنی‌های آلی مانند مونومر، عامل پخش‌کننده، فعال‌کننده و آغازگر پلیمری‌شدن رادیکالی است [۱]. اولین مونومرهای محلول در آب مورد استفاده در قالب‌ریزی ژل، آکریل‌آمید و متاکریلامید بودند. آن‌ها امکان تولید قطعات خام با استحکام مکانیکی بالا را فراهم کردند [۲]. مشکل اصلی استفاده از آکریل‌آمید ماهیت سمی آن است. علاوه بر این، حضور اتم‌های نیتروژن در مولکول‌ها منجر به انتشار گازهای مضر NOx در اتمسفر طی مرحله عملیات حرارتی و حذف (سوختن) مواد افزودنی آلی می‌شود. مونومرهای رایج دیگر عبارتند از: ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات [۳]، اسید اکریلیک [۴]، ۲-هیدروکسی اتیل آکریلات [۵]، پلی آمونیوم (متاکریلات) [۶] یا N,N-دی‌متیل آکریل‌آمید [۷]. علاوه بر این، بسیاری از آن‌ها باید همراه با عامل اتصال‌دهنده عرضی استفاده شوند [۸] که باعث افزایش مقدار فاز آلی در تعلیقی پودرهای سرامیکی می‌شود. به این دلایل، بسیاری از محققان سعی می‌کنند بر چنین محدودیت‌هایی غلبه کنند و مونومرهای سمی را با سامانه‌های ژل‌کننده دیگری مانند پلی‌ساکاریدها [۹] و پروتئین‌ها [۱۰] جایگزین کنند.

سمیت کمتر و فراورش آسان تعلیقی آلومینا-پلی‌ساکارید، روش‌های قالب‌ریزی ژل را ارتقا داده است [۱۱]. چندین مطالعه از پلی‌ساکارید به‌عنوان عامل اتصال برای قطعات یکپارچه [۱۲]، صفحات ضخیم [۱۳]، لایه‌ها [۱۴]، الیاف [۱۵]، مهره‌ها [۱۶] استفاده کرده‌اند. اگر تعلیقی اسید آبی باشند، آلومینا پتانسیل زتای بسیار مثبت را نشان خواهد داد [۱۷] و پلی‌ساکارید به‌عنوان پلی‌الکترولیتی با بار مثبت حل می‌شود [۱۷]. بنابراین، آلومینا و پلی‌ساکارید را به‌راحتی می‌توان با هم‌دیگر مخلوط کرد تا تعلیقی پایداری تولید شود که با استفاده از عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی مانند گلوتارآلدهید [۱۳] یکپارچه می‌شوند.

برندی و همکاران [۱۷] بر روی نوع جدیدی از سازوکار تثبیت روش قالب‌ریزی ژل بر اساس تأثیر تغییرات pH بر حلالیت پلی‌ساکارید و پتانسیل زتای ذرات آلومینا تحقیق کردند. آن‌ها برای استفاده از پلی‌ساکارید در فرایند قالب‌ریزی ژل، pH پراکندگی ذرات سرامیکی در محدوده‌ی اسیدی ۲ الی ۵ و محلول ماندن پلی‌ساکارید، در محدوده‌ی دمایی ۲۰°C الی ۷۰°C تنظیم کردند؛ هم‌چنین ذرات سرامیکی را دارای بارهای سطحی مثبت کردند؛ تا از رسوب پلی‌ساکارید جلوگیری کنند. این روش از حداقل مقدار پلی‌ساکارید (۲٫۶ درصد وزنی)، بدون عامل اتصال‌دهنده‌ی عرضی سمی و با امکان تنظیم مقادیر تخلخل و سطح ویژه برخوردار است. آلومینای استفاده‌شده در این کار، منحنی پتانسیل زتایی را با سطوح ذرات باردار بسیار مثبت در pH کمتر از ۷ نشان می‌دهد. محلول پلی ساکارید در pH اسیدی کمتر از ۶ شفافیت (Transmittance) بالایی دارد که نشان می‌دهد پلیمر حل شده و مانند پلی‌الکترولیت کاتیونی رفتار می‌کند. پس پلی‌ساکارید و آلومینا در pH ۴ دارای بار مثبت خواهند بود که تعلیقی پایدار ایجاد می‌کند.

برای بررسی شیمی-رئولوژی یا رفتار ژل شدن تعلیقی در روش شکل‌دهی قالب‌ریزی ژل سرامیک‌ها، موریسته و لوئیس [۱۸] ابتدا رئولوژی شیمیایی تعلیقی آلومینا-پلی‌وینیل الکل را بررسی کردند. در این روش، با استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی ارگانوتیتاناتی، شبکه‌ای از زنجیرهای پلی‌وینیل الکل ایجاد و برای شکل‌دهی قطعه آلومینایی به‌کار گرفته شد. آن‌ها با تغییر عواملی مانند غلظت پلیمر و اتصال‌دهنده عرضی، بارگذاری پودر سرامیک و دما، تغییرات زمان ژل شدن و زمان قالب‌ریزی را بررسی کردند. چو و هالوران [۱۹] رفتار ژل‌شدن تعلیقی آلومینا و هیدروکسی آپاتیت را در محلول آکریلاتی، به کمک گرماسنجی پویشی تفاضلی مطالعه کردند. آن‌ها مقدار انرژی فعال‌سازی را برای محلولی از آکریلات تعیین و اثر کاتالیزوری پودر سرامیک را اثبات کردند. البته باید توجه داشته باشیم که در این روش، زمان ژل‌شدن و قالب‌ریزی به‌عنوان مهم‌ترین عامل، قابل محاسبه نیست. براتی و همکاران [۲۰] پایداری سامانه‌های تعلیقی آبی آلومینایی با نمک‌های Na^+ و NH_4^+ پلی‌متاکریلیک اسید را بررسی کردند. آن‌ها اثر مقدار پلی‌الکترولیت، میزان بارگذاری پودر سرامیک، مقدار شتاب‌دهنده فرایند و زمان تکان‌دهنده فراصوتی بر پایداری تعلیقی را بررسی کردند. باوجود اهمیت رفتار رئولوژیکی و شیمی-رئولوژیکی تعلیقی در روش قالب‌ریزی ژل برای رسیدن به قطعات با ریزساختار مطلوب، بر اساس گزارش ها و اگاهی ما از آن‌ها، این رفتار در مورد تعلیقی پودرهای سرامیکی-پلی‌ساکاریدها به‌صورت کلاسیک انجام نشده است.

در این پژوهش، با اندازه‌گیری گرانروی در سرعت‌های برش مختلف و بررسی اثر عوامل مختلف، شیمی-رئولوژی و رئولوژی تعلیقی آلومینا-پلی‌ساکارید با فرمول شیمیایی $(C_8H_{13}NO_3)_n$ مورد بررسی قرار گرفته است؛ در این راستا اثر عوامل مختلف (دما، غلظت پیونددهنده، غلظت اتصال‌دهنده عرضی و..) بر رفتار ژل‌شدن و رئولوژی تعلیقی آلومینا-پلی‌ساکارید انجام شده است؛ به‌طوری‌که قطعات خام حاصل قابلیت تولید غشاهای سرامیکی را با ریزساختارهای کنترل‌شده داشته باشند.

۲ بخش نظری

۲-۱ مواد

ساخت غشا در این پژوهش با استفاده از روش قالب‌ریزی ژل پایه آبی و پیونددهنده آلی انجام شده است. نام و خصوصیات مواد مورد استفاده در مراحل مختلف این تحقیق همراه با نقش هر کدام به‌طور کامل در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲ روش ساخت غشای سرامیکی

در این پژوهش، برای ساخت غشاهای سرامیکی آلومینایی از فرایند قالب‌ریزی ژل استفاده شده است. ترکیبات پلی‌ساکاریدی به میزان مشخص بر مبنای پودر سرامیکی آلفا-آلومینا همراه با استیک اسید با درصد معادل

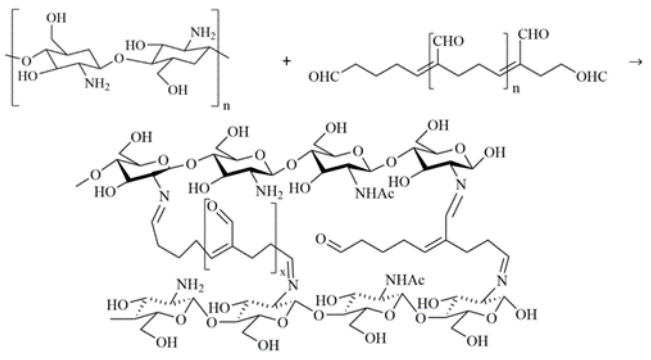
در آب یون‌زدایی شده حل می‌شود؛ سپس پودر سرامیکی آلفا-آلومینا در بیش از ۳۰ درصد حجمی (با توجه به چگالی نظری آلفا-آلومینا (۳٫۹۸ گرم بر سانتی‌مترمکعب) بیش از ۶۳ درصد وزنی) به محلول افزوده می‌شود؛ تعلیقی توسط هم‌زن مکانیکی در دمای محیط هم‌زده می‌شود تا کاملاً یکنواخت شود. اتصال‌دهنده عرضی به نسبت ۰٫۳۶ درصد وزنی محلول به تعلیقی اضافه می‌شود. تعلیقی تهیه‌شده در قالب دیسکی (قطر داخلی mm ۶۰ با ضخامت mm ۹)، قالب‌ریزی شده، سپس قطعه خام ژل‌شده بعد از ۶۰ دقیقه از قالب خارج می‌شود [۲۱].

سازوکار اتصال عرضی میان پیونددهنده و اتصال‌دهنده عرضی به تشکیل پیوندهای ایمینی (Iminium bonds: C=N) وابسته است که از واکنش گروه‌های آمین اولیه پیونددهنده با گروه‌های کربونیل اتصال‌دهنده عرضی حاصل می‌شود، شکل ۱. این فرایند، شبکه‌ای پلیمری ایجاد می‌کند که موجب افزایش استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی قطعه می‌شود. واکنش شامل سه مرحله است: ابتدا گروه‌های کربونیل در شرایط مناسب pH (کمی اسیدی یا خنثی) فعال می‌شوند. سپس، گروه‌های آمین به این گروه‌های فعال حمله کرده، همتافت‌های ایمینی (Iminium Complex) ناپایدار تشکیل می‌دهند. در نهایت، با حذف آب، پیوند ایمینی پایدار شکل گرفته و زنجیره‌های پلیمری به هم متصل می‌شوند [۲۲]. شرایط واکنش، به‌ویژه pH و غلظت اتصال‌دهنده عرضی، تأثیر مستقیم بر تراکم شبکه و کارایی واکنش دارند [۲۳].

جدول ۱ نام و خصوصیات مواد مورد استفاده در این پژوهش

Table 1 The name and characteristics of the materials used in this research

Material	Weight (g)	(g/cm³) Density	(mL) Volume
Alpha-Alumina	185	3.98	**47**
Binder*	0.1-0.3	–	–
Acetic Acid**	0.1-0.3	–	–
Cross Linker***	1.5-3	–	–
Water	**100**	**1.0**	**100**



شکل ۱ واکنش اتصال عرضی پلی‌ساکارید و عامل اتصال‌دهنده [۲۲]

Figure 1 Cross-linking reaction of polysaccharide and cross-linking agent [22]

۳-۲ دستگاه‌ها و روش‌ها

تحلیل طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier-Transform Infrared (FTIR)) برای شناسایی ترکیبات و پیونددهندهای موجود در ترکیبات پلی-ساکاریدی استفاده شد. تحلیل FTIR در بسامدهای جذب ($4000cm^{-1}$-۴۰۰) در دستگاه FTIR (مدل VERTEX ساخت شرکت بروکر (Bruker) آلمان) متصل به رایانه با نرم‌افزار پردازش داده، ثبت شد. نمونه‌ها در دیسک-های KBr به روش معمول از مخلوط‌های خیلی خوب خشک‌شده حدود ۰٫۳ درصد وزنی-وزنی تهیه و در خشک‌کن نگه‌داری شدند. طیف‌ها با وضوح $4\ cm^{-1}$ و ۶۴ اسکن به دست آمد. برای مشخص کردن ساختار بلوری مواد، تحلیل پراش پرتوی ایکس، (مدل D۵۰۰۰، ساخت شرکت زیمنس (Siemens)، آلمان، متعلق به دانشگاه صنعتی تبریز) با تک‌رنگ پرتوی پراش و تابش Cukα فیلترشده با نیکل (λ =۱٫۵۴۰۶Å) به دست آمد. ولتاژ ۴۵ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر بود. زاویه 2θ بین ۱۰ درجه و ۸۰ درجه اسکن شد و زمان شمارش ۱٫۰ ثانیه در هر مرحله با زاویه (۰٫۰۲ درجه) بود. در این تحقیق با اندازه‌گیری گرانروی محلول اولیه و یا تعلیقی در حین انجام واکنش شبکه‌ای شدن، شیمی-رئولوژی فرایند ژل شدن مورد بررسی قرار گرفت و اثر عوامل مختلفی مانند غلظت پیونددهنده، غلظت عامل اتصال‌دهنده عرضی، بارگذاری پودر سرامیکی و دما بر زمان تأخیر و زمان فراورش ارزیابی شد. با انتخاب گرانروی‌سنج بروکفیلد استوانه‌ای (مدل NDJ8S ساخت شرکت سلکتالب (Selecta Lab)، چین، متعلق به دانشگاه صنعتی تبریز) با دوک شماره ۴، تغییر تنش‌های برشی روی سطح استوانه داخلی، در مقادیر مختلف نرخ‌های برشی، در نتیجه رفتار رئولوژیکی تعلیقی تعیین شد. با استفاده از تحلیل‌گر لیزری اندازه ذرات (Laser Particle Size Analyser) (مدل Analysette22 NanoTec، ساخت شرکت فریچ (Fritsch) آلمان) ابعاد ذرات پودرهای سرامیکی استفاده‌شده، مورد ارزیابی قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونی پویشی (Scanning Electron Microscope) (مدل MIRA3-FEG ساخت شرکت تسکان (TESCAN) جمهوری چک) برای تصویربرداری از سطح غشا و تعیین ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی آن استفاده شد.

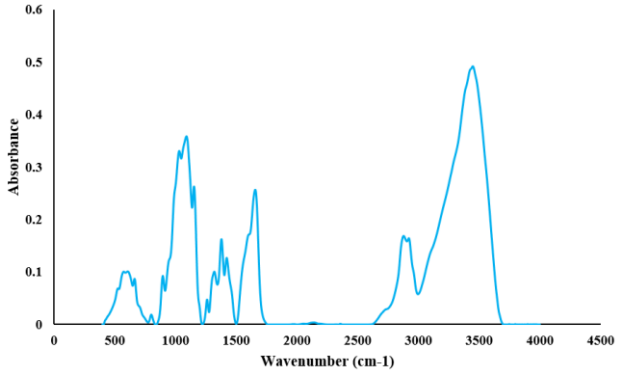
۳ نتایج و بحث

در این بخش، نتایج آزمایش‌ها و تحلیل داده‌ها ارائه شده است. ابتدا تحلیل‌های FTIR، XRD، PSA مواد و ترکیبات به‌کار برده شده و در ادامه رفتارهای رئولوژیکی و شیمی-رئولوژیکی محلول‌ها و در نهایت تصاویر SEM غشای سنتزی، مورد بحث قرار گرفته است.

۳-۱ ساختار شیمیایی ترکیبات پلی‌ساکاریدی

پیوند دهندهای شیمیایی، برهم‌کنش‌های مولکولی و نوع گروه‌های عاملی در تحلیل FTIR شناسایی می‌شود. شکل ۲ طیف FTIR را برای ترکیب پلی‌ساکاریدی نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، پیونددهندهای اصلی در طیف آن عبارتند از: پیوند پهن در مرکز cm^{-1} ۳۲۵۰-۳۵۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H و N-H است. قله جذب در $2785cm^{-1}$ و $2920cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های CH– است. پیونددهندهای ارتعاشی در $1628\ cm^{-1}$ و cm^{-1}

۱۶۵۵ در طیف ترکیب پلی‌ساکاریدی، وجود آمید نوع اول را نشان می‌دهند، در حالی که قله ارتعاشی در cm^{-1} ۱۵۵۶ مربوط به آمید نوع دوم است. قله جذب در cm^{-1} ۱۱۵۳ پیوند بتا(۱-۴) گلیکوزیدی ویژه را در واحد پلی-ساکارید نشان می دهد و قله cm^{-1} ۱۰۸۲ به کشش C-O-C در حلقه گلوکز اختصاص دارد [۲۵]. پیوند آمید نوع اول در cm^{-1} ۱۶۵۶ شدت بیشتری نسبت به پیوند آمید نوع دوم در cm^{-1} ۱۵۸۳ دارد که نشان‌دهنده استیل-زدایی کارآمد است. هنگامی که استیل‌زدایی کیتین اتفاق می‌افتد، پیوند جذب اختصاص داده شده به آمید نوع دوم کاهش می‌یابد، در حالی که افزایش شدت پیوند آمید نوع اول نشان‌دهنده تشکیل گروه‌های NH_2 است [۲۶]. گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH)، آمین (NH_2) موجود در ساختار ترکیب پلی‌ساکاریدی که قابلیت اتصال عرضی دارند، نشان داده شده‌اند.

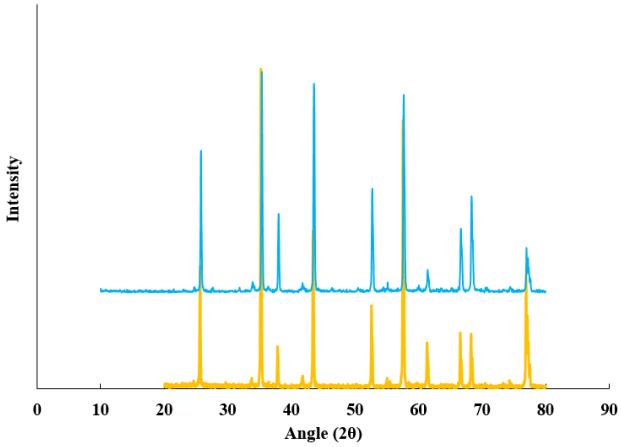


شکل ۲ گروه‌های عاملی مشخص شده در تحلیل FTIR پلی‌ساکارید استفاده شده

Figure 2 Functional groups identified in FTIR analysis of the used polysaccharide

۳-۲ ساختار بلوری پودر سرامیکی

الگوی XRD برای تشخیص بلورینگی نمونه پودر سرامیکی آلومینایی به‌کار برده شد. در الگوهای ارائه‌شده شکل ۳، قله‌های مشخص‌شده برای پودر سرامیکی به کار برده شده (الگوی پایینی و زرد رنگ) با الگوی XRD آلفا-آلومینای استاندارد (الگوی بالایی – آبی رنگ) کاملاً مطابقت دارد.



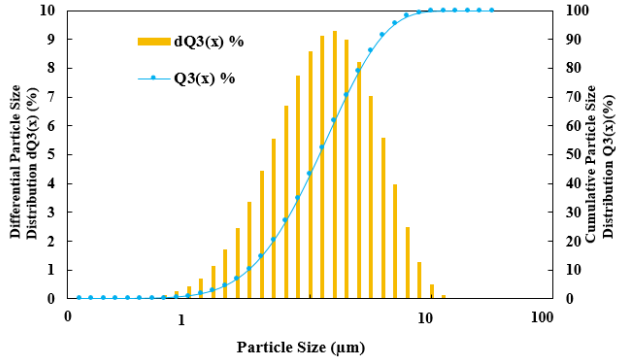
شکل ۳ الگوی XRD پودر سرامیکی به‌کار برده شده (زرد) و الگوی استاندارد آلفا-الومینا (آبی)

Figure 3 XRD pattern of used ceramic powder (yellow) and the standard pattern of alpha-alumina (blue)

۳-۳ توزیع اندازه ذرات پودر سرامیکی

توزیع اندازه ذرات (PSD) برای تعیین کمیت متوسط اندازه ذرات مواد اولیه مورد استفاده برای ساخت غشاها انجام شد. توزیع اندازه ذرات و اندازه متوسط ذرات پیش‌ساز به‌شدت بر تخلخل و اندازه متوسط منافذ تأثیر می‌گذارد. ذرات ریزتر غشایی با اندازه منافذ کوچک‌تر و توزیع اندازه منافذ باریک تولید می‌کنند، در حالی که ذرات درشت‌تر، اندازه متوسط منافذ خود را افزایش می‌دهند [۲۷].

شکل ۴ توزیع اندازه ذرات پودر سرامیکی آلومینای مورد استفاده در این تحقیق رانشان می‌دهد. چنانچه مشخص است اندازه ذرات پودر سرامیکی در محدوده باریکی (۱- ۱۰ میکرومتر) توزیع شده و اندازه متوسط ذرات در حدود ۴ میکرومتر گزارش شده است.



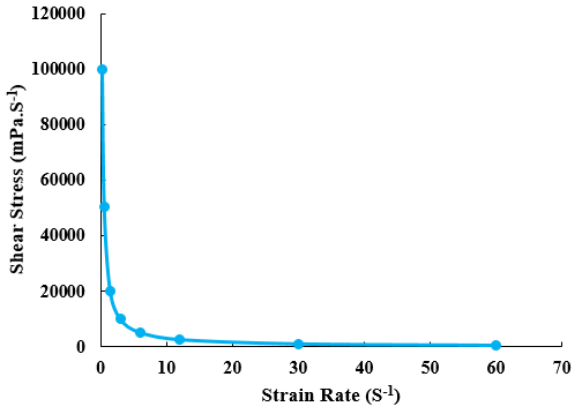
شکل ۴ توزیع اندازه ذرات پودر سرامیکی استفاده‌شده در این تحقیق

Figure 4 Particle size distribution of ceramic powder used in this research

۳-۴ رفتار رئولوژیکی

اغلب تعلیقی مورد استفاده در فرایندهای شکل‌دهی قطعات سرامیکی، غیرنیوتونی هستند و خصوصیات رئولوژیکی آن‌ها تابع زمان است. این تعلیقی‌ها با افزایش نرخ کرنش، از رفتار رقیق‌شوندگی برشی پیروی می‌کنند و پاسخ غلیظ‌شوندگی برشی مواد در آن‌ها کمتر دیده می‌شود.

رفتار رئولوژیکی تعلیقی آلی-غیرآلی در شکل‌دهی قطعات سرامیکی مهندسی نقش مهمی دارد. فرایندهای کلوئیدی ذرات آلومینا، رفتاری مشابه رفتار سیالات بینگهام، ترکیبی از رفتارهای سیالات بینگهام و شبه‌پلاستیک و مدل کیسون را دارند.



شکل ۵ رفتار رئولوژیکی تعلیقی‌ها

Figure 5 Rheological behaviour of suspensions

شکل ۵ نمودار گرانروی در برابر سرعت چرخش را برای تعلیقی پودر آلومینا-پلی‌ساکارید نشان می‌دهد. چنانچه از روند تغییرات گرانروی مشخص است، این تعلیقی رفتار رقیق‌شوندگی برشی نشان می‌دهند. طوری که با افزایش سرعت چرخش و به بیانی افزایش نرخ برش، گرانروی تعلیقی به‌طور معنی-داری کاهش می‌یابد.

۳-۵ رفتار شیمی-رئولوژی

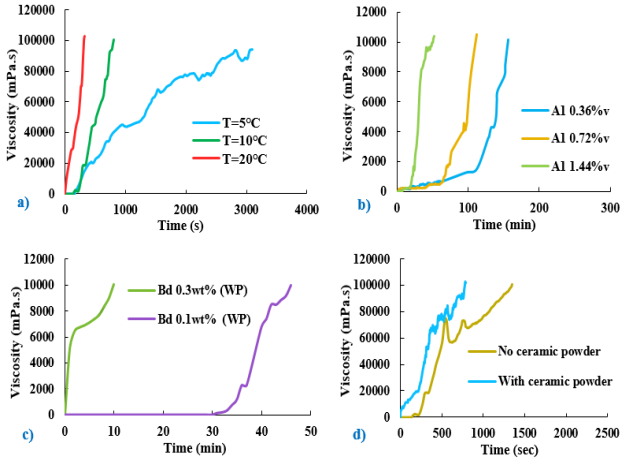
در این بخش، اثر پارامترهای مختلف از قبیل درصد وزنی ترکیب پلی-ساکاریدی، غلظت اتصال‌دهنده عرضی، دما و مقدار بارگذاری پودر آلومینا بر روی زمان ژل شدن و زمان قالب‌ریزی ژل تعلیقی بررسی و نتایج حاصل تحلیل می‌شود.

اثر افزایش دما بر رفتار ژل‌شدن محلول اولیه: شکل ۶a منحنی‌های گرانروی ظاهری محلول را بر حسب تابعی از زمان نشان می‌دهد. دمای اندازه‌گیری شده، دمای حمامی است که ظرف واکنش در آن قرار گرفته و در مدت زمان انجام واکنش، ثابت باقی مانده است. منحنی‌ها به خوبی نشان می‌دهد که افزایش دما اثر مستقیم و قابل‌توجهی بر سینیتیک فرایند ژل‌شدن دارد، به‌طوری که با کاهش دما به ۵ درجه سانتی‌گراد، فرایند ژل شدن نیز به آرام‌ترین حالت ممکن خود رسیده، افزایش محسوسی در منحنی گرانروی ظاهری محلول به‌صورت ایجاد ژل مشاهده می‌شود. با افزایش دما، پلیمرها سریع‌تر به همتافت فعال خود نزدیک شده، واکنش می‌دهند. افزایش دما، بر سرعت تولید رادیکال آزاد اثر گذاشته، آن را افزایش می‌دهد و در نتیجه سرعت فرایند ژل‌شدن افزایش می‌یابد.

اثر اتصال‌دهنده عرضی: این متغیر به‌صورت درصدهای حجمی مختلف (۰٫۳۶٪، ۰٫۷۲٪ و ۱٫۴۴٪) با دمای یکسان ۲۰°C، در طراحی آزمایش در نظر گرفته شده است. شکل ۶b اثر این متغیر را روی زمان ژل‌شدن در سامانه‌های قالب‌ریزی ژل نشان می‌دهد. با افزایش ترکیب درصد اتصال‌دهنده عرضی، زمان ژل‌شدن کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش ترکیب درصد اتصال‌دهنده عرضی، درصد اتصالات عرضی ایجاد شده در شبکه پلیمری افزایش یافته، ژل‌شدن سریع‌تر اتفاق می‌افتد.

اثر پیونددهنده بر رفتار ژل‌شدن تعلیقی: شکل ۶c منحنی‌های گرانروی ظاهری محلول را بر حسب تابعی از زمان نشان می‌دهد. در این منحنی‌ها اثر مقادیر مختلف درصد وزنی پیونددهنده بر روی گرانروی محلول اولیه (هنگام ژل شدن) بر حسب مقادیر ثابت عامل اتصال‌دهنده عرضی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. افزایش گرانروی ظاهری محلول اولیه در خلال قسمتی از زمان واکنش آهسته است و در ادامه با افزایش ناگهانی به سمت بینهایت می‌رود. همان‌طورکه در شکل مشخص است، افزایش مقدار پیونددهنده در محلول، زمان ژل‌شدن را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. در واقع با افزایش غلظت پیونددهنده در محلول اولیه، نرخ پلیمره‌شدن نیز به‌شدت زیاد شده، باعث کم‌شدن زمان ژل شدن می‌شود.

اثر بارگذاری پودر آلومینا بر رفتار ژل‌شدن تعلیقی: شکل ۶d تغییرات گرانروی ظاهری و زمان ژل شدن تعلیقی آلومینایی را بر حسب بارگذاری پودر آلومینا نشان می‌دهد. غلظت اتصال‌دهنده‌ی عرضی، غلظت پیونددهنده، دمای تعلیقی در ۱۰ درجه سانتی‌گراد ثابت در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده، پودر آلومینا اثر کاتالیزوری بر سینیتیک ژل‌شدن محلول اولیه داشته، زمان ژل‌شدن را به‌طور محسوس کاهش می‌دهد. پودر سرامیک به‌عنوان پرکننده، فقط اثر کاتالیزوری دارد و بر روند افزایش گرانروی ظاهری در منحنی‌ها تأثیری ندارد.

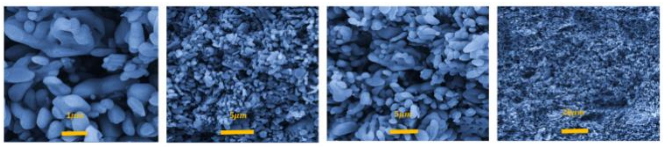


شکل ۶ الف: اثر تغییر دما؛ ب: اثر تغییر غلظت اتصال‌دهنده و ج: اثر تغییر غلظت پیونددهنده بر گرانروی ظاهری محلول اولیه و زمان ژل شدن و د: اثر بارگذاری پودر آلومینا بر رفتار ژل‌شدن تعلیقی

Figure 6 A: The effect of temperature change; B: The effect of changing the binder concentration and C: The effect of changing the binder concentration on the apparent viscosity of the initial solution and gelation time and D: The effect of loading alumina powder on the gelation behavior of the suspension.

۳-۶ ریزساختار و مورفولوژی

تصاویر SEM از سطح قطعات تفجوشی شده، در شکل ۷ نشان داده شده است. این تصاویر نمایانگر ریزساختار یکنواخت بوده و بافت متخلخل خوبی را بدون ترک نشان می دهد. نکته قابل توجه در تصاویر ارائه‌شده، توزیع یکنواخت حفره‌های متعدد در ریزساختار قطعه است که نشان‌دهنده وجود درصد مناسبی از تخلخل در این غشاها است. این ویژگی‌ها به قابلیت نفوذ و کارایی غشاها در فرایندهای جداسازی و تصفیه آب کمک می‌کنند و نشان‌دهنده قابلیت بالای این غشاها برای کاربردهای صنعتی هستند.



شکل ۷ تصاویر SEM از سطح غشا در بزرگنمایی‌های مختلف (۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰)

Figure 7 SEM micrographs of membrane surface at different magnifications (1000 to 20000)

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تعلیقی سرامیکی آلومینایی حاوی ترکیبات پلی‌ساکاریدی تهیه شد که در عرصه فناوری غشاها موفقیت و نوآوری بزرگی محسوب می‌شود. برای رسیدن به ریزساختارهای مطلوب در غشاهای سرامیکی تهیه شده با روش قالب‌ریزی ژل با استفاده از تعلیقی پودر آلومینا و ترکیبات پلی ساکاریدی، رفتار رئولوژی و شیمی-رئولوژی محلول‌ها ارزیابی شد که اهم نتایج حاصل به شرح زیر است:

- ترکیب پلی‌ساکاریدی استفاده‌شده از ساختارهای آمیدی نوع اول قوی‌تری برخوردار بوده و این گروه‌های NH_2 به‌عنوان نقاط فعال شیمیایی عمل می‌کنند که در واکنش با اتصال‌دهنده‌ی عرضی آلدهیدی نقش مهمی ایفا می‌کنند. این تعامل منجر به تشکیل شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی در فرایند ژل‌شدن می‌شود.
- پودر سرامیکی به‌کاربرده‌شده از جنس آلومینا با فاز بلوری آلفا، دارای اندازه ذراتی در محدوده ۱ تا ۱۰ میکرومتر بوده و توزیع ذرات از یکنواختی و باریکی مطلوبی برخوردار است. این ویژگی‌ها موجب بهبود تراکم و همگنی ریزساختار غشاهای تولیدی شده است.
- رفتار رئولوژیکی تعلیقی حاصل نشان‌دهنده ویژگی رقیق‌شوندگی برشی است، به‌طوری‌که با افزایش سرعت برشی، کاهش گرانروی مشاهده می‌شود. این رفتار، تعلیقی را برای کاربردهایی که به جریان‌پذیری در شرایط برشی بالا نیاز دارند، مناسب می‌سازد.
- با حضور پودر سرامیکی با ۳۰ درصد حجمی، افزایش دما به میزان ۱۰-۵ درجه سانتی‌گراد و افزایش مقادیر اتصال‌دهنده عرضی و پیونددهنده، زمان ژل‌شدن به‌طور معناداری کاهش می‌یابد. با توجه به اهمیت تعیین مناسب‌ترین زمان ژل‌شدن در فرایند قالب‌ریزی، انتخاب مقادیر مناسبی برای عواملی مانند دما، غلظت مواد پیونددهنده و اتصال‌دهنده عرضی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

۵ تقدیر و تشکر

بدینوسیله از مدیریت دانشگاه صنعتی تبریز و دانشکده‌ی مهندسی شیمی و مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار برای فراهم کردن زیرساخت‌های لازم برای انجام این تحقیق صمیمانه سپاسگزاریم.

مراجع

1. Barati A., Kokabi M. And Famili M.H.N., Drying of Gelcast Ceramic Parts via the Liquid Desiccant Method, *Journal of the European Ceramic Society*, *23*(13), 2265-2272, 2003.
2. Bera O. And Trunec M., Optimization of Fine Alumina Gelcasting Usingin Situ Dynamic Rheology, *Journal of the American Ceramic Society*, *95*(9), 2849-2856, 2012.
3. Cai K., Huang Y. And Yang J., Alumina Gelcasting by Using HEMA System, *Journal of the European Ceramic Society*, *25*(7), 1089-1093, 2005.
4. Prabhakaran K. And Pavithran C., Gelcasting of Alumina from Acidic Aqueous Medium Using Acrylic Acid, *Journal of the European Ceramic Society*, *20*(8), 1115-1119, 2000.
5. Ma L., Huang Y., Yang J., Le H. And Sun Y., Control of the Inner Stresses in Ceramic Green Bodies Formed by Gelcasting, *Ceramics International*, *32*(2), 93-98, 2006.
6. Kokabi M., Babaluo A.A. And Barati A., Gelation Process in Low-Toxic Gelcasting Systems, *Journal of the European Ceramic Society*, *26*(15), 3083-3090, 2006.
7. Wan W., Yang J., Zeng J., Yao L. And Qiu T., Aqueous Gelcasting of Silica Ceramics Using DMAA, *Ceramics International*, *40*(1), 1257-1262, 2014.
8. Vlajic M. And Krstic V., Strength And Machining of Gelcast Sic Ceramics, *Journal of Materials Science*, *37*, 2943-2947, 2002.
9. Nieto M. I., Santacruz I. And Moreno R., Shaping of Dense Advanced Ceramics and Coatings by Gelation of Polysaccharides, *Advanced Engineering Materials*, *16*(6), 637-654, 2014.
10. Lyckfeldt O., Brandt J., And Lesca S., Protein Forming—A Novel Shaping Technique for Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, *20*(14-15), 2551-2559, 2000.
11. Yang J., Yu J., And Huang Y., Recent Developments in Gelcasting of Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, *31*(14), 2569-2591, 2011.
12. Chevalier E., Chulia D., Pouget C., And Viana M., Fabrication of Porous Substrates: A Review of Processes Using Pore Forming Agents in the Biomaterial Field, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, *97*(3), 1135-1154, 2008.
13. Bonderer L. J., Studart A.R., Woltersdorf J., Pippel E. And Gauckler L.J., Strong and Ductile Platelet-Reinforced Polymer Films Inspired by Nature: Microstructure and Mechanical Properties, *Journal of Materials Research*, *24*(9), 2741-2754, 2009.
14. Sun F., Lim B.K., Ryu S.C., Lee D. And Lee J., Preparation of Multi-Layered Film of Hydroxyapatite and Chitosan, *Materials Science and Engineering: C*, *30*(6), 789-794, 2010.
15. Mohanty S., Rameshbabu A. P. And Dhara S., A-Alumina Fiber with Platelet Morphology Through Wet Spinning, *Journal of the American Ceramic Society*, *95*(4), 1234-1240, 2012.
16. Nuernberg G. D., Foletto E. L., Probst L. F., Campos C. E., Carreño N. L. And Moreira, M. A., A Novel Synthetic Route for Magnesium Aluminate (Mgal2o4) Particles Using Metal–Chitosan Complexation Method, *Chemical Engineering Journal*, *193*, 211-214, 2012.
17. Brandi J., Ximenes J. C., Ferreira M. And Salomao R., Gelcasting of Alumina–Chitosan Beads, *Ceramics International*, *37*(4), 1231-1235, 2011.
18. Morissette S. L. And Lewis J.A., Chemorheology of Aqueous-Based Alumina-Poly (Vinyl Alcohol) Gelcasting Suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*, *82*(3), 521-528, 1999.
19. Chu T. M.G. And Halloran J.W., Curing of Highly Loaded Ceramic Suspensions in Acrylates, *Journal of the American Ceramic Society*, *83*(10), 2375-2380, 2000.
20. Barati A., Kokabi M., And Babaluo A.A., The Effect of Polymethacrylic Acid Polyelectrolytes on the Stability of Alumina Suspension Systems, *Journal of Polymer Science and Technology*, *15*(2), 131-141, 2002, In Persian.
21. Babashov V. And Varrik N., Gel Casting Method for Producing Ceramic Materials: a Review, *Glass and Ceramics*, *80*(1), 9-16, 2023.
22. Hawash H.B., Hagar M., Elkady M.F., Moneer A.A., Galhoum A.A., Attia N.F., And Kassem T.S., Synthesis and Functionalization of Cross-Linked Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Microwave-Assisted for Recognition and Selective Extraction of Lead (II) and Arsenic (V) from Water: Isotherms Modeling and Integrative Mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, *475*, 146019, 2023.
23. Kaieda S., Plivelic T. S. And Halle B., Structure and Kinetics of Chemically Cross-Linked Protein Gels from Small-Angle X-Ray Scattering, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(9), 4002-4011, 2014.
24. Franks G.V. And Gan Y., Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing, *Journal of the American Ceramic Society*, *90*(11), 3373-3388, 2007.
25. Mucha M., Ksiazek S. And Kaczmarek H., Activation Energy of Copper-Induced Thermal Degradation of Chitosan Acetate Functional Groups, *Journal of Polymer Engineering*, *35*(3), 231-239, 2015.
26. Al Sagheer F., Al-Sughayer M., Muslim S. And Elsabee M., Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from Marine Sources in Persian Gulf, *Carbohydrate Polymers*, *77*(2), 410-419, 2009.
27. Emani S., Uppaluri R. And Purkait M.K., Preparation and Characterization of Low Cost Ceramic Membranes for Mosambi Juice Clarification, *Desalination*, *317*, 32-40, 2013.