

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.5>

УДК 544.726+
544.35+546.831+
66.081.6+543.54+
544.72

¹КУДЕЛКО К. О., ¹РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л. М.,
²ВЕРБИЦЬКА А. А., ²БОРИСЕНКО Ю. В., ²БАРСУКОВ В. З.

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН
України, Київ, Україна

² Київський національний університет технологій та дизайну, України

МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНІ МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ ГІДРАТОВАНИМ ДІОКСИДОМ ЦИРКОНІЮ, ЯКИЙ МІСТИТЬ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТОЧКИ

Мета дослідження: Встановлення впливу модифікаторів – гідратованого діоксиду цирконію та його композиту із вуглецевими наноточками – на розділову здатність полімерних мембран (перенос іонів та закономірності фільтрування води і розчинів білків) для подальшого використання мембран із найкращими властивостями у процесах концентрування білкових компонентів із рідин біогенного походження.

Методи дослідження: Сканувальна електронна мікроскопія (дослідження морфології мембран), гравіметричний (визначення вмісту ZrO_2 у полімері), кондуктометрія (вміст солі у водних розчинах), потенціометрія (вимірювання мембранного потенціалу), спектрофотометричний (концентрація білку у пермеаті).

Результати: Мікрофільтраційні мембрани (полівініліденфторидну та поліамідну) модифіковано гідратованим діоксидом цирконію, а також його композитом із вуглецевими наноточками, розмір яких становить 8–12 нм. Тестування мембран при фільтруванні води показало, що найменший гідродинамічний опір, який становить $(0.48\text{--}3.77) \times 10^{12} \text{ м}^{-1}$ виявляють полівініліденфторидні мембрани – як вихідна, так і модифіковані. При фільтруванні розчину бичачого сироваткового альбуміну показало, що найбільшою стійкістю до органічних забруднювачів та найвищою розділовою здатністю характеризується мембрана, модифікована композитом: при цьому затримується 100% білку. Цю мембрану використано для одержання білкового концентрату молочної сироватки. При цьому утворення осаду відбувається на її зовнішній поверхні.

Для ідентифікації вуглецевих наноточок в інкорпорованому композиті запропоновано непрямий метод, який передбачає вимірювання мембранного потенціалу та вивчення дифузії солі (1,1-зарядного електроліту). Розраховано коефіцієнти дифузії іонів. У випадку полівініліденфторидних матеріалів, що містять одно- та двокомпонентний модифікатори, ці значення становлять відповідно 7×10^{-12} та $6 \times 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ для іонів Na^+ . Отже, вуглецева складова зменшує коефіцієнти дифузії на порядок.

Висновки: Введення до пор мікрофільтраційних мембран двокомпонентного модифікатору, що містить вуглецеві наноточки, дозволяє покращити затримуючу здатність мембран та підвищити їх стійкість до органічних забруднювачів. Мембрани можуть бути використані для переробки рідин біогенного походження.

Ключові слова: мікрофільтраційні мембрани; гідратований діоксид цирконію; вуглецеві наноточки; продуктивність мембран; молочна сироватка; баромембранна фільтрація.

Вступ. Гідратовані оксиди багатовалентних металів використовуються як іоніти для видалення з води токсичних неорганічних катіонів та аніонів [1–3]. Наночастинки оксидів, введені до іонообмінних смол, збільшують їх обмінну ємність та пришвидшують іонний обмін [4–6]. У випадку модифікування полімерних [7, 8] та керамічних [9, 10] мембран, які призначені для електромембранного розділення, оксидні модифікатори надають електрохімічно інертним матеріалам зарядової селективності [9, 10] або підсилюють її у випадку іонпровідних мембран [7, 8].

Полімерні мембрани, які містять неорганічні іоніти, у порівнянні з немодифікованими характеризуються покращеною розділовою здатністю та стійкістю до забруднень органічними речовинами і мікроорганізмами [11, 12]. Точка нульового заряду оксидних модифікаторів знаходиться переважно у нейтральному середовищі [13, 14]: у лужних розчинах відбувається

сорбція катіонів, а у кислих – аніонів. Тому розділові властивості мембран дуже залежать від рН.

Для покращення затримуючої здатності полімерних мембран у широкому інтервалі рН розчину і надання їм стійкості до забруднень органічними речовинами та біотою, як модифікатори використовують новітні вуглецеві наноматеріали, зокрема окислений графен, який покращує гідрофільність полімерів [15, 16]. Для закріплення у полімері його осаджують у вигляді композитів із неорганічними іонами [15]: такі композити використовують також і як сорбенти [7, 17, 18]. Раніше було розроблено спосіб модифікування ультрафільтраційних полімерних мембран композитами гідратований діоксид цирконію – оксид графену [19]. Як полімерні матриці більш привабливими є мікрофільтраційні мембрани, оскільки вони є більш дешевшими у порівнянні з ультрафільтраційними. Бажаною також є заміна окисленого графену на більш дешевий та доступний матеріал, такий як вуглецеві квантові точки. Метою роботи є встановлення впливу модифікаторів – гідратованого діоксиду цирконію та його композиту із вуглецевими наноточками – на розділову здатність полімерних мембран. Задачі роботи включають дослідження морфології мембран, закономірностей переносу іонів та фільтрування води і розчинів біогенного походження для використання мембран із найкращими властивостями у процесах концентрування білків.

Методи і матеріали. Використовували мікрофільтраційні мембрани: Міфіл 0.2 (Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі), далі МФ, та Suez Sera PVDF MF: JX (Sterlitech, США), далі МТ. Мембрана МФ являла собою волокнисту поліетерову підкладку, на яку було нанесено затримуючий шар ароматичного поліаміду. Мембрану МТ було вироблено з полівініліденфториду. Товщина мембран становила 0.1 (МФ) та 0.2 (МТ) мм.

Вуглецеві наноточки отримано згідно [20] нагріванням розчину лимонної кислоти та етилендіаміну у герметичному реакторі при 200° С. Розчин наноточок додавали до золю нерозчинних гідроксокомплексів цирконію, отриманого у відповідності з [19]. Отриманий колоїдний розчин наносили на фільтруючу поверхню мембрани, яку розміщували в ексікаторі над концентрованим аміаком. Через 2 доби мембрану видаляли з ексікатора, промивали і сушили при 25° С. Таким чином отримували мембрану, яка містила композит гідратований діоксид цирконію – вуглецева складова, тобто двокомпонентним модифікатором. Для порівняння досліджували також мембрани, модифіковані лише діоксидом цирконію [19].

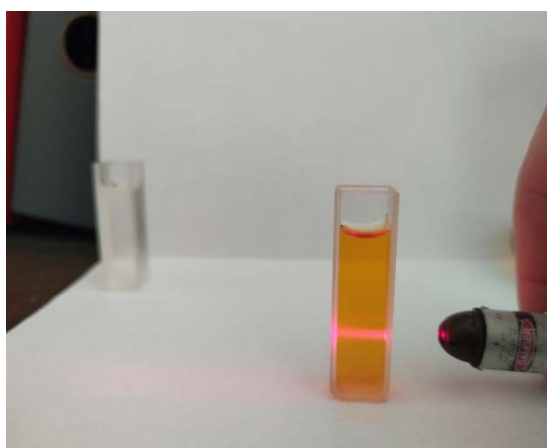
Отримані мембрани досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу JEOL JSM-6060 LV (JEOL Ltd., Японія). Для визначення вмісту неорганічного іоніту мембрани спалювали при 1000°С та визначали вміст зневодненого ZrO_2 . Мембранний потенціал вимірювали двома хлорсрібними електродами, які розташовували по обидві сторони мембрани у двокамерній комірці, площа мембрани становила 16 см² (4см x 4см). Вимірювання здійснювали за допомогою цифрового мультиметра XDM 1041 (Owon, КНР). Концентрація розчинів NaCl (I та II) становила 0.1 М (I) та 0.0001–0.05 М (II) у першій серії експериментів. У другій серії співвідношення концентрацій розчинів становило 2, а концентрацію більш розбавленого розчину варіювали у межах 0.0001–0.01 М.

При вивченні дифузії NaCl концентрація розчину в одному відділенні становила 0.1 М, а друге було заповнено деіонізованою водою. Вміст солі у розчині, який утворювався, визначали за допомогою кондуктометру HI 9932 (Hanna Instrument, Німеччина).

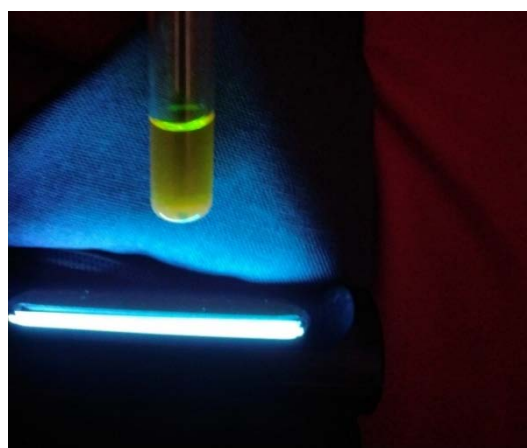
Для тестування мембран використовували фільтрувальну систему [15], проте робоча площа мембрани становила 16 см² (2см x 8см). Мембрану попередньо опресовували у деіонізованій воді при 1 атм, потім фільтрували деіонізовану воду при 0.5–2 атм. Фільтрування розчину бичачого сироваткового альбуміну (1 г/л) здійснювали при 1 атм. Для досліджень використовували також молочну сироватку (ТОВ "Пирятинський сирзавод") із загальним солевмістом 7 г/л. Попередньо сироватку знежирювали при пропусканні через пористий тканий фільтр та пастеризували при 90° С. Кінцевими продуктами були білковий концентрат та пермеат. Білок у пермеаті визначали спектрофотометричним методом, а іони жорсткості –

титруванням Трилоном Б [19]. Пермеат підкислювали HCl до pH 2 і використовували отриманий розчин для промивання мембранної системи.

Результати дослідження. Як було встановлено у [20], форма вуглецевих наноточок є близькою до круглої, а їх розмір – 8–12 нм. У світло-жовтому золі нерозчинних гідроксокомплексів цирконію із вуглецевою добавкою спостерігається характерний конус Тіндаля (рис. 1а). При ультрафіолетовому опромінюванні колоїдного розчину спостерігається зелене люмінесцентне світіння, яке спричинено саме вуглецевою складовою (рис. 1б).

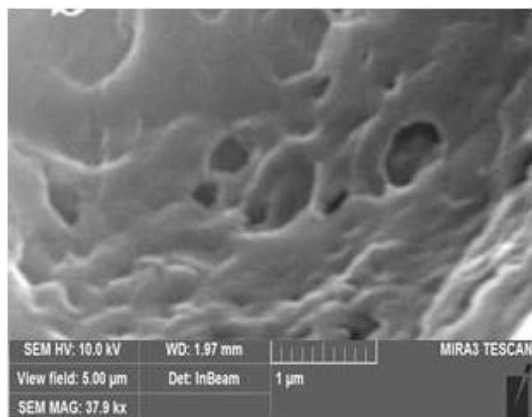


а

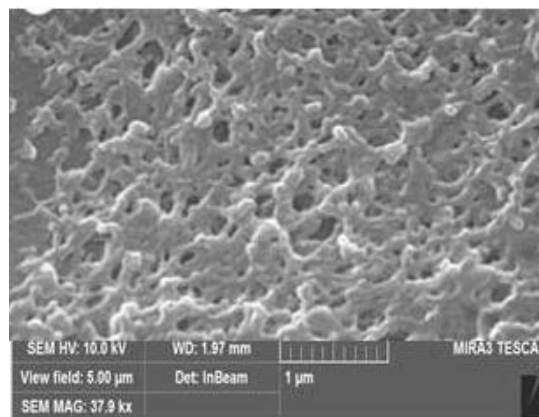


б

Рис. 1. Конус Тіндаля у золі нерозчинних комплексів цирконію, що містить вуглецеві наноточки (а), люмінесцентне світіння колоїдного розчину в ультрафіолеті (б)



а



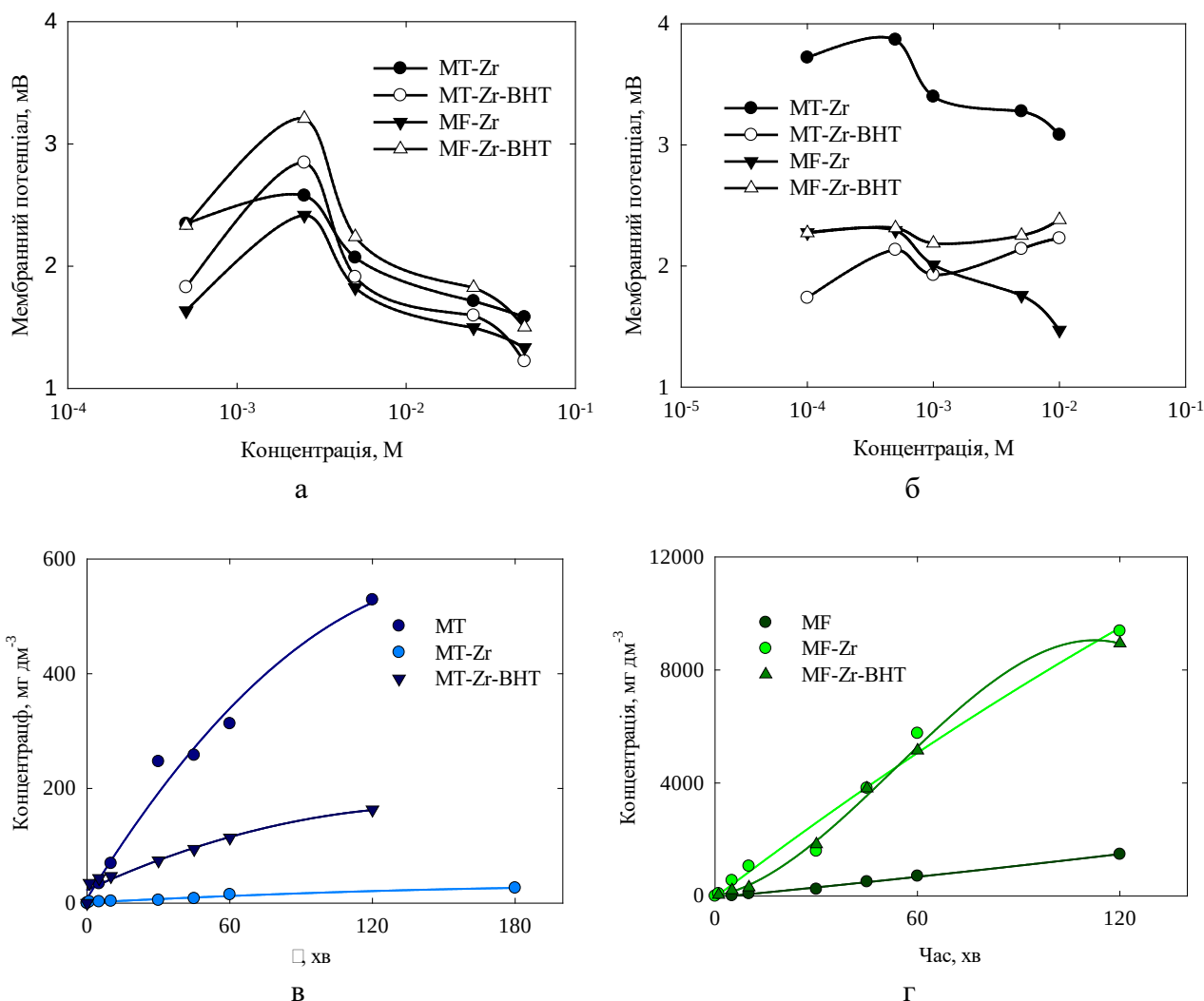
б

Рис. 2. Мікрофотографії активного шару мембрани МФ: немодифікованої (а) та модифікованої гідратованим діоксидом цирконію (б)

Наявність модифікатору у порах впливає на перенос іонів через мембрани. При проведенні потенціометричних досліджень модифікованих мембран встановлено наявність мембранного потенціалу (E_m), який зберігає сталі значення протягом тривалого часу. Для вихідних матеріалів мембранний потенціал не виявлено. Отримані результати свідчать про електрохімічну активність полімер-неорганічних мембран.

При варіюванні вмісту солі тільки в одному розчині, криві E_m – C (тут C – концентрація) демонструють максимум в області низьких концентрацій (рис. 3а). Наявність максимуму зумовлена впливом конкуруючих факторів: збільшенням товщини дифузійної складової подвійного електричного шару при зменшенні концентрації та зниженням вмісту іонів у цьому шарі.

Більш адекватну інформацію щодо електрохімічної поведінки мембран отримують при співвідношенні концентрацій розчинів 2, коли доннановські потенціали по обидві сторони мембрани є скомпенсованими, і мембранний потенціал відповідає дифузійному (рис. 3б). Для мембран, модифікованих лише гідратованим діоксидом цирконію, на залежностях E_m – C також спостерігається максимум. Для мембран, що містять також і вуглецеву складову, значення мембранного потенціалу змінюються не настільки значно у широкому діапазоні концентрацій.



Легенда: Zr відповідає гідратованому діоксиду цирконію, а BHT – вуглецевим наноточкам.

Рис. 3. Залежності: мембранного потенціалу (E_m) від вмісту NaCl (C , M) у менш концентрованому розчині, представлені у напівлогарифмічних координатах (а, б), загального солевмісту в розчині з приймаючої сторони мембран від часу діалізу (τ , хв) (в, г). Співвідношення концентрацій розчинів становило: 10–1000 (а) та 2 (б)

Мембрани містять амфотерний модифікатор – гідратований діоксид цирконію, поверхня якого у нейтральній області містить в еквівалентній кількості як позитивно ($\equiv\text{Zr}-\text{OH}_2^+$), так негативно заряджені ($\equiv\text{Zr}-\text{O}^-$) функціональні групи (точка нульового заряду) [13, 14]. Таким чином, амфотерні мембрани спроможні пропускати як катіони, так і аніони. У цьому випадку мембранний потенціал визначається зі співвідношення Планка [29]:

$$E_M = \frac{RT}{F} \frac{(u_{Cl} - u_{Na})}{(u_{Cl} + u_{Na})} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (1)$$

де R – універсальна газова стала;

T – температура;

F – стала Фарадея;

a – активність розчинів;

u – рухливість іонів, яка пов'язана із коефіцієнтом дифузії (D) рівнянням Нернста-Ейнштейна.

Для однозарядних іонів це рівняння виглядає наступним чином:

$$u = \frac{DRT}{F}. \quad (2)$$

У розчині $D_{Na} = 1.33 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{с}^{-1}$, $D_{Cl} = 2.03 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{с}^{-1}$. Оскільки мембранний потенціал визначали у нейтральному середовищі (область точки нульового заряду неорганічного іоніту), можна передбачити, що у зразках, які не містять вуглецевої складової, концентрація іонів Cl^- та Na^+ є еквівалентною. Коефіцієнти дифузії 1,1-зарядного електроліту розраховуються з відомого рівняння:

$$D_{NaCl} = \frac{2D_{Na}D_{Cl}}{D_{Na} + D_{Cl}}. \quad (3)$$

У розчині ця величина становить $1.61 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{с}^{-1}$.

Коефіцієнти дифузії солі у мембранах можуть бути визначені експериментально. Рис. 3в та 3г ілюструють залежність концентрації $NaCl$ у розчині, який утворюється з приймаючої сторони мембрани при дифузії солі з 0.1 М розчину до деіонізованої води. Потік солі (N , моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$) розраховано як $(dn/d\tau)/A$, де n – вміст солі в об'ємі розчину (моль), τ – час (с), A – площа мембрани (м^2). В свою чергу, коефіцієнт дифузії визначається на підставі рівняння:

$$N = \frac{D_{NaCl}(C'_0 - C''_0)}{l}, \quad (4)$$

де C'_0 та C''_0 – концентрація солі у гідродинамічно нерухомих шарах розчину по обидві сторони мембрани, l – її товщина. Важливим є потік при $\tau \rightarrow 0$ ($C''_0 = 0$), оскільки надалі змінюються величини C'_0 та C''_0 , а також виникає мембранний потенціал, який є додатковим чинником, що впливає на потік іонів.

Як видно з табл. 1, однокомпонентний модифікатор зменшує коефіцієнт дифузії солі. Введення до модифікатору вуглецевої складової призводить до подальшого зменшення цієї величини. При переході від немодифікованої мембрани МТ до зразків, які містять одно- та двокомпонентний модифікатор, коефіцієнт дифузії знижується на один та два порядки відповідно. У випадку мембрани МФ зниження відбувається в межах одного порядку.

Оцінімо тепер коефіцієнти дифузії іонів. Враховуючи формулу (2), вираз (1) можна записати як:

$$b = \frac{D_{Cl} - D_{Na}}{D_{Cl} + D_{Na}}, \quad (5)$$

де $b = FE_M / [RT \ln(a_1/a_2)]$. Вирішимо систему рівнянь (3) та (5) з двома невідомими. В результаті отримуємо:

$$D_{Cl} = \frac{D_{Na}(1+b)}{1-b}, \quad (6)$$

$$D_{Na} = \frac{D_{NaCl}}{1+b}. \quad (7)$$

Ефективні значення мембранного потенціалу у широкому інтервалі концентрацій розчину ($a_1/a_2=2$), а також розраховані значення коефіцієнтів дифузії наведено у таблиці. Співвідношення коефіцієнтів дифузії іонів Cl^- та Na^+ є меншим, ніж у розчині, де це значення досягає 1.53. Таким чином, у нейтральному середовищі у модифікованих мембран більш вираженими є катіонообмінні властивості, про що свідчать і позитивні значення мембранних потенціалів (див. рис. 3а, б). Дійсно, негативний заряд поверхні забезпечується гідроксильними групами гідратованого діоксиду цирконію та карбоксильними – вуглецевої складової, а також самих полімерних матриць (у меншій мірі). Зменшення рухливості іонів у модифікованих мембранах у порівнянні з вихідними зумовлено не тільки розмірним (заповнення пор модифікатором), але й зарядовим ефектом.

Таблиця 1

**Електротранспортні та фільтраційні характеристики мембран
 (їх маркування відповідає підпису рис. 3)**

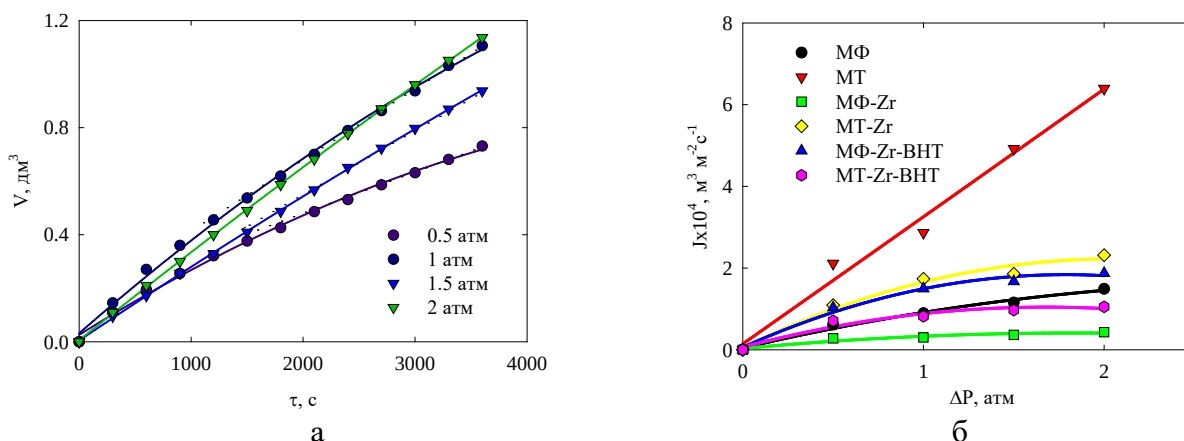
Параметр	МТ	МТ-Zr	МТ-Zr-BHT	МФ	МФ-Zr	МФ-Zr-BHT
$D_{NaCl}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$	5.9×10^{-11}	8.3×10^{-12}	6.7×10^{-13}	9.9×10^{-11}	6.8×10^{-11}	2.5×10^{-11}
E_M, B	–	0.0035	0.0020	–	0.0020	0.0023
$D_{Na}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$	–	7.0×10^{-12}	6.0×10^{-13}	–	6.1×10^{-11}	2.2×10^{-11}
$D_{Cl}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$	–	1.0×10^{-11}	7.5×10^{-13}	–	7.6×10^{-11}	2.8×10^{-11}
D_{Cl}/D_{Na}	–	1.43	1.25	–	1.24	1.27
$D_{Na,p}/D_{Na}$	–	190	2221	–	22	60
$D_{Cl,p}/D_{Cl}$	–	203	2706	–	27	72
$R_h, \text{м}^{-1}$ (фільтрування води)	3.77×10^{11}	1.48×10^{12}	4.78×10^{12}	1.94×10^{12}	1.09×10^{13}	2.08×10^{13}

Розмірний ефект впливає також і на продуктивність мембран при фільтруванні води (рис. 4). Типові криві фільтрування (залежності кумулятивного об'єму фільтрату, V , від часу фільтрації) наведені на рис. 4а. Після деякого часу мембрани ущільнюються і швидкість фільтрування стає постійною, що дає змогу визначити потік води ($J, \text{м}^3\text{м}^2\text{с}^{-1}$) у широкому часовому інтервалі. Як свідчать дані рис. 4б, в інтервалі тиску (ΔP , Па) 0.5–2 атм, залежності $V-\Delta P$ узгоджуються зі законом Дарсі:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_h}, \quad (8)$$

де μ – динамічна в'язкість розчину;
 R_h – гідродинамічний опір мембрани.

Значення гідродинамічного опору наведено у таблиці. При переході від вихідної мембрани МТ до модифікованої, що містить лише неорганічний іоніт, гідродинамічний опір збільшується на порядок, введення до пор двокомпонентного модифікатора призводить до зростання цієї величини ще у 3 рази. Вірогідно, останнє спричинено осадженням агрегатів вуглецевих наноточок – це є додатковим чинником, який обумовлює зменшення розміру пор полімерної мембрани. Аналогічна закономірність спостерігається й для мембрани МФ.



Легенда: Zr відповідає гідратованому діоксиду цирконію, а BHT – вуглецевим наноточкам.

Рис. 4. Залежності: об'єму води, фільтрованої через мембрану МФ, що містить двокомпонентний модифікатор, від часу фільтрування (а) та потоку води від тиску (б)

Слід зазначити, що мембрани на основі МТ характеризуються меншим гідродинамічним опором та меншою швидкістю переносу іонів у порівнянні з мембранами МФ. Таким чином, модифікатори у МТ можуть зумовлювати затримку компонентів розчину за рахунок як розмірного, так і зарядового ефекту (цей ефект впливає на затримку лише заряджених колоїдних частинок). У випадку МФ більш визначальним є розмірний ефект.

Вплив модифікаторів на стійкість мембран до забруднень можна проілюструвати на прикладі фільтрування розчину бичачого сироваткового альбуміну, молекулярна маса якого становить 69 кДа (рис. 4а). У випадку вихідної мембрани МТ швидкість фільтрування поступово зменшується у часі, а полімер-неорганічних мембран – залишається постійною. Після 3 год. фільтрування гідродинамічний опір становить 1.13×10^{13} (немодифікована мембрана), 5.76×10^{12} (мембрана, що містить гідратований діоксид цирконію) та 5.51×10^{12} (мембрана, що містить гідратований діоксид цирконію та вуглецеві наноточки) m^{-1} . Варто зазначити, що у порівнянні з фільтруванням води, опір збільшується на 2 порядки (немодифікована мембрана), що обумовлено забрудненням мембрани білком. Водночас, при переході від води до розчину білку величина R_h зростає лише у 3.9 (мембрана, що містить одноконпонентний модифікатор) та 1.2 рази (мембрана, що містить двокомпонентний модифікатор), що свідчить про стійкість модифікованих мембран до забруднень. Вуглецеві наноточки підвищують цю стійкість завдяки додатковій гідрофілізації за рахунок дисоційованих карбоксильних груп. Для мембрани, що містить тільки гідратований діоксид цирконію, затримка білку становила 96 %, а у випадку мембрани, що містить двокомпонентний модифікатор – 100 %. Таким чином, вуглецева складова додатково покращує розділову здатність мембрани. Високі ступені затримки білку свідчать про те, що результатом модифікування мембрани МТ є трансформація її мікрофільтраційної здатності в ультрофільтраційну.

Мембрану, що містить двокомпонентний модифікатор, використано для фільтрування молочної сироватки, оскільки вона демонструє найменший гідродинамічний опір при перебігу фільтрування розчинів біогенного походження.

При фільтруванні протягом 8 год. гідродинамічний опір залишається незмінним – крива $V-\tau$ є лінійною. Проте надалі потік пермеату зменшується. Встановлено, що затримка білкової компоненти становить 100%, а іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} – 12–15%. Оскільки вихідна мікрофільтраційна мембрана МТ не затримує білок та іони жорсткості, можна стверджувати, що модифікування призводить до її трансформації в ультрафільтраційну.

Фільтрування тривало 11 год., після чого з поверхні мембрани видаляли осад механічним шляхом та промивали мембрану деіонізованою водою (такий спосіб очищення не передбачає видалення осаду з пор). Після цього сироватку фільтрували повторно. Співпадіння кривих $V-\tau$ для обох циклів фільтрування свідчить про відтворюваність результатів з однієї сторони та про відсутність осадоутворення у порах мембрани – з іншої. Це, безумовно, обумовлено гідрофілізуючою вуглецевою добавкою.

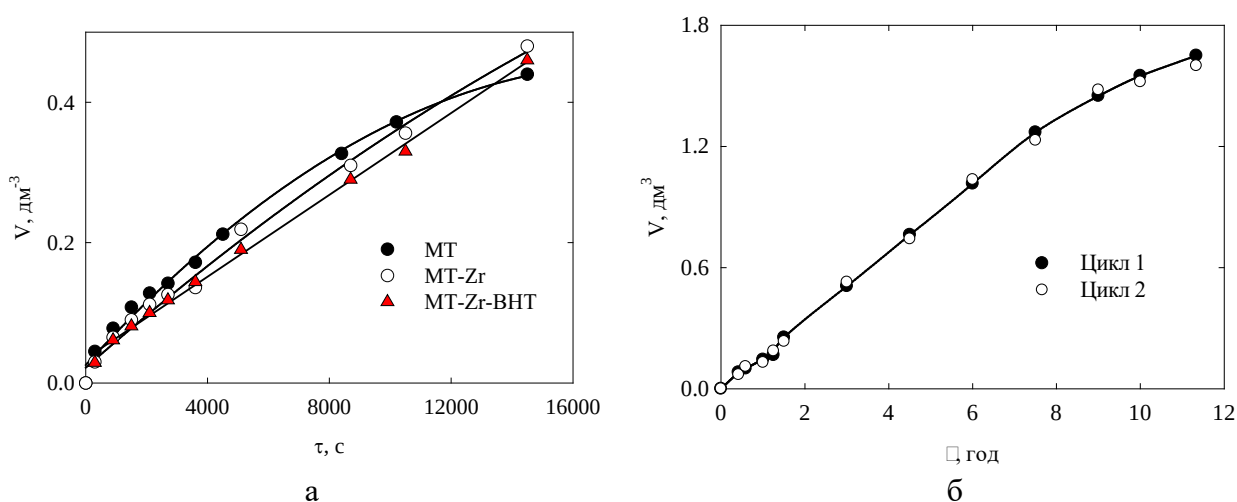


Рис. 5. Залежності об'єму пермеату від часу фільтруванні розчину білкового сироваткового альбуміну (а), молочної сироватки (б). Мембрани на основі МТ: вихідна (а), модифікована одно- (а) та двокомпонентним модифікатором (а, б)

Загальна схема переробки сироватки наведена на рис. 5. Отриманий пермеат підкислювали до рН 2 і у подальшому використовували для першого промивання мембранної установки, надалі її промивали водою до рН 7 на виході. Така процедура є необхідною для запобігання забруднень немембранних елементів. Концентрат надалі може бути використаний для виготовлення дитячого та спортивного харчування. Загальна схема переробки сироватки наведена на рис. 6.



Рис. 6. Схема переробки молочної сироватки зі застосуванням композиційних мембран

Висновки. Мембрани, які містять композит гідратований діоксид цирконію – вуглецеві наноточки виявляють властивості, аналогічні таким для мембран, що містять неорганічний іоніт та окислений графен, а саме покращену розділову здатність та стійкість до забруднень органічними речовинами [19]. Проте перевагою наноточок є простота отримання та екологічна чистота синтезу.

Застосування композиту, що містить вуглецеві наноточки, для модифікування полімерних мікрофільтраційних мембран дозволяє підвищити їх стійкість до забруднень органічними речовинами у порівнянні із матеріалами, які містять лише однокомпонентний модифікатор, і особливо у порівнянні з полімерними мембранами. Це надає змогу знизити витрати регенеруючих розчинів та води для промивання, оскільки осад утворюється лише на зовнішній поверхні мембран, звідки він легко може бути видалений. Також результатом зменшення об'єму агресивних реагентів для регенерації є збільшення терміну експлуатації мембран.

Запропонований нами метод дослідження модифікованих мембран, який полягає у поєднанні потенціометричних вимірювань та вивченні дифузії електроліту, дозволяє визначити коефіцієнти дифузії катіонів та аніонів у мембрані і встановити вплив модифікатора на перенос іонів. Результати, отримані зі застосуванням даного підходу, є непрямым підтвердженням інкорпорування вуглецевих наноточок до мембран спільно з гідратованим діоксином цирконію, адже вуглецева добавка знижує рухливість іонів. Іншим підтвердженням є зростання гідродинамічного опору мембран, що містять двокомпонентний модифікатор. Розроблений підхід є важливим для ідентифікації вуглецевої складової у мембранах, адже вона не може бути розпізнана фізико-хімічними методами, зважаючи на її невелику кількість.

References

1. Pan, B., Li, Z., Zhang, Y., Xu, J., Chen, L., Dong, H. and Zhang, W. (2014). Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water. *Chem. Eng. J.*, Vol. 248, P. 290–296.
2. Dzyazko, Y. S., Rozhdestvenskaya, L. M., Vasilyuk, S. L., Belyakov, V. N., Kabay, N., Yuksel, M., Arar, O. and Yuksel, U. (2008). Electrodeionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 196, No. 1–2, P. 3–21.

Література

1. Pan B., Li Z., Zhang Y., Xu J., Chen L., Dong H. and Zhang W. Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 248. P. 290–296.
2. Dzyazko Y. S., Rozhdestvenskaya L. M., Vasilyuk S. L., Belyakov V. N., Kabay N., Yuksel M., Arar O. and Yuksel U. Electrodeionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.* 2008. Vol. 196. No. 1–2. P. 3–21.

3. Kudelko, E. O., Mal'tseva, T. V. and Belyakov, V. N. (2012). Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ composition, where M is Zr(IV), Ti(IV), or Sn(IV). *Colloid J.*, Vol. 74, No. 3, P. 313–318.
4. Maltseva, T. V., Kolomiets, E. O., Dzyazko, Y. S. and Scherbakov, S. (2019). Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.*, Vol. 9, No. 5, P. 997–1004.
5. Beaudry, J. W. and Sengupta, S. (2021). Phosphorus recovery from wastewater using pyridine-based ion-exchange resins: Role of impregnated iron oxide nanoparticles and preloaded Lewis acid (Cu^{2+}). *J. Water Environ. Federation*, Vol. 93, No. 5, P. 774–786.
6. Kolomiyets, Y. O., Belyakov, V. N., Palchik, A. V. and Maltseva, T. V. (2016). Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn(IV), Zr(IV) and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.*, Vol. 2, No. 2. <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.120>.
7. Myronchuk, V., Zmievskii, Y., Dzyazko, Y., Rozhdestveska, L., Zakharov, V. and Bildyukevich, A. (2019). Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*, No. 50, P. 163–171.
8. Zabolotskii, V. I., Protasov, K. V. and Sharafan, M. V. (2010). Sodium chloride concentration by electrodialysis with hybrid organic-inorganic ion-exchange membranes: An investigation of the process. *Russ. J. Electrochem.*, Vol. 46, No. 9, P. 979–986.
9. Dzyazko, Yu., Rozhdestveskaya, L., Zmievskii, Yu., Zakharov, V. and Myronchuk, V. (2019). Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater. Today: Proc.*, Vol. 6, No. 2, P. 250–259.
10. Mora-Gómez, J., García-Gabaldón, M., Martí-Calatayud, M.C., Mestre, S. and Pérez-Herranz, V. (2017). Anion transport through ceramic electrodialysis membranes made with hydrated cerium dioxide. *J. Amer. Cer. Soc.*, Vol. 100, No. 9, P. 4180–4189.
11. Zmievskii, Yu., Rozhdestvenska, L., Dzyazko, Yu., Kornienko, L., Myronchuk, V., Bildyukevich, A. and Ukrainetz, A. (2016). Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys.*, Vol. 195, P. 675–686.
12. Shi, F., Ma, Y., Ma, J., Wang, P. and Sun, W. (2012). Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid
3. Kudelko E. O., Mal'tseva T. V. and Belyakov V. N. Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ composition, where M is Zr(IV), Ti(IV), or Sn(IV). *Colloid J.* 2012. Vol. 74. No. 3. P. 313–318.
4. Maltseva T. V., Kolomiets E. O., Dzyazko Y.S. and Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 2019. Vol 9. No. 5. P. 997–1004.
5. Beaudry J. W. and Sengupta S. Phosphorus recovery from wastewater using pyridine-based ion-exchange resins: Role of impregnated iron oxide nanoparticles and preloaded Lewis acid (Cu^{2+}). *J. Water Environ. Federation*. 2021. Vol. 93. No. 5. P. 774–786.
6. Kolomiyets Y. O., Belyakov V. N., Palchik A. V. and Maltseva T. V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn(IV), Zr(IV) and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.* 2016. Vol. 2. No. 2. <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.120>.
7. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V. and Bildyukevich A. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*. 2019. Vol. 50. P. 163–171.
8. Zabolotskii V. I., Protasov K. V. and Sharafan M. V. Sodium chloride concentration by electrodialysis with hybrid organic-inorganic ion-exchange membranes: An investigation of thee process. *Russ. J. Electrochem.* Vol. 46. No. 9. P. 979–986.
9. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V. and Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater. Today: Proc.* 2019. Vol. 7. P. 250–259.
10. Mora-Gómez J., García-Gabaldón M., Martí-Calatayud M.C., Mestre S. and Pérez-Herranz V. Anion transport through ceramic electrodialysis membranes made with hydrated cerium dioxide. *J. Amer. Cer. Soc.* 2017. Vol. 100. No. 4. P. 4180–4189.
11. Zmievskii Yu., Rozhdestvenska L., Dzyazko Yu., Kornienko L., Myronchuk V., Bildyukevich A. and Ukrainetz A. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys.* 2016. Vol. 195. P. 675–686.

- membranes with different dosage of nano-TiO₂. *J. Membr. Sci.*, Vol. 389, P. 522–531.
13. Maltseva, T. V., Pal'chik, A. V., Kudelko, E. O., Vasilyuk, S. L. and Kazdobin, K. A. (2015). Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO₂ on the value of ionic conduction. *J. Water Chem. Technol.*, Vol. 37, No. 1, P. 18–24.
14. Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 238, P. 1–61.
15. Dzyazko, Y., Rozhdestvenska, L., Kudelko, K., Ogenko, V. and Kolomiets, Y. (2021). Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (Review). *Springer Proc. Phys.*, Vol. 263, P. 151–174.
16. Ammar, A., Al-Enizi, A. M., AlMaadeed, M. A. A. and Karim, A. (2016). Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arab. J. Chem.*, Vol. 9, No. 2, P. 274–286.
17. Luo, X., Wang, C., Wang, L., Deng, F., Luo, S., Tu, X. and Au, C. (2013). Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem. Eng. J.*, Vol. 220, P. 98–106.
18. Perlova, O. V., Dzyazko, Y. S., Palchik, A. V., Ivanova, I. S., Perlova, N. O., Danilov, M. O., Rusetskii, I. A., Kolbasov, G. Y. and Dzyazko, A. G. (2020). Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.*, Vol. 10, No. 12, P. 4591–4602.
19. Rozhdestvenska, L., Kudelko, K., Ogenko, V., Palchik, O., Plisko, T., Bildyukevich, A., Zakharov, V., Zmievskii, Y. and Vishnevskii, O. (2020). Filtration membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium oxide–graphene oxide. *Springer Proc. Phys.*, Vol. 246, P. 757–771.
20. Kharkova, L., Yanko, O., Chen, D., Orysyk, S., and Ogenko, V. (2021). Synthesis and spectral characteristics of Cu(II), Ni(II) and Fe(III) nanosized complexes on the surface of carbon quantum dots. *Ukr. Chem. J.*, 2021, Vol. 87, No 9, P. 3–13 [in Ukrainian].
21. Helfferich, F. (1995). *Ion Exchange*. New York: Dover.
12. Shi F., Ma Y., Ma J., Wang P. and Sun W. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid membranes with different dosage of nano-TiO₂. *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 389. P. 522–531.
13. Maltseva T. V., Pal'chik A. V., Kudelko E. O., Vasilyuk S. L. and Kazdobin K. A. Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO₂ on the value of ionic conduction. *J. Water Chem. Technol.* 2015. Vol. 37. No. 1. P. 18–24.
14. Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 238. P. 1–61.
15. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V. and Kolomiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (Review). *Springer Proc. Phys.* 2021. Vol. 263. P. 151–174.
16. Ammar A., Al-Enizi A. M., AlMaadeed M. A. A. and Karim A. Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arab. J. Chem.* 2016. Vol. 9. No. 2. P. 274–286.
17. Luo X., Wang C., Wang L., Deng F., Luo S., Tu X. and Au C. Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 220. P. 98–106.
18. Perlova O. V., Dzyazko Y. S., Palchik A. V., Ivanova I. S., Perlova N. O., Danilov M. O., Rusetskii I. A., Kolbasov G. Y. and Dzyazko O. G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020. Vol. 10. No. 12. P. 4591–4602.
19. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Palchik O., Plisko T., Bildyukevich A., Zakharov V., Zmievskii Y. and Vishnevskii O. Filtration Membranes Containing Nanoparticles of Hydrated Zirconium Oxide–Graphene Oxide. *Springer Proc. Phys.* 2020. Vol. 246. P. 757–771.
20. Харькова Л. Б., Янко О. Г., Чен Д., Орисик С. І., Огенко В. М. Синтез та спектральні характеристики нанорозмірних комплексів Cu(II), Ni(II) та Fe(III) на поверхні вуглецевих квантових точок. *Укр. Хім. Журн.* 2021. Т. 87. № 9. Р. 3–13.
21. Helfferich F. *Ion Exchange*. New York: Dover, 1995.

KUDELKO KATERYNA

Candidate of Chemical Sciences, Research Scientist,
Department of Phisico-Inorganic Chemistry, Laboratory
of Sorbents and Membrane Materials and Process,
V.I. Vernadskyy Institute of General and Inorganic
Chemistry National Academy of Sciences
of Ukraine, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-7319-8797>
Scopus Author ID: 35194434200; 57220806442
ResearcherID: [AAG-1928-2020](#)
E-mail: kathykudelko@gmail.com

BORYSENKO YULIYA

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Depatment of Electrochemical Power
Engineering and Chemistry
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-1639-0205>
Scopus Author ID: 57207989822
E-mail: boria95@ukr.net

ROZHDESTVENSKAYA LIUDMYLA

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research
Scientist, Department of Phisico-Inorganic Chemistry,
Laboratory of Sorbents and Membrane Materials and
Process, V.I. Vernadskyy Institute of General and
Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of
Ukraine, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-7543-5581>
Scopus Author ID: 6603493830
ResearcherID: [B-8521-2018](#)
E-mail: ludar@ukr.net

VERBYTSKA ANASTASIA

Maister of Department of Electrochemical Power
Engineering and Chemistry
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
E-mail: nastiaverbitska@gmail.com

BARSUKOV VIACHESLAV

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of
Department of Electrochemical Power Engineering
and Chemistry, Kyiv National University
of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-3041-2474>
Scopus Author ID: 8590938100
ResearcherID: O-6308-2017
E-mail: v-barsukov@i.ua

¹KUDELKO K. O., ¹ROZHDESTVENSKA L. M., ²VERBYTSKA A. A.,
²BORYSENKO Yu. V., ²BORSUKOV V. Z.

¹ V.I. Vernadskyy Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
² Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**MICROFILTRATION MEMBRANES MODIFIED WITH HYDRATED ZIRCONIUM
DIOXIDE CONTAINING CARBON NANODOTS**

Purpose: Establishing the influence of modifiers (hydrated zirconium dioxide and its composite with carbon nanodots) on the rejecting ability of polymer membranes (ion transport and features of filtration of water and protein solutions) for the further use of membranes with the best properties in the processes of concentrating protein components from liquids of biogenic origin.

Methods: Scanning electron microscopy (study of the membrane morphology), gravimetric (determination of the ZrO₂ content in the polymer), conductometry (salt content in aqueous solutions), potentiometry (the measurements of membrane potential), spectrophotometry (protein concentration in the permeate).

Results: Microfiltration membranes (polyvinylidenefluoride and polyamide) were modified with hydrated zirconium dioxide, as well as its composite with carbon nanodots, the size of which is 8–12 nm. Testing during water filtration showed that polyvinylidenefluoride membranes (both original and modified ones) demonstrate the lowest hydrodynamic resistance, which is $(0.48-3.77) \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. When filtering a solution of bovine serum albumin occurred, it was shown that the membrane modified with a composite is characterized by the highest resistance against organic pollutants and the highest rejecting ability: 100% of the protein is retained. This membrane was used to obtain the protein concentrate of milky whey. At the same time, sediment is formed on its outer surface.

To identify carbon nanodots in the incorporated composite, an indirect method has been proposed. It involves measuring the membrane potential and studying the diffusion of salt (1,1 electrolyte). The diffusion coefficients of ions were calculated. In the case of polyvinylidene fluoride materials containing one- or two component modifiers, these values are 7×10^{-12} and $6 \times 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ respectively for Na^+ ions. Thus, the carbon constituent decreases the diffusion coefficients by an order of magnitude.

Conclusions: The insertion of a two-component modifier containing carbon nanodots into the pores of microfiltration membranes allows one to improve the retention capacity of the membranes and increase their resistance against organic pollutants. Membranes can be used for processing liquids of biogenic origin.

Keywords: microfiltration membranes; hydrated zirconium dioxide; carbon nanodots; membrane performance; milky whey; baromembrane filtration.