

# بررسی اثر استیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر

## شکل شناسی و عملکرد غشای

### پلی وینیل الکل

#### Study of the Effect of Acetic Acid and Polyethylene Glycol on Morphology and Performance of Polyvinyl Alcohol Membrane

سید سیاوش مدائنی<sup>۱\*</sup>، محمدعلی سمسارزاده<sup>۲</sup>، سهیلا پورمقدسی<sup>۳</sup>، حمید نعمانی<sup>۳</sup>

۱- کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۶۶

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۱۱

۳- کرمانشاه، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، دانشکده پزشکی، گروه بیوشیمی، صندوق پستی ۶۷۱۴۵/۱۵۶۸

دریافت: ۸۱/۳/۲۹، پذیرش: ۸۱/۱۰/۱۷

#### چکیده

در این پژوهش، اثر افزودن استیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر شکل شناسی و عملکرد غشای پلی وینیل الکل تهیه شده به روش جدایی فاز بررسی شد. غشاها از محلول پلیمر شامل PVA، آب و استیک اسید یا PEG به وسیله رسوبگیری در اثر غوطه وری در حمام انعقاد  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  تهیه شدند. نتایج تجربی نشان می دهد که افزایش استیک اسید یا PEG به محلول پلیمر PVA منجر به تغییر مکانیسم تشکیل غشا و در نتیجه تغییر عملکرد و شکل شناسی غشای PVA می شود. افزایش غلظت استیک اسید موجب کاهش ضخامت پوسته و افزایش ضخامت و تخلخل و اندازه حفره لایه زیرین می شود. کاهش ضخامت تراکم پوسته منجر به افزایش نفوذپذیری غشا و بهبود عملکرد آن می شود. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت استیک اسید در محلول پلیمر PVA، غلظت یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  در محلول پلیمر افزایش یافته و در نتیجه سرعت ورود غیر حلال از حمام انعقاد به محلول پلیمر برای رسیدن به حالت تعادل اسید و باز نیز افزایش می یابد. همچنین، PEG که پلیمری قطبی و آبدوست است به شکل الکترولیت در محلول پلیمر عمل کرده و با افزایش غلظت یونها در محلول پلیمر، باعث افزایش سرعت ورود غیر حلال از حمام انعقاد به محلول پلیمر می شود. در مقایسه با استیک اسید، افزودن PEG تأثیر کمتری بر بهبود عملکرد غشا (نفوذپذیری) و کاهش ضخامت پوسته و افزایش تخلخل لایه زیرین دارد.

#### واژه های کلیدی

پلی وینیل الکل، غشای بی تقارن، جدایی فاز، استیک اسید، پلی اتیلن گلیکول

#### مقدمه

برای هر فرایند جداسازی است. غشای بی تقارن در سطح مقطع از دولایه تشکیل می شود: یک لایه نازک و متراکم بالایی به عنوان پوسته که وظیفه عبور یا مقاومت در برابر عبور حل شونده ها را بر عهده دارد و دیگری شبکه ای متخلخل که زیر پوسته قرار می گیرد و

از زمانی که غشای بی تقارن برای اولین بار توسط لوئب و همکارش [۱] تهیه شد، پیشرفتهای قابل توجهی در ابعاد مختلف این نوع غشا صورت گرفته است [۲]. پژوهش و مطالعه روی غشاها به دلیل ضرورت تولید غشاهایی با خواص جداسازی متنوع و ویژه

#### Key Words

polyvinyl alcohol, asymmetric membrane, phase separation, acetic acid, polyethylene glycol

آبکافت ۹۸ درصد و پلیمر PEG با وزن مولکولی متوسط ۶۰۰ g/mol و استیک اسید با خلوص ۹۸/۵ درصد ساخت شرکت مرک استفاده شده است.

#### دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از:

- میکروسکوپ الکترون پویشی برای بررسی شکل شناسی غشاهای تهیه شده و
- دستگاه دیالیز آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد غشاها.

#### روشها

##### تهیه غشا

غشاها به روش رسوبگیری در اثر غوطه‌وری تهیه شدند. ترکیب محلولهای پلیمر که برای تهیه غشا مصرف شده در جدول ۱ نشان داده شده است. ابتدا PVA در آب مقطر در دمای ۸۵°C حل شده و پس از سرد شدن، بتدریج استیک اسید یا PEG به آن اضافه شد. پس از هواگیری از محلول پلیمر با استفاده از فیلم کش، لایه نازکی از آن به ضخامت ۱۰۰ μm در دمای محیط روی شیشه کشیده شد. برای انجام این کار محلول پلیمر روی شیشه ریخته شده و سپس فیلم کش روی آن کشیده می شود. تنظیم ضخامت فیلم حاصل با تغییرات درجه روی این وسیله انجام پذیر است. لایه تشکیل شده بلافاصله در حمام انعقاد که ترکیب آن محلول آبی Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (۳۰۰g/L) و NaOH (۶۰g/L) است، غوطه ور شد [۷].

با این روش فیلم پلیمر رسوب می کند و غشا تشکیل می شود. برای تثبیت، غشا در حمام دارای عامل ایجاد پیوند عرضی با ترکیب محلول آبی Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (۳۰۰g/L) و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (۷۵g) و گلو تار آلدهید (۲/۵g/L) قرار داده شد [۶].

قسمت عمده ضخامت غشا را به خود اختصاص می دهد و فقط از پوسته محافظت می کند. بنابراین، توانایی یک غشای بی تقارن برای عبور دادن یا پس زدن یک حل شونده با توجه به شکل شناسی، اندازه حفره ها و تراکم پوسته تعیین می شود. به همین دلیل، باید امکان ساخت غشای بی تقارن با ساختار پوسته قابل کنترل را برای استفاده در کاربردهای مورد نظر بررسی کرد.

پلی وینیل الکل (PVA) پلیمری نیمه بلوری است که در آب بخوبی حل می شود و پایداری شیمیایی و گرمایی خوبی دارد و نفوذپذیری آن در برابر آب عالی است. از نظر زیستی با انسان سازگار و تخریب پذیر است. به همین دلیل در کاربردهای پزشکی نظیر پوست، غضروف، عدسی چشمی، تارهای صوتی ترمیمی و اخیراً در کلیه مصنوعی به کار گرفته شده است [۳]. مهمترین عیب PVA مقاومت مکانیکی ضعیف آن در حالت تر نسبت به پاره شدن و شکستن است. وجود ترکیباتی با وزن مولکولی کم یا یک پلیمر دوم به عنوان افزودنی در سیستم تشکیل غشا برای کنترل ساختار آن و بهبود خواص مکانیکی به عنوان روشی مناسب و مؤثر برای بهبود عملکرد غشا ارائه شده است [۴]. یک عامل قابل کنترل و بسیار مهم اضافه کردن ترکیبی با وزن مولکولی کم یا یک پلیمر به محلول پلیمر برای تغییر سرعت نفوذ حلال و غیرحلال است. در این مقاله، استیک اسید [۵] و پلی اتیلن گلیکول (PEG) [۶] به عنوان افزودنی برای کنترل ساختار غشا و بهبود عملکرد آن مورد استفاده قرار گرفته است.

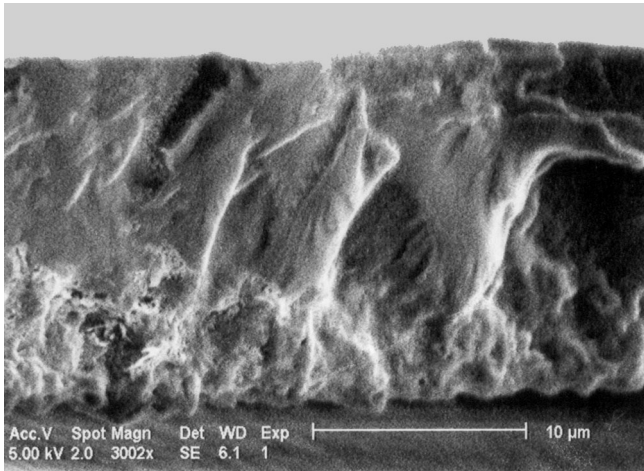
#### تجربی

##### مواد

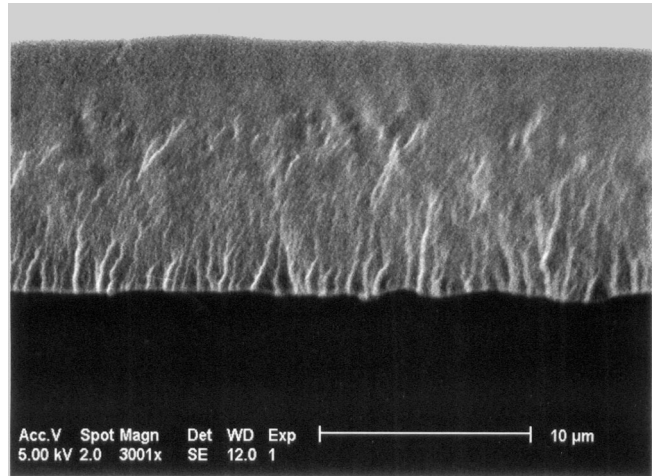
برای تهیه غشاها از پلیمر PVA با وزن مولکولی ۷۲۰۰۰ g/mol و درجه

جدول ۱ - ترکیب محلولهای پلیمر برای تهیه غشاها.

PEG (g)	استیک اسید (g)	H <sub>2</sub> O (g)	PVA (g)	غشا / مواد
—	—	۸۹/۵	۱۰/۵	M
—	۱۰/۵	۷۹	۱۰/۵	MA-۱
—	۲۱	۶۸/۵	۱۰/۵	MA-۲
—	۴۲	۴۷/۵	۱۰/۵	MA-۳
—	—	۹۱/۵	۸/۵	P
۸/۵	—	۸۳	۸/۵	P-۱
۱۲/۷۵	—	۷۸/۷۵	۸/۵	P-۲



(ب)



(الف)

شکل ۱- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ از سطح مقطع غشاها با مقادیر مختلفی از PVA: (الف) ۱۰/۵ درصد (M) و (ب) ۸/۵ درصد (P).

صورت زیر محاسبه می گردد:

= درصد کاهش ناخالصی

ارزیابی عملکرد غشا

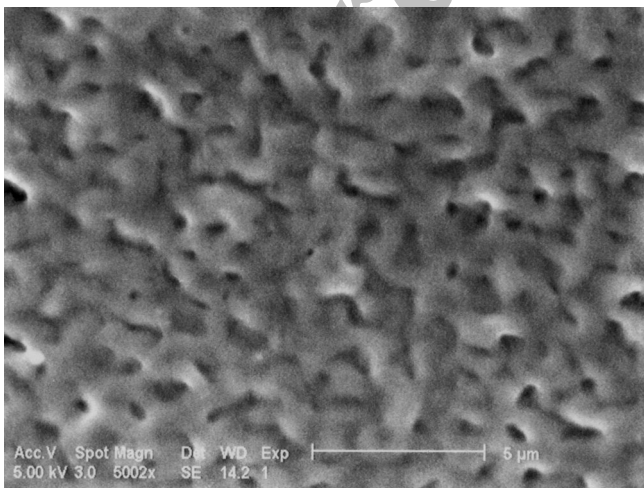
$$\times 100 = \frac{\text{غلظت در نمونه پس از گذشت زمان} - \text{غلظت در نمونه اولیه}}{\text{غلظت در نمونه اولیه}}$$

اشاره می شود که غلظتهای اوره، کراتینین و اوریک اسید در آزمایشگاه تشخیص طبی لقمان واقع در شهر کرمانشاه که سرم خون از آن تهیه می گردید به روش معمول این نوع آزمایشگاهها اندازه گیری شد. همچنین، مقادیر ناخالصی نمونه ها در این آزمایشگاه معین شد.

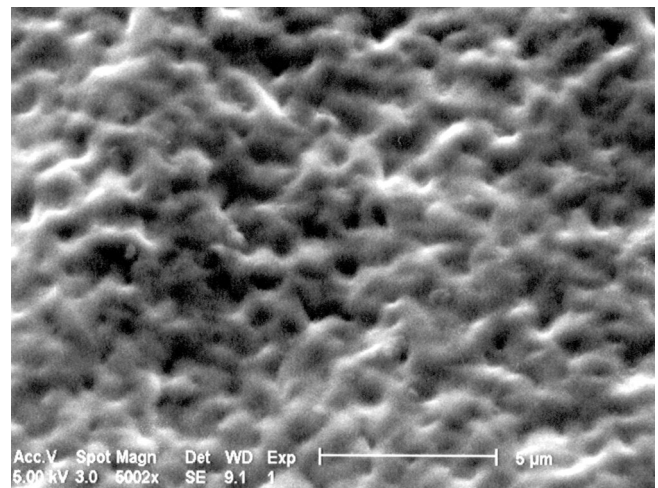
شکل شناسی غشا با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه ها در سرما شکسته شده و به وسیله خشک کن انجمادی خشک گردیدند و پس از پوشش دهی با طلا با SEM بررسی شدند.

برای ارزیابی عملکرد غشاها، یک دستگاه دیالیز آزمایشگاهی ساخته شد. این وسیله دارای دو بخش مشابه استوانه ای به حجم ۱۰۰ mL است که غشای مورد ارزیابی بین این دو بخش قرار می گیرد. در یک بخش سیال مورد آزمایش (سرم خون) و در بخش دیگر آب مقطر ریخته می شود. ناخالصیهای موجود در خون (اوره، کراتینین و اوریک اسید) بر اثر نفوذ مولکولی از غشا عبور می کند و به طرف آب منتقل شده و باعث تصفیه خون می شود.

از بررسی غلظت این ناخالصیها در سرم خون اولیه و نیز در سیال دیالیز کننده (آب مقطر) می توان میزان عملکرد غشا در عبور ناخالصیها را ارزیابی کرد. برای مقایسه توانایی غشاها، درصد کاهش اوره، کراتینین و اوریک اسید در زمانهای دو و پنج ساعت پس از شروع عمل دیالیز به

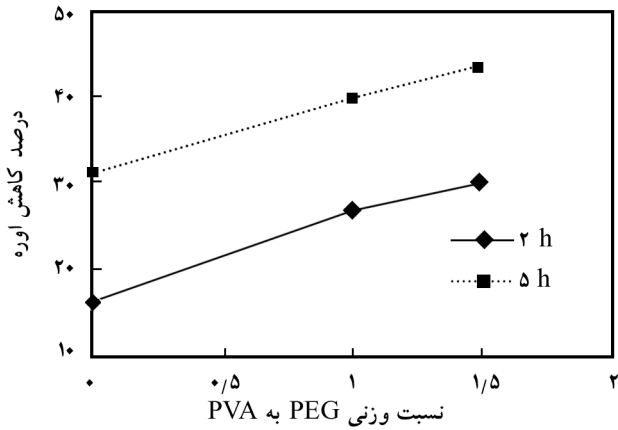


(ب)

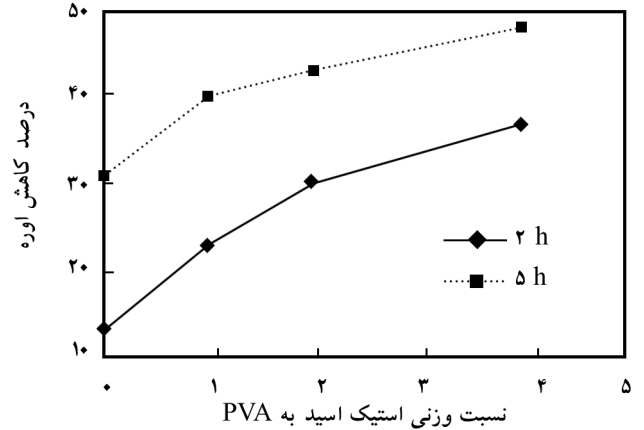


(الف)

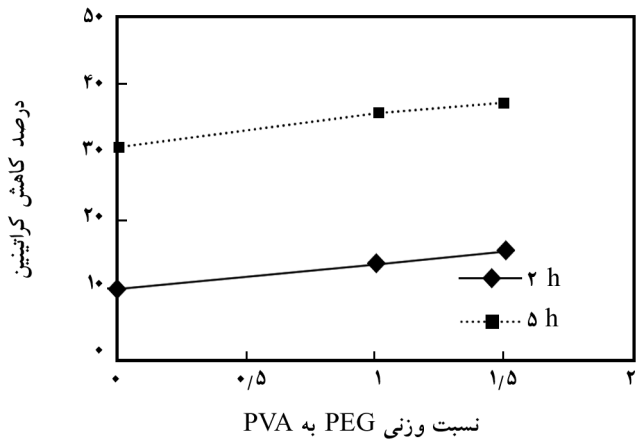
شکل ۲- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطح زیرین غشاها با مقادیر مختلفی از PVA: (الف) ۱۰/۵ درصد (M) و (ب) ۸/۵ درصد (P).



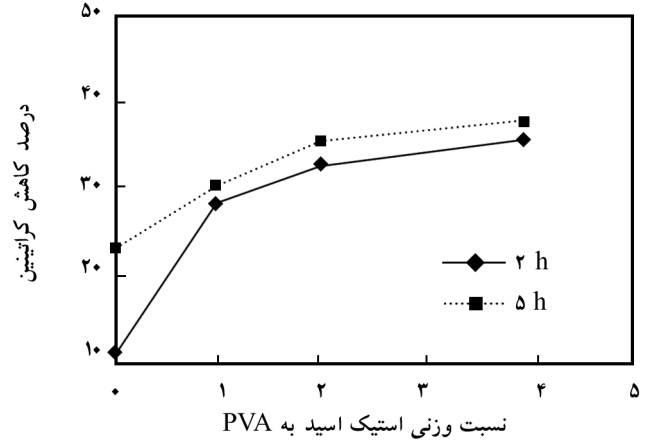
(الف)



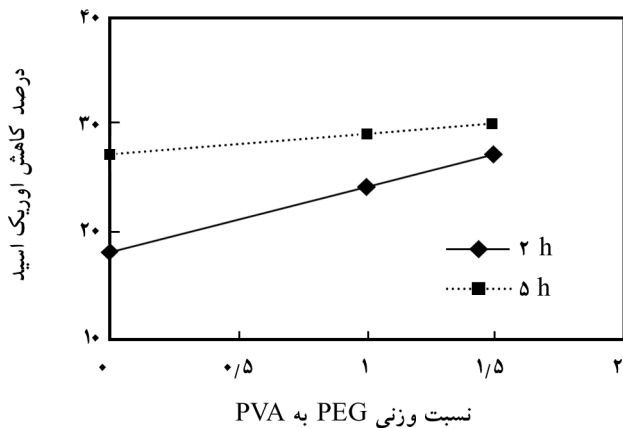
(الف)



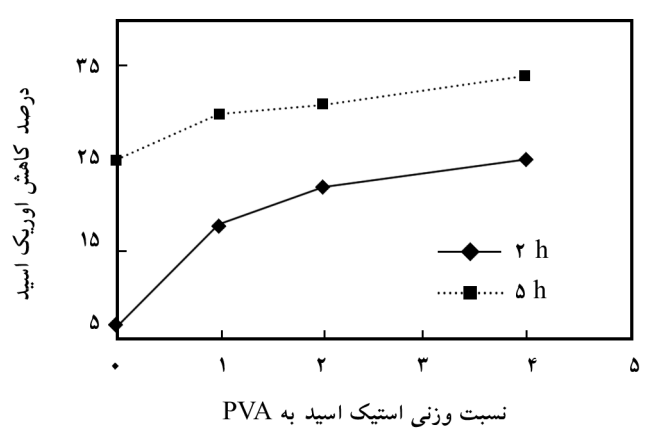
(ب)



(ب)



(ج)



(ج)

شکل ۴- اثر غلظت PEG بر درصد کاهش ناخالصیهای خون (عملکرد غشا): (الف) اوره، (ب) کراتینین و (ج) اوریک اسید.

شکل ۳- اثر غلظت استیک اسید بر درصد کاهش ناخالصیهای خون (عملکرد غشا): (الف) اوره، (ب) کراتینین و (ج) اوریک اسید.

## نتایج و بحث

همان طور که در عکسهای SEM سطح مقطع غشاهای M و P (شکل ۱) دیده می شود، شکل شناسی غشای PVA تهیه شده به روش رسوبگیری در اثر غوطه وری بدون افزودنی، غشای بی تقارن با پوسته ای ضخیم و متراکم است که بیشترین ضخامت را به خود اختصاص می دهد و لایه زیرین آن ضخامت و تخلخل بسیار کمی دارد (شکل ۲). در شکل ۱ اثر غلظت PVA بر ضخامت غشا مشهود است. هر چه غلظت PVA بیشتر باشد تراکم غشای نهایی و مقاومت مکانیکی آن بیشتر خواهد بود.

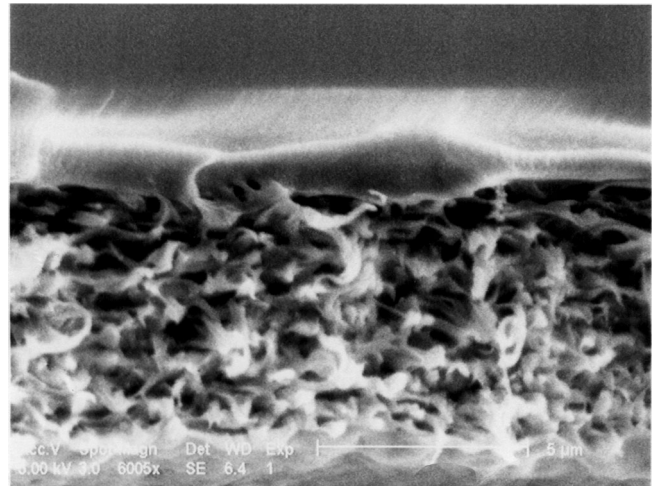
### اثر استیک اسید بر شکل شناسی و عملکرد غشای PVA

نتایج بدست آمده از ارزیابی عملکرد غشاها به صورت منحنیهای درصد کاهش ناخالصیها (اوره، کراتینین و اوریک اسید) در شکل های ۳ و ۴ ارائه شده است. با توجه به شکل ۳ می توان دریافت که وجود استیک اسید در محلول پلیمر باعث بهبود قابل ملاحظه عملکرد غشا شده و کاهش ناخالصیها در سرم خون بیشتر شده است. با افزایش غلظت استیک اسید در محلول پلیمر، میزان کاهش ناخالصیها و به عبارت دیگر نفوذ پذیری غشا افزایش یافته است. سرعت عمل دیالیز نیز با غلظت استیک اسید نسبت مستقیم دارد و با افزایش غلظت استیک اسید در مدت دو ساعت پس از شروع عمل دیالیز، درصد کاهش ناخالصیها بیشتر شده است. همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می شود با افزایش نسبت وزنی استیک اسید به PVA، شیب منحنی کاهش می یابد. این مسئله نشان می دهد که توانایی استیک اسید برای بهبود ساختار غشا و افزایش کارایی آن محدودیت دارد. از نظر خواص مکانیکی وجود استیک اسید اثر زیادی بر مقاومت مکانیکی غشا ندارد، ولی میزان تورم غشا در حالت تر در مقایسه با حالت خشک زیاد است. از بررسی شکل شناسی غشاهای ساخته شده (شکل های ۵ و ۶) می توان نتیجه گرفت که با افزایش استیک اسید حفره های تشکیل شده بزرگتر و تراکم لایه زیرین غشا کمتر شده است.

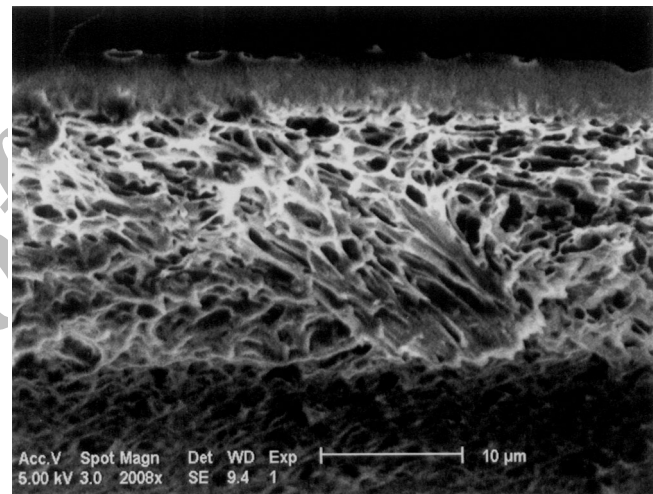
### اثر PEG بر شکل شناسی و عملکرد غشای PVA

با توجه به شکل ۴ می توان دریافت که افزایش غلظت PEG باعث کاهش بیشتر ناخالصیها در خون و بهبود عملکرد غشا شده است و به عبارتی نفوذ پذیری غشا و در نتیجه سرعت عمل دیالیز بیشتر شده است.

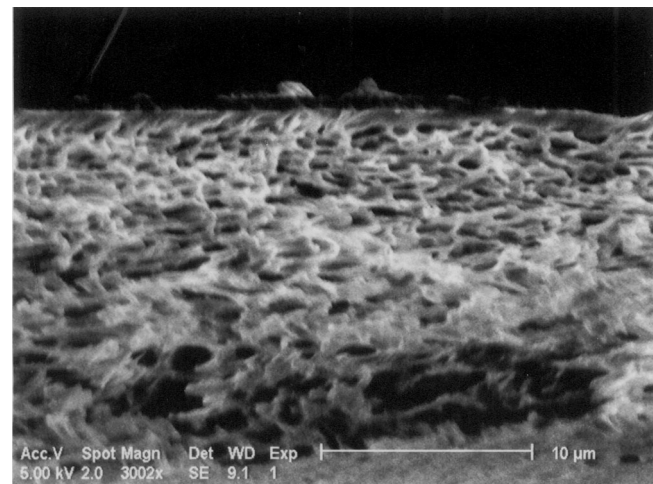
از نظر خواص مکانیکی، وجود PEG به عنوان نرم کننده باعث افزایش مقاومت مکانیکی غشا در مقابل اعمال نیروهای پارگی و کششی شده، ولی مقدار جمع شدگی غشا در حمام انقباض زیاد شده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ از سطح مقطع غشاها با مقادیر مختلفی از استیک اسید: (الف) ۱۰/۵ درصد (AM-۱)، (ب) ۲۱ درصد (AM-۲) و (ج) ۴۲ درصد (AM-۳).

از بررسی شکل شناسی غشاهای P (بدون افزایش PEG)، P-۱ (با افزایش ۷۵ درصد PEG) و P-۲ (با افزایش ۱۲/۷۵ درصد PEG) نتایج زیر حاصل می گردد (شکل‌های ۷ و ۸):

- وجود PEG به عنوان افزودنی باعث تغییر شکل شناسی غشای PVA شده و منجر به کاهش ضخامت و تراکم پوسته و افزایش ضخامت، تخلخل و اندازه حفره‌ها در لایه زیرین غشاهای P-۱ و P-۲ نسبت به غشای P شده است.

- افزایش غلظت PEG باعث کاهش ضخامت و تراکم پوسته و افزایش تخلخل لایه زیرین شده است.

- بررسی بعمل آمده از سطح پوسته غشاهای P، P-۱ و P-۲ با دستگاه SEM تا بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ نشان می دهد که سطح کاملاً صاف و بدون حفره است.

#### مقایسه اثر استیک اسید و PEG بر عملکرد غشا

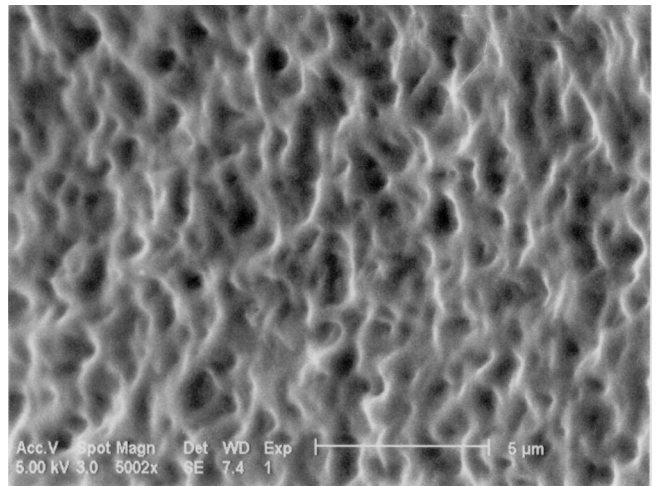
از مقایسه عملکرد غشاها در شکل‌های ۳ و ۴ می توان دریافت که استیک اسید در بهبود عملکرد و افزایش نفوذپذیری غشا و سرعت عمل دیالیز از PEG بهتر بوده است. علاوه بر این استیک اسید به هر نسبتی در محلول PVA و امکان ساخت غشا با هر غلظتی از استیک اسید وجود دارد. ولی حلالیت PEG در محلول PVA محدود است و به غلظت و درجه پلیمر شدن PVA و وزن مولکولی PEG بستگی دارد و هر چه این پارامترها بیشتر شود میزان حلالیت PEG نیز کمتر می شود. از نظر خواص مکانیکی اثر PEG نسبت به استیک اسید در بهبود مقاومت مکانیکی غشا در برابر نیروی پارگی و کششی مشهودتر است.

بررسی شکل شناسی غشاهای AM-۱ با ۱۰/۵ درصد استیک اسید و P-۱ با ۸/۵ درصد PEG نیز نشان می دهد که اثر استیک اسید نسبت به PEG در کاهش ضخامت پوسته، افزایش تخلخل و اندازه حفره و ضخامت لایه زیرین بیشتر است.

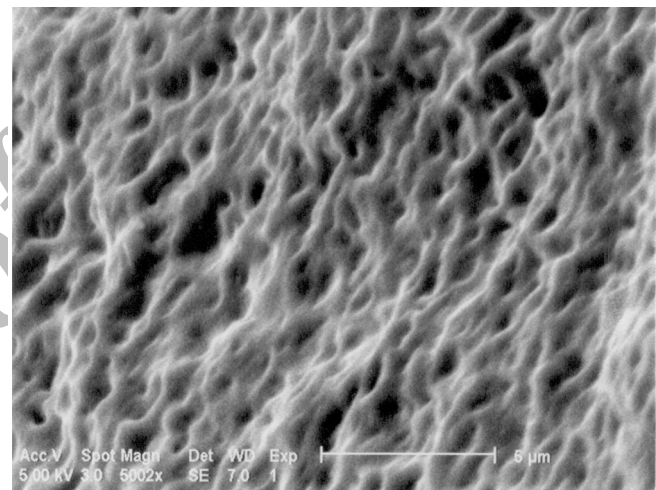
#### مکانیسم تشکیل غشا

پوسته و لایه زیرین غشای بی تقارن دارای دو مکانیسم تشکیل متفاوت و در نتیجه دو شکل شناسی مختلف است. به منظور درک بهتر مکانیسم تشکیل غشای بی تقارن، مکانیسم تشکیل دو لایه به صورت جداگانه تجزیه و تحلیل می شود.

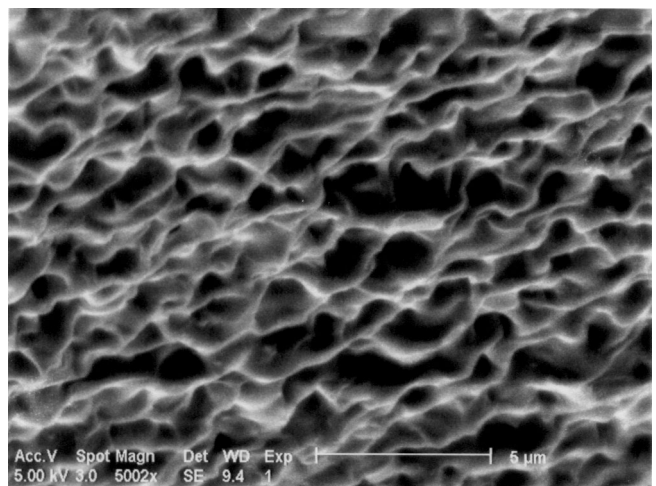
بر اساس مشاهدات انجام شده قبلی (شکل ۱)، غشای PVA بدون هر نوع افزودنی دارای یک لایه پوسته ضخیم و متراکم و یک لایه زیرین نازک و با تخلخل بسیار کم است. دلیل این امر آن است که هنگامی محلول PVA در حمام انعقاد غوطه ور می شود، ابتدا لایه پوسته در فصل مشترک محلول پلیمر - حمام انعقاد (در اثر رسوب PVA در حمام انعقاد) تشکیل می شود. آب موجود در محلول پلیمر در فصل مشترک



(الف)

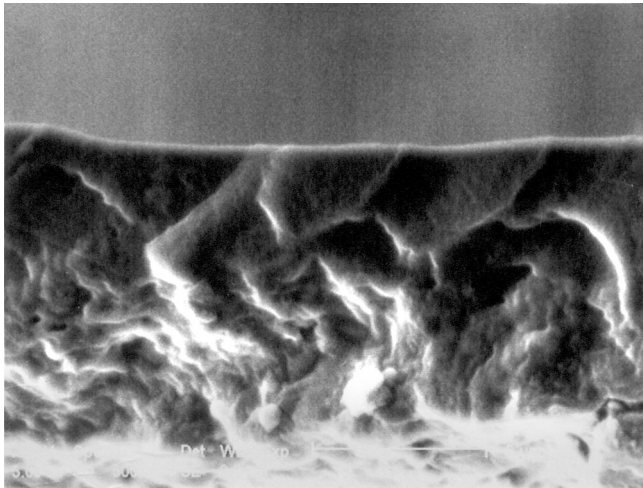


(ب)

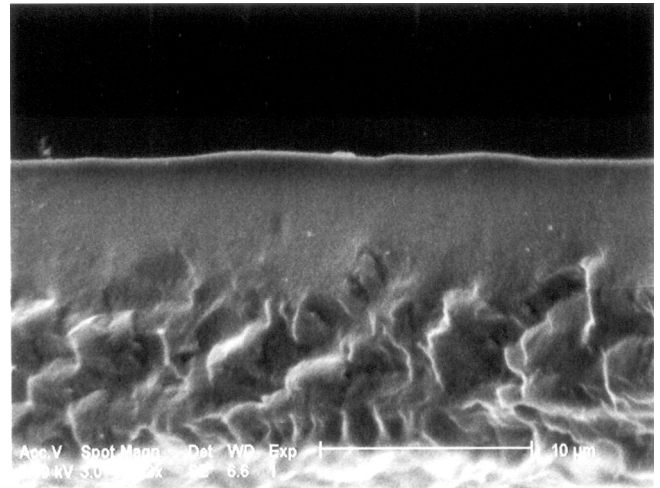


(ج)

شکل ۶- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطح زیرین غشاها با مقادیر مختلفی از استیک اسید : (الف) ۱۰/۵ درصد (AM-۱)، (ب) ۲۱ درصد (AM-۲) و (ج) ۴۲ درصد (AM-۳).



(ب)



(الف)

شکل ۷- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ از سطح مقطع غشاها با مقادیر مختلفی از PEG: (الف) ۸/۵ درصد (P-۱) و (ب) ۱۲/۷۵ درصد (P-۲).

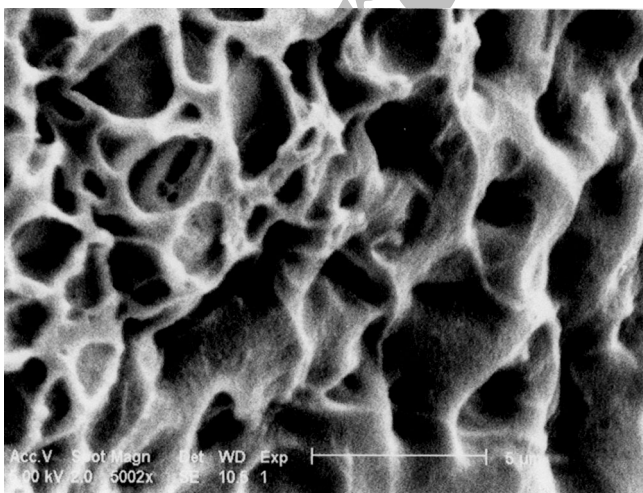
این گونه است که وجود این افزودنیها باعث کاهش غلظت PVA در محلول پلیمر و در نتیجه در فصل مشترک آن و حمام انعقاد می شود. بنابراین، سرعت رسوبگیری کاهش می یابد و در اثر آن ضخامت و تراکم پوسته کاهش پیدا می کند. به عبارت دیگر، مقاومت در برابر ورود جریان نفوذی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر، (لایه زیرین) کمتر می شود. اثر مهمتر وجود استیک اسید و PEG افزایش سرعت جریان ورودی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر در اثر افزایش غلظت یونهای موجود در محلول پلیمر و تلاش برای رسیدن به حالت تعادل الکتروستاتیکی است [۸].

#### مقایسه اثر استیک اسید و PEG بر شکل شناسی غشا

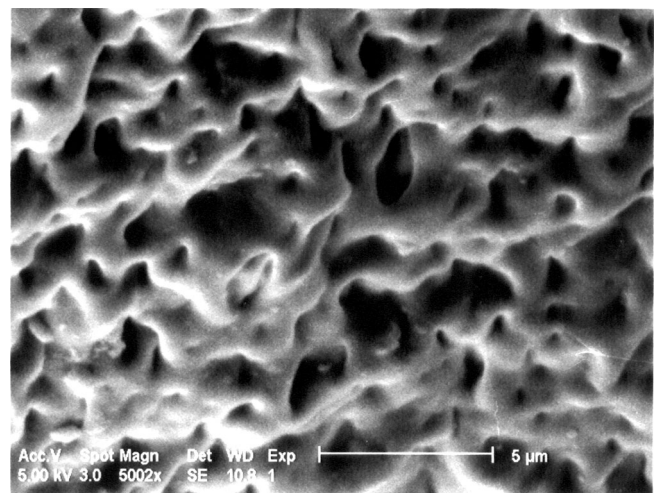
افزودن استیک اسید و PEG باعث افزایش غلظت یونها در محلول پلیمر می شود، ولی قدرت یون شدن استیک اسید از PEG بیشتر و وزن

آن با حمام انعقاد تحت تأثیر غلظت زیاد یونهای حاصل از یون شدن نمک سدیم سولفات و سود در حمام انعقاد، سرعت از محلول پلیمر خارج شده و وارد حمام می شود (آبگیری از پوسته). این امر باعث ازدیاد غلظت موضعی پلیمر و افزایش گرانیروی آن در فصل مشترک (پوسته) می شود. بدین ترتیب افزایش غلظت پلیمر در فصل مشترک منجر به خروج سریع آب و در نتیجه تشکیل یک پوسته ضخیم و متراکم می گردد.

از طرف دیگر، یک جریان نفوذی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر پس از تشکیل پوسته بوجود می آید که باعث ایجاد حفره در لایه زیرین در اثر جدایی فاز می شود، اما چون سرعت جریان خروجی آب از محلول پلیمر به حمام انعقاد بیشتر از سرعت جریان ورودی به آن از حمام انعقاد است، ضخامت و تراکم پوسته بیشتر از لایه زیرین است. نحوه اثر استیک اسید و PEG بر تشکیل غشای بی تقارن PVA به



(ب)



(الف)

شکل ۸- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطح زیرین غشاها با مقادیر مختلفی از PEG: (الف) ۸/۵ درصد (P-۱) و (ب) ۱۲/۷۵ درصد (P-۲).

عملکرد و شکل شناسی غشا PVA را تغییر دهد. برای توصیف نحوه اثر این افزودنیها بر مکانیسم غشا تمایل متقابل محلول پلیمر و حمام انعقاد برای رسیدن به حالت تعادل الکترواستاتیکی و جریانهای ورودی و خروجی به محلول پلیمر مطرح می شوند.

افزودن استیک اسید و PEG به محلول پلیمر PVA باعث افزایش سرعت جریان ورودی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر و افزایش سرعت جدایی فاز می شود. همچنین، نتایج نشان می دهد که با کنترل غلظت استیک اسید یا PEG می توان ساختار غشای PVA را برای کاربردهای مختلف تغییر داد.

#### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت شورای پژوهشهای علمی کشور در اجرای این طرح ملی قدردانی می شود.

#### مراجع

1. Loeb S. and Sourirajan S., Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, *Adv. Chem. Ser.*; **38**, 117 - 139, 1963.
2. Mulder M.; *Basic Principles of Membrane Technology*; Kluwer Dordrecht, 1991.
3. Paul W. and Sharma C.P.; Polyacrylonitrile-Reinforced Polyvinyl Alcohol Membranes: Mechanical and Dialysis Performance, *J. Appl. Polym. Sci.*; **57**, 1447-1457, 1995.
4. Kesting R.E.; *Synthetic Polymeric Membranes*; Wiley, New York, 1985.

مولکولی آن کمتر است. همچنین، افزودن استیک اسید گرانی محلول PVA را کم می کند، در حالی که افزودن PEG به عکس باعث افزایش گرانی محلول پلیمر PVA می شود.

بر اساس دلایل یاد شده استیک اسید بیش از PEG بر شکل شناسی غشا اثر می گذارد و آن را تغییر می دهد. بررسی عکسهای SEM برای شناخت شکل شناسی غشاهای AM-1 با ۱۰/۵ درصد استیک اسید و P-1 با ۸/۵ درصد PEG نشان می دهد که اثر استیک اسید نسبت به PEG در کاهش ضخامت پوسته و افزایش تخلخل، اندازه حفره و ضخامت لایه زیرین بیشتر است.

#### نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان می دهد که افزودن استیک اسید و PEG می تواند

5. Chuang W.Y. and Young T.H., The Effect of Acetic Acid on the Structure and Filtration Properties of Polyvinyl Alcohol Membranes, *J. Membr. Sci.*; **172**, 241-251, 2000.
6. Kensaku K., Polyvinyl Alcohol-Based Hollow Fiber Membrane and Process for Producing the Same, *US Pat. 5,976,433*; 1999.
7. Sakurada I.; *Polyvinyl Alcohol Fibers*; Marcel Dekker, New York, 1985.
8. Young T.H. and Chen L.W., A Two Step Mechanism of Diffusion-Controlled Ethylene Vinyl Alcohol Membrane Formation, *J. Membr. Sci.*; **57**, 69-81, 1991.