

اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون PES توسط افزودن نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با سورفاکتانت سدیم سترات

سارا مرادی، عبدالرضا مقدسی*، سمانه بنده علی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۱۶ اسفند ۱۳۹۸ دریافت پس از اصلاح: ۱۷ آذر ۱۳۹۹ پذیرش نهایی: ۱۴ شهریور ۱۳۹۹</p>	<p>در تحقیق حاضر، غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از روش وارونگی فاز ساخته شدند. در ساخت غشاها از نانوذرات اکسید آهن با غلظت ۰/۵ درصد وزنی و غلظت‌های مختلف از سدیم سترات استفاده شد. جهت بررسی تشکیل پیوندهای شیمیایی مورد نظر از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد. همچنین مورفولوژی و توپوگرافی سطحی غشاها به ترتیب توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شدند. نتایج، بالاترین شار آب خالص ($47 L/m^2h$) و پس‌دهی نمک (۶۸٪) را در غشای محتوی ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات و ۰/۳ درصد وزنی سدیم سترات نشان داد. اگرچه پس‌دهی نمک در مقایسه با غشای خالص پلی اترسولفون افزایش کمی پیدا کرد (حدود ۱۱٪). اما شار آب خالص به میزان ۶۶٪ نسبت به غشای پلی اترسولفون خالص بهبود پیدا کرد. همچنین پخش همگن نانوذرات و حضور گروه‌های آب‌دوست باعث کاهش زبری سطح و بهبود خواص ضد گرفتگی غشاها شد.</p>
<p>کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون نانوذرات اکسید آهن سورفاکتانت سدیم سترات خواص ضد گرفتگی پلی اترسولفون</p>	<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>
<p>* عهده دار مکاتبات a-moghadassi@araku.ac.ir</p>	

۱- مقدمه

امروزه کمبود آب و دستیابی به آب آشامیدنی سالم از مهمترین چالش‌های جهان است. علاوه بر این، با رشد آلاینده‌ها و حضور مقادیر بالایی از سولفات، باکتری‌ها، کلراید و ... در منابع آب‌های زیرزمینی، نیاز به توسعه روش‌های جدید با صرف انرژی و هزینه پایین‌تر برای خالص‌سازی آب، به شدت احساس می‌شود [۱]. بنابراین لزوم توجه به تصفیه‌ی آب و تامین آب آشامیدنی سالم از اهمیت بالایی برخوردار است. نانوفیلتراسیون (NF)^۱ به عنوان اولین فرایندهای جداسازی غشایی در شیرین‌سازی آب مورد توجه بوده است [۲]. غشاهای نانوفیلتراسیون با دارا بودن حفراتی در محدوده ۰/۵ تا ۲ نانومتر می‌توانند نمک‌های چند ظرفیتی را در فشارهای عملیاتی پایین‌تر از اسمز معکوس جداسازی کنند [۳-۶]. مواد پلیمری متنوعی برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده می‌شوند که از جمله آن‌ها می‌توان به پلی‌آمید، پلی‌اتر سولفون [۷]، پلی‌سولفون [۸]، پلی‌اتیلن گلیکول [۹] و ... اشاره نمود. در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون معمولاً از مواد پلیمری به دلیل مزیت‌هایی مانند قیمت پایین و فرآیند ساخت ساده‌تر، استفاده می‌شود اما این مواد دارای مقاومت حرارتی و شیمیایی پایینی هستند و این امر باعث محدودیت در استفاده از این مواد در مدت طولانی می‌گردد [۱۰]. گرفتگی یکی دیگر از پدیده‌هایی است که به دلیل حضور آلاینده‌ها در سطح غشا باعث کاهش عملکرد جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون می‌گردد. برای حل این چالش‌ها روش‌های مختلفی از جمله اصلاح سطحی به صورت فیزیکی و شیمیایی و اضافه کردن مواد افزودنی وجود دارد. در میان این روش‌ها، نانومواد آلی و معدنی مانند اکسیدهای فلزی، اکسید گرافن، نانولوله‌های کربنی، زئولیت‌ها، سیلیکا و نانوذرات آلی-معدنی به عنوان مواد افزودنی برای ساخت غشاهای پلیمری با عملکرد بالا استفاده شده است. نانوذرات اکسید فلزی به طور گسترده‌ای به عنوان یک افزودنی برای بهینه‌سازی غشاهای NF استفاده می‌شود. در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی، نانوذرات اکسید آهن اثرات قابل توجهی در عملکرد جداسازی غشاهای NF نشان می‌دهند که توسط بسیاری از مطالعات تایید شده است [۱۱، ۱۲].

نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن توانایی جذب بالا، واکنش پذیری عالی و پتانسیل بالایی برای تبادل یون را نشان می‌دهند. علاوه بر این، این نانوذرات دارای هزینه کم و ایمنی

محیط زیستی بالا هستند. اما با این وجود، از جمله چالش‌ها در استفاده از نانوذرات اکسید آهن، پراکندگی پایین و تجمع این نانوذرات در ماتریس غشا و یا در سطح غشا و همچنین بازیافت نانوذرات اکسید آهن است [۱۳]. بنابراین، مطالعات زیادی به منظور بهبود پراکندگی اکسید آهن و افزایش توانایی بازیافت انجام شده است. روش‌های مختلفی برای غلبه بر این چالش‌ها وجود دارد. برای مثال، پراکندگی اکسید آهن در سطح بالایی با استفاده از یک حامل، یک راه حل برای بهبود پراکندگی و افزایش سایت‌های فعال جذب می‌باشد [۱۱]. همچنین، ترکیب مواد افزودنی مختلف مانند لیگاندها، سازگاری بین پلیمر و نانوذرات را افزایش می‌دهد [۱۴، ۱۵]. علاوه بر این، تشکیل یک لایه جاذب روی سطح نانوذرات یا ترکیبی از این روش‌ها، روش‌های دیگر برای ارتقاء خواص اکسید آهن برای استفاده در آماده سازی غشا است [۱۶]. جواهری و همکارانش [۱۷] با ساخت غشای نانوفیلتراسیون (poly(4-vinylpyridine)@MPS@SiO₂@Fe₃O₄) موفق به جذب مقدار زیادی نیترات شده‌اند. دارایی و همکارانش [۱۸] نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با پلی‌آنیلین و چند لایه نانولوله کربنی را تهیه کردند و از آن در ساخت غشای بر پایه پلی‌اتر سولفون بهره گرفتند. این غشاها دارای خواص ضد گرفتگی بهتر و آب‌دوستی بالاتری بودند. همچنین قائمی و همکارانش [۱۲] غشاهای پلی‌اتر سولفون اصلاح شده توسط غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده را ساختند. آنها از مواد سیلیکا، آمین و مت فرمین جهت اصلاح نانوذرات استفاده کردند. این نانوذرات تأثیرات قابل ملاحظه‌ای در افزایش تخلخل، آب‌دوستی، اندازه متوسط حفرات و شار آب خالص داشتند. همچنین در تحقیقی دیگر زین الدینی و همکارانش [۱۱] به وسیله ایجاد پیوند شیمیایی بین نانوذرات اکسید آهن و کربوکسی‌متیل کیتوزان و کاربرد آن برای اصلاح سطح غشای پلی‌اتر سولفون توانستند شار آب غشا را افزایش دهند و این امر به دلیل ایجاد گروه‌های عاملی آب‌دوست روی سطح غشا است و علاوه بر این درصد بازیابی شار غشا به ۹۱/۷٪ برای ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات رسید. در پژوهش حاضر، از ماده سدیم سیترات به عنوان افزودنی جهت بهبود پراکندگی نانوذرات اکسید آهن استفاده شد. سدیم سیترات دارای فرمول شیمیایی Na₃C₆H₅O₇ و به عنوان یک سورفاکتانت محلول در آب می‌باشد که می‌تواند خواص آب-دوستی غشا را بهبود بخشد [۱۹]. علاوه بر این برای ساخت بدنه غشا از پلیمر پلی‌اتر سولفون استفاده شد که دارای خواص خوبی برای ساخت غشا از جمله مقاومت مکانیکی و شیمیایی

^۱ Nanofiltration

سدیم سیترات

۴۰۰ دور بر دقیقه هم زده شدند تا اینکه محلول‌های یکنواختی به دست آمد. سپس محلول‌ها برای پراکندگی بهتر نانوذرات به مدت ۳۰ دقیقه درون دستگاه مافوق صوت قرار داده شدند و در مرحله بعدی محلول پلیمری برای خروج حباب‌های هوا به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق قرار گرفتند. سپس محلول‌های یکنواخت به دست آمده توسط یک فیلم-کش دستی به ضخامت ۱۵۰ میکرومتر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز و خشک با سرعت یکنواخت پخش شدند و سپس در یک حمام آب بدون یون در دمای اتاق غوطه ور شدند. پس از آن غشاهای به مدت ۲۴ ساعت درون یک ظرف حاوی آب بدون یون قرار داده شدند تا حلال باقی مانده و مواد محلول آن‌ها به صورت کامل خارج گردد و فرآیند وارونگی فاز به صورت کامل اتفاق بیفتد و بعد از آن به مدت ۲۴ ساعت بین دو برگه کاغذ صافی در هوای محیط قرار داده شدند. ترکیب درصد محلول‌های پلیمری در جدول ۱ آمده است.

۲-۳- ویژگی‌ها و مشخصات غشا

طیف سنجی مادون قرمز فوریه^{۱۰} برای مشخص کردن گروه‌های عاملی، ساختار مولکولی و پیوندهای شیمیایی در سدیم سیترات و نانوذرات اکسید آهن استفاده شد. اسکن در فضای $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با وضوح 1 cm^{-1} برای هر نمونه انجام شد. ساختارهای عرضی غشاهای آماده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)^{۱۱} مشاهده و مورد بررسی قرار گرفت. قبل از اسکن نمونه‌ها با دستگاه FESEM، نمونه‌ها در نیتروژن مایع منجمد و شکسته شدند و پس از لایه نشانی با طلا جهت هدایت الکتریکی، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شدند. همچنین برای تعیین زبری سطح غشا، از میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۲} استفاده شد. محدوده سطح اسکن شده برای این آزمون روی $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ تنظیم شد. محتوای آب^{۱۳} با استفاده از تفاوت بین وزن غشاهای خشک شده و نمونه‌های متورم اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری درصد آب همراه غشاهای تهیه شده، در مرحله اول غشاهای به مدت سه روز درون آب بدون یون قرار داده شدند و وزن خیس غشاهای به وسیله ترازو (OHAUS, Pioneer TM, Readability: 10^{-4} g, OHAUS, Corp, USA) بدست آمد.

بالا و پایداری زیست محیطی می‌باشد [۲۰]، اما این پلیمر آب‌گریز بوده و این امر باعث کاهش خواص ضد گرفتگی^۲ و کاهش شار آن می‌گردد [۲۱، ۲۲]. اصلاح غشاهای توسط غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید آهن/سدیم سیترات انجام و به وسیله آزمایش حذف سدیم سولفات مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد جداسازی غشاهای خواص ضد گرفتگی آن‌ها به وسیله آزمون شار آب خالص، پس‌دهی نمک سدیم سولفات و نسبت بازیابی شار بررسی گردید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پلی‌اتر سولفون^۳ تهیه شده از شرکت BASF با وزن مولکولی (g/mol) ۵۸۰۰۰ به عنوان ماتریس غشا، پلی‌وینیل-پیرولیدون^۴ با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ گرم بر مول به عنوان حفره‌زا، نانوذرات اکسید آهن (با متوسط سایز ذرات بیشتر از ۶۰ نانومتر با وزن مولکولی (g/mol) $213/53$) و سدیم سیترات^۵ تهیه شده از مرک^۶ آلمان به عنوان افزودنی، دی-متیل استامید^۷ تهیه شده از فلوکا^۸ سوییس به عنوان حلال و همچنین آب بدون یون به عنوان حمام غیر حلال در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفتند. علاوه بر این جهت انجام آزمایشات از محلول آبی سدیم سولفات با غلظت (mol/L) ۰/۰۱ استفاده شد.

۲-۲- تهیهی غشا

غشاهای نانوفیلتراسیون توسط روش وارونگی فاز^۹ ساخته شدند. برای ساخت غشاهای ترکیبی به روش وارونگی فاز، محلول‌های پلیمری حاوی پلی‌اتر سولفون به عنوان پلیمر پایه، دی‌متیل استامید به عنوان حلال، و غلظت‌های مختلف از نانوذرات اکسید آهن و سدیم سیترات در نظر گرفته شدند. همچنین از آنجاییکه در این مقاله هدف بررسی اثر غلظت سدیم سیترات و نانوذرات اکسید آهن در عملکرد جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون است. بنابراین غلظت پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل حفره‌زا در تمامی نمونه‌ها همانند غلظت پلیمر یکسان در نظر گرفته شد. تمامی مواد گفته شده برای مدت هشت ساعت توسط یک همزن مکانیکی با سرعت

² Anti-fouling properties

³ Polyethersulfone (PES)

⁴ Polyvinylpyrrolidone (PVP)

⁵ Sodium citrate

⁶ Merck

⁷ N, N-dimethylacetamide (DMAc)

⁸ Fluka

⁹ Phase inversion

¹⁰ . Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

¹¹ . Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

¹² . Atomic force microscopy (AFM)

¹³ . Water content

جدول ۱. مشخصات ترکیب درصد محلول های پلیمری در ساخت غشا

غشا ء	دی متیل استامید (درصد وزنی)	پلی اترسولفون (درصد وزنی)	پلی وینیل- پیرولیدون (درصد وزنی)	نانوذره (درصد وزنی)	سدیم سیترات (درصد وزنی)
M1	۸۱	۱۸	۱	۰	۰
M2	۸۰/۵	۱۸	۱	۰/۵	۰
M3	۸۰/۴	۱۸	۱	۰/۵	۰/۱
M4	۸۰/۳	۱۸	۱	۰/۵	۰/۲
M5	۸۰/۲	۱۸	۱	۰/۵	۰/۳
M6	۸۰/۱	۱۸	۱	۰/۵	۰/۴
M7	۸۰	۱۸	۱	۰/۵	۰/۵

خطای آزمایشگاهی، همه‌ی آزمایشات سه بار آزمایش تکرار شدند و سپس مقدار میانگین گزارش شد. برای برآورد میانگین اندازه حفرات سطحی^{۱۶} از معادله Guerout-Elford-Ferry بر مبنای شار آب خالص غشاهای اصلاح شده استفاده شد [۲۶]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9-1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon a \Delta p}} \quad (۳)$$

در اینجا η ، L و Q به ترتیب ویسکوزیته آب $10^{-4} \times 8/9$ پاسکال ثانیه، ضخامت غشا برحسب (m) و حجم فلاکس آب خالص خروجی از غشا برحسب (m^3/s) می‌باشد. ε تخلخل غشا، a سطح مقطع غشا برحسب (m^2) و Δp اختلاف فشار عملیاتی $0/45$ مگاپاسکال می‌باشد.

۴-۲- آزمون عملکرد جداسازی غشا

شار عبوری آب خالص^{۱۷} و پس‌دهی^{۱۸} نمک با استفاده از سیستم فیلتراسیون انتها بسته^{۱۹} با مساحت سطح موثر $11/94$ سانتی‌متر مربع اندازه‌گیری شد. قبل از استفاده و تجزیه و تحلیل نمونه‌ها، غشاهای تهیه شده با آب بدون یون در $0/5$ مگاپاسکال به مدت ۱۵ دقیقه فشرده شدند. سپس فشار عملیاتی برای انجام آزمایشات فیلتراسیون به $0/45$ مگاپاسکال تغییر داده شد و فلاکس آب خالص اندازه‌گیری شد که به صورت J_w برحسب (L/m^2h) تعریف می‌شود. علاوه بر این، محلول آبی Na_2SO_4 با غلظت $0/1$ مولار به عنوان محلول خوراک برای ارزیابی عملکرد نانوفیلتراسیون تهیه گردید.

سپس غشاها به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای 60 درجه قرار گرفتند و به طور کامل خشک شدند و وزن آن‌ها ثابت شد. سپس وزن غشاهای خشک اندازه‌گیری شد و توسط فرمول زیر محتوی آب آن‌ها محاسبه گردید [۲۳-۲۵].

$$Water \ content(\%) = \left(\frac{w_w - w_d}{w_w} \right) \times 100 \quad (۱)$$

در اینجا w_w و w_d به ترتیب وزن خیس و خشک (kg) غشاها می‌باشد. برای حداقل کردن خطای آزمایشگاهی، همه اندازه‌گیری‌ها سه بار انجام گرفت و مقدار میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه نهایی گزارش شد.

زاویه تماس آب^{۱۴} با استفاده از وسیله‌ی اندازه‌گیری زاویه تماس (G10, Kruss, Germany) تعیین شد. تست زاویه تماس برای ارزیابی تغییرات میزان آب‌دوستی و خواص ترشوندگی سطح غشاهای ساخته شده استفاده شد. زاویه تماس توسط آنالیزور زاویه تماس و برای قطره آب بدون یون روی سطح غشا اندازه‌گیری شد. برای به حداقل رساندن خطای آزمایشی، زاویه تماس در پنج نقطه تصادفی برای هر نمونه اندازه‌گیری شد و سپس میانگین آنها گزارش شد. همه آزمایشات در دمای محیط انجام شد.

معادله زیر برای محاسبه‌ی تخلخل^{۱۵} کلی در غشاها مورد استفاده قرار گرفت:

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{w_w - w_d}{\rho_f V_m} \right) \times 100 \quad (۲)$$

در اینجا V_m و ρ_f به ترتیب دانسیته آب (kg/m^3) و حجم غشا (m^3) می‌باشند. قابل ذکر است که برای جلوگیری از

¹⁶ . Mean pore size

¹⁷ . Pure water flux

¹⁸ . Rejection

¹⁹ . Dead-end cell

¹⁴ . Water contact angle

¹⁵ . Porosity

سدیم سیترات

غشاهای ساخته شده در شکل (c) قابل مشاهده می‌باشند. برای سدیم سیترات، باندهای مشخص شده در 1421 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن گروه COO^- و در 1588 cm^{-1} برای کشش نامتقارن گروه COO^- ، و ارتعاش کششی در 3452 cm^{-1} مربوط به حضور گروه‌های OH است [27]. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز برای نانوذرات خالص اکسید آهن در محدوده $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ انجام و در شکل 2 (b) نشان داده شده است. طیف سنجی اکسید آهن نشان دهنده یک پیک جذب قوی و گسترده در 574 cm^{-1} است که نشانگر پیوند Fe-O در نانوذرات اکسید آهن می‌باشد و همچنین یک پیک گسترده در 3431 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به گروه کشش O-H است [28]. در شکل 2 (c) طیف سنجی غشای پلی اتر سولفون حاوی نانوذرات اکسید آهن/سدیم سیترات نشان داده شده است. پیک‌های قابل مشاهده در 1580 cm^{-1} و 574 cm^{-1} ، به ترتیب به دلیل وجود پیوندهای COO^- و Fe-O می‌باشد. علاوه بر این پیک در محدوده $1258-1275 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به $\text{C}=\text{SO}_2=\text{C}$ و پیک در محدوده $1479-1599 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل وجود حلقه بنزنی در غشای پلی اتر سولفونی می‌باشد [29].

۳-۲- مشخصات غشاها

روش‌های تشخیص غشایی شامل تصاویر سطح و مقاطع عرضی غشاها و همچنین آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی برای تعیین مورفولوژی سطح و ساختار غشاها بکار گرفته شد.

۳-۲-۱- مورفولوژی

تصاویر مقاطع عرضی غشاهای آماده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و سائز حفرات غشایی، برای مشاهده تغییرات مورفولوژی غشا و پخش نانوذرات اکسید آهن (۵٪ وزنی) در حضور غلظت‌های مختلف سورفاکتانت سدیم سیترات مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل 3، تمامی نمونه‌ها دارای یک ساختار نامتقارن با یک لایه بالایی چگال و یک زیرلایه متخلخل هستند. افزودن نانوذرات آب‌دوست به محلول پلیمری باعث افزایش جریان ورودی غیر حلال به داخل فیلم پلیمری و همچنین خروج حلال از ساختار می‌شود [30، 31]. خروج سریع‌تر حلال از ساختار باعث شکل‌گیری سریع لایه فعال بالایی غشا می‌گردد و این امر یک مقاومت اضافی را در برابر انتقال جرم به وجود می‌آورد و زمان تبادل بین حلال و غیر حلال را در

معادلات زیر جهت محاسبه شار آب خالص غشاهای تمیز و پس‌دهی مورد استفاده قرار گرفتند:

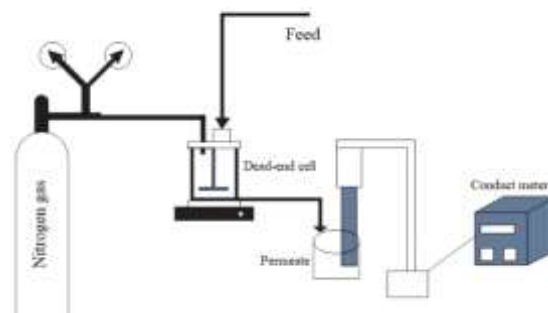
$$j_{w,I} = \left(\frac{V}{A \Delta t} \right) \quad (4)$$

$$R\% = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (5)$$

در اینجا $A, V, \Delta t, C_p$ و C_f به ترتیب مقدار حجم ماده عبوری از غشا برحسب (L)، سطح مقطع موثر غشا برحسب (m^2)، زمان برحسب (h)، غلظت یون‌ها در خوراک و محلول عبوری (mg/L) از غشا می‌باشند. شکل 1 نشان‌دهنده یک سیستم فیلتراسیون انتها بسته است.

پس از آن، فلاکس عبوری محلول شیر خشک (J_p)، برحسب (L/m^2h) با غلظت 8000 میلی‌گرم در لیتر، در محدوده 0/45 مگاپاسکال به مدت دو ساعت بر اساس مقدار آب منتقل شده از غشا برای تعیین نسبت بازیابی شار مورد بررسی قرار گرفت. پس از فیلترکردن محلول شیر، غشاهای مسدود شده با آب مقطر به مدت 15 دقیقه شسته شدند. شار آب خالص ($j_{w,2}$) برحسب (L/m^2h) دوباره بعد از تست گرفتگی غشا اندازه‌گیری شد و (FRR%) به شرح زیر محاسبه شد:

$$FRR(\%) = \left(\frac{j_{w,2}}{j_{w,1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

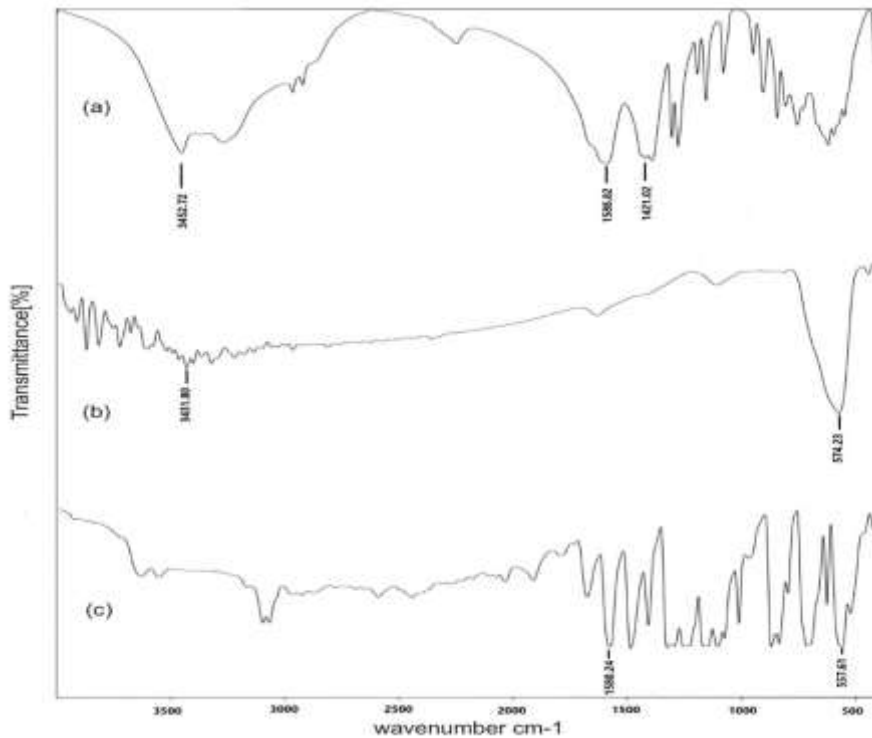


شکل 1. سیستم فیلتراسیون انتها بسته جهت بررسی عملکرد فیلتراسیون [2].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات نانوذرات اکسید آهن و سدیم سیترات

نتایج آنالیز طیف سنجی مادون قرمز برای نانوذرات اکسید آهن و سدیم سیترات در شکل 2 نشان داده شده است. سدیم سیترات در شکل (a)، نانوذرات اکسید آهن در شکل (b) و



شکل ۲. طیف سنجی FTIR از سدیم سیترات (a)، نانوذرات اکسید آهن (b) و غشای پلی اترسولفون حاوی نانوذرات اکسید آهن/سدیم سیترات (c)

تغییر فاز با نرخ پایین تر انجام می‌شود، اما به دلیل آب‌دوست بودن سیترات سدیم و نانوذرات اکسید آهن، تبدیل فاز سریع-تر اتفاق می‌افتد و ساختار انگشتی در حفره‌های غشا شکل می‌گیرد.

از میان غشاهای ۵، ۶، و ۷ غشای شماره ۵ بیشترین میزان کانال‌های ناپیوسته را در غشا ارائه داده است. ایجاد چنین ساختارهایی به برهمکنش و تعامل زنجیره‌های پلیمری با یکدیگر و یا زنجیره‌ی پلیمری با نانوذرات بر می‌گردد که بر حسب میزان غلظت نانوذرات در ساختار غشا تغییر می‌کنند. می‌توان گفت میزان غلظت نانوذرات و سدیم سیترات به اندازه‌ای نیست که بتواند در طی فرایند تبادل فازی بیشتر نانوذرات را به سطح غشا انتقال دهند، بنابراین منتهی به تشکیل کانال‌های ناپیوسته در غشا می‌شوند و این اتفاق در مورد غشای شماره ۵ واضح است. با افزایش بیشتر سدیم سیترات و بنابراین افزایش سرعت تبادل فازی، نانوذرات به سطح غشا حرکت می‌کنند و منتهی به تشکیل کانال‌ها با ساختارهای پیوسته و طویل می‌شوند. این روند برای غشای شماره ۶ مشخص است. مهاجرت نانوذرات به سطح غشا منتهی به افزایش ضخامت لایه‌ی گزینشی در غشاهای ۵ و ۶ می‌شود. هر چند که با افزایش غلظت سدیم سیترات و افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری نرخ تبادل فازی کاهش می‌یابد و

زیر لایه غشا افزایش می‌دهد، و از این رو، حفرات در زیر لایه از حالت اسفنجی به ساختار انگشتی تبدیل می‌گردند [۱۳، ۳۲]. با توجه به عکس‌ها، مشاهده می‌شود که افزایش سدیم سیترات در ساختار غشا باعث افزایش قابل توجه اندازه کانال-های انگشتی در غشای شماره پنج، شش و هفت می‌شود. اندازه حفرات غشایی در تصاویر نشان داده شده است. همچنین ضخامت لایه فعال روی سطح بالایی غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای بدون افزودنی (نمونه‌ی ۱) افزایش یافت [۳۳]. وجود سدیم سیترات به عنوان یک افزودنی آنیونی و آب‌دوست با خواص مشابه غیر حلال (آب) در محلول پلیمری منجر به ناپایداری بیشتر پلیمر به علت تشکیل پیوندهای سدیم سیترات-پلیمر می‌شود که باعث کاهش تعامل زنجیره-های پلیمری می‌شود. این در نهایت منجر به تبدیل سریع فاز محلول پلیمری در غیر حلال می‌شود. و مهاجرت نانوذرات اکسید آهن به سطح پلیمر می‌شود. در نتیجه، این نوع رفتار منجر به تشکیل حفره‌های بزرگ‌تر در ساختار غشایی می‌شود و بنابراین آب‌دوستی غشا و شار آب افزایش می‌یابد و همچنین ضخامت لایه‌ی گزینشی غشا افزایش می‌یابد [۳۴، ۳۵]. از سوی دیگر حضور سدیم سیترات، ویسکوزیته محلول پلیمری را افزایش می‌دهد که منجر به کاهش میزان تبادل حلال و غیر حلال در طی فرایند تبدیل فاز می‌شود. در این حالت،

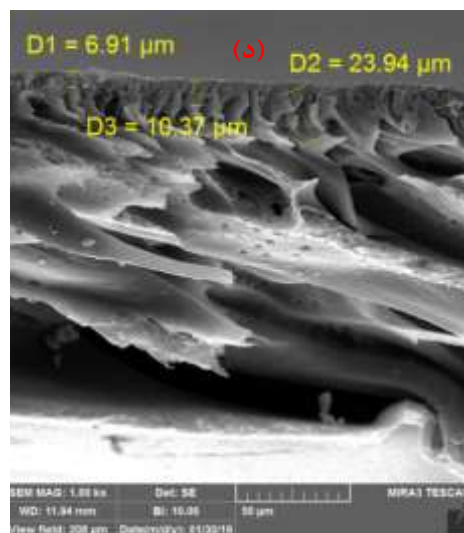
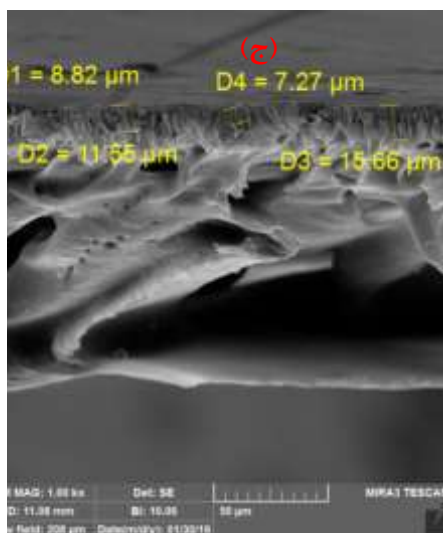
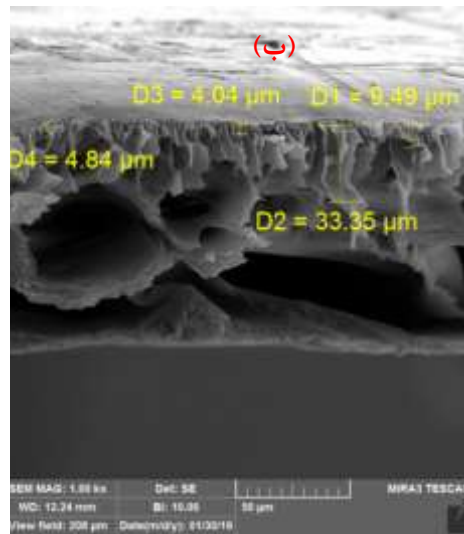
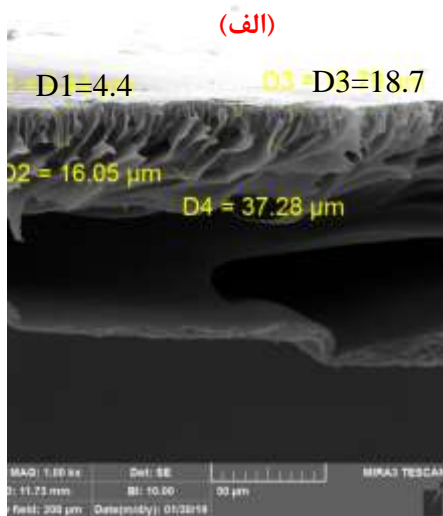
اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی‌اتر سولفون PES توسط افزودن نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با سورفاکتانت

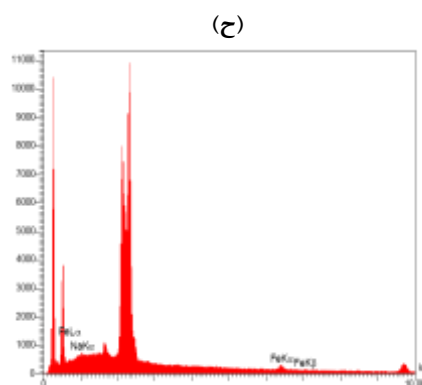
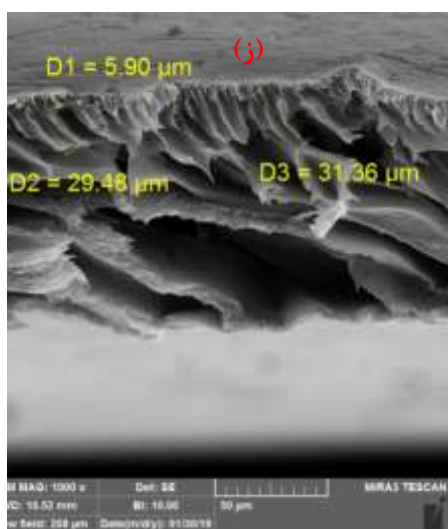
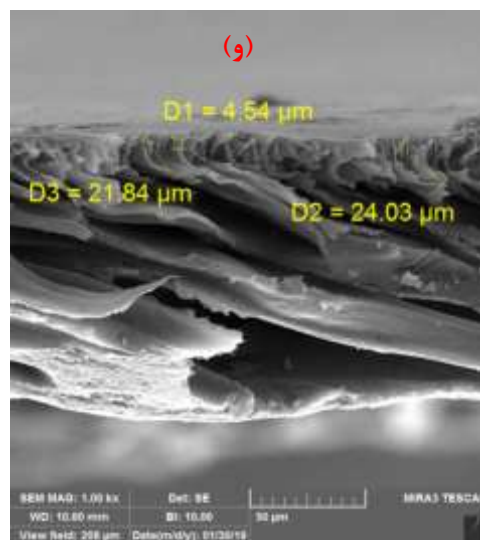
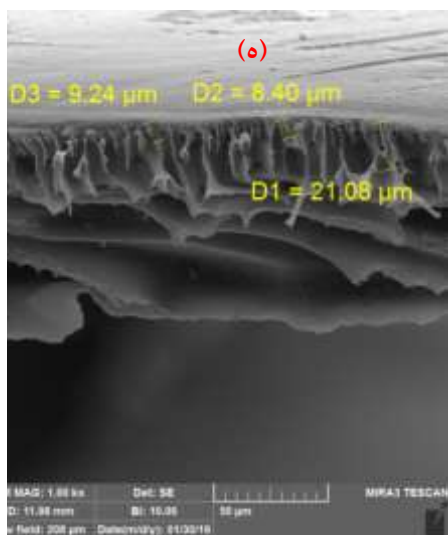
سدیم سیترات

شکل ۴ تصاویر سطح غشای خالص و غشای شماره ۲ (غشای محتوی ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات آهن و بدون سدیم سیترات) و همچنین غشای شماره ۵ (غشای محتوی ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن و ۰/۳ درصد وزنی از سدیم سیترات) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل میزان پخش بهتر نانوذرات اکسید آهن در حضور سدیم سیترات واضح است.

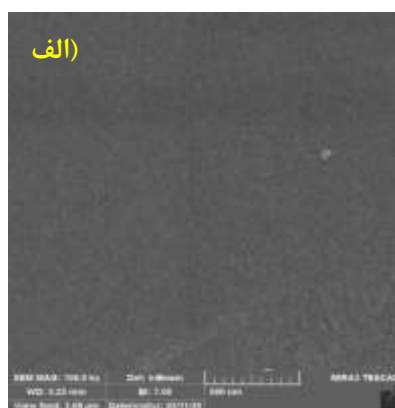
بنابراین مهاجرت به سطح نانوذرات کاهش می‌یابد بنابراین غشای شماره ۷ میزان کانال‌های ناپیوسته‌ی بیشتری نسبت به غشای شماره ۶ نشان می‌دهد و بنابراین ضخامت لایه‌ی گزینشی آن کاهش می‌یابد.

به نظر می‌رسد در غلظت کم سدیم سیترات و غلظت پایین نسبت پلیمر به حلال، اندازه‌ی حفرات تشکیل شده کوچکتر و کوتاه‌تر است. همچنین غشاها در غلظت کم نسبت پلیمر به حلال دارای استحکام کمتری هستند و ضخامت لایه‌ی گزینشی کمتر است.

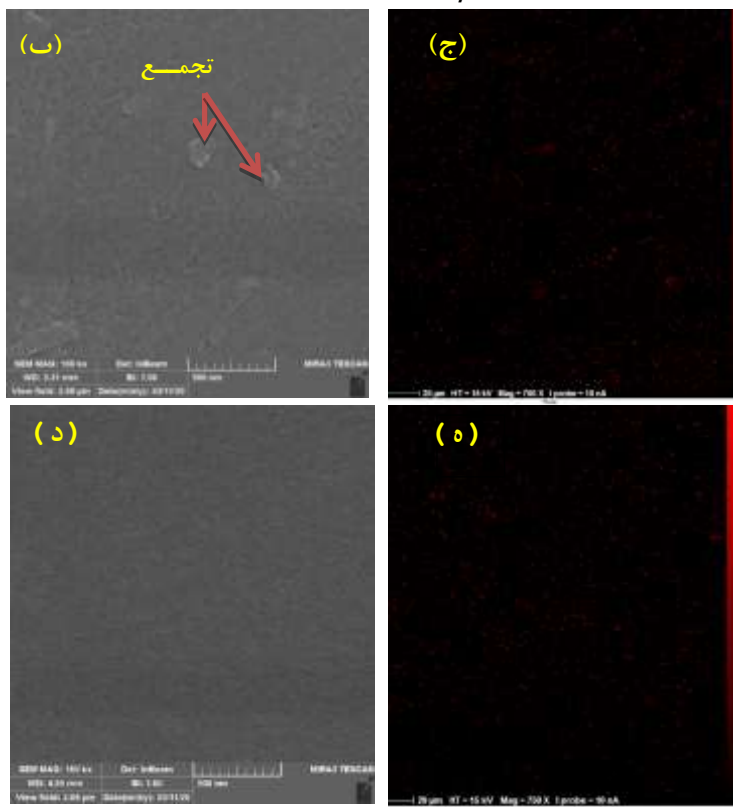




شکل ۳. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی (الف) غشای خالص (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰)؛ (ب) غشا شماره ۲ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰)؛ (ج) غشا شماره ۳ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰/۲)؛ (د) غشا شماره ۴ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰/۱)؛ (ه) غشا شماره ۵ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰/۳)؛ (و) غشا شماره ۶ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰/۴)؛ (ز) غشا شماره ۷ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰/۵) و (ح) طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه شماره ۷. (D1, D2, D3 و D4 سایز حفرات غشایی را در موقعیت‌های مختلف نشان می‌دهند).



سدیم سیترات



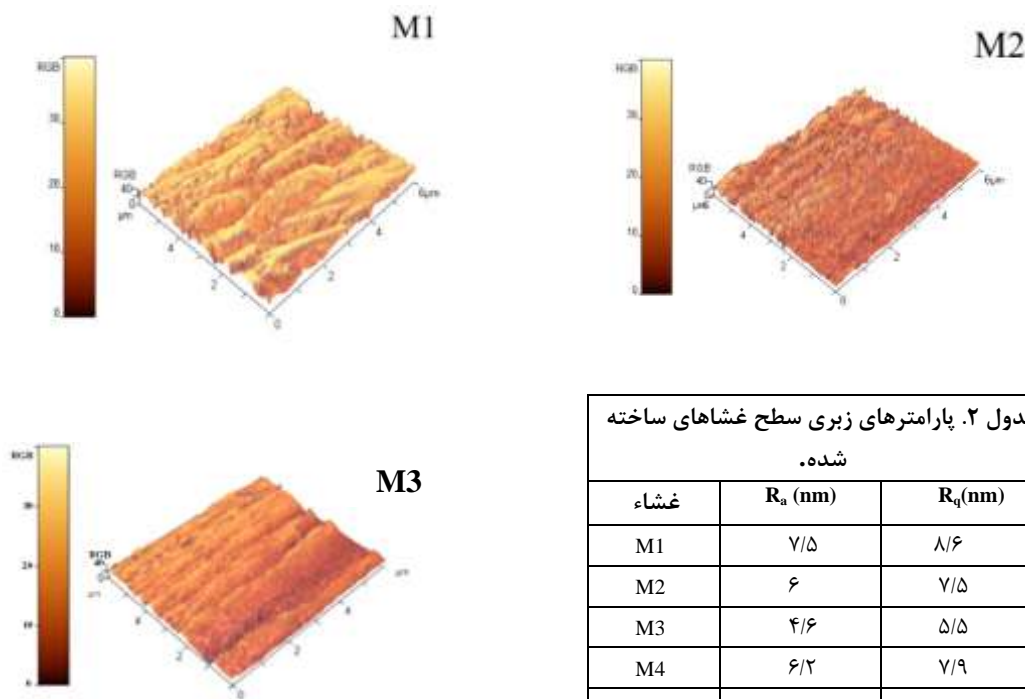
شکل ۴. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) غشای خالص (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰)؛ (ب) غشا شماره ۲ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰)؛ (ج) آنالیز نقطه‌ای EDX از مقطع عرضی غشای شماره ۲ (د) غشا شماره ۵ (درصد وزنی نانو ذرات آهن : ۰/۵، درصد وزنی سدیم سیترات: ۰/۳) و (ه) آنالیز نقطه‌ای EDX از مقطع عرضی غشای شماره ۵.

۳-۳- عملکرد فیلتراسیون غشاها

عملکرد جداسازی غشاها براساس خواص سطحی غشا توسط شار آب خالص و جداسازی نمک سولفات سدیم توسط سل نانوفیلتراسیون و میزان نرخ بازیابی شار مورد ارزیابی قرار گرفت.

محتوای آب و زاویه تماس آب: مطالعه درباره محتوای آب و زاویه تماس، جهت بررسی اثر نانوذرات اکسید آهن و سدیم سیترات بر روی ترشوندگی و آب‌دوستی غشاهای تهیه شده انجام گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، محتوای آب غشاهای اصلاح شده در مقایسه با غشای پلی اتر سولفون خالص بیشتر شده است. زیرا نانوذرات اکسید آهن که آب‌دوست هستند و سدیم سیترات که ماده‌ای محلول در آب است، باعث افزایش آب‌دوستی غشاها شده‌اند [۱۹]. شکل ۶ نشان می‌دهد که محتوای آب غشا در ابتدا با افزایش نانوذرات اکسید آهن افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند به دلیل پیوند هیدروژنی بین نانوذرات اکسید آهن و آب باشد و سپس با افزایش سدیم سیترات که یک افزودنی محلول در آب است کاهش می‌یابد. در حالی که محتوای آب در غلظت بالای سدیم سیترات، یعنی غشای شماره هفت

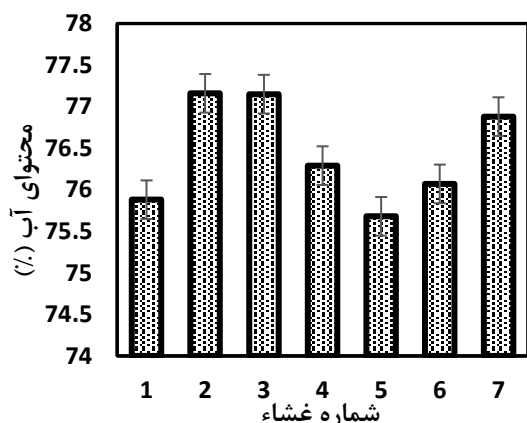
همچنین طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه غشایی شماره ۷، حضور ذرات آهن و سدیم را در ساختار غشا تایید می‌کند. برای بررسی بیشتر مورفولوژی سطح، آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) انجام و پارامترهای زبری از جمله میانگین زبری و یا میانگین حسابی انحراف از خط مورد ارزیابی (R_a) و میانگین مربعات ریشه و یا جذر متوسط مربع (R_q) غشاها اندازه‌گیری شد. شکل ۵ تصاویر سه بعدی سطح غشاها را نشان می‌دهد. زبری بیشتر سطح غشا می‌تواند موجب افزایش سایز حفرات شود. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌کنید غشای شماره سه، شش و هفت دارای کمترین میانگین زبری هستند، همچنین دارای کوچک‌ترین حفرات در لایه فعال غشا می‌باشند که در عکس‌هایی که از مقطع عرضی غشاها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده قابل مشاهده است. با افزودن نانوذرات به غشا، زبری سطح در مقایسه با غشای دارای پلی اتر سولفون خالص کاهش یافته است. از آنجا که سدیم سیترات و نانوذرات اکسید آهن آب‌دوست هستند، تبدیل فاز سریع‌تر اتفاق می‌افتد و نانوذرات آب‌دوست به سطح غشا منتقل می‌شوند، بنابراین آب‌دوستی سطح غشا افزایش می‌یابد و زبری سطح کم می‌شود [۳۶، ۳۷].



جدول ۲. پارامترهای زبری سطح غشاهای ساخته شده.

غشاء	R_a (nm)	R_q (nm)
M1	۷/۵	۸/۶
M2	۶	۷/۵
M3	۴/۶	۵/۵
M4	۶/۲	۷/۹
M5	۵/۸	۷/۳
M6	۵/۱	۶/۲
M7	۴/۸	۵/۶

شکل ۵. عکس‌های AFM از سطح غشاهای خالص (M0)، غشای حاوی ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات آهن و بدون حضور سدیم سیترات (M2) و غشای محتوی ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن در حضور ۰/۱ درصد وزنی از سدیم سیترات (M4).



شکل ۶. محتوای آب اندازه‌گیری شده برای غشاهای تهیه شده.

نکته قابل توجه این است که نانوذرات اکسید آهن به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل که موجب آب‌دوستی است، در طول مدت تبدیل فاز به سطح غشا می‌آیند و سطح غشا اولین محل تماس با آب (غیرحلال) در فرآیند تبدیل فاز است، حضور نانوذرات آب‌دوست در سطح غشا باعث آب‌دوستی بیشتر سطح می‌گردد [۳۹-۴۱]. زاویای تماس آب برای غشاهای تهیه شده در جدول ۳ آمده است.

افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد پارامتر مهم در افزایش کاهش محتوای آب نمونه‌ها ارتباط با مورفولوژی غشا و سایز حفرات غشایی دارد. به عبارتی با افزایش سدیم سیترات، میزان تبادل فازی افزایش یافته که منتهی به ایجاد حفرات بزرگتر و طولیل تر می‌شود. بنابراین توانایی غشا برای نگه داشتن آب یا به عبارتی محتوای آب کاهش می‌یابد. اما در ادامه با افزایش غلظت سدیم سیترات، میزان محتوای آب افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل انحلال سدیم سیترات در آب و بنابراین کاهش خروج آب از حفرات غشایی باشد. اندازه‌گیری زاویه تماس آب برای غشاهای تهیه شده، جهت بررسی تغییرات آب‌دوستی غشاها بعد از افزودن نانوذرات اکسید آهن و سدیم سیترات به ساختمان غشا، انجام شد. رابطه معکوسی بین آب‌دوستی غشا و زاویه تماس وجود دارد. بدین صورت که هرچه زاویه تماس سطح غشا کمتر باشد غشا آب‌دوست‌تر و هر چه زاویه تماس بیشتر باشد غشا آب‌گریزتر است [۳۸]. نتایج نشان داد که همه غشاهای اصلاح شده دارای زاویه تماس کمتری در مقایسه با غشای پلی‌اتر سولفون خالص هستند که نشان دهنده افزایش گروه‌های آب‌دوست در غشاها می‌باشد.

جدول ۳. زاویه تماس آب اندازه‌گیری شده برای غشاهای تهیه شده

غشاء	زاویه تماس نمونه (۱)	زاویه تماس نمونه (۲)	زاویه تماس نمونه (۳)	زاویه تماس نمونه (۴)	زاویه تماس نمونه (۵)	میانگین زاویه تماس (θ)
M1	۶۳	۶۱/۴	۵۸/۱	۵۹/۶	۵۸/۹	۶۰/۳
M2	۵۴/۳	۵۵/۵	۵۳/۵	۵۶/۹	۵۷/۳	۵۵/۵
M3	۴۰/۱	۴۲	۴۱/۴	۴۰/۷	۴۱/۳	۴۱/۱
M4	۵۸/۴	۵۸/۵	۵۶	۵۷/۵	۶۲	۵۸/۴
M5	۵۱/۴	۵۳/۳	۵۲/۴	۵۰/۱	۴۹/۱	۵۱/۲
M6	۳۵/۴	۴۳/۳	۳۹/۴	۳۹/۲	۴۰/۱	۳۹/۴
M7	۴۷/۴	۴۴/۲	۴۹	۵۰/۱	۵۲/۲	۴۸/۵

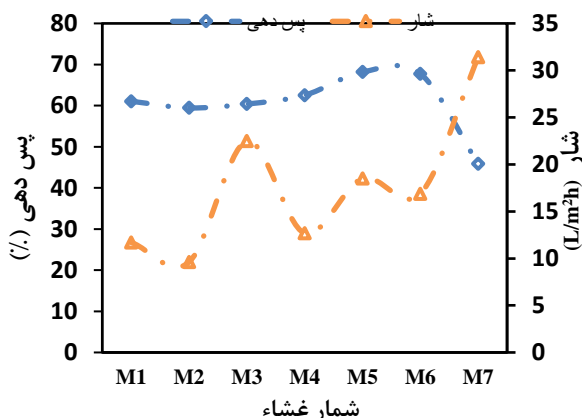
جذب آب و همچنین باعث افزایش انرژی برهم‌کنش بین سطح غشا و آب می‌شود و در نتیجه باعث بهبود ترشوندگی و بالا رفتن شار آب خالص می‌گردد [۱۳، ۴۲]. استفاده از نانوذرات اکسید آهن و سورفاکتانت سدیم سیترات باعث افزایش آب‌دوستی و محتوای آب غشا می‌شود. علاوه بر این، با افزایش سدیم سیترات، تخلخل غشاها نسبت به غشای پلی-اتر سولفون خالص بیشتر شده است که در شکل ۸ آمده است و عکس‌های میکروسکوپ الکترونی را تصدیق می‌کند. همچنین متوسط سائز حفرات در غشاهای ساخته شده که در شکل ۹ قابل مشاهده است نیز افزایش یافته است. اما به وجود آمدن کلوخگی‌ها روی سطح و درون غشا می‌تواند نقش مهمی را در تعیین اندازه حفرات در ساختار غشا ایفا کند. در این شرایط، کانال‌های انتقال می‌توانند مسدود و باعث کاهش شار شوند [۴۳، ۴۴]. بیشترین سائز متوسط حفرات مربوط به غشای شماره پنج است که باعث افزایش شار آب خالص تا $47 L/m^2h$ شده است. همچنین باید توجه داشت ساختار ناپیوسته‌ی کانال‌های غشایی یکی دیگر از عوامل مهم در کاهش میزان شار آب خالص می‌باشد. ساختار ناپیوسته‌ی کانال‌های غشایی در غشای شماره ۵ نسبت به غشاهای شماره ۶ و ۷ در تصاویر شکل ۳ مشخص است.

همچنین باید توجه داشت که اگرچه میزان آب‌دوستی غشا رابطه‌ی مستقیمی با شار آب خالص دارد. اما میزان ضخامت لایه‌ی گزینشی و مورفولوژی غشا مانند کانال‌های بهم پیوسته یا ناپیوسته اثر زیادی در انتقال مولکول‌های آب از طریق غشا دارند. بنابراین همواره نمی‌توان روند منظمی در تست زاویه تماس، محتوای آب و شار آب خالص دید. برای مثال کاهش محتوای آب در غشای شماره ۵ می‌تواند به دلیل سائز بزرگ حفرات غشایی باشد زیرا توانایی نگه داشتن مولکول‌های آب را در حفرات غشایی ندارند. همین موضوع برای موارد بعدی هم صادق است. به عبارتی مورفولوژی غشا اعم از سائز حفرات غشایی، ضخامت لایه‌ی گزینشی و ساختار کانال‌ها در تعیین ویژگی‌های غشایی نقش مهمی ایفا می‌کنند.

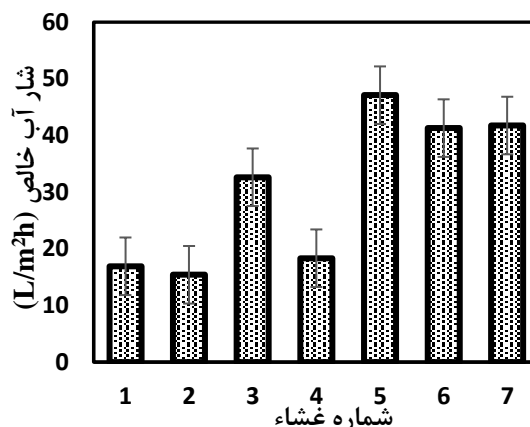
۳-۳-۳- شار آب خالص و پس‌دهی نمک

شار آب خالص برای غشاهای اصلاح شده به وسیله غلظت‌های مختلف سدیم سیترات و 0.05% وزنی اکسید آهن اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده در شکل ۷ گزارش شده است. شار آب خالص غشاهای تهیه شده، با افزایش غلظت سدیم سیترات، در مقایسه با غشا پلی‌اتر سولفون خالص که $16 L/m^2h$ بوده است، افزایش یافته است. بیش‌ترین شار آب خالص بدست آمده مربوط به غشای شماره ۵ است که دارای 0.03% وزنی سدیم سیترات بوده و برابر با $47 L/m^2h$ است. کاهش شار آب خالص در غشای شماره دو می‌تواند به دلیل ایجاد کلوخگی نانوذرات آهن و پخش شدگی نامناسب آنها در ساختمان غشا باشد، اما در غشاهای دیگر به دلیل افزودن سورفاکتانت سدیم سیترات پخش شدگی نانوذرات بهبود یافته است. عملکرد فیلتراسیون غشاها، رابطه مستقیم با ساختمان غشا و آب‌دوستی آن دارد. افزایش آب‌دوستی سطح غشا باعث

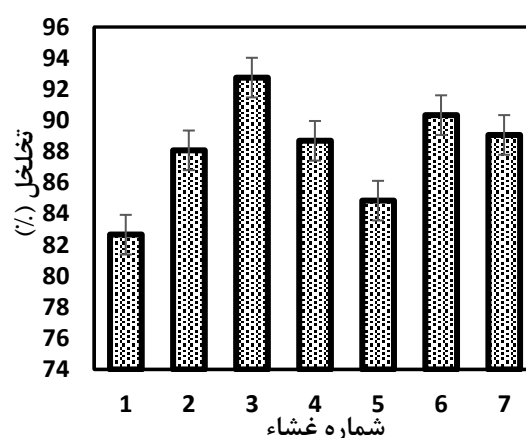
هیدروکسیل با بار منفی باعث دفع یون های SO_4^{2-} می شوند. دافعه الکترواستاتیکی حاصل از بار منفی سطح غشا و یون های سولفات یکی از مهمترین دلایل جداسازی است. بنابراین افزایش بار منفی سطح غشا با افزودن سدیم سیترات که دارای گروه های هیدروکسیل است میزان جداسازی و دفع الکترواستاتیکی یون های SO_4^{2-} را افزایش می دهد [۴۵]. میزان پس دهی و شار محلول سدیم سولفات از غشاها در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همه غشاها دارای پس دهی نمک بالاتری نسبت به غشای پلی اتر سولفون خالص هستند که می تواند ناشی از حضور بار منفی در سطح غشا باشد. پس دهی سدیم سولفات با افزایش غلظت سدیم سیترات و نانوذرات اکسید آهن افزایش یافته و بیشترین مقدار آن در غشای شماره پنج و شش مشاهده شده است. اگرچه غشای شماره ۷ میزان پس دهی کمتری از غشای شماره ۱ نشان داد که می تواند به دلیل شار آب بالای آن در نتیجهی حضور غلظت بالای سدیم سیترات و بنابراین تسهیل انتقال یون های نمک باشد. غشای شماره دو به دلیل وجود کلوخگی ها و پخش شدگی نامناسب نانوذرات اکسید آهن دارای افزایش خیلی کمی در پس دهی می باشد. غشای شماره سه دارای شار عبور نمک مناسبی است، در حالی که پس دهی نمک آن نسبت به غشای شماره یک تغییر محسوسی نداشته است. بهبود شار در غشای شماره ۳ می تواند به دلیل آبدوستی بالای این غشا باشد که در نهایت منتهی به تسهیل عبور یون های نمک از طریق غشا می شود. در غشای شماره پنج و شش به دلیل افزایش ضخامت لایه فعال، جداسازی بهتر مشاهده شد و میزان شار کاهش یافت.



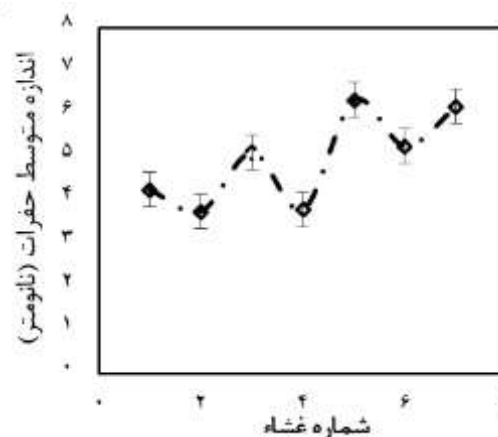
شکل ۱۰. پس دهی و شار اندازه گیری شده برای غشاهای تهیه شده.



شکل ۷. شار آب خالص اندازه گیری شده برای غشاهای تهیه شده.



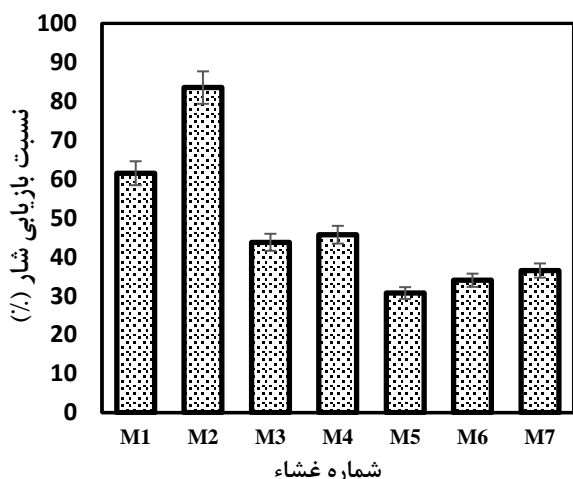
شکل ۸. تخلخل کلی محاسبه شده برای غشاهای تهیه شده.



شکل ۹. متوسط سائز حرارت برای غشاهای تهیه شده.

با توجه به بر همکنش میان غشا، نانوذرات و سیترات سدیم، بار سطحی غشا می تواند یک خصوصیت مؤثر باشد که بر عملکرد غشا به دلیل بار منفی نانوذرات و سدیم سیترات تاثیر می گذارد [۴۰]. اکسید آهن به دلیل دارا بودن گروه های

برای ایجاد برهمکنش با سدیم سیترات کاهش می‌یابد، بنابراین گروه‌های موجود در سدیم سیترات متمایل به برقراری پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب و بنابراین افزایش نسبت بازیابی شار می‌شوند. به جهت کاهش مصرف انرژی و کاهش هزینه‌ها در عملیات جداسازی توسط غشاها، خواص ضد گرفتگی غشا مورد توجه قرار گرفته و توسعه یافته است [۴۵، ۴۷].



شکل ۱۱. نسبت کاهش شار اندازه‌گیری شده برای غشاهای تهیه شده.

۴- نتیجه‌گیری

غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از روش وارونگی فاز ساخته شدند و غلظت ثابتی از نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) به همراه درصد‌های وزنی متغیر از سدیم سیترات در ساختار غشا مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر FESEM حضور نانوذرات آبدوست را در محلول پلیمری با افزایش کانال‌ها و اندازه‌ی حفرات بزرگتر در غشاهای تهیه شده نشان داد. نتایج سطح صافتری برای غشاهای تهیه شده در این مطالعه نشان داد. همچنین مقاومت مکانیکی با افزایش نانوذرات آهن و سدیم سیترات بهبود پیدا کرد.

افزودن سدیم سیترات باعث پخش شدگی بهتر نانوذرات اکسید آهن در ساختار غشا شد. حضور گروه‌های آبدوست باعث افزایش قابل توجهی در شار آب خالص شد. غشاهای دارای نانوذرات اکسید آهن و سدیم سیترات سطح صافتری را نسبت به غشای پلی اترسولفون خالص نشان دادند. بیشترین شار آب خالص ($4\text{VL}/m^2h$) و پس‌دهی نمک سدیم سولفات (۶۸٪) برای غشای شماره پنج در ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات آهن و ۰/۳ درصد وزنی سدیم سیترات بدست آمد. شار آب

با توجه به نتایج بدست آمده از زبری سطح غشاها، مشاهده شد که غشاهای شماره یک، دو و چهار دارای زبری سطح بیشتری هستند و همچنین سطح فعال بیشتری دارند، اما به دلیل آب‌گریزی غشای شماره یک و گرفتگی احتمالی غشاهای دو و چهار، شار عبوری در این غشاها کاهش یافته است. به علاوه، شار عبوری نمک از تمامی غشاها بجز غشای شماره دو از غشای پلی اترسولفون خالص بیشتر است که دلیل آن می‌تواند پخش شدگی نامناسب نانوذرات اکسید آهن و بسته شدن حفرات به وسیله نانوذرات به دلیل غلظت بالای نانوذرات باشد [۴۴، ۴۶].

۴-۳-۳- خواص ضد گرفتگی

آبدوستی سطح غشا یکی از مهم‌ترین دلایل کاهش گرفتگی می‌باشد. خواص ضد گرفتگی غشاهای تهیه شده می‌تواند به کمک اندازه‌گیری نسبت بازیابی شار عبوری مورد بررسی قرار گیرند. خواص گرفتگی غشاهای ساخته شده با استفاده از تبادل شار در طی فیلتراسیون محلول BSA و اندازه‌گیری دوباره‌ی شار آب خالص انجام گرفت. همانطور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، غشای شماره دو با نرخ بازیابی شار $(FRR\% = (j_{w,2}/j_{w,1}) \times 100)$ ۸۳/۵٪ دارای خاصیت ضدگرفتگی بهتری نسبت به دیگر غشاهاست. حضور نانوذرات آبدوست آهن باعث ایجاد یک لایه از آب روی سطح غشا می‌شود که در نهایت منجر به دفع آلاینده‌ها از روی سطح و بهبود خواص ضد گرفتگی غشا می‌گردد. همچنین ضخامت لایه‌ی گزینشی و میزان زبری سطح غشاها نیز از دیگر پارامترهای مهمی است که در میزان گرفتگی غشاها نقش دارد. به نظر می‌رسد در غشاهای محتوی نانوذرات اکسید آهن در غیاب حضور سدیم سیترات (M2)، سایز حفرات تشکیل شده در نزدیک به سطح غشا کم است و بنابراین فضا برای تجمع آلاینده‌ها در سطح غشا کم می‌شود.

به نظر می‌رسد با افزودن سدیم سیترات به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی میان نانوذرات آهن و سدیم سیترات، جایگاه‌های فعال برای جذب مولکول‌های آب کاهش می‌یابد و بنابراین میزان FRR% با افزایش سدیم سیترات کاهش می‌یابد بطوریکه در غشای شماره پنج به ۳۰/۷٪ می‌رسد. هر چند که دوباره با افزایش بیشتر سدیم سیترات به محلول غشایی، نسبت بازیابی شار بهبود پیدا کرد بطوریکه برای غشای شماره هفت به ۳۶/۵٪ رسید. زیرا در یک غلظت ثابت نانوذرات آهن، با افزایش سدیم سیترات تعداد گروه‌های عاملی نانوذرات آهن

polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol", Applied Sciences, 7, 49-58.

[10] M. Mertens, T. Van Dyck, C. Van Goethem, A.Y. Gebreyohannes, I.F. Vankelecom (2018) "Development of a polyvinylidene difluoride membrane for nanofiltration", Journal of Membrane Science, 557, 24-29.

[11] S. Zinadini, A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, M. Beygzadeh (2014) "Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles", Desalination, 349, 145-154.

[12] N. Ghaemi, S.S. Madaeni, P. Daraei, H. Rajabi, S. Zinadini, A. Alizadeh, R. Heydari, M. Beygzadeh, S. Ghouzivand (2015) "Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles", Chemical Engineering Journal, 263, 101-112.

[13] S.M. Hosseini, M. Afshari, A.R. Fazlali, S. Koudzari Farahani, S. Banderhali, B. Van der Bruggen, E. Bagheripour (2019) "Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄ polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics", Chemical Engineering Research and Design, 147, 390-398.

[14] S. Koushkbaghi, A. Zakialamdari, M. Pishnamazi, H.F. Ramandi, M. Aliabadi, M. Irani (2018) "Aminated-Fe₃O₄ nanoparticles filled chitosan/PVA/PES dual layers nanofibrous membrane for the removal of Cr (VI) and Pb (II) ions from aqueous solutions in adsorption and membrane processes", Chemical Engineering Journal, 337, 169-182.

[15] M. Zhu, L. Zhu, J. Wang, T. Yue, R. Li, Z. Li (2017) "Adsorption of Cd (II) and Pb (II) by in situ oxidized Fe₃O₄ membrane grafted on 316L porous stainless steel filter tube and its potential application for drinking water treatment", Journal of environmental management, 196, 127-136.

[16] M. Nouri, A. Marjani, M. Tajdari, F. Heidary, M. Salimi (2018) "Preparation of cellulose acetate membrane coated by PVA/Fe₃O₄ nanocomposite thin film: an in situ procedure", Colloid Polymer Science, 296, 1213-1223.

[17] F. Javaheri, S. Hassanajili (2016) "Synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂@ MPS@ P₄VP nanoparticles for nitrate removal from aqueous solutions", Journal of Applied Polymer Science, 133, 44330.

[18] P. Daraei, S.S. Madaeni, N. Ghaemi, M.A. Khadivi, B. Astinchap, R. Moradian (2013) "Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: study of magnetic field induced casting", Separation Purification Technology, 109, 111-121.

[19] K. Kimura, G. Amy, J. Drewes, Y. Watanabe (2003) "Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection", Journal of Membrane Science, 221, 89-101.

[20] Q. Shi, Y. Su, S. Zhu, C. Li, Y. Zhao, Z. Jiang (2007) "A facile method for synthesis of pegylated polyethersulfone and its application in fabrication of antifouling ultrafiltration membrane", Journal of Membrane Science, 303, 204-212.

[21] P.D. Peeva, T. Pieper, M. Ulbricht (2010) "Tuning the ultrafiltration properties of anti-fouling thin-layer hydrogel polyethersulfone composite membranes by suited crosslinker

خالص به دلیل وجود گروه‌های آب‌دوست و افزایش سایز متوسط حفرات و تخلخل، افزایش یافت. همچنین افزایش پس‌دهی می‌تواند مربوط به ایجاد بیشتر سایت‌های فعال جذب سدیم سولفات و وجود بار منفی برای دفع SO₄²⁻ باشد. و در نهایت پخش شدگی مناسب نانوذرات اکسید آهن و خواص آب‌دوستی سطح غشاها، باعث بهبود خواص ضد گرفتگی غشاها می‌شده گردید و بالاترین میزان FRR% با مقدار ۸۵/۵٪ برای غشای شماره دو در ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات آهن بدست آمد.

مراجع

[1] E. Bagheripour, A.R. Moghadassi, S.M. Hosseini (2017) "Novel nanofiltration membrane with low concentration of polyvinylchloride: Investigation of solvents' mixing ratio effect (Dimethyl acetamide/Tetrahydrofuran)", Arabian Journal of Chemistry, 10, S3375-S3380.

[2] S. Banderhali, F. Parvizian, A. Moghadassi, S.M. Hosseini (2019) "High water permeable PEI nanofiltration membrane modified by L-cysteine functionalized POSS nanoparticles with promoted antifouling/separation performance", Separation and Purification Technology, In Press.

[3] R. Hu, R. Zhang, Y. He, G. Zhao, H. Zhu (2018) "Graphene oxide-in-polymer nanofiltration membranes with enhanced permeability by interfacial polymerization", Journal of Membrane Science, 564, 813-819.

[4] S. Madaeni, S. Zinadini, V. Vatanpour (2011) "A new approach to improve antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized TiO₂ nanoparticles", Journal of membrane science, 380, 155-162.

[5] Y. Ji, W. Qian, Y. Yu, Q. An, L. Liu, Y. Zhou, C. Gao (2017) "Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials", Chinese Journal of Chemical Engineering, 25, 1639-1652.

[6] L.Y. Ng, A.W. Mohammad, C.P. Leo, N. Hilal (2013) "Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review", Desalination, 308, 15-33.

[7] E. Bagheripour, A. Moghadassi, S. Hosseini, B. Van der Bruggen, F. Parvizian (2018) "Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: Chromium removal and antifouling enhancement", Journal of industrial engineering chemistry, 62, 311-320.

[8] F.V. Adams, E.N. Nxumalo, R.W. Krause, E.M. Hoek, B.B. Mamba (2012) "Preparation and characterization of polysulfone/β-cyclodextrin polyurethane composite nanofiltration membranes", Journal of membrane science, 405, 291-299.

[9] A. León, P. Reuquen, C. Garín, R. Segura, P. Vargas, P. Zapata, P.A. Orihuela (2017) "FTIR and raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with

- removal from water", *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 20, 1517-1522.
- [34] E. Bagheripour, A. Moghadassi, S.M. Hosseini (2015) "Fabrication of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration membrane: investigation of SDS/Al₂O₃ nanoparticle concentration and solvent ratio effects", 10, 791-798.
- [35] E. Bagheripour, A.R. Moghadassi, S.M. Hosseini, M. Nemati (2016) "Fabrication and Characterization of Novel Mixed Matrix Polyethersulfone Nanofiltration Membrane Modified by Iron-Nickel Oxide Nanoparticles", *Journal of Membrane Science and Research*, 2, 14-19.
- [36] J. Alam, L.A. Dass, M. Ghasemi, M. Alhoshan (2013) "Synthesis and optimization of PES-Fe₃O₄ mixed matrix nanocomposite membrane: Application studies in water purification", *Polymer Composites*, 34, 1870-1877.
- [37] S. Hosseini, M. Askari, P. Koranian, S. Madaeni, A. Moghadassi (2014) "Fabrication and electrochemical characterization of PVC based electro dialysis heterogeneous ion exchange membranes filled with Fe₃O₄ nanoparticles", *Journal of industrial engineering chemistry*, 20, 2510-2520.
- [38] N. Rakhshan, M. Pakizeh (2016) "The effect of functionalized SiO₂ nanoparticles on the morphology and triazines separation properties of cellulose acetate membranes", *Journal of industrial engineering chemistry*, 34, 51-60.
- [39] S. Ansari, A. Moghadassi, S. Hosseini (2015) "Fabrication of novel poly (phenylene ether ether sulfone) based nanocomposite membrane modified by Fe₂NiO₄ nanoparticles and ethanol as organic modifier", *Desalination*, 357, 189-196.
- [40] E. Bagheripour, A. Moghadassi, S. Hosseini, M. Ray, F. Parvizian, B. Van der Bruggen (2018) "Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles", *Chemical Engineering Research Design*, 132, 812-821.
- [41] M. Farahani, D. Hua, T.-S. Chung (2017) "Cross-linked mixed matrix membranes consisting of carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes and P84 polyimide for organic solvent nanofiltration (OSN)", *Separation Purification Technology*, 186, 243-254.
- [42] G. Lai, W. Lau, P. Goh, A. Ismail, N. Yusof, Y. Tan (2016) "Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced salt removal performance", *Desalination*, 387, 14-24.
- [43] H.M. Hegab, L. Zou (2015) "Graphene oxide-assisted membranes: fabrication and potential applications in desalination and water purification", *Journal of Membrane Science*, 484, 95-106.
- [44] V. Vatanpour, S.S. Madaeni, A.R. Khataee, E. Salehi, S. Zinadini, H.A. Monfared (2012) "TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance", *Desalination*, 292, 19-22.
- [45] P. Daraei, S.S. Madaeni, N. Ghaemi, E. Salehi, M.A. Khadivi, R. Moradian, B. Astinchap (2012) "Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by monomers and photo-grafting conditions", *Journal of Membrane Science*, 362, 560-568.
- [22] C. Zhao, J. Xue, F. Ran, S. Sun (2013) "Modification of polyethersulfone membranes—a review of methods", *Progress in Materials Science*, 58, 76-150.
- [23] S.-H. Chen, R.-M. Liou, C.-L. Lai, M.-Y. Hung, M.-H. Tsai, S.-L. Huang (2008) "Embedded nano-iron polysulfone membrane for dehydration of the ethanol/water mixtures by pervaporation", *Desalination*, 234, 221-231.
- [24] J. Khan, B.P. Tripathi, A. Saxena, V.K. Shahi (2007) "Electrochemical membrane reactor: In situ separation and recovery of chromic acid and metal ions", *Electrochimica Acta*, 52, 6719-6727.
- [25] L. Tang, K.A. Huynh, M.L. Fleming, M. Larronde-Larretche, K.L. Chen (2015) "Imparting antimicrobial and anti-adhesive properties to polysulfone membranes through modification with silver nanoparticles and polyelectrolyte multilayers", *Journal of colloid interface science*, 451, 125-133.
- [26] E. Bagheripour, A. Moghadassi, S. Hosseini (2016) "Preparation and characterization of PES-blend-sulfonated PVC nanofiltration membranes: investigation of polymers blend ratio", *Arabian Journal for Science Engineering*, 41, 2545-2552.
- [27] A. Giri, A. Makhil, B. Ghosh, A. Raychaudhuri, S.K. Pal (2010) "Functionalization of manganite nanoparticles and their interaction with biologically relevant small ligands: Picosecond time-resolved FRET studies", *Nanoscale*, 2, 2704-2709.
- [28] E. Bagheripour, A.R. Moghadassi, F. Parvizian, S.M. Hosseini, B. Van der Bruggen (2019) "Tailoring the separation performance and fouling reduction of PES based nanofiltration membrane by using a PVA/Fe₃O₄ coating layer", *Chemical Engineering Research and Design*, 144, 418-428.
- [29] H. Abdul Mannan, H. Mukhtar, M. Shima Shaharun, M. Roslee Othman, T. Murugesan (2016) "Polysulfone/poly (ether sulfone) blended membranes for CO₂ separation", *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 1-9.
- [30] S. Ansari, E. Bagheripour, A. Moghadassi, S.M. Hosseini (2017) "Fabrication of mixed matrix poly (phenylene ether-ether sulfone)-based nanofiltration membrane modified by Fe₃O₄ nanoparticles for water desalination", *Journal of Polymer Engineering*, 37, 61-67.
- [31] S. Bano, A. Mahmood, S.-J. Kim, K.-H. Lee (2015) "Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties", *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2065-2071.
- [32] S.M. Hosseini, E. Bagheripour, M. Ansari (2017) "Adapting the performance and physico-chemical properties of PES nanofiltration membrane by using of magnesium oxide nanoparticles", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 1774-1780.
- [33] A. Gholami, A. Moghadassi, S. Hosseini, S. Shabani, F. Gholami (2014) "Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead

property changes and morphological studies", *Desalination*, 277, 171-177.

[^{۴۸}] S. Madaeni, S. Zinadini, V. Vatanpour (2013) "Preparation of superhydrophobic nanofiltration membrane by embedding multiwalled carbon nanotube and polydimethylsiloxane in pores of microfiltration membrane", *Separation Purification Technology*, 111, 98-107.

PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu (II) removal from water", *Journal of Membrane Science*, 415, 250-259.

[^{۴۶}] H. Rajabi, N. Ghaemi, S.S. Madaeni, P. Daraei, B. Astinchap, S. Zinadini, S.H. Razavizadeh (2015) "Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance", *Applied Surface Science*, 349, 66-77.

[^{۴۷}] Y. Mansourpanah, S. Madaeni, A. Rahimpour, M. Adeli, M. Hashemi, M. Moradian (2011) "Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive:

Modification of PES-based nanofiltration membranes by addition of sodium citrate surfactant modified- iron oxide nanoparticles

Sara Moradi, Abdolreza Moghadassi*, Samaneh Bandehali

Chemical Engineering Department, Arak University, Arak, Iran

ABSTRACT

In this study, PES-based nanofiltration membranes were fabricated by the phase inversion method. The Fe_3O_4 nanoparticles with the concentration of 0.5 wt.% and different concentrations of sodium citrate were used in the membrane preparation. The FTIR analysis was used to investigate the formation of chemical bonding. Moreover, membrane morphology and surface topography were studied by FESEM and AFM analysis, respectively. The results showed the highest PWF (47 L/m²h) and salt rejection (68%) for M5 at 0.5 wt.% of nanoparticles and 0.3 wt.% of sodium citrate. However, Na_2SO_4 rejection increased slightly compared with the pristine PES membrane (about 11%). But the PWF improved about 66% compared with the pristine PES. Moreover, good dispersion of nanomaterials and the presence of hydrophilic groups led to reducing surface roughness and improve antifouling properties of prepared membranes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: February 25, 2020

Received in revised form: June 27, 2020

Accepted: September 4, 2020

Key words:

Nanofiltration membrane
Iron oxide nanoparticle
Sodium citrate surfactant
Antifouling properties
Polyethersulfone

All right reserved.

* Corresponding author
a-moghadassi@araku.ac.ir