

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

وهاب سیف، حسین پیمان*، حمیده روشنفکر
گروه شیمی، واحد ایلام، دانشگاه آزاد اسلامی، ایلام، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۰ مرداد ۱۴۰۰

دریافت پس از اصلاح: ۸ شهریور ۱۴۰۱

پذیرش نهایی: ۱۱ شهریور ۱۴۰۱

کلمات کلیدی:

نانو فیلتراسیون

غشاء پلیمری

نانوذره اکسید تیتانیوم

نانوذره رس

آلاینده

چکیده

امروزه یکی از معضلات صنعت و زندگی انسان‌ها تصفیه آب و پساب‌ها از مواد آلاینده بخصوص آلاینده‌های مولکولی و یونی می باشد. در این تحقیق به کمک نانو ذرات رس و اکسید تیتانیوم و با بهره گیری از غشاء پلی اترسولفون اقدام به طراحی و سنتز غشا نانوفیلتراسیون با کارایی بالا نمودیم. جهت مشخص نمودن و بررسی خواص و مورفولوژی غشاهای ساخته شده آنالیزهای FTIR، زاویه تماس، تخلخل، AFM، TGA، SEM و همچنین فلاکس عبوری غشاء و گرفتگی آن بررسی شد. بهترین درصد پلیمر و مطلوب ترین ضخامت غشا انتخاب و سپس پارامترهای pH و دما به عنوان متغیرهای موثر انتخاب و بهینه سازی آنها صورت گرفت. نتایج بیانگر عملکرد مناسب غشا با ۱۸٪ وزنی از پلیمر و ضخامت غشا ۸۰ میکرومتر بالاترین میزان تراوش و مقاومت مشاهده شد. در شرایط اصلاح ۶٪ وزنی از نانوذره، pH قلیایی و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد بیشترین میزان حذف آلاینده مشاهده شد.

حقوق ناشر محفوظ است.

* عهده دار مکاتبات

peymanhossein@gmail.com

۱- مقدمه

لجن شیمیایی تولیدی، هزینه زیاد و بازده کم را به همراه دارند. سایر روش‌ها از جمله تصفیه الکتروشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته نیز جایگزین مناسبی برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها می‌توانند باشند، ولی این روش‌ها نیز گران‌قیمت هستند. یکی از روش‌های جدید برای تصفیه پیشرفته، فناوری‌های غشایی می‌باشند. مطالعات متعددی بر روی کاربرد غشاء در حذف رنگ و فلزات انجام شده است [۴].

نیروی محرکه لازم در فرایندهای غشایی می‌تواند به صورت اختلاف غلظت، فشار، دما و پتانسیل الکتریکی باشد. ساده‌ترین نوع غشاها بر اساس اختلاف اندازه ذرات عمل می‌کنند که از این نظر مشابه فیلترها هستند ولی غشاها از لحاظ اندازه منافذ و توزیع اندازه آن‌ها و نیز نحوه جریان، با فیلترها تفاوت دارند. وجود نیروی محرکه (فشار، غلظت، پتانسیل الکتریکی و غیره) نقش اصلی را در انجام عمل جداسازی در فرایندهای غشایی بازی می‌کند [۵]. روش‌های مختلفی برای دسته بندی روش‌های فیلتراسیون غشایی وجود دارد که یکی از این روش‌ها نانوفیلتراسیون (NF) است که فرایند نانوفیلتراسیون ترکیبات آلی ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ (MW) و همچنین بعضی نمک‌های دو ظرفیتی را از آب جدا می‌کند. فشار به کار رفته در NF از RO کمتر است. اغلب از فرایند نانوفیلتراسیون برای سبک کردن آب‌های سنگین و همچنین جهت کاهش آلودگی‌های آب استفاده می‌کنند [۶،۷]. کارایی غشاها با دو پارامتر تعیین می‌گردند که شامل دبی عبور کرده از غشا و گزینش پذیری غشاها است. فرایندهای غشایی با داشتن مزایایی چون کاهش مصرف انرژی به دلیل عدم تغییر فاز، حجم کم و عدم نیاز به فضای زیاد، تنوع در شکل و اندازه، افت فشار کم و انتقال جرم زیاد، بالا بودن راندمان جداسازی برای محلول‌های رقیق، نیاز کم به مواد افزودنی و حلال‌ها، ساده بودن طراحی غشاها و سهولت کاربرد آن‌ها در مقیاس‌های صنعتی و همچنین به دلیل اینکه دوست دار محیط زیست هستند، از سایر روش‌های جداسازی متمایز شده‌اند. غشاها از جنس‌های مختلفی مثل پلیمرهای آلی، مواد معدنی، فلزات، سرامیک و یا حتی مایعات ساخته می‌شوند. یکی از پرکاربردترین غشاها، غشاهای پلیمری می‌باشند که می‌توان به غشاهای ساخته شده از جنس پلی پروپیلن، تفلون، پلی‌امید، پلی‌ایمید و پلی‌سولفون اشاره کرد [۸]. هرکدام از این مواد بر اساس ساختار شیمیایی خود، دما و pH محیط، حلالیت مواد و مقاومت آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخلخل بالا یکی از

پیشرفت‌های کنونی در صنایع شیمیایی و صنایع مشابه، به سمت افزایش سرعت و بازده انجام فرایندها و کاهش مصرف انرژی در طول این فرایند معطوف شده است. این هدف بخصوص در فرایندهای تصفیه و جداسازی به منظور افزایش ارزش اقتصادی و حفظ محیط زیست است [۱]. در این راستا، غشاها برای جداسازی گونه‌های مختلفی از مواد در حالات جامد، مایع و گاز توسعه یافته‌اند. این روش به دلیل سهولت، کارایی و هزینه نسبت به سایر روش‌ها پیشرفت چشمگیری داشته است [۱].

وجود فلزات سنگین و رنگ‌ها در آب آشامیدنی و پساب‌های شهری و صنعتی می‌تواند اثرات مخربی بر سلامتی انسان و محیط زیست داشته باشند. برخی از فلزات نظیر کادمیم و سرب، احتمال ابتلا به سندرم خود ایمنی را افزایش می‌دهند که در اثر آن سیستم دفاعی، برخی از سلول‌ها و مولکول‌های بدن را بیگانه تلقی کرده و به آن‌ها حمله می‌کند و عوارضی همچون روماتیسم قلبی، امراض کلیوی، ناراحتی‌های عصبی و اختلال در سیستم گردش خون را باعث می‌شود [۲].

رنگ‌ها همانند رنگ اسید اورنج ۷ از جمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیبات شیمیایی یافت شده در پساب‌های صنعتی بوده که بنا به دلایلی از قبیل کاهش قابلیت نفوذ نور و به دنبال آن ایجاد اختلال در انجام فرایند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت فراوانی برخوردار می‌باشند. این بر کیفیت آب برای مصارف شرب و سایر مصارف اثر منفی برجای گذاشته و درعین حال سبب بروز آلرژی، درماتیت، تحریک پوستی، سرطان و نیز جهش‌های ژنتیکی در انسان می‌شوند [۳].

تصفیه‌های متداول شامل تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد. تصفیه بیولوژیکی در حذف ترکیبات آلی تخریب پذیر، بازده بالایی دارند، اما نمی‌تواند رنگ را به خاطر ساختار زیست تخریب ناپذیرش به‌طور کامل حذف کند و همچنین میزان نمک‌ها و فلزات را کاهش دهد. روش‌های فیزیکی و شیمیایی از جمله انعقاد، لخته سازی و ته‌نشینی مشکلات زیادی از جمله مشکلات مدیریت

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

هیدروژن، ساخت سطوح ولایه‌های ضد مه و شیشه‌های خودتمیزشونده استفاده می‌شود [۱۲].

در این تحقیق از پلیمر پلی اتر سولفون به عنوان یکی از بهترین و پرکاربردترین پلیمرهای غشایی استفاده شده است. به منظور اصلاح ساختار غشای پلی اتر سولفون از نانو ذرات رس و اکسید تیتانیوم بهره گرفته شد. روش ساخت غشا در این تحقیق روش وارنگی فاز بوده و از غشا بهینه حاصل جهت حذف مواد مولکولی و رنگی همانند رنگ اسید اورنج ۷ و کاتیون‌های کادمیم و سرب استفاده شد. شرایط محیطی موثر در حذف همانند دما و pH، به منظور دستیابی به بالاترین درصد حذف بهینه شدند.

۲- مواد، دستگاه‌ها و روش کار

تمام مواد مورد استفاده در این تحقیق با خلوص تجزیه‌ای بسیار بالا فراهم شده و بدون خالص‌سازی مقدماتی مورد استفاده قرار گرفته شدند. پلی‌اتر سولفون (پلیمر پایه) از شرکت باسف، دی‌متیل‌استامید (حلال)، پلی‌اتیلن‌گلیکول ۴۰۰ (افزودنی)، سدیم‌دودسیل‌سولفات (آماده ساز نانوذرات)، هیدروکلریک اسید و سود (تنظیم pH)، اسید اورنج ۷، کلرید سرب و کلرید کادمیم از شرکت مرک، نانوذره رس (Nanoclay) و نانو ذره اکسید تیتانیوم از شرکت سیگما آلدیج تهیه شدند. ستاپ غشایی (سامانه تراوش پذیری) و فیلم کش مورد استفاده طراحی و ساخته شده این تیم تحقیقاتی بود. از ویسکوزیتر مدل آنتون پار SVM 3000 جهت تعیین ویسکوزیته محلول استفاده شد. دستگاه جذب اتمی مدل نوا ۳۵۰ برای انجام آزمایش‌های مربوط به تراوایی و انتخابگری غشاهای مناسب در محلول حاوی آلاینده کاتیونی مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه UV-Vis دو پرتویی ساخت شرکت پرکین المر مدل لامبدا ۲۵ جهت بررسی حذف رنگ اورنج ۷ توسط غشا پلی‌اتر سولفون اصلاح شده با نانوذره رس استفاده شد. به منظور بررسی ترکیب درصد و پایداری حرارتی پلیمر خالص و اصلاح شده با نانو ذره از آنالیز گرموزن‌سنجی TGA، تحت گاز نیتروژن در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۰۰ با نرخ حرارتی $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ از دستگاه TGA مدل PL-150 ساخت شرکت Polymer

ویژگی‌های مهم در غشاهای پلیمری است. اغلب غشاهای تجاری به روش وارنگی فاز ساخته می‌شوند [۷]. در این روش پلیمر به صورت کنترل شده از حالت مایع به صورت جامد تغییر شکل داده می‌شود. این روش منجر به ساخت غشای نامتقارن می‌شوند که لایه زیرین به عنوان بستر لایه رویی عمل می‌نماید [۹].

کار با فلتراسیون غشایی دارای محدودیت‌هایی از جمله عدم آبدوستی برخی از مواد پلیمری بکار رفته می‌باشد. علاوه بر نیاز به غلبه بر مشکل عدم آبدوستی غشاهای پلیمری، نیاز به غشاهایی با مجموعه خواص مطلوب شامل شار عبوری بالا، انتخاب پذیری بالا و پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی مناسب، محققین را به سمت توسعه غشاهای هیبریدی نانوکامپوزیتی (شامل مواد معدنی پخش شده در ماتریس پلیمری) سوق داده است [۱۰]. در این روش با افزودن نانو ذرات مختلف یا کامپوزیتی از آن‌ها، ضمن اصلاح ساختار غشای پلیمری، خصوصیات آن‌ها را ارتقا می‌دهند.

در این تحقیق با استفاده از نانوذرات رس و اکسید تیتانیوم اقدام به اصلاح ساختار و خصوصیات غشا پلی اتر سولفون نمودیم. نانو رس در حقیقت ترکیبی از سیلیکات‌های معدنی است. بسته به ترکیب و مورفولوژی نانو ذرات (کروی بودن یا مکعبی بودن) در دسته‌بندی‌های مختلفی قرار می‌گیرند. این مواد به دلیل ارزانی و در دسترس بودن، توجه زیادی در زمینه نانوفناوری به خود جلب کرده‌اند. همچنین، اندازه کوچک این مواد آن‌ها را قادر ساخته تا بتوانند با مواد دیگر که در این زمینه وجود دارند، رقابت کنند. نانوذرات رس علاوه بر بهبود خصوصیات مکانیکی پلیمر، تبادل کاتیونی آن را نیز بالا می‌برند. یکی از مهم‌ترین خصوصیات نانو رس‌ها نسبت طول به ضخامت بسیار بالای تک‌تک صفحات (۱:۳۰۰ و ۱:۱۵۰۰) است. به علت ساختار صفحه‌ای، نانو رس‌ها مواد پلیمری معمول را تقویت می‌کنند، یعنی خواص مکانیکی آن‌ها را بهتر می‌کنند [۳،۱۱].

نانو ذرات اکسید تیتانیوم در مورفولوژی‌های مختلف (آناتیس، روتایل و بروکیت) دارای خواص فوتو کاتالیستی و فوق آب دوستی است. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان‌ها، تسریع واکنش‌های فوتوشیمیایی مانند تولید

بدون حرارت دادن بر روی استیرر قرار گرفت. سپس به مدت ۲ ساعت تحت امواج التراسونیک قرار گرفته شد.

Laboratories استفاده گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی به کمک دستگاه KYKY-EM3299 ثبت و بررسی گردیدند.

۲-۱- آماده سازی نانو ذرات

به منظور آماده سازی نانو ذرات جهت افزودن به محلول غشائی، در ابتدا pH آب یونیزه را در ۴ تنظیم نموده و به مقدار لازم از سورفکتانت SDS اضافه می‌نماییم تا یک محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم دودسیل سولفات (SDS) با آب ایجاد شود. به‌طور جداگانه، ۵ گرم از نانوذره رس یا اکسید تیتانیوم را به آن اضافه می‌کنیم و محلول به مدت ۲۴ ساعت هم زده می‌شود. سپس نانو ذرات پوشش دار شده به وسیله سانتریفیوژ نمودن جداسازی می‌شود. پس از آن، نانو ذرات در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌شوند.

جدول ۱: مقادیر لازم برای تهیه ۱۵ گرم محلول غشائی

| نوع غشاء | مقدار | مقدار | مقدار | مقدار نانوذره |
|---------------------------------|---------|----------|---------|---------------|
| | PES (g) | DMAC (g) | PEG (g) | (g) |
| PES ۱۲٪ وزنی خالص | ۱.۸ | ۱۲.۳ | ۰.۹ | ۰ |
| PES ۱۵٪ وزنی خالص | ۲.۲۵ | ۱۱.۵۸ | ۰.۹ | ۰ |
| PES ۱۸٪ وزنی خالص | ۲.۷ | ۱۱.۴ | ۰.۹ | ۰ |
| PES ۲۰٪ وزنی خالص | ۳ | ۱۱.۱ | ۰.۹ | ۰ |
| PES ۱۸٪ وزنی و ۲٪ وزنی نانو ذره | ۲.۷ | ۱۱.۴ | ۰.۹ | ۰.۵ |
| PES ۱۸٪ وزنی و ۴٪ وزنی نانو ذره | ۲.۷ | ۱۱.۴ | ۰.۹ | ۱ |
| PES ۱۸٪ وزنی و ۶٪ وزنی نانو ذره | ۲.۷ | ۱۱.۴ | ۰.۹ | ۱.۵ |
| PES ۱۸٪ وزنی و ۸٪ وزنی نانو ذره | ۲.۷ | ۱۱.۴ | ۰.۹ | ۲ |

۲-۳- روش ساخت غشا

به‌منظور ساخت غشاها از روش وارونگی فاز استفاده می‌شود [۷]. مقدار مشخص از محلول آماده‌شده را روی یک صفحه شیشه‌ای ریخته و توسط فیلم کش با ضخامت دلخواه به‌طور مساوی در سرتاسر این صفحه با حرکت یکنواخت دست می‌کشیم، سپس آن را به مدت ۳۰ ثانیه در معرض هوا قرار داده و پس از آن در حمام آب دیونیزه به مدت ۲ دقیقه غوطه‌ور می‌کنیم تا فرایند وارونگی فاز صورت گرفته، غشا منعقد شده و از صفحه شیشه‌ای جدا می‌شود (با افزایش برهم‌کنش بین حلال و غیرحلال، قدرت حلالیت حلال در محلول پلیمری کاهش یافته و جدایش فازی صورت می‌گیرد). این مرحله وارونگی فاز می‌باشد که در این مرحله محلول غشائی از یک‌فاز به دو فازی که شامل فاز غنی از پلیمر و فاز تهی از پلیمر است، تبدیل می‌شود. بعد از ۲۴ ساعت که غشا در آب دیونیزه برای تکمیل تغییر فاز قرار داده شد، غشاها را به کمک صفحات جاذب رطوبت خشک کرده و برای مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد درون آن قرار می‌دهیم تا تمام حلال درون آن تبخیر شود. بعد از این مدت غشا آماده انجام تست‌های شناسایی غشا است.

۲-۲- تهیه محلول غشای خالص و اصلاح شده با نانوذره

به منظور تهیه محلول غشاء خالص، نیمی از دی‌متیل استامید محاسبه شده مطابق جداول (۱) را در یک ارلن ریخته و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت بالا قرار داده می‌شود. پلی‌اترسولفون را به آرامی و سپس پلی اتیل گلیکول و باقی‌مانده دی‌متیل‌استامید را اضافه می‌کنیم. محلول در حمام آب گرم ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و سپس ۲۴ ساعت دیگر بدون حرارت دان بر روی استیرر قرار گرفت. پس از زمان سپری‌شده به مدت ۲ ساعت محلول در دمای زیر ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت امواج التراسونیک قرار داده شد [۱۳].

جهت تهیه محلول غشای اصلاح‌شده با نانو ذرات رس و اکسید تیتانیوم، نیمی از مقدار دی‌متیل‌استامید ذکر شده در جدول (۱) را در یک ارلن ریخته و بر روی استیرر با سرعت بالا قرار داده شد. نانوذره (مقدادیر در جدول (۱) ذکر شده‌اند) کم کم اضافه شد، درحالی‌که محلول روی استیرر می‌باشد پلی‌اترسولفون را به تدریج به آرامی اضافه می‌کنیم. سپس باقی‌مانده دی‌متیل‌استامید و پلی-اتیلن گلیکول را اضافه می‌کنیم. محلول در حمام آب گرم ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲۴ ساعت هم زده شد و سپس ۲۴ ساعت دیگر

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

۲-۴- نحوه انجام آزمایش های تراوش و استفاده از سامانه تراوش

غشا مربوطه عبور داده می‌شود تا غشا به یک حالت پایدار برسد، پس از آن، زمان لازم را برای فیلتر ۴۰ گرم آب از طریق هر غشا ثبت شد. با استفاده از این داده‌ها، شار آب خالص در هر فشار محاسبه شد. شار توسط حجم نفوذ که از طریق یک غشا در واحد سطح غشا در واحد زمان عبور می‌کند تعریف می‌شود (معادله ۱):

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad \text{معادله (۱)}$$

که در این معادله J برابر شار، V حجم آب نفوذی، A مساحت سطح غشا و t زمان است. شار یک شاخص مهم در عملکرد غشا است. شار بزرگتر نتیجه فیلتراسیون سریع است و بنابراین هزینه‌های بهره‌برداری و اجرا کاهش می‌یابد.

۲-۶- درصد حذف

به منظور اندازه گیری درصد حذف رنگ و یا فلزات سنگین در این پژوهش از معادله (۲) استفاده شد.

$$R = \left(1 - \frac{C_0}{C_1}\right) \times 100 \quad \text{معادله (۲)}$$

در این رابطه C_0 غلظت آنالیت در خوراک ورودی به غشا، C_1 غلظت آن در محلول تراوش یافته از غشا و R درصد حذف می‌باشد.

به منظور بررسی حذف توسط غشا PES اصلاح شده با نانو ذره رس برای رنگ اسید اورنج ۷ و اکسید تیتانیم برای فلزات سنگین، محلول‌هایی با غلظت های 10^{-5} - 10^{-9} مولار از رنگ و 0.001 - 0.008 مولار از نمک کادمیم و نمک سرب تهیه و از غشا مورد نظر عبور داده شدند. از محلول‌ها قبل و بعد از عبور از غشا طیف جذبی گرفته شد و با کم کردن میزان جذب در طول موج حداکثری پیک، درصد حذف با استفاده از معادله (۲) محاسبه گردید.

به منظور اندازه گیری تراوش هر یک از نمونه‌های غشایی، هر کدام از غشاها ساخته شده را در محل مشخص شده برای قرارگیری غشا در سامانه نشان داده شده در شکل ۱ قرار می‌دهیم. بعد از قرارگیری غشا در جای خود و بعد از اطمینان از سفت شدن مدول، شیلنگ ورودی را در محلولی که قصد اندازه‌گیری تراوش آن را داریم گذاشته و شیلنگ خروجی را در ظرف دیگری قرار می‌دهیم و در یک استوانه مدرج نیز شیلنگ تراوش را قرار می‌دهیم. سرانجام حجم یا زمان عبور محلول عبوری از غشا را برای محاسبه میزان پارامترهای مربوطه ثبت می‌نماییم. در صورت استفاده از محلول حاوی آلاینده حذف یا اندازه گیری غلظت رنگ اسید اورنج ۷، سرب و کادمیوم، توسط دستگاه طیف سنج نوری و یا دستگاه طیف سنج جذب اتمی جذب اندازه گیری می‌شود.



شکل ۱: سیستم تراوش و فیلم کش

۲-۵- شار آب خالص

پس از اینکه غشاها تهیه شدند شار آب خالص در فشارهای ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ bar برای هر یک از غشاها اندازه گیری شد. در ابتدا، پس از تنظیم فشار، حداقل ۲۰ دقیقه جریان آب خالص از

Pure water Flux^۱

$$\varepsilon = \frac{W_1 - W_2}{A \times L \times d_w} \quad \text{معادله (۴)}$$

۲-۷- اندازه گیری مقاومت غشا

مقاومت غشا بیانگر میزان پایداری غشا در طول کار می باشد که میزان مقاومت غشا طبق معادله (۳) محاسبه خواهد شد.

$$r_m = \Delta p / (\mu \times J_{critical}) \quad \text{معادله (۳)}$$

که در این رابطه Δp فشار اعمال شده بر سطح غشا، μ ویسکوزیته آب عبوری از غشا و $J_{critical}$ مقدار شار بحرانی غشا و r_m مقاومت غشا می باشد. در محاسبات صورت گرفته در این پژوهش برای بررسی مقدار مقاومت، فشار بر حسب پاسکال، ویسکوزیته بر حسب $pa \cdot s$ و مقدار شار بحرانی بر حسب $\frac{kg}{m^2 \cdot s}$ جایگذاری شده اند. با جایگذاری واحدهای گفته شده، مقدار مقاومت غشا بر حسب $\frac{m^2}{kg}$ بدست می آید.

۲-۸- ویسکوزیته^۲ (گرانروی)

گرانروی محلول پلیمری با استفاده از ویسکومتر تعیین شد. ویسکوزیته به پیش بینی استحکام کششی غشا کمک می کند. ویسکوزیته بالا بطور کلی با تشکیل غشا مقاوم تر ارتباط دارد [۱۴].

۲-۹- تخلخل

در محاسبه ی تخلخل نخست حجم نمونه ی غشا تعیین شد و سپس وزن نمونه ی غشا زمانی که مرطوب است محاسبه شد. پس از این، غشا به مدت ۸ ساعت در ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد و سپس وزن غشای خشک اندازه گیری شد. این آزمایش برای سه نمونه برای هر غشای مختلف تکرار شد و مقادیرها برای هر نمونه میانگین طبق معادله (۴) اندازه گیری شد. در این رابطه W_1 وزن نمونه غشای خشک، W_2 وزن غشای مرطوب، A سطح مقطع غشا، L ضخامت غشا و d_w دانسیته آب می باشد.

۲-۱۰- بررسی پارامترهای موثر بر حذف

دما و pH دو پارامتر بسیار موثر در حذف آلاینده از سیال می باشند، بخصوص در آلاینده هایی که به این پارامترها عکس العمل نشان می دهند. به منظور بدست آوردن بهترین شرایط حذف آلاینده ها محلول هایی با غلظت مشخص از آلاینده در دماهای ۲۰-۶۰ درجه سلسیوس تهیه و از غشای مورد نظر عبور داده شدند و درصد حذف محاسبه شد. علاوه بر آن، محلول هایی با pH های ۳-۱۱ ساخته شد. سپس جذب محلول تراوش شده اندازه گرفته شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی طیف FT-IR پلی اتر سولفون

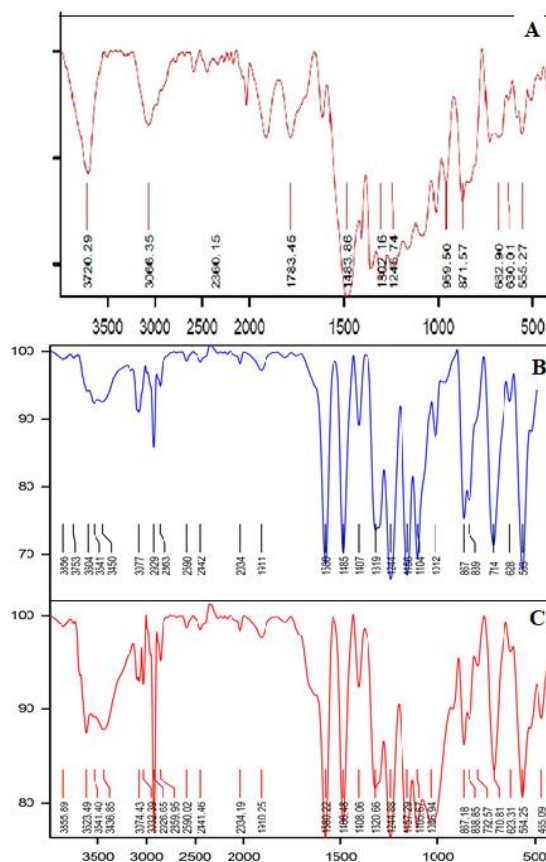
به منظور بررسی ساختار پلیمر و تغییرات حاصل در آن در طول سنتز و اصلاح غشا، تغییرات در گروه های عاملی رصد می شوند. به این منظور، ابتدا طیف FT-IR مربوط به پودر پولکی سفیدرنگ پلی اترسولفون ثبت شد که در قسمت A شکل (۲) آمده است. همان طور که مشاهده می کنید با توجه به ساختار پلیمر، پلی اترسولفون دارای گروه های عاملی O-H انتهایی زنجیره ی پلیمر، C-O، C=C، و C-H حلقه ی آروماتیک و همچنین گروه سولفون می باشد. در شکل (A)، ارتعاش کششی H-O انتهای زنجیره ی پلیمر در $3720/29 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش کششی C-H حلقه آروماتیک در فرکانس $3066/36 \text{ cm}^{-1}$ و پیک های دوتایی $1406/70 \text{ cm}^{-1}$ و $1483/86 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک می باشند، همچنین پیک $1245/74 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی اتر باند C-O پلی اتر سولفون است و علاوه بر این، ارتعاش های مربوط به $1302/16 \text{ cm}^{-1}$ و $1157/46 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب پیک های ارتعاشی نامتقارن و متقارن گروه سولفون می باشند و محدوده $900-700 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیک های پارا بنزن می باشند. در شکل (۲) قسمت B طیف FT-IR غشای پلی اتر سولفون حاوی حلال دی متیل استامید مشاهده می شود. با توجه به اینکه حلال

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

به منظور بدست آوردن درصد بهینه پلیمر و ضخامت غشا از آزمایش‌های متعددی بهره گرفته شده است. در ابتدا ویسکوزیته محلول غشا در درصدهای مختلف از محلول پلیمر اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش درصد پلیمر از ۱۲ تا ۱۸ درصد، ویسکوزیته محلول از ۱۷۴/۸ cp تا ۱۲۷۶/۴ cp افزایش پیدا می‌کند. افزایش درصد پلیمر باعث بالا رفتن ویسکوزیته محلول و در پی آن مستحکم‌تر شدن و ضخیم تر شدن غشا می‌شود که همین مسئله باعث می‌شود که غشا از تراوش کمتر و مقاومت بیشتری در فشارهای بالا برخوردار باشد [۱۶].

در درصد بالای پلیمر، زنجیره‌های مولکولی در هم آمیخته می‌شوند. بنابراین سرعت نفوذ ضد حلال در فیلم پلیمری برای جایگزینی با حلال کمتر شده در نتیجه زمان لخته شدن به تاخیر می‌افتد. از سویی دیگر با افزایش درصد پلیمر در داخل محلول به همان نسبت میزان حلال کمتر خواهد شد، که سبب می‌شود پس از خشک شدن غشا میزان تخلخل کاهش یابد و مقدار جمع‌شدگی غشا نیز افزایش یابد. همان‌طور که در جدول ۲ نیز نشان داده می‌شود با افزایش درصد پلیمر میزان شار آب عبوری از غشا کاهش می‌یابد، در نتیجه به فشار بیشتری برای عبور آب از غشا نیاز است. کاهش شار آب عبوری از میان غشا با افزایش درصد پلیمر توسط دیگر پژوهشگران نیز تایید شده است [۱۶، ۱۷]. استحکام مکانیکی غشا یا مقدار انعطاف پذیری آن در برابر فشار و پارگی به اندازه توزیع حفره‌ها بستگی دارد. به‌طور کلی با کوچک‌تر شدن اندازه حفره‌ها، نیروهای وارد شده به غشا به‌وسیله حفره‌های ریزتر لایه رویی غشا بهتر انتقال داده می‌شود. در نتیجه، مقدار اتلاف تنش‌های مربوط به نیروهای وارد شده افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش استحکام غشا و کاهش شکنندگی آن است [۱۸]. علاوه بر این، با افزایش ویسکوزیته، احتمال وجود حفره‌های بزرگ در لایه انتخاب پذیر غشا کمتر خواهد شد که در نتیجه‌ی آن میزان تراوش با افزایش درصد پلیمر کاهش می‌یابد. به این ترتیب، این غشاها از ظرفیت جداسازی بالایی برخوردار می‌شوند در حالی که تراوش کمتری دارند. در مقابل، غشاهایی با درصد پایین از پلیمر یک لایه نازک و متخلخل ایجاد می‌کنند که منجر به فلاکس عبوری بالاتر از غشا می‌شود [۱۶]. در غلظت‌های پایین پلیمر با

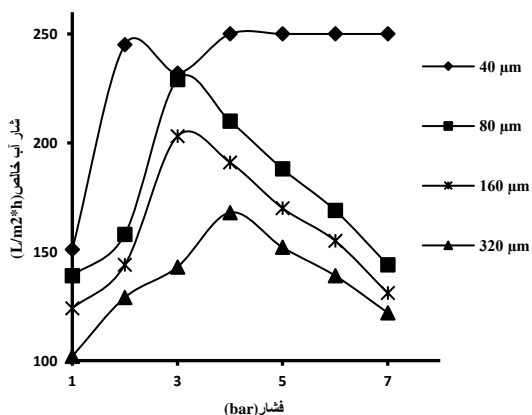
دی متیل استامید یک ترکیب آمیدی می‌باشد دارای گروه‌های عاملی C=O و C-N است. در این طیف به دلیل وجود پلی اترسولفون در ترکیب، همان پیک‌های ظاهر شده در قسمت A با کمی اختلاف در شدت پیک‌ها ظاهر می‌شوند. در طیف B پیک قوی‌ای در $1575/61 \text{ cm}^{-1}$ به وجود آمده که مربوط به گروه کربونیل حلال دی متیل استامید می‌باشد. در شکل (۲) قسمت C طیف FT-IR غشای پلی اتر سولفون حاوی نانوذره مشاهده می‌شود. به علت پیوندهای فلز-اکسیژن و یا Si-O-Si پیکی در ناحیه $1036/94$ ظاهر می‌شود که بیانگر افزوده شدن نانوذره به محیط پلیمری می‌باشد [۱۳، ۱۵].



شکل ۲: طیف FT-IR (A) پلی اترسولفون، (B) پلی اتر سولفون حاوی حلال دی متیل استامید و (C) غشای پلی اتر سولفون حاوی نانوذره.

بررسی قرار گرفتند. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش فشار مایع ورودی (حدوداً تا ۳ bar) میزان تراوش آب عبوری از غشاهای مطابق قانون دارسی افزایش پیدا می کند [۲۰، ۲۱].

به دلیل تراکم مولکول های آب در سطح غشا و گرفتگی منافذ غشا با مولکول های آب، با افزایش فشار، فلاکس آب عبوری از غشا دچار کاهش می شود. همان طور که در شکل نیز مشاهده می شود غشاهای ساخته شده در فشار ۳ bar دارای بالاترین میزان فلاکس می باشند. به همین دلیل این فشار به عنوان فشار عملیاتی بهینه برای سایر مراحل پژوهش در نظر گرفته شد. همان طور که در شکل ۳ نیز مشخص است با افزایش میزان ضخامت میزان تراوش آب عبوری از غشا یک روند کاهشی را طی می کند. دلیل استحکام پایین غشا با ضخامت ۴۰ μm که منجر به پاره شدن آن می شود و به دلیل پایین بودن میزان فلاکس غشا با ضخامت ۳۲۰ μm و ۱۶۰، ضخامت ۸۰ μm به عنوان ضخامت بهینه برای ساخت غشاهای مورد استفاده در این پژوهش در نظر گرفته شد.



شکل ۳: تاثیر فشار سیال ورودی بر میزان فلاکس آب عبوری از غشا

در این پژوهش میزان مقاومت غشا برای ضخامت های ۴۰، ۸۰، ۱۶۰ و ۳۲۰ میکرومتر بررسی شد. این نتایج با به کار بردن معادله ۳ بدست آمده اند. همان طور که از نتایج جدول ۳ نیز

وجود اینکه غشا از تراوش بالایی برخوردار می باشد اما مقاومت کمتری در برابر فشار دارد [۱۸].

غشاهای ساخته شده به منظور بررسی مقاومت آن ها در فشارهای بالا مورد تست قرار گرفتند و میزان مقاومت غشاء به کمک معادله ۳ محاسبه شد. مقاوت غشا نشان می دهد هر چه سطح غشا بزرگتر و مقدار سیال عبوری از سطح غشا کمتر باشد مقاومت غشا بیشتر می باشد. نتایج تست آستانه تحمل غشاهای ساخته شده در مقابل فشار در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که از نتایج مشخص است با افزایش درصد پلیمر، میزان مقاومت غشاها در مقابل فشار ورودی بیشتر خواهد شد، در نتیجه می توان گفت هر اندازه درصد پلیمر بالاتر باشد میزان استحکام مکانیکی غشا نیز بالاتر خواهد بود. استحکام مکانیکی غشاء یا مقدار انعطاف پذیری آن در برابر فشار و پارگی، به اندازه و توزیع حفره ها بستگی دارد. به طور کلی با کوچک تر شدن اندازه حفره ها، نیروی وارد شده به غشاء به وسیله حفره های ریزتر لایه رویی غشاء بهتر انتقال داده می شود. در نتیجه، مقدار اتلاف تنش های مربوط به نیروهای وارد شده افزایش می یابد که نشان دهنده افزایش استحکام غشاء و کاهش شکنندگی آن است [۱۹].

جدول ۲: مقادیر کمی پارامترهای غشایی

| درصد پلیمر | ویسکوزیته محلول غشا (cp) | شار آب عبوری (L/m².h) | تخلخل | آستانه تحمل (bar) |
|------------|--------------------------|-----------------------|-------|-------------------|
| ۱۲ | ۱۷۴.۸ | ۲۳۲.۱۹ | ۸۱.۳ | ۵ |
| ۱۵ | ۳۴۰.۷ | ۱۰۱.۱ | ۷۸.۶ | ۷ |
| ۱۸ | ۷۰۲.۷ | ۴۰.۸۳ | ۷۶.۶ | ۹ |
| ۲۰ | ۱۲۴۶.۴ | ۱۲.۹۵ | ۶۹.۸ | ۱۲ |

۲-۳- تأثیر ضخامت غشا بر مقاومت و شار عبوری

در این قسمت، به منظور بررسی اثر ضخامت غشا بر میزان فلاکس آب عبوری از غشا، غشای پلی اترسولفون خالص با درصد پلیمری ۱۸ در چهار ضخامت ۴۰، ۸۰، ۱۶۰ و ۳۲۰ میکرومتر مورد

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

نشان‌دهنده آب‌گریزی بیشتر است. همان‌طور که انتظار می‌رفت غشاء PES خالص بزرگ‌ترین زاویه برخورد را داشت و در نتیجه بیشترین آب‌گریزی را داشت. این نکته نشان می‌دهد که ذرات نانوی غیر ارگانیک در افزایش و بهبودی آبدوستی غشاها مؤثر بوده‌اند [۲۲].

تخلخل یکی دیگر از پارامترهایی ساختاری غشا پلیمری می‌باشد که تحت تاثیر ترکیب درصد و اجراء سازنده غشا می‌باشد. تخلخل غشای ساخته‌شده با استفاده از معادله ۴ محاسبه شد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود با افزودن نانوذره تخلخل در غشاء افزایش می‌یابد. محاسبات نشان دادند که میزان تخلخل غشاء خالص ۷۸/۹۸ و برای غشاء اصلاح‌شده با نانوذره ۸۶ لیتر بر مترمکعب می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۴-۳ مشخص است با اضافه شدن نانو ذرات تیتانیوم اکسید اصلاح شده در ساختار غشا میزان تراوش آب خالص نسبت به غشای خالص پلی اتر سولفون به دلیل افزایش خاصیت آبدوستی غشا با اضافه شدن نانو ذرات تا ۶ درصد افزایش پیدا می‌کند که این نتایج مطابق با نتایج تست زاویه هستند. در درصد‌های بالا از ذرات اضافه شونده (بالای ۶ درصد) به دلیل تجمع ذرات اضافه شونده و کاهش شعاع منافذ و انسداد آن‌ها، میزان آبدوستی غشا کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه منجر به کاهش میزان تراوش آب خالص از میان غشا می‌شود. هم‌چنین در درصد‌های بالا (بالای ۶ درصد) از ذرات اضافه شونده ویسکوزیته محلول مطابق شکل ۵ افزایش پیدا می‌کند که در نتیجه اختلاط سریع مخلوط پلیمری در زمان اختلاط به خوبی رخ نمی‌دهد و زمان تبادل بین حلال و ضد حلال به تاخیر می‌افتد که منجر به یک ساختار متراکم برای غشا خواهد شد که در نتیجه این اثر میزان تراوش آب خالص کاهش پیدا می‌کند [۲۳، ۲۴]. همان‌طور که در جدول ۴ نشان داده شده است، میزان تخلخل برای غشاهای با درصد بالا از ذرات اضافه شونده از مقدار بیشتری برخوردار می‌باشند. به‌طور کلی همه غشاهای ساخته شده که حاوی ذرات اضافه شده هستند از تخلخل بالای ۷۸ درصد برخوردار هستند که این امر به خاطر حضور PEG در ساختار غشا که به عنوان یک متخلخل‌کننده عمل می‌کند می‌باشد.

مشخص است با افزایش میزان ضخامت غشا مقاومت غشا بیشتر خواهد شد.

جدول ۳: مقادیر مقاومت برای ضخامت‌های مختلف غشا

| ضخامت غشا (μm) | $(\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s})j_{\text{critical}}$ | $\mu(\text{pa}\cdot\text{s})$ | $\Delta P(\text{pa})$ | $(\text{m}^2/\text{kg})r_m$ |
|-----------------------------|--|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| ۴۰ | $7/23 \times 10^{-5}$ | 10^{-3} | 3×10^{-5} | 42×10^{-8} |
| ۸۰ | $3/68 \times 10^{-5}$ | 10^{-3} | 3×10^{-5} | 47×10^{-8} |
| ۱۶۰ | $5/64 \times 10^{-5}$ | 10^{-3} | 3×10^{-5} | 53×10^{-8} |
| ۳۲۰ | $4/6 \times 10^{-5}$ | 10^{-3} | 3×10^{-5} | 86×10^{-8} |

۳-۳- تأثیر افزودن نانوذره بر مشخصات ساختاری غشایی

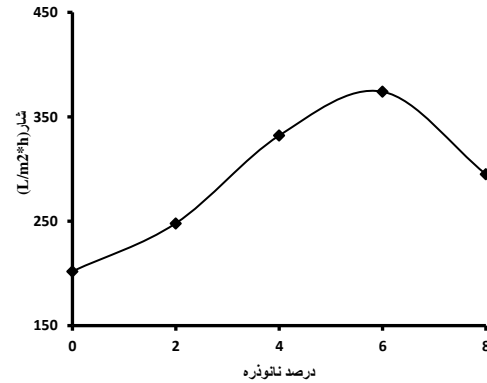
یکی از پارامترهای مؤثر در آماده سازی غشا ویسکوزیته می‌باشد. به همین منظور از محلول غشا خالص و محلول غشا و نانوذره میزان ویسکوزیته اندازه‌گیری شد تا تاثیر افزودن شدن نانوذره به محلول غشایی بر ویسکوزیته محلول بررسی شود. ویسکوزیته محلول غشای خالص از $70.27 \text{ mpa}\cdot\text{s}$ به $1090 \text{ mpa}\cdot\text{s}$ و $1108 \text{ mpa}\cdot\text{s}$ به ترتیب برای نانوذرات رس و اکسید تیتانیوم افزایش یافت. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش نانوذره به محلول غشاء به دلیل تشکیل پیوندهایی بین اجزاء سازنده‌ی غشاء و نانوذره، گرانیوی محلول افزایش می‌یابد.

هدف از افزودن نانو ذرات به غشا علاوه بر افزایش حذف آلاینده و گزینش پذیری، افزایش میزان آبدوستی غشا می‌باشد.

زاویه تماس یکی دیگر از مهم‌ترین پارامترها برای اندازه‌گیری میزان آبدوستی سطح غشا می‌باشد. نتایج به‌دست‌آمده از آزمون زاویه تماس نشان داد که زاویه تماس آب مقطر بر روی سطوح غشای خالص ۷۲.۳ درجه و بر سطح غشا اصلاح شده با نانوذرات بصورت میانگین ۵۵.۳ درجه می‌باشد. همان‌طور که در مطالعات گذشته نیز گزارش شده است، این روند نشان می‌دهد که میزان آبدوستی غشای پلی اتر سولفون اصلاح‌شده با نانو ذرات نسبت به غشای خالص پلی اتر سولفون بیشتر می‌باشد. زاویه کم تماس نشان‌دهنده آبدوستی بیشتر و زاویه بیشتر تماس

جدول ۴: تخلخل نمونه غشاهای آماده شده

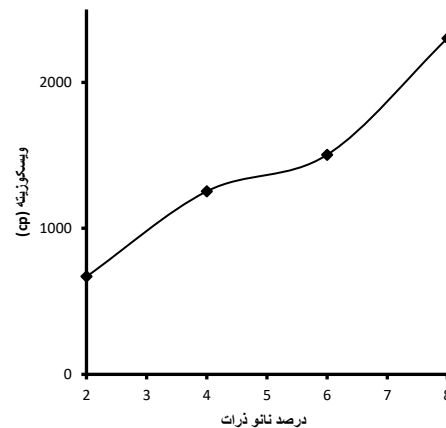
| درصد نانو ذره | درصد تخلخل |
|---------------|------------|
| غشا خالص | ۷۶/۶ |
| ۲ | ۷۸/۱ |
| ۴ | ۷۸/۸ |
| ۶ | ۷۹/۵ |
| ۸ | ۸۱/۱ |



شکل ۴: تاثیر درصد نانو ذرات اصلاح شده TiO₂ بر روی فلاکس آب عبوری از غشا

۴-۳- اندازه گیری انرژی سطح

انرژی آزاد سطحی نمونه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده، به وسیله دو حلال آب و فرمامید و با روش تعیین زاویه‌ی تماس قطره در ۳ مکان مختلف از سطح اندازه‌گیری شد. تغییرات انرژی سطح و تغییرات اجزای قطبیده و غیرقطبیده انرژی سطح دو حالت غشای خالص پلی اتر سولفون و غشای حاوی ذرات اصلاح شده تیتانیوم اکسید در جدول ۵ نشان داده شده است. اجزای قطبی و غیرقطبی و مقدار کل انرژی سطحی توسط معادله‌ی Owens-Wendt محاسبه شد.



شکل ۵: تاثیر درصد نانو ذرات بر ویسکوزیته محلول پلیمری

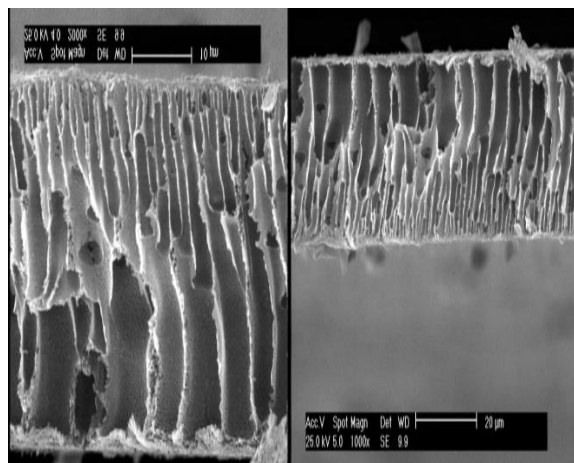
با توجه به نتایج بدست آمده حضور نانو ذرات سبب افزایش خاصیت آبدوستی و تخلخل (و در نتیجه آن افزایش تراوش غشا) می‌شود. در درصدهای بسیار بالای نانو ذره به دلیل تجمع نانو ذرات و انسداد منافذ این روند افزایشی تغییر جهت می‌دهد. بنابراین، افزودن نانو ذره اثر مطلوبی بر خصوصیات غشا داشته اما تا یک میزان بخصوصی (۰/۶) و غشا بهینه با ۰/۱۸ وزنی پلیمر و ۰/۶ نانو ذره و همچنین ضخامت ۸۰ میکرومتر بهترین غشا برای انجام مراحل بعدی آنالیزها می‌باشد.

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

یک‌دست، انگشتی و اسفنجی است، اما در عوض در غشاهای اصلاح‌شده با نانو ذره میزان منافذ و فضای آن‌ها افزایش یافته است.

جدول ۵: تغییرات انرژی سطح و تغییرات اجزای قطبیده و غیرقطبیده

انرژی سطح



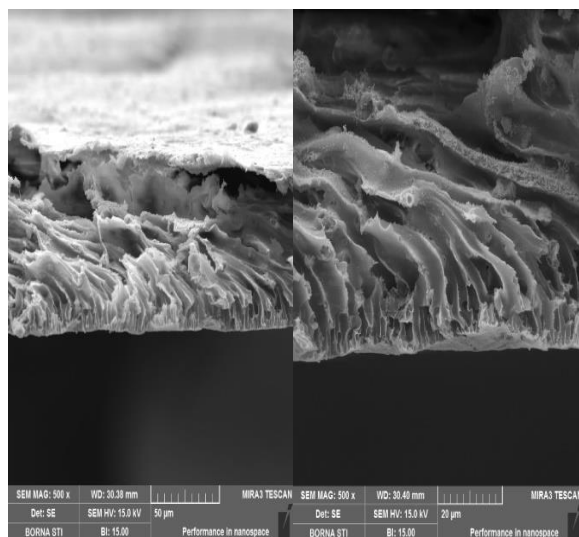
شکل ۷: مربوط به برش عرضی غشاء خالص

| درصد نانوذره | انرژی سطح کل (mN/m) | مولفه قطبی انرژی سطح (mN/m) | مولفه غیرقطبی انرژی سطح (mN/m) |
|--------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| غشا خالص | ۱۰۷/۱۳ | ۹۲/۴۴ | ۱۴/۶۹ |
| ۲ | ۱۴۱/۵۳ | ۱۱۸/۸۶ | ۲۲/۶۷ |
| ۴ | ۱۴۲/۸۲ | ۱۱۹/۶۷ | ۲۳/۱۵ |
| ۶ | ۱۴۶/۱۹ | ۱۲۰/۴۷ | ۲۵/۷۵ |
| ۸ | ۱۴۲/۶۱ | ۱۱۹/۶۲ | ۲۲/۹ |

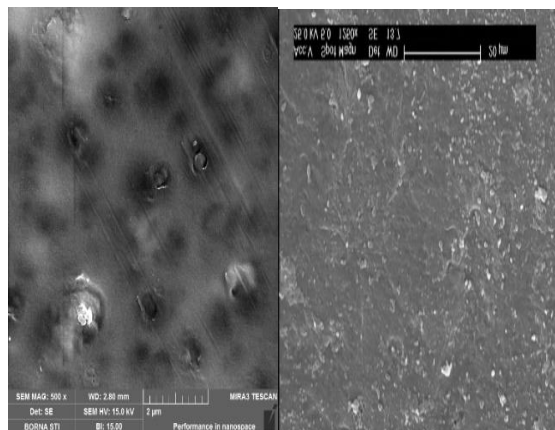
۳-۵- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

برای تحلیل ساختار غشاء از دستگاه FE-SEM استفاده شد.

تصاویر زیر ساختار سطح و برش عرضی یک غشاء را نشان می‌دهد.



شکل ۸: مربوط به برش عرضی غشاء اصلاح‌شده با نانوذره

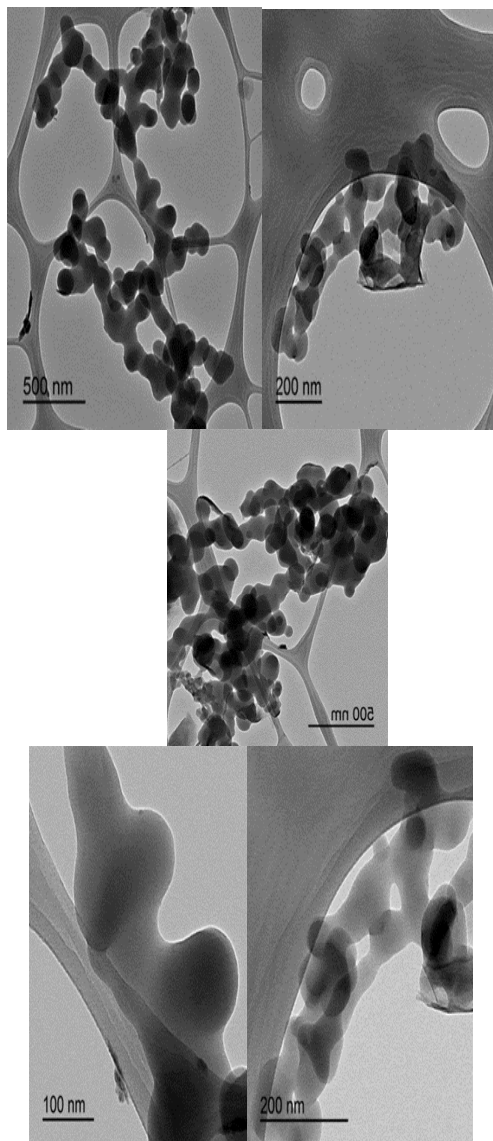


شکل ۶: مربوط به سطح غشاء خالص و غشاء اصلاح‌شده با نانوذره

واضح است که در لایه زیرین غشاهای اصلاح شده، منافذ بسیار پرتعدادتر هستند. این مورد نیز می‌تواند نتیجه توده‌ای شدن نانو ذرات باشد. همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد، توده‌های نانو

همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود تمامی غشاها ساختار

نامتقارنی با یک‌لایه پیوسته قطور دارند اما واضح است که نانوذرات چطور در زیرلایه پیوسته روی ساختار غشاء خالص پلی‌اترسلوفون تأثیر گذاشتند. در غشاء پلی‌اترسلوفون ساختار تا حد قابل قبولی

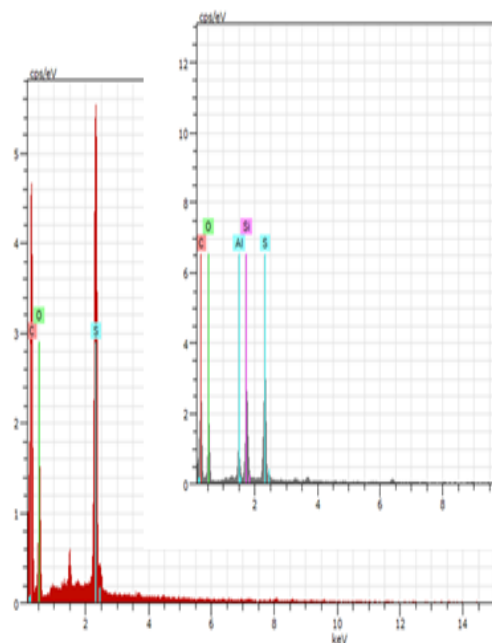


شکل ۹: تصاویر TEM غشا اصلاح شده با نانو ذره

۳-۷- نتایج آنالیز AFM

تصاویر AFM از پلی اتر سولفون خالص و تمام سطوح غشا مخلوط با نانوذره در اندازه اسکن مشخص شده در تصاویر زیر نشان داده شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود در تصاویر سه‌بعدی روشن‌ترین و تاریک‌ترین نقاط مناطق مربوط به تربیت قله‌ها و دره‌ها (منافذ غشایی) مشخص است. بسیار واضح است که حضور نانوذره در ماتریس غشایی باعث افزایش اندازه منافذ غشایی و افزایش زبری سطح غشا شده است.

ذرات می‌توانند باعث فشارهای بین سطحی شوند که در نتیجه منافذ بزرگی در لایه زیرپوستی غشا (sub layer) پدید بیایند. علاوه بر تصاویر SEM نتایج حاصل از EDX گرفته شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از غشا خالص و نانو ذره دار (شکل ۹) تایید کننده وجود نانوذره در ساختار غشا می‌باشند.



شکل ۹: طیف EDX مربوط به غشاء خالص و نانوذره دار

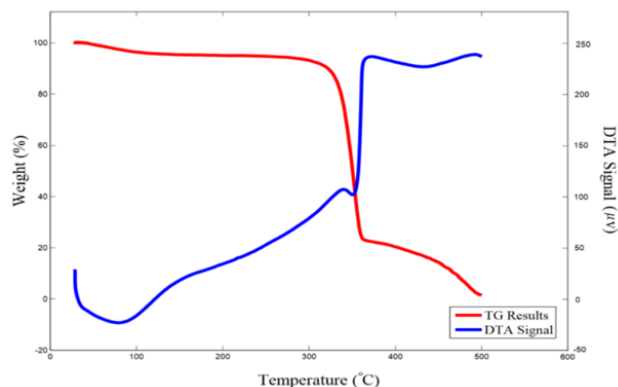
۳-۶- نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

آنالیز TEM به‌منظور بررسی پخش‌شدگی یکنواخت نانو ذرات در سطح غشاء و پیوند نانوذره با پلیمرهای تشکیل‌دهنده غشاء هستند. در تصاویر زیر به‌خوبی پخش‌شدگی نانو ذرات در درون غشاء مشهود است.

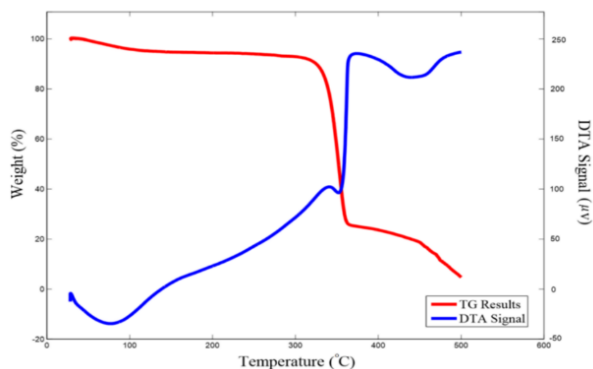
طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

۳-۸- بررسی آنالیز حرارتی DTA

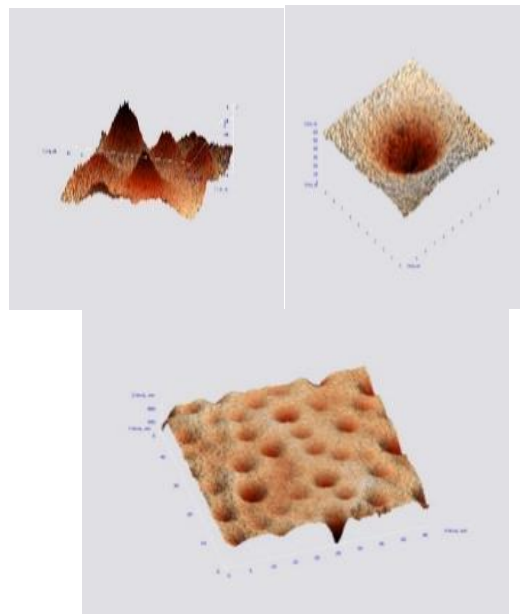
با توجه به منحنی‌های TG و DTA مشاهده شده در شکل ۱۲ و ۱۳ دو رخداد حرارتی در طول گرم شدن نمونه حاوی PES- Nano Particle مشاهده می‌شود. در مرحله اول در دمای زیر $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰ تغییر جزئی وزن ناشی از دست دادن رطوبت‌های جذب سطحی شده است. پلیمر خشک تا دمای $^{\circ}\text{C}$ ۳۳۶ پایداری حرارتی دارد و پس از آن دچار دو مرحله کاهش وزن ناشی از واکنش‌های حرارتی می‌شود که مربوط به تغییر ساختار پلیمر و آزاد شدن گاز می‌باشد. علاوه بر این، نسبت به غشاء خالص، غشاء حاوی نانوذره به دلیل حضور نانوذره در بافت غشاء، پایداری حرارتی افزایش یافته است که در شکل به‌وضوح مشخص است.



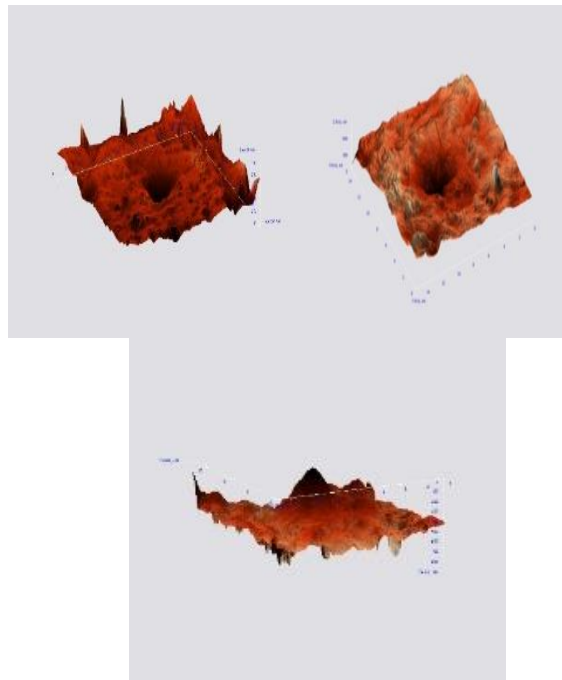
شکل ۱۲: DTA مربوط به غشاء خالص



شکل ۱۳: DTA مربوط به غشاء اصلاح شده با نانوذره رس



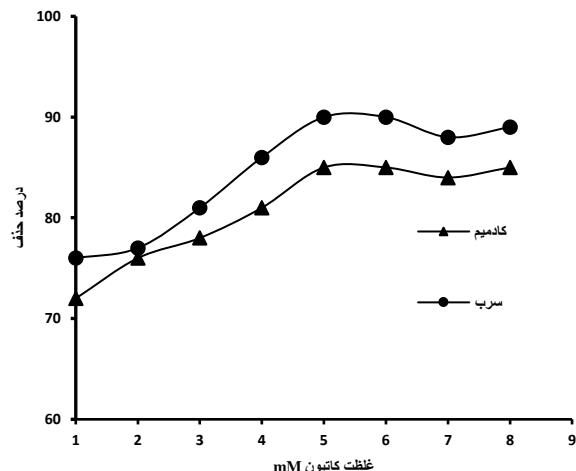
شکل ۱۰: دوبعدی AFM از غشاء خالص



شکل ۱۱: دوبعدی AFM از غشاء اصلاح شده با نانوذره

۳-۹- بررسی اثر غلظت آلاینده بر درصد حذف

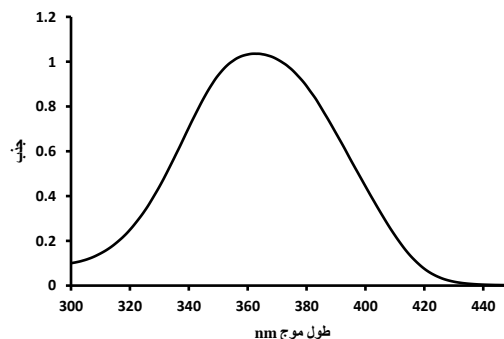
غشاهای هرچند در شرایط بهینه، باز هم در غلظت‌های مختلفی از آلاینده دارای کارایی متفاوتی می‌باشند. به منظور بدست آوردن بهتر کارایی یک غشا در فرایند حذف یکی از شرایطی که می‌بایست در نظر گرفته شود حداکثر غلظت آلاینده می‌باشد. به این منظور از غشا اصلاح شده با نانوذره رس و اکسید تیتانیوم جهت حذف رنگ اسید اورنج ۷ و نمک فلزات سنگین سرب و کادمیم در غلظت‌های مختلف از این آلاینده‌ها استفاده شد. نتایج نشانگر بالاترین حذف‌ها در غلظت حداکثر ۰/۰۰۱ میکرو مولار از رنگ و ۰/۰۰۵ مولار کاتیون فلزات سنگین می‌باشد. هرچند در غلظت‌های بالاتر همچنان حذف آلاینده انجام می‌شود اما به علت اشباع شدن غشاء نسبت به آلاینده درصد حذف تقریباً ثابت می‌ماند و در غلظت‌های بسیار بالا به علت گرفتگی منافذ غشا توسط آلاینده، درصد حذف کمی کاهش می‌یابد [۲۵،۲۶].



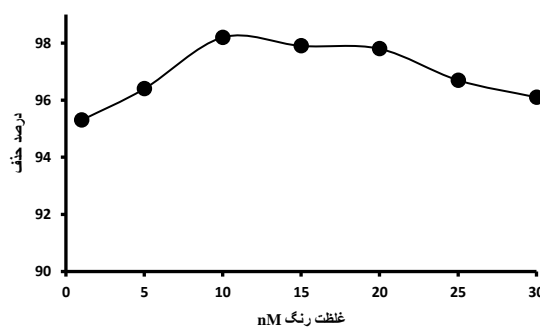
شکل ۱۵: تاثیر غلظت خوراک ورودی بر روی میزان حذف فلزات سرب و کادمیم

۳-۱۰- بررسی اثر دما و pH بر میزان حذف آلاینده

شرایط حذف آلاینده تحت تاثیر عوامل متفاوتی می‌باشند که برخی از این عوامل موثر قابل کنترل و برخی غیر قابل کنترل می‌باشند. از میان عوامل قابل کنترل دو عامل موثر دمای سیال خوراک و pH آن از مهمترین پارامترها می‌باشند. در دماهای پایین به علت سفت و سخت شدن غشای پلیمری منافذ غشاء کوچک یا بسته می‌شوند و به همین علت عبور محلول به‌سختی رخ می‌دهد و زمان شویش افزایش چشمگیری می‌یابد، هرچند که درصد حذف رنگ بالا می‌باشد، اما با افزایش دما به علت باز شدن منافذ غشاء هم‌زمان با کاهش درصد حذف آلاینده شاهد افزایش شار عبوری از غشاء نیز می‌باشیم. لازم به ذکر است، در دماهای بسیار بالا (۵۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد) به علت نرمی بیش‌ازحد غشاء پلیمری، درصد حذف کاهش چشمگیری می‌یابد. به همین علت دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای مطلوب، هم از نظر درصد حذف و هم میزان شار عبوری، انتخاب می‌شود [۲۷].



A

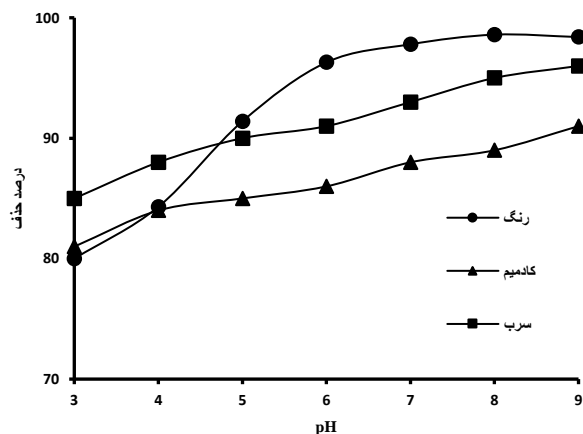


B

شکل ۱۴: (A) طیف رنگ (B) درصد حذف رنگ توسط غشا اصلاح شده بهینه در غلظت‌های مختلف

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

حذف فلزات سرب و کادمیم افزایش پیدا می‌کند. این افزایش راندمان با افزایش pH به دلیل عدم عبور این فلزات سنگین از سطح غشا می‌باشد [۲۸].

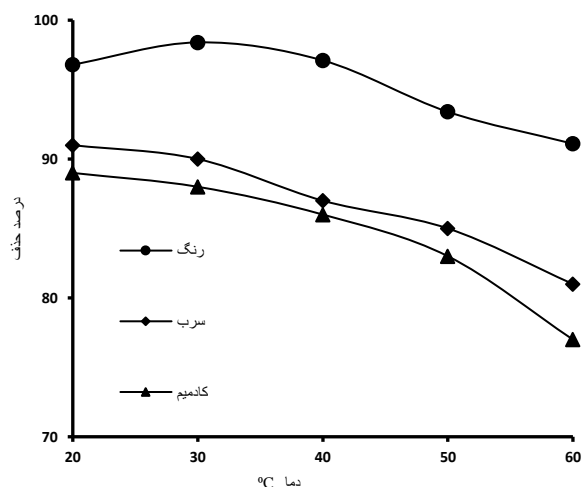


شکل ۱۷: تاثیر pH خوراک ورودی بر میزان حذف رنگ و فلزات سرب و کادمیم

با توجه به لزوم اجتناب از ورود سیال با شرایط شوک‌زا برای محیط زیست، پیشنهاد می‌شود در استفاده از این غشا برای حذف این فلزات از شرایط قلیایی تا حد ممکن قابل کنترل استفاده شود.

۴- جمع بندی

در این مقاله، به کمک نانوذرات رس و اکسید تیتانیوم غشا پلی اتر سولفون را جهت حذف آلاینده رنگی اسید اورنج ۷ و کاتیونهای فلز سنگین سرب و کادمیم اصلاح نمودیم. شرایط بهینه غشا شامل درصد پلیمر و ضخامت آن و شرایط محیطی از جمله دما و pH جهت رسیدن به بالاترین میزان حذف بدست آمد. نتایج نشانگر اصلاح ساختار، افزایش آبدوستی و افزایش خاصیت حذف رنگ و کاتیون فلزی توسط غشا در شرایط بهینه می‌باشد.



شکل ۱۶: درصد حذف در دماهای متفاوت

با توجه به ساختار اسید اورنج ۷، این ترکیب یک آنیون درشت مولکول می‌باشد که با رفتن از pH اسیدی به قلیایی رنگ موردنظر با از دست دادن H^+ متصل به گروه آزو به یک یون با ۲ بار منفی تبدیل می‌شود. با توجه به تغییر ساختار رنگ با تغییر pH، پیک جذبی آن نیز در pH های مختلف تغییر خواهد نمود. بنابراین، از محلول رنگ اسید اورنج ۷ در pH های مختلف، قبل و بعد از عبور از غشا طیف UV گرفته و درصد حذف رنگ را محاسبه نمودیم. میزان درصد حذف افزایش ۱۷٪ ای در ابتدا به علت تبدیل شدن رنگ ۱ بار منفی به مولکول ۲ بار منفی داشته و پس از آن دیگر تغییری ملموس مشاهده نمی‌شود.

همان طور که در شکل ۱۷ نشان داده شده است، میزان حذف فلزات سرب و کادمیم با افزایش pH افزایش پیدا می‌کند. این افزایش در میزان حذف فلزات سرب و کادمیم با افزایش pH به علت تجمع گروه‌های هیدروکسیل در منافذ و حفره های غشا است که عبور سرب و کادمیم را در این منافذ کاهش می‌دهد. علاوه بر این با منفی شدن شدید بار سطح درونی حفره‌ها و افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین بار منفی سطح داخلی حفره و کاتیون فلز سنگین عبور آنها کمتر شده و منافذ بیشتر دچار گرفتگی می‌شوند و شانس عبور کاتیون فلز سنگین بیشتر کاهش می‌یابد [۲۸]. در نتیجه با افزایش pH راندمان غشاهای ساخته شده برای

۵- مراجع و منابع

- PSf/NMP/PVP on flux and rejection. *Desalination* 2005;179:257–63.
18. Nouzaki K, Nagata M, Arai J, Idemoto Y, Koura N, Yanagishita H, et al. Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment. *Desalination* 2002;144:53–9.
 19. Zhang Y, Balkus Jr KJ, Musselman IH, Ferraris JP. Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles. *J. Memb. Sci.* 2008;325:28–39.
 20. Jyothi MS, Nayak V, Padaki M, Balakrishna RG, Soontarapa K. Aminated polysulfone/TiO₂ composite membranes for an effective removal of Cr (VI). *Chem. Eng. J.* 2016;283:1494–505.
 21. Pagliero C, Ochoa NA, Marchese J. Orange juice clarification by microfiltration: Effect of operational variables on membrane fouling. *Lat. Am. Appl. Res.* 2011;41:279–84.
 22. Rabiee H, Vatanpour V, Farahani MHDA, Zarrabi H. Improvement in flux and antifouling properties of PVC ultrafiltration membranes by incorporation of zinc oxide (ZnO) nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* 2015;156:299–310.
 23. Vatanpour V, Madaeni SS, Moradian R, Zinadini S, Astinchap B. Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. *J. Memb. Sci.* 2011;375:284–94.
 24. Li J-F, Xu Z-L, Yang H, Yu L-Y, Liu M. Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. *Appl. Surf. Sci.* 2009;255:4725–32.
 25. Qdais HA, Moussa H. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination* 2004;164:105–10.
 26. Ahmad AL, Tan LS, Shukor SRA. The role of pH in nanofiltration of atrazine and dimethoate from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2008;154:633–8.
 27. Dang HQ, Price WE, Nghiem LD. The effects of feed solution temperature on pore size and trace organic contaminant rejection by the nanofiltration membrane NF270. *Sep. Purif. Technol.* 2014;125:43–51.
 28. Rajabi H, Ghaemi N, Madaeni SS, Daraei P, Khadivi MA, Falsafi M. Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: Preparation, characterization and biofouling resistance. *Appl. Surf. Sci.* 2014;313:207–14.
 1. Cheremisinoff NP. Handbook of solid waste management and waste minimization technologies. Butterworth-Heinemann; 2003.
 2. Duruibe, Ogwuegbu, Egwurugwu. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Int. J. Phys. Sci.* 2007;2:112–8.
 3. Riess G, Schaubberger J. Chemical/physical preprocessing of nanoclay particles. In: *Polymer Nanoclay Composites*. Elsevier; 2015. page 27–51.
 4. Mulder M. Basic principles of membrane technology. Springer science & business media; 1996.
 5. Gassmann B. P. Fellows: Food Processing Technology. Principles and Practice. 505 Seiten, 169 Abb., 85 Tab. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, und Ellis Horwood. Chichester 1988. Preis: 180.–DM. 1989;
 6. Chai X, Chen G, Po-Lock Y, Mi Y. Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis. *J. Memb. Sci.* 1997;123:235–42.
 7. Lalabadi MA, Peyman H, Roshanfekr H, Azizi S, Maaza M. Polyethersulfone nanofiltration membrane embedded by magnetically modified MOF (MOF@Fe₃O₄): fabrication, characterization and performance in dye removal from water using factorial design experiments. *Polym. Bull.* 2022 [Internet] 2022 [cited 2022 Jul 18];1–21. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-021-03988-0>
 8. Katz AR, Mukherjee DP, Kaganov AL, Gordon S. A new synthetic monofilament absorbable suture made from polytrimethylene carbonate. *Surg. Gynecol. Obstet.* 1985;161:213–22.
 9. Meares P. Membrane separation processes. Elsevier scientific publishing company; 1976.
 10. Barbari TA, Koros WJ, Paul DR. Polymeric membranes based on bisphenol-A for gas separations. *J. Memb. Sci.* 1989;42:69–86.
 11. Puchleitner R. Two step organo-modification of layered silicates. 2011;
 12. Bavykin D V, Friedrich JM, Walsh FC. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 2006;18:2807–24.
 13. Vatanpour V, Madaeni SS, Rajabi L, Zinadini S, Derakhshan AA. Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. *J. Memb. Sci.* 2012;401:132–43.
 14. Vitousek PM, Mooney HA, Lubchenco J, Melillo JM. Human domination of Earth's ecosystems. *Science* (80-). 1997;277:494–9.
 15. Elhady MA, Elbarbary AM, Gad YH, Fathy ES. Synthesis and impact of polyethylene terephthalate nanoparticles on the stability of polypropylene exposed to electron beam irradiation. *Polym. Degrad. Stab.* 2022;202:110012.
 16. Lohokare H, Bhole Y, Taralkar S, Kharul U. Poly (acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters. *Desalination* 2011;282:46–53.
 17. Ahmad AL, Sarif M, Ismail S. Development of an integrally skinned ultrafiltration membrane for wastewater treatment: effect of different formulations of

طراحی، سنتز و مطالعه غشاء جدید نانوفیلتراسیون پلیمری-مایع یونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت آهن/کولین - کلراید جهت حذف آلاینده‌های آبی به روش طراحی آزمایش (DOE)

Design, synthesis and study of a new polymer – ion liquid nanofiltration membrane modified with iron / choline chloride nanocomposite to remove water contaminants by experimental design (DOE) method

Vahab seif, Hossein Peyman*, Hamideh Roshanfekar

Department of Chemistry, Ilam Branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran.

ABSTRACT

Nowadays, one of the problems of industry and human life is the purification of water and wastewater from pollutants, especially molecular and ionic pollutants. In this research, with the help of clay and titanium oxide nanoparticles and using polyether sulfone membrane, we designed and synthesized a high efficiency nanofiltration membrane. FTIR, contact angle, porosity, AFM, TGA and SEM analyzes were carried out to determine and investigate the properties and morphology of the manufactured membranes, as well as membrane flux and its clogging. The best polymer percentage and optimal membrane thickness were selected, and then pH and temperature parameters were selected and optimized as effective variables. The results indicate the proper performance of the membrane with 18% by weight of polymer and the membrane thickness of 80 micrometers, the highest rate of permeation and resistance was observed. In the condition of modification of 6% by weight of nanoparticles, alkaline pH and temperature of 30 degrees Celsius, the highest amount of pollutant removal was observed.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: August 11, 2021

Received in revised form: August 30, 2022

Accepted: September 2, 2022

Key words:

Nanofiltration

Polymer membrane

Titanium oxide nanoparticle

Nano clay

Pollutant.

* Corresponding author

peymanhossein@gmail.com