

ارزیابی عملکرد غشا اولترافیلتراسیون تیتانیایی نانوساختار جهت جداسازی و تخریب فوتوکاتالیستی متیل اورنژ

وحیده تاجر کجینه باف^۱، حسین سرپولکی^{۲*}، تورج محمدی^۳

۱. دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران (vtajer@yahoo.com)
۲. دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران (hsarpoolaky@iust.ac.ir)
۳. استاد دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه جداسازی، دانشگاه علم و صنعت ایران (torajmohammadi@iust.ac.ir)

چکیده

در کار حاضر غشا اولترافیلتراسیون تیتانیایی نانوساختار با قابلیت همزمان فوتوکاتالیستی و جداسازی فیزیکی سنتز شد و عملکرد آن به منظور حذف متیل اورنژ از محلول آبی جهت کاربردهای زیست محیطی مورد بررسی قرار گرفت. غشا تیتانیایی از طریق رسوب سل پلیمری تیتانیا بر زیرپایه های آلومینایی پوشش داده شده با تیتانیای کلوئیدی تهیه و خواص آن با استفاده از تکنیک های پراکندگی دینامیکی نور (DLS)، آنالیز حرارتی (TG-DTA)، تفرق اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی غشا تیتانیایی بر پایه میزان تخریب متیل اورنژ در حضور امواج فرابنفش بررسی و قابلیت جداسازی متیل اورنژ از محلول آبی با اندازه گیری تغییرات غلظت محلول طی عبور از غشا با استفاده از دستگاه طیفسنجی (UV-vis) تعیین شد. بازده حذف رنگ از محلول متیل اورنژ بر پایه تخریب فوتوکاتالیستی حدود ۶۱٪ محاسبه شد که تلفیق آن با تکنیک جداسازی، این رقم را تا ۸۳٪ افزایش داد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴ آذر ۹۱

دریافت پس از اصلاح: ۸ اردیبهشت ۹۲

پذیرش نهایی: ۱۵ اردیبهشت ۹۲

کلمات کلیدی:

غشا تیتانیایی

متیل اورنژ

تخریب فوتوکاتالیستی

جداسازی

۱- مقدمه

سل پلیمری تیتانیا بر زیرپایه آلومینایی پوشش داده شده با تیتانیای کلونیدی تهیه و سپس عملکرد آن بر اساس تعیین بازده حذف متیل اورنژ از محلول آبی با استفاده از قابلیت فوتوکاتالیستی و جداسازی غشا بررسی و ارزیابی شد.

۲- روش آزمایش

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از قرص‌های آلومینایی با مشخصات مندرج در جدول ۱ به عنوان زیرپایه غشا تیتانیایی استفاده شد.

جدول (۱) مشخصات زیرپایه

ترکیب	ابعاد قرص (میلیمتر)	قطر حفره-ها (میکرومتر)	جذب آب (درصد)	تخلخل باز (درصد)
آلفا آلومینا	قطر=۱۷، ضخامت=۲	۱-۳	۱۵	۴۰

ترا ایزوپروکساید تیتانیوم (TTIP, Merck S4707295)، ایزوپروپانول (IPA, Merck K38122334)، اسید نیتریک (HCl 37%, Merck 100456)، اسید کلریدریک (HNO₃ 65%, Merck 100317) و آب دی یونیزه به عنوان مواد اولیه برای تهیه سل‌های پایدار کلونیدی و پلیمری تیتانیا استفاده شدند. از هیدروکسید پروپیل سلولز (HPC, Aldrich 435007) و پلی وینیل الکل (PVA, Acros 821038) نیز برای تنظیم ویسکوزیته سل کلونیدی استفاده شد. همچنین ماده رنگی متیل اورنژ (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, Merck 101322) با جرم مولی ۳۲۷/۳۴ g/mol به عنوان آلودگی مدل برای بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی و قابلیت جداسازی غشا استفاده گردید.

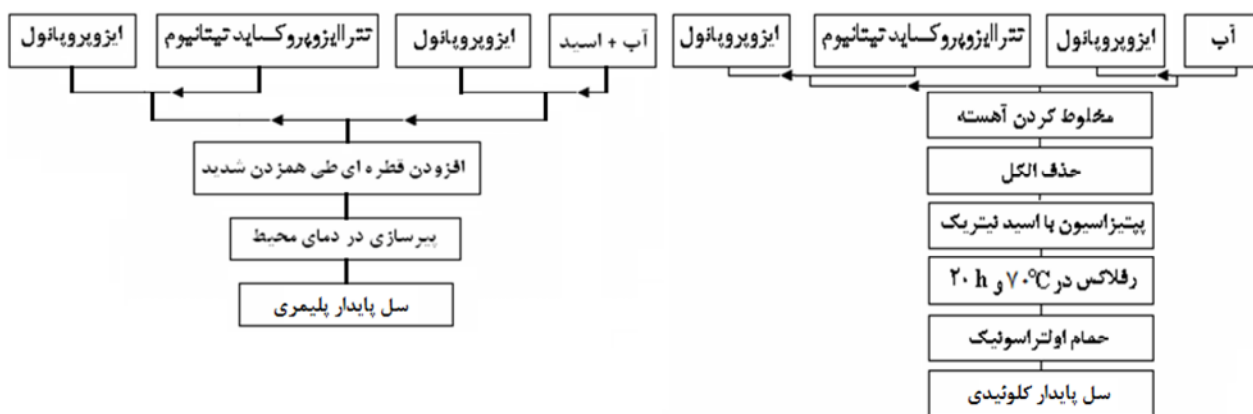
۲-۲- سنتز غشا

در این تحقیق ابتدا با استفاده از مواد اولیه معرفی شده در بخش ۲-۱ و بر اساس نسبت‌های مندرج در جدول ۲، سل‌های پایدار کلونیدی و پلیمری تیتانیا سنتز شد. مراحل آماده‌سازی سل‌های کلونیدی و پلیمری در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول (۲) نسبت مواد اولیه جهت سل‌های کلونیدی و پلیمری

سل کلونیدی	سل پلیمری
TTIP/IPA=0.45 mol/lit H ₂ O/IPA=4.5 mol/lit Ti ⁴⁺ /H ₂ O=0.25 mol/lit pH=1.5	TTIP/IPA=1/32 mol/mol TTIP/H ₂ O=1/0.8 mol/mol TTIP/HCl=1/0.1 mol/mol pH=2

امروزه، بواسطه صنعتی شدن جوامع، تقاضا برای آب آشامیدنی با کیفیت بالا افزایش یافته است. فاضلاب‌ها که معمولاً شامل ذرات یا مواد رنگی هستند، بطور جدی سلامت آب‌های زیرزمینی را تهدید می‌کنند [۱]. از این‌رو جداسازی فیزیکی آلاینده‌ها می‌تواند یک فرایند مؤثر برای تصفیه فاضلاب‌ها باشد [۲]. از زمان‌های دور به منظور جداسازی و خالص‌سازی آن‌ها از فرایندهای مختلفی چون فیلتراسیون استفاده می‌شد [۳، ۴]. در سال‌های اخیر نیز به منظور جداسازی انتخابی مواد با سرعت بالا، استفاده از سیستم‌های ممبرانی به عنوان تکنیک نسبتاً جدید در دستور کار قرار گرفته است [۵]. جداسازی ممبرانی یک تکنولوژی جدید با فوایدی چون هزینه انرژی کم، پتانسیل بالای بازیابی مواد، آسیب محیطی کم و پروسه‌های اصلاح شده مناسب با قابلیت حذف انتخابی است که در آن یک یا چند لایه غشا وظیفه جداسازی مواد را برعهده دارند [۶، ۷]. در این سیستم انتقال آلودگی‌ها از یک فاز به فاز دیگر معمولاً بدون هیچ‌گونه تخریبی صورت می‌گیرد. امروزه به دلیل حضور بسیاری از آلودگی‌ها و ترکیبات ناخواسته در آب، حذف آلاینده‌ها و کاهش تاثیرات مخرب آن‌ها، با استفاده از کاتالیست‌ها انجام می‌شود [۸]. برخی از این کاتالیست‌ها از جمله تیتانیا به شکل پودر در محیط آبی وارد شده و پس از تخریب آلاینده‌ها با استفاده از سیستم‌های فیلتراسیون از محیط آبی جدا می‌شوند که البته این کار علاوه بر صرف انرژی و هزینه بالا با دشواری‌های زیاد همراه است. در این روش دو تکنیک فوتوکاتالیستی و فیلتراسیون به صورت جدا از هم عمل کرده و منجر به مسدود شدن ممبران توسط رسوب ذرات ریز تیتانیا می‌شود. علاوه بر آن طی این فرایند احتمال از بین رفتن میزان زیادی ذرات فوتوکاتالیستی تیتانیا نیز وجود دارد. برخی از محققین تلاش کردند تا برخی مواد آلی سمی را توسط فوتوکاتالیست پودر تیتانیا و ممبران‌های آلی از بین ببرند. اما ممبران‌های آلی تحت تاثیر اشعه فرابنفش تخریب می‌شوند. رفع این مشکل با استفاده از ممبران‌های کامپوزیتی سرامیکی با توانایی فوتوکاتالیستی امکان‌پذیر است. از میان مواد مختلف استفاده شده برای سنتز غشاها سرامیکی با خاصیت فوتوکاتالیستی، تیتانیا به دلیل فعالیت بالای فوتوکاتالیستی، پایداری شیمیایی زیاد، شار بالای جریان، غیر سمی بودن و هزینه پایین می‌تواند به عنوان بهترین گزینه برای این هدف انتخاب شود [۹، ۱۰]. از این‌رو در تحقیق حاضر ابتدا غشا تیتانیایی نانوساختار بوسیله رسوب و کلسیناسیون



شکل (۱) مراحل آماده سازی سل های تیتانیای کلوئیدی (راست) و پلیمری (چپ)

منظور تعیین سطح ویژه و اندازه تخلخل غشا با استفاده از تکنیک BET (Belsorp mini II, BEL Japan, Inc.) انجام شد. میزان تخریب فوتوکاتالیستی متیل اورنژ توسط غشا در حضور لامپ فرابنفش (Sunny, 360–415 nm, 125 W) از طریق اندازه گیری تغییرات غلظت محلول آلاینده قبل و بعد از تابش طی ۳۰ دقیقه اندازه گیری شد. بدین منظور مقادیر غلظت متیل اورنژ در محلول از طریق اندازه گیری مقادیر طیف جذبی در طول موج ۴۶۵ نانومتر با استفاده از دستگاه-UV visible spectrophotometer (Agilent, 8453) و با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین و بازده حذف متیل اورنژ توسط رابطه (۱) محاسبه شد [۱۱].

$$R (\%) = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

R = بازده حذف متیل اورنژ

C_0 = غلظت متیل اورنژ در محلول اولیه (میلی گرم بر لیتر)

C = غلظت متیل اورنژ در محلول نهایی (میلی گرم بر لیتر)

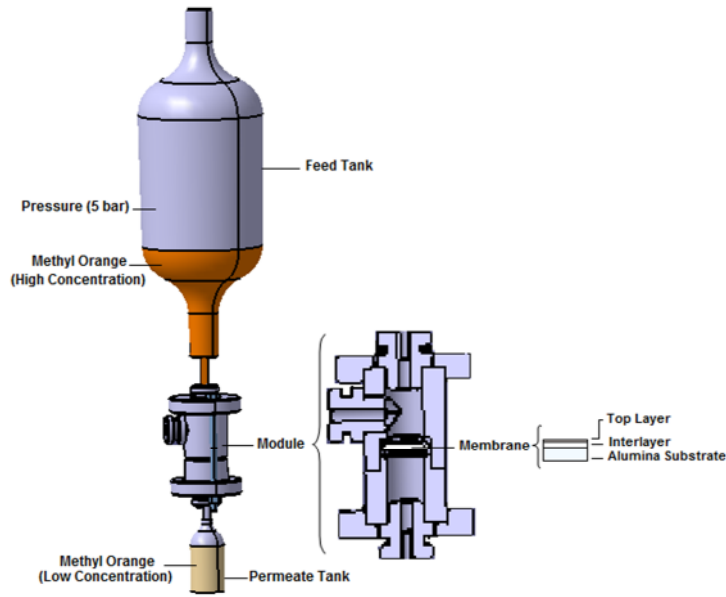
قابلیت جداسازی فیزیکی متیل اورنژ از محلول آبی نیز توسط غشا تیتانیایی با استفاده از سیستم فیلتراسیون ممبرانی Dead-end تحت فشار ۵ بار که تصویر شماتیک آن در شکل ۲ نشان داده شده است، تعیین شد.

بدین منظور محلول متیل اورنژ با غلظت ۲۰ mg/lit به عنوان محلول تغذیه از سیستم فیلتراسیون عبور داده شد و بازده حذف متیل اورنژ مشابه حالت قبل با استفاده از رابطه (۱) تعیین گردید. طی فرایند جداسازی، شار جریان خروجی نیز تحت فشار ۵ بار بر اساس معادله (۲) تعیین شد [۱۲].

جهت افزایش ویسکوزیته سل کلوئیدی، محلولی از HPC و PVA با نسبت مشخص به سل اضافه شد. سپس زیرپایه های آلومینایی به روش غوطه وری با سرعت ۶ mm/min توسط سل کلوئیدی، پوشش و پس از خشک شدن کلسینه شدند. وظیفه لایه کلوئیدی، ایجاد یک شیب تخلخلی از درشت تا ریز به ترتیب از زیرپایه تا غشا بالایی و همچنین جلوگیری از مسدود شدن تخلخل های زیرپایه بر اثر نفوذ سل پلیمری تیتانیاست. لایه بالایی سیستم ممبرانی (غشا) نیز با استفاده از رسوب سل پلیمری تیتانیا بر زیرپایه پوشش داده شده، به روش غوطه وری با سرعت ۶ mm/min و زمان ماندگاری ۳۰ ثانیه ایجاد شد. سپس مقداری از ژل پلیمری همراه قرص های پوشش داده شده پس از خشک شدن در دماهای مختلف کلسینه شد.

۳-۲- بررسی خواص

توزیع اندازه ذرات سل های کلوئیدی و پلیمری تیتانیا با استفاده از آنالیز پراکندگی نوری (DLS, ZS3600 Malvern) تعیین شد. به منظور تعیین رفتار حرارتی و دمای کلسیناسیون مناسب لایه میانی و غشا بالایی در سیستم ممبرانی، آنالیز حرارتی (DTA-TG, PERKINELMER) در اتمسفر نیتروژن با سرعت ۷/۵ °C/min بر ژل های تیتانیایی کلوئیدی و پلیمری انجام شد. تعیین فاز و اندازه کریستالی نمونه ها با آنالیز تفرق اشعه X (XRD, JDX-8030, Jeol) انجام پذیرفت. ساختار و ضخامت غشا تیتانیایی با استفاده از میکروسکوپ روبشی (FESEM, WEGA\TESCAN) با ولتاژ ۳۰ kv بررسی شد. مورفولوژی سطح غشا نیز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, DualScope C-26, DME) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز جذب و واجذب نیتروژن به



شکل (۲) شماتیک سیستم فیلتراسیون Dead-end جهت آزمون جداسازی

پلیمری بر سطح زیرپایه پوشش داده شده با تیتانیای کلوئیدی نیز بتواند یک لایه غشا تیتانیایی بدون عیب با اندازه تخلخل کوچک را ایجاد نماید.

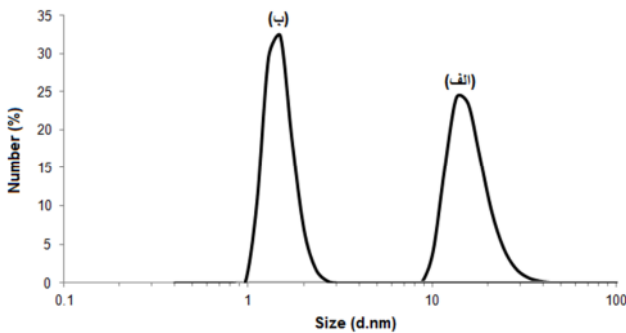
$$F = Q/A \cdot \Delta t \quad (۲)$$

Q = مقدار محلول خروجی (cm^3)

A = سطح مؤثر غشا (m^2)

Δt = زمان عبوردهی (s)

بدین ترتیب در پژوهش حاضر غشا تیتانیایی نانوساختار با قابلیت همزمان جداسازی فیزیکی و تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده متیل اورنژ، سنتز و عملکرد آن جهت حذف این ماده از محلول آبی ارزیابی شد.



شکل (۳) توزیع اندازه ذرات سل‌های (الف) کلوئیدی و (ب) پلیمری تیتانیا

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

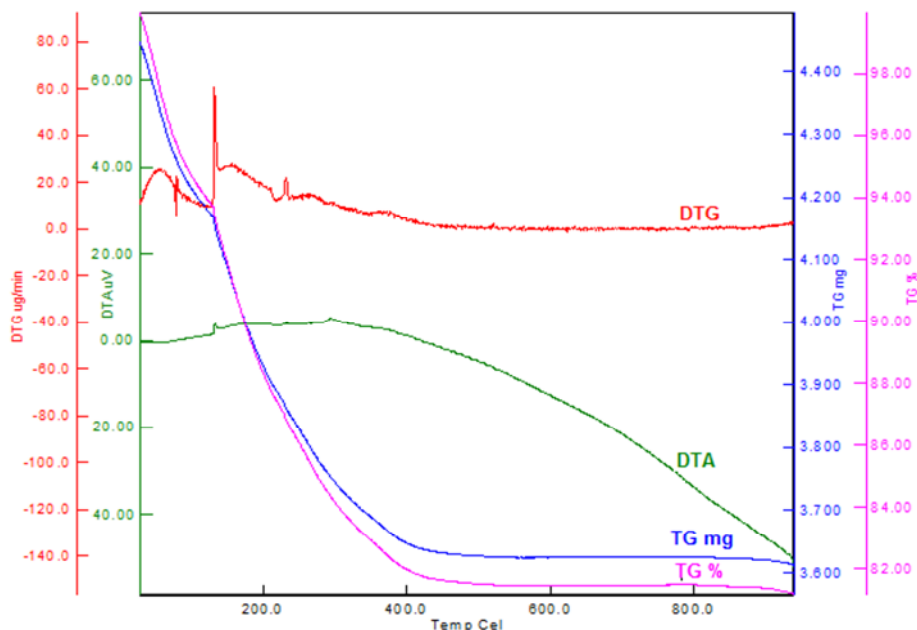
۳-۱- آنالیز توزیع اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات سل‌های کلوئیدی و پلیمری تیتانیا که برای تهیه لایه میانی و بالایی سیستم ممبرانی مورد استفاده قرار گرفت در شکل ۳ نشان داده شده است.

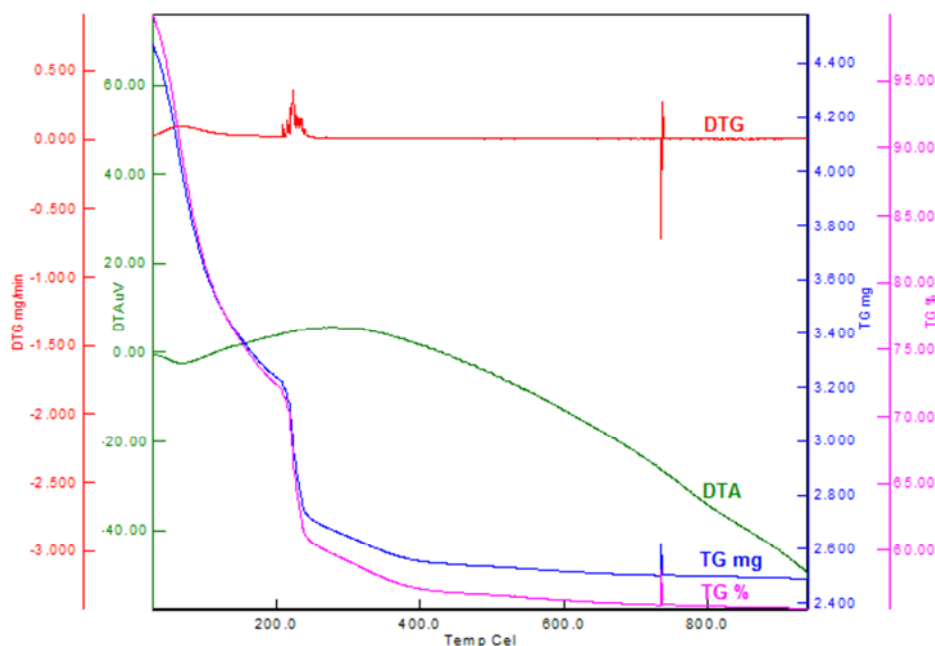
بر اساس شکل، توزیع اندازه ذرات سل کلوئیدی در محدوده ۹-۴۰ نانومتر و با میانگین ۱۴ نانومتر بدست آمد. در حالی که سل پلیمری توزیع باریک‌تری از ذرات را در محدوده ۱-۳ نانومتر و با میانگین ۱/۵ نانومتر داراست. به وضوح می‌توان دریافت استفاده از سل کلوئیدی به دلیل داشتن اندازه ذرات بزرگ‌تر انتخاب مناسبی برای تشکیل لایه میانی به منظور پوشاندن سطح زیرپایه جهت جلوگیری از نفوذ سل پلیمری در آن است. همچنین به نظر رسید رسوب سل

۳-۲- آنالیز حرارتی

به منظور بررسی رفتار حرارتی و تعیین دمای کلسیناسیون لایه‌های تیتانیایی میانی و بالایی، آنالیز حرارتی از ژل‌های کلوئیدی و پلیمری بعمل آمد. شکل ۴ نتایج بدست آمده از آنالیز حرارتی لایه میانی کلوئیدی را نشان می‌دهد. بر اساس شکل افزایش دما تا حدود 900°C با ۱۹٪ افت وزنی همراه است که ظاهراً طی دو مرحله صورت می‌گیرد. مرحله اول از دمای محیط تا 1000°C که حدود ۶/۵٪ افت وزنی را شامل شده و با توجه به پیک گرمایگر منحنی DTA می‌تواند مربوط به حذف آب جذب سطحی شده از پودر باشد [۱۳-۱۵]. مرحله دوم از 1000°C تا 4200°C که با افت وزنی ۱۲/۵٪ همراه بوده و



شکل (۴) آنالیز حرارتی ژل کلونیدی تیتانیا (لایه میانی)



شکل (۵) آنالیز حرارتی ژل پلیمری تیتانیا (غشا بالایی)

بر اساس این شکل افزایش دما تا 900°C حدوداً با ۴۵٪ افت وزنی طی چهار مرحله همراه است. مرحله اول از دمای محیط تا 80°C که حدود ۱۹٪ افت وزنی را شامل شده و می‌تواند مربوط به حذف الکل موجود در نمونه باشد. مرحله دوم از 80°C تا 200°C با افت وزنی ۹٪ که می‌تواند به حذف آب سطحی نسبت داده شود [۱۷]. مرحله سوم از 200°C تا 250°C با ۱۰٪ افت وزنی که می‌تواند ناشی از تجزیه گروه‌های آلکوکسی ($-\text{OC}_3\text{H}_7$) باشد [۱۷]. افت وزنی ۷٪ در

احتمالاً ناشی از دی‌هیدراتاسیون $\text{Ti}(\text{OH})_4$ به TiO_2 است. با توجه به پیک گرمازا در دمای 300°C در منحنی DTA، به نظر می‌رسد استحاله آمورف به آنتاز نیز در همین ناحیه صورت می‌گیرد [۱۶]. بر این اساس در راستای اطمینان از خروج کامل مواد آلی لازم به نظر رسید فرایند کلسیناسیون لایه میانی در دمای 450°C انجام گیرد.

نتایج مربوط به آنالیز حرارتی ژل پلیمری تیتانیا نیز در شکل ۵ نشان داده شده است.

برخی از محققین ادعا کرده‌اند فاز آناتاز با اندازه کریستالیت ۱۰-۸ نانومتر بهترین خاصیت فوتوکاتالیستی را از خود ارائه می‌دهد [۱۸]. بدین منظور تعیین اندازه کریستالیت فاز آناتاز با استفاده از معادله دبای شرر بر اساس رابطه (۳) تعیین شد [۲۰-۲۲] که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (3)$$

D = اندازه کریستالیت

K = ثابت شرر معادل ۰/۸۹

λ = طول موج اشعه X (۰/۱۵۴۱۸ برای $Cu K\alpha$)

β = نصف پهنای پیک ماکزیمم در 2θ

بر اساس نتایج بدست آمده از آنالیزهای حرارتی و فازی، دمای $450^\circ C$ به عنوان دمای بهینه کلسیناسیون غشا تیتانیایی به دلیل اطمینان از خروج کامل مواد آلی و دستیابی به فاز آناتاز با اندازه کریستالیت مناسب، انتخاب شد.

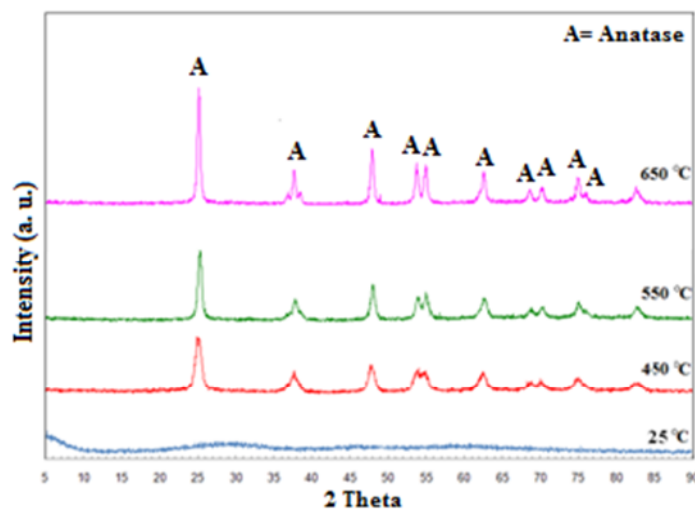
۳-۴- بررسی ریزساختاری

تصاویر میکروسکوپی از سطح و سطح مقطع غشا تیتانیایی کلیسینه شده در $450^\circ C$ در شکل ۷ نشان داده شده است.

مرحله چهارم نیز که در دمای $250^\circ C$ تا $370^\circ C$ صورت گرفته، به واکنش دی‌هیدراته شدن $Ti(OH)_4$ نسبت داده می‌شود. با توجه به پهنای زیاد پیک گرماگیر DTA که مراحل سوم و چهارم منحنی TG را شامل می‌شود، می‌توان استنباط کرد در تیتانیای پلیمری استحاله فازی از آمورف به آناتاز همزمان با فرایند دی‌هیدراته شدن صورت می‌گیرد که بر این اساس لازم است کلسیناسیون در دمایی بالاتر از آن صورت گیرد.

۳-۳- آنالیز فازی

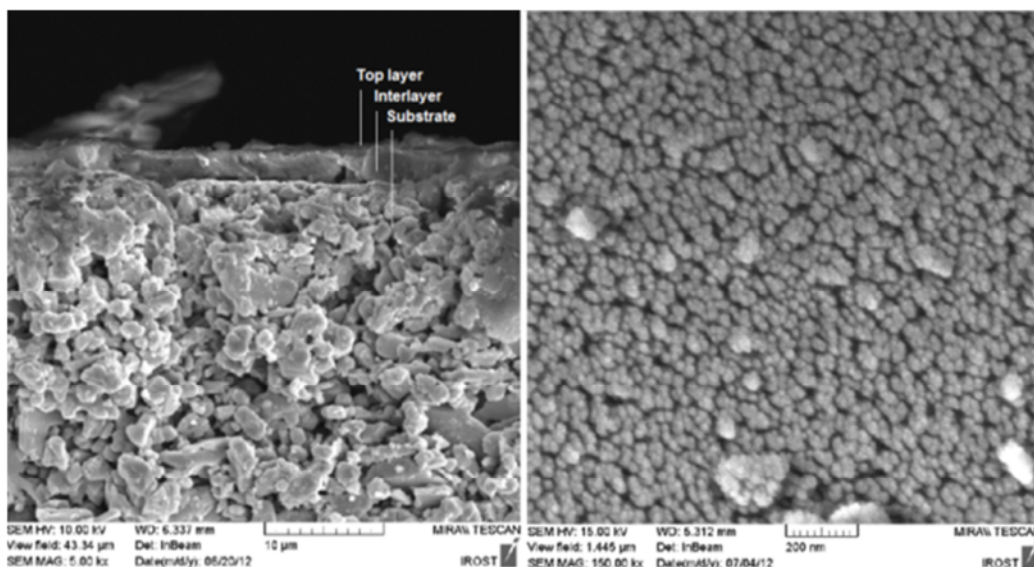
جهت تعیین دقیق دمای کلسیناسیون غشا بالایی، آنالیز فازی بر تیتانیای پلیمری کلیسینه شده در دماهای مختلف انجام شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس شکل، غشا تیتانیایی قبل از کلسیناسیون، آمورف بوده که با افزایش دما پیک‌های مربوط به فاز آناتاز ظاهر شده و با افزایش دما بر شدت این پیک‌ها افزوده می‌شود. لازم به ذکر است بر اساس مطالعات صورت گرفته، بالاترین خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا نیز در فاز آناتاز دیده می‌شود [۱۸، ۱۹].



شکل (۶) آنالیز فازی از غشا تیتانیایی در دماهای مختلف

جدول (۳) نتایج آنالیز فازی از غشا تیتانیایی

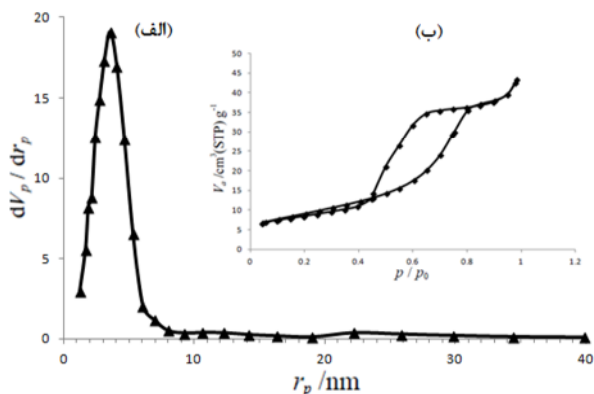
دما (درجه سانتیگراد)	۲۵	۴۵۰	۵۵۰	۶۵۰
نوع فاز	آمورف	آناتاز	آناتاز	آناتاز
اندازه کریستال (نانومتر)	-	۹/۶	۱۵/۸	۳۱/۸



شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح (راست) و مقطع (چپ) غشا تیتانیایی

۳-۶- آنالیز جذب و واجذب نیترژن

جهت تعیین سطح ویژه مؤثر و توزیع اندازه تخلخل غشا بالایی، آنالیز جذب و واجذب از تیتانیایی پلیمری بعمل آمد که نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است.



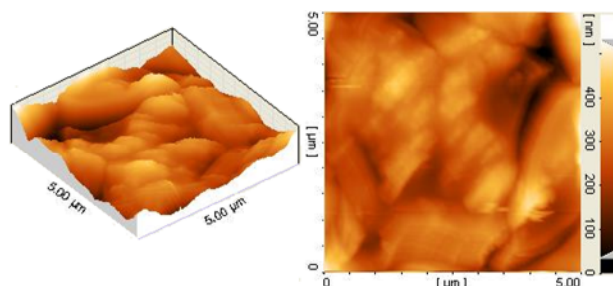
شکل (۹) آنالیز BET: نمودارهای (الف) BJH و (ب) جذب و واجذب

نمودار BJH نموداری است که توزیع اندازه حفرات ماده را در بازه ۱-۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۹-الف، مدل منحنی BJH برای غشا تیتانیایی، توزیع باریکی از تخلخل‌ها را در محدوده ۹-۱ نانومتر نشان می‌دهد که بر این اساس و مطابق با استاندارد IUPAC غشا تیتانیایی سنتز شده در گروه غشاهای اولترافیلتراسیون طبقه‌بندی خواهد شد. همچنین بر اساس همین استاندارد، الگوی حلقه هیستریزس در شکل ۹-ب معرف مواد مزومتخلخل خواهد بود [۲۴،۲۳].

تصویر سمت راست، غشا تیتانیایی کاملاً یکنواخت و بدون ترک را نشان می‌دهد که از ذرات تیتانیا با ابعاد تقریبی ۱۰ نانومتر تشکیل شده است. این نتایج با اندازه کریستالیت محاسبه شده از آنالیز فازی نیز مطابقت دارد. همچنین تصویر سمت چپ نشان می‌دهد لایه میانی حاصل از تیتانیایی کلوئیدی با ضخامتی حدود ۲/۵ میکرون بر سطح زیرپایه آلومینایی و غشا بالایی با ضخامتی حدود ۰/۵ میکرون بر سطح لایه میانی تشکیل شده است.

۳-۵- بررسی مورفولوژی سطح

تصاویر بدست آمده از AFM در شکل ۸ به خوبی مورفولوژی سطح غشا تیتانیایی را نشان می‌دهد.



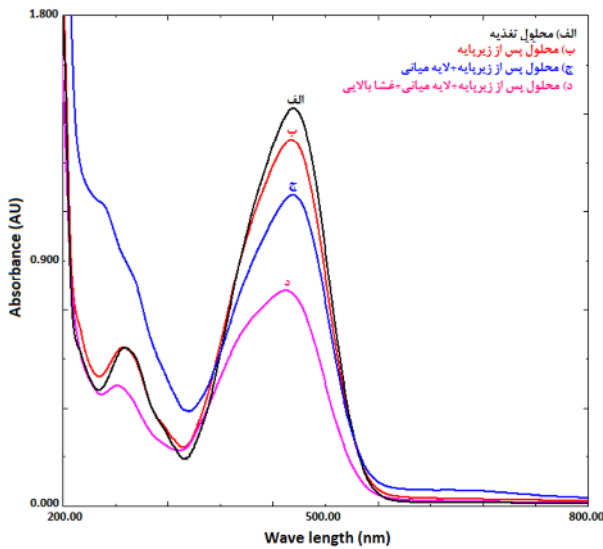
شکل (۸) تصاویر AFM دوبعدی (راست) و سه‌بعدی (چپ) از غشا

این تصاویر برآمدگی و فرورفتگی‌هایی را در سطح غشا تیتانیایی نشان می‌دهد که حضور آن‌ها می‌تواند در جذب انرژی فوتون‌ها به منظور فرایند فوتوکاتالیستی نقش مؤثری را داشته باشد.

فراهم می‌کنند که این امر می‌تواند پروسه فوتوکاتالیستی را به میزان قابل توجهی تسریع کند. از طرفی زبری سطح، مساحت بیش‌تری را نیز جهت جذب متیل اورنژ به عنوان مدل آلودگی فراهم کرده و همچنین با بازتاب چند مرحله‌ای امواج، قابلیت جذب فوتون‌ها را به میزان زیادی افزایش می‌دهد.

۳-۸- آزمون جداسازی فیزیکی

قابلیت جداسازی آلاینده توسط غشا با اندازه‌گیری مستقیم تغییرات غلظت محلول متیل اورنژ پس از عبور از سیستم فیلتراسیون (مطابق شکل ۲) تحت فشار ۵ بار بررسی شد. غلظت متیل اورنژ در محلول با اندازه‌گیری طیف جذبی محلول‌ها مطابق با شکل ۱۱ و بر اساس منحنی کالیبراسیون تعیین شد.



شکل (۱۱) تغییرات طیف جذبی محلول متیل اورنژ قبل و بعد از جداسازی فیزیکی توسط بخش‌های مختلف سیستم ممبرانی

شکل ۱۲ کاهش غلظت محلول متیل اورنژ را پس از عبور از زیرپایه، لایه میانی و لایه بالایی با یکدیگر مقایسه می‌کند. این نمودار نشان می‌دهد غلظت محلول متیل اورنژ پس از عبور از زیرپایه، لایه میانی و غشا بالایی به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. با توجه به غلظت بدست آمده و بر اساس رابطه (۱)، بازده حذف متیل اورنژ در حضور زیرپایه آلومینایی حدود ۴٪ است که با اعمال لایه‌های میانی و سپس غشا بالایی تیتانیایی این رقم به ترتیب تا ۲۰٪ و ۵۲٪ افزایش می‌یابد.

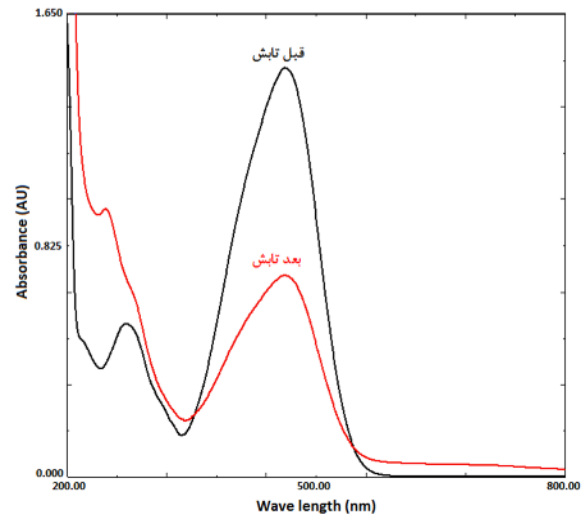
اساس آنالیز BET، برای غشا تیتانیایی سنتز شده در این پژوهش سطح ویژه مؤثر ۳۲/۸ متر مربع بر گرم، حجم تخلخل ۰/۰۶۷ متر مکعب بر گرم و قطر تخلخل ۸/۱۷ نانومتر بدست آمد که نتایج آن در جدول ۴ خلاصه شده است.

جدول (۴) نتایج آنالیز جذب و واجذب از غشا تیتانیایی

سطح ویژه مؤثر [m ² /g]	حجم کل تخلخل [cm ³ /g]	توزیع تخلخل [nm]	میانگین قطر تخلخل [nm]
۳۲/۸	۰/۰۶۷	۱-۹	۸/۱۷

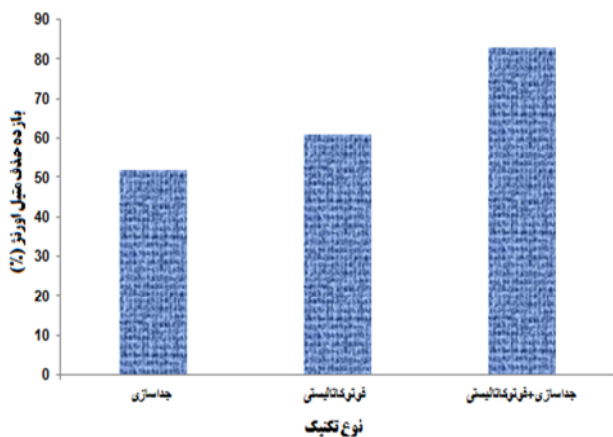
۳-۷- آزمون فوتوکاتالیستی

رفتار فوتوکاتالیستی غشا تیتانیایی اولترافیلتراسیون با استفاده از تغییرات منحنی جذب محلول متیل اورنژ تحت تاثیر غشا و در حضور امواج فرابنفش طی ۳۰ دقیقه بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل (۱۰) تغییرات منحنی جذب محلول متیل اورنژ قبل و بعد از تابش

بازده حذف متیل اورنژ تحت این شرایط در طول موج ۴۶۵ نانومتر با استفاده از منحنی کالیبراسیون و بر اساس رابطه (۱) محاسبه شد. بر اساس محاسبات انجام شده، توانایی غشا تیتانیایی جهت حذف متیل اورنژ از محلول آبی ۶۱٪ تعیین شد. به نظر می‌رسد زبری سطح غشا که بر اساس تصاویر AFM نیز تایید شد توانایی قابل توجهی را برای به دام انداختن انرژی فوتون‌های موجود جهت فرایند فوتوکاتالیستی فراهم کند؛ زیرا ناهمواری‌های سطحی، مساحت مؤثر بیش‌تری را برای انجام فرایند فوتوکاتالیستی در یک مقیاس مشخص



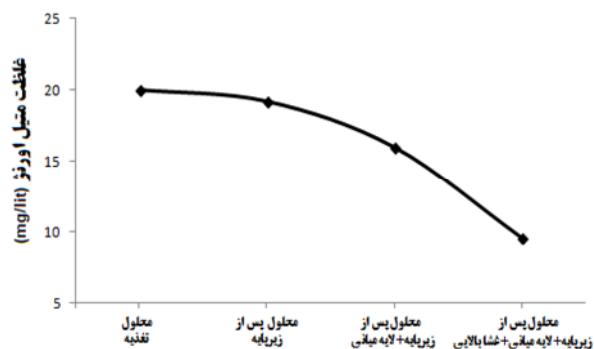
شکل (۱۴) بازده حذف متیل اورنژ از محلول آبی توسط غشا تیتانیایی با تکنیک‌های مختلف

بر اساس این نمودار بازده حذف متیل اورنژ توسط غشا تیتانیایی با تلفیق همزمان تکنیک‌های جداسازی و فوتوکاتالیستی تا ۸۳٪ افزایش یافته است؛ در حالی که این مقدار برای هر یک از تکنیک‌های جداسازی و فوتوکاتالیستی به صورت مستقل به ترتیب ۵۲٪ و ۶۱٪ بدست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

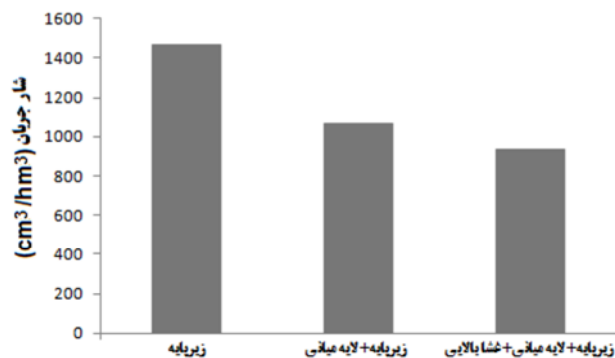
در این پژوهش غشا تیتانیایی اولترافیلتراسیون نانوساختار با قابلیت همزمان تخریب فوتوکاتالیستی و جداسازی فیزیکی متیل اورنژ از محلول آبی سنتر و عملکرد آن مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور با پوشش و کلسیناسیون تیتانیای حاصل از سل کلوئیدی بر زیرپایه آلومینایی به عنوان لایه میانی و سپس پوشش و کلسیناسیون سل پلیمری تیتانیا بر آن، غشا تیتانیایی مورد نظر سنتر و خواص آن بررسی شد. میانگین اندازه ذرات سل کلوئیدی و پلیمری تیتانیا به ترتیب معادل ۱۴ و ۱/۵ نانومتر تعیین شد. غشا سنتزی، سطح ویژه ۳۲/۸ متر مربع بر گرم، حجم کل تخلخل ۰/۰۶۷ متر مکعب بر گرم و اندازه تخلخل ۸/۱۷ نانومتر و اندازه کریستالیت ۹/۶ نانومتر را نشان داد. بازده حذف متیل اورنژ بر اساس قابلیت فوتوکاتالیستی غشا سنتزی، ۶۱٪ تعیین شد که ترکیب آن با تکنیک جداسازی فیزیکی این رقم را تا ۸۳٪ افزایش داد. بدین ترتیب حذف متیل اورنژ از محلول آبی بر اساس تکنیک‌های تخریب فوتوکاتالیستی و جداسازی فیزیکی با استفاده از غشا اولترافیلتراسیون تیتانیایی نانوساختار امکان‌پذیر شد.

مراجع



شکل (۱۲) غلظت محلول متیل اورنژ قبل و بعد از عبور از زیرپایه، لایه میانی و غشا بالایی تیتانیایی

همچنین با استفاده از همین سیستم شار جریان در حضور عوامل یاد شده نیز مطابق معادله (۲) تعیین شد که نتایج آن در شکل ۱۳ نشان داده شده است.



شکل (۱۳) شار جریان عبوری از زیرپایه، لایه میانی و غشا بالایی

این نمودار به وضوح نشان می‌دهد که شار جریان عبوری از زیرپایه آلومینایی معادل $1470 \text{ cm}^3/\text{hm}^3$ است که مقدار آن با حضور لایه میانی با ضخامت ۲/۵ میکرون تا حدود $1069 \text{ cm}^3/\text{hm}^3$ کاهش می‌یابد. با این وجود بر اساس نمودار، با رسوب غشا بالایی تیتانیایی بر سطح زیرپایه پوشش داده شده با تیتانیای کلوئیدی شار جریان نسبت به حالت قبل کاهش کمتری را نشان داده و به $935 \text{ cm}^3/\text{hm}^3$ می‌رسد. کاهش شار می‌تواند به کاهش اندازه تخلخل‌ها در لایه‌های مختلف نسبت داده شود. این آزمون یکی از بهترین روش‌ها برای بررسی ساختار و مورفولوژی غشاها سنتزی است [۲۵].

به منظور افزایش بازده حذف متیل اورنژ از محلول آبی توسط غشا تیتانیایی در یک بازه زمانی مشخص، از تلفیق تکنیک‌های جداسازی و فوتوکاتالیستی بهره گرفته شد که نتایج آن در شکل ۱۴ مقایسه شده است.

- [14] A. Kermanpur, E. Ghassemali and S. Salemizadeh (2008) "Synthesis and characterisation of microporous titania membranes by dip-coating of anodised alumina substrates using sol-gel method", *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 331-335
- [15] S. Mayadevi, S. S. Kulkarni, A. J. Patil, M. H. Shindeh, H. S. Potdar, S. B. Deshpande and S. K. Date (2000) "Controlled chemical precipitation of titania for membrane applications—effect of heat treatment and fabrication conditions on its performance", *Journal of Materials Science*, 35, 2000, 3943-3949
- [16] Y. H. Xu and Z. X. Zeng (2008) "The preparation, characterization, and photocatalytic activities of Ce-TiO₂/SiO₂", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 279, 77-81
- [17] J. Sekulić-Kuzmanović (2004) "*Mesoporous and Microporous Titania Membranes*", PhD thesis: Twente University, 75-76
- [18] F. Bosc, A. Ayril, P. A. Albouy and Ch. Guizard (2003) "A Simple Route for Low-Temperature Synthesis of Mesoporous and Nanocrystalline Anatase Thin Films", *Chemistry of Materials*, 15, 2463-2468
- [19] P. Periyat, K. V. Baiju, P. Mukundan, P. K. Pillai and K. G. K. Warriar (2008) "High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition", *Applied Catalysis A: General*, 349, 13-19
- [20] Yu. V. Kolen'ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles and C. Colbeau-Justin (2004) "Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method", *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 51-58
- [21] Th. Sreethawong, Y. Suzuki and S. Yoshikawa (2005) "Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process", *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 329-338
- [22] Zh. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, W. Hu and F. Deng, (2005) "Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles", *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 1395-1405
- [23] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouque'rol and T. Siemieniewska (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- [24] K. S. W. Sing (1982) "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems", *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201-2218.
- [25] E. Saljoughi, M. Sadrzadeh and T. Mohammadi (2009) "Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes", *Journal of Membrane Science*, 326, 627-634
- [1] Ch. Ch. Liu, Y. H. Hsieh, P. F. Lai, Ch. H. Li and Ch. L. Kao (2006) "Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process", *Dyes and Pigments*, 68, 191-195
- [2] N. Ma, X. Quan, Y. Zhang, Sh. Chen and H. Zhao (2009) "Integration of separation and photocatalysis using an inorganic membrane modified with Si-doped TiO₂ for water purification", *Journal of Membrane Science*, 335, 58-67
- [3] K. Kimura, M. Nakamura and Y. Watanabe (2002) "Nitrate removal by a combination of elemental sulfur-based denitrification and membrane filtration", *Water Research*, 36, 1758-1766
- [4] A. Santafé-Moros, J. M. Gozávez-Zafrilla and J. Lora-García (2007) "Nitrate removal from ternary ionic solutions by a tight nanofiltration membrane", *Desalination*, 204, 63-71
- [۵] علی عالم، حسین سرپولکی و حسین قصاعی (۱۳۸۵) "نقش و اهمیت کاربرد ممبران‌ها در صنعت تصفیه آب"، فصلنامه سرامیک ایران، ۸ و ۹، ۳۵-۴۵
- [6] X. Huang, M. Leal and Q. Li (2008) "Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes", *Water Research*, 42, 1142
- [7] B. S. Karnik, S. H. R. Davies, K. C. Chen, D. R. Jaglowski, M. J. Baumann and S. J. Masten (2005) "Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes", *Water Research*, 39, 728
- [8] Sh. Song, L. Xu, Zh. He, H. Ying, J. Chen, X. Xiao and B. Yan (2008) "Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1301-1308
- [9] A. Alem, H. Sarpoolaky and M. Keshmiri (2009) "Titania ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and photocatalytic activity", *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 629-635
- [10] A. Alem, H. Sarpoolaky and M. Keshmiri (2009) "Sol-gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications", *Ceramics International*, 35, 1837-1843
- [11] A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed and H. El-Shall (2004) "Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 445-451
- [12] M. Sivakumar, D. R. Mohan and R. Rangarajan (2006) "Studies on cellulose acetate poly sulfone ultrafiltration membranes II. Effect of additive concentration", *Journal of Membrane Science*, 268, 208-219.
- [13] K. G. K. Warriar, S. R. Kumar, C. P. Siby and G. Werner (2001) "High Temperature Stabilisation of Pores in Sol-Gel Titania in Presence of Silica", *Journal of Porous Materials*, 8, 311-317

Evaluation of Nanostructured Titania Ultrafiltration Membrane for Separation and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange

Vahideh Tajer-Kajinebaf¹; Hossein Sarpoolaky^{1,*}; Toraj Mohammadi²

- 1- School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology,
- 2- School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, (hsarpoolaky@iust.ac.ir)
- 3- Research Laboratory for Separation Processes, Faculty of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology,

ABSTRACT

In the present work, the nanostructured titania ultrafiltration membrane with photocatalytic and physical separation capabilities was synthesized for methyl orange removal of aqueous solution. Thus, a polymeric titania sol was deposited and calcined on the colloidal titania-coated alumina substrates. The properties of samples were investigated by dynamic light scattering (DLS), thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), field emission electron microscopy (FESEM), and atomic force microscopy (AFM) techniques. Photocatalytic activity of titania membrane was investigated by photodegradation of methyl orange in the presence of UV-radiation. Also, physical separation of methyl orange was obtained by determination of the solution concentration changes after passing of titania membrane. Based on photocatalytic degradation, the removal efficiency of methyl orange was determined to be 61% that by coupling separation technique, it was improved to 83%.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 4 Dec 2012

Revised: 28 Apr 2013

Accepted: 5 May 2013

Key words:

Titania membrane

Methyl orange

Photocatalytic degradation

Separation

All right reserved.

* Corresponding author