

اصلاح غشای پلی اترسولفون (PES) با استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن عامل دار شده با گروه آمینی به منظور نانوفیلتراسیون پساب حاوی رنگزای RG۱۹

حبیب کولیوند (دانشجوی دکتری)

افسانه شهبازی* (دانشیار)

پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی

وحید وطن پور (دانشیار)

دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه خوارزمی

مهندسی عمران شریف، پاییز (۱۳۹۹)
دوری ۲ - ۳۶، شماره ۳/۱، ص. ۱۵۱-۱۵۷، (پادداست نشی)

تأثیر افزودن نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe_2O_3) و نانوذرات مغناطیسی آهن عامل دار شده با گروه آمینی ($Fe_2O_3 - APTES$) بر عملکرد غشای PES از طریق بررسی ریخت شناسی، آب دوستی، شار، خواص ضد گرفتگی و بازده جداسازی رنگزای RG۱۹ بررسی شد. افزایش نسبت وزنی Fe_2O_3 در محلول بسیار از صفر به ۲۵٪ و سپس ۵۹٫۷٪ درصد، علاوه بر افزایش آب دوستی، باعث افزایش شار آب مقطر از ۳۶٫۱ به ۵۹٫۷ و سپس $80.4 L/m^2h$ شد. این میزان برای غشای $Fe_2O_3 - APTES$ به $92.9 L/m^2h$ افزایش یافت. میزان گرفتگی کل برای غشای Bare PES ۵۴٪ درصد به دست آمد که این مقدار برای غشاهای اصلاح شده با Fe_2O_3 و $Fe_2O_3 - APTES$ به ترتیب به ۳۱٫۹ و ۲۶٫۸ درصد رسید. از طرفی افزایش مقدار FRR از ۵۸٫۶ برای Bare PES به ۸۰٫۹ و ۸۳٫۵ درصد برای غشاهای Fe_2O_3 و $Fe_2O_3 - APTES$ تأییدکننده‌ی خواص ضد گرفتگی مطلوب غشاهای اصلاح شده بود. کارایی بالای حذف رنگ RG۱۹ (بالای ۹۵ درصد) با غلظت اولیه‌ی ۱۰۰ میلی‌گرم برلیتر، بیانگر عملکرد فیلتراسیون مطلوب غشاهای اصلاح شده بود. در نهایت نتایج تحقیق حاضر کارایی بالای نانوذرات Fe_2O_3 و $Fe_2O_3 - APTES$ را برای اصلاح غشاهای پلیمری نشان داد.

واژگان کلیدی: نانوفیلتراسیون، نانوذرات Fe_2O_3 ، APTES، پلی اترسولفون، حذف رنگ.

۱. مقدمه

مانند چرم، نساجی و کاغذ هستند که به دلیل خواص سمی و اثرات زیان‌باری مانند آسیب به سلول‌ها، اختلال در فتوسنتز، جهش‌زا بودن، ایجاد شکستگی کروموزومی، سرطان‌زایی و مسمومیت تنفسی یک مشکل جدی برای انسان و محیط زیست به شمار می‌آیند.^[۱] حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار بسیاری از این رنگ‌ها، باعث سمیت بیشتر آن‌ها می‌شود و آن‌ها را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می‌کند.^[۲] بنابراین استفاده از فناوری‌های کارآمد به منظور تصفیه‌ی منابع آب و حذف این آلاینده‌ها، نقشی اساسی در حل بحران آب در آینده دارد.^[۳] در این بین فناوری‌های غشایی با وجود مزایایی از قبیل بازده بسیار بالا برای حذف انواع آلاینده‌ها، هزینه‌های راه‌اندازی و بهره‌برداری نسبتاً پایین، عملکرد انتخابی و استفاده در طیف وسیعی از کاربردها از قبیل تصفیه‌ی فاضلاب و پساب، شیرین‌سازی آب دریا، صنایع غذایی

طی دهه‌های اخیر منابع آبی در معرض انواع آلودگی‌های میکروبی و شیمیایی قرار گرفته‌اند و آلاینده‌های فراوانی از طریق فاضلاب‌های صنعتی و کودهای شیمیایی منابع حیاتی انسان‌ها را به‌طور جدی تهدید می‌کنند. آلودگی آب‌های سطحی به انواع آلاینده‌ها هم‌چنین افزایش خطر آلودگی سایر منابع آب مانند آب‌خوان‌ها را در پی دارد. با توجه به این‌که آب‌های زیرزمینی مهم‌ترین منبع آب آشامیدنی به‌شمار می‌آیند، آلودگی این منابع، باعث انتقال آلاینده‌ها به آب آشامیدنی و تهدید سلامت انسان‌ها می‌شود.^[۴] ترکیبات رنگی مصنوعی از جمله آلاینده‌های متداول در پساب صناعی

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۷/۱۲/۱۳، اصلاحیه ۱۳۹۸/۲/۱۴، پذیرش ۱۳۹۸/۲/۲۳.

DOI:10.24200/J30.2019.52776.2508

h_koulivand@sbu.ac.ir
a_shahbazi@sbu.ac.ir
vahidvatnpour@khu.ac.ir

Chem-Lab) بلژیک و پلی اتراستولون (PES) و دی متیل استامید (DMAc) از شرکت BASF آلمان تهیه شد.

۲.۲. سنتز و شناسایی نانوذرات

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن، ابتدا اتیلن گلیکول به مخلوط کلرید آهن و سدیم استات اضافه و با هم زدن مغناطیسی و در دمای اتاق به خوبی مخلوط شد. محلول به دست آمده فوراً به درون یک دیگ زودباز تغلنی منتقل شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در ادامه مواد تیره رنگ حاصل از واکنش با استفاده از یک آهن ربا جداسازی و ابتدا با آب مقطر و سپس با اتانول شسته شد. در ادامه مواد باقی مانده به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.^[۱۹] برای عامل دار کردن نانوذرات Fe_3O_4 ، نانوذرات به دست آمده در مرحله قبل به همراه APTES در تولون مخلوط و به مدت ۱۸ ساعت در جو نیتروژن گرمادهی شد. در ادامه نانوذرات به دست آمده توسط آهن ربا جدا شد و با اتانول شسته شد و در دمای ۴۵ درجه سلسیوس خشک شد.^[۱۹]

برای بررسی مورفولوژی سطحی نانوذرات سنتز شده از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, ۱۴۵۵VP, LEO) بریتانیا) استفاده شد. برای بررسی و شناسایی پیوندها و گروه های عاملی موجود، از طیف سنجی مادون قرمز مدل Bruker ۵۵۵ Eqinox آلمان در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} استفاده شد. همچنین از تحلیل مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) برای بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات استفاده شد.

۳.۲. تهیه و شناسایی غشاهای نانوفیلتراسیون

همه ی غشاهای مورد نظر با استفاده از روش جدایش فاز تهیه شد.^[۲۰] به طور خلاصه نانوذرات آهن با درصد های وزنی مشخص (نسبت به وزن پلیمر) به حلال DMAc اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت Power sonic ۵۰۵ (کره جنوبی) قرار گرفت. هم زمان با تهیه ی غشاهای اصلاح شده، یک غشای فاقد اصلاح نیز با عنوان غشای اصلاح نشده^۱ و برای مقایسه ی تأثیر نانوذرات تهیه شد. بلافاصله پس از اینکه نانوذره به خوبی در حلال DMAc پخش شد، نمونه ها به روی همزن مغناطیسی Heidolph (آلمان) منتقل شد و ۱ درصد PVP (نسبت به وزن پلیمر) و ۲۱ درصد PES (نسبت به وزن محلول نهایی) به محلول اضافه شد. مقادیر نانوذره، PES و PVP استفاده شده برای ساخت هر غشا در جدول ۱ ذکر شده است. محلول پلیمری تهیه شده به مدت ۱۶ ساعت مخلوط و کاملاً همگن شد و سپس برای خارج شدن حباب های هوا، به مدت ۲ تا ۳ ساعت درون آن فن آزمگستر، ایران) و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در پایان محلول پلیمری به دست آمده بر روی یک سطح تمیز و کاملاً صاف (شیشه) ریخته شد و

و دارویی و غیره از جمله کارآمدترین فناوری های تصفیه ی آب و فاضلاب به شمار می آید.^[۶] غشاهای نانوفیلتراسیون گروهی از پرکاربردترین غشاهای مورد استفاده برای تصفیه ی آب و فاضلاب، منافذی در مقیاس نانومتر (غالباً ۱ تا ۱۰ نانومتر) دارند و از این نظر خواص حد واسط غشاهای اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس را از خود نشان می دهند.^[۷]

با وجود مزایایی که برای فرایندهای غشایی بیان شد، مهم ترین محدودیت های استفاده از این فناوری، شار پایین و رسوب گرفتگی غشاهای پلیمری به دلیل ماهیت آبگریز این پلیمرهاست. عواملی مانند میزان آب دوستی غشا، مورفولوژی و میزان زبری سطح غشا و شیمی محلول خوراک از مهم ترین عوامل اثرگذار بر میزان شار و گرفتگی غشا به شمار می آیند.^[۸] گرفتگی غشا از طریق سازوکارهای مختلفی مانند تشکیل کیک و انسداد منافذ باعث کاهش شار در غشا می شود.^[۹] گرفتگی هم چنین می تواند با تخریب غشا باعث کاهش طول عمر و انتخاب پذیری آن شود.^[۱۰] از آنجایی که بسیاری از عوامل ایجاد گرفتگی مانند بسیاری از مواد و ترکیبات آلی دارای ماهیتی آبگریز هستند، افزایش آب دوستی غشا از طریق افزودن نانومواد آب دوست، می تواند با کاهش گرفتگی و افزایش شار غشا همراه باشد.^[۱۱] تاکنون انواع مختلفی از نانومواد از قبیل نانومواد کربنی^[۱۲]، فلزی^[۱۳] و اکسیدهای فلزی^[۱۴] نانوذرات مغناطیسی آهن^[۱۵] و غیره به منظور افزایش آب دوستی و شار، کاهش گرفتگی و بهبود مورفولوژی سطحی غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار گرفته است.

دارایی و همکاران در سال ۲۰۱۳ از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به صورت خام و ترکیب با پلی آنیلین و نانولوله های کربنی برای بهبود خواص ضد گرفتگی غشای پلی اتراستولون استفاده کردند. نتایج این مطالعه با افزایش شار و بهبود خواص ضد گرفتگی غشای PES در نتیجه افزایش آب دوستی سطح به دلیل حضور نانوذرات آب دوست همراه بود.^[۱۷] هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ از ترکیب گرافن اکساید و نانوذرات مغناطیسی آهن به منظور بهبود عملکرد غشای پلی وینیل پیدن فلوراید (PVDF) استفاده کردند. نتایج این تحقیق بیانگر افزایش قابل توجه شار و نرخ بازگشت شار و هم چنین کاهش گرفتگی توسط مواد آلی بود.^[۱۸]

در تحقیق حاضر از نانوذرات مغناطیسی آهن خام و عامل دار شده با گروه آمینی به عنوان اصلاح کننده های آب دوست به منظور افزایش شار و بهبود خواص ضد گرفتگی غشای PES استفاده شده است. برای این منظور نانوذرات مغناطیسی آهن سنتز و در ادامه به منظور افزایش آب دوستی با گروه آمینی آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) عامل دار شدند. نانوذرات مورد نظر پس از شناسایی با نسبت های مختلف و طی فرایند جدایش فاز به ماتریس غشای PES اضافه شد. هم چنین تأثیر افزودن نانوذرات آهن بر خواص ظاهری، آب دوستی، شار، گرفتگی و جداسازی رنگ توسط غشای PES مطالعه شد.

۲. مواد و روش ها

۲.۱. مواد

کلرید آهن ۶ آبه $(FeCl_2 \cdot 6H_2O)$ ، سدیم استات $(C_2H_3NaO_2)$ ، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و واکنش گر سبز ۱۹ (RG ۱۹، Reactive green ۱۹)، و آلبومین خونابه ی گاوی BSA (Bovine serum albumin) از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شد. اتیلن گلیکول (EG) $(C_2H_6O_2)$ ، از شرکت کلمب

جدول ۱. ترکیب محلول پلیمری و غشاهای ساخته شده.

غشا	نانوذره (wt%)	PES (wt%)	PVP (wt%)
Bare	۰/۰۰	۲۱/۰	۱/۰
$Fe_3O_4 - 0.25\text{wt}\%$	۰/۲۵	۲۱/۰	۱/۰
$Fe_3O_4 - 0.5\text{wt}\%$	۰/۵۰	۲۱/۰	۱/۰
$Fe_3O_4 - APTES$ ۰/۵۰ wt%	۰/۵۰	۲۱/۰	۱/۰

غشا از رابطه ۲ استفاده شد.^[۱۲]

$$J_{w,1} = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (2)$$

در این رابطه J شار (آب مقطر) و V حجم آب عبوری از غشا در بازه زمانی Δt و از سطح مقطع A را نشان می‌دهد. برای محاسبه سایر انواع شار (شار BSA، شار ثانویه آب مقطر و شار محلول رنگ) نیز از رابطه ۲ استفاده شد. پس از فیلتراسیون BSA، غشاها با آب مقطر شسته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر استراحت داده شد. در ادامه مجدداً سلول‌ها با آب مقطر پر شد و نرخ بازیابی شار (FRR) با اندازه‌گیری شار ثانویه آب مقطر ($J_{w,2}$) و از طریق رابطه زیر محاسبه شد.^[۱۲]

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (3)$$

مقدار FRR بیشتر، بیانگر خواص ضد گرفتگی بهتر غشا و بازگشت بهتر شار بعد از گرفتگی است. هم‌چنین برای مطالعه‌ی دقیق‌تر گرفتگی غشا، مقادیر هر یک از پارامترهای گرفتگی کل (R_t)، گرفتگی برگشت پذیر (R_r) و گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{ir}) به ترتیب از طریق رابطه‌های ۴، ۵ و ۶ محاسبه شد.^[۱۲]

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$R_r = \left(\frac{J_{w,2} - J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

جداسازی رنگ با استفاده از رنگ واکنش‌گر سبز ۱۹ (RG ۱۹) در فشار ۳ bar غلظت اولیه‌ی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و $pH = 6$ به مدت یک ساعت انجام شد. میزان جداسازی رنگ از طریق رابطه‌ی (۷) محاسبه شد.^[۱۲]

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

R در رابطه‌ی ۷ بیانگر بازده حذف، C و C_0 نیز به ترتیب نشان‌دهنده‌ی غلظت رنگ در خوراک و خروجی غشا هستند.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. شناسایی نانوذرات

تصویر SEM برداشت شده از سطح نانوذرات آهن توزیع منفرد این ذرات را با آرایشی نامنظم نشان می‌دهد (شکل ۱۲ الف). توزیع ذرات با بافت ریز و اندازه‌ی تقریبی ۷۰ نانومتر قابل مشاهده است. طیف FTIR نانوذرات مغناطیسی آهن در شکل ۲ ارائه شده است. این طیف یک پیک را در محدوده‌ی 588 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش خمشی پیوند $Fe-O$ است. پیک خمشی دیگری در محدوده‌ی 1627 cm^{-1} مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به جذب مولکول‌های آب بر روی سطح نانوذرات آهن نسبت داد. هم‌چنین یک پیک لرزشی عریض در محدوده‌ی 3444 cm^{-1} ، مرتبط با گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 ، قابل مشاهده است.

الگوی طیف FTIR مربوط به $Fe_3O_4-APTES$ دو پیک را در محدوده‌های 860 cm^{-1} و 996 cm^{-1} نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی

غشاهای مورد نظر به کمک فیلم‌کش و با ضخامت دلخواه تهیه شد. غشاهای ساخته شده در یک حمام انعقاد (آب مقطر در دمای محیط) قرار داده شد و تا زمان استفاده درون حمام آب مقطر نگهداری شد.

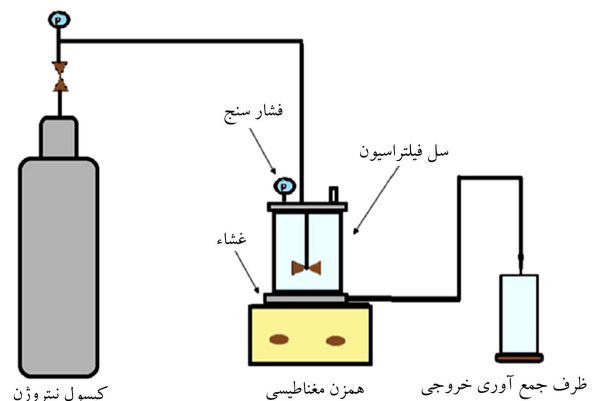
سطح و مقطع عرضی غشاهای Bare PES و Fe_3O_4 و $Fe_3O_4-APTES$ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO ۱۴۵۵VP) بریتانیا) تصویربرداری شد. به منظور برداشت تصاویر کامل و واضح، نمونه‌های مربوط به مقطع عرضی قبل از تصویربرداری در نیتروژن مایع غوطه‌ور و شکسته شد و تصویربرداری از محل شکستگی‌ها صورت گرفت. هم‌چنین کلیه‌ی نمونه‌ها قبل از تصویربرداری با لایه‌ی طلا پوشانده شدند. تحلیل زاویه‌ی تماس با استفاده از دستگاه KRUSS, G10, Goniometer ساخت آلمان به منظور سنجش میزان آبدوستی سطح غشاها صورت گرفت. در این روش قطره‌ی آب از فاصله‌ی مشخص بر روی سطح مورد نظر ریخته می‌شود و زاویه‌ی تماس آن با سطح مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود.^[۱۲] برای به‌کمیته کردن خطا، زاویه‌ی تماس در چهار نقطه‌ی تصادفی از سطح غشا اندازه‌گیری و میانگین آن گزارش شد. میزان تخلخل غشاهای نانوفیلتراسیون تهیه شده به روش وزن‌سنجی و با استفاده از رابطه‌ی ۱ اندازه‌گیری شد.

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times l \times d_w} \quad (1)$$

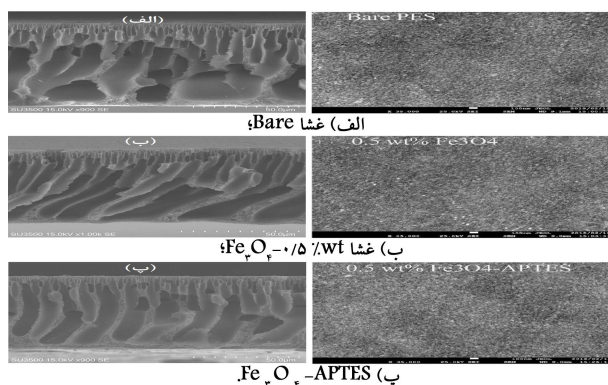
در این رابطه، ε نشان‌دهنده‌ی درصد تخلخل، ω_1 و ω_2 به ترتیب وزن مرطوب و خشک هستند. مقادیر A ، l و d_w نیز به ترتیب مساحت غشا، ضخامت غشا و چگالی آب (0.998 g/cm^3) را نشان می‌دهند.

۴.۲. آزمایش‌های شار، گرفتگی و جداسازی

کارایی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده با استفاده از دستگاه فیلتراسیون تحت فشار (Dead-end) و سلول‌های ۲۰۰ میلی‌لیتری و با سطح مؤثر غشای ۱۹/۶ سانتی‌متر مربع سنجیده شد (شکل ۱). برای دستیابی به شار ثابت پیش از شروع تحلیل شار، ابتدا غشاهای مورد نظر با فشار ۲ bar فشرده شدند و سپس شار آب مقطر ($J_{w,1}$) به مدت ۶۰ دقیقه در فشار ۳ bar و دمای اتاق اندازه‌گیری شد. در ادامه برای بررسی خواص ضد گرفتگی غشا، سلول‌های دستگاه با محلول ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر آلومین خونابه‌ی گاو (BSA) به عنوان یک عامل گرفتگی بسیار قوی پر شد و شار آن به مدت ۹۰ دقیقه اندازه‌گیری شد (J_p). برای محاسبه‌ی شار



شکل ۱. طرح‌واره‌ی دستگاه فیلتراسیون تحت فشار.



شکل ۴. تصاویر SEM سطح غشا (راست) و مقطع عرضی غشا (چپ).

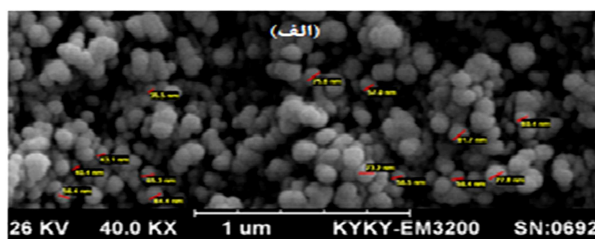
جدول ۲. زاویه تماس و درصد تخلخل غشاهای ساخته شده.

غشا	تخلخل (%)	زاویه تماس (°)
Bare	63.3 ± 6.1	61.2 ± 2.5
Fe ₃ O ₄ - 0.5 wt%	67.9 ± 1.7	55.6 ± 2.3
Fe ₃ O ₄ - 0.5 wt%	73.3 ± 2.4	51.7 ± 2.0
Fe ₃ O ₄ - APTES - 0.5 wt%	78.0 ± 0.8	48.6 ± 1.4

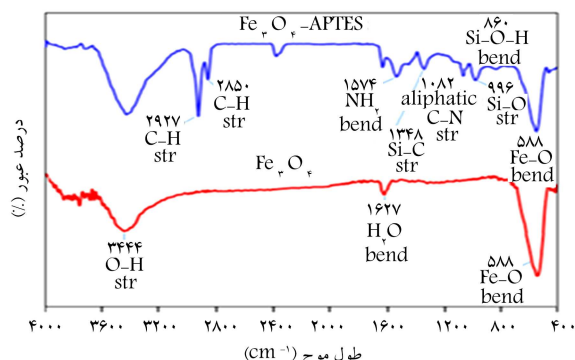
که از شکل پیداست، هم غشای اصلاح نشده و هم غشاهای اصلاح شده با نانوذرات دارای سطحی هموار هستند و تجمع نانوذرات بر سطح غشاهای اصلاح شده مشاهده نشد. هم چنین تفاوت رنگ و ظاهر تیره تر سطح غشاهای اصلاح شده به صورت چشمی قابل مشاهده بود. این مشاهده تأییدکننده حضور نانوذرات بر سطح غشا به دلیل تماس بیشتر با آب است. [۱۹] انتقال نانوذرات آب دوست به سطح غشا در حین فرایند جدایش فاز، به دلیل وجود گروه های عاملی آب دوست، باعث افزایش آب دوستی سطح غشا می شود. [۲۲] هم چنین نبود ترک خوردگی بر سطح غشا نشان می دهد که حضور نانوذرات باعث کاهش استحکام غشا نشده است.

شکل ۴ هم چنین تصاویر مقطع عرضی غشاهای اصلاح نشده و اصلاح شده با نانوذرات $Fe_3O_4 - APTES$ و Fe_3O_4 سمت چپ را نشان می دهد. همان گونه که از این تصاویر پیداست، مقطع عرضی هر سه غشا دارای ساختاری متخلخل و کانال مانند است که تراکم این حفره ها و کانال ها در بخش بالایی غشا بیشتر است. این شیوهی قرارگیری حفرات از ویژگی های متداول غشاهای نانوفیلتراسیون متخلخل به شمار می آید. [۱۲] این لایه ی بالایی شار را کاهش می دهد؛ ولی باعث افزایش جداسازی می شود. [۲۳]

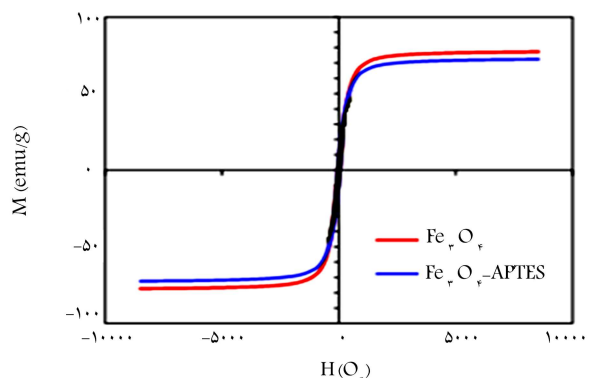
نتایج مربوط به زاویه تماس و تخلخل غشاهای ساخته شده در جدول ۲ ارائه شده است. به طور کلی با کاهش زاویه تماس، میزان آب دوستی افزایش پیدا می کند. زاویه تماس همگی غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای Bare کمتر است؛ بنابراین میزان آب دوستی آن ها بیشتر است. با افزایش مقدار نانوماده از 0.25 به 0.5 درصد، زاویه تماس از 55.6 به 51.7 درجه کاهش یافت. هم چنین کمترین میزان زاویه تماس مربوط به غشای $Fe_3O_4 - APTES$ با 48.6 درجه است. کاهش زاویه تماس به دلیل انتقال نانوذرات و قرارگیری آن ها بر روی سطح غشا در حین فرایند جدایش فاز اتفاق می افتد که باعث افزایش آب دوستی و خیس شدگی بهتر سطح می شود. نتایج به دست آمده از تخلخل نیز از روند یکسانی پیروی می کنند. به طوری که با افزایش مقدار نانوماده تخلخل افزایش می یابد و بیشترین درصد تخلخل مربوط به غشا، غشای $Fe_3O_4 - APTES$ است. [۲۲]



الف) طیف FTIR

ب) نانو ذرات $Fe_3O_4 - APTES$ و Fe_3O_4 در صورت تصویر SEM.

شکل ۲. تصویر SEM.

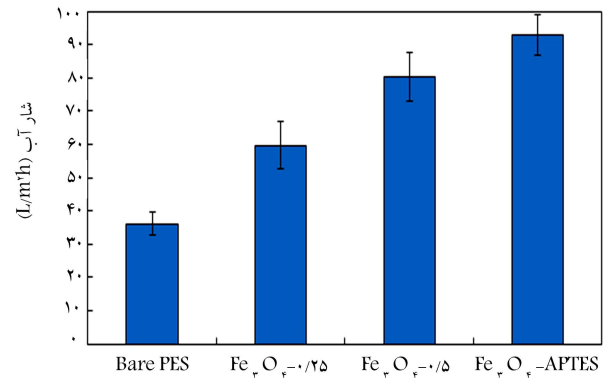
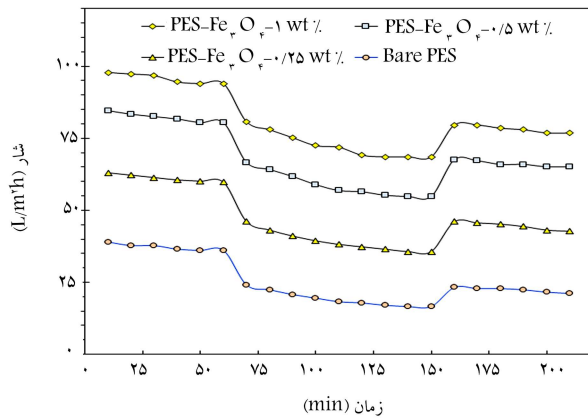
شکل ۳. نتایج آنالیز VSM نانوذرات $Fe_3O_4 - APTES$ و Fe_3O_4 .

و خمشی $Si-O-H$ و $Si-O$ هستند. وجود پیوندهای کششی $Si-C$ و $C-N$ به ترتیب توسط پیک های 1082 cm^{-1} و 1348 cm^{-1} تأیید شد. هم چنین پیوند خمشی NH_2 از طریق پیک 1572 cm^{-1} مشخص شد. [۲۱] نتایج اندازه گیری میزان مغناطیسی بودن نمونه ها با استفاده از تحلیل مغناطیس سنج نمونه ی ارتعاشی (VSM) در شکل ۳ نشان داده شده است.

بر اساس نتایج، بیشینه ی خاصیت مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و $Fe_3O_4 - APTES$ سنتز شده به ترتیب 77.34 emu/g و 72.42 emu/g است که بیانگر خاصیت مغناطیسی زیاد ماده و هم چنین محفوظ ماندن خاصیت مغناطیسی ماده پس از فرایند عامل دار کردن نانوذرات اکسید آهن با گروه آمینی است. کاهش اندک خاصیت مغناطیسی نانوذرات $Fe_3O_4 - APTES$ نسبت به Fe_3O_4 می تواند به دلیل افزایش جرم بروی سطح نانوذرات اکسید آهن باشد. [۱۹]

۲.۳. شناسایی غشاهای نانوفیلتراسیون

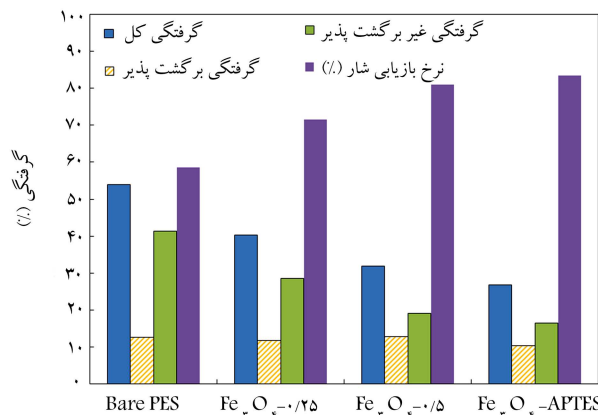
تصاویر SEM سطحی در شکل ۴ (سمت راست) نشان داده شده است. همان گونه



شکل ۵. شار اولیه‌ی آب مقطر غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده.

شکل ۶. نمودار تغییرات شار با زمان برای فیلتراسیون آب اولیه (۱ تا ۶۰ دقیقه)، BSA (۶۱ تا ۱۵۰ دقیقه) و آب ثانویه (۱۵۱ تا ۲۱۰ دقیقه).

در حالی که نتایج تحقیق زین‌الدینی و همکاران از روندی مشابه تحقیق حاضر پیروی می‌کند.^[۱۵]



شکل ۷. پارامترهای مربوط به مقاومت در برابر گرفتگی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده.

مهم‌ترین پارامترهای گرفتگی شامل نرخ بازیابی شار (FRR)، گرفتگی کل (R_t)، گرفتگی برگشت‌پذیر (R_r)، و گرفتگی غیربرگشت‌پذیر (R_f) محاسبه و در شکل ۷ ارائه شده است. FRR مهم‌ترین عامل گرفتگی است و نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات مغناطیسی آهن و گروه آمینو APTES به ماتریس غشا باعث بهبود خواص ضدگرفتگی آن شده است.

نرخ بازگشت شار برای تمام غشاهای اصلاح شده بیشتر از غشای اصلاح نشده بود. به طوری که مقادیر نرخ بازگشت شار برای غشای Bare PES، $Fe_3O_4-0.5$ و $Fe_3O_4-APTES$ به ترتیب ۵۸٫۶، ۸۰٫۹ و ۸۳٫۵ درصد به دست آمد. نتایج نرخ بازیابی شار نیز از روندی مشابه نتایج زاویه‌ی تماس و آب‌دوستی غشاها پیروی می‌کند. آب‌دوستی سطح باعث جذب مولکول‌های آب می‌شود و با ایجاد یک لایه، مولکول‌های مواد آلی و عوامل گرفتگی را دفع می‌کند.^[۲۲] بر اساس نتایج به دست آمده مقادیر گرفتگی کل و گرفتگی غیربرگشت‌پذیر به ترتیب از ۵۴٫۰ و ۴۱٫۱ درصد برای Bare PES به ۳۱٫۹ و ۱۹٫۱ درصد برای $Fe_3O_4-0.5$ و کاهش می‌یابد. هم‌چنین با افزودن گروه آمینو APTES مقادیر گرفتگی کل و گرفتگی غیربرگشت‌پذیر برای غشای $Fe_3O_4-APTES$ به ترتیب به ۲۶٫۸ و ۱۰٫۸ درصد رسید. در حالی که در تحقیق انجام شده توسط زین‌الدینی و همکاران مقادیر FRR و گرفتگی غیربرگشت‌پذیر به ترتیب ۹۱٫۷ و ۸٫۳ درصد به دست آمد.^[۱۵]

۳.۳ عملکرد غشا

۱.۳.۳ شار آب مقطر

شار اولیه‌ی آب مقطر برای هر یک از چهار غشای ساخته شده در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش قابل توجه شار غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای اصلاح نشده در نتیجه افزایش آب‌دوستی سطح، به وضوح قابل تشخیص است. با مقایسه‌ی نتایج مربوط به تخلخل و زاویه‌ی تماس با نتایج شار عبوری می‌توان به ارتباط نزدیک میان شار غشا با این دو پارامتر پی برد. با افزایش میزان آب‌دوستی سطح، قابلیت خیس‌شدگی غشا و شار عبوری افزایش می‌یابد. شار عبوری برای غشاهای Bare PES، $Fe_3O_4-0.25$ ، $Fe_3O_4-0.5$ ، $Fe_3O_4-APTES$ به ترتیب برابر با ۳۶٫۱، ۵۹٫۷، ۸۰٫۴ و $۹۲٫۹ L/m^2$ است. بر این اساس کمترین مقدار زاویه‌ی تماس، بیشترین میزان آب‌دوستی و تخلخل، و بیشترین شار عبوری مربوط به غشای $Fe_3O_4-APTES$ بود. در حالی که مقدار شار PES اصلاح نشده و اصلاح شده با نانوذرات Fe_3O_4 در تحقیق انجام شده توسط قائمی و همکاران به ترتیب $۸٫۸$ و $۲۱٫۳ h L/m^2$ بود.^[۱۶] با افزایش بیش از اندازه‌ی مقدار نانوماده به دلیل تجمع و به هم چسبیدگی نانوذرات، قدرت پخش‌شدگی نانوذره در ماتریس غشا کاهش می‌یابد و باعث کاهش اندازه و انسداد برخی حفره‌ها می‌شود.^[۲۴]

۲.۳.۳ خواص ضدگرفتگی

گرفتگی غشا مهم‌ترین و اصلی‌ترین مشکل فرایندهای غشایی به‌شمار می‌آید که به شکل‌های مختلف از قبیل کاهش شار، تخریب غشا و افزایش هزینه‌های نگهداری محدودیت ایجاد می‌کند. از طرفی کارایی فیلتراسیون و جداسازی را تا حد زیادی تحت تأثیر قرار می‌دهد؛ از این رو شمار زیادی از مطالعات مربوط به فرایندهای غشایی به موضوع گرفتگی معطوف شده است. مقادیر شار BSA برای غشاهای Bare PES، $Fe_3O_4-0.5$ و $Fe_3O_4-APTES$ به ترتیب ۱۶٫۶، ۵۴٫۸ و $۶۸٫۰ L/m^2$ به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی تأثیر نانوذرات مغناطیسی آهن و گروه آمینو APTES بر آب‌دوستی، شار و خواص ضدگرفتگی غشا PES است.

نمودار تغییرات شار در طول فیلتراسیون آب اولیه، BSA و آب ثانویه در شکل ۶ ارائه شده است. مقادیر شار بیشتر غشاهای اصلاح شده با Fe_3O_4 و $Fe_3O_4-APTES$ در هر سه مرحله نشان‌دهنده‌ی شار و خواص ضدگرفتگی مطلوب‌تر این غشاها بود.

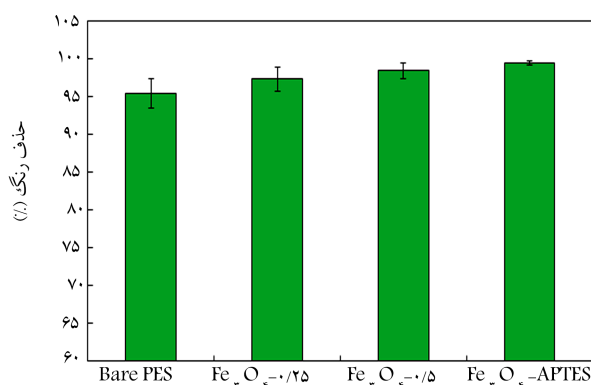
دلیل وجود مولکول‌های رنگ در محلول خوراک، شار غشا نسبت به شار اولیه کاهش یافت. کارایی حذف رنگ توسط غشا $Fe_2O_3 - APTES$ نزدیک به حذف کامل (۹۹٫۵ درصد) بود.

۴. نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر نانوذرات مغناطیسی آهن سنتز شده و پس از عامل‌دار شدن با گروه آمینی AP特斯 به صورت خام و عامل‌دار شده و طی فرایند جدایش فاز به ماتریس غشای PES افزوده شدند. تحلیل زاویه‌ی تماس، افزایش آب‌دوستی غشا را پس از افزودن نانوذرات $Fe_2O_3 - AP特斯$ و Fe_2O_3 نشان داد. افزایش شار آب و بهبود خواص ضدگرفتگی در نتیجه افزایش آب‌دوستی غشا مشاهده شد. کارایی نانوفیلتراسیون غشاهای ساخته شده با رنگ RG۱۹ آموخته شد و نتایج حاکی از کارایی بالای جداسازی رنگ توسط غشاهای ساخته شده بود. هم‌چنین کارایی جداسازی غشاهای اصلاح شده بیشتر از غشای اصلاح نشده بود. غشای شامل ۰٫۵ درصد وزنی $Fe_2O_3 - AP特斯$ غشای بهینه بود و بهترین عملکرد (بیشترین میزان آب‌دوستی و شار، بهترین خواص ضدگرفتگی و بیشترین بازده جداسازی رنگ) را از خود نشان داد. نتایج این مطالعه قابلیت بالای نانوذرات Fe_2O_3 و $Fe_2O_3 - AP特斯$ را به منظور اصلاح و بهبود عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون نشان داد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های دانشگاه‌های شهید بهشتی و خورازمی تهران اعلام می‌دارند.



شکل ۸. بازده پس‌زنی رنگ توسط غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده.

۳.۳.۳ حذف رنگ

نتایج کارایی فیلتراسیون برای جداسازی رنگ در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، بازده جداسازی رنگ RG۱۹ با غلظت اولیه‌ی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برای تمام غشاها بیش از ۹۵ درصد بود که کارایی نانوفیلتراسیون مطلوب غشاهای ساخته شده را نشان می‌دهد و نتایج تحقیق زین‌الدینی و همکاران را برای حذف رنگ ۱۶ Direct red با غشای PES تأیید می‌کند.^[۱۵] از طرفی کارایی جداسازی برای غشاهای اصلاح شده با $Fe_2O_3 - AP特斯$ و Fe_2O_3 نه تنها کاهش نیافت، بلکه بیشتر از غشای اصلاح نشده بود. RG۱۹ یک رنگ آنیونی و دارای بار منفی است. از طرفی نانوذرات Fe_2O_3 در pHهای بالای ۵٫۵، بار منفی دارند^[۲۵] که در این حالت با ایجاد بار منفی در سطح غشا و دفع مولکول‌های رنگ توسط غشا بازده جداسازی رنگ افزایش می‌یابد. از طرفی به

پانویس‌ها

1. Bare
2. fourier- transform infrared spectroscopy (FTIR)

منابع (References)

1. Adeleye A.S., Conway J.R., Garner K. and et al. "Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability", *Chemical Engineering Journal*, **86**, pp. 640-662 (2016).
2. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S. and et al. "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Advances in colloid and Interface Science*, **209**, pp. 172-184 (2014).
3. Li C., Lou T., Yan X. and et al. "Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal", *International Journal of Biological Macromolecules*, **106**, pp. 768-774 (2018).
4. Xiao X., Zhang F., Feng Z. and et al. "Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **65**, pp. 4-12 (2015).
5. Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D. and et al. "Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges", *Water Research*, **43**(9), pp. 2317-2348 (2009).
6. Nasrollahi N., Vatanpour V., Aber S. and et al. "Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties", *Separation and Purification Technology*, **192**, pp. 369-382 (2018).
7. Mohammad A.W., Teow Y., Ang W. and et al. "Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects", *Desalination*, **356**, pp. 226-254 (2015).
8. Khulbe K., Feng C. and Matsuura T. "The art of surface modification of synthetic polymeric membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, **115**(2), pp. 855-895 (2010).
9. Zhang D., Karkooti A., Liu L. and et al. "Fabrication of antifouling and antibacterial polyethersul-

- fone (PES)/cellulose nanocrystals (CNC) nanocomposite membranes”, *Journal of Membrane Science*, **549**, pp. 350-356 (2018).
10. Agenson K.O. and Urase T., “Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications”, *Separation and Purification Technology*, **55**(2), pp. 147-156 (2007).
 11. Safarpour M., Vatanpour V. and Khataee A. “Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance”, *Desalination*, **393**, pp. 65-78 (2016).
 12. Zinadini S., Rostami S., Vatanpour V. and et al. “Preparation of antibiofouling polyethersulfone mixed matrix NF membrane using photocatalytic activity of ZnO/MWCNTs nanocomposite”, *Journal of Membrane Science*, **529**, pp. 133-141 (2017).
 13. Zinadini S., Vatanpour V., Zinatizadeh A.A. and et al. “Preparation and characterization of antifouling graphene oxide/polyethersulfone ultrafiltration membrane: Application in MBR for dairy wastewater treatment”, *Journal of Water Process Engineering*, **7**, pp. 280-294 (2015).
 14. Vatanpour V., Shockravi A., Zarrabi H. and et al. “Fabrication and characterization of anti-fouling and antibacterial Ag-loaded graphene oxide/polyethersulfone mixed matrix membrane”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **30**, pp. 342-352 (2015).
 15. Zinadini S., Zinatizadeh A., Rahimi M. and et al. “Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles”, *Desalination*, **349**, pp. 145-154 (2014).
 16. Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P. and et al. “Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles”, *Chemical Engineering Journal*, **263**, pp. 101-112 (2015).
 17. Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N. and et al. “Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: Study of magnetic field induced casting”, *Separation and Purification Technology*, **109**, pp. 111-121 (2013).
 18. Huang Y., Xiao C-f., Huang Q-l. and et al. “Magnetic field induced orderly arrangement of Fe₃O₄/GO composite particles for preparation of Fe₃O₄/GO/PVDF membrane”, *Journal of Membrane Science*, **548**, pp. 184-193 (2018).
 19. Shahbazi A. Sharahi F.J. and “Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb (II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology”, *Chemosphere*, **189**, pp. 291-300 (2017).
 20. Vatanpour V., Yekavalangi M.E. and Safarpour M. “Preparation and characterization of nanocomposite PVDF ultrafiltration membrane embedded with nanoporous SAPO-34 to improve permeability and antifouling performance”, *Separation and Purification Technology*, **163**, 300-309 (2016).
 21. Bini R.A., Marques R.F.C., Santos F.J. and et al. “Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with different amino-functional alkoxysilanes”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, pp. 534-539 (2012).
 22. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M. and et al. “Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates”, *Journal of Membrane Science*, **453**, pp. 292-301 (2014).
 23. Shen L., Bian X., Lu X. and et al. “Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes”. *Desalination*, **293**, pp. 21-29 (2012).
 24. Bocchini S, Morlat-Therias S, Gardette J-L. “Influence of nanodispersed boehmite on polypropylene photooxidation”, *Polymer Degradation and stability*, **92**(10), pp. 1847-1856 (2007).
 25. Vatanpour V. Koulivand H., Shahbazi A. and “Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles”, *Chemical Engineering Research and Design*, **145**, pp. 64-75 (2019).