

Surface Modification of Nanofiltration Membrane Using Poly(vinyl alcohol) and Chitosan-Functionalized Activated Carbon Nanoparticles

Mohammad Mirzamohammadi, Samaneh Koudzari Farahani, Fahime Parvizian*, and Sayed Mohsen Hosseini*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Postal Code 38156-8-8349, Arak, Iran

Received: 5 November 2020, accepted: 27 October 2021

ABSTRACT

Hypothesis: A thin film nanofiltration membrane was modified by poly(vinyl alcohol) (PVA) and chitosan-functionalized activated carbon nanoparticles. The effect of a surface layer formed on the structure and separation properties of prepared membranes was investigated.

Methods: Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), water content, porosity and mean pore size measurements, Na₂SO₄ and NaCl rejection, water flux as well as membrane flux recovery ratio for the study of antifouling ability were used for characterization of the membranes.

Findings: The FTIR results confirmed the formation of hydroxyl and amine groups on the surface of modified membranes. The SEM images also showed the formation of a uniform layer on the modified membranes. As shown in the SEM images, adding functionalized activated carbon nanoparticles into PVA leads to a heterogeneous and dense structure on the surface of modified membranes. Modification of pristine membrane by PVA and modified activated carbon nanoparticles up to 0.25% wt initially increased the water content, and subsequently with increase in nanoparticles ratio from 0.25 to 1.0 wt%, the water content decreased. The obtained results showed a larger mean pore size for all modified membranes compared to pristine membrane. Moreover, all modified membranes showed a higher flux in comparison with virgin membrane. In addition, salt rejection revealed that the surface modification of nanofiltration membrane has a positive effect in preventing smaller rejection amount despite the increase in the amount of flux. Sodium sulfate salt rejection was also measured more than sodium chloride salt rejection. Flux recovery ratio was also measured more than 92% for the modified membranes whereas it was more than 66% for pristine membrane that confirms the antifouling ability for the modified membranes.

Keywords:

thin film nanofiltration
membrane,
surface modification,
separation performance,
antifouling properties,
nanoparticle

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: F-Parvizian@araku.ac.ir,

S-Hosseini@araku.ac.ir

Please cite this article using:

Mirzamohammadi M., Koudzari Farahani S., Parvizian F., and Hosseini S.M., Surface Modification of Nanofiltration Membrane Using Poly(vinyl alcohol) and Chitosan-Functionalized Activated Carbon Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 349-358, 2021.

اصلاح سطح غشای نانوفیلتری با پلی(وینیل الکل) و نانوذرات کربن فعال عامل دار شده با کیتوسان

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۴،

صفحه ۳۵۸-۳۴۹، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.2803.2033

محمد میرزامحمدی، سمانه کودزری فراهانی، فهیمه پرویزیان*، سید محسن حسینی*

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹

دریافت: ۱۳۹۹/۸/۱۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۵

چکیده

فرضیه: غشای لایه نازک نانوفیلتری با پلی(وینیل الکل) و نانوذرات کربن فعال عامل دار شده با کیتوسان اصلاح شد. اثر لایه سطحی تشکیل شده بر ساختار و خواص جداسازی غشاها بررسی شد.

روش‌ها: برای ارزیابی غشاها از میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، اندازه‌گیری مقدار آب، تخلخل و متوسط اندازه منفذ، پس‌زنی سدیم کلرید و سدیم سولفات، شار آب و نسبت بازیابی شار غشا به منظور بررسی قابلیت ضدجرم‌گرفتگی استفاده شد. **یافته‌ها:** نتایج FTIR تشکیل گروه‌های هیدروکسیل و آمین را روی سطح غشاهای اصلاح شده تأیید کرد. عکس‌های SEM تشکیل لایه‌ای یکنواخت را روی سطح غشاهای اصلاح شده نشان داد. همچنین در عکس‌های SEM نشان داده شد، افزودن نانوذرات به پلی(وینیل الکل)، به ساختاری ناهمگن و چگال بر سطح غشاها منجر شده است. اصلاح غشای اولیه با استفاده از پلی(وینیل الکل) و نانوذرات اصلاح شده کربن فعال تا ۰/۲۵٪ وزنی ابتدا سبب افزایش مقدار آب شد و با افزایش مقدار نانوذرات از ۰/۲۵٪ تا ۱٪ وزنی دوباره مقدار آب غشا کاهش یافت. نتایج نشان داد، تمام غشاهای اصلاح شده، متوسط اندازه منفذ بزرگ‌تری در مقایسه با غشای اصلاح نشده دارند. همچنین تمام غشاهای اصلاح شده شار آب بیشتری از غشای اولیه نشان دادند. افزون بر این، نتایج پس‌زنی نمک نشان داد، اصلاح سطح غشای نانوفیلتری اثر مثبتی در جلوگیری از کاهش مقدار پس‌زنی با وجود افزایش مقدار شار داشته است. مقدار پس‌زنی نمک سدیم سولفات بیشتر از پس‌زنی سدیم کلرید اندازه‌گیری شد. نسبت بازیابی شار در غشاهای اصلاح شده بیش از ۹۲٪ و در نمونه اولیه بیش از ۶۶٪ ارزیابی شد که قابلیت ضدجرم‌گرفتگی غشاهای اصلاح شده را تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی

غشای لایه نازک نانوفیلتری،
اصلاح سطح،
عملکرد جداسازی،
خواص ضدجرم‌گرفتگی،
نانوذره

* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

F-Parvizian@Araku.ac.ir,
S-Hosseini@Araku.ac.ir

مقدمه

در دهه اخیر افزون بر کمبود منابع آب، آلودگی محیط‌زیست نیز مسئله مهمی دیگری است که نیاز به استفاده از فرایندهای جدید جداسازی را در راستای کاهش مقدار آلودگی‌ها آشکار می‌کند. امروزه فرایندهای جداسازی در بسیاری از صنایع و علوم اهمیت زیادی دارند [۱،۲]. جداسازی غشایی به‌عنوان فناوری سازگار با محیط‌زیست و با مقدار مصرف انرژی کم و بهره‌وری زیاد، در بسیاری از زمینه‌ها مانند تصفیه آب و فاضلاب، صنایع غذایی، تولید مواد شیمیایی، مواد دارویی، زیست‌فناوری و سایر صنایع بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳،۴]. از میان روش‌های مختلف به‌کاررفته برای حذف آلاینده‌ها از آب، نانوفیلترکردن به دلیل فشار عملیاتی کم، شار آب زیاد و پس‌زنی زیاد نمک‌های چندظرفیتی و املاح آلی بسیار حائز اهمیت است. در این میان، غشاهای پلیمری به دلیل خاصیت شکل‌پذیری خوب، انعطاف‌پذیری و استحکام مکانیکی مناسب، بسیار بررسی و تجاری‌سازی شده‌اند. با وجود این، قطبش غلظتی و گرفتگی غشایی در اثر تجمع آلاینده‌های آلی یا زیست‌مولکول‌ها- میکروارگانیسم‌ها به‌ویژه روی سطح غشاهای پلیمری و گرفتگی منافذ غشایی از جمله مشکلاتی است که در نهایت به کاهش عملکرد جداسازی، افزایش هزینه عملیات و کوتاه‌شدن عمر غشا منجر می‌شود. پژوهشگران برای بهبود عملکرد غشاهای نانوفیلتری، تلاش‌هایی به‌منظور توسعه فرایندهای جدید به‌کار گرفته‌اند. استفاده از ترکیب پلیمرها، عمل‌آوری با پلاسما، اصلاح شیمیایی، استفاده از مواد افزودنی پرکننده مختلف به‌ویژه نانومواد در ماتریس‌های پلیمری از روش‌هایی هستند که برای اصلاح غشاهای نانوفیلتری با ویژگی‌های خاص در کاربردهای شیمیایی و تصفیه به‌کار گرفته شدند [۷-۳]. اما در بین تمام انواع این روش‌ها، اصلاح خواص و شکل‌شناسی سطح غشا یکی از مؤثرترین راهکارها برای دست‌یابی به این هدف است [۲۸]. طی فرایند جداسازی، برهم‌کنش قوی میان آلاینده‌های آب‌گریز و سطح غشا، به‌تدریج به گرفتگی منفذهای رسوب سطحی منجر می‌شود. بهبود مقدار آب‌دوستی سطحی غشا از روش‌های مقابله با این پدیده است. در این پژوهش، از نانوذرات کربن فعال عامل‌دار شده با کیتوسان به‌همراه پلی(وینیل الکل) (PVA) برای اصلاح سطح غشای نانوفیلتری لایه‌نازک پلی‌امیدی و بهبود عملکرد جداسازی و خواص ضدجرم‌گرفتگی آن‌ها استفاده شد. کربن فعال سطح ویژه زیادی دارد و این ماده گزینه مناسبی برای حذف مؤثر آلودگی‌های آلی و معدنی از محیط‌های آبی است. معمولاً دست‌یابی به پراکندگی پایدار و یکنواخت ذرات کربن فعال در اندازه نانو به‌دلیل ماهیت آب‌گریز سطح آن دشوار است. بدین منظور و برای غلبه بر

آب‌گریزی آن‌ها، اصلاح سطح نانوذرات می‌تواند روش مؤثری باشد. کیتوسان زیست‌پلیمری آب‌دوست است که به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی فراوان، سمیت کم، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری آن بسیار حائز اهمیت است. هم‌افزایی میان گروه‌های عاملی آب‌دوست موجود در کیتوسان و قابلیت جذب زیاد نانوذرات کربن فعال می‌تواند به‌طور شایان توجهی بر رفع مشکل انباشت نانوذرات اثر بگذارد و عملکرد غشا را نیز بهبود بخشد [۹]. کیتوسان تعداد زیادی گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمین (NH_2) دارد و بدین دلیل به‌طور گسترده به‌عنوان ماده‌ای برای کاربردهای غشایی استفاده می‌شود. وجود کیتوسان در سطح نانوذرات کربن فعال با افزایش تعداد گروه‌های عاملی آب‌دوست، سبب تقویت بار سطحی و آب‌دوستی آن می‌شود [۹،۲]. همچنین، PVA پلیمری آب‌دوست با گروه‌های عاملی فراوان (OH) است. این پلیمر زیست‌سازگار و غیرسمی، تمایل کمی به جذب پروتئین‌ها دارد و بدین دلیل می‌تواند سبب کاهش گرفتگی غشا شود. همچنین، قابلیت انعطاف‌پذیری و چسبندگی-اتصال خوب PVA و پایداری مناسب آن در برابر حلال‌ها سبب به‌کارگیری این ماده برای کاربردهای غشایی شده است [۱۰]. استفاده از سامانه‌های ترکیبی می‌تواند با بهره‌گیری از پدیده هم‌افزایی موجب افزایش شایان توجه کارایی سامانه‌ها شود. مرور پژوهش‌ها نشان می‌دهد، تاکنون مطالعه‌ای در زمینه اصلاح سطح غشای نانوفیلتری به‌کمک نانوذرات کربن فعال اصلاح‌شده با کیتوسان به‌همراه PVA، انجام نشده است. بنابراین در پژوهش حاضر، اثر اصلاح سطحی غشای تجاری نانوفیلتری لایه‌نازک با استفاده از نانوذرات کربن فعال اصلاح‌شده به‌همراه PVA بر خواص جداسازی و ضدجرم‌گرفتگی آن‌ها مطالعه شده است. آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی، طیف‌نمایی زیرقرمز، تعیین مقدار آب، درصد تخلخل، میانگین اندازه حفره‌ها، مقدار جداسازی نمک سدیم سولفات، شار آب و نیز خاصیت ضدجرم‌گرفتگی غشاهای تهیه‌شده به‌کمک محلول پودر شیرخشک، برای ارزیابی غشاهای تهیه‌شده به‌کار گرفته شدند.

تجربی

مواد

در این مطالعه، از غشای تجاری لایه‌نازک پلی‌امیدی نانوفیلتری استفاده شد. نانوذرات کربن فعال (AC NPs) با چگالی 0.43 g/L و سطح ویژه بیش از $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ساخت شرکت US Research Nanomaterials، آمریکا، کیتوسان (Cs) با وزن مولکولی 100000

جدول ۱- غشاهای ارزیابی شده در مطالعه حاضر.

Table 1. Investigated membranes in the current study.

Code	Membrane*
M1	Pristine thin film NF membrane
M2	NF membrane/PVA- 0.0 wt% NPs
M3	NF membrane/PVA-0.25 wt% NPs
M4	NF membrane/PVA-0.50 wt% NPs
M5	NF membrane/PVA-1.0 wt% NPs

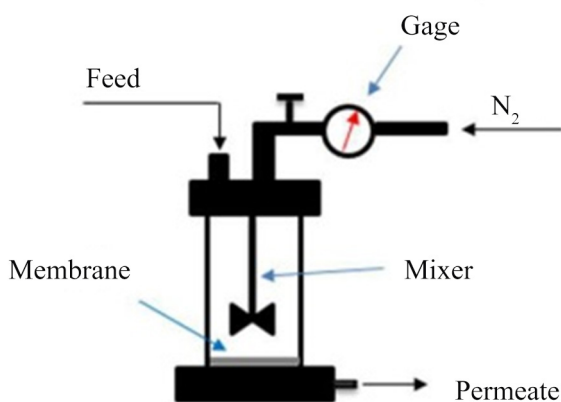
* NF: Nanofiltration

$$F = V/(A \times \Delta t) \quad (1)$$

در این معادله، F مقدار شار آب $(L/m^2 \cdot h)$ ، V حجم مایع عبور کرده (L) ، A مساحت سطح فعال غشا (cm^2) و Δt زمان فرایند جداسازی (h) است. گزینش پذیری غشاهای نیز از معادله (۲) به دست آمد [۱۱،۱۲]:

$$R(\%) = [1 - (C_p / C_f)] \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، C_p و C_f به ترتیب مقدارهای غلظت نمک در آب عبوری از غشا و خوراک هستند که هر دو با رسانش سنج Ohaus Corporation ساخت آمریکا اندازه گیری شدند. مقدار آب غشاهای از تفاوت وزن نمونه تر و خشک به دست می آید. برای اندازه گیری درصد آب، ابتدا تکه های کوچکی از نمونه غشاهای به مدت ۲۴ h درون آب مقطر قرار داده شدند. سپس، غشاهای از آب خارج شده و برای حذف آب اضافی روی سطح غشاهای، میان دو کاغذ صافی نگه داشته شدند و سریع وزن تر آنها ثبت شد. در مرحله بعد، غشاهای به مدت ۴ h درون گرمخانه گرمایی با دمای $60^\circ C$ قرار داده شدند و



شکل ۱- طرح کلی سامانه نانوفیلتری انتهابسته.

Fig. 1. Schematic of dead end nanofiltration system.

تا ۳۰۰۰۰۰ ساخت شرکت Acros، پلی(وینیل الکل) (PVA) با وزن مولکولی ۱۲۵۰۰۰ محصول شرکت Merck آلمان و محلول ۲۵٪ وزنی گلو تار آلدهید (GA) ساخت شرکت Sigma-Aldrich نیز به کار گرفته شدند. سایر مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. همچنین، از آب یون زدوده در تمام آزمایش ها استفاده شد.

دستگاهها و روشها

نانوذرات کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان

برای تهیه نانوذرات کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان، پس از تهیه محلول کیتوسان، نانوذرات کربن فعال به آن اضافه شده و در دستگاه فراصوت قرار داده شد. در مرحله بعد، نانوذرات با محلول سدیم هیدروکسید رسوب داده شده و پس از صاف کردن و شست و شو با آب در دمای $60^\circ C$ خشک شد. جزئیات روش در مطالعه اخیر گزارش شده است [۹].

اصلاح سطح غشای نانوفیلتری

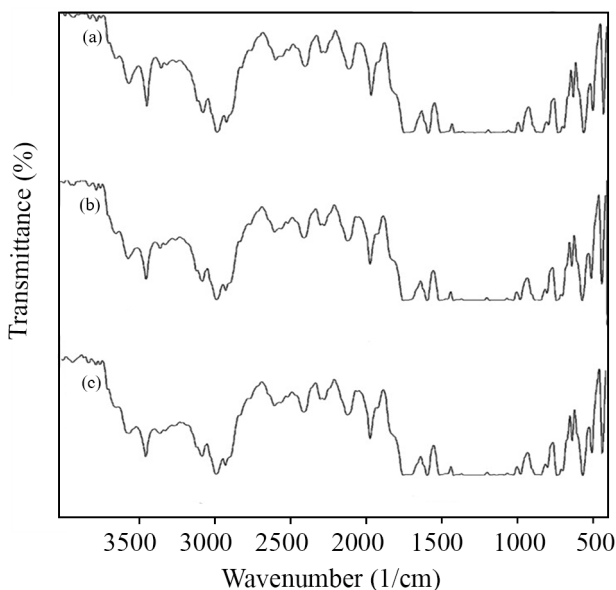
ابتدا، محلول ۰/۵٪ وزنی PVA تهیه و سپس غشاهای نانوفیلتری در آن قرار داده شد. در گام بعدی، غشاهای خارج شده و در محلول ۲٪ وزنی گلو تار آلدهید دارای درصدهای متفاوت از نانوذرات کربن فعال اصلاح شده (۰، ۰/۲۵، ۰/۵۰، ۱٪ وزنی) غوطه ور شدند. به این محلول چند قطره کلریدریک اسید نیز اضافه شد. سپس، نمونه ها به مدت ۳۰ min در دستگاه فراصوت مدل Parsonic 11S ساخت ایران قرار داده شدند. در نهایت، ظرف نمونه ها به مدت ۱ h درون گرمخانه در دمای $70^\circ C$ قرار داده شد. سپس، غشاهای با آب مقطر چند مرتبه شست و شو شده و میان دو کاغذ صافی و در دمای محیط خشک شدند. مشخصات غشاهای ارزیابی شده در جدول ۱ آمده است.

شناسایی

برای مطالعه ساختاری و نیز ارزیابی ساختار شیمیایی غشاهای از میکروسکوپ الکترونی پویشی Philips مدل XL30 ساخت هلند و طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Galaxy series 5000 استفاده شد. برای اندازه گیری مقدار شار عبوری و گزینش پذیری غشاهای، سلول آزمایشگاهی انتهابسته با مساحت سطح مؤثر غشا $11/94 \text{ cm}^2$ به کار گرفته شد. طرح سامانه کاربردی در شکل ۱ نشان داده شده است. پیش از انجام آزمایش، ابتدا غشاهای به مدت ۱۵ min با آب مقطر در فشار عملیاتی ۵ bar فشرده سازی شدند. مقدار شار آب عبوری از غشا به کمک جمع آوری آب عبور کرده از آن از معادله (۱) به دست آمد [۸،۱۱]:

با کیتوسان در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج آزمون حاکی از تأیید شکل گیری لایه جدیدی روی سطح غشاهای اصلاح شده است. همان طور که دیده می شود، پس از پوشش دهی سطح غشای لایه نازک تجاری با PVA و نانوذرات کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان پیک های پهنی در طول موج $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$ در نتیجه ارتعاش کششی گروه های فراوان هیدروکسیل مربوط به کیتوسان و PVA و نیز گروه های آمین مربوط به کیتوسان ظاهر شده است که دلیل این تغییرات شده است [۵،۸،۹].

شکل ۳ عکس های SEM مربوط به سطح غشای اولیه و غشاهای اصلاح شده با PVA دارای غلظت های متفاوتی از نانوذرات کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان و تغییر شکل شناسی آنها را نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، با اصلاح سطح، ساختار سطحی غشای لایه نازک اولیه به وضوح تغییر کرده است. در نمونه اصلاح شده با PVA، لایه یکنواختی از این پلیمر روی سطح تشکیل شده است که نتیجه چسبندگی خوب زنجیرهای PVA روی غشای اولیه بوده است. وجود گروه های فراوان هیدروکسیل در ساختار PVA، می تواند با ایجاد برهم کنش با گروه های عاملی لایه پلی آمیدی در غشای اولیه،



شکل ۲- طیف های FTIR: (a) غشای لایه نازک پلی آمیدی، (b) غشای اصلاح شده با PVA و (c) غشای اصلاح شده با PVA و نانوذرات کربن فعال دار شده با کیتوسان.

Fig. 2. FTIR spectra: (a) polyamide thin film membrane, (b) modified membrane with PVA, and (c) modified membrane with PVA and chitosan functionalized activated carbon nanoparticles.

سپس وزن خشک غشاها ثبت شد. به منظور حداقل سازی خطای آزمایش، اندازه گیری ها برای هر غشا سه مرتبه تکرار و سپس مقدار میانگین آنها گزارش شده است. مقدار آب غشاها از معادله (۳) به دست آمد [۹،۱۲]:

$$\text{Water content (\%)} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100 \quad (3)$$

همچنین مقدار تخلخل نمونه های اصلاح شده (ε)، از معادله (۴) به دست آمد [۸،۱۳]:

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{W_w - W_d}{V \times \rho_f} \right) \times 100 \quad (4)$$

در این معادله، W_w و W_d به ترتیب وزن غشای مرطوب و خشک (g)، V حجم غشا (cm^3) و ρ_f چگالی آب (g/cm^3) است.

میانگین اندازه منفذهای سطحی از معادله (۵) به دست آمد [۱۱،۱۲]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (5)$$

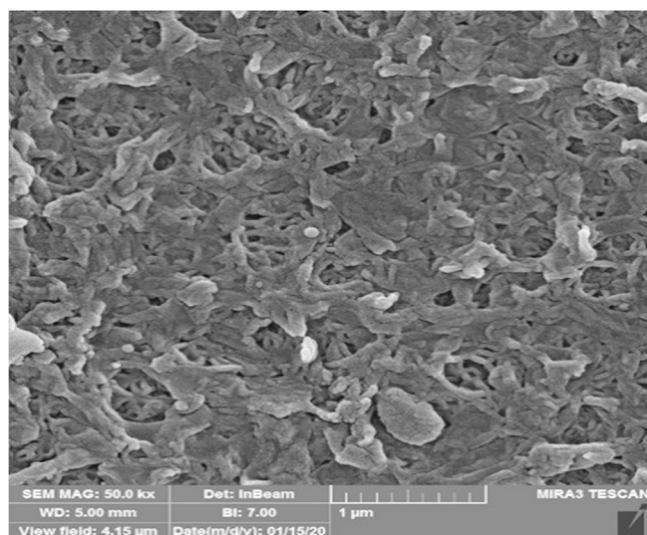
در این معادله، ε تخلخل غشا، η گرانیوی آب $8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$ ، ضخامت غشا (m)، Q شار آب خالص (m^3/s)، A سطح مقطع مؤثر غشا (m^2) و ΔP فشار (Pa) عملیاتی است.

برای بررسی خواص ضد جرم گرفتگی غشاهای ساخته شده از محلول شیر خشک با غلظت 300 mg/L استفاده شد. بدین منظور، پس از اندازه گیری شار آب خالص ($J_{w,1}$, $\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$)، محلول شیر خشک درون سلول ریخته شده و به مدت 120 min تحت نیروی محرکه 5 bar قرار می گیرد. پس از آن غشاها با آب بدون یون شسته شده و دوباره شار آب خالص برای غشاهای شسته شده اندازه گیری می شود. از اختلاف شار عبوری پیش و پس از آزمون شیر خشک برای هر غشا می توان به خاصیت ضد جرم گرفتگی آنها دست یافت که از معادله (۶) به دست می آید [۱۱،۱۴]:

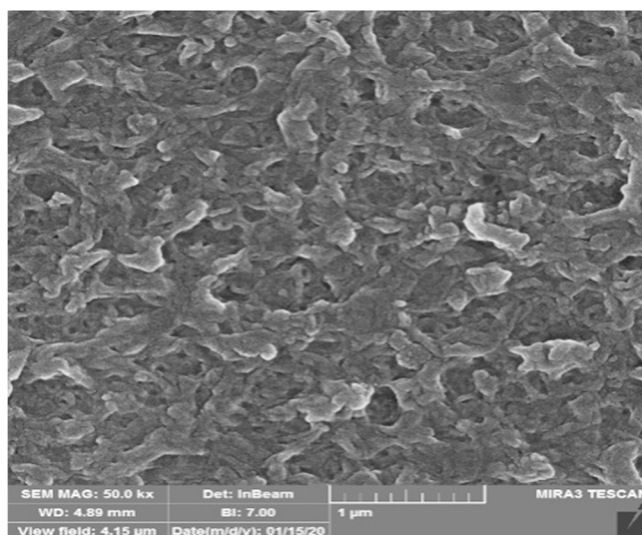
$$\text{FRR(\%)} = (J_{w2} / J_{w1}) \times 100 \quad (6)$$

نتایج و بحث

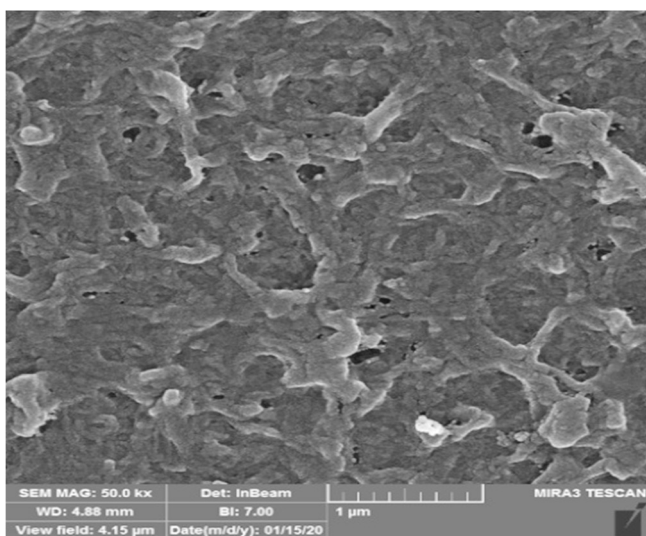
طیف FTIR غشای اولیه لایه نازک پلی آمیدی، غشای اصلاح شده با PVA و غشای اصلاح شده با PVA و نانوذرات کربن فعال اصلاح شده



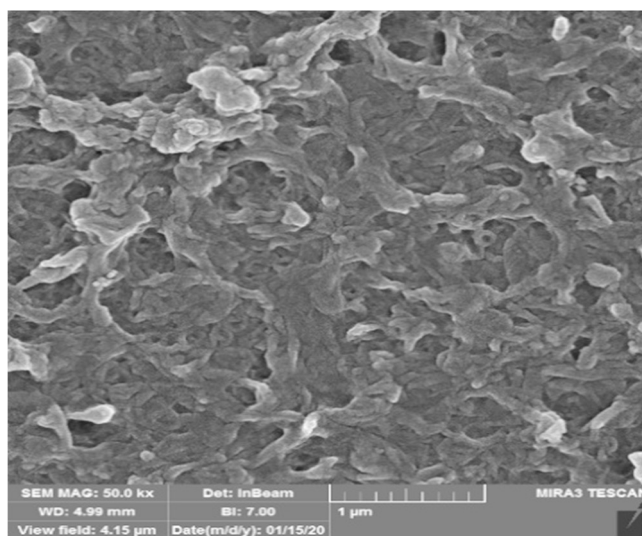
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۳- عکس‌های SEM از سطح: (a) غشای لایه‌نازک اولیه، (b) غشای اصلاح‌شده با PVA، (c) غشای اصلاح‌شده با PVA و ۰/۲۵٪ وزنی نانوذرات کربن فعال عامل دار شده با کیتوسان و (d) غشای اصلاح‌شده با PVA و دارای ۱/۰٪ وزنی نانوذرات کربن فعال عامل دار شده.

Fig. 3. Surface SEM images: (a) pristine thin film membrane, (b) modified membrane with PVA, (c) modified membrane with PVA and 0.25 wt% chitosan functionalized activated carbon nanoparticles, and (d) modified membrane with PVA and containing 1.0 wt% functionalized activated carbon nanoparticles.

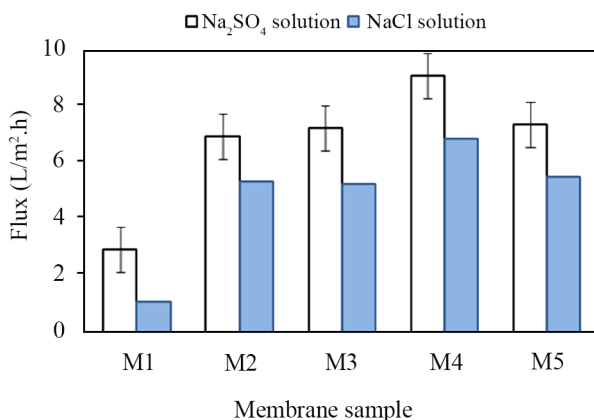
می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، اصلاح غشای اولیه با PVA و نانوذرات اصلاح‌شده کربن فعال تا ۰/۲۵٪ وزنی سبب بهبود تدریجی محتوای آب غشا در مقایسه با نمونه اولیه شده است. این موضوع می‌تواند به بهبود آب‌دوستی غشا در اثر افزایش گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین نسبت داده شود که با اصلاح سطح به کمک PVA و نانوذرات ایجاد می‌شوند. گروه‌های عاملی سبب بهبود قابلیت جذب و استقرار مولکول‌های آب درون ساختار غشا می‌شوند که

موجب این توزیع یکنواخت شود. همان‌طور که در عکس‌ها دیده می‌شود، با افزودن نانوذرات به PVA، ساختاری ناهمگن و چگال (متراکم) دارای گروه‌های عاملی بیشتر و موقعیت‌های جذبی فعال بر سطح غشاها شکل گرفته است. افزون بر این، مطابق عکس شکل ۳ (d) به نظر می‌رسد، افزودن غلظت زیاد نانوذرات موجب کمی انباشت و تجمع آن‌ها شده است.

شکل ۴ نمودار مقدار آب و تخلخل غشاهای ارزیابی شده را نشان

بیشتری از غشای اولیه دارند. ویژگی‌های سطح و ساختار غشاها، اندازه منافذ و نیز آب‌دوستی آن‌ها از عواملی هستند که می‌توانند بر شار آب اثر بگذارند [۱۵]. این روند صعودی می‌تواند به آب‌دوستی زیاد غشاهای اصلاح‌شده نسبت داده شود که با بهبود قابلیت غشا در جذب مولکول‌های آب، سبب افزایش شار غشا شده است. گروه‌های عاملی آب‌دوست هیدروکسیل و آمین فراوان ناشی از اصلاح سطح غشا سبب این پدیده شده است. افزون بر این، افزایش اندازه متوسط منفذهای غشا که به دلیل شکل‌گیری لایه‌های متخلخل و درهم‌پیچیده PVA و نانوذرات در سطح غشاست، با هدایت مولکول‌های آب و کاتالیز کردن آن موجب افزایش شار می‌شود. کاهش مقدار شار در غلظت ۱٪ وزنی نانوذرات، همان‌طور که پیش‌تر بحث شد، ناشی از امکان تجمع نانوذرات در غلظت‌های زیاد و کاهش اثرگذاری آن‌هاست. افزون بر این، پرشدن منفذها در سطح غشا با نانوذرات سبب کاهش شار می‌شود. نمونه M4 دارای بیشترین مقدار شار عبوری است که ناشی از بزرگ‌تر بودن متوسط اندازه منفذها در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌هاست. همچنین، بیشتر بودن مقدار شار برای محلول سدیم سولفات می‌تواند به کمتر بودن مقدار گرفتگی غشا در مجاورت این محلول در مقایسه با محلول سدیم کلرید نسبت داده شود.

نتایج مقدار پس‌زنی محلول‌های نمک سدیم سولفات و سدیم کلرید در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار پس‌زنی همه نمونه‌ها در حد زیاد بوده و نشان‌دهنده این موضوع است که اصلاح سطح غشاها اثر مثبتی در جلوگیری از کاهش مقدار پس‌زنی نمک با وجود افزایش مقدار شار داشته است. این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش چگالی بار سطحی غشا در نتیجه

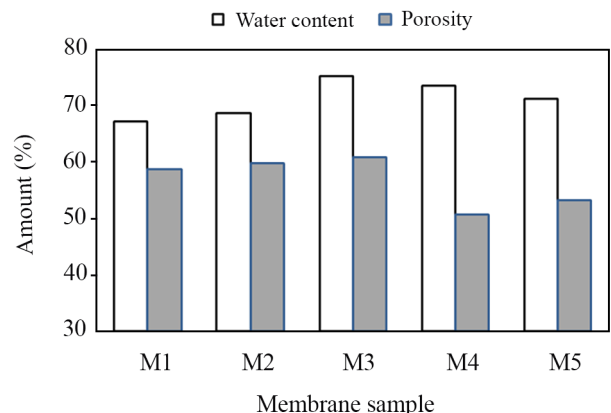


شکل ۵- شار غشاهای اصلاح‌شده و نمونه اولیه با استفاده از محلول‌های یونی سدیم سولفات و سدیم کلرید.

Fig. 5. Flux for modified membranes and pristine sample with using of sodium sulfate and sodium chloride ionic solutions.

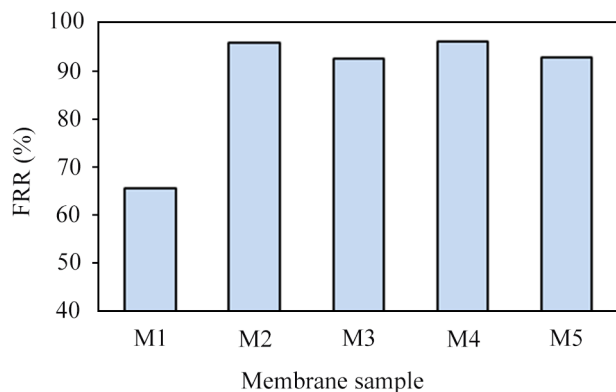
مقدار آب را افزایش می‌دهد. افزون بر این، افزایش مقدار تخلخل غشا، فضای بیشتری را برای جاگیری مولکول‌های آب فراهم می‌کند که در پی آن مقدار آب غشا را افزایش می‌دهد. با ازدیاد مقدار نانوذرات به کار گرفته شده از ۰/۲۵٪ تا ۱٪ وزنی مقدار آب غشاها دوباره کاهش یافت. این پدیده ممکن است، به دلیل تجمع احتمالی نانوذرات، نبود توزیع مناسب آن‌ها در غلظت‌های بیشتر و پرشدن حفره‌های سطحی باشد که موجب کاهش مقدار آب غشا و نیز کاهش مقدار تخلخل آن شده است [۱۴]. اما همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، همه نمونه‌های اصلاح‌شده مقدار آب بیشتری نسبت به نمونه اولیه دارند که این موضوع نتیجه مثبت افزایش گروه‌های عاملی آب‌دوست هیدروکسیل و آمین است. روند تغییرات مقدار آب با تغییرات تخلخل همسو است. در این حالت، مقدار استقرار آب در ساختار غشا با افزایش تخلخل زیاد می‌شود. نتایج در جدول ۲ نشان می‌دهد، تمام غشاهای اصلاح‌شده، متوسط اندازه حفره‌های بزرگ‌تری در مقایسه با غشای اصلاح‌نشده دارند. این موضوع می‌تواند به دلیل شکل‌گیری لایه‌ای متخلخل و درهم‌پیچیده از PVA و نانوذرات به کاررفته باشد که در محاسبات موجب افزایش متوسط اندازه منفذها شده است. همچنین، افزایش مقدار نانوذرات تا ۰/۵٪ وزنی با افزایش ناهمگنی ساختار به افزایش متوسط اندازه منفذها کمک کرده است. اما، در مقدار بیشتر نانوذرات یعنی در ۱/۰٪ وزنی امکان پرشدن فضای آزاد و منفذهای روی سطح به وسیله نانوذرات سبب کاهش اندازه منفذها شده است.

نتایج نشان می‌دهد (شکل ۵)، اصلاح سطح غشاها با PVA و نانوذرات کربن فعال عامل‌دار شده با کیتوسان، اثر مثبتی بر مقدار شار آن‌ها داشته است، به طوری که همه نمونه‌های اصلاح‌شده عبوردهی



شکل ۴- مقدار محتوای آب و تخلخل غشاهای لایه‌نازک اولیه و نمونه‌های اصلاح‌شده.

Fig. 4. The amount of water content and porosity of pristine thin film membrane and modified samples.



شکل ۷- نسبت بازیابی شار (FRR) در غشای اولیه و نمونه‌های اصلاح شده

Fig. 7. The flux recovery ratio (FRR) for pristine membrane and modified samples.

کاهش می‌دهد. همچنین، پدیده تجمع نانوذرات در غلظت‌های بیشتر با کاهش چگالی بار غشا و تعداد موقعیت‌های مؤثر جذب، مقدار جداسازی را کاهش می‌دهد.

به منظور بررسی و ارزیابی عملکرد خواص ضد جرم‌گرفتگی غشاهای اصلاح شده، نسبت کاهش شار عبوری از غشاهای اصلاح شده با محلول شیر خشک اندازه‌گیری شد. آب‌دوستی غشا عامل اصلی در کاهش پروتئین‌های جذب شده به سطح است و مانع گرفتگی غشا می‌شود [۱۱، ۱۶، ۱۷]. شکل ۷ نتایج نسبت بازیابی شار را در غشاهای نشان می‌دهد. برای بررسی روند بازیابی شار غشاهای اصلاح شده، مقدار بازیابی شار تمیزکاری دوباره اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، مقدار بازیابی شار در نمونه‌های اصلاح شده بیشتر از نمونه اولیه و مقدار آن‌ها بیش از ۹۰٪ بود. این موضوع حاکی از بهبود خاصیت ضد جرم‌گرفتگی غشا با این اصلاح سطحی است. آب‌دوستی بیشتر وابستگی سطح و آب را افزایش می‌دهد و در این حالت آلودگی و چسبندگی آلاینده‌ها روی سطح غشا کاهش می‌یابد [۱۱].

نتیجه‌گیری

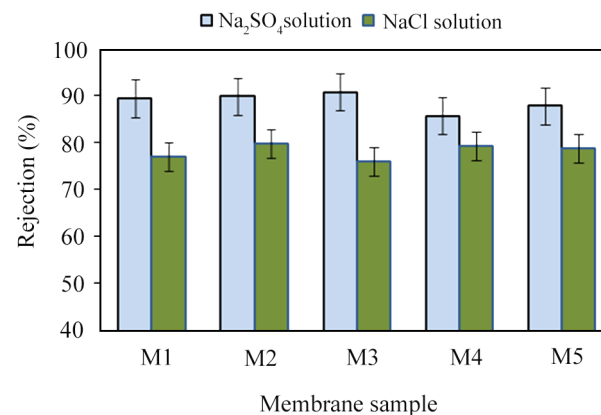
نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز، حاکی از ایجاد لایه جدیدی روی سطح غشای اولیه است. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی تشکیل لایه‌ای یکنواخت را روی سطح غشاهای اصلاح شده نشان می‌دهد. وجود گروه‌های فراوان هیدروکسیل در ساختار PVA می‌تواند با ایجاد برهم‌کنش با گروه‌های عاملی لایه پلی‌امیدی در غشای اولیه، سبب این توزیع یکنواخت شود. در عکس‌ها دیده می‌شود، با افزودن نانوذرات

جدول ۲- متوسط اندازه منفذ غشاهای ارزیابی شده در این مطالعه.

Table 2. Pore size mean of investigated membranes in this study.

Membrane	Pore size mean (nm)
M1	1.16
M2	2.85
M3	2.90
M4	3.67
M5	3.15

وجود گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین PVA و نانوذرات اصلاح شده کربن فعال با کیتوسان باشد. افزون بر این، ویژگی‌های جذبی نانوذرات استفاده شده سازوکار فیلترکردن را بهبود بخشیده است. در این شرایط املاح موجود در محلول خوراک روی سطح غشا جذب شده که به بهبود پس‌زنی و جلوگیری از کاهش آن و در نتیجه بهبود فیلترکردن منجر شده است [۱۱]. مطابق شکل ۶ مشخص است، مقدار پس‌زنی نمک سدیم سولفات از سدیم کلرید بیشتر است. دلیل این موضوع بزرگ‌تر بودن شعاع یونی این نمک است که عبور آن را سخت‌تر می‌کند و موجب پس‌زنی بیشتر یون‌های سولفات از سطح غشا می‌شود. در نمونه M4 مقدار پس‌زنی یون سولفات به مقدار جزئی از سایر نمونه‌ها کمتر شده است و این اتفاق می‌تواند به دلیل افزایش اندازه منفذها باشد که شار را افزایش و مقدار پس‌زنی را



شکل ۶- مقدار پس‌زنی نمک در غشاهای اصلاح شده و نمونه اولیه با استفاده از محلول‌های سدیم سولفات و سدیم کلرید.

Fig. 6. The amount of rejection of salt for modified membranes and pristine sample by using sodium sulfate and sodium chloride solutions.

همچنین، بیشتر بودن مقدار شار برای محلول سدیم سولفات ناشی از کمتر بودن مقدار گرفتگی غشا در مجاورت این محلول در مقایسه با محلول سدیم کلرید است. افزون بر این مقدار پس‌زنی همه نمونه‌ها در حد زیاد بوده و نشان‌دهنده این موضوع است که اصلاح سطح غشاها اثر مثبتی در جلوگیری از کاهش مقدار پس‌زنی نمک با وجود افزایش مقدار شار داشته است. همچنین، مقدار پس‌زنی نمک سدیم سولفات از سدیم کلرید بیشتر است. براساس نتایج، مقدار بازبایی شار در نمونه‌های اصلاح‌شده بیشتر از نمونه اولیه و مقدار آن بیش از ۹۰٪ بوده که حاکی از بهبود خاصیت ضدجرم‌گرفتگی غشاهاست.

به PVA ساختاری ناهمگن و چگال روی سطح غشاها شکل گرفته است. اصلاح غشای اولیه با PVA و نانوذرات اصلاح‌شده کربن فعال تا ۰/۲۵٪ وزنی ابتدا سبب بهبود تدریجی مقدار آب غشا شده و با افزایش مقدار نانوذرات از ۰/۲۵٪ تا ۱٪ وزنی دوباره مقدار آب غشاها کاهش یافته است. نتایج نشان داد، تمام غشاهای اصلاح‌شده متوسط اندازه حفره‌های بزرگ‌تری در مقایسه با غشای اصلاح‌نشده دارند. همچنین، اصلاح سطح غشاها با PVA و نانوذرات کربن فعال عامل‌دار شده با کیتوسان، بر مقدار شار آن‌ها اثر داشته است، به‌طوری که همه نمونه‌های اصلاح‌شده عبوردهی بیشتری از غشای اولیه دارند.

مراجع

- Hosseini S.M., Bagheripour E., and Ansari M., Adapting the Performance and Physico-chemical Properties of PES Nanofiltration Membrane by Using of Magnesium Oxide Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1774-1780, 2017.
- Hosseini S.M., Nemati M., and Rafiei N., Surface Modification of Cation Exchange Membranes Using Chitosan-co-PANI/ Graphene Oxide Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 435-446, 2019.
- Zareei F., Bandehali S., Ebrahimi M., and Hosseini S.M., Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 385-400, 2020.
- Bagheripour E., Moghadassi A., and Hosseini S.M., Preparation of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Filled with PANI-co-MWCNT Composite Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 1462-1471, 2016.
- Bagheripour E., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., Ray M.B., Parvizian F., and Van der Bruggen B., Highly Hydrophilic and Antifouling Nanofiltration Membrane Incorporated with Water-Dispersible Composite Activated Carbon/Chitosan Nanoparticles, *Chem. Eng. Res. Des.*, **132**, 812-821, 2018.
- Hosseini S.M., Amini S.H., Khodabakhshi A.R., Bagheripour E., and Van der Bruggen B., Activated Carbon Nanoparticles Entrapped Mixed Matrix Polyethersulfone Based Nanofiltration Membrane for Sulfate and Copper Removal from Water, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **82**, 169-178, 2018.
- Ansari S.M.A.R. and Hosseini S.M., Fabrication of Novel Poly(phenylene ether ether sulfone) Based Nanocomposite Membrane Modified by Fe₂NiO₄ Nanoparticles and Ethanol as Organic Modifier, *Desalination*, **357**, 189-196, 2015.
- Bagheripour E.M.A., Parvizian F.H.S.M., and van der Bruggen B., Tailoring the Separation Performance and Fouling Reduction of PES Based Nanofiltration Membrane by Using a PVA/Fe₃O₄ Coating Layer, *Chem. Eng. Res. Des.*, **144**, 418-428, 2019.
- Ebrahimi M., van der Bruggen B., Hosseini S.M., Askari M., and Nemati M., Improving Electrochemical Properties of Cation Exchange Membranes by Using Activated Carbon-co-Chitosan Composite Nanoparticles in Water Deionization, *Ionics*, **25**, 1199-1214, 2019.
- Tang X. and Alavi S., Recent Advances in Starch, Polyvinyl Alcohol Based Polymer Blends, Nanocomposites and Their Biodegradability, *Carbohydr. Polym.*, **85**, 7-16, 2011.
- Hosseini S.M., Afshari M., Fazlali A.R., K.F.S. Bandehali, S., van der Bruggen B., and Bagheripour E., Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Decorated by (Fe₃O₄-polyvinylpyrrolidone) Composite Nanoparticles with Intensified Antifouling and Separation Characteristics, *Chem. Eng. Res. Des.*, **147**, 390-398, 2019.
- Mobarakabad P.M.A.R. and Hosseini S.M., Fabrication and Characterization of Poly(phenylene ether-ether sulfone) Based Nanofiltration Membranes Modified by Titanium Dioxide Nanoparticles for Water Desalination, *Desalination*, **365**, 227-233, 2015.
- Vatanpour V.E.M. and Davood Abadi Farahani M.H., Fouling

- Reduction and Retention Increment of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes Embedded by Amine-Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes, *J. Membr. Sci.*, **466**, 70-81, 2014.
14. Zareei F. and Hosseini S.M., A New Type of Polyethersulfone Based Composite Nanofiltration Membrane Decorated by Cobalt Ferrite-Copper Oxide Nanoparticles with Enhanced Performance and Antifouling Property, *Sep. Purif. Technol.*, **226**, 48-58, 2019.
15. Rajabi H.G.N., Madaeni S.S. Daraei P.A.B., Zinadini S., and Razavizadeh S.H., Nano-ZnO Embedded Mixed Matrix Polyethersulfone Membrane: Influence of Nanofiller Shape on Characterization and Fouling Resistance, *Appl. Surf. Sci.*, **349**, 66-77, 2015.
16. Bandehali S., Parvizian F., Ruan H., Moghadassi A.R., Shen J.N., Figoli A., Adeleye A.S., Hilal N., Matsuura T., Drioli E., and Hosseini S.M., A Planned Review on Designing of High-Performance Nanocomposite Nanofiltration Membranes for Pollutants Removal from Water, *J. Ind. Eng. Chem.*, **101**, 78-125, 2021.
17. Zhang H.L.B., Pan J., Qi Y., Shen J., Gao C., and van der Bruggen B., Carboxyl-Functionalized Graphene Oxide Polyamide Nanofiltration Membrane for Desalination of Dye Solutions Containing Monovalent Salt, *J. Membr. Sci.*, **539**, 128-137, 2017.