

# تهیه نانوالیاف پلی آکریل نیتریل اصلاح شده با نانوذره‌های بوهمیت توسط روش الکترورسی و به کارگیری آن در ساخت غشای ضد گرفتگی میکرو تصفیه

گلشن مرادی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

سیروس زین الدینی\*<sup>+</sup>

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

لاله رجبی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

فرزاد دبیریان

گروه مهندسی مواد و نساجی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

**چکیده:** هدف این پژوهش، ساخت غشای نانوالیافی پلیمری و بهبود ویژگی‌های سطحی آن به منظور کاهش گرفتگی برای استفاده به عنوان غشای ضد گرفتگی میکرو تصفیه پربازده در تصفیه پساب بود. غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه پلی آکریل نیتریل اصلاح شده از الکترورسی محلول های پلی آکریل نیتریل دارای نانوذره‌های بوهمیت با غلظت‌های ۰٫۵ تا ۵٪ w/w تهیه شدند. اصلاح غشا به وسیله‌ی نانوذره‌های آب دوست بوهمیت باعث افزایش آب دوستی سطح غشا و کاهش گرفتگی آن شد. در بین غشاهای ساخته شده، غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل دارای ۳٪ w/w نانوذره‌های بوهمیت به عنوان غشای بهینه انتخاب شد که دارای ویژگی‌های ضد گرفتگی برتر و شار عبوری بالاتر بود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، غشای شار بالای ساخته شده که دارای قابلیت گرفتگی پایین بوده می تواند به طور مؤثری در فرایند های گوناگون تصفیه پساب مورد استفاده قرار بگیرد.

**واژه های کلیدی:** غشا؛ میکرو تصفیه؛ الکترورسی؛ نانوذره‌های بوهمیت؛ ضد گرفتگی.

**KEYWORDS:** Membrane; Microfiltration; Electrospinning; Boehmite nanoparticles; Antifouling.

+E-mail: zeinaddini@gmail.com

\*عده دار مکاتبات

## مقدمه

رشد شدید جمعیت و صنایع در حاشیه شهرها، هم‌چنین آگاهی عمومی از ارتباط میان بیماری‌های انسانی و دفع غیربهداشتی پساب موجب نیاز به سامانه‌ی مدیریت پساب در شهرها شد [۱]. تخلیه بدون تصفیه این پساب‌ها در منابع آبی باعث ایجاد چالش‌های زیست‌محیطی و بهداشتی بسیاری در سال‌های اخیر شده است که آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی، از بین رفتن جانوران آبی و به خطر افتادن سلامت ساکنان منطقه‌های گوناگون کره زمین از آن جمله است [۲]. امروزه کاربرد فناوری‌های غشایی به طرز چشمگیری گسترش یافته است. فرایندهای غشایی برتری‌های اثبات شده‌ای نسبت به سایر فرایندهای جداسازی مرسوم مانند تقطیر، جذب سطحی، ترسیب و رزین‌های تبادل یونی دارد. از جمله این برتری‌ها می‌توان به مصرف کم‌تر انرژی، بازده بالاتر انرژی، فضای عملیاتی کوچک‌تر، سادگی افزایش مقیاس و کنترل فرایند، هزینه‌های عملیاتی مناسب‌تر و کاهش حجم پساب ثانویه اشاره کرد [۳]. با وجود این برتری‌ها، تجربه نشان داده که گرفتگی به عنوان مهم‌ترین محدودیت در مسیر گسترش کاربرد فناوری‌های غشایی به شمار می‌رود [۴].

دست‌آورد پژوهش‌های پژوهشگران نشان داده است که غشاهای ضدگرفتگی باید دارای توزیع اندازه روزه‌های باریک و هم‌چنین تخلخل بالا باشند [۵]. الیاف با قطر در مقیاس نانو دارای ویژگی‌های یگانه فراوانی از جمله ویژگی‌های مکانیکی درخشان و نسبت سطح به حجم بالا هستند که آن‌ها را برای بسیاری از کاربردها موردتوجه قرار داده است [۶]. هم‌چنین سطح ویژه بالای این ساختارهای الیافی قابلیت عامل دار شدن بالایی به آن‌ها داده است. در بین روش‌های بسیار موجود برای تهیه نانوالیاف، روش لکترووریسی یک روش ساده برای تولید نانوالیاف بافته نشده است [۷]. در مقایسه با روش‌های جدایش فازی برای ساخت غشا، روش لکترووریسی، تشکیل روزه‌ها دارای اتصال‌های داخلی و تخلخل بیش‌تر از ۹۰٪ را فراهم کرده است [۸]. در نتیجه، غشاهای تهیه‌شده از روش لکترووریسی به‌طور فزاینده در بسیاری از فرایندهای جداسازی به کار گرفته شده است. پلی‌آکریل نیتریل یکی از مهم‌ترین مواد پلیمری است که به دلیل قیمت به نسبت پایین، ویژگی‌های مکانیکی عالی و قابلیت بالای تشکیل لایه فیلمی برای استفاده در فرایند لکترووریسی دلخواه است [۹]. به تازگی، غشاهای نانوالیافی

پلی‌آکریل نیتریل تهیه شده توسط روش لکترووریسی به دلیل ویژگی‌های چشمگیر مانند نسبت سطح به حجم بالا، قطر الیاف پایین، اندازه روزه‌های قابل تنظیم و .. توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۰]. با این وجود، آبدوستی به نسبت پایین و در نتیجه عملکرد ضدگرفتگی پایین غشاهای نانوالیافی پلی‌آکریل نیتریل از جمله مهم‌ترین عیب‌های این غشاها است [۱۱]. گرفتگی غشا به طور عمده به دلیل جذب اجزای گوناگون بر روی سطح غشا اتفاق می‌افتد که می‌تواند به طور هم‌زمان با سایر انواع گرفتگی همانند گرفتگی زیستی باشد [۱۲]. تاکنون روش‌های زیادی شامل اصلاح شیمیایی، ایجاد روکش بر روی غشا، عامل‌سازی پلاسمایی، افزودن نانوذره‌های آبدوست و .. برای کاهش گرفتگی و افزایش آبدوستی غشای نانوالیافی پلی‌آکریل نیتریل انجام شده است [۱۳-۱۵]. به عنوان نمونه، یون و همکاران<sup>(۱)</sup> [۱۳] غشای نانوالیافی پلی‌آکریل نیتریل را توسط یک لایه از پلی‌آمید به روش پلیمریزاسیون سطح مشترک پوشش دادند. غشای نانوالیافی پلی‌آکریل نیتریل اصلاح شده توسط این گروه پژوهشی دارای شار عبوری بالاتر در حدود ۲/۴ برابر بود. با وجود تلاش‌های انجام شده برای کاهش گرفتگی غشاهای نانوالیافی پلی‌آکریل نیتریل تاکنون نتیجه‌های رضایت‌بخشی به دست نیامده است. به تازگی، غشاهای پلیمری دارای نانوذره‌ها به دلیل امکان کنترل بالای گرفتگی غشا و افزایش شار، توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است [۱۶-۱۹]. به عنوان نمونه، جانگ و همکاران<sup>(۲)</sup> [۱۸] غشاهای چندسازه‌ای پلی‌آکریل نیتریل/سیلیکا را با مقدارهای گوناگون سیلیکا به روش لکترووریسی تهیه کردند. در بین محلول‌های تهیه‌شده برای لکترووریسی، محلول ۱۲٪ وزنی سیلیکا بهترین قابلیت پراکندگی در پلی‌آکریل نیتریل را دارا بود. غشای لکترووریسی شده w/w ۱۲٪ سیلیکا در پلی‌آکریل نیتریل دارای بیش‌ترین تخلخل و سطح ویژه و کم‌ترین قطر متوسط در میان غشاهای ساخته شده بود. هم‌چنین، این غشا به دلیل پراکندگی خوب سیلیکا، دارای ساختار سه‌بعدی و پر از روزه‌های متصل به هم بوده است. روحی و تناروج و همکاران<sup>(۳)</sup> [۱۹] غشاهای نانوالیافی با فعالیت ضد باکتریایی بالا را از محلول w/w ۱۰٪ پلی‌آکریل نیتریل دارای نقره نیترات به مقدار w/w ۲/۵-۰/۵٪ (نسبت به وزن پلی‌آکریل نیتریل) به روش لکترووریسی تهیه کردند. آن‌ها از محلول دی‌متیل فرم‌آمید به عنوان حلال پلی‌آکریل نیتریل و هم‌چنین عامل کاهنده برای یون نقره استفاده کردند.

(۱) Yoon et al.

(۲) Jung et al.

(۳) Rujitanaroj et al.

به یک دوربین CCD با قابلیت عکس‌برداری از قطره و دارای نرم‌افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح موردنظر است انجام شد. در این پژوهش کدورت توسط روش مشخص در روش‌های استاندارد B ۲۱۳۰ (روش نفلومتری) مشخص شد. به این منظور، پس از درجه‌بندی (بر اساس کتابچه راهنمای دستورالعمل دستگاه)، نمونه به آرامی به منظور خارج شدن حباب‌های هوا تکان داده شد. در صورت امکان بهتر است نمونه به مدت ۱ الی ۲ ساعت در حمام فراصوت قرار داده شده و یا با گاز زدایی در خلأ، حباب‌ها به صورت کامل خارج شوند. پس از قرارگرفتن نمونه‌ها در درون دستگاه، کدورت به طور مستقیم از روی صفحه نمایش دستگاه قابل دیدن است [۲۱].

تخلخل کلی غشاهای تهیه شده توسط روش الکتروریسی در این پژوهش، به روش وزن سنجی طبق معادله زیر تعیین شد [۲۲].

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A.L.d_w}$$

که در آن  $\omega_1$  و  $\omega_2$  به ترتیب وزن غشای تر شده توسط اتانول و غشای خشک برحسب kg،  $d_w$  چگالی اتانول ( $789 \text{ kg/m}^3$ )، A سطح مؤثر غشا برحسب  $\text{m}^2$  و L ضخامت غشا برحسب m است. قطر متوسط الیاف با استفاده از نرم افزار Image-J از تصاویر SEM به دست آمد. در هر تصویر SEM، از ۳۰۰ محل و به صورت تصادفی قطر نانوالیاف اندازه گیری شده و متوسط ۳۰۰ اندازه گیری گزارش شد. به منظور محاسبه اندازه متوسط روزنه ها دستگاه Capillary Flow Porometer (POROLUX™1000, Germany) مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور از یک مایع دارای کشش سطحی (POROFIL, 16 mN/m) به عنوان محلول استاندارد برای خیس کردن غشا استفاده شد.

### سنتر نانوذره‌های بوهیمیت

در این مطالعه، نانوذره‌های بوهیمیت بر پایه روشی که پیش تر توسط درخشان و رجیبی<sup>(۱)</sup> ارائه شده، سنتز شد [۲۳]. به این منظور، ۶/۴۹ g سدیم هیدروکسید در ۵۰ mL آب مقطر حل شد و به منظور دستیابی به محلولی یکنواخت، در حدود ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. از سوی دیگر، ۲۰ g آلومینیوم نیترات در ۳۰ mL آب مقطر حل شد و محلول سدیم هیدروکسید به صورت قطره‌قطره و با سرعت ۲/۹۴ mL/min و به مدت ۱۷ دقیقه به محلول آلومینیوم نیترات افزوده شد. سپس، مخلوط شیر مانند

بوهیمیت اکسید - آلومینیوم هیدروکسید با  $\text{ldchk}$  آب متفاوت و اندازه بلوری‌های گوناگون است که ترکیبی پایدار و ایمن می باشد. از بوهیمیت به طور گسترده به عنوان جاذب، کاتالیست، مواد اپتیکی، پوشش‌ها، مواد مستحکم کننده چندسازه‌های سرامیکی، ساخت واکسن، فراورده‌های آرایشی و شیرین سازی آب استفاده شده است. حضور گروه‌های عاملی هیدروکسید موجود روی سطح بوهیمیت موجب شده است که بوهیمیت به علت آب‌دوستی بالایش مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار بگیرد [۲۰]. با این حال، بر اساس مطالعه‌های ما، تاکنون نانوذره‌های بوهیمیت به منظور تهیه غشای میکرو تصفیه ضد گرفتگی و شار بالا بر پایه نانوالیاف پلی آکریل نیتریل مورد استفاده قرار نگرفته است. با توجه به موارد گفته شده، در این مطالعه از نانوذره‌های بوهیمیت به منظور افزایش آب‌دوستی و بهبود ویژگی‌های ضد گرفتگی غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل استفاده شده است. غشاهای تهیه شده در این مطالعه با استفاده از روش الکتروریسی ساخته شده و برای بررسی ویژگی‌های ضد گرفتگی و شار عبوری در سامانه‌های تصفیه انتها بسته و جریان متقاطع مورد ارزیابی قرار گرفته شده اند.

### بخش تجربی

#### مواد مصرفی و نوع دستگاه‌ها

به منظور ساخت غشاهای ضد گرفتگی نانوالیافی میکرو تصفیه پلی آکریل نیتریل اصلاح شده از آلومینیوم نیترات،  $\text{AL}(\text{NO}_3)_3$ ، سدیم هیدروکسید، NaOH، دی متیل فرم آمید  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ، اتانول،  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  شرکت مرک آلمان استفاده شد. پودر پلی آکریل نیتریل با وزن مولکولی  $70000 \text{ g/mol}$  از شرکت پلی آکریل اصفهان خریداری شد. از آب یون‌زدایی در مرحله ساخت غشا و از پارچه کتان به عنوان ساپورت غشاهای نانوالیافی استفاده شد.

به منظور شناسایی نانوذره‌های بوهیمیت سنتز شده و غشاهای نانوالیافی تهیه شده از دستگاه طیف سنج FT-IR مدل (Bruker-IFS 48 FT-IR Spectrometer (Ettlingen, Germany)) و آنالیز SEM (FESEM, TSCAN, Czech Republic) استفاده شد. آنالیز FT-IR در طیف بین  $400 \text{ cm}^{-1}$  و  $4000 \text{ cm}^{-1}$  با قرص پتاسیم برمید دردمای اتاق ثبت شد. آب‌دوستی غشاها با اندازه‌گیری زاویه تماس آب مورد ارزیابی قرار گرفته شد. زاویه تماس ایستایی که بین سطح غشا و آب در دمای  $27^\circ\text{C}$  تشکیل می‌شود، توسط سامانه‌ی مجهز

(۱) A.A. Derakhan and Laleh Rajabi

جدول ۱- ترکیب درصد اجزای سازنده محلول پلیمری برای ساخت غشا توسط روش الکتروریسی.

کد غشا	نانوذره‌های بوهیمیت (wt.%)
M <sub>0</sub>	۰
M <sub>A</sub>	۰٫۵
M <sub>B</sub>	۱
M <sub>C</sub>	۲
M <sub>D</sub>	۳
M <sub>E</sub>	۴
M <sub>F</sub>	۵

۳٫۲۵ g پلی آکریل نیتریل به محلول دارای حلال و نانوذره‌های بوهیمیت افزوده شده و محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت بر روی هم زن مغناطیسی قرار داده شد. شایان ذکر است که بر پایه نتیجه‌هایی که از آزمون تصفیه غشاهای تهیه شده از الکتروریسی محلول‌های پلی آکریل نیتریل در غلظت‌های گوناگون (۵، ۷، ۱۳، ۱۰، ۱۵ و درصد وزنی) انجام شد، غشای تهیه شده از الکتروریسی محلول پلی آکریل نیتریل ۱۳ درصد وزنی دارای بیشترین شار عبوری بود. به همین دلیل در این مطالعه از محلول ۱۳ درصد وزنی پلی آکریل نیتریل برای تهیه غشای ضد گرفتگی استفاده شده است. ترکیب درصد اجزای سازنده محلول پلیمری برای ساخت غشا با روش الکتروریسی در جدول ۱ داده شده است.

### آزمون گرفتگی

غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده توسط الکتروریسی به وسیله آزمون گرفتگی لجن فعال و اندازه‌گیری شار آب خالص عبوری مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. به این منظور از یک سامانه‌ی جداسازی محفظه هم‌زده شده با انتهای بسته (Dead-end) از جنس فولاد ضد زنگ با گنجایش ۲۰۰ mL متصل به خط گاز نیتروژن استفاده شد. خوراک در ورودی سامانه‌ی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. هر غشا پیش از هرگونه آزمایش، نخست در آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه غوطه‌ور شد. پس از قرار گرفتن غشا در درون ظرف انتها بسته در سامانه‌ی جداسازی مورد استفاده، ظرف از آب مقطر پر شده و در فشار یک اتمسفری به حالت پایا می‌رسد. به منظور مقایسه ویژگی‌های ضد گرفتگی غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل و غشای نانو چند سازه‌ای پلی آکریل نیتریل

به دست آمده به مدت ۳ ساعت و در دمای ۲۵°C در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس، محلول به دست آمده به درون یک ظرف سرامیکی دردار ریخته شد و به مدت ۴ ساعت درون اجاق در دمای ۲۲۰°C قرار داده شد. پس از ۴ مرتبه شست و شوی جامد سفید به دست آمده با آب مقطر، سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در داخل اجاق در دمای ۸۰°C قرار داده شد و پس از کوبیده شدن جامد سفید به دست آمده، نانوذره‌های بوهیمیت تهیه شد.

### تهیه غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه

غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه در این مطالعه به روش الکتروریسی معمولی تهیه شد. دستگاه الکتروریسی شرکت پارس نانوریس مورد استفاده قرار گرفت. این دستگاه متشکل است از یک منبع ولتاژ بالای DC، جمع کننده استوانه‌ای دوار پوشیده شده با فویل آلومینیوم، یک سرنگ ۱ میلی لیتری به عنوان مخزن نگهدارنده محلول پلیمری و یک سوزن با قطر داخلی ۰٫۵ میلی متر که به سرنگ دارای محلول پلیمری متصل بوده و به عنوان نازل مورد استفاده قرار می‌گیرد. شدت جریان پمپ ۱ mL/h (به منظور ایجاد جریان محلول پلیمری پایا و ثابت، سرنگ روی یک پمپ سرنگی که با شدت جریان ۱ mL/h به صورت رفت و برگشتی حرکت می‌کند قرار داده شده است)، ولتاژ اعمالی ۲۲ kV و فاصله بین نوک نازل تا جمع کننده دوار ۹ سانتی متر بود. به منظور حذف حلال باقی مانده، نمونه‌های الکتروریسی شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند. همه آزمایش‌های ریسندگی در دمای محیط انجام شده و محلول‌های الکتروریسی بی درنگ پس از آماده شدن در فرایند الکتروریسی مورد استفاده قرار گرفتند. غشاها به شکل دایره‌ای با ضخامت  $56 \pm 2 \mu\text{m}$  و قطر ۸ سانتی متر از الیاف تشکیل شده بر روی پارچه کتان بریده شدند (پارچه کتان تنها به عنوان ساپورت غشاهای تهیه شده به روش الکتروریسی مورد استفاده قرار گرفته است). شایان ذکر است که پارچه کتان مورد استفاده نقشی در فرایند تصفیه ندارد. غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده در مطالعه حاضر از ریسندگی محلول ۱۳ درصد وزنی پلی آکریل نیتریل در حلال دی متیل فرم آمید دارای نانوذره‌های بوهیمیت با درصد وزنی‌های متفاوت تهیه شده‌اند. به این صورت که، نخست مقدار دلخواه از نانوذره به ۱۵ g حلال دی متیل فرم آمید افزوده شده و به منظور پراکندگی یکنواخت به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس،



شکل ۱- شمای سامانه الف) انتها بسته و ب) جریان متقاطع.

نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر  $R_{ir}$  و نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر  $R_{ir}$  نیز با رابطه‌های زیر تعریف شده‌اند:

$$R_r = (J_{w,2} - J_p / J_{w,1}) \times 100$$

$$R_{ir} = (J_{w,1} - J_{w,2} / J_{w,1}) \times 100$$

همان‌گونه که دیده می‌شود، نسبت گرفتگی کلی  $R_t$  حاصل جمع نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر  $R_r$  و نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر  $R_{ir}$  است.

### نتیجه‌ها و بحث

#### شناسایی نانوذره‌های بوهمیت

در شکل ۲ طیف FT-IR، تصویر SEM و ساختار نانوذره‌های بوهمیت نشان داده شده است. به منظور شناسایی و تعیین گروه‌های عاملی معرفی شده بر روی سطح نانوذره‌های بوهمیت سنتز شده

جاداده شده توسط نانوذره‌های بوهمیت در غلظت‌های متفاوت نانوذره، عملکرد هر غشا در سامانه‌ی جداسازی جریان متقاطع که در آن جریان خوراک ورودی به صورت مماسی از سطح غشای با سطح موثر  $22/5 \text{ cm}^2$  عبور می‌کند مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه از لجن فعال به‌عنوان سوسپانسیون زیستی برای مطالعه ویژگی‌های ضد گرفتگی غشا استفاده شده است. لجن فعال مورد استفاده در این کار پژوهشی از واحد تصفیه پساب صنعتی شهرک صنعتی فرمان کرمانشاه گرفته شده است. غلظت مواد جامد معلق در لجن فعال مورد استفاده  $1000 \text{ mg/L}$  بود. شمای سامانه‌ی تصفیه انتها بسته و جریان متقاطع مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

شار آب خالص  $J_{w,1} (\text{L/m}^2 \text{ h})$  عبوری از غشاهای تهیه شده در سامانه‌ی جداسازی انتها بسته و شار لجن فعال عبوری در سامانه‌ی جداسازی جریان متقاطع  $J_p (\text{L/m}^2 \text{ h})$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد:

$$J_{w,1} = \frac{M}{A \Delta t}$$

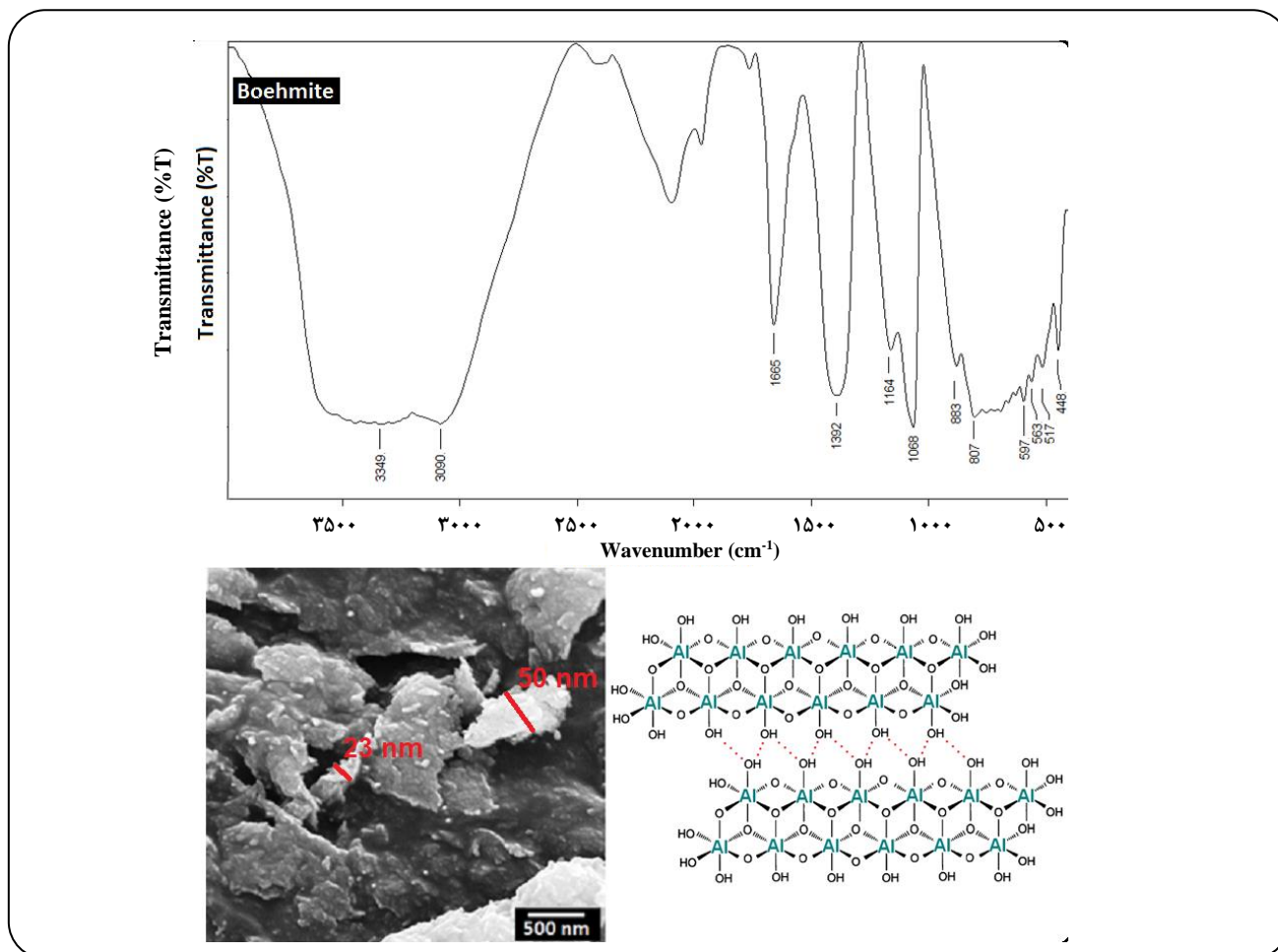
که در آن،  $M$  حجم آب نفوذی جمع شده بر حسب  $\text{L}$ ،  $A$  سطح مؤثر غشا بر حسب  $\text{m}^2$  و  $\Delta t$  مدت‌زمان انجام جداسازی بر حسب ساعت است. پس از آزمون عبوردهی آب خالص و محاسبه  $J_{w,1}$ ، محفظه سامانه‌ی جداسازی هم زده انتها بسته، به سرعت توسط لجن فعال پر می‌شود. پس از گرفته شدن غشا توسط لجن فعال مورد استفاده، شار  $J_p$  اندازه گرفته شد. سپس، غشای گرفته شده با آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه شست‌وشو داده شده و شار آب خالص عبوری دوباره اندازه‌گیری شد  $J_{w,2} (\text{L/m}^2 \text{ h})$ . قابلیت پایداری غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده توسط الکتروریسی توسط پارامتر FRR یا نسبت بازیابی شار تعیین شد.

به طور عموم مقادیر بالای FRR نشان‌دهنده قابلیت بالاتر غشاهای میکرو تصفیه است. FRR از معادله زیر محاسبه می‌شود.

$$FRR = (J_{w,2} / J_{w,1}) \times 100$$

به منظور تعیین جزئیات فرایند گرفتگی و توصیف مقاومت گرفتگی غشا، چندین نسبت تعریف شده‌اند. نسبت گرفتگی کلی  $R_t$  به صورت زیر تعریف شده است [۲۴]:

$$R_t = (1 - J_p / J_{w,1}) \times 100$$



شکل ۲- طیف FT-IR، تصویر SEM و ساختار نانوذره‌های بوهمیت.

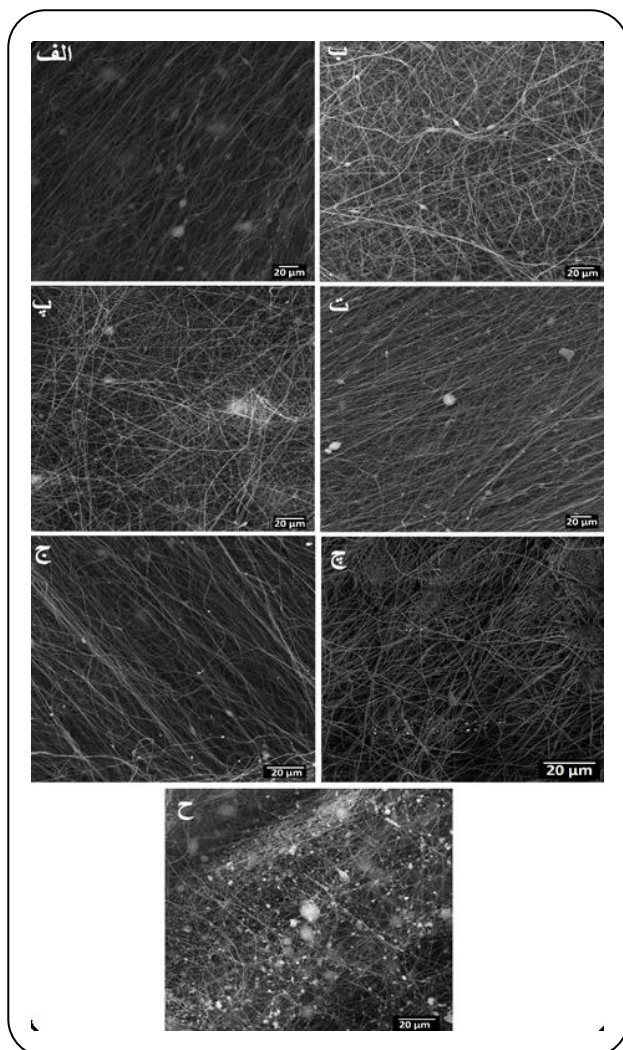
همان‌گونه که در تصویر SEM نانوذره‌های بوهمیت دیده می‌شود، لبه تیز موجود در ساختار نانوذره‌های بوهمیت نشان‌دهنده مقدارهای بالای تبلور است.

ساختار شیمیایی بوهمیت به تصویر کشیده شده در شکل ۲ حضور گروه عاملی هیدروکسید، پیوند Al-OH و پیوند Al-O در ساختار بوهمیت نشان می‌دهد.

#### شناسایی غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه

غشاهای الکتروریسی شده پلی‌آکریل نیتریل با افزوده شدن نانوذره‌های بوهمیت با غلظت‌های ۰/۵ تا ۵ w/w % (درصد وزنی نسبت به پلیمر) آماده و به‌منظور تعیین اثر افزودن این نانوذره‌ها بر عملکرد این غشاها مورد آزمایش قرار گرفتند. شکل ۳ تصویرهای SEM غشای نانوالیافی پلی‌آکریل نیتریل و غشاهای اصلاح‌شده پلی‌آکریل نیتریل دارای نانوذره‌های بوهمیت

با ساختار نشان داده‌شده در شکل ۲ از آنالیز FT-IR استفاده شده است. دو پیک شدید ظاهر شده در عددهای موجی های  $3349\text{ cm}^{-1}$  و  $3090\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند Al-OH است. پیک موجود در عدد موجی  $1164\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوند هیدروژنی OH-OH و پیک‌های موجود در اعداد موجی های  $597$  و  $563\text{ cm}^{-1}$  و  $517\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت‌های کششی پیوند Al-O است [۲۵]. پیک موجود در عدد موجی  $1392\text{ cm}^{-1}$  مربوط به نیترات است که حضور ناخالصی مربوط به منبع آلومینیوم نیترات مورد استفاده در سنتز نانوذره‌های بوهمیت را نشان می‌دهد. پیک ظاهر شده در عدد موجی  $1068\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Al-O-Al است [۲۶]. پیک ظاهر شده در عدد موجی  $1685\text{ cm}^{-1}$  مربوط به رطوبت جذب شده توسط نانوذره‌های بوهمیت است [۲۷]. لازم به ذکر است که طیف FT-IR نانوذره‌های بوهمیت سنتز شده با طیف‌های گزارش شده در مقاله‌ها برای این نانوذره‌ها سازگاری داشته است [۲۵].



شکل ۳- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی غشاهای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل الکتروریسی شده دارای: الف) ۰٪ w/w، ب) ۰٫۵ w/w، پ) ۱ w/w، ت) ۲ w/w، ج) ۳ w/w، چ) ۴ w/w، ح) ۵ w/w نانوذره‌های بوهمیت.

میکرو تصفیه تهیه شده، همان‌گونه که دیده می‌شود، در غشاهای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده با افزایش غلظت نانوذره‌های بوهمیت تخلخل غشا ابتدا افزایش و سپس به دلیل بسته شدن روزنه‌های غشا در غلظت بالای این نانو ساختارها، کاهش می‌یابد. با افزوده شدن غلظت نانوذره‌های بوهمیت تا ۳٪ w/w تخلخل افزایش و سپس کاهش می‌یابد. به این ترتیب که در غشاهای  $M_B$  و  $M_C$  و  $M_D$  تخلخل به ترتیب ۸۵، ۸۸ و ۹۱ درصد بوده و سرانجام در غشای  $M_F$  دارای ۵٪ w/w نانوذره‌های بوهمیت به ۸۱ درصد کاهش پیدا می‌کند.

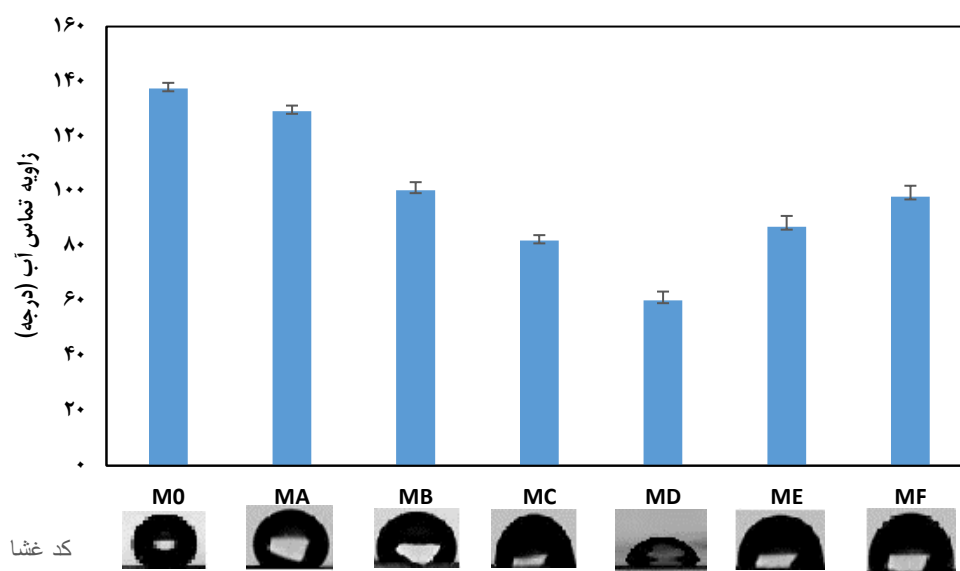
در غلظت‌های گوناگون را نشان می‌دهد. از آنجایی که نیروهای بین مولکولی قوی (پیوند هیدروژنی) بین گروه های Al-OH موجود بر سطح نانوذره‌های بوهمیت و گروه های C-N موجود در ساختار زنجیره پلیمری وجود دارد، نانوذره‌های بوهمیت دارای سازگاری خوبی با پلی آکریل نیتریل است. در غلظت‌های پایین نانوذره‌های بوهمیت، به دلیل پراکندگی به نسبت خوب نانوذره‌های بوهمیت در محلول پلیمری PAN/DMF، این نانوذره‌ها به‌طور پایدار به الیاف متصل شده و در عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل دیدن نیستند. ولی در غلظت‌های بالای نانوذره‌های بوهمیت (۵٪ w/w)، همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است، کلوخه شدن نانوذره‌های بوهمیت بر سطح غشای نانوالیافی قابل دیدن است (شکل ۳ ح). جدول ۲ قطر متوسط الیاف، اندازه روزنه متوسط و تخلخل غشاهای پلی آکریل نیتریل دارای غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های بوهمیت را نشان می‌دهند. همان‌گونه که دیده می‌شود، با افزوده شدن نانوذره‌های بوهمیت قطر متوسط الیاف کاهش پیدا کرده است. با افزوده شدن ۳٪ w/w نانوذره‌های بوهمیت قطر الیاف غشا از  $350.76 \pm 6$  nm در غشای پلی آکریل نیتریل ( $M_0$ ) به  $312.77 \pm 9$  nm و با افزوده شدن ۵٪ w/w نانوذره‌های بوهمیت قطر الیاف به مقدار  $290.90 \pm 7$  nm کاهش پیدا کرده است و این کاهش قطر منجر به ایجاد روزنه‌های با اندازه کوچک‌تر شده است. از آنجایی که نانو ذره‌های بوهمیت دارای بار منفی هستند، ترکیب نانوذره‌های بوهمیت و محلول پلی آکریل نیتریل، باعث افزایش برآیند چگالی بار بر روی جت پلیمری تشکیل شده در حین فرایند الکتروریسی می‌شود. این افزایش چگالی بار جت محلول پلیمری، منجر به ناپایداری بیش‌تر جت شده و در نتیجه جت مسیر مارپیچ بیش‌تری را می‌پیماید (در فاصله بین نازل تا جمع‌کننده). پیمودن مسیر بیش‌تر توسط جت در زمان فرایند الکتروریسی منجر به کاهش قطر الیاف می‌شود [۲۸]. نتیجه‌های عکس به‌وسیله هوتا<sup>(۱)</sup> و همکاران در مورد افزوده شدن نانوذره‌های بوهمیت به الیاف نایلون به‌دست آمده است. به‌طوری‌که افزایش نانوذره‌های بوهمیت باعث افزایش قطر الیاف نایلون از بازه‌ی ۳۰۰-۴۰۰ به ۴۰۰-۸۵۰ nm شده است [۲۹]. هم‌چنین یوم<sup>(۲)</sup> و همکاران [۳۰] گزارش کرده‌اند که افزوده شدن نانوذره‌های بوهمیت به الیاف نایلون تأثیر چشمگیری بر ریخت‌شناسی نانوالیاف نایلون نداشته و نانوالیاف به‌سادگی و بدون تشکیل دانه حتی با افزایش ۵٪ w/w نانوذره‌های بوهمیت، تشکیل شده است. در مورد تخلخل غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه

(۱) G. Hota

(۲) B.Y. Yeom

جدول ۲- قطر متوسط الیاف، اندازه متوسط روزنه ها و تخلخل غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده.

کد غشا	قطر متوسط الیاف (nm)	اندازه متوسط روزنه ها (um)	تخلخل (%)
M <sub>0</sub>	۳۵۰٫۶±۷۶	۱٫۶۳±۰٫۲۸	۷۹±۶٫۹
M <sub>A</sub>	۳۴۳٫۹±۷۸	۱٫۴۴±۰٫۳۲	۸۰±۳٫۲
M <sub>B</sub>	۳۳۳٫۸±۷۱	۱٫۳۲±۰٫۲۶	۸۵±۲٫۹
M <sub>C</sub>	۳۲۴٫۲ ±۹۰	۱٫۲۶±۰٫۲۸	۸۸±۴٫۷
M <sub>D</sub>	۳۱۲٫۹±۷۷	۱٫۱۲±۰٫۱۹	۹۱±۴٫۱
M <sub>E</sub>	۳۰۰٫۹ ±۷۸	۱٫۰۸±۰٫۲۱	۸۷±۳٫۱
M <sub>F</sub>	۲۹۰٫۷ ±۹۰	۱٫۰۳±۰٫۲۵	۸۱±۶٫۷



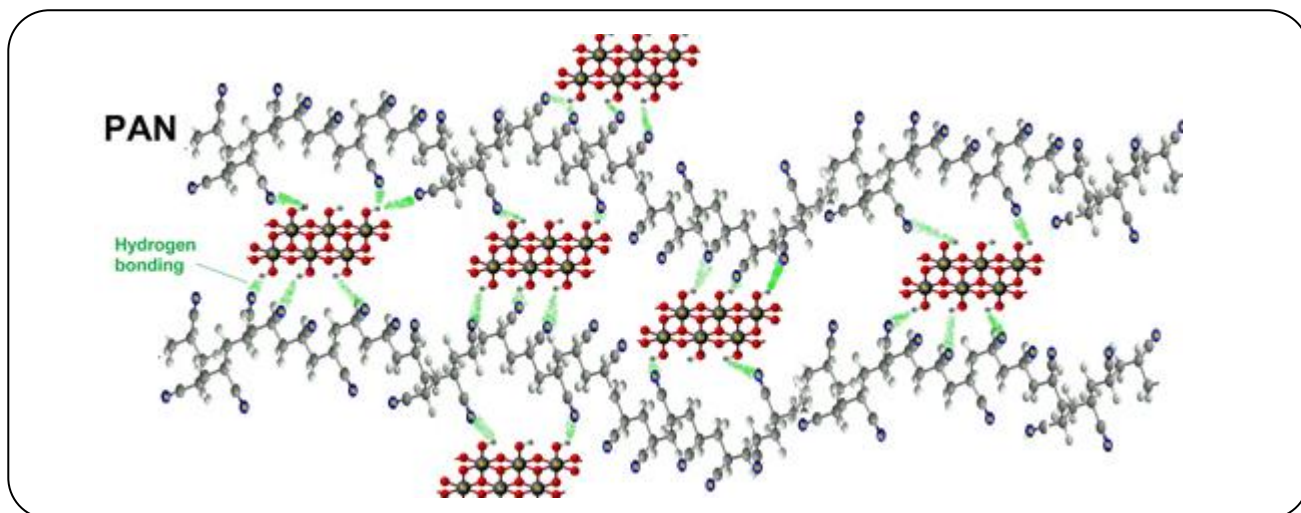
شکل ۴ - زاویه تماس آب غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده.

آب دوستی این غشا شده است. به عنوان نمونه زاویه تماس آب از  $137.41 \pm 2.08^\circ$  برای غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده (M<sub>0</sub>) به  $60.71 \pm 3.22^\circ$  در غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل دارای ۳٪ w/w نانوذره های بوهمیت (M<sub>D</sub>) کاهش یافته است. این بهبود آب دوستی در غشاهای اصلاح شده توسط نانوذره های بوهمیت می تواند در نتیجه حضور گروه های آب دوست موجود بر سطح غشاهای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده باشد که در نتیجه حضور نانوذره های بوهمیت بر سطح غشا ایجاد شده اند. گروه های عاملی موجود در سطح غشا در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است.

#### زاویه تماس آب و کدورت خروجی

به منظور تعیین آب دوستی یا آب گریزی نسبی سطح غشاهای ساخته شده از آزمون زاویه تماس آب استفاده شده است. آب گریزی سطح با سختی و ساختار شیمیایی سطحی ارتباط دارد. افزایش سختی یا زبری برای مواد آب گریز منجر به افزایش آب گریزی این مواد می شود. غشاهای نانوالیافی ساخته شده از مواد آب گریز به علت زبری و سختی سطح بیش تر دارای زاویه تماس بالاتری نسبت به غشاهای معمولی ساخته شده از همان مواد است [۳۱، ۳۲]. همان گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است اصلاح غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل با نانوذره های بوهمیت منجر به بهبود





شکل ۵ - گروه‌های عاملی موجود در سطح غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده توسط نانوذره‌های بوهمیت.



شکل ۶ - لجن فعال مورد استفاده پیش (سمت چپ) و پس از جداسازی (سمت راست).

عبوری ( $J_{w,1}$ ) غشاهای پلی آکریل نیتریل اصلاح شده دارای نانوذره‌ها، بیش‌تر از غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده ( $M_0$ ) است که دلیل آن تخلخل و آب‌دوستی بالاتر این غشاها در مقایسه با غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده است. در غشاهای اصلاح شده توسط نانوذره‌ها، در غلظت‌های پایین نانوذره‌ها، با افزایش غلظت نانوذره‌ها به علت افزایش تخلخل و همچنین آب‌دوستی غشاها شار آب خالص عبوری افزایش پیدا می‌کند. ولی در غلظت‌های بالای نانوذره‌ها بسته شدن روزه‌ها به علت تجمع نانوذره‌ها، باعث کاهش تخلخل غشا شده و منجر به کاهش شار آب عبوری از غشا می‌شود. در بین غشاهای نانوالیافی تهیه شده، بالاترین شار آب خالص عبوری به ترتیب مربوط به غشاهای  $M_D$  دارای ۳٪ w/w نانوذره‌های بوهمیت بوده و با افزایش غلظت این نانوذره‌ها مقدار شار آب عبوری از غشاهای اصلاح شده کاهش می‌یابد.

حضور این گروه‌های قطبی باعث افزایش آب‌دوستی سطح غشاهای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده توسط نانوذره‌های بوهمیت شده است. به عبارت دیگر، برهم کنش پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح نانوذره‌های بوهمیت و مولکول‌های آب مسئول به وجود آمدن آب‌دوستی سطح غشاهای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده توسط این نانوذره‌ها است. در غلظت‌های بالای نانوذره‌های بوهمیت (بیش‌تر از ۳٪ w/w)، به دلیل کلوخه شدن نانوذره‌های زاویه تماس آب غشاها افزایش پیدا کرده است.

شکل ۶ لجن فعال مورد استفاده را پیش و پس از جداسازی توسط غشاهای نانوالیافی به کار گرفته شده در این پژوهش نشان می‌دهد. روشن است که لجن فعال مورد استفاده پس از جداسازی توسط غشاهای نانوالیافی ساخته شده، شفاف شده است. کدورت خروجی غشاهای تهیه شده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، کدورت خروجی از غشاهای تهیه شده تقریباً یکسان بوده و در نتیجه اصلاح غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل با نانوذره‌های بوهمیت تأثیر چشمگیری بر کدورت لجن خروجی از سامانه تصفیه مورد استفاده نداشته است.

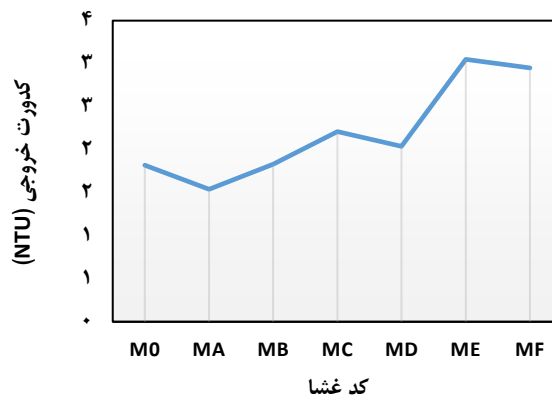
### شار عبوری

به‌طور معمول، تخلخل و آب‌دوستی/آب‌گریزی غشا مهم‌ترین عامل‌های تأثیرگذار بر شار عبوری از غشا است. نفوذپذیری غشا با افزایش تخلخل و همچنین افزایش آب‌دوستی افزایش پیدا می‌کند [۳۳]. همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، شار آب خالص

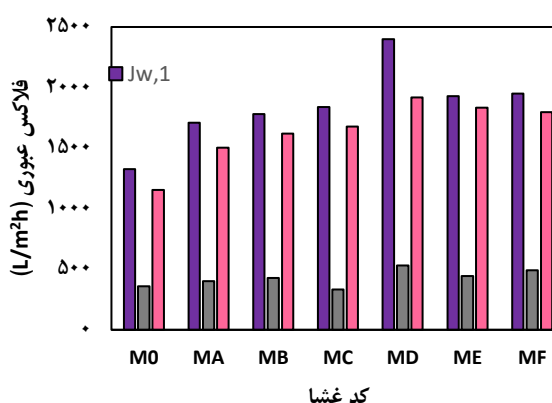
فعال در محفظه تصفیه، شار عبوری از غشا افت پیدا می‌کند که این پدیده نشانگر ایجاد گرفتگی در غشا است؛ ولی در طی تصفیه لجن فعال این شار به تقریب ثابت است. شار لجن فعال عبوری از غشای پلی‌آکریل نیتریل اصلاح‌نشده ( $M_E$ )  $360 \text{ L/m}^2 \text{ h}$  بوده و با افزایش مقادیرهای اندک نانوذره‌های بوهمیت افزایش چشمگیری داشته که دلیل آن افزایش تخلخل و آب‌دوستی غشاهای اصلاح‌شده به دلیل افزوده شدن نانوذره‌های بوهمیت است. روی‌هم‌رفته، افزایش تخلخل به معنی افزایش فضای خالی در غشا است که منجر به افزایش شار عبوری از آن می‌شود. همچنین، در سطح آب‌دوست تر با تشکیل لایه آب‌دوست به دلیل جذب مولکول‌های آب، تماس بین سطح و عامل‌های ایجادکننده گرفتگی به تأخیر افتاده و گرفتگی کاهش می‌یابد. نمونه، در غشای پلی‌آکریل نیتریل دارای  $3\% \text{ w/w}$  نانوذره‌های بوهمیت این شار به  $531 \text{ L/m}^2 \text{ h}$  رسیده است. در غلظت‌های بالای نانوذره‌ها به علت کلوخه‌شدن نانوذره‌های بوهمیت و بسته‌شدن روزنه‌های غشا، شار لجن عبوری کاهش می‌یابد. شایان ذکر است که شار عبوری از غشاهای ساخته‌شده در این پژوهش به‌مراتب از شارهای لجن گزارش‌شده پیشین بالاتر بوده است [۳۴].

### ویژگی‌های ضد گرفتگی

نسبت بازیابی شار ( $FRR$ )، نسبت گرفتگی کلی ( $R_t$ )، گرفتگی برگشت‌پذیر ( $R_p$ ) و گرفتگی برگشت‌ناپذیر ( $R_{ir}$ ) غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده در جدول ۳ لیست شده اند. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد، ویژگی‌های ضد گرفتگی غشاهای تهیه‌شده توسط تعیین نسبت بازیابی شار مورد ارزیابی قرار گرفته است. نسبت بازیابی شار بالاتر نمایانگر ویژگی‌های ضد گرفتگی مناسب‌تر غشا است [۳۶، ۳۵]. همان‌گونه که جدول ۳ دیده می‌شود اصلاح غشاهای نانوالیافی پلی‌آکریل نیتریل توسط نانوذره‌های بوهمیت منجر به بهبود ویژگی‌های غشا شده است. نسبت بازیابی شار غشای پلی‌آکریل نیتریل اصلاح‌نشده ( $M_0$ )  $72,40\%$  بوده است که در غشاهای اصلاح‌شده دارای  $2\%$  و  $3\%$  نانوذره‌های بوهمیت به ترتیب به  $90,54\%$  و  $93,56\%$  افزایش یافته است. رویه دیده‌شده برای نسبت بازیابی شار در غشاهای اصلاح‌شده دارای غلظت نانوذره‌های متفاوت با نتیجه‌های به‌دست‌آمده برای زاویه تماس آب و تخلخل این غشاها که در نتیجه بسته‌شدن روزنه‌های غشا در غلظت بالای نانوذره‌های ایجاد شده است، همخوانی دارد و نسبت بازیابی شار غشاهای اصلاح‌شده با افزایش غلظت نانوذره‌ها تا  $3\% \text{ w/w}$  افزایش یافته و پس‌از آن با افزایش غلظت نانوذره‌ها کاهش می‌یابد.



شکل ۷- کدورت خروجی غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده.



شکل ۸ - شار آب خالص عبوری پیش از تصفیه لجن فعال  $J_{w,1}$ ، شار لجن فعال  $J_p$  و شار آب خالص عبوری پس از تصفیه لجن فعال  $J_{w,2}$  غشاهای نانوالیافی میکرو تصفیه تهیه شده.

عملکرد ضد گرفتگی غشاهای پلی‌آکریل نیتریل اصلاح‌شده توسط نانو ذره‌ها در غلظت‌های متفاوت و غشای پلی‌آکریل نیتریل اصلاح‌نشده به‌وسیله اندازه‌گیری پارامترهای پایداری و نسبت بازیابی شار آب پس از گرفته شدن توسط لجن فعال ( $1000 \text{ ppm}$ ) مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل این‌که گرفتگی میکروبی یکی از مهم‌ترین مشکل‌های مربوط به غشای به‌کاررفته در سامانه‌های تصفیه پساب است، لجن فعال به‌عنوان عامل ایجادکننده گرفتگی در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۸ شار لجن ( $J_p$ ) و همچنین شار آب خالص پیش و پس از تصفیه لجن فعال ( $J_{w,1}$  و  $J_{w,2}$ ) نشان داده شده است. شایان ذکر است که شار آب خالص عبوری از غشاهای گرفته‌شده پس از تصفیه لجن فعال و پس از شست و شوی غشای گرفته‌شده اندازه‌گیری شده است. به‌منظور شست و شوی غشای گرفته‌شده به مدت ۱۵ دقیقه در آب مقطر غوطه‌ور شده است. همان‌گونه که از شکل دیده می‌شود با جایگزین شدن آب توسط لجن

جدول ۳- نسبت بازیابی شار (FRR)، نسبت گرفتگی کلی ( $R_t$ )، گرفتگی برگشت پذیر ( $R_r$ ) و گرفتگی برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) غشاهای نانوالیافی میکروتصفیه تهیه شده.

کد غشا	FRR (%)	نسبت گرفتگی برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ )	نسبت گرفتگی برگشت پذیر ( $R_r$ )	نسبت گرفتگی کلی ( $R_t$ )
M <sub>0</sub>	۷۲٫۴۰	۲۷٫۶	۴۵٫۳	۷۲٫۹
M <sub>A</sub>	۸۷٫۰۰	۱۳٫۰	۵۸٫۳	۷۱٫۳
M <sub>B</sub>	۸۹٫۴۱	۱۱٫۲	۵۷٫۹	۶۹٫۱
M <sub>C</sub>	۹۰٫۵۴	۱۰٫۲	۵۲٫۳	۶۲٫۵
M <sub>D</sub>	۹۳٫۵۶	۷٫۱	۵۰٫۴	۵۷٫۵
M <sub>E</sub>	۹۰٫۸۰	۱۱٫۱	۴۷٫۳	۵۸٫۵
M <sub>F</sub>	۸۹٫۳۱	۱۳٫۲	۴۷٫۲	۶۰٫۴

در مجموع با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، در بین غشاهای ساخته شده با غلظت نانوذره‌های متفاوت، غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل دارای ۳ w/w٪ نانوذره‌های بوهمیت (M<sub>D</sub>) به عنوان غشای بهینه انتخاب شده است که دارای ویژگی‌های ضد گرفتگی برتر و شار عبوری بالاتر بوده است. به منظور تعیین کارایی و قابلیت استفاده مجدد از غشاهای تهیه شده و ماندگاری ویژگی‌های ضد گرفتگی آن‌ها از بیست تصفیه سوسپانسیون لجن فعال پشت سر هم غشاهای پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده (M<sub>0</sub>)، پلی آکریل نیتریل اصلاح شده دارای ۳ w/w٪ نانوذره‌های بوهمیت (M<sub>D</sub>) استفاده شده است. همان گونه که از شکل ۱۰ دیده می‌شود، غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح شده دارای ۳ w/w٪ نانوذره‌های بوهمیت (M<sub>D</sub>) در طی بیست تصفیه پشت سر هم مقدارهای بالای نسبت بازیابی شار خود را حفظ کرده است. بنابراین گرفتگی برگشت پذیر نقش غالب را در گرفتگی کلی داشته و پس از شست‌وشو با آب غشاهای تهیه شده می‌توان مقدارهای بالای بازدهی را حفظ کرد.

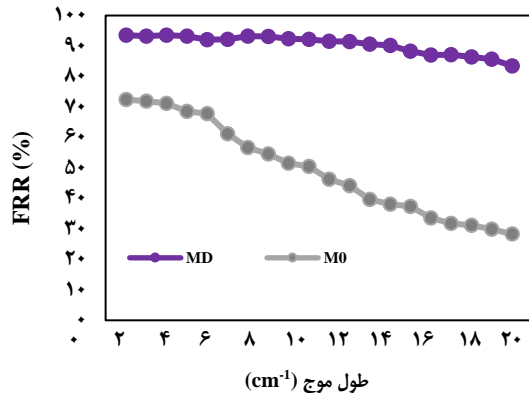
### نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، غشاهای ضد گرفتگی و شار بالای نانوالیافی با استفاده از روش الکترورسی ساخته شده و مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمون زاویه تماس آب نشان داده است که اصلاح غشای پلی آکریل نیتریل توسط نانوذره‌های بوهمیت منجر به افزایش آب دوستی غشا شده است. این بهبود آب دوستی در غشاهای اصلاح شده توسط نانوذره‌های بوهمیت می‌تواند در نتیجه حضور

در گرفتگی برگشت پذیر عامل‌های ایجادکننده گرفتگی به صورت جداشدنی به غشا متصل شده و با روش شست‌وشو در مسیر مخالف جریان عادی<sup>(۱)</sup> به راحتی از بین می‌روند. این نوع گرفتگی باعث کاهش کارایی غشا و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. ولی، در گرفتگی برگشت ناپذیر عامل‌های ایجادکننده گرفتگی به طور محکم به سطح غشا چسبیده و تنها با روش‌های شیمیایی از بین می‌روند. بنابراین، این نوع گرفتگی نه تنها باعث افزایش پیچیدگی عملیاتی شده بلکه باعث کاهش طول عمر غشا نیز می‌شود. همان گونه که از جدول ۳ دیده می‌شود، مقاومت گرفتگی برگشت ناپذیر در غشاهای پلی آکریل نیتریل اصلاح شده با نانوذره‌های کم تر از غشای اصلاح نشده پلی آکریل نیتریل است. مقاومت برگشت ناپذیر از ۲۷٫۵٪ در غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده (M<sub>0</sub>) به ۷٫۱٪ در غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح شده دارای ۳ w/w٪ نانوذره‌های بوهمیت (M<sub>D</sub>) کاهش یافته است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اصلاح غشای پلی آکریل نیتریل توسط نانوذره‌های بوهمیت موجب بهبود ویژگی‌های ضد گرفتگی آن شده است.

در مجموع، نسبت بازیابی شار و گرفتگی برگشت ناپذیر غشای پلی آکریل نیتریل تهیه شده توسط روش الکترورسی با اصلاح توسط نانوذره‌های بوهمیت بهبود یافته است. نمودار شار لجن فعال عبوری از غشاهای ساخته شده بر حسب زمان در سامانه جداسازی جریان متقاطع در شکل ۹ نشان داده شده است. این نمودار نمایانگر این است که اصلاح غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل توسط نانوذره‌های آب دوست بوهمیت موجب افزایش شار و مقاومت گرفتگی غشا شده است.

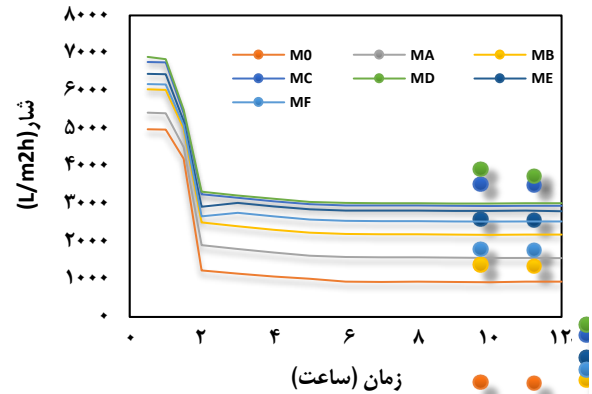
(۱) Back washing



شکل ۱۰- قابلیت استفاده دوباره غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده ( $M_0$ )، غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح شده دارای ۳٪ نانوذره‌های بوهمیت ( $M_D$ ) در طی بیست تصفیه سوسپانسیون لجن فعال پشت سر هم.

نسبت بازیابی شار غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل ( $M_0$ ) ۷۲٫۴٪ بود که در غشای اصلاح شده دارای ۳٪ نانوذره‌های بوهمیت ( $M_D$ ) به ۹۳٫۵۶٪ رسیده است. نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری نسبت‌های گرفتگی نشان داد که مقاومت گرفتگی برگشت‌ناپذیر در غشاهای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده به طرز چشمگیری کاهش یافته است. به طور خلاصه، اصلاح غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل توسط افزودن شدن نانوذره‌های بوهمیت موجب بهبود ویژگی‌های ضدگرفتگی و افزایش شار عبوری از آن شد. در بین غشاهای ساخته شده غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل دارای ۳٪ نانوذره‌های بوهمیت ( $M_D$ ) به عنوان غشای بهینه انتخاب شد که دارای ویژگی‌های ضدگرفتگی برتر و شار عبوری بالاتر بود. شایان ذکر است که، غشای بهینه ( $M_D$ ) در بیست تصفیه پشت سر هم مقدارهای بالای نسبت بازیابی شار خود را حفظ کرد. بنابراین در این غشا، گرفتگی برگشت‌پذیر نقش غالب را در گرفتگی کلی داشته و پس از شست‌وشو با آب مقدارهای بالای بازدهی و ویژگی‌های ضدگرفتگی عالی حفظ می شوند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۴



شکل ۹- نمودار شار-زمان برای غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده ( $M_0$ ) و غشاهای الیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده توسط نانوذره‌های بوهمیت در غلظت های متفاوت.

گروه‌های آب‌دوست موجود بر سطح غشاهای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل اصلاح شده باشد که در نتیجه حضور نانوذره‌های بوهمیت بر سطح غشا ایجاد شده اند. نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری تخلخل غشاهای تهیه شده به دست آمده نشان داده است که اصلاح باعث افزایش تخلخل شده است. با افزایش غلظت نانوذره‌های بوهمیت تا ۳٪ w/w تخلخل غشا افزایش و پس از آن به دلیل بسته شدن روزنه‌های غشا در غلظت‌های بالای نانوذره‌ها کاهش می‌یابد. نتیجه‌های به دست آمده از کدورت خروجی غشاهای تهیه شده نشان داده است که اصلاح غشای نانوالیافی پلی آکریل نیتریل تأثیر چشمگیری بر کدورت نداشته است. نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری شار عبوری از غشاها نشان داد که، در بین غشاهای نانوالیافی تهیه شده، بالاترین شار آب خالص عبوری مربوط به غشای  $M_D$  دارای ۳٪ نانوذره‌های بوهمیت بوده و با افزایش غلظت این نانوذره‌ها مقدار شار آب عبوری از غشاهای اصلاح شده کاهش می‌یابد.

شار لجن فعال عبوری از غشای پلی آکریل نیتریل اصلاح نشده ( $M_E$ )  $360 \text{ L/m}^2\text{h}$  بوده که با افزایش مقدارهای اندک نانوذره‌ها بوهمیت افزایش چشمگیری داشت که دلیل آن افزایش تخلخل و آب‌دوستی غشاهای اصلاح شده به دلیل افزودن شدن نانوذره‌های بوهمیت است. نتیجه‌های آزمون گرفتگی غشا نشان می دهد که

## مراجع

- [1] Moradi G., Dabirian F., Rajabi L., Derakhshan A.A., Preparation of Aldehydic Electrospun PAN Mats for Ammonia Removal from Wastewater, *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, **2.2**: 170-175 (2015).

- [2] Abdi G., Alizadeh A., Zinadini S., Moradi G., [Removal of Dye and Heavy Metal Ion Using a Novel Synthetic Polyethersulfone Nanofiltration Membrane Modified by Magnetic Graphene Oxide/Metformin Hybrid](#), *Journal of Membrane Science*, **552**: 326-335 (2018).
- [3] Moradi G., Zinadini S., Dabirian F., Rajabi L., [Polycitrate-para-aminobenzoate Alumoxane Nanoparticles as a Novel Nanofiller for Enhancement Performance of Electrospun PAN Membranes](#), *Separation and Purification Technology*, **213**: 224-234 (2019).
- [4] Hong, Junming, and Yang He., [Effects of Nano Sized Zinc Oxide on the Performance of PVDF Microfiltration Membranes](#), *Desalination*, **302**: 71-79 (2012).
- [5] Chen, J. Paul, Kim S.L., Ting Y.P., [Optimization of Membrane Physical and Chemical Cleaning by a Statistically Designed Approach](#), *Journal of Membrane Science*, **219(1-2)**: 27-45 (2003).
- [6] Liang Sh., Xiao K., Mo Y., Huang X., [A Novel ZnO Nanoparticle Blended Polyvinylidene Fluoride Membrane for Anti-Irreversible Fouling](#), *Journal of Membrane Science*, **394**: 184-192 (2012).
- [7] Fang J., Niu H.T., Lin T., Wang X.G., [Applications of Electrospun Nanofibers](#), *Chinese Science Bulletin*, **53(15)**: 2265 (2008).
- [8] Subbiah Th., Bhat G.S., Tock R.W., Parameswaran S., Ramkumar S.S., [Electrospinning of Nanofibers](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **96(2)**: 557-569 (2005).
- [9] Moradi G., Zinadini S., Rajabi L., Dadari S., [Fabrication of High Flux and Antifouling Mixed Matrix Fumarate-Alumoxane/PAN Membranes via Electrospinning for Application in Membrane Bioreactors](#), *Applied Surface Science*, **427**: 830-842 (2018).
- [10] Zhang H., Nie H., Li Sh., White Ch.J.B., Zhu L., [Crosslinking of Electrospun Polyacrylonitrile/Hydroxyethyl Cellulose Composite Nanofibers](#), *Materials Letters*, **63(13-14)**: 1199-1202 (2009).
- [11] Zhang H., Nie H., Yu D., Wu Ch., Zhang Y., White Ch.J.B., Zhu L., [Surface Modification of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Towards Developing an Affinity Membrane for Bromelain Adsorption](#), *Desalination*, **256(1-3)**: 141-147 (2010).
- [12] Wang Q., Du Y., Feng Q., Huang F., Lu K., Liu L., Wei Q., [Nanostructures and Surface Nanomechanical Properties of Polyacrylonitrile/Graphene Oxide Composite Nanofibers by Electrospinning](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **128(2)**: 1152-1157 (2013).
- [13] Yoon K., Benjamin S. H., Chu B., [High Flux Ultrafiltration Nanofibrous Membranes Based on Polyacrylonitrile Electrospun Scaffolds and Crosslinked Polyvinyl Alcohol Coating](#), *Journal of Membrane Science*, **338(1-2)**: 145-152 (2009).
- [14] Zhang H., Nie H., Yu D., Wu Ch., Zhang Y., White Ch.J.B., Zhu L., [Surface Modification of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Towards Developing an Affinity Membrane for Bromelain Adsorption](#), *Desalination*, **256(1-3)**: 141-147 (2010).
- [15] Zhang L., Luo J., Menkhous T.J., Varadaraju H., Sun Y., Fong H., [Antimicrobial Nano-Fibrous Membranes Developed from Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers](#), *Journal of Membrane Science*, **369(1-2)**: 499-505 (2011).

- [16] Cortalezzi M.M., Rose J., Wells G.F., Bottero J.Y., Barron A.R., Wiesner M.R., [Ceramic Membranes Derived from Ferroxane Nanoparticles: A New Route for the Fabrication of Iron Oxide Ultrafiltration Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **227(1-2)**: 207-217 (2003).
- [17] Cortalezzi M.M., Rose J., Barron A.R., Wiesner M.R., [Characteristics of Ultrafiltration Ceramic Membranes Derived from Alumoxane Nanoparticles](#), *Journal of Membrane Science*, **205(1-2)**: 33-43 (2002).
- [18] Jung, H.-R., Rose J., Barron A.R., Wiesner M.R., [Electrospun Hydrophilic Fumed Silica/Polyacrylonitrile Nanofiber-Based Composite Electrolyte Membranes](#), *Electrochimica Acta*, **54(13)**: 3630-3637 (2009).
- [19] Rujitanaroj P.-on, Pimpha N., Supaphol P., [Preparation, Characterization, and Antibacterial Properties of Electrospun Polyacrylonitrile Fibrous Membranes Containing Silver Nanoparticles](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **116(4)**: 1967-1976 (2010).
- [20] Tettenhorst R., Hofmann D.A., [Crystal Chemistry of Boehmite](#), *Clays Clay Miner.*, **28(5)**: 373 (1980).
- [21] American Public Health Association, et al., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" Vol. 2. American Public Health Association, (1915).
- [22] Moradi G., Rajabi L., Dabirian F., Zinadini S., [Biofouling Alleviation and Flux Enhancement of Electrospun PAN Microfiltration Membranes by Embedding of Para-Aminobenzoate Alumoxane Nanoparticles](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **135(7)**: 45738 (2018).
- [23] Derakhshan A. A., Rajabi L., Ghorabi Sh., [Synthesis of Boehmite-Like Nanorods Through Inverse Phase Transformation](#), *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing*, **1(2)**: 182-187 (2011).
- [24] Moradi G., Zinadini S., Rajabi L., Dadari S., [Fabrication of High Flux and Antifouling Mixed Matrix Fumarate-Alumoxane/PAN Membranes via Electrospinning for Application in Membrane Bioreactors](#), *Applied Surface Science*, **427**: 830-842 (2018).
- [25] Derakhshan A.A., Rajabi L., Karimnezhad H., [Morphology and Production Mechanism of the Functionalized Carboxylate Alumoxane Micro and Nanostructures](#), *Powder Technology*, **225**: 156-166 (2012).
- [26] S.J. Jeon, J.J. Lee, W. Kim, T.S. Chang, S.M. Koo, [Hard Coating Films Based on Organosilane-Modified Boehmite Nanoparticles under UV/Thermal Dual Curing](#), *Thin Solid Films*, **516**: 3904-3909 (2008).
- [27] A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin, S. Fréour, [Qualitative and Quantitative Assessment of Water Sorption in Natural Fibres Using ATR-FTIR Spectroscopy](#), *Carbohydrate Polymers*, **101**: 163-170 (2014).
- [28] Demirsoy N., Nuray U., Aysen O., Kizildag N., [Nanocomposite Nanofibers of Polyacrylonitrile \(PAN\) and Silver Nanoparticles \(AgNPs\) Electrospun from Dimethylsulfoxide](#), *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, **27**: 16-18 (2015).

- [29] Hota G., Rajesh Kumar B., Ng W.J., Ramakrishna S., [Fabrication and Characterization of a Boehmite Nanoparticle Impregnated Electrospun Fiber Membrane for Removal of Metal Ions](#), *Journal of Materials Science*, **43(1)**: 212-217 (2008).
- [30] Yeol Yeom B., Shim E., Pourdeyhimi B., [Boehmite Nanoparticles Incorporated Electrospun Nylon-6 Nanofiber Web for New Electret Filter Media](#), *Macromolecular Research*, **18(9)**: 884-890 (2010).
- [31] Hirvi, Janne T., Tapani A. Pakkanen, [Enhanced Hydrophobicity of Rough Polymer Surfaces](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **111(13)**: 3336-3341 (2007).
- [32] Bayat A., Ebrahimi M., Moshfegh A.Z., [Correlation between Surface Roughness and Hydrophobicity of GLAD RF sputtered PTFE/W/Glass Nanorod Thin Films](#), *Vacuum*, **101**: 279-282 (2014).
- [33] Gopal R., Kaur S., Ma Z., Chan C., Ramakrishna S., Matsuura T., [Electrospun Nanofibrous Filtration Membrane](#), *Journal of Membrane Science*, **281(1-2)**: 581-586 (2006).
- [34] Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., Zangeneh H., [Preparation of a Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates](#), *Journal of Membrane Science*, **453**: 292-301 (2014).
- [35] Du J., Tian Y., Li N., Zhang J., Zuo W., [Enhanced Antifouling Performance of ZnS/GO/PVDF Hybrid Membrane by Improving Hydrophilicity and Photocatalysis](#), *Polymers for Advanced Technologies*, **30**: 351-359 (2019).
- [36] Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Van der Bruggen B., Parvizian F., [Novel Composite Graphene Oxide/Chitosan Nanoplates Incorporated into PES Based Nanofiltration Membrane: Chromium Removal and Antifouling Enhancement](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **62**: 311-320 (2018).