

# ساخت غشای ضد رسوبی نانو کامپوزیت اولترافیلتراسیون با استفاده از نانوذره‌های اصلاح شده هالوسایت برای تصفیه آب

روح الله انصاری، داریوش عمادزاده<sup>+</sup>\*

گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

**چکیده:** در این کار، ویژگی‌های ضد رسوبی غشای ماتریکس اولترافیلتراسیون مخلوط پلی سولفون (PSF) و نانولوله‌های اصلاح شده هالوسایت (mHNT) مورد بررسی قرار گرفت. غشا به وسیله فرایند جداسازی فاز و در غلظت‌های گوناگونی از mHNT و PSF تهیه شد. شار آب خالص، حذف پروتئین و پارامترهای رسوب سازی برای آنالیز عملکرد غشا مورد مطالعه قرار گرفتند. نخست اصلاح ساختار نانوذره‌های HNT به وسیله  $TiO_2$  انجام گرفت و ساختار آن به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین شد. در مرحله ساخت غشا، ساختار غشا با استفاده از میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. غالب ترین مشاهده‌های نتیجه‌های عملکردی، افزایش چشمگیر شار آب بود که این میزان از ۱۴۰ به ۳۵۰  $L/m^2.h$  در فشار ۵ bar رسی. این نتیجه ممکن است حضور گروه‌های عاملی موجود در mHNT و وجود نانوذره‌های  $TiO_2$  نسبت داد. مقاومت رسوب سازی غشا به وسیله فیلتراسیون محلول سرم البومین گاوی (BSA) ارزیابی شد که نشان داد غشای با بارگیری ۵٪ و ۱ wt% از mHNT بهترین ویژگی ضد رسوبی را از خود نشان می‌دهد که منجر به بازیافت ۱۰۰٪ شار آب شد.

**واژگان کلیدی:** نانولوله‌های اصلاح شده هالوسایت؛ ضد رسوب؛ ویژگی‌های آب دوستی؛ غشای نانو کامپوزیت؛ تیتانیوم دی اکسید.

**KEYWORDS:** Modified halloysite nanotube; Antifouling; Hydrophilic properties; Nanocomposite membrane; Titanium oxide.

## مقدمه

اثر پایداری شیمیایی و اثر ضد رسوب سازی زیستی می‌باشد. در بین بقیه موردها، مقاومت رسوب سازی زیستی نقش بسیار مهمی را در جداسازی غشا بازی می‌کند [۲، ۳]. کاهش عملکرد غشا در بسیاری از حالت‌ها به دلیل رسوب سازی زیستی ناشی از ته نشینی پروتئین و مواد آلی طبیعی است که منجر به کاهش تولید پذیری می‌شود و بنابراین هزینه‌های عملیاتی را افزایش می‌دهد. از آنجایی که تهیه ی غشای ضد رسوبی مورد بحث است روش‌های

فناوری نمک زدایی و خالص سازی آب بر اساس فرایندهای جداسازی غشایی در حال حاضر به دلیل بازه‌ی گسترده‌ی برتری‌های آن به‌ویژه عملکرد آن‌ها در حذف فلزهای سنگین و ظهور آلودگی‌ها، ذره‌ها و کدروی و میکرواورگانیزم‌ها از آب بسیار مورد توجه است [۱]. همان‌گونه که به‌وسیله ی Bowen ارایه شده است قلب فناوری غشایی خود غشا است. عملکرد غشا وابسته به ویژگی‌های آن مانند خاصیت آبدوستی، قدرت مکانیکی، ویژگی اکسیدی،

\* عهده دار مکاتبات

+E-mail: demadzad@uottawa.ca

افزون بر این، ترکیب  $TiO_2$  با HNT ها برتری‌های زیر را نیز دارد، افزایش پایداری، آبدوستی و مقاومت در برابر حلال‌های آلی است. حضور رادیکال‌های هیدروکسیل در HNT باعث می‌شود که به طور مستقیم به عنوان یک حمایت کننده از نانوذره‌های  $TiO_2$  استفاده می‌شود [۸]. این نانوذره‌ها می‌توانند به عنوان جاذب نیز استفاده شوند [۲۱، ۲۰]. در کار موجود نخست سطح نانوذره‌های لوله‌ای هالوسایت به منظور افزایش آبدوستی و همچنین آنتی باکتری بودن به کمک نانوذره‌های  $TiO_2$  اصلاح می‌شود سپس به غشا افزوده می‌شود و ویژگی‌های ضد رسوبی آن مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش ضد رسوبی با استفاده از واحد فیلتراسیون جریان متقاطع انجام شد و اثر آن بر روی بازیافت شار حالت تنظیم شستشو مورد مطالعه قرار گرفت و با شاهدهای علمی مورد بحث قرار گرفت. بر اساس مطالعه‌های ما این کار جدید بوده و تاکنون در هیچ جایی گزارش نشده است.

### بخش تجربی

#### تهیه ی نانو لوله های اصلاح شده هالوسایت mHNT

سنتز mHNT با استفاده از فرایند هیدروترمال بازی که در نوشته [۱۰] توصیف شده است انجام شد. از محلول آبی  $10M NaOH$  دارای  $1g$  از پودر  $TiO_2$  در دمای اتاق برای مدت  $30 min$  هم‌زده شد. پس از آن سوسپانسیون در  $170^\circ C$  برای مدت  $24h$  در اتوکلاو تفلون گرما داده شد. پس از آن اجازه داده شد که اتوکلاو تا دمای اتاق سرد شود. پس از آن این مخلوط سانترفیوژ شد و با  $0.1M HCL$  شسته شد و با آب یون زدایی شده شستشو داده شد تا زمانی که pH سوسپانسیون به حالت خنثی برسد. فرآورده سفید در کوره خلاء در  $85^\circ C$  برای مدت  $12 h$  دسیکاته می‌شود.

#### تهیه غشا نانوکامپوزیت PSF/mHNT

چهار نوع غشا با استفاده از PSF و غلظت‌های گوناگون از نانوذرات mHNT ساخته شدند که در جدول ۱ نشان داده شده است. غلظت‌های گوناگون mHNT (با توجه به محلول قالب گیری) در مقدار معینی از NMP به‌وسیله‌ی التراسونیکیت پراکنده شدند. مقدار پیش تعیین شده‌ای از PVP و PSF با هم‌زدن شدید به درون مخلوط افزوده شد. محلول در  $25^\circ C$

گوناگونی به کار برده شده که عبارتند از اصلاح به‌وسیله‌ی پیوند زدن مونومرهای آبدوست، ترکیب پلیمر و نرم کننده‌های فتالات در ماتریکس پلیمر و عاملیت دار کردن پلیمر، پوشش (پوشاندن) با پلیمر آبدوستی و افزودن نانوذره‌ها می‌باشد. به‌طور ویژه غشاهای ماتریکس مخلوط با افزودن نانومواد معدنی، بهبود چشمگیری را در ویژگی‌های غشا مانند ویژگی‌های مکانیکی، گرمایی، مغناطیسی و ویژگی‌های شکل ظاهری از خود نشان می‌دهند [۵، ۴]. وطن پور و همکاران، بهبود در ویژگی ضد رسوبی را با مشارکت نانوذره‌های بوهمیت (boehmite) در PES مورد مطالعه قرار دادند و به تقریب  $96/1\%$  از بازگشت شار آب (FRR) و  $3/9\%$  از مقاومت رسوب سازی غیر قابل برگشت (Rir) ثبت کردند. زینینی و همکاران، گرافن اکسید را به عنوان پر کننده در غشای PES برای بهبود نسبت رسوب سازی استفاده کردند. Yu بهبود را در ویژگی ضد رسوبی به‌وسیله‌ی افزودن نانوتیوپ هالوسایت اصلاح شده با دکستران در آمیخته غشای PES را استفاده کرد.

بسیاری از پلیمرها مانند پلی ونیل ایدین فلورید (PVDF) و پلی سولفون (PSF) از نظر ماهیت آب گریز هستند. ویژگی آبدوستی این پلیمرها می‌تواند با افزودن ذره‌های متالوکسید با اندازه نانو که دارای خاصیت آبدوستی بالا و مساحت سطحی بزرگ می‌باشند به‌شدت بهبود یابد. PSF یکی از مهم‌ترین مواد پلیمری است که در تهیه غشا استفاده می‌شود.

اکسایش بالا، پایداری دمایی (دمای تبدیل شیشه‌ای بالا  $194^\circ C \sim Tg$ ) و پایداری هیدرولیت و همین‌طور ویژگی‌های تشکیل لایه و ویژگی‌های مکانیکی خوب در PSF وجود دارد. مهم‌ترین عیب PSF ویژگی آب‌گریزی به نسبت بالای غشاهای ساخته شده، می‌باشد. ویژگی‌های سطحی غشای آب‌گریز در هنگامی که محلول‌های دارای موادی مانند پروتئین صاف می‌شوند بیش‌تر رسوب سازی جدی را در پی دارد. نانوذره‌های لوله‌ای هالوسایت (HNT) دارای ویژگی شدید آبدوستی، مساحت سطحی بزرگ و حجم بزرگ روزنه در مقایسه با دیگر ذره‌ها می‌باشد. این مشخصه‌های دلخواه و مناسب برای تهیه‌ی یک غشای مؤثر و مناسب مورد نیاز است. [۹-۶]. لوله‌های هالوسایت به دلیل مساحت سطحی ویژه ی بالا و بار به نسبت منفی که در ظرفیت‌های تبادل یون مفید است در کاربردهای بسیاری استفاده می‌شوند. ولی ویژگی ضد رسوبی غشاهای کامپوزیت mHNT و PSF تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است.

جدول ۱- ترکیب غشا های تعبیه شده با مقدار بارگیری های گوناگون HNT/TiO<sub>2</sub>

PSF membrane	PSf (wt.%)	PVP (wt.%)	NMP (wt.%)	mHNT
PSF <sub>(control)</sub>	۱۷٫۵	۰٫۵	۸۲٫۰	۰٫۰
PSF-mHNT-0.5	۱۷٫۵	۰٫۵	۸۱٫۷۵	۰٫۲۵
PSF-mHNT-1	۱۷٫۵	۰٫۵	۸۱٫۵	۰٫۵
PSF-mHNT-2	۱۷٫۵	۰٫۵	۸۱٫۰	۱٫۰

تخلخل غشاها نیز به وسیله ی خیساندن غشا درون آب یون زدایی شده برای مدت ۲h اندازه گیری شد که پس از آن سطح غشا به وسیله ی کاغذ صافی خشک شد. اختلاف وزن موجود در غشا پیش از و پس از جذب آب اندازه گیری شد و تخلخل با استفاده از معادله ی زیر محاسبه شد [۱۱-۱۳].

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_w - W_d}{P_{H_2O} \times A \times L} \times 100 \quad (1)$$

که A مساحت مؤثر غشا و L ضخامت غشا و  $\rho$  دانسیته ی آب،  $W_d$  و  $W_w$  به ترتیب وزن غشای خیس و غشای خشک است. هر نمونه ۳ بار اندازه گیری شد و مقدار متوسط آن گزارش شد.

### مطالعه ی عملکرد

عملکرد غشاهای اولترافیلتراسیون نوین که تهیه شده است به-وسیله ی اندازه گیری شار آب خالص و رد شدن BSA تعیین شد. یک سامانه صافی چرخشی با مساحت سطحی مؤثر غشا ۱۴ cm<sup>2</sup> با جریان ۲ LPM برای مطالعه عملکرد استفاده شد. شار آب خالص در فشارهای گوناگون از ۱bar تا ۵bar و با اختلاف ۱bar اندازه گیری شد. شار آب ( $j_w$  (L/m<sup>2</sup>h) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۸]:

$$j_w = \frac{V}{A \Delta t} \quad (2)$$

که V وزن آب خالص نفوذی (L) و A مساحت مؤثر غشا (m<sup>2</sup>) و  $\Delta t$  زمان نفوذ (h) است. آزمایش های صاف کردن در ۲۰°C انجام شدند. برای ارزیابی عملکرد اولترافیلتراسیون، بازداری BSA در فشار 1bar مورد مطالعه قرار گرفت.

برای مدت 24h گاززدایی شد تا حباب های هوای به دام افتاده حذف شوند. محلول با استفاده از یک میله ی شیشه ای بر روی یک صفحه ی شیشه ای قالب گیری شد و ضخامت آن در ۱۰۰µm حفظ شدند که سریعاً درون حمام انعقاد آب غوطه ور شد و پس از تکمیل تبدیل فاز، غشا در صفحه شیشه ای پوست اندازه می کرد. غشا از حمام انعقاد به یک حمام آب دیگر منتقل شد و اجازه داده شد تا ۲۴ ساعت بماند تا حلال پسمانده آن حذف و جداسازی شود. سرانجام غشا در آب یون زدایی شده نگه داشته شد تا زمانی که دوباره از آن استفاده شود. این غشاهای تمیز PSF که سوبسترا نامیده می شوند (کنترل) وابسته به بارگیری mHNT شامل محلول های ۰٫۵٪ و ۱٪ و ۲٪ می باشد.

### آنالیز دستگاهی غشای ساخته شده

نانوذره های اصلاح شده mHNT در دیسکاتور خلاء برای مدت ۲ روز خشک شد و در یک آون در ۶۰°C برای مدت ۲h قرار گرفت تا رطوبت آن حذف شود. حالت بلوری نانولوله ها در بلور آن می تواند به وسیله ی طیف XRD (D/max-rB 12 kW Rigaku, Japan) اندازه گیری شود. الگوهای XRD مربوط به mHNT و HNT به وسیله تفرق سنخ پرتو Shimadzu X- و با سرعت پویش ۲°/min برای مطالعه ی حالت کریستالی mHNT به دست آمد. میکروسکوپی الکترون عبوری (100cxII-JEM-TEM) برای مطالعه ساختار mHNT و میکروسکوپی الکترون روبشی (Shimadzu table top SEM) برای مطالعه ساختار غشاء استفاده شد. برای آنالیز SEM، غشا در نیتروژن مایع ساخته شد تا برش تمیزی از سطح مقطع به دست آید و برون پاشی طلا بر روی هر دوی گوشه و سطح غشا پیش از گرفتن تصویر انجام شد. زاویه تماس (IMC-159D, IMOTO Machinery) غشاها با استفاده از روش قطره چسبیده در پنج محل بر روی غشای یکسان اندازه گیری شد و متوسط آن با انحراف استاندارد گزارش شد.

متفاوت واحد صاف کردن جریان عرضی را نشان می‌دهد. نسبت بازیافت شار (FRR) می‌تواند رابطه زیر تعریف شود [۹].

$$FRR = \left( 1 - \frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (۴)$$

که  $J_{w,1}$  شار آب خالص در زمان صاف کردن  $60 \text{ min}$  و  $J_{w,2}$  شار آب خالص در زمان صاف کردن  $130 \text{ min}$  است. به‌طور کلی FRR بالاتر نشان دهنده ی خاصیت ضد رسوبی بهتر غشاهای صاف کردن است.

همچنین برای آنالیز جزئیات فرآیند رسوب سازی، نسبت رسوب سازی کل ( $R_t$ )، نسبت رسوب سازی برگشت پذیر ( $R_v$ ) و نسبت رسوب سازی غیر قابل برگشت ( $R_{ir}$ ) با استفاده از معادله‌های زیر محاسبه می‌شود [۸، ۹].

$$R_t (\%) = \left( 1 - \frac{j_p}{j_{w,1}} \right) \quad (۵)$$

$$R_r (\%) = \left( \frac{j_{w,2} - j_p}{j_{w,1}} \right) \times 100 \quad (۶)$$

$$R_{ir} (\%) = \left( \frac{j_{w,1} - j_{w,2}}{j_{w,1}} \right) \times 100 = R_t - R_r \quad (۷)$$

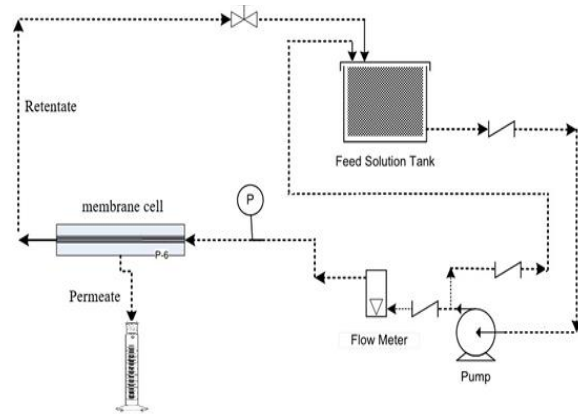
که  $J_p$  شار نفوذی در زمان صاف کردن  $120 \text{ min}$  در زمانی است که خوراک محلول BSA است.

## نتیجه‌ها و بحث

### تعیین سازی

تعیین نانوذره‌های mHNT با استفاده از آنالیز XRD و TEM انجام شد. این مشخصه های mHNT با غشاهای کامپوزیت مقایسه شدند تا تغییرهای شکل ظاهری مورد مطالعه قرار بگیرد. شکل ۲ نشان دهنده ی XRD مربوط به mHNT و HNT می باشد. پیک  $2\theta$  در  $(101)$ ،  $(004)$ ،  $(200)$ ،  $(105)$ ،  $(211)$  که مربوط ساختار اناتاس تیتانیم دی اکسید می باشد نشان می دهد به طور درست ذره‌های HNT اصلاح شده است [۱۵، ۱۴].

شکل ۳ تصویر TEM مربوط به mHNT را نشان می دهد. از تصویر TEM می‌توان دید که لوله های استوانه ای شکل طولانی با دیوارهای چند لایه و ساختار لومن (Lumen) با انتهای باز برای mHNT به دست آمد. همچنین به روشنی، ذره‌های  $\text{TiO}_2$  بر روی HNT مشخص است.



شکل ۱- شمای جریان در دستگاه اولترافیلتراسیون.

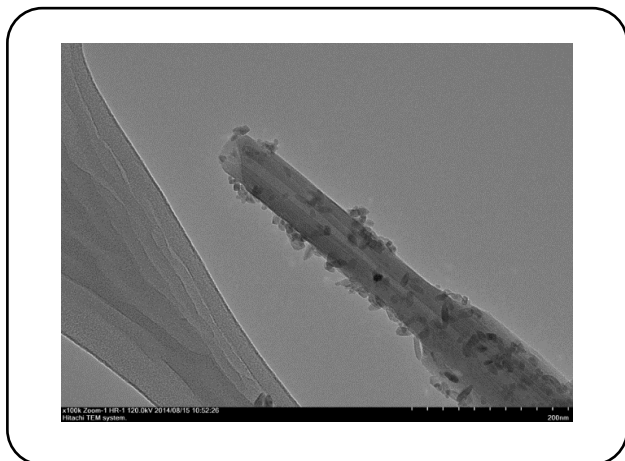
یک محلول BSA تغذیه ی آبی (به صورت محلول) با غلظت  $200 \text{ mg/L}$  تهیه شد. دفع (نپذیرفتن) ( $R$ ) در هر نقطه در فرآیند طبق رابطه زیر تعریف می‌شود [۹]:

$$R = \left( 1 - \frac{c_p}{c_f} \right) \times 100 \quad (۳)$$

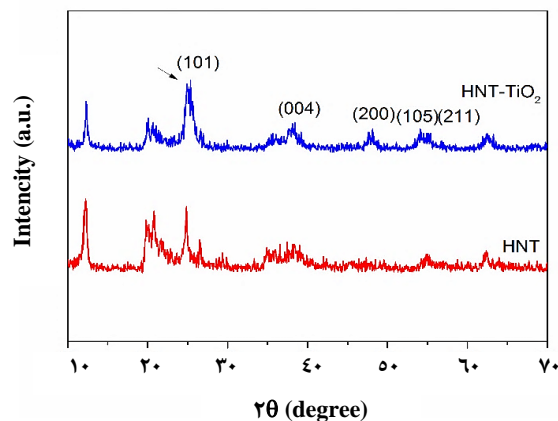
که  $C_p$  غلظت جزء ویژه ماده ی نفوذی و  $C_f$  غلظت تغذیه است. غلظت BSA با استفاده از اسپکتروفتومتر UV در طول موج  $280 \text{ nm}$  اندازه گیری شد.

### تست های رسوب سازی غشا

آزمایش‌های رسوب‌سازی با استفاده از واحد صاف کردن جریان عرضی در  $1 \text{ bar}$  که بصورت آزمایشگاهی تهیه شدند انجام شد. پس از این که صاف کردن آب خالص برای مدت  $60 \text{ min}$  انجام شد تغذیه به محلول BSA ( $200 \text{ mg/L}$ ) استارت شد و اندازه گیری محلول نفوذی  $J_p (\text{kg/m}^2 \text{h})$  مقدار  $10 \text{ min}$  پس از آغاز تغذیه آغاز شد. پس از صاف کردن محلول BSA برای مدت  $60 \text{ min}$  غشا به‌وسیله ی آب مقطر بدون استفاده از هرگونه فشار برای مدت  $30 \text{ min}$  شسته شد. پس از آن آزمایش صاف کردن آب خالص در  $1 \text{ bar}$  برای  $60 \text{ min}$  دیگر انجام شد. کل زمان صاف کردن  $180 \text{ min}$  بود. همان‌گونه که بعدتر نیز نشان داده خواهد شد غشاهایی که دارای نانوذره هستند یک آرایش گرهی را روی سطح غشا نشان می‌دهند. این آرایش گرهی برای مطالعه ی جهت‌یابی گوناگون حالت جریان تغذیه بر روی غشا است. در آزمایش صاف کردن اول، جریان تغذیه موازی با تنظیم یا آرایش گرهی بود. در آزمایش صاف کردن دوم، غشا  $90^\circ \text{C}$  در جهت سل نفوذی چرخش پیدا کرد درحالی‌که جریان تغذیه عمود بر آرایش گرهی بود. شکل ۱ حالت عملکرد



شکل ۳- ساختار اصلاح شده HNT به وسیله نانوذره های  $TiO_2$



شکل ۲- ساختار بلوری HNT و mHNT اصلاح شده.

در طی فرآیند تبدیل فاز، PVP قابل حل در آب می تواند از غشا به درون حمام انعقاد شسته شود. این سرعت تبادل می تواند با مشارکت نانوذره های آب دوستی در ماتریکس پلیمر PSF تقویت شود که منجر به افزایش تخلخل کلی غشاها می شود.

زاویه تماس به وسیله فناوری قطره چسبیده تعیین شد. جدول ۲ نشان دهنده مقایسه ی زاویه تماس آب برای PSF تمیز و غشاهای ماتریکس مخلوط ساخته شده به وسیله ی تغییر مشارکت mHNT است. دیده شد که زاویه ی تماس با افزایش مقدار mHNT در غشاها کاهش می یابد. این موضوع تأیید کننده ی بهبود خاصیت آبدوستی سطح غشا با بارگیری پر کننده های mHNT آبدوستی است. غشای PSF عربیان بالاترین زاویه ی تماس  $20 \pm 72^\circ$  را از خود نشان می دهد. برعکس غشاهایی که با نانوذره های بیش تر ۰/۲۵ wt.، ۰/۵ wt. و ۱٪ از mHNT بارگیری شده بترتیب زاویه ی تماس ۶۶، ۶۴ و ۶۰ را از خود نشان دادند. کاهش در زاویه ی تماس مربوط به وجود گروه های عاملی در mHNT است.

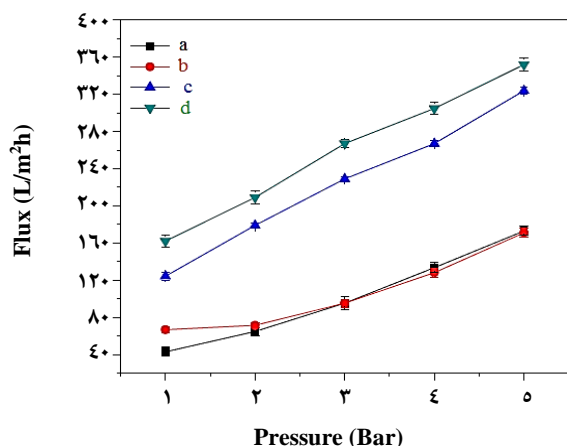
### شار آب و دفع BSA:

ویژگی آبدوستی یکی از مهم ترین فاکتورهایی است که بر روی شار آب خالص (PWF) تأثیر می گذارد. شکل ۵ نشان دهنده ی PWF غشاهای mHNT/PSF و PSF تمیز در فشار گوناگون است. همان گونه که در این شکل نشان داده شده است شار آب با توجه به ویژگی آبدوستی افزایش اید. تمایل به افزایش در PWF به خوبی مطابق با بهبود خاصیت آبدوستی با توجه به غلظت

طول و پهنای mHNT با استفاده از تصویر TEM اندازه گیری شدند و تعیین شد که قطر آن در حدود ۲۰-۴۰ nm است.

مطالعه ی شکل غشا با استفاده از میکروسکوپی الکترون روبشی انجام شد شکل ۴ تصویرهای SEM مربوط به سطح و غشا را نشان می دهد. تصویرهای سطحی غلظت های گوناگون از غشاهای mHNT سطحی را نشان می دهد. تصویرهای SEM وجود نانوذره ها بر روی سطح را نشان می دهند و همچنین توزیع مناسب نانوذره ها بر روی سطح غشا را نشان می دهد. اختلاف جزئی در حفره های جانبی و پهنای بیش تر کانال های انگشت مانند منجر به تخلخل بالاتر می شود که در جدول ۲ نشان داده شده است. دو اثر مخالف تبدیل فاز عمل می کند. یکی خاصیت آبدوستی لایه پلیمر قالب و دیگری گرانیروی آن است. خاصیت آبدوستی بالاتر باعث افزایش شار ورودی غیر حلال (آب) در تبادل حلال / غیرحلال می شود و بنابراین باعث افزایش تخلخل در غشای نامتقارن ایجاد شده، می شود. از سوی دیگر گرانیروی بالاتر باعث کاهش سرعت تبدل حلال / غیرحلال می گردد و بنابراین تخلخل غشا تمایل به کاهش دارد.

از جدول ۲ می توان فهمید که افزایش مقدار mHNT در محلول باعث افزایش ویژگی آبدوستی (که به وسیله ی زاویه تماس کم تر نشان داده شده است) و تخلخل می شود در حالی که گرانیوی نیز افزایش می یابد. این موضوع نشان می دهد که ویژگی آبدوستی بسیار قوی تر از گرانیروی در تشکیل ساختار متخلخل غشای PSF کامپوزیت mHNT عمل می کند. همه ی غشاهای نانوکامپوزیت تخلخل بهتری را درون محدوده ی ۷۶-۷۹٪ از خود نشان می دهند که می تواند به دلیل غلظت پلیمر کم و افزایش PVP باشد.



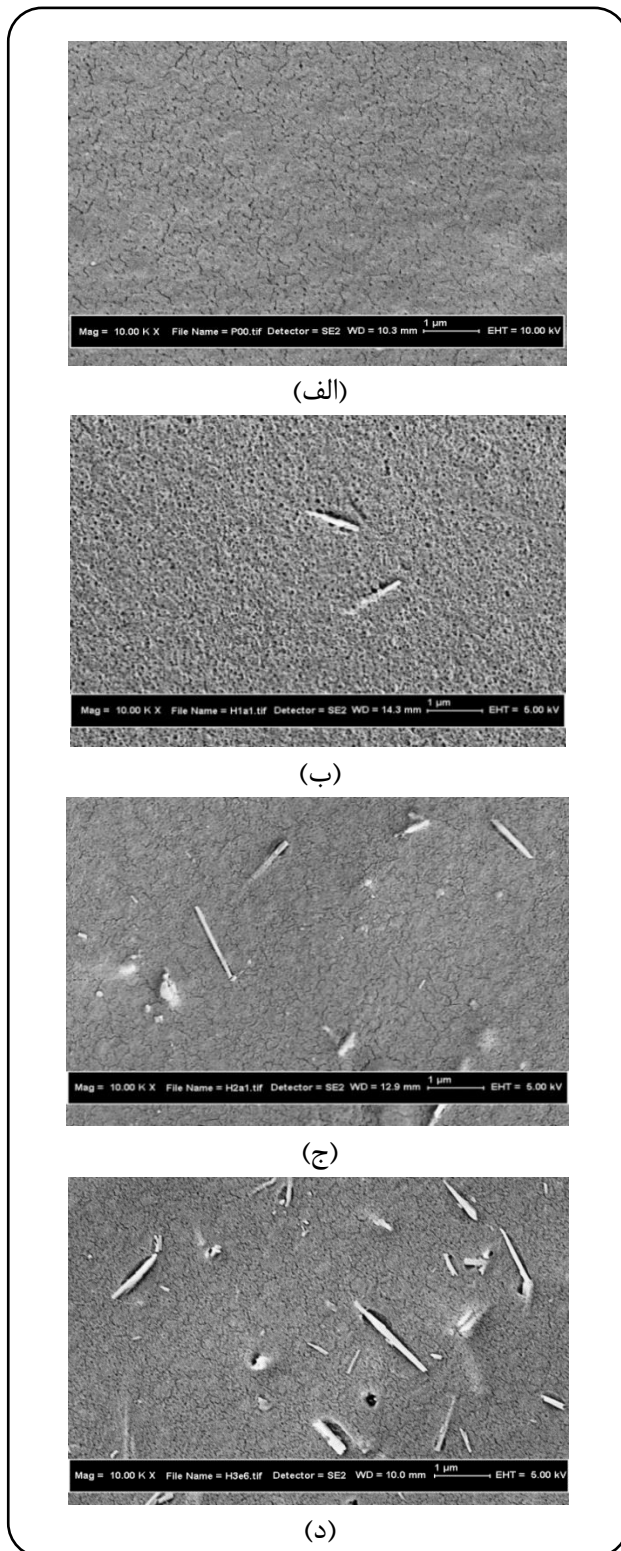
شکل ۵ - شار آب خالص غشاهای نانوکامپوزیت در فشار گوناگون PSF/mHNT1 (d) PSF/mHNT0.5 (c) PSF/mHNT0.25 (b) PSF (a)

جدول ۲ - مقایسه زاویه تماس، تخلخل، گرانیوی چهار غشا با درصدهای متفاوت نانوذرها

ویسکوزیته	تخلخل	زاویه تماس	
۴۵۷.۲	۷۱	۷۲	کامپوزیت
۴۹۸.۲	۷۶	۶۶	نانوکامپوزیت mHNT0.۲۵
۵۸۲.۱	۷۷	۶۴	نانوکامپوزیت mHNT0.۵
۷۵۸.۱	۷۹	۶۰	نانوکامپوزیت mHNT1

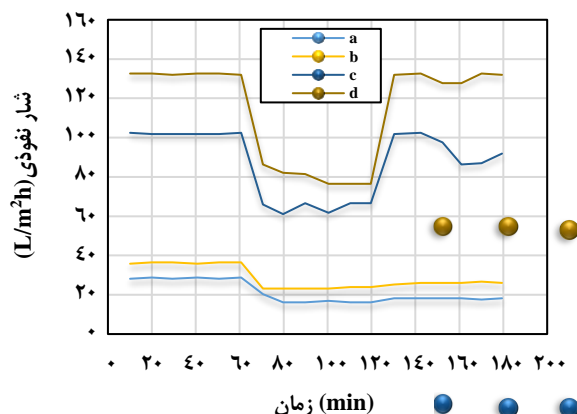
mHNT است. شار غشا با غلظت mHNT بالاتر، افزایش می‌یابد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که PWF در زمانیکه مقدار mHNT ۱ wt% است به بالاترین مقدار خود می‌رسد. افزایش شار آب دوباره وابسته به اثر آب‌دوستی  $TiO_2$  است که تبادل حلال و غیرحلال را در طی فرایند تبدیل فاز افزایش می‌دهد. این کار به تخلخل بالاتر در سطح غشا (جدول ۲) و بهبود نفوذپذیری آب منجر می‌شود.

شکل ۶ نشان دهنده تغییر در دفع BSA و شار نفوذی است که در طی صاف کردن محلول BSA برای همه‌ی غشاهای ساخته شده رخ می‌دهد. شار PSF تمیز و غشای کامپوزیت mHNT ۰.۲۵٪ اغلب پس از 40min ثابت باقی می‌ماند و دفع BSA پس از 40min نزدیک به ۱۰۰٪ است. از سوی دیگر شارهای غشاهای کامپوزیت ۰/۵ و mHNT ۱ به تدریج کاهش می‌یابد و دفع BSA با گذشت زمان افزایش می‌یابد. سرانجام پس از 140min از زمان صاف کردن، دفع BSA نزدیک به ۱۰۰٪ و ۹۵٪ به ترتیب به وسیله‌ی



شکل ۴ - تصویرهای SEM از ساختار سطحی غشای (الف) غشای کنترل (ب) نانوکامپوزیت mHNT ۰.۲۵ (ج) نانوکامپوزیت mHNT ۰.۵ (د) نانوکامپوزیت mHNT ۱



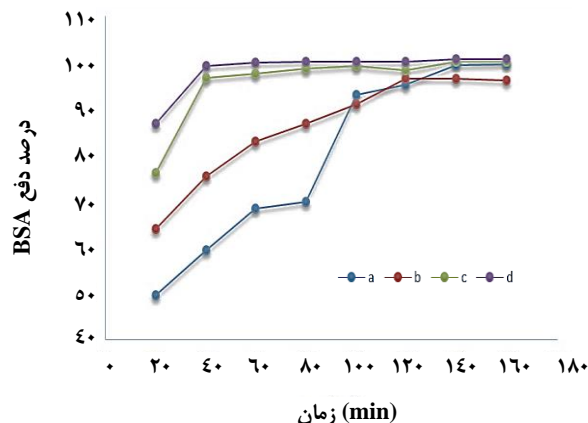


شکل ۷- شار نفوذی را در هنگامی که تغذیه پس از ۱۲۰ min از زمان صاف کردن (a) PSF (b) PSF/mHNT ۰٫۲۵ (c) PSF/mHNT ۰٫۵ (d) PSF/mHNT ۱.

عمود بر جهت جریان مطالعه قرار گرفت. شکل ۷ شار نفوذی را در هنگامی که تغذیه پس از 120min از زمان فیلتراسیون به عقب به آب خالص استارت می شود را نشان می دهد. با توجه به شکل ۷، شارهای غشای کامپوزیت mHNT ۰٫۲۵٪ و PSF تمیز در هنگامی که تغذیه از آب خالص به محلول BSA سوپج زده می شود (یا آغاز می شود) به سمت پایین می آید و شار پس از آغاز به عقب به آب خالص، به طور کامل بازیافت نمی شود.

از سوی دیگر با توجه به غشاهای کامپوزیت mHNT ۱ و ۰٫۵٪، هنگامی که تغذیه به محلول BSA آغاز می شود شار به شدت کاهش می یابد ولی شار اغلب به طور کامل به وسیله ی شستشو با آب مقطر و محلول 0.1M NaCl و پس از به تقریب ۱۰ min از نفوذ آب خالص بازیافت می شود.

میزان بازیافت در شکل ۸ نشان داده شده است. FRR بالاتر نشان دهنده ی خاصیت ضد رسوبی بهتر برای غشا است. FRR برای عملکرد PSF تمیز (۶۵٪) کم تر از FRR برای غشاهای تهیه شده به وسیله ی جای گیری نانولوله ها است. غشای کامپوزیت mHNT ۰٫۲۵٪ به تقریب FRR ۸۰٪ را نشان می دهد در حالی که هر دوی غشاهای کامپوزیت ۰٫۵٪ و ۱٪ mHNT اغلب FRR ۱۰۰٪ را نشان می دهند. این موضوع نشان می دهد که مقاومت رسوب سازی با مشارکت mHNT افزایش می یابد. رفتار دیده شده ی FRR با ویژگی آب دوستی غشاها منطبق است (جدول ۲). سطح آب دوستی می تواند مولکول های آب را جذب کند و یک لایه آب تشکیل دهد که جذب پروتئین و عامل های رسوب ساز دیگر را به تأخیر می اندازد.



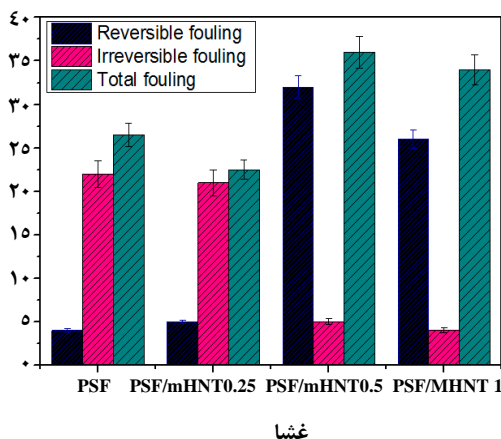
شکل ۶ - دفع BSA غشاهای ساخته شده (a) PSF (b) PSF/mHNT ۰٫۲۵ (c) PSF/mHNT ۰٫۵ (d) PSF/mHNT ۱.

غشاهای کامپوزیت ۰٫۵٪ و ۱ mHNT به دست می آید. این موضوع نشان می دهد که حفره های بزرگ در لایه های پوستی دو غشای آخر به تدریج به وسیله ی مولکول های BSA درزبندی می شوند و از عبور BSA از غشا جلوگیری می کنند. باید ذکر شود شارهای غشاهای کامپوزیت ۰٫۵-۱ mHNT بسیار بالاتر از غشاهای کامپوزیت mHNT ۰٫۲۵٪ و PSF تمیز است حتی اگر ۱۴۰ min از صاف کردن گذشته باشد.

#### مطالعه ضد رسوب سازی

تولید پذیری غشا در صاف کردن مایع به شدت وابسته به رسوب سازی غشا است. شار بالا، تمایل کم به رسوب سازی و گزینش پذیری بالا در زمان طولانی از مشخصه های غشا با کیفیت خوب است. رسوب سازی یک موضوع پیچیده است. بسته شدن روزنه، پلاریزاسیون غلظتی و تشکیل لایه کیک ( قالب ) مسئول کاهش شار است. رفتار سطح غشا نقش مهمی را در فرایند رسوب سازی بازی می کند. خاصیت ضد رسوبی ضعیف در اساس به دلیل رفتار آگریزی سطوح غشا است. آزمایش های بسیاری برای بهبود نفوذ پذیری غشا و خاصیت ضد رسوبی پیشنهاد شده است مانند افزایش خاصیت آب دوستی غشا شامل اصلاح مواد، ترکیب پلیمر و تغییر یا اصلاح سطح می باشد [۱۶-۱۹].

از روش های بالا، ترکیب با افزایش های آب دوستی به عنوان یک روش غالب و دلخواه برای بهبود خاصیت ضد رسوبی در نظر گرفته شده است. عملکرد ضد رسوبی غشاهای کامپوزیت با استفاده از 200ppm از محلول BSA و با غشای نصب شده در سلول نفوذ پذیری



شکل ۹ - مقاومت غشاهای نانوکامپوزیت با درصدهای متفاوت

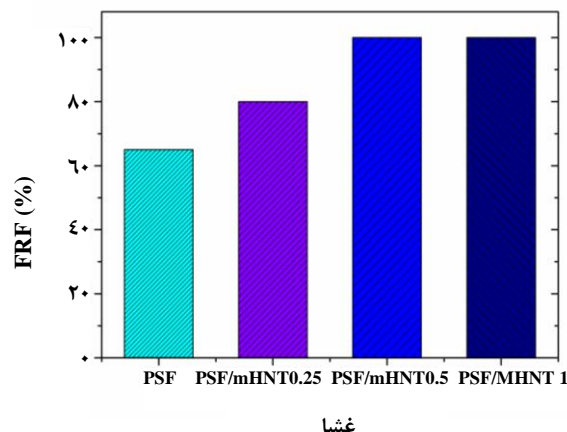
این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که غشاهای کامپوزیت ویژگی‌های ضد رسوبی چشمگیری دارند. خلاصه، نسبت‌های بازیافت (FRR)، مقاومت‌های برگشت پذیر (Rr) و مقاومت‌های برگشت ناپذیر (Rir) مربوط به غشاهای جای‌گیری شده‌ی mHNT بهبود یافتند و ویژگی‌های سطحی غشا اصلاح شدند. ویژگی‌های سطحی غشا به‌وسیله‌ی تصویرهای AFM مورد مطالعه قرار گرفتند.

### نتیجه‌گیری

غشاهای نانوکامپوزیت PSF با mHNT به‌وسیله‌ی روش جابجایی فازی تهیه شدند. تأثیر نانوذره‌های اصلاح شده mHNT بر روی ساختار و عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده به‌وسیله‌ی شار آب خالص، حذف BSA و اندازه‌گیری‌های رسوب‌سازی مورد آزمایش قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان دادند که گروه‌های عاملی حاضر در نانوذره‌ها باعث افزایش خاصیت آب‌دوستی غشا و همچنین ویژگی‌های سطحی می‌شود. بهبود چشمگیر در جلوگیری از رسوب‌سازی در غشای تهیه شده دیده شد. تصویرهای SEM نشان دادند که غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده ساختار انگشت‌مانند بهتری نسبت به غشای معمولی دارند. در این مطالعه، عملکرد رسوب به‌وسیله‌ی دفع BSA مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه، نشان دادند که mHNT یک ماده‌ی ضد رسوبی بسیار درخشان است که می‌تواند یک عامل امیدبخش برای کاربردهای نوین برای این نوع از غشا باشد.

### قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران به خاطر حمایت از انجام این پژوهش، قدردانی می‌نمایند.



شکل ۸ - درصد بازگشت شار آب غشاهای نانوکامپوزیت

FRR دیده شده بالاتر از پرکننده‌های نانوکربن دیگر مانند نانولوله‌های کربن چند دیواره و اکسیدگرافن و یا پرکننده‌های نانوغیرآلی مانند  $\text{TiO}_2 \text{ NPs}$ ، سلیکا و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد.

در حقیقت رسوب‌سازی غشا می‌تواند از نظر هیدرولیکی به دو نوع دسته‌بندی شود: برگشت پذیر و برگشت ناپذیر مواد رسوب شده به صورت شل بر روی سطح غشا متصل می‌شوند و می‌توانند به آسانی به‌وسیله‌ی آب در یک رسوب‌سازی برگشت پذیر هیدرولیکی شسته شوند درحالی که در رسوب‌سازی غیرقابل برگشت، مواد رسوب کرده به‌شدت به سطح غشا چسبیده‌اند که نمی‌توان آن‌ها را به‌وسیله‌ی شستشو حذف کرد. در رسوب‌سازی برگشت پذیر، فرایند شستشوی برگشتی باعث کاهش تولیدپذیری غشا و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. درحالی که در رسوب‌سازی برگشت ناپذیر مواد رسوب شده می‌توانند به‌وسیله‌ی پاک‌سازی شیمیایی حذف شوند که باعث کاهش طول عمر غشا می‌شود. نسبت رسوب‌سازی کل (Rt)، نسبت رسوب‌سازی برگشت پذیر هیدرولیکی (Rr) و نسبت رسوب‌سازی غیرقابل برگشت هیدرولیکی (Ri) برای غشاهای ماتریکس مخلوط ساخته شده در شکل ۹ داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ضریب مقاومت در غشاهای اصلاح شده کمتر است درحالی که نسبت بازیافت شار این غشا بالاتر است. نتیجه‌های ارائه داده شده در شکل ۹ نشان می‌دهند که مقاومت رسوب‌سازی کل غشاهای UF با mHNT جای‌گیری شده تهیه شدند که مجموع Rr و Rir است و در مقایسه با غشای PSF اصلاح نشده، بسیار بالاتر است. مقاومت غیر قابل برگشت (Rir) غشا به‌طور چشمگیری از ۲۲/۵٪ برای غشای اصلاح نشده، به ۳٪ برای غشاهای کامپوزیت ۰/۵ wt و ۰/۳ mHNT کاهش یافتند.



تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۲۰

## مراجع

- [1] Soroko I., Bhole Y., Livingston A.G., Environmentally Friendly Route for the Preparation of Solvent Resistant Polyimide Nanofiltration Membranes, *Green Chemistry*, **13**: 162-168 (2011).
- [2] Staude E., Marcel Mulder: Basic Principles of Membrane Technology ,Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1991, Isbn 0-7923-0978-2, 363 Seiten, Preis: Dm 200,—, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, **96**: 741-742 (1992).
- [3] Zhao Y.-H., Zhu X.-Y., Wee K.-H., Bai R., Achieving Highly Effective Non-Biofouling Performance for Polypropylene Membranes Modified by Uv-Induced Surface Graft Polymerization of Two Oppositely Charged Monomers, *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**: 2422-2429 (2010).
- [4] Rahimpour A., Uv Photo-Grafting of Hydrophilic Monomers onto the Surface of Nano-Porous Pes Membranes For Improving Surface Properties, *Desalination*, **265**: 93-101 (2011).
- [5] Padaki M., Isloor A.M., Kumar R., Ismail A.F., Matsuura T., Synthesis, Characterization and Desalination Study of Composite Nf Membranes of Novel Poly [(4-Aminophenyl) Sulfonyl] Butanediamide (Pasb) and Methyalated Poly [(4-Aminophenyl) Sulfonyl] Butanediamide (Mpasb) With Polysulfone (Psf), *Journal of Membrane Science*, **428**: 489-497 (2013).
- [6] Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *Journal of Membrane Science*, **375**: 284-294(2011).
- [7] Madaeni S., Zinadini S., Vatanpour V., A New Approach to Improve Antifouling Property of PvdF Membrane Using in Situ Polymerization of Paa Functionalized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, **380**: 155-162 (2011).
- [8] Vatanpour V., Madaeni S.S., Rajabi L., Zinadini S., Derakhshan A.A., Boehmite Nanoparticles as a New Nanofiller for Preparation of Antifouling Mixed Matrix Membranes, *Journal of Membrane Science*, **401**: 132-143 (2012).
- [9] 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).
- [10] Li Q., Zhang H., Tu Z., Yu J., Xiong C., Pan M., Impregnation of Amine-Tailored Titanate Nanotubes In Polymer Electrolyte Membranes, *Journal of Membrane Science*, **423**: 284-292 (2012).

- [11] Matos B.R., Santiago E.I., Fonseca F.C., Linardi M., Lavayen V., Lacerda R.G., Ladeira L.O., Ferlauto A.S., Nafion-Titanate Nanotube Composite Membranes for Pemfc Operating at High Temperature, *Journal of the Electrochemical Society*, **154**: B1358-B1361(2007).
- [12] Park S.-M., Yoo J.-S., Peer Reviewed: "Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements", ACS Publications, (2003).
- [13] Pavasupree S., Ngamsinlapasathian S., Suzuki Y., Yoshikawa S., "One-Dimensional Nanostructured TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Activity and Dye-Sensitized Solar Cells Applications", In: *The 2nd Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment*, pp. 21-23 (2006).
- [14] Emadzadeh D., Lau W.J., Matsuura T., Rahbari-Sisakht M., Ismail A., A Novel Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane Prepared from Psf-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Substrate for Water Desalination, *Chemical Engineering Journal*, **237**: 70-80 (2014).
- [15] Jiang F., Zheng S., An L., Chen H., Effect of Calcination Temperature on the Adsorption and Photocatalytic Activity of Hydrothermally Synthesized TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Applied Surface Science*, **258**: 7188-7194 (2012).
- [16] Fane A., Fell, C.J.D., [A Review of Fouling and Fouling Control In Ultrafiltration](#), *Desalination*, **62**: 117-136 (1987).
- [17] Koo C.H., Mohammad A.W., Talib M.Z.M., [Review of the Effect of Selected Physicochemical Factors on Membrane Fouling Propensity Based on Fouling Indices](#), *Desalination*, **287**: 167-177 (2012).
- [18] Rana D., Matsuura T., Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, **110**: 2448-2471 (2010).
- [19] Ng L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., Hilal N., [Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review](#), *Desalination*, **308**: 15-33(2013).
- [20] Nasiriazad F., Ghaedi M., Dashtian K., Hajati S., Pezeshkpour V., [Ultrasonically Assisted Hydrothermal Synthesis of Activated Carbon-Hkust-1-Mof Hybrid for Efficient Simultaneous Ultrasound-Assisted Removal of Ternary Organic Dyes and Antibacterial Investigation: Taguchi Optimization](#), *Ultrasonic Sonochemistry*, **31**: 383-393 (2016).
- [21] Dashamiri S., Ghaedi M., Dashtian Kh., Rezarahimi M., Goudarzi A.L., [Ultrasonic Enhancement of the Simultaneous Removal of Quaternary Toxic Organic Dyes by CuO Nanoparticles Loaded on Activated Carbon: Central Composite Design, Kinetic and Isotherm Study](#), *Ultrasonic Sonochemistry*, **31**: 546-557 (2016).