

تهیه و بررسی عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی پلی فنیل سولفون بهبود یافته با مونت موریلونیت اصلاح شده با آهن اکسید

مهدی محمودیان*[†]، پیمان گوزلی بالکانلو، آرزو عبدالی، سمیه محمودی اسکندرآبادی

پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: غشای نانوکامپوزیتی پلی فنیل سولفون بهبود یافته با خاک رس اصلاح شده با آهن اکسید، با اختلاط مونت موریلونیت اصلاح شده با محلول پلیمر، به روش معکوس کردن فاز تهیه شد. در این پژوهش، تاثیر مقدار افزودنی در میزان جداسازی غشایی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، عبور آب خالص، انسداد، جداسازی رنگدانه-ها و فلزهای سنگین با سل فیلتراسیون، مورد سنجش قرار گرفته و عملکرد هر یک از غشاها بررسی شد. میزان آب-دوستی هر یک از غشاها با اندازه گیری زاویه تماس آب انجام شد. میزان پخش افزودنی در ماتریس پلیمری و ساختار غشا، به وسیله آنالیز FE-SEM مطالعه شد. نتیجه های به دست آمده از آزمایش های یاد شده نشان می دهد، آب دوستی سطح پس از افزایش خاک رس اصلاح شده، افزایش می یابد. افزون بر این، عبور آب خالص، دفع نمک و مقاومت در برابر انسداد، برای غشای اصلاح شده به طور چشمگیری افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: غشاهای نانوکامپوزیتی؛ جداسازی؛ پلی فنیل سولفون؛ فلزهای سنگین.

KEYWORDS: Nanocomposite membranes; Separation; Polyphenylsulfone; Heavy metals.

مقدمه

در غشاها می شود. مهم ترین مشکل غشاهای پلی سولفونی آبگریز بودن ذاتی می باشد که باعث آسیب پذیر بودن آن ها در مقابل بسته شدن می شود [۶، ۷].

در دهه های اخیر، غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه ی پرکننده هایی مانند نانومواد کربنی و خاک رس به خاطر ویژگی های یگانه ای که دارند، کاربرد گسترده ای در صنعت پیدا کرده اند. در مقایسه با غشاهای نانوکامپوزیتی بدون پرکننده، غشاهای اصلاح شده به صورت چشمگیری از لحاظ مقاومت شیمیایی، انتخاب گری، نفوذپذیری و کاهش بسته شدن بهینه می شوند [۸، ۹]. یکی از روش های معمول برای افزایش آب دوستی سطح غشاهای پلیمری، افزودن اصلاح کننده هایی مانند خاک رس [۱۰، ۱۱]، گرافن اکسید [۱۲، ۱۳]، نانولوله های کربنی [۱۴، ۱۵] و یا ترکیبی از این مواد [۱۶] است.

در سال های اخیر، به دلیل ظهور آلاینده های گوناگونی که وارد محیط زیست می شوند، تلاش های بسیاری به منظور حذف این آلاینده ها انجام شده است. آلودگی های آب به صورت عمده، ترکیب های سمی متنوعی همچون ترکیب های آلی، رنگدانه ها، فلزهای سنگین و آفت کش ها هستند [۱]. یکی از روش های معمول برای محافظت از محیط زیست و بهبود بخشیدن به سلامت آدمی در حوزه تصفیه آب، استفاده از فناوری غشاها است که بسیار مؤثر و کم هزینه است [۲-۴]. غشاهای بر پایه پلی فنیل سولفون، به دلیل ظرفیت گرمایی بالا، مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا و پایداری در pH های گوناگون، کاربرد بسیار گسترده ای در فرایندهای غشایی دارند [۵]. آب دوستی ضعیف سطح غشاها و جذب مواد آبگریز حل شده، باعث بسته شدن غشا و در نتیجه کاهش نفوذ

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: m.mahmoudian@urmia.ac.ir

بخش تجربی

مواد مورد نیاز

متیلن آبی، متیل اورانژ، مونت موریلونیت، آمونیاک (۳۵٪)، آهن (III) کلرید، آهن (II) سولفات و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک خریداری شد. پروتئین آلبومین گاوی (BSA)، دی متیل سولفوکساید (DMSO)، پلی اتیلن گلیکول (۳۰۰۰ g/mol)، پلی فنیل سولفون و *N*-متیل پیرولیدون از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد.

تهیه خاک رس اصلاح شده با آهن اکسید

نخست محلول ۲M از $FeCl_3$ و محلول ۱M از $FeSO_4$ تهیه شد، سپس دو محلول به دست آمده در یک بشر به هم افزوده شده و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. به محلول به دست آمده به آرامی آمونیاک ۳۵٪ افزوده شد. pH محلول طی افزایش آمونیاک اندازه‌گیری می‌شود تا مقدار آن به بازه‌ی بازی یعنی ۱۱ تا ۱۲ برسد. رسوب سیاه رنگی به دست می‌آید که نشان‌دهنده تشکیل ذره‌های Fe_3O_4 است. رسوب را جدا کرده و چندین بار شستشو داده تا pH آن خنثی شود. سپس رسوب در دمای $40^\circ C$ خشک شد. مقدار ۲g از رسوب را برداشته و با ۰.۵g از مونت موریلونیت در ۱۵۰ mL آب مخلوط کرده که به مدت ۱ ساعت در التراسونیک قرار می‌گیرد. سپس فاز جامد جدا شده و خشک شد.

تهیه غشای پلی فنیل سولفون اصلاح شده

مقدار ۱۰ درصد وزنی از پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۳۰۰۰ g/mol را با مقدار ۲۰ درصد وزنی پلی فنیل سولفون داخل بشر دارای NMP مخلوط کرده و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت در دمای $40^\circ C$ هم زده شد. درصد‌های متفاوتی از خاک رس اصلاح شده، به غشاهای مورد نظر افزوده می‌شود و به مدت ۱-۲ ساعت در حمام التراسونیک قرار می‌گیرد. هر یک از مخلوط‌های به دست آمده به ضخامت ۲۰۰ میکرومتر روی شیشه صاف کشیده شده و با قرار گرفتن در آب و در اثر تماس (ضدحلال) از آن جدا می‌شود. مقدارهای مورد استفاده در تهیه هر غشا در جدول ۱ ذکر شده است.

شناسایی

برای شناسایی مواد افزودنی به غشا که شامل مونت موریلونیت و مونت موریلونیت اصلاح شده با آهن اکسید می‌باشد، آنالیز FT-IR انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) برای مطالعه برش عرضی غشاها مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور

افزودن خاک رس اصلاح شده به ساختار غشا باعث افزایش تخلخل و آب‌دوستی غشا می‌شود، که این امر در فرآیند فیلتراسیون بسیار حیاتی است [۱۷]. مهم‌ترین برتری این غشاها نسبت به غشاهای بدون افزودنی، سطح مؤثر بالا، قیمت پایین و ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی آن‌ها است [۱۸]. خاک‌رس‌ها ساختار لایه‌لایه دارند و هر لایه به تقریباً ۱ نانومتر ضخامت داشته و صدها یا هزاران عدد از این لایه‌ها توسط یک نیروی واندروالسی ضعیف روی هم انباشته می‌شوند. بسیاری از ویژگی‌های مهندسی مواد در ترکیب با میزان کمی از این پرکننده بهبود چشمگیری می‌یابد. وزن مولکولی صفحه‌های رسی نسبت به پلیمرها بسیار بیش‌تر است. افزون بر این، این صفحه‌ها صلب نیستند و دارای انعطاف می‌باشند. این رس‌ها به طور عمده مساحت سطح بالایی دارند (بیش‌تر از صد متر مربع بر گرم). یکی دیگر از ویژگی‌های این رس‌ها ظرفیت تبادل یونی آن‌ها (مانند کاتیون) می‌باشد که در بازه‌ی گسترده‌ای تغییر می‌کند. عامل دار کردن خاک‌رس ویژگی‌های جدیدی به آن خواهد داد که از جمله می‌توان به ویژگی‌های مغناطیسی و آنتی باکتریال اشاره کرد [۱۹]. ذره‌های آهن اکسید در مقایسه با ذره‌های آهن صفر ظرفیتی، دارای ویژگی‌های سوپر پارامغناطیسی هستند و قابلیت جداسازی رنگدانه‌های باردار از آب را دارند. آهن اکسید درون نگه‌دارنده‌های غشایی نیز جا داده می‌شود تا بتواند کاربردهای گوناگونی را به وجود آورد. دلیل استفاده از فناوری غشایی این است که جایگزین مؤثری برای تصفیه معمولی آب در حذف ذره‌ها، میکروارگانیسم‌ها و مواد آلی ایجاد می‌کند. مونت موریلونیت یک ماده با ساختار چندلایه است که دارای دو صفحه چهاروجهی سیلیکایی و یک ساختار مرکزی هشت وجهی آلومینا است. اصلاح مونت موریلونیت باعث افزایش فاصله بین لایه‌ها می‌شود، که این امر موجب افزایش برهمکنش بین ماتریس پلیمری و لایه‌های مونت موریلونیت می‌شود [۲۰، ۲۱].

در مطالعه حاضر، برای اصلاح مونت موریلونیت از نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید استفاده شده است. برای این منظور نانوذره‌های اکسید آهن سنتز شده و بلافاصله بر روی خاک رس مونت موریلونیت تثبیت شده است. این افزودنی در تهیه غشاهای نانو کامپوزیتی از جنس پلی فنیل سولفون به روش معکوس کردن فاز مورد استفاده قرار گرفت. درصد‌های متفاوتی از مونت موریلونیت اصلاح شده در غشا استفاده شد و عملکرد غشاهای تهیه شده پس از شناسایی ساختار و بررسی ویژگی‌ها در کاربردهایی مانند جداسازی فلزهای سنگین و رنگدانه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیب مواد مورد استفاده در تهیه غشاها.

شماره غشا	وزن کلی مخلوط (بر حسب گرم)	مقدار حلال NMP (بر حسب گرم)	مقدار پلیمر PPS (بر حسب گرم)	مقدار PEG (بر حسب گرم)	درصد وزنی پرکننده (MMT-Fe ₃ O ₄) نسبت به وزن پلیمر
۱	۱۰	۶,۹۸	۲	۱	۱٪
۲	۱۰	۶,۹۴	۲	۱	۳٪
۳	۱۰	۶,۹۰	۲	۱	۵٪
۴	۱۰	۶,۸۶	۲	۱	۷٪

۶۰ ثانیه برای هر میزان فشار اعمالی انجام می شود. میزان آب عبوری بعد از به تعادل رسیدن غشا در فشار مربوطه به مدت ۳۰ دقیقه اندازه گیری شد. سپس از روی میزان حجم آب خروجی، ناحیه‌ی موثر غشا و زمان عملکرد، شارش آب خالص برای غشا بر حسب لیتر بر مترمربع بر ساعت ($L/m^2.h$) محاسبه می‌شود. برای بررسی پایداری غشاهای تهیه شده در حین عبور آب، میزان شارش آب در مدت زمان ۶ ساعت و در بازه‌های زمانی ۱ ساعت اندازه گیری شد. فشار استفاده شده به عنوان نیروی محرکه ۵ بار بود.

آزمون پس زنی نمک

برای انجام آزمایش‌های پس‌زنی نمک با استفاده از نمونه‌های غشا، از محلول سه نمک NaCl، MgSO₄ و Na₂SO₄ هر کدام به غلظت ۰/۰۱ مولار استفاده شد. فشار به کار رفته در همه‌ی این عملیات، ۵ بار بود. مدت زمان انجام آزمایش برای هر نمونه غشا، ۶۰ ثانیه بود. برای تعیین غلظت نمونه‌های عبور یافته از غشاهای بارگذاری شده در سل نانوفیلتراسیون، از روش هدایت‌سنجی استفاده شد. برای به دست آوردن غلظت نمونه‌های نمک عبور یافته از این غشاها، محلول‌های استاندارد با غلظت‌های پایین‌تر از محلول خوراک تهیه کرده و با رسم نمودارهای برسنجی، غلظت این نمونه‌ها تعیین شد.

آزمون حذف رنگینه

برای اندازه گیری میزان جداسازی رنگدانه‌ها نخست غلظت M ۰/۰۰۵ از متیلن آبی و متیل اورانژ تهیه شد. سپس ۵۰ میلی لیتر از محلول‌های مورد نظر هر بار با ۵ غشای مورد نظر آزمایش شد و جذب محلول‌های خارج شده از فیلتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در λ_{max} های مورد نظر که برای متیلن آبی ۶۶۵nm و برای متیل اورانژ ۵۰۷nm است، محاسبه شده و به صورت غلظت گزارش شد.

غشاها به قطعه‌های کوچکی برش داده شده و سپس این قطعه‌ها در نیتروژن مایع به مدت ۱۰-۱۵ دقیقه برای یخ زدن غوطه ور شدند. غشاهای یخ زده به چند قسمت شکسته شده و بعد خشک شدند. نمونه‌های خشک به وسیله طلا پوشش داده شد تا هدایت الکتریکی داشته باشند. آنالیز XRD برای مقایسه نمونه دارای نانوذرها با غشا بدون نانوذرها و اثبات وجود ذره‌ها در آن مورد استفاده قرار گرفت.

اندازه گیری زاویه تماس (CA)

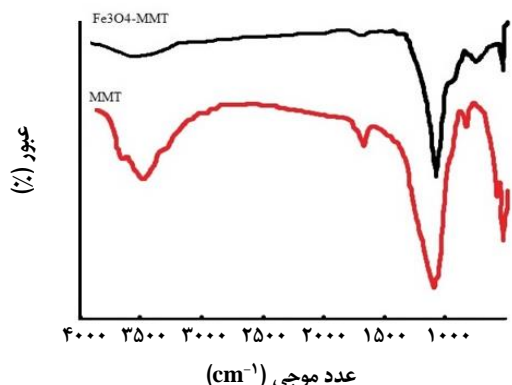
اندازه‌گیری با استفاده از سامانه تجزیه و تحلیل قطره VCA-OPTIMA صورت گرفت. با استفاده از سرنگ، ۳ قطره با حجم ۴ میکرولیتر بر سطح غشاها، برای اندازه گیری زاویه تماس آب استاتیک قرار گرفت. آنالیز تخلخل سنجی با استفاده از روش BET اندازه گیری شد. دستگاه استفاده شده BEL ساخت کشور ژاپن بود.

ارزیابی عملکرد غشاها

آزمون شارش آب خالص

به منظور بررسی میزان آب‌دوستی سطح نانوغشاهای تهیه شده از آزمون شارش آب خالص (تراوایی) استفاده شد. همه آزمایش‌های تراوایی، در یک سلول با جریان عمود بر سطح غشا (مدول صفحه‌ای) با استفاده از غشاهای برش یافته به صورت دایره‌ای با ناحیه سطح مؤثر $3/73 \text{ cm}^2$ برای فیلتراسیون انجام می‌گیرد. فشار خارجی به کار رفته، توسط سیلندر گاز نیتروژن که قادر به تولید فشارهای تا ۱۲ bar است تأمین می‌شود.

به طور کلی، روش انجام کار بدین صورت است که، نخست غشا را متناسب با اندازه قسمت بارگذاری سل نانوفیلتراسیون، برش داده و در آن جاگذاری می‌شود. سپس به عنوان محلول خوراک از آب مقطر استفاده کرده و آزمون شارش با تنظیم فشار خارجی به مدت



شکل ۱- طیف FT-IR مونت موریلونیت و مونت موریلونیت اصلاح شده با آهن اکسید.

نتیجه‌ها و بحث

آنالیز FT-IR

برای بررسی تثبیت آهن اکسید روی مونت موریلونیت از FT-IR استفاده شده است. (شکل ۱) در طیف مربوط به مونت موریلونیت پیک 3622 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل روی لایه‌ها است. پیک 3438 cm^{-1} مربوط به جذب آب روی نمونه است. پیک 1634 cm^{-1} مربوط به ارتعاش مولکول‌های آب بین لایه‌ای است. پیک 1054 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O است. پیک 527 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Al-O است. پیک 467 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند Si-O است. همان‌گونه که در شکل نیز دیده می‌شود، در اثر قرارگیری اکسید آهن روی لایه‌ها از شدت تمام پیک‌ها کاسته شده و ناحیه زیر 500 cm^{-1} پیک‌های جدیدی ظاهر شده که به دلیل وجود ترکیب معدنی اکسید آهن در ماده است.

آنالیز پراش پرتو X (XRD)

با توجه به شکل ۲ و با در نظر گرفتن طیف گونه‌های آهن اکسید و مونت موریلونیت و مقایسه آن با طیف ماده سنتز شده، دیده می‌شود که در الگوی پراش پرتو ایکس مونت موریلونیت اصلاح شده با اکسید آهن، نوارهای ۲۰ و ۳۰ درجه مرتبط با نوارهای مشخصه مونت موریلونیت است. پیک بلند در ناحیه ۳۵ درجه مربوط به پیک شاخص اکسید آهن بوده و نشان‌دهنده حضور آهن اکسید در بافت مونت موریلونیت است. همچنین پیک‌های ناحیه‌های ۱۸، ۳۰، ۴۳ و ۵۷ درجه نیز مربوط به الگوی طیف XRD اکسید آهن است که در طیف XRD مونت موریلونیت اصلاح شده با آهن اکسید ظاهر شده و تأیید محکمی بر انجام واکنش است.

آزمون حذف فلزهای سنگین

برای انجام آزمایش‌های حذف فلزهای سنگین با استفاده از نمونه‌های غشا، از محلول نمک فلزهای $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10 ppm)، $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100 ppm)، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2500 ppm) استفاده شد. فشار به کار رفته در تمامی این عملیات، ۵ بار بود. مدت زمان انجام آزمایش برای هر نمونه غشا، ۶۰ ثانیه بود. برای تعیین غلظت نمونه‌های عبور یافته از غشاهای بارگذاری شده در سل نانوفیلتراسیون، از روش هدایت‌سنجی استفاده شد.

آزمون انسداد

برای اجرای تست انسداد غشا، از محلول پروتئین بویین سرور آلومین (BSA) در بافر فسفات (PBS: 50 mM, pH: 7.4) (100 ppm) استفاده شد.

این آزمون به دو صورت ایستا و پویا انجام گرفت.

در نوع ایستا، نخست نمونه‌های غشا در اندازه‌های یکسان با سطح مؤثر 0.5 سانتی‌متر مربع برش داده و نمونه‌های برش یافته به مدت ۲ ساعت درون محلول بافر فسفات (PBS) قرار داده شد. پس از اتمام این مدت، نمونه‌ها از محلول بافر فسفات بیرون آورده شد و هر نمونه به صورت جداگانه درون لوله‌های آزمایشی که درون آن‌ها با ۵ mL از محلول پروتئین پر شده بود، درون حمام آب 30°C ، به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا به تعادل برسد. میزان پروتئین جذب شده روی سطح هر غشا از روی مقایسه شدت جذب محلول‌های پروتئین پیش و پس از آزمایش، تعیین شد. برای اندازه‌گیری شدت جذب، از طیف سنج UV-Vis در طول موج 280 nm استفاده شد. در نوع پویا که از سل نانوفیلتراسیون برای انجام آزمایش استفاده شد، نمونه غشا در اندازه‌ی مناسب با قسمت بارگذاری دستگاه، برش داده شد. نخست در فشار ۵ بار به مدت ۶۰ ثانیه، میزان شارش آب خالص برای آن اندازه گرفته شد (J_{w1}). سپس سل فیلتراسیون با محلول BSA در PBS (50 mM, pH: 7.4) با غلظت ۱۰۰ ppm پر شده و شارش پروتئین در همان فشار و مدت زمان اندازه‌گیری شد. در ادامه پس از شستشوی غشا، دوباره شارش آب خالص اندازه‌گیری شد (J_{w2}) و نسبت بازیابی شارش (FRR) با استفاده از معادله زیر برای نانو غشا گزارش شد. این عمل برای تمامی نمونه‌های غشا اجرا و نتیجه‌های آن گزارش شده است.

$$\text{FRR} (\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100$$

نوع این حفره‌ها نیز از انگشتی به اسفنجی تبدیل شده که از لحاظ استحکام مکانیکی دلخواه‌تر است. در تصویرهای مقطع عرضی از غشاها، نانو ساختارهای استفاده شده در درصدهای پایین قابل تشخیص نمی باشند اما در درصدهای ۵ و ۷ درصد می توان اثر این مواد روی ماتریس پلیمری دید.

برای بررسی میزان پراکندگی مونت موریلونیت اصلاح شده در ماتریس پلیمر از آنالیز EDAX استفاده شد. برای این منظور از نقطه‌های گوناگونی از غشای دارای ۵ درصد افزودنی نمونه برداری شد و آنالیز عنصری نمونه‌های مشخص شد. نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. درصد‌های به دست آمده برای سیلیس و بقیه عناصر معدنی که مربوط به مونت موریلونیت افزوده شده است، در نمونه‌های گوناگون همخوانی خوبی با هم داشته و بیانگر یکنواختی پراکندگی افزودنی در ماتریس پلیمری است.

زاویه تماس غشاها

داده‌های به دست آمده از این اندازه گیری برای نانو غشاهای کامپوزیتی MMT-Fe₃O₄/ PPS، با درصدهای پرکننده ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی نسبت به ماتریس پلیمری در شکل ۵ نشان داده شده است:

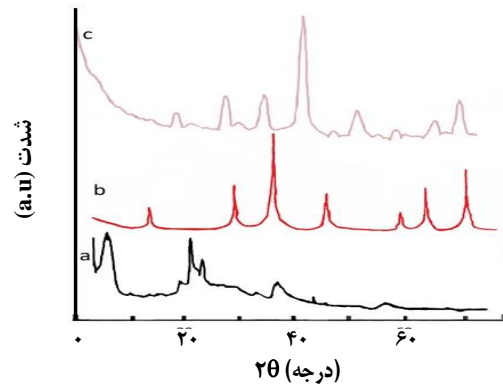
دیده می‌شود که با افزایش درصد پرکننده، زاویه تماس بین قطره آب و سطح غشا، کم‌تر شده و قطره روی سطح غشا بیش‌تر پخش شده است. به عبارت دیگر، با افزایش درصد پرکننده، ویژگی آب‌دوستی سطح غشا افزایش یافته است.

میزان شارش آب در غشاها

این عملیات برای تمامی نانو غشاهای تهیه شده انجام شده و داده‌های مربوطه جمع‌آوری شد. نمودار مربوط به شارش آب در فشارهای گوناگون در مدت زمان ۶۰ ثانیه در نمودار شکل ۶ قابل دیدن است.

با توجه به نمودار شکل ۶، با افزایش فشار خارجی، شارش آب خالص برای تمامی نمونه‌های غشا افزایش یافته است. همچنین با افزایش مقدار پرکننده، میزان شارش آب خالص افزایش یافته که این به دلیل افزایش خصلت آب‌دوستی غشا در اثر افزایش مقدار پرکننده است.

نتیجه‌های به دست آمده از میزان شارش آب در طول زمان به منظور بررسی پایداری غشاها در شکل ۷ آورده شده است. همان‌گونه که مشخص است، با گذشت زمان میزان تراوایی غشاها نسبت



شکل ۲- طیف XRD مربوط به (a) مونت‌موریلونیت، (b) آهن اکسید، (c) مونت موریلونیت اصلاح‌شده با آهن اکسید.

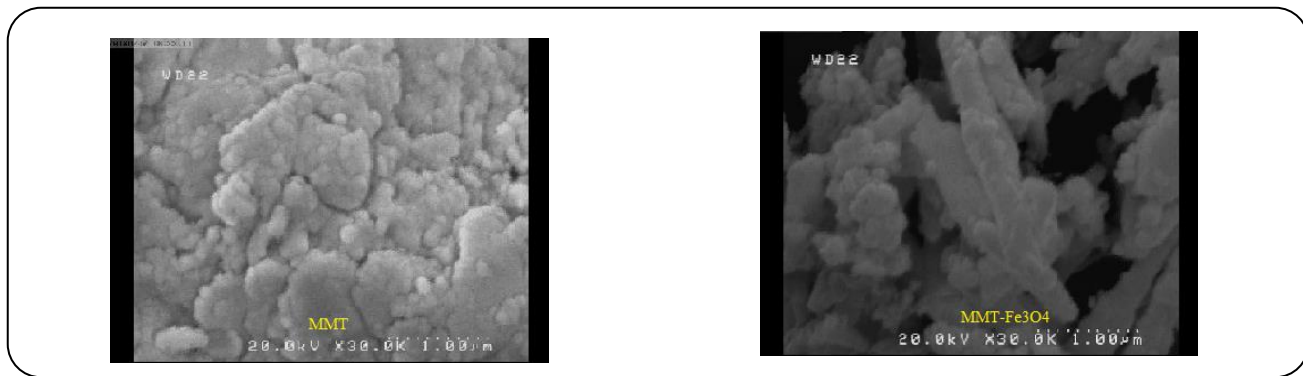
ریخت شناسی ذره‌های اصلاح شده

پس از اصلاح مونت موریلونیت با آهن اکسید، برای بررسی ریخت شناسی آن از آنالیز FE-SEM استفاده شد. این تصویرها در شکل ۳ نشان داده شده است.

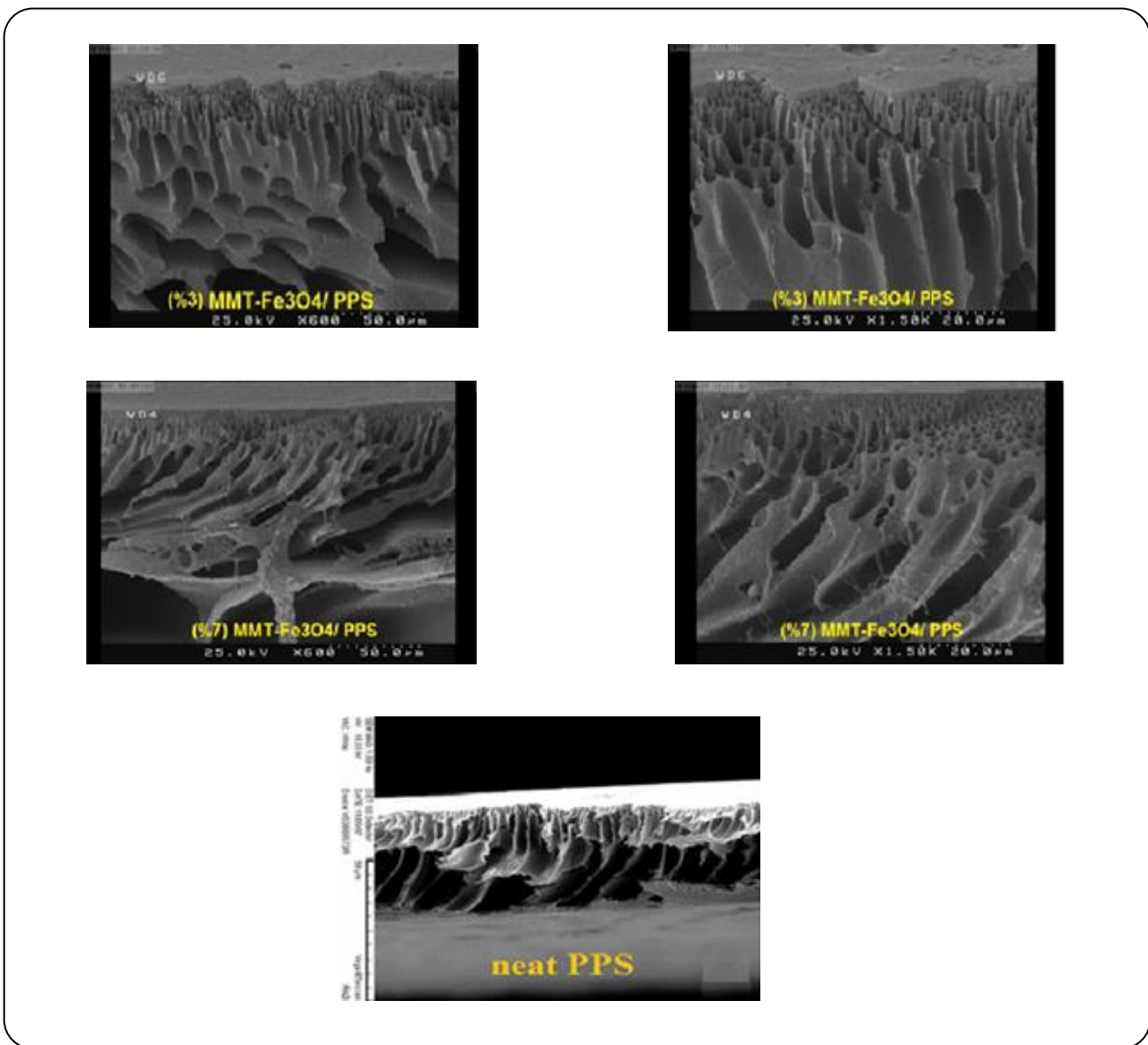
در تصویرهای گرفته شده از مونت موریلونیت به روشی مشخص است لایه‌ها روی هم قرار گرفته اند، ولی پس از اصلاح مونت موریلونیت با آهن اکسید وجود این ترکیب روی لایه‌ها به خوبی قابل تشخیص بوده و دیده می‌شود که آهن اکسید به صورت یکنواخت با اندازه‌های میکرومتری پراکنده شده است.

ریخت شناسی غشا

پس از تهیه غشاها با درصدهای گوناگون از مونت موریلونیت اصلاح شده، برای بررسی ریخت شناسی غشاهای تهیه شده از آنالیز FE-SEM استفاده شد. این تصویرها در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، اندازه و تعداد کانال‌ها و نوع حفره‌ها در غشاهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشای پلی فنیل سولفون بدون پرکننده، تغییر کرده است. در تصویرها وجود لایه متراکم سطحی و متخلخل زیرین در همه غشاها قابل تشخیص است. ضخامت لایه متراکم رویی در غشای بدون ماده افزودنی بیش‌تر بوده و با افزایش مونت موریلونیت اصلاح شده این ضخامت کاهش می‌یابد. از سوی دیگر دیده می‌شود که در غشای بدون نانو مواد حفره‌ها و تخلخل کم‌تر بوده و به طور معمول از نوع انگشت مانند است. این ریخت شناسی در غشاهای با درصد پایین از مونت موریلونیت اصلاح شده نیز دیده می‌شود ولی با افزایش درصد ماده افزودنی در غشا، میزان تخلخل به طور چشمگیری افزایش یافته و



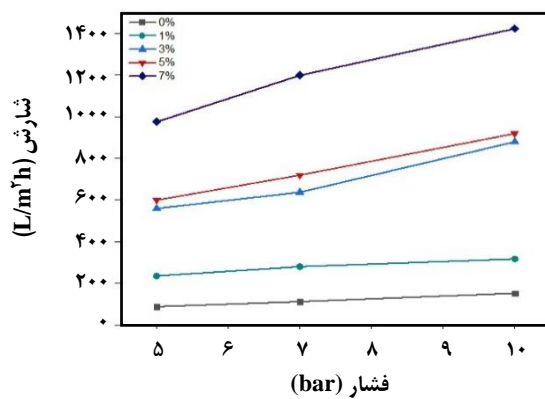
شکل ۳- تصویرهای FE-SEM مربوط به مونت موریلونیت و مونت موریلونیت اصلاح شده با اکسید آهن.



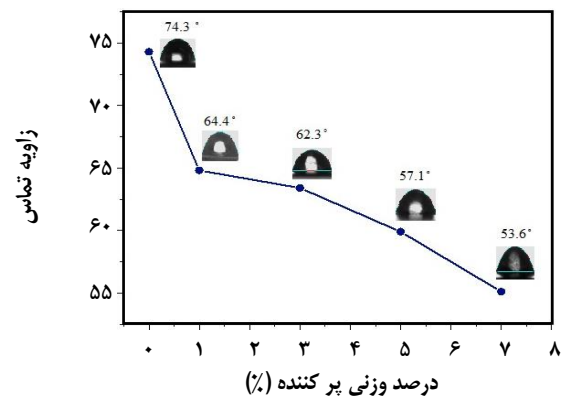
شکل ۴- تصویرهای FE-SEM پلی فنیل سولفون با درصدهای متفاوت از $MMT-Fe_3O_4$.

جدول ۲- ترکیب درصد عناصر تشکیل دهنده غشای دارای ۵ درصد از افزودنی.

عناصر	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
C	۶۴,۱۰	۶۳,۲۴	۶۵,۰۳
O	۲۳,۳۶	۲۵,۰۳	۲۱,۹۸
S	۷,۷۵	۶,۵۱	۸,۴۳
Si	۳,۲۹	۴,۰۱	۲,۹۶
Al	۰,۹۰	۰,۶۱	۱,۱۰
Mg	۰,۱۹	۰,۲۵	۰,۲۱
Fe	۰,۴۱	۰,۳۵	۰,۲۹
کل	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰



شکل ۶ - نمودار آب در فشارهای گوناگون.



شکل ۵ - تاثیر میزان پرکننده بر زاویه تماس.

در درصدهای پایین پرکننده و بیشترین درصد پس زنی در درصدهای بالای پرکننده مربوط به نمک Na_2SO_4 و کمترین مقدار آن هم مربوط به نمک NaCl می باشد. عامل های مؤثر در این روند دیده شده شامل اندازه یون ها، اندازه روزنه های غشا و نیز برهمکنش های یون های این نمک ها با غشا می باشد. میزان کم تر احتباس در نمک NaCl به دلیل اندازه کوچک تر یون های تشکیل دهنده این نمک در مقایسه با دو نمک دیگر می باشد. غشای دارای ۳ درصد از مونت موریلونیت اصلاح شده بهترین نتیجه ها را در هر سه نمک نشان می دهد که به دلیل افزایش برهمکنش ها با وجود روزنه های بزرگ تر غشا است. کاهش میزان احتباس شاید به دلیل افزایش بیش از حد اندازه روزنه ها و غلبه بر تأثیر برهمکنش ها رخ داده است.

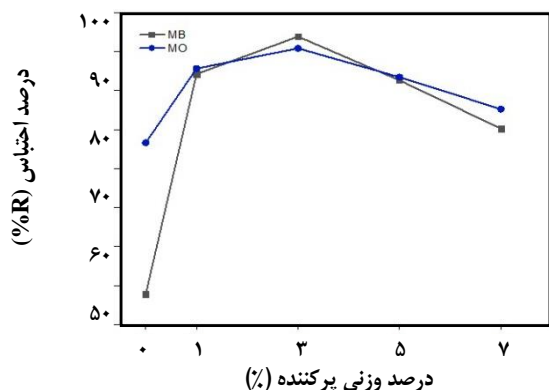
حذف رنگینه توسط غشاها

برای جلوگیری از بسته شدن روزنه های نانو غشا و افزایش راندمان حذف رنگینه، سطح فعال و لایه اولیه نانو غشا باید از مواد پلیمری

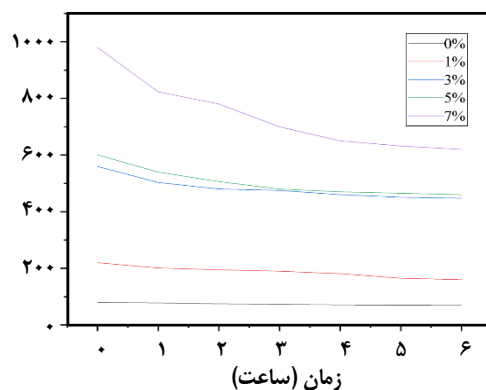
به آب کاهش می یابد و به نظری رسد نتیجه دیده شده با توجه به کاهش پایداری غشاها با افزایش آبدوستی قابل توجیه باشد. درست است که با افزایش آبدوستی غشا تراوایی بهبود یافته و نیز میزان بسته شدن کاهش نشان می دهد، ولی ماهیت آبدوستی غشاها با استحکام مکانیکی آن ها رابطه وارون داشته و بنابراین در غشاهای با درصد بالاتر از افزودنی میزان تراکم بیش تری در غشا اتفاق می افتد و باعث کاهش نفوذ در زمان های طولانی می شود. میزان افت نفوذ آب در غشای عاری از افزودنی ناچیز می باشد.

پس زنی نمک در غشاها

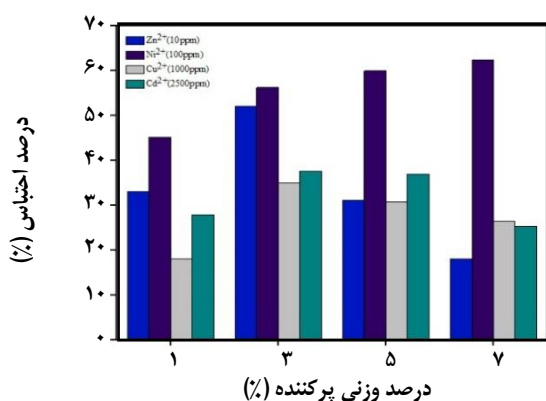
با توجه به نمودار شکل ۸، به طور کلی با افزایش درصد پرکننده از ۰ تا ۳ درصد وزنی، میزان پس زنی نمک نیز افزایش یافته است. بالاتر از ۳ درصد وزنی، افت کمی در میزان پس زنی دیده می شود که می تواند به علت تجمع پرکننده باشد که باعث بسته شدن روزنه های غشا می شود. همچنین، بیشترین درصد پس زنی، مربوط به MgSO_4



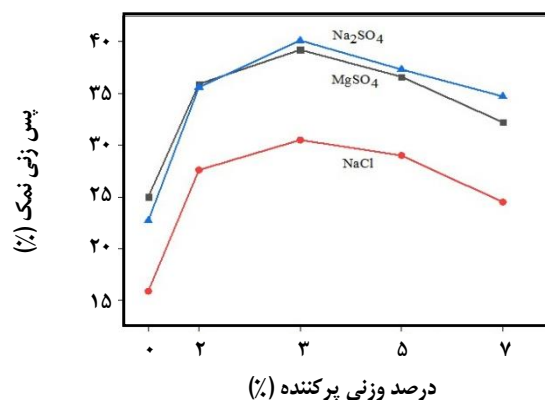
شکل ۹ - میزان احتباس رنگدانه های گوناگون به وسیله غشاها با درصد پرکنندگی متفاوت.



شکل ۷ - میزان شارش آب در مدت زمان ۶ ساعت برای غشاهای تهیه شده.



شکل ۱۰ - میزان احتباس یون های فلزی گوناگون به وسیله غشاها با درصد پرکنندگی متفاوت.



شکل ۸ - میزان پس زنی نمک های گوناگون توسط غشاها با درصد متفاوت از پرکننده.

احتباس افزایش یافته و پس از آن کاهش یافته است. برای یون نیکل افزایش میزان احتباس، با افزایش درصد پرکننده را نشان داده است که به نظر مربوط به خاصیت مغناطیسی آهن و نیکل است. همچنین، در مقدار ۳ درصد وزنی از پرکننده، بیشترین درصد احتباس مربوط به یون فلز نیکل و کمترین آن مربوط به یون فلز مس است.

انسداد غشاها

انسداد رخ داده روی غشا پدیده نامطلوبی است که کارایی غشا را در مدت های طولانی محدود می کند و اگر به روشی از میزان بسته شدن کاسته شود پیشرفت بزرگی در افزایش کارایی آن محسوب می شود. در این مطالعه با توجه به اختلاف مقدارهای غلظت محلول پروتئین، پیش (۱۰۰ ppm) و پس از انجام آزمایش، میزان پروتئین جذب شده بر روی هر کدام از نمونه های غشا

تهیه شده باشد که دانسیته بار یونی روی سطح آن بالا باشد و ضمن بالابودن احتباس رنگینه، نیازی به تنظیم pH محلول پیش از انجام فرایند نباشد. با توجه به نمودار شکل ۹، درصد احتباس برای دو نوع رنگدانه متیلن آبی و متیل اورانژ که به ترتیب رنگدانه های کاتونی و آنیونی می باشند نشان داده شده است. دیده می شود که با افزایش میزان پرکننده تا ۳ درصد وزنی درصد حذف افزایش یافته و پس از آن کاهش می یابد که همانند پدیده دیده شده در حذف نمک ها می باشد و ممکن است بنابه دلیل های همانند رخ داده باشد. درصد حذف این رنگدانه ها در غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای اولیه بهبود چشمگیری داشته که تاثیر مونت موریلونیت اصلاح شده را به خوبی نشان می دهد.

حذف فلزهای سنگین توسط غشاها

با توجه به نمودار شکل ۱۰، برای یون های فلزهای روی، کادمیوم و مس، با افزایش مقدار پرکننده تا ۳ درصد وزنی، میزان

جدول ۳- میزان پروتئین جذب شده بر روی نمونه های غشا با درصد گوناگون پرکننده.

نوع غشا	سطح مقطع موثر غشا (cm ²)	میزان پروتئین جذب شده روی غشا (ppm/ cm ²)
Neat	۰.۵	۸۷,۴۸
۱٪	۰.۵	۵۳,۲۶
۳٪	۰.۵	۳۴,۹۴
۵٪	۰.۵	۳۱,۰۸
۷٪	۰.۵	۱۵,۱۸

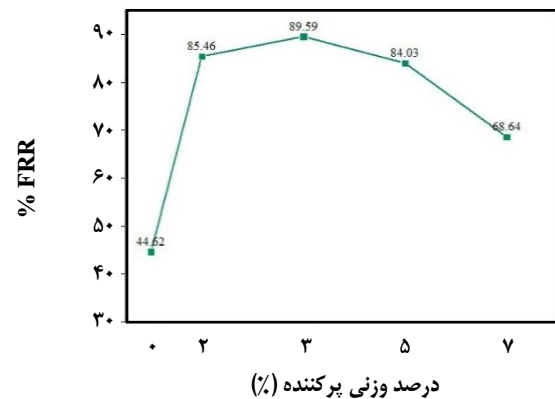
شده است. در بیان دلیل روند دیده شده می توان به تاثیر پارامترهای آبدوستی سطح غشا و نیز میزان تخلخل و زبری غشاها روی پدیده انسداد اشاره نمود. در غشاهای نانوکامپوزیتی که دارای افزودنی آبدوست مونت موریلونیت اصلاح شده می باشند، افزایش آبدوستی سطح از جذب پروتئین آبیگریز جلوگیری کرده و میزان انسداد کاهش می یابد، ولی افزایش بسته شدن در درصدهای بالاتر از افزودنی می تواند به دلیل افزایش زبری سطح و گیر کردن فیزیکی مواد آلی در خلل و فرج سطح غشا باشد. نتیجه های زبری سطحی سطح که توسط آنالیز AFM بر روی غشاهای مشابه انجام گرفته است تأیید کننده این مطلب می باشد.

تخلخل سطحی غشاها به روش BET

برای اندازه گیری میانگین اندازه روزهها، مساحت سطح ویژه و نیز حجم حفرهها از جذب و واجذب گاز نیتروژن استفاده شد. دو نمونه دارای ۱ و ۵ درصد از افزودنی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجهها در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود هر دو نمونه را می توان در زمره ی مواد مزو حفره طبقه بندی کرد که اندازه روزهها آن در حدود ۵ نانومتر است. مساحت سطح و حجم ویژه برای دو نمونه دارای ۱ و ۵ درصد از مونت موریلونیت اصلاح شده به ترتیب برابر ۴,۹۴ متر مربع بر گرم، ۱۱,۳۷۰ سانتی متر مربع بر گرم و ۴,۸۶ متر مربع بر گرم و ۱۱,۱۸۷ سانتی متر مربع بر گرم است.

نتیجه گیری

مشاهده ها نشان می دهد که افزودن مقدار بیش تری از پرکننده باعث افزایش آبدوستی و در نتیجه افزایش عبور آب خالص می شود. باید این نکته را یادآور شد که افزایش مقادیرهای بیش تر از ۳ درصد پرکننده، تاثیر منفی روی عملکرد غشا دارد، به طوری که افزایش

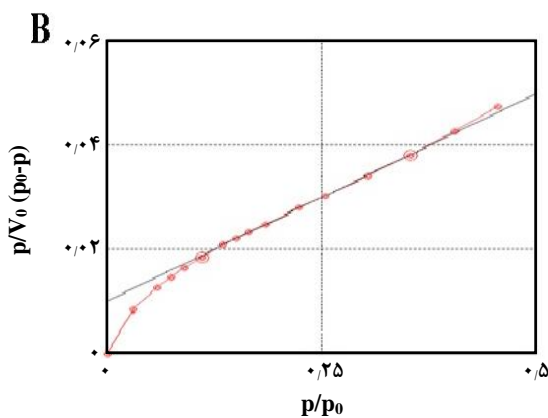


شکل ۱۱ - نمودار بازیابی برای غشاهای با درصد گوناگون پرکننده.

به عنوان معیاری از انسداد اندازه گیری شده و در جدول ۳ گزارش شده است.

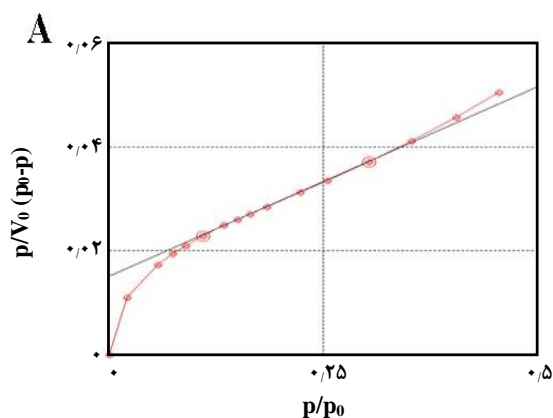
با توجه به جدول ۳، بیش ترین میزان جذب پروتئین مربوط به غشای بدون پرکننده و کم ترین آن مربوط به غشای با ۷ درصد وزنی پرکننده است و با افزایش مقدار پرکننده، میزان جذب پروتئین به تدریج کاهش یافته است. یعنی با افزایش میزان آبدوستی غشا، میزان جذب کاهش یافته است. این داده ها با داده های به دست آمده از شارش آب خالص برای غشای MMT-Fe₃O₄ همخوانی دارد. همچنین نمودار بازیابی شارش پیش و پس از عبور محلول پروتئین آلبومین گاوی برای غشاهای گوناگون، در شکل ۱۱ نشان داده شده است:

با توجه به شکل ۱۱، با افزایش مقدار پرکننده تا ۳ درصد وزنی، نسبت بازیابی شارش افزایش یافته و بعد آن کاهش می یابد به طوری که برای غشای با ۷ درصد وزنی پرکننده، درصد FRR به کم ترین مقدار خود در بین غشاهای اصلاح شده رسیده است. در این مورد، بیش ترین نسبت بازیابی مربوط به غشای دارای ۳ درصد وزنی پرکننده است. به عبارت دیگر، این غشا کم تر دچار انسداد



BET-Plot
Adsorbive N2
Adsorption temperature 77.000[K]

Sample weight	5.6800E-02 [g]	Date of measurement	15/11/05
Saturated vapor pressure	105.06 [kPa]	Time of measurement	9:02:09
V_m	11.187 [cm ³ (STP) g ⁻¹]	ρ_{pore}	4.8891E+01 [m ² g ⁻¹]
C	8.8438	Total pore volume($p/p_0=0.990$)	6.6109E-02 [cm ³ g ⁻¹]
Mean pore diameter	5.4308 [nm]		



BET-Plot
Adsorbive N2
Adsorption temperature 77.000[K]

Sample weight	5.8200E-02 [g]	Date of measurement	15/11/05
Saturated vapor pressure	105.06 [kPa]	Time of measurement	9:05:50
V_m	11.370 [cm ³ (STP) g ⁻¹]	ρ_{pore}	4.9487E+01 [m ² g ⁻¹]
C	5.8388	Total pore volume($p/p_0=0.990$)	6.4002E-02 [cm ³ g ⁻¹]
Mean pore diameter	5.1732 [nm]		

شکل ۱۲ - نمودار تخلخل سنجی برای دو نمونه A: دارای ۱ درصد و B: حاوی ۵ درصد از مونت موریلونیت اصلاح شده.

۵-۱ درصد از پرکننده به دست می‌آید. نتیجه‌ها نشان می‌دهد با افزایش میزان پرکننده زاویه تماس کاهش پیدا کرده و میزان آبدوستی افزایش پیدا می‌کند که یک امتیاز مثبت در این نوع تصفیه می‌باشد.

مقدارهای بیش‌تر از ۳ درصد پرکننده باعث تصفیه رنگدانه‌ها و فلزهای سنگین از آب شده است. پرکننده خاک رس که دارای آهن اکسید است با توجه به خاصیت مغناطیسی آن باعث جداسازی بیش‌تر رنگدانه‌های آنیونی و کاتیونی، متیل اورانژ و متیلن آبی خواهد شد. در تهیه نانو غشاهای کامپوزیتی، بیش‌تر از مقدارهای متفاوتی از پرکننده استفاده می‌شود که بهترین نتیجه‌ها برای

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۳

مراجع

- [1] Mbareck C. N.Q., Alaoui O.T., Barillier D. *Elaboration, Characterization and Application of Polysulfone and Polyacrylic Acid Blends as Ultrafiltration Membranes for Removal of Some Heavy Metals from Water*, *J. Hazard Mater.*, **171**: 93-101 (2009).
- [2] Sato Y. K.M., Kamei T., Magara Y., *Performance of Nanofiltration for Arsenic Removal*, *Water Res.*, **36**: 3371-3377 (2002).
- [3] Sikdar S.K. G.D., Rogut I., *Membrane Technologies for Remediating Contaminated Soils: A Critical Review*, *J. Membr Sci.*, **151**: 75-85 (1998).
- [4] Peter-Varbanets M. Z.C., Swartz C., Pronk W., *Decentralized Systems for Potable Water and the Potential of Membrane Technology*, *Water Res.*, **43**: 245-265 (2009).
- [5] Farrokhnia M. R.S.A., Khanbabaei G., *Fabrication and Evaluation of Nanocomposite Membranes of Polyethersulfone/A-Alumina for Hydrogen Separation*, *Iran. Polym. J. Catal.*, **24**: 171-183 (2015).

- [6] Kumar S., Guria C.M.A., [Synthesis, Characterization and Performance Studies of Polysulfone/Bentonite Nanoparticles Mixed-Matrix Ultra-Filtration Membranes using Oil Field Produced Water](#), *Sep. Purif. Technol.*, **150**: 145-158 (2015).
- [7] Jahanshahi M, R.A., Mortazavian N [Effect of Polydopamine Deposition Conditions on Polysulfone Ultrafiltration Membrane Properties and Threshold Flux During Oil/Water Emulsion Filtration](#), *Polymer*, **97**: 247–257 (2016).
- [8] Madaeni S.S, Ghaemi N., Rajabi H., [Advances in Polymeric Membranes for Water Treatment](#), *Adv MembrTechnol Water Treatment*, **1**: 3-41 (2015).
- [9] Dorraji M.S.S., Vatanpour V., [Organic-Inorganic Composite Membrane Preparation and Characterization for Biorefining](#), *Membr Technol Biorefinin*, **4**: 85-102 (2016).
- [10] Yavas B.H., Tanriver N., Benli B., Kizilcan N., [In Situ Polymerization of Sepiolite Modified Polysulfone](#), *Procedia. Behav. Sci.*, **195**: 2206-2209 (2015).
- [11] Felbec T., Bonk A., Kaup G., Mundinger S., Grethe T., Rabe M., Vogt U., Kynast U., [Porous nanoclay Polysulfone Composites: A Backbone with High Pore Accessibility for Functional Modifications](#), *Micropor Mesopor. Mat.*, **234**: 107-112 (2016).
- [12] Jose A.J., Alagar M., [Preparation and Characterization of Polysulfone-Based Nanocomposites](#), *Manu Nanocompos Eng. Plast.*, 31-59 (2015).
- [13] Ionita M., Pandel A., Crica L., Pilan L., [Improving the Thermal and Mechanical Properties of Polysulfone by Incorporation of Graphene Oxide](#), *Compos Part. B Eng.*, **59**: 133-139 (2014).
- [14] Yin J., Zhu G., Deng B, [Multi-Walled Carbon Nanotubes \(MWNTs\)/Polysulfone \(PSU\) Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes for Enhanced Water Treatment](#), *J. Membr. Sci.*, **437**: 237-248 (2013).
- [15] Khalid A., Al-Juhani A.A., Al-Hamouz O.C., Laoui T., Khan Z., Atieh M.A., [Preparation and Properties of Nanocomposite Polysulfone/ Multi-Walled Carbon Nanotubes Membranes for Desalination](#), *Desalination*, **367**: 134-144 (2015).
- [16] Sarfraz M., Ba-Shammakh M., [Synergistic Effect of Adding Graphene Oxide and ZIF-301 to Polysulfone to Develop High Performance Mixed Matrix Membranes for Selective Carbon Dioxide Separation from Post Combustion Flue Gas](#), *J. Membr. Sci.*, **514**: 35-43 (2016).
- [17] Corcione C.E., Freuli F., Maffezzoli A., [The Aspect Ratio of Epoxy Matrix Nanocomposites Reinforced with Graphene Stacks](#), *Polym. Eng. Sci.*, **53**: 531-539 (2013).
- [18] Daraei P, Madaeni S.S., Salehi E, Ghaemi N, Sadeghi Ghari H., Khadivi MA, Rostami E., [Novel Thin Film Composite Membrane Fabricated by Mixed Matrix Nanoclay/Chitosan on PVDF Microfiltration Support: Preparation, Characterization and Performance in Dye Removal](#), *J. Membr. Sci.*, **436**: 97-108 (2013).
- [19] Mahmoudian M., Gozali Balkanloo P. [Clay-hyperbranched Epoxy/Polyphenylsulfone Nanocomposite Membranes](#), *Iranian Polymer Journal*, **26**: 1-2 (2017).
- [20] Alexandre M., Dubois P., [Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials](#), *Mater. Sci. Eng.*, **28**: 1-63 (2000).
- [21] Sinha Ray S., Okamoto M., [Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing](#), *Prog. Polym. Sci.*, **28**: 1539-1641 (2003).