

ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون اصلاح شده با استفاده از نانوذرات سنتز شده به وسیله تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان جهت بهبود عملکرد جداسازی فلز سرب و خواص ضد گرفتگی

سمانه موحدی فرد^۱، فهیمه پرویزیان^{۲*}، کاوه خسروی^۲

اگره مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، کدپستی ۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹، ایران

اگره شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، کدپستی ۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹، ایران

*نویسنده عهده دار مکاتبات: fahim.parvizian@gmail.com, f-parvizian@araku.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، ابتدا غشاهای نانوفیلتراسیون پلیمری بر پایه پلی اتر سولفون به روش غوطه وری در حمام غیرحلال ساخته شده و سپس بوسیله نانوذرات آهن اصلاح شده با تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان^۱ به صورت سطحی اصلاح شدند. جهت شناسایی نانوذرات و بررسی مورفولوژی غشاهای ساخته شده از آنالیزهای FTIR، ATR، SEM و AFM استفاده شده است. آزمایشات زاویه تماس سطحی، خواص ضد گرفتگی، شار و پس زنی نمک و جداسازی فلز سرب نیز جهت ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده انجام گردیده است. با توجه به نتایج، میزان جداسازی نمک Na_2SO_4 از ۵۲٪ مربوط به غشاء پایه به مقدار ۸۱٪ مربوط به غشاء M_6 (غشاء اصلاح شده با ۰/۱ درصد وزنی نانوذرات) و میزان جداسازی فلز سرب از ۴۱٪ مربوط به غشاء پایه به ۸۷٪ مربوط به غشاء M_6 افزایش یافته است. زاویه تماس آب سطح غشاء از مقدار ۶۳° برای غشاء پایه به مقدار ۱۸° برای غشاء M_6 کاهش یافته که نشان دهنده افزایش آبدوستی غشاها پس از اصلاح می باشد. افزایش چشم گیر نرخ بازیابی شار (از مقدار ۲۸٪ برای غشاء پایه به ۷۱٪ مربوط به غشاء M_6) نیز نشان دهنده بهبود خواص ضد گرفتگی پس از اصلاح غشاء می باشد. غشاء M_6 کمترین زاویه تماس،

^۱ Tris (Hydroxymeth Aminomethane)

بیشترین پس زنی نمک Na_2SO_4 و فلز سرب را در کنار شار قابل قبول ارائه داده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، غشاهای اصلاح شده به وسیله نانوذرات سنتز شده با تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان می توانند به طور موثر در فرآیند جداسازی غشایی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، اصلاح سطح / لایه نشانی، تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان، جداسازی نمک، جداسازی فلز سنگین، ضد گرفتگی

۱- مقدمه

جداسازی یکی از قسمتهای ضروری در فرآیندهای صنایع شیمی، پتروشیمی، صنایع غذایی و دارویی و چندین فرآیند دیگر است. فرایند های جداسازی از جمله فرایند های پر کاربرد جهت تصفیه آب در سر تا سر جهان می باشند [۱ و ۲]. در بین فرایند های جداسازی، فناوری غشایی به علت مزایای متعدد از قبیل عدم نیاز به تغییر فاز، حجم کم مورد نیاز جهت استقرار تجهیزات غشایی، عملکرد ساده و غیر پیچیده، ابزار های سازگار با محیط زیست و بهره وری بالا در زمینه تصفیه آب بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۱ و ۳-۶]. غشاهای پلیمری به علت مزایای متعدد از قبیل انعطاف پذیری بالا، مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی قابل قبول، هزینه پایین در شیرین سازی و تصفیه آب بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. پلی وینیلیدن فلوراید^۱، سلولز استات^۲، پلی سولفون^۳، پلی اتر ایمید^۴، پلی وینیل کلراید^۵، پلی اتر سولفون^۶، پلی ایمید^۷ و پلی آمید^۸ از جمله پلیمر های مورد استفاده در فرایند های غشایی بوده اند [۷-۹].

چهار مورد از پر کاربرد ترین فرایند های غشایی تحت فشار، الترافیلتراسیون^۹، میکروفیلتراسیون^{۱۰}، نانوفیلتراسیون^{۱۱} و اسمز معکوس^{۱۲} هستند [۱۰]. غشاهای نانوفیلتراسیون که به عنوان غشاهای اسمز معکوس کم فشار نیز شناخته می شوند، خواص و ساختاری بین اسمز معکوس والترافیلتراسیون دارند. یکی از مزایای اصلی این غشاها فشار عملیاتی کمتر نسبت به غشاهای اسمز معکوس در کنار شار و پس زنی قابل قبول نمک های چند ظرفیتی می باشد. فناوری های مبتنی بر غشاهای نانوفیلتراسیون روش های مفید و سازگار با محیط زیستی هستند که عملکرد چشم گیری در جداسازی یون ها، رنگ ها، اسید های آمینه، آنتی بیوتیک ها، پپتید ها و تصفیه پساب های صنعتی داشته اند [۱۱-۱۴].

با وجود کاربرد وسیع و استقبال فراوان از فرایندهای فیلتراسیون غشایی و بویژه نانوفیلتراسیون در زمینه نمک زدایی و تصفیه آب و فاضلاب، استفاده از فرایند های غشایی با محدودیت ها و چالش های مختلفی مواجه است. این محدودیت ها در برخی موارد

¹ PolyVinylidene Fluoride

² Cellulose Acetate

³ PolySulfone

⁴ PolyEtherImide

⁵ PolyVinyl Chloride

⁶ PolyEtherSulfone

⁷ PolyImide

⁸ PolyAmide

⁹ UltraFiltration

¹⁰ MicroFiltration

¹¹ NanoFiltration

¹² Reverse Osmosis

باعث کاهش بازده و طول عمر مفید غشاء شده است. از جمله مهمترین چالش های فرایند های غشایی عبارتند از گرفتگی غشاء، طول عمر، پایداری و جداسازی ناقص غشاء [۱۵-۱۷]. پلی اتر سولفون به دلیل ویژگی های قابل توجه خود از جمله خواص مکانیکی خوب، پایداری حرارتی بالا، چقرمگی و مقاومت شیمیایی در برابر حلال های آلی، جهت فرایند های تصفیه آب در تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون و الترافیلتراسیون مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱۸]. در سال ۲۰۱۷ بابو و همکارانش [۱۹] غشاء نانوفیلتراسیون کامپوزیتی PES/PVA را به منظور جداسازی رنگدانه با استفاده از روش غوطه وری ساختند و عملکرد غشاء را با استفاده از فیلتراسیون جریان عرضی مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد که پس از اصلاح شار تقریباً مشابه آب خالص و حداکثر پس زنی در حدود ۹۷/۷٪ برای نمونه اصلاح شده با ۱٪ وزنی PVA بوده است. در سال ۲۰۲۰ پیدایش و همکارانش [۲۰] غشاء نانوفیلتراسیون هیبریدی جدیدی با استفاده اتصال نانولوله های کربنی پیوندی با اتیلن دی آمین با بار مثبت روی سطح بالایی پلی اترسولفون نامتقارن ساختند و اثرات اصلاح با نانولوله ها را بر آب دوستی و جداسازی فلزات ارزیابی کردند. غشاهای هیبریدی نرخ پس زنی فلزات سنگین را به ترتیب Zn ۹۶/۷٪، Mg ۹۵/۰۱٪، Cd ۹۲/۰۴٪، Cu ۹۱/۰۹٪، Ca ۹۱/۰۳٪، Ni ۹۰/۰۷٪ و Pb ۹۰/۰۵٪ نشان دادند. علاوه بر این، شار آب خالص غشاهای هیبریدی در مقایسه با غشای PES خالص به مقدار ۱۲۲٪ افزایش یافته است. خواص ضد رسوب نیز پس از اصلاح به طور قابل توجهی افزایش یافته است. داداری و همکارانش در سال ۲۰۲۲ [۲۱] غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون با خواص گرفتگی پایین، ضد باکتری بودن و کارایی بالا جهت حذف فلزات سنگین را با استفاده از نانوذرات نیکل آلومینا ساختند. کاهش زاویه تماس در غشاهای اصلاح شده از ۶۴/۱ به ۴۷/۱ درجه بیانگر بهبود یافتن آبدوستی و خاصیت تر شوندگی بوده است. همچنین غشاهای اصلاح شده عملکرد فوق العاده ای در حذف فلزات سنگین داشته اند و در بهترین حالت (غشاء اصلاح شده با ۵ درصد وزنی نانوذرات) میزان پس زنی فلزات سنگین مقدار ۹۹/۱۵٪ برای Zn^{+2} ، ۹۹/۲۷٪ برای Pb^{+2} ، ۹۸/۰۹۱٪ برای Fe^{+2} و ۹۸٪ برای Cu^{+2} بوده است.

تعادل بین نفوذپذیری آب و پس زنی نمک ها و هم چنین مشکلات گرفتگی مانند گلوگاهی توسعه گسترده تر فناوری های غشایی پلیمری را محدود تر می کند. جهت بهبود این مشکل طیف وسیعی از نانو مواد مانند نانوذرات، نانوکریستال های آلی و نانو لوله های کربنی در اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده شده اند [۱۸ و ۲۲].

تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان، ملکول آبدوست کوچکی است که از یک گروه آمین و سه گروه هیدروکسیل تشکیل شده است و در صورت استفاده از آن در فرایند اصلاح با محیط زیست سازگار است. این ماده در سال های اخیر در فرایند های جداسازی مورد توجه قرار گرفته و در برخی فرایند های غشایی نیز استفاده شده است [۲۳ و ۲۴]. در سال ۲۰۲۱ چن و همکارانش [۲۵] یک شبکه ترکیبی آلی آبدوست را بوسیله پیرو گالول^۱، و به کمک تریس هیدروکسی متیل آمینو متان روی غشاء آبریز پلی ونیلیدین فلوئوراید تشکیل دادند و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی غشاها را به طور سیستماتیک مورد آزمایش قرار دادند. با توجه به نتایج، زاویه تماس آب کاهش پیدا کرده و شار آب خالص غشاهای اصلاح شده نیز افزایش چشم گیری داشته است. همچنین بازده جداسازی امولسیون روغن در آب نیز بیش از ۹۹ درصد گزارش شده است.

اندازه مواد در مقیاس نانو اغلب منجر به واکنش پذیری بالاتر و تغییر خواص سطحی می شود. این امر موجب استفاده از نانو مواد جهت کاربرد های مختلف شده است. علاوه بر این نانومواد به دلیل اندازه ذرات کوچک، سطح فعال نسبتاً بزرگتری از فرم های توده

^۱ pyrogallol

مربوطه ارائه می دهند [۲۶]. تا کنون استفاده از نانوذرات اکسید فلزات (مانند Fe_3O_4 ، SiO_2 ، TiO_2 و ...) با موفقیت در اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون گزارش شده است [۲۷-۲۹]. نانوذرات اکسید آهن عمدتاً جهت حذف نمک ها و فلزات سنگین از سیستم های آبی استفاده می شود [۳۰]. در سال ۲۰۱۹ لیو و همکارانش [۳۱] غشاهای نانوفیلتراسیون با بازدهی بالا را از طریق ترکیب مقادیر مختلف کامپوزیت های نانولوله های هالوسایت عامل دار شده با Fe_3O_4 در ماتریس غشاء تهیه کردند. غشاهای اصلاح شده علاوه بر شار آب بالا ($8/39 \text{ L/m}^2\text{h}$) نسبت پس زنی بالایی از رنگ ها را حفظ کردند ($92/1\%$ برای قرمز کنگو و $84/7\%$ برای متیلن بلو). خاصیت ضد رسوب غشاهای اصلاح شده نیز به طور چشمگیری افزایش یافت. در سال ۲۰۱۹ حسینی و همکارانش [۳۲] عملکرد جداسازی و توانایی ضد رسوب غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون اصلاح شده توسط نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ را مورد بررسی قرار دادند. پس از اصلاح، محتوی آب غشاها افزایش و زاویه تماس آب سطح غشاها کاهش یافت که بیانگر افزایش آبدوستی غشاها پس از اصلاح بوده است. همه غشاهای اصلاح شده شار آب بالاتری را در مقایسه با غشاء اصلاح نشده نشان دادند ($3/14 \text{ L/m}^2\text{h}$) برای غشای اولیه و $9/96 \text{ L/m}^2\text{h}$ برای نمونه بهینه). پس زنی نمک نیز مقدار 82% برای غشاء اولیه و بین 77% تا 90% برای غشاهای اصلاح شده اندازه گیری شد. نانوذرات مغناطیسی دارای واکنش پذیری بالا، ظرفیت جذب عالی برای از بین بردن بسیاری از آلاینده ها و ظرفیت تبادل یونی خوب در کنار هزینه تهیه پایین هستند. با این حال پراکندگی مناسبی در حلال های آلی ندارند و جهت دستیابی به راندمان بالا به اصلاح نیاز دارند [۳۳]. در این پژوهش از نانوذرات Fe_3O_4 به عنوان پایه استفاده شده است و نانوذرات آبدوست با استفاده از تریس هیدروکسی متیل آمینو متان ساخته شده اند. در نهایت غشاهای نانوفیلتراسیون بوسیله نانوذرات سنتز شده به صورت سطحی اصلاح شدند و عملکرد آنها مورد بررسی قرار گرفت. تفاوت این پژوهش نسبت به دیگر تحقیقات انجام شده در این زمینه استفاده از نانوذرات سنتز شده مغناطیسی به کمک تریس هیدروکسی متیل آمینو متان جهت اصلاح سطح غشاهای نانو فیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون و بررسی عملکرد غشاهای اصلاح شده جهت جداسازی نمک ها و فلزات سنگین می باشد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد شیمیایی

پودر پلیمر پلی اتر سولفون با وزن ملکولی ۵۸۰۰۰ گرم بر مول تهیه شده از مرک آلمان به عنوان پلیمر پایه غشاء، پلیمر پلی وینیل پیرولیدین^۱ با وزن ملکولی ۲۵۰۰۰ گرم بر مول تولید شده از مرک آلمان به عنوان حفره ساز، دی متیل استامید^۲ تهیه شده از شرکت مرک به عنوان حلال و از آب یونیزه شده به عنوان غیر حلال استفاده شد. گلو تار آلدهید^۳ ۲۵ درصد وزنی محلول در آب، اسید سولفوریک (۹۸٪) و مونواتانول آمین تهیه شده از شرکت مرک و اتانول خالص تهیه شده از شرکت دکتر مجلی نیز برای انجام اصلاح سطحی استفاده شده است. تمامی مواد و حلال های مورد استفاده جهت سنتز نانوذرات نیز از شرکت مرک خریداری شده است. هم چنین برای بررسی عملکرد غشاء تشکیل شده از محلول ۰/۰۱ مولار نمک سولفات سدیم و محلول ۳۰۰ ppm نیترات سرب استفاده شده است. جهت بررسی گرفتگی غشاها نیز از محلول شیر خشک استفاده شده است.

¹ PolyVinylPyrrolidone

² DiMethylAcetamide

³ GlutarAldehyde

۲-۲- ساخت غشاء نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون

ابتدا با حل کردن پودر پلیمر پلی اتر سولفون و پلی وینیل پیرولیدین در حلال N,N-دی متیل استامید ، محلول پلیمری در اتاق تهیه شده و انحلال کامل پلیمر در حلال توسط همزن مغناطیسی در مدت زمان پنج ساعت صورت گرفته است. سپس محلول به دست آمده بوسیله ی یک فیلم کش بر روی شیشه کشیده شده است و لایه پلیمری موجود بر روی شیشه در حمام آب دوبار تقطیر شده و در دمای اتاق غوطه ور شده تا زمانی که جدایی فاز رخ دهد. بعد از انعقاد غشاء، آن را به یک حمام آب خالص دیگر به مدت یک روز منتقل کرده تا حلال کاملاً از آن خارج شود و برای مصارف بعدی آماده باشد.

۲-۳- ساخت نانوذرات

۲-۳-۱- روش کار عمومی برای سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن^۱ (MNPs)

۵ میلی مول $4H_2OFeCl_2$ و ۱۰ میلی مول $6H_2OFeCl_3$ را در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به یک مگنت مغناطیسی ریخته و به آن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردید. مخلوط تحت جو نیتروژن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت داده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر آمونیاک غلیظ (۲۵٪) به سرعت به مخلوط اضافه گردید. محلول به مدت یک ساعت دیگر در همین شرایط به هم زده شده و سپس در دمای محیط سرد گردید. رسوب سیاه شکل گرفته به وسیله آهنربا جدا شده و با آب دو بار تقطیر و اتانول شست و شو داده شد و در آن خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.



۲-۳-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشش دار شده با سیلیکا ($Fe_3O_4@SiO_2$)

یک گرم از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده در مرحله قبل را به همراه ۴۰ میلی لیتر اتانول و ۶ میلی لیتر آب مقطر در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. سپس ۵/۱ میلی لیتر آمونیاک ۲۰٪ اضافه گردید و به مدت ۲۰ دقیقه دیگر تحت امواج فراصوت قرار داده شد. در ادامه ۴/۱ میلی لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) اضافه گردید. سپس بالن حاوی مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت تحت جو نیتروژن در دمای محیط به هم زده شد. سپس رسوب سیاه $Fe_3O_4@SiO_2$ تشکیل شده، به وسیله آهنربا از مخلوط واکنش جدا شد. سپس چندین مرتبه با آب و اتانول شست و شو داده شد و در آن خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۲-۳-۳- عامل دار کردن نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ با ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان^۲

یک گرم نانوذره پوشش دار شده با SiO_2 را در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به آن ۴۰ میلی لیتر تولوئن اضافه گردید. مخلوط واکنش را ۳۰ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفته، یک سوسپانسیون همگن ایجاد شد. سپس ۹/۰ میلی لیتر ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان اضافه گردید. مخلوط واکنش تحت جو نیتروژن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۶

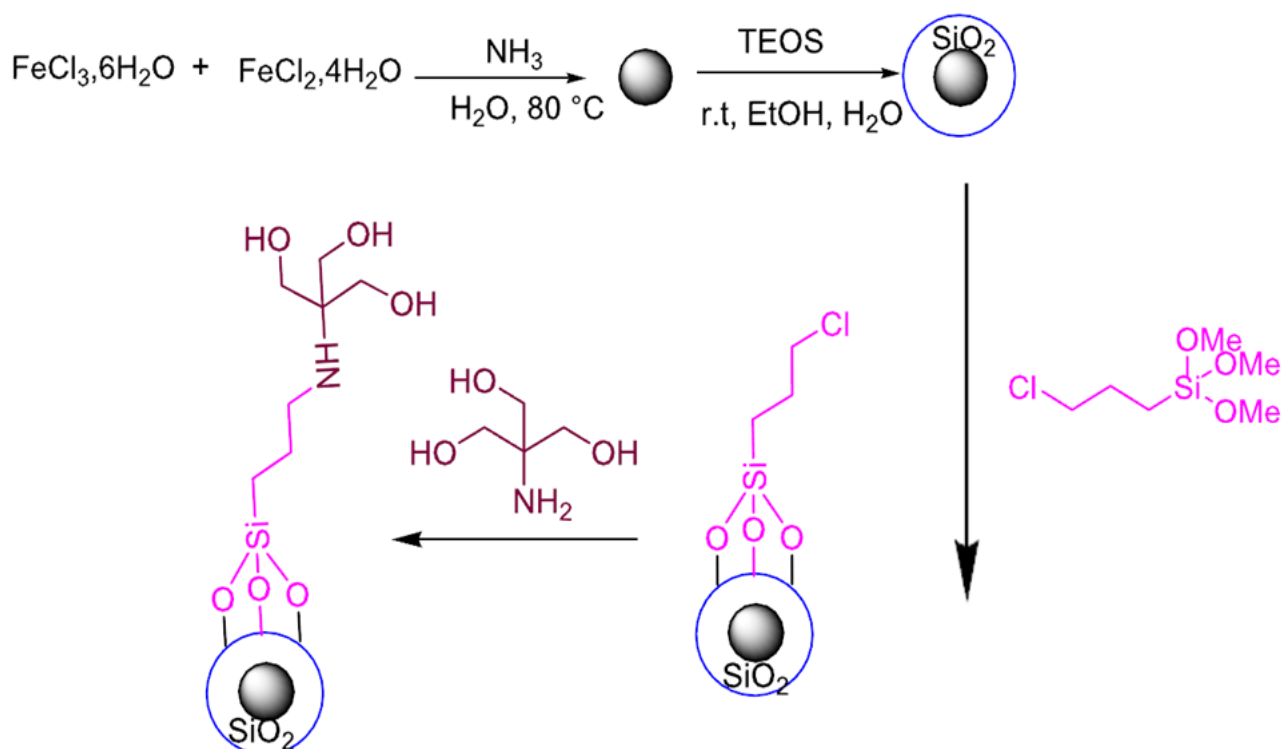
¹ Magnetic nanoparticles (MNPs)

² 3-(ChloroPropyl)TrimethoxySilane

ساعت رفلکس شد. رسوب به کمک آهنربا از مخلوط واکنش جدا شد و چندین مرتبه با تولوئن شست و شو داده شد و در آون خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۴-۳-۲- عامل دار کردن نانو ذرات مغناطیسی به وسیله تریس هیدروکسی متیل آمینو متان

یک گرم از نانو ذره کلردار شده را همراه با ۳۰ میلی لیتر تولوئن در بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. سپس ۲۰ میلی مول (۲/۴۲۳ گرم) تریس هیدروکسی متیل آمینو متان به محتویات بالن اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت تحت جو نیتروژن تحت امواج فراصوت قرار داده شد و سپس به مدت ۴۸ ساعت تحت جو نیتروژن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد رفلکس شد. محصول با تولوئن داغ و سپس با اتانول شسته شد و در آون خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. طرحی از نانوذرات سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است [۳۴ و ۳۵].



شکل ۱- طرحی از نانوذرات سنتز شده [۳۵].

۴-۲- اصلاح سطحی غشا

جهت اصلاح اولیه غشاهای پلی اتر سولفون، ابتدا غشاهای بوسیله چسب و وزنه های شیشه ای مناسب در کف پتری دیش قرار داده شدند. سپس محلول ۱۰ درصد وزنی مونواتانول آمین روی نمونه ها ریخته شد و غشاهای به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد در آون قرار گرفتند. پس از آن مونواتانول آمین باقی مانده دور ریخته شده و غشاهای بوسیله اتانول خالص چندین بار شسته شدند [۳۶ و ۳۷]. سپس غشاهای در محلول هایی با ۲٪ وزنی گلو تار آلدهید، ۴ میلی مولار اسید سولفوریک و درصدهای

مختلفی از نانو ذرات سنتز شده به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۴۳ درجه سلسیوس غوطه ور شدند [۳۸]. غشاهای ساخته شده به ترتیب M₁ (غشای اولیه و بدون اصلاح)، M₂، M₃، M₄، M₅ و M₆ نامگذاری گردیدند. ترکیب غشاهای تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- ترکیب مواد سازنده غشاهای تهیه شده (درصد وزنی)

شماره غشاء	پلی اترسولفون (درصد وزنی)	دی متیل استامید (درصد وزنی)	پلی ونیل پیرولیدن (درصد وزنی)	نانوذرات (درصد وزنی)
M ₁	۱۸	۱۱	۱	۰
M ₂	۱۸	۱۱	۱	۰/۰۲
M ₃	۱۸	۱۱	۱	۰/۰۴
M ₄	۱۸	۱۱	۱	۰/۰۶
M ₅	۱۸	۱۱	۱	۰/۰۸
M ₆	۱۸	۱۱	۱	۰/۱

۳- آنالیز غشاء

۳-۱- شار، میزان پس زنی و رفتار ضد گرفتگی غشاها

میزان شار عبوری و جداسازی محلول خوراک توسط غشاهای تهیه شده با استفاده از مخزن انتها بسته (با مساحت سطح فعال برابر با ۱۱/۹۴ سانتی متر مربع و قطر داخلی ۴/۵ سانتی متر) مورد ارزیابی قرار گرفتند. عملکرد غشاهای ساخته شده در یک مخزن انتها بسته بررسی می شود. به منظور کاهش اثر پلاریزاسیون غلظتی و عدم تشکیل کیک بر روی سطح غشا، از همزن الکتریکی استفاده شده است. مخزن گاز نیتروژن جهت تامین فشار و در واقع نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم، به همراه یک شیر تنظیم کننده فشار در خروجی آن از دیگر وسایل لازم برای انجام آزمایشات است. در حین جداسازی برای هر نمونه فشار برابر ۵ بار تنظیم گردیده است. سیستم جداسازی مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است. ابتدا غشاها به مدت ۱۰ دقیقه و در فشار ۵ بار در تماس با آب بدون یون قرار داده شدند تا ساختار غشا در زیر فشار یکنواخت گردد. سپس غشاها در فشار ۵ بار در تماس با محلول خوراک قرار گرفتند. مقدار شار خالص عبوری از غشا و مقدار پس زنی نمک با استفاده از فرمول های زیر محاسبه شده است:

$$J_v = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (۱)$$

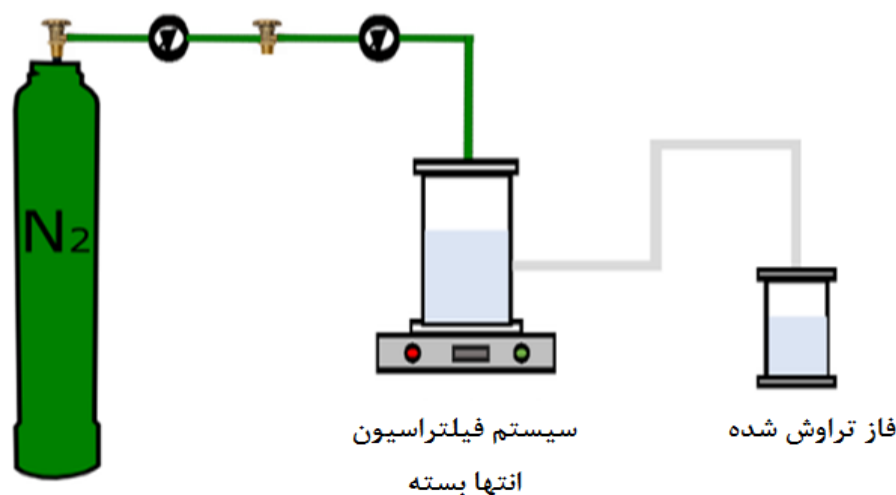
$$\text{Rejection} = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \quad (۲)$$

که در روابط بالا J_v شار آب خالص (L/m^2h) ، V مقدار شار (Lit) ، A مساحت سطح فعال غشا (m^2) و Δt زمان فرایند جداسازی برحسب ساعت است. درمورد مقدار پس زنی، C_p و C_f به ترتیب مقادیر غلظت محلول سدیم سولفات در محلول تراوش شده از غشا و محلول ورودی می باشند که با استفاده از هدایت سنج اندازه گیری شده اند [۳۹ و ۴۰].

جهت ارزیابی و مقایسه آبدوستی و خواص ضد گرفتگی غشاهای اصلاح شده نسبت نمونه اصلاح نشده، نرخ بازیابی شار (FRR) به طور دقیق اندازه گیری شده است. در این فرایند ابتدا شار آب خالص به مدت ۶۰ دقیقه اندازه گیری شد. پس از آن محفظه آزمایش بوسیله محلول شیر خشک پر و مجدداً شار برای ۶۰ دقیقه دیگر اندازه گیری شد. سپس غشاء به مدت ۳۰ دقیقه بوسیله آب خالص شست و شو داده شده و مجدداً شار آب خالص به مدت ۶۰ دقیقه دیگر اندازه گیری گردید. جهت محاسبه نرخ بازیابی شار از فرمول زیر استفاده گردیده است:

$$FRR (\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3)$$

که در رابطه بالا J_{w1} شار آب خالص قبل از فیلتراسیون محلول شیر خشک و J_{w2} شار آب خالص پس از فیلتراسیون با محلول شیر خشک می باشد.



شکل ۲- سیستم فیلتراسیون انتها بسته [۴۱].

۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ۱ و بازتابش کلی کاهش یافته (ATR) ۲

اطلاعات درباره ی ساختار و گروه های عاملی نانوذرات، ساختار مولکولی و پیوند شیمیایی غشاهای پلی اتر سولفون خالص و اصلاح شده، با استفاده از تبدیل فوریه طیف مادون قرمز و بازتابش کلی کاهش یافته گزارش می شود.

¹ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

² Attenuated Total Reflectance

۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)^۱

پس از اصلاح غشاء، عکس میکروسکوپ الکترونی از سطح غشاهای ساخته شده، مورد بررسی قرار گرفت. نمونه های آماده شده بوسیله ی یک لایه نازک از طلا لایه نشانی گردیدند. این عکس ها در شرایط خلاء بالا در ۱۵kv گرفته شدند.

۳-۴- اندازه گیری زاویه تماس

زاویه تماس یکی از روش های مشاهده آب دوست بودن سطح غشاهای ساخته شده می باشد. برای محاسبه زاویه تماس، مماسی از قطره به سطح جامد رسم می شود که زاویه بین مماس و سطح جامد زاویه تماس می باشد. برای این کار از هر غشای ساخته شده، ۳ نمونه کوچک از قسمت های مختلف غشاء بریده شد. این کار جهت حداقل سازی خطای آزمایش انجام گردید. سپس قطره آب روی سطح این نمونه ها چکانده شد و در نهایت مقدار میانگین برای هر نمونه گزارش گردید.

۳-۵- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)^۲

جهت بررسی زبری سطح غشاهای ساخته شده و گزارش پارامتر های مربوط به زبری از میکروسکوپ نیروی اتمی و تصاویر سه بعدی سطح استفاده شده است.

۳-۶- طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP)^۳

تجزیه و تحلیل عنصری غلظت فلز سنگین سرب در خوراک و فاز تراوش شده بوسیله طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی انجام شده است.

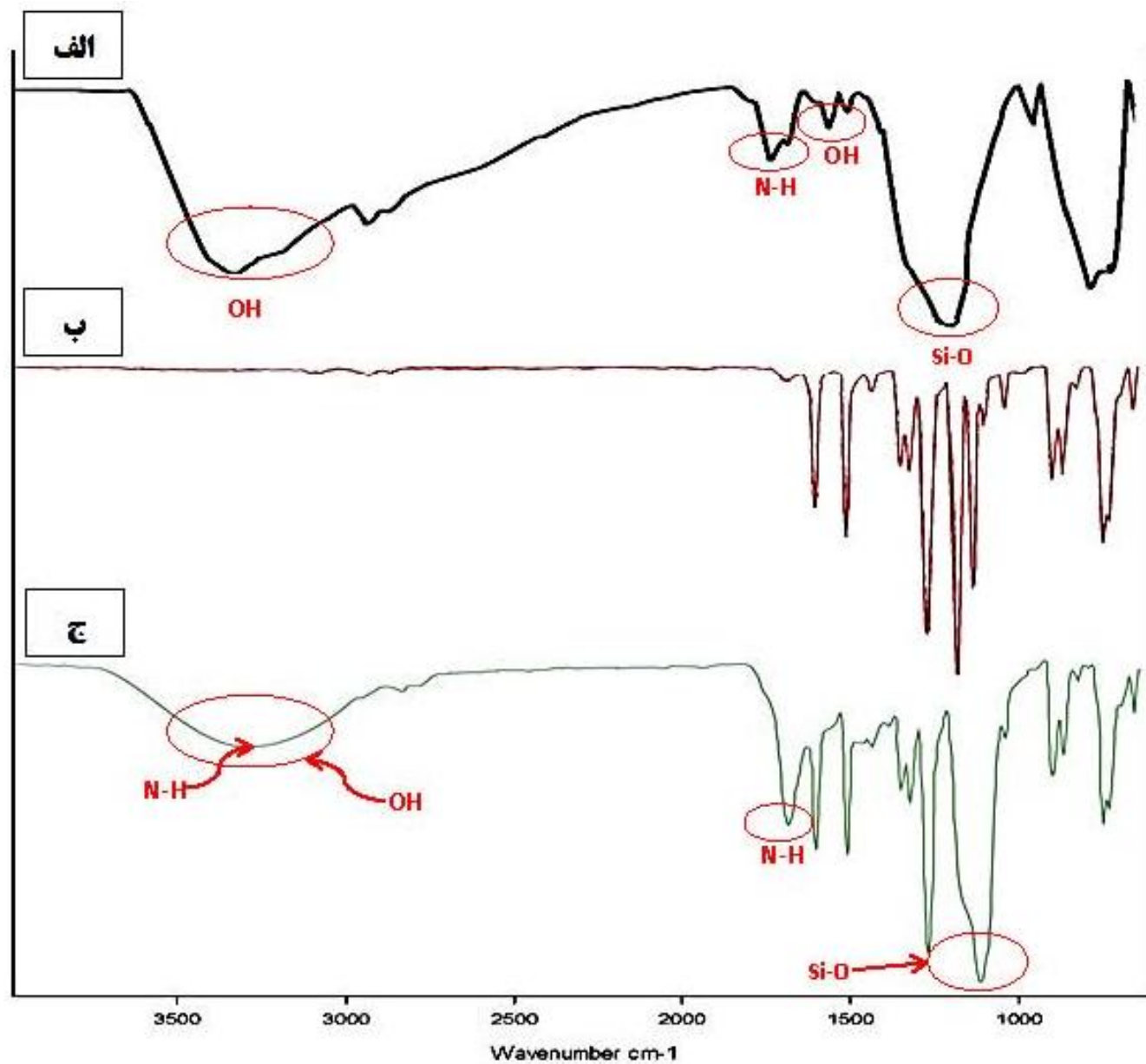
¹ Scanning Electron Microscopy

² Atomic Force Microscopy

³ Inductively coupled plasma

۴- بحث و نتایج

۴-۱- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و بازتابش کلی کاهش یافته

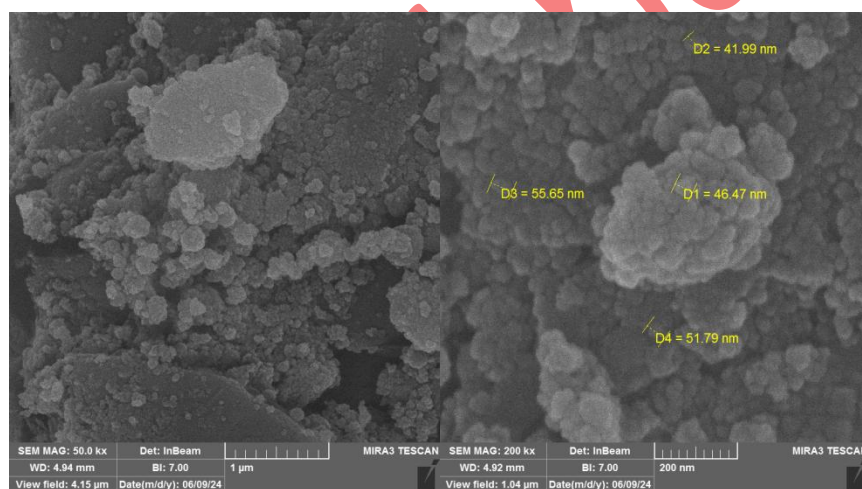


شکل ۳- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و بازتابش کلی کاهش یافته: الف) نانوذرات سنتز شده، ب) غشاء پایه و ج) غشاء M₆

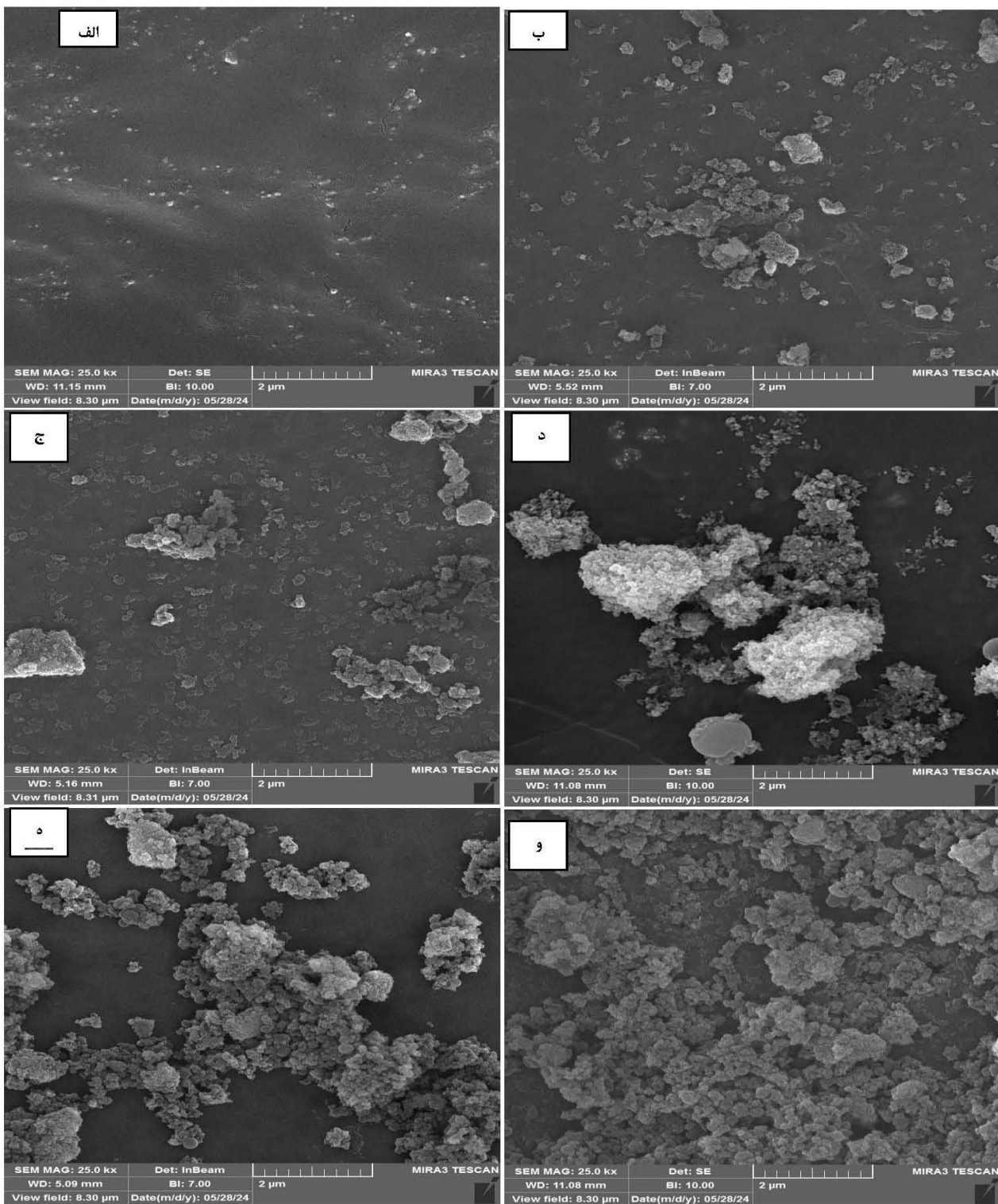
طیف های مربوط به نانوذرات سنتز شده، غشاء پایه و غشاء اصلاح شده بوسیله نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده اند. با توجه به طیف مربوط به نانوذرات سنتز شده، پیک پهن موجود در محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی OH و پیک موجود در محدوده ۱۶۳۰ cm⁻¹ نشان دهنده ارتعاشات پیچشی این گروه عاملی می باشد. هم چنین ارتعاشات کششی Si-O در

محدوده 1100 cm^{-1} مشاهده می شود. پیک موجود در محدوده 2850 cm^{-1} نیز نشان دهنده قرار گرفتن ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان روی نانوذرات Fe_3O_4 می باشد. همچنین پیک موجود در محدوده 1648 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات پیوند N-H می باشد [۳۵ و ۴۲]. با توجه به نتایج بدست آمده از طیف IR می توان ادعا کرد که نانوذرات Fe_3O_4 به خوبی پوشش داده شده اند. پیک های موجود در نقاط 1486 و 1578 cm^{-1} در طیف مربوط به غشاء پایه از مشخصه های پلی اتر سولفون می باشند [۴۳]. برهم کنش بین نانوذرات و سطح غشاء در طیف ج قابل مشاهده می باشد. پس از اصلاح سطح بوسیله مونواتانول آمین و نانوذرات پیک های مربوط به پیوند NH در محدوده 3300 و 1650 cm^{-1} در سطح غشاء مشاهده می شود [۳۵ و ۴۲]. هم چنین پیک پهن موجود در محدوده 3000 تا 3500 cm^{-1} نیز مربوط به گروه عاملی OH می باشد. این موارد بیانگر تغییر سطح غشاء پس از اصلاح می باشد. همانطور که مشاهده می شود پیک جذبی موجود در محدوده 3000 تا 3500 cm^{-1} پس از اصلاح پهن تر و مشخص تر از حالت اولیه می باشد که این امر احتمالا به علت وجود گروه های عاملی OH در سطح نانوذرات می باشد.

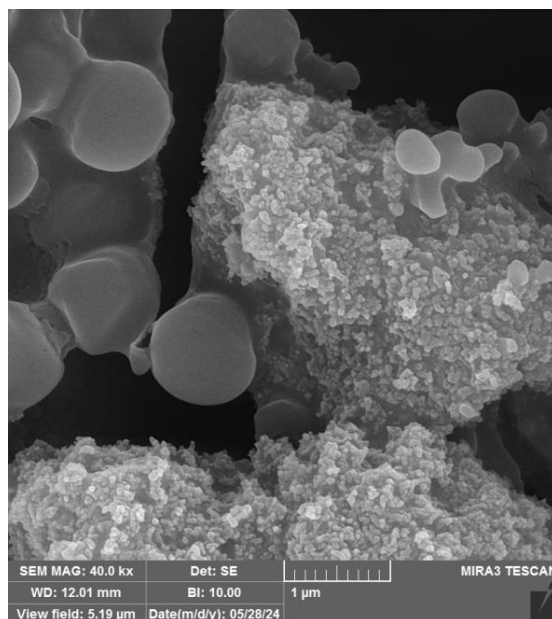
۲-۴- نتایج بررسی عکس های میکروسکوپ الکترونی



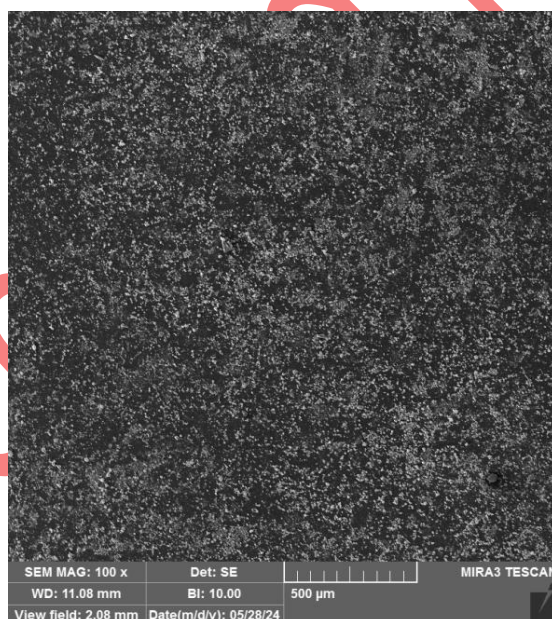
شکل ۴- عکس های میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوذرات



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح: الف) غشاء اولیه (M_1)، ب) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۲ درصد وزنی نانوذره (M_2)، ج) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۴ درصد وزنی نانوذره (M_3)، د) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۶ درصد وزنی نانوذرات (M_4)، ه) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۸ درصد وزنی نانوذره (M_5)، و) غشاء اصلاح شده با ۰/۱ درصد وزنی نانوذره (M_6).



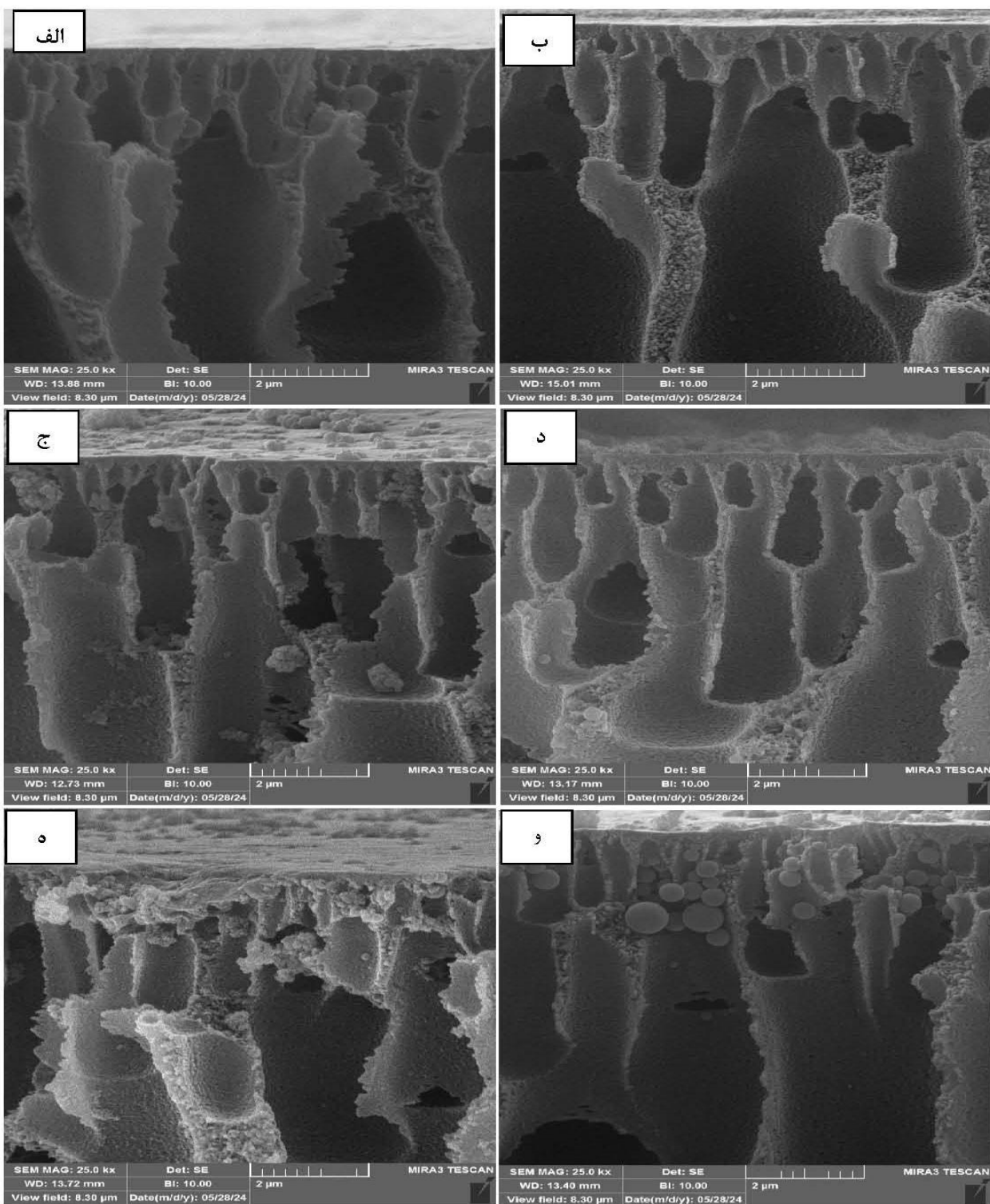
شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی از نحوه قرارگیری نانوذرات بر موناتانول آمین



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی از پراکندگی نانوذرات در سطح غشاء M6

عکس های SEM مربوط به نانوذرات سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۵ نیز نشان دهنده عکس های میکروسکوپ الکترونی سطح غشاهای M1، M2، M3، M4، M5 و M6 می باشد. عناصر اصلاح کننده روی سطح غشاها پس از اصلاح به وضوح در شکل دیده می شود. سطح غشاء پلی اترسولفون اولیه نسبتاً صاف می باشد. در صورتیکه پس از اصلاح، وجود عوامل اصلاح کننده روی سطح کاملاً قابل تشخیص می باشد. همانطور که در شکل قابل مشاهده است، نرخ ایجاد رسوب عوامل

اصلاح کننده روی سطح غشاها با افزایش غلظت افزایش یافته است. وجود عوامل اصلاح کننده، اتصال عرضی بین نانوذرات با سطح و تشکیل پیوندهای متقابل در ساختار غشاء باعث ایجاد ساختار ناهموار سطح پس از اصلاح می باشد [۴۴]. در لایه تشکیل شده به دلیل وجود نانوذرات ساختارهای قلمبه شده (گره مانند) کوچکی قابل مشاهده می باشد. با تغییر مورفولوژی ایجاد شده، سطح فعال بزرگتری انتظار می رود که می تواند برای نرخ شار آب بالاتر مفید باشد [۴۵]. وجود این عوامل روی سطح غشاء باعث افزایش زبری سطح نسبت به حالت اولیه می باشد. شکل ۶ نیز به صورت واضح تر اتصال نانوذرات به مونواتانول آمین را به تصویر کشیده است. همانطور که مشاهده می شود نانوذرات عمدتاً از طریق مونواتانول آمین به سطح غشاء متصل شده اند. پراکندگی ذرات در سطح غشاء اصلاح شده نیز در شکل ۷ قابل مشاهده است. همانطور که مشاهده می شود نانوذرات با پراکندگی مناسب و به صورت یکنواخت روی سطح غشاء قرار گرفته اند.



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی: الف) غشاء اولیه (M_1)، ب) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۲ درصد وزنی نانوذره (M_2)، ج) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۴ درصد وزنی نانوذره (M_3)، د) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۶ درصد وزنی نانوذرات (M_4)، ه) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۸ درصد وزنی نانوذره (M_5)، و) غشاء اصلاح شده با ۰/۱ درصد وزنی نانوذره (M_6).

عکس های مقطع عرضی غشاهای اولیه و اصلاح شده در شکل ۸ نشان داده شده اند. همه غشاها مورفولوژی مقطعی متخلخل و انگشت مانند با لایه بالایی متراکم دارند که از جمله ویژگی های رایج در ساختار غشاهای متخلخل نامتقارن می باشد. لایه متراکم سطحی، جریان آب خالص را به دلیل منافذ کوچکتر محدود می کند، اما عملکرد جداسازی را با جلوگیری از عبور املاح از این لایه بهبود می بخشد [۴۶]. همانطور که در شکل قابل مشاهده است عوامل اصلاح کننده سطح پس از اصلاح علاوه بر سطح غشاء درون حفرات سطحی نیز قرار گرفته اند و باعث کاهش اندازه کانال ها و حفرات سطح غشاء شده اند. افزایش ضخامت لایه جداساز سطحی غشاء پس از اصلاح نیز که به علت قرار گرفتن عوامل اصلاح کننده روی سطح غشاء می باشد به وضوح قابل مشاهده است. همانطور که در شکل نیز مشاهده می گردد با افزایش غلظت نانوذرات، ضخامت لایه سطحی جداساز نیز (به خصوص در غلظت های ۰/۰۸ و ۰/۱ درصد وزنی نانوذره) افزایش یافته است.

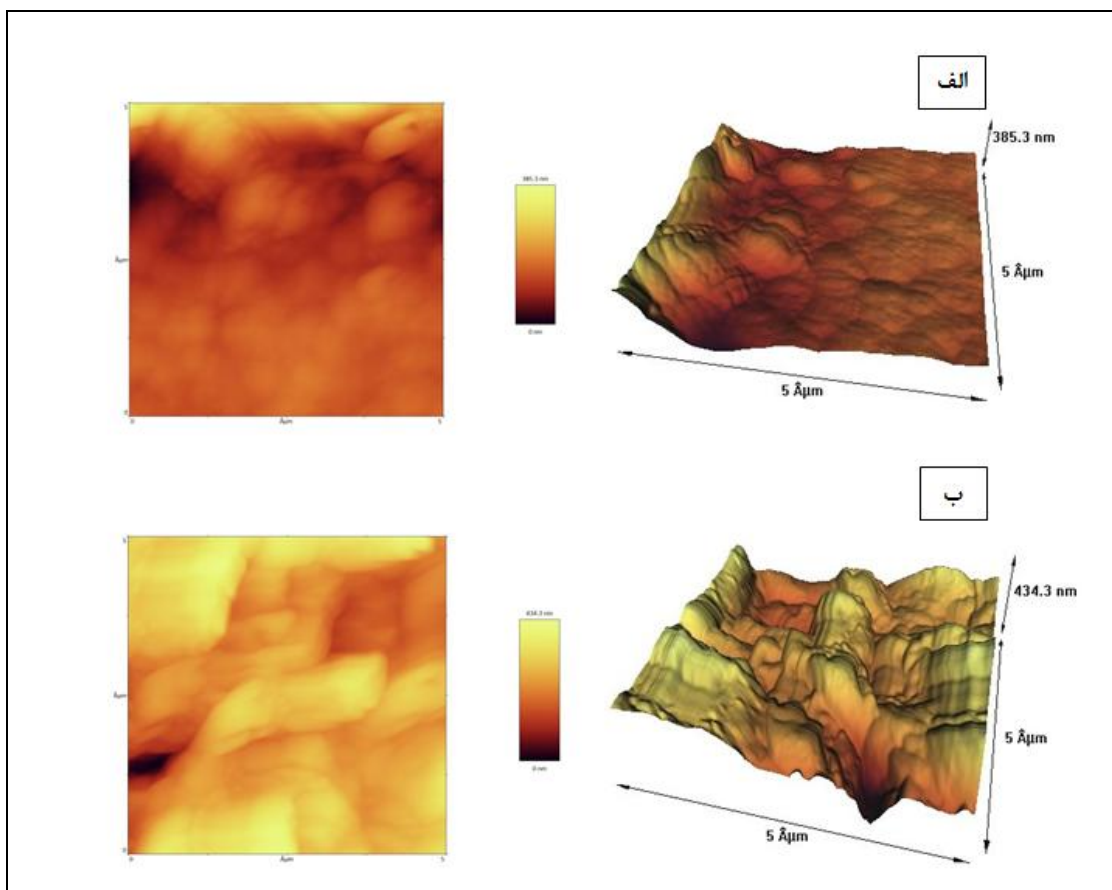
۳-۴- زاویه تماس سطح

از تست زاویه تماس جهت اندازه گیری آبدوستی سطح غشاهای اولیه و اصلاح شده استفاده شده است. به طور کلی، زاویه تماس کوچکتر نشان دهنده آب دوستی بهتر غشاها می باشد [۴۷]. افزایش آبدوستی باعث افزایش شار و کاهش گرفتگی در غشاها می گردد [۴۸]. زاویه تماس غشاء اولیه و غشاهای اصلاح شده در جدول ۲ آمده است. با توجه به جدول، غشاء اولیه بیشترین زاویه تماس را ارائه داده است که این امر نشان دهنده آبریزی نمونه قبل از اصلاح می باشد. پس از اصلاح و با افزایش غلظت نانوذرات زاویه تماس رفته رفته کاهش می یابد، با توجه به این نکته که نانوذرات شامل گروه های عاملی آبدوست می باشند در نتیجه گروه های هیدروکسیل بسیاری در محیط های آبی بوجود خواهد آمد و زاویه تماس در سطح غشاهای اصلاح شده کاهش می یابد. وجود نانوذرات مغناطیسی آبدوست در روند کاهشی زاویه تماس آب مشاهده شده نیز موثر می باشد [۴۶]. علاوه بر این، تعداد قابل توجه گروه های عاملی آبدوست به علت حضور مونواتانول آمین روی سطح غشاء نیز در آبدوستی بیشتر سطح تاثیرگذار بوده است. با توجه به نتایج زاویه تماس سطح از مقدار ۶۳ (مربوط به غشاء اصلاح نشده) به مقدار ۱۸ کاهش یافته است. کمترین زاویه تماس نیز مربوط به نمونه های M4 و M5 می باشد که حاوی بیشترین غلظت از نانوذرات هستند.

جدول ۲- زاویه تماس سطح غشاهای اولیه و اصلاح شده

شماره غشاء	زاویه تماس
M ₁	۶۳
M ₂	۴۲
M ₃	۳۷
M ₄	۲۵
M ₅	۲۱
M ₆	۱۸

۴-۴- زبری سطح و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی غشاها



شکل ۹- تصاویر سه بعدی سطح: الف) غشاء اولیه، ب) غشاء اصلاح شده با ۱٪ درصد وزنی از نانوذرات (M_6)

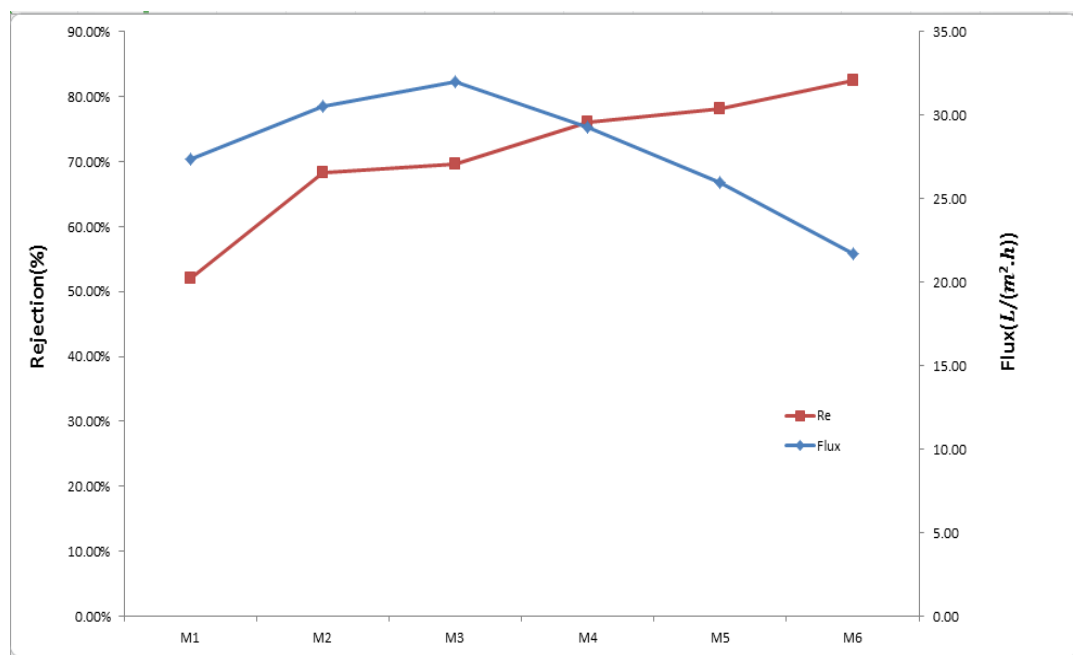
جدول ۳- پارامترهای زبری سطح غشاهای M_1 و M_6

غشاء	زبری متوسط سطح (نانومتر)
M_1	۵/۴۳
M_6	۴۶۱/۵۳

تصاویر آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی در فضای $5 \mu m$ در $5 \mu m$ برای غشاء اولیه و نمونه بهینه در شکل ۹ نشان داده شده است. پارامترهای مربوط به زبری سطح نیز در جدول ۳ ارائه داده شده است. با توجه به نتایج، زبری سطح پس از اصلاح به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. این نتیجه اثبات کننده قرار گرفتن عوامل اصلاح کننده روی سطح غشاء می باشد. همانطور که در عکس های SEM نیز قابل مشاهده است قرار گرفتن مونواتانول آمین و نانوذرات روی سطح غشاء باعث ایجاد ناهمواری در سطح

غشاهای پس از اصلاح شده است. پیوند شیمیایی بین نانوذرات، مونواتانول آمین و سطح غشاء نیز می تواند عامل دیگر این افزایش باشد [۴۴].

۵-۴- بررسی شار و پس زنی نمک سولفات سدیم



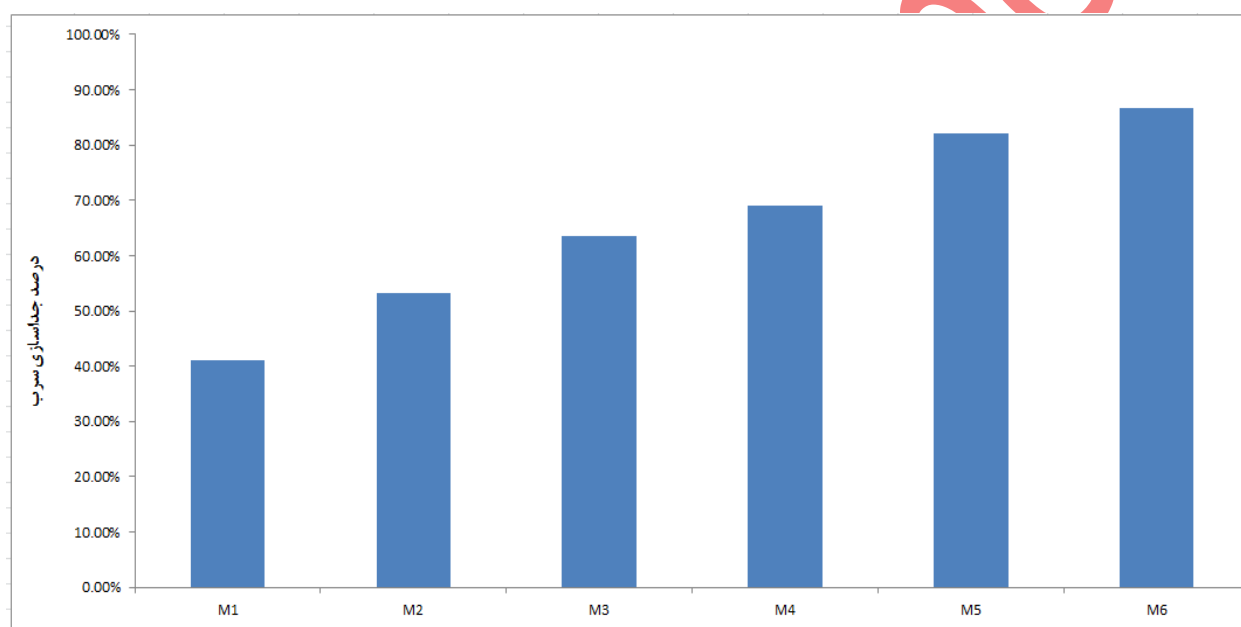
شکل ۱۰- مقایسه شار و پس زنی نمک سولفات سدیم برای غشاهای خالص و اصلاح شده

تغییرات شار محلول ۰/۰۱ مولار نمک سولفات سدیم در غلظت های مختلف نانوذرات در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل، شار در غشاهای پس از اصلاح در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. بیشترین شار گزارش شده مربوط به غشاء M3 می باشد. این امر به دلیل حضور گروه های عاملی آبدوست هیدروکسیل و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی با ملکول های آب می باشد. همانطور که گفته شد عوامل سطحی به صورت ساختارهای قلمبه شده (گره مانند) کوچکی پس از اصلاح روی سطح غشاء قرار گرفته اند. از چنین تغییر مورفولوژی سطحی ایجاد شده ای سطح فعال بزرگتری انتظار می رود که در نتیجه می تواند برای نرخ شار آب بالاتر مفید باشد [۴۵]. پس از آن شار در غلظت های بالاتر از نانوذرات (۱۰ بالاتر از ۰/۰۶ درصد) کاهش یافت (تا مقدار ۲۱ L/m²h برای ۰/۱ درصد وزنی). این کاهش احتمالاً به علت انسداد حفرات و کاهش اندازه متوسط حفرات سطحی در غلظت های بالاتر نانوذرات می باشد. افزایش غلظت و انباشتگی نانوذرات موجب گرفتگی برخی از حفرات سطحی و عدم عبور جریان از آنها می شود [۴۹]. عکس های SEM مربوط به مقطع عرضی غشاهای نیز به وضوح انسداد حفرات و لایه چگال تشکیل شده روی سطح غشاء را با افزایش غلظت نانوذرات نشان می دهد.

اثر اصلاح سطحی و غلظت نانوذرات بر پس زنی نمک سولفات سدیم نیز در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، پس زنی نمک سولفات سدیم در نتیجه اصلاح سطح در تمامی نمونه ها نسبت به نمونه اصلاح نشده افزایش یافته است (این مقدار از ۵۲ درصد در غشاء M1 تا ۸۱ درصد در غشاء M6 افزایش یافته است). همانطور که گفته شد نانوذرات دارای گروه های عاملی

آبدوست می باشند و به منظور ارتقاء خاصیت آبدوستی و انتخاب پذیری، جهت اصلاح غشاء از آنها استفاده شده است. با توجه به نتایج، استفاده از نانوذرات در اصلاح غشاء باعث افزایش آبدوستی سطح پس از اصلاح شده است [۵۰]. از طرفی توزیع مناسب نانوذرات روی سطح غشاء نیز باعث ایجاد سایت های فعال بیشتر جهت حذف یون های نمک می گردد. ممانعت فضایی از جمله مکانیسم های تعیین کننده در حذف یون ها توسط غشاهای نانوفیلتراسیون به شمار می آید [۵۱]. لایه چگال سطحی ایجاد شده پس از اصلاح، قرارگیری عوامل اصلاح کننده در ساختار حفرات سطحی و کاهش سایز حفرات سطحی غشاء باعث کاهش فضای عبور یون در آنها شده که منتهی به روند افزایشی پس زنی با افزایش غلظت نانوذرات می باشد. بنابراین تحت این شرایط ممانعت فضایی از جمله دلایل تفاوت در میزان پس زنی به شمار می آید.

۴-۶- جداسازی فلز سرب

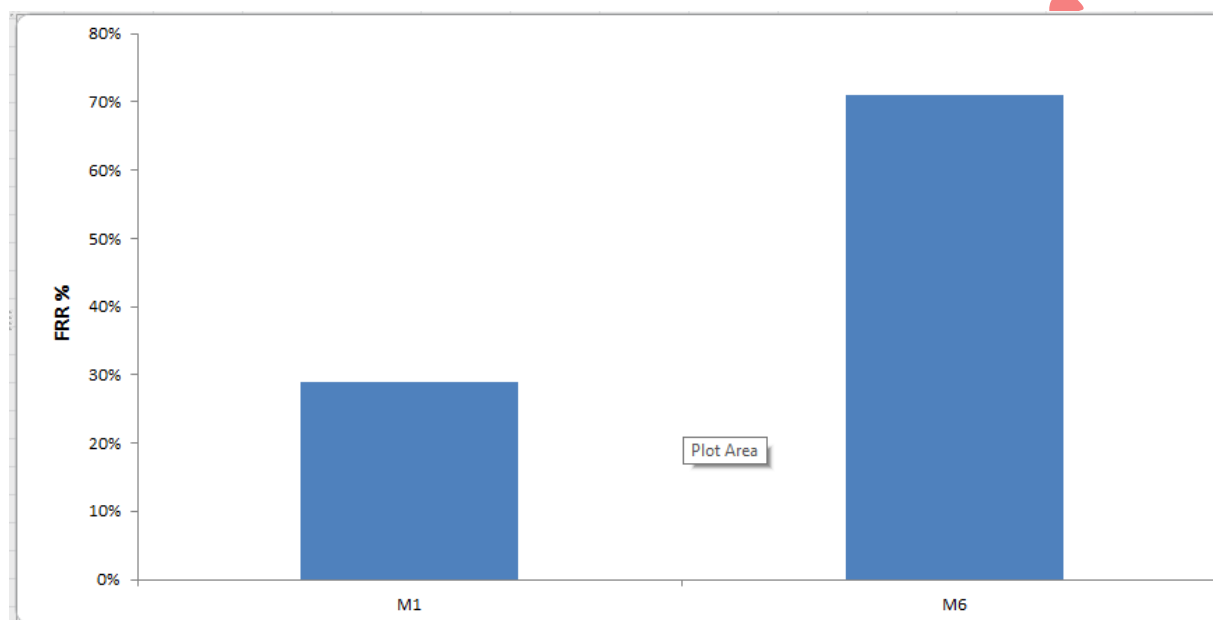


شکل ۱۱- مقایسه درصد جداسازی فلز سرب برای غشاهای خالص و اصلاح شده

فلز سرب با غلظت ۳۰۰ ppm به عنوان نمونه جهت بررسی عملکرد غشاء در حذف فلزات سنگین انتخاب شده است. نتایج جداسازی فلز سرب در شکل ۱۱ نشان داده شده است. اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 توسط لیگاند های آلی مختلف حاوی اهدا کننده های الکترون با چگالی بالا، باعث ایجاد پیوند های هماهنگی با اکثر یون های فلزی می گردد که در نتیجه باعث حذف بیشتر فلز سرب در نمونه های اصلاح شده نسبت به نمونه اولیه گردیده است [۵۲]. اندازه منافذ و جذب توسط گروه های عاملی از جمله عوامل اصلی در جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون هستند [۵۳]. تاثیر حذف بر اساس اندازه ذرات و منافذ به صورت آشکار در نتایج مشاهده می شود. کاهش اندازه کانال های عبوری سطح پس از اصلاح غشاء نشان می دهد که غشاهای اصلاح شده عملکرد بهتری در حذف فلز سنگین داشته اند. با افزایش غلظت نانوذرات، تعداد سایت های جذب سطح غشاء افزایش یافته، پوشش سطحی توسط عوامل اصلاح کننده آن بیشتر شده، لایه چگال تشکیل شده روی سطح ضخیم تر شده و در نتیجه میزان جداسازی فلز سرب نسبت به نمونه اولیه افزایش یافته است. میزان جداسازی فلز سرب از ۴۱٪ برای غشاء اصلاح نشده به ۸۷٪ برای غشاء M_6

افزایش یافته است. تحقیقات نشان داده اند که گروه های عاملی هیدروکسیل قابلیت اتصال با فلز سنگین را دارند [۵۴]. در میان غشاهای اصلاح شده، با افزایش غلظت نانوذرات از ۰/۲ تا ۰/۱ درصد وزنی، گروه های هیدروکسیل موجود در سطح غشا و در نتیجه جایگاه های فعال جهت حذف یون ها روی سطح غشاء افزایش یافته است. این امر باعث روند افزایشی در جداسازی فلز در غشاها پس از اصلاح بوده است.

۴-۷- گرفتگی



شکل ۱۲- مقادیر FRR% برای غشاهای ساخته شده

جهت ارزیابی خواص ضد گرفتگی غشاها از نسبت بازیابی شار (FRR) استفاده شده است. در این روش ابتدا به مدت ۶۰ دقیقه شار آب خالص و پس از آن ۶۰ دقیقه شار محلول شیر خشک اندازه گیری گردید. سپس غشاها به مدت ۳۰ دقیقه توسط آب مقطر شست و شو داده شدند و مجدداً ۶۰ دقیقه شار آب خالص برای آنها اندازه گیری گردید. همانطور که در شکل ۱۲ دیده می شود نرخ بازیابی شار در غشاهای اصلاح شده به مقدار قابل توجهی نسبت به غشاء اولیه افزایش یافته است. عوامل قطبی و آبدوست سطح غشاء تمایل کمتری به جذب اجزاء آب گریز در محلول شیر دارند و لذا این اجزا به طور موقت در سطح غشاهای اصلاح شده به دام افتاده و پس از شست و شوی غشاء به مقدار قابل توجهی از سطح آن جدا شده است. در واقع می توان گفت عوامل آبدوست سطح غشاء پس از اصلاح با ملکول های آب سازگار تر هستند که این امر باعث افزایش نرخ بازیابی شار پس از اصلاح بوده است.

۵- نتیجه گیری

در این پژوهش غشاهای نانوفیلتراسیون پلیمری پلی اترسولفون با استفاده از روش غوطه وری در حمام غیر حلال ساخته شدند و اثر اصلاح سطحی و غلظت های مختلف از نانوذرات آهن سنتز شده بوسیله تریس هیدروکسی متیل آمینو متان در ساختار آنها مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز های FESEM و FTIR بیانگر سنتز موفقیت آمیز نانوذرات می باشد. آنالیز های

SEM, ATR و AFM نیز قرارگیری نانوذرات روی سطح غشاهای اصلاح شده را به خوبی تایید می نماید. افزودن نانوذرات تا ۰/۰۶٪ وزنی منجر به افزایش شار عبوری از غشاء و در غلظت های بالاتر باعث کاهش شار عبوری گردید. افزایش غلظت نانوذرات در غشاهای اصلاح شده در روند نرخ پس زنی اثر مثبت داشت. به طوری که با افزایش غلظت نانوذرات از ۰/۰۲٪ وزنی تا ۰/۱٪ وزنی میزان پس زنی از ۶۶/۸٪ به ۸۱٪ رسید. بیشترین میزان پس زنی مربوط به غشاء M6 (غشاء اصلاح شده با ۰/۱٪ وزنی نانوذرات) بود که تقریباً ۵۵/۷٪ بیشتر از پس زنی مربوط به غشاء تهیه شده از پلی اتر سولفون خالص می باشد. میزان جداسازی فلز سرب از ۴۱٪ مربوط به غشاء پایه به ۸۷٪ مربوط به غشاء M6 افزایش یافته است. هم چنین مقادیر حاصل از زاویه تماس آب سطح غشاها بیانگر افزایش میزان آبدوستی غشاء در نتیجه اصلاح سطح بوسیله نانوذرات می باشد (کاهش زاویه تماس از ۶۳ درجه مربوط به غشاء اولیه به ۱۸ درجه مربوط به غشاء M6). نتیجه این امر بهبود خواص ضد گرفتگی غشاء و افزایش نرخ بازیابی شار پس از اصلاح می باشد.

جدول علائم و نشانه ها

علائم	شرح
J_v	شار آب خالص
V	مقدار شار
A	مساحت سطح فعال غشاء
Δt	زمان فرایند جداسازی
C_p	غلظت محلول سدیم سولفات در محلول تراوش شده از غشا
C_f	غلظت محلول سدیم سولفات در محلول ورودی
FRR	نرخ بازیابی شار
J_{w1}	شار آب خالص قبل از فیلتراسیون محلول شیر خشک
J_{w2}	شار آب خالص پس از فیلتراسیون با محلول شیر خشک

[1] Ekambaram, K. and Doraisamy, M., 2017. Surface modification of PVDF nanofiltration membrane using Carboxymethylchitosan-Zinc oxide bionanocomposite for the removal of inorganic salts and humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 525, pp.49-63.

[۲] مدائنی، سید سیاوش. "غشا و فرایندهای غشایی"، انتشارات طاق بستان، دانشگاه رازی کرمانشاه، چاپ اول، ۱۳۸۱

[3] Schneider, L.M., 2014. Hybrid polyPOSS-amide Membranes for Nanofiltration (Bachelor's thesis, University of Twente).

Kang, G.D. and Cao, Y.M., 2014. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review. *Journal of membrane science*, 463, pp.145-165.

[5] Zhu, W.P., Sun, S.P., Gao, J., Fu, F.J. and Chung, T.S., 2014. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 456, pp.117-127.

[6] Ahmed, S.F., Mehejabin, F., Momtahin, A., Tasannum, N., Faria, N.T., Mofijur, M., Hoang, A.T., Vo, D.V.N. and Mahlia, T.M.I., 2022. Strategies to improve membrane performance in wastewater treatment. *Chemosphere*, 306, p.135527.

[7] McCloskey, B.D., Park, H.B., Ju, H., Rowe, B.W., Miller, D.J. and Freeman, B.D., 2012. A bioinspired fouling-resistant surface modification for water purification membranes. *Journal of membrane science*, 413, pp.82-90.

[8] Mansoori, S., Davarnejad, R., Matsuura, T. and Ismail, A.F., 2020. Membranes based on non-synthetic (natural) polymers for wastewater treatment. *Polymer Testing*, 84, p.106381.

[9] Zhao, Y., Liao, Y., Li, C., Yin, Y., Wang, R. and Liu, Y., 2024. Constructing nanofiltration membrane on hydrophobic PVDF and PTFE substrates via reverse interfacial polymerization. *Separation and Purification Technology*, 334, p.125944.

[10] Bandehali, S., Parvizian, F., Moghadassi, A. and Hosseini, S.M., 2020. High water permeable PEI nanofiltration membrane modified by L-cysteine functionalized POSS nanoparticles with promoted antifouling/separation performance. *Separation and Purification Technology*, 237, p.116361.

[11] Gan, F., Jiang, S., Zhou, J., Wang, J., Wen, J., Mo, J., Han, S., Fan, L., Yi, N. and Wu, Y., 2022. Architecting dual coordination interactions in polyimide for constructing structurally controllable high-performance nanofiltration membranes. *European Polymer Journal*, 181, p.111702.

[12] Baker, R.W., 2023. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.

[13] Hailemariam, R.H., Woo, Y.C., Damtie, M.M., Kim, B.C., Park, K.D. and Choi, J.S., 2020. Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review. *Advances in colloid and interface science*, 276, p.102100.

- [14] Koh, J.H., Kim, Y.W., Park, J.T., Min, B.R. and Kim, J.H., 2008. Nanofiltration membranes based on poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-poly (styrene sulfonic acid). *Polymers for Advanced Technologies*, 19(11), pp.1643-1648.
- [15] Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W. and Leysen, R., 2003. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental progress*, 22(1), pp.46-56.
- [16] Zhao, D., Qiu, L., Song, J., Liu, J., Wang, Z., Zhu, Y. and Liu, G., 2019. Efficiencies and mechanisms of chemical cleaning agents for nanofiltration membranes used in produced wastewater desalination. *Science of The Total Environment*, 652, pp.256-266.
- [17] Tul Muntha, S., Kausar, A. and Siddiq, M., 2017. Advances in polymeric nanofiltration membrane: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(8), pp.841-856.
- [18] Luque-Alled, J.M., Abdel-Karim, A., Alberto, M., Leaper, S., Perez-Page, M., Huang, K., Vijayaraghavan, A., El-Kalliny, A.S., Holmes, S.M. and Gorgojo, P., 2020. Polyethersulfone membranes: From ultrafiltration to nanofiltration via the incorporation of APTS functionalized-graphene oxide. *Separation and Purification Technology*, 230, p.115836.
- [19] Babu, J. and Murthy, Z.V.P., 2017. Treatment of textile dyes containing wastewaters with PES/PVA thin film composite nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 183, pp.66-72.
- [20] Peydayesh, M., Mohammadi, T. and Nikouzad, S.K., 2020. A positively charged composite loose nanofiltration membrane for water purification from heavy metals. *Journal of Membrane Science*, 611, p.118205.
- [21] Dadari, S., Rahimi, M. and Zinadini, S., 2022. Removal of heavy metal from aqueous medium using novel high-performance, antifouling, and antibacterial nanofiltration polyethersulfone membrane modified with green synthesized Ni-doped Al₂O₃. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(9), pp.2424-2443.
- [22] Bai, L., Wu, H., Ding, J., Ding, A., Zhang, X., Ren, N., Li, G. and Liang, H., 2020. Cellulose nanocrystal-blended polyethersulfone membranes for enhanced removal of natural organic matter and alleviation of membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 382, p.122919.
- [23] Liu, B.L., Ooi, C.W., Ng, I.S., Show, P.L., Lin, K.J. and Chang, Y.K., 2020. Effective purification of lysozyme from chicken egg white by tris (hydroxymethyl) aminomethane affinity nanofiber membrane. *Food chemistry*, 327, p.127038.
- [24] Khot, S.S., Anbhule, P.V., Desai, U.V. and Wadgaonkar, P.P., 2018. Tris-hydroxymethylaminomethane (THAM): An efficient organocatalyst in diversity-oriented and environmentally benign synthesis of spirochromenes. *Comptes Rendus Chimie*, 21(9), pp.814-821.
- [25] Wang, J., Yang, L., Xie, J., Wang, Y. and Wang, T.J., 2020. Surface amination of silica nanoparticles using tris (hydroxymethyl) aminomethane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(49), pp.21383-21392.
- [26] Goh, P.S., Ng, B.C., Lau, W.J. and Ismail, A.F., 2015. Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment. *Separation & Purification Reviews*, 44(3), pp.216-249.

- [27] Puerari, R.C., Gonçalves, R.A., Justino, N.M., Vicentini, D.S. and Matias, W.G., 2020. The influence of amine-functionalized SiO₂ nanostructures upon nanofiltration membranes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, p.100287..
- [28] Bagheripour, E., Moghadassi, A.R., Parvizian, F., Hosseini, S.M. and Van der Bruggen, B., 2019. Tailoring the separation performance and fouling reduction of PES based nanofiltration membrane by using a PVA/Fe₃O₄ coating layer. *Chemical Engineering Research and Design*, 144, pp.418-428.
- [29] Wei, S., Chen, Y., Hu, X., Wang, C., Huang, X., Liu, D. and Zhang, Y., 2020. Monovalent/Divalent salts separation via thin film nanocomposite nanofiltration membrane containing aminated TiO₂ nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 112, pp.169-179.
- [30] Gholami, A., Moghadassi, A.R., Hosseini, S.M., Shabani, S. and Gholami, F., 2014. Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), pp.1517-1522.
- [31] Liu, X., Chen, Y., Deng, Z. and Yang, Y., 2020. High-performance nanofiltration membrane for dyes removal: Blending Fe₃O₄-HNTs nanocomposites into poly (vinylidene fluoride) matrix. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42(1), pp.93-102.
- [32] Hosseini, S.M., Afshari, M., Fazlali, A.R., Farahani, S.K., Bandehali, S., Van der Bruggen, B. and Bagheripour, E., 2019. Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄-polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, pp.390-398.
- [33] Hosseini, S.M., Afshari, M., Fazlali, A.R., Farahani, S.K., Bandehali, S., Van der Bruggen, B. and Bagheripour, E., 2019. Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄-polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, pp.390-398.
- [34] Alimohammadi, E., Kaveh, K. and Ali, Z.M., 2022. Preparation of triazine-based functionalized HY zeolite and its application in the green synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyran and 1, 4-dihydropyrano [2, 3-c] pyrazole derivatives as a novel mesoporous recyclable nanocatalyst. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(12), pp.4721-4734.
- [35] Afsharnadery, F., Khosravi, K. and Zolfigol, M.A., 2021. A novel magnetically recyclable semi-dendrimer catalyst-based ethanolpyridole supported on ferrite nanoparticles (HNPs@ Py) for the synthesis of biscoumarin and dihydropyrano [3, 2-c] chromene derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(8), p.e6297.
- [36] Hoseinpour, V., Ghaee, A., Vatanpour, V. and Ghaemi, N., 2018. Surface modification of PES membrane via aminolysis and immobilization of carboxymethylcellulose and sulphated carboxymethylcellulose for hemodialysis. *Carbohydrate polymers*, 188, pp.37-47.

- [37] Wang, L., Cai, Y., Jing, Y., Zhu, B., Zhu, L. and Xu, Y., 2014. Route to hemocompatible polyethersulfone membranes via surface aminolysis and heparinization. *Journal of colloid and interface science*, 422, pp.38-44.
- [38] Qin, A., Li, X., Zhao, X., Liu, D. and He, C., 2015. Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO₂ nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface. *ACS applied materials & interfaces*, 7(16), pp.8427-8436.
- [39] Song, W., Li, Z., Li, Y., You, H., Qi, P., Liu, F. and Loy, D.A., 2018. Facile sol-gel coating process for anti-biofouling modification of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane based on novel zwitterionic organosilica. *Journal of Membrane Science*, 550, pp.266-277.
- [40] Zhu, J., Hou, J., Zhang, Y., Tian, M., He, T., Liu, J. and Chen, V., 2018. Polymeric antimicrobial membranes enabled by nanomaterials for water treatment. *Journal of membrane science*, 550, pp.173-197.
- [41] Özdemir, S., Uzal, N. and Gökçek, Ö.B., 2021. Investigation of the treatability of pre-coagulated slaughterhouse wastewater using dead-end filtration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(7), pp.1927-1935.
- [42] Zhan, Z.M., Tang, Y.J., Zhu, K.K., Xue, S.M., Ji, C.H., Tang, C.Y. and Xu, Z.L., 2021. Coupling heat curing and surface modification for the fabrication of high permselectivity polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 623, p.119073.
- [43] Belfer, S., Fainchtain, R., Purinson, Y. and Kedem, O., 2000. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of Membrane Science*, 172(1-2), pp.113-124.
- [44] Qin, A., Li, X., Zhao, X., Liu, D. and He, C., 2015. Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO₂ nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface. *ACS applied materials & interfaces*, 7(16), pp.8427-8436.
- [45] Emadzadeh, D., Ghanbari, M., Lau, W.J., Rahbari-Sisakht, M., Rana, D., Matsuura, T., Kruczek, B. and Ismail, A.F., 2017. Surface modification of thin film composite membrane by nanoporous titanate nanoparticles for improving combined organic and inorganic antifouling properties. *Materials Science and Engineering: C*, 75, pp.463-470.
- [46] Koulivand, H., Shahbazi, A. and Vatanpour, V., 2019. Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, 145, pp.64-75.
- [47] Shao, L., Wang, Z.X., Zhang, Y.L., Jiang, Z.X. and Liu, Y.Y., 2014. A facile strategy to enhance PVDF ultrafiltration membrane performance via self-polymerized polydopamine followed by hydrolysis of ammonium fluotitanate. *Journal of Membrane Science*, 461, pp.10-21.
- [48] Gao YongQiang, G.Y., Zhao Song, Z.S., Qiao ZhiHua, Q.Z., Zhou YiXuan, Z.Y., Song BaoDong, S.B., Wang Zhi, W.Z. and Wang JiXiao, W.J., 2018. Reverse osmosis membranes with guanidine and amine enriched surface for biofouling and organic fouling control.

[49] Salimi, A. and Yousefi, A.A., 2003. Analysis method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polymer Testing*, 22(6), pp.699-704.

[50] Tomar, S., Shahadat, M., Ali, S.W., Joshi, M. and Butola, B.S., 2023. Treatment of Textile-Wastewater Using Green Technologies. *Green Chemistry for Sustainable Water Purification*, pp.129-156.

[51] Zhu, W.P., Sun, S.P., Gao, J., Fu, F.J. and Chung, T.S., 2014. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 456, pp.117-127.

[52] Sharahi, F.J. and Shahbazi, A., 2017. Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb (II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology. *Chemosphere*, 189, pp.291-300.

[53] Zhu, W.P., Sun, S.P., Gao, J., Fu, F.J. and Chung, T.S., 2014. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 456, pp.117-127.

[54] Wu, S.P., Dai, X.Z., Kan, J.R., Shilong, F.D. and Zhu, M.Y., 2017. Fabrication of carboxymethyl chitosan–hemicellulose resin for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Chinese Chemical Letters*, 28(3), pp.625-632.

Fabrication and modification of modified polyethersulfone nanofiltration membranes using synthesized nanoparticles by tris (hydroxymethyl) aminomethane in order to improve separation efficiency of Pb^{+2} and anti-fouling properties

Samaneh Movahedi fard¹, Fahime Parvizian^{1*}, Kaveh Khosravi²

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak 38156-8-8349, Iran

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Arak University, Arak, 38156-8-8349, Iran

*Corresponding author: f-parvizian@araku.ac.ir, fahim.parvizian@gmail.com

Abstract

In this research, nanofiltration membranes based on polyethersulfone were made by phase inversion method. Then a surface modification using synthesized nanoparticles was used to improve the hydrophilicity of membranes. The effect of surface modification on separation and antifouling properties was evaluated. FTIR, ATR, SEM and AFM analyzes were used to identify nanoparticles and check the morphology of the membranes. Surface contact angle, antifouling properties, flux, salt rejection and lead removal have also been performed to evaluate the performance of prepared membranes. According to the results, the Na_2SO_4 rejection has increased from 52% for pristine membrane to 81% for M_6 membrane (membrane modified with 0.1% by weight of nanoparticles) the amount of lead removal also has increased from 41% related to the pristine membrane to 87% related to the M_6 membrane. The water contact angle of the membrane surface decreased from 63° for the pristine membrane to 18° for the M_6 membrane, which indicates an increase in the hydrophilicity of the membranes after modification. A significant increase in the flux recovery ratio (from 28% for the pristine membrane to 71% for the M_6 membrane) also indicates the improvement of the antifouling properties after the membrane modification. The M_6 membrane provided the lowest contact angle, highest rejection of salt and lead metal along with an acceptable flux. According to the obtained results from this research, membranes modified by synthesized nanoparticles with tris (hydroxymethyl) amino methane can be effectively used in the membrane separation process.

Keyword: Nanofiltration Membrane, Surface Modification/Coating, Tris (Hydroxymethyl) Amino Methane, Salt Separation, Heavy Metal Separation, Antifouling