

ساخت غشاهای شبکه آمیخته تبادل یونی پر شده با نانوذرات کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان: بررسی اثرات غلظت و پی اچ الکترولیت بر خواص انتقالی

سیدمحسن حسینی^{۱*}، محمد ابراهیمی^۱، علیرضا خدابخشی^۲، مهسا نعمتی^۱ و مهدی عسکری^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۳/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۷/۸/۲۳

چکیده

در این پژوهش اثر غلظت و پی اچ محلول الکترولیت بر خواص انتقالی غشاهای شبکه آمیخته تبادل کاتیونی پر شده با نانوذرات کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان مورد بررسی قرار گرفت. عکس‌های میکروسکوپی تهیه شده از غشاهای نشان‌دهنده پراکندگی یکنواخت و سطح همگنی از آنها است. میزان محتوای آب و ظرفیت تبادل یونی غشاهای شبکه آمیخته نانوکامپوزیتی بهبود یافت. پتانسیل، انتخاب‌پذیری و مقاومت الکتریکی غشاهای با افزایش میزان نانوذرات، در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین انتخاب‌پذیری غشاهای در ابتدا با افزایش میزان غلظت محلول الکترولیت افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر آن رفتار کاهشی نشان داد. نتایج حاصل نشان داد که غشاهای تهیه شده انتخاب‌پذیری بالاتری در محیط خنثی در مقایسه با سایر محیط‌های اسیدی/بازی دارند. مقاومت الکتریکی غشاهای با افزایش میزان غلظت محلول الکترولیت نیز کاهش یافت. افزایش پی اچ محلول الکترولیت ابتدا سبب افزایش مقاومت الکتریکی یونی غشاهای و سپس باعث کاهش آن گردید. شار یونی غشاهای تهیه شده نیز با افزایش میزان محتوای افزودنی، رفتاری تناوبی نشان داد. خواص انتقالی غشاهای نشان می‌دهد که نمونه‌های اصلاح شده قابل مقایسه با نمونه‌های تجاری هستند.

کلمات کلیدی: الکترودیالیز، غشای شبکه آمیخته، نانوذرات اصلاح شده کربن فعال، غلظت و پی اچ محلول الکترولیت

مقدمه

فرآیندهای غذایی و صنایع دارویی هستند. همچنین این غشاهای در فرآیندهای حفاظت محیط زیست از قبیل تصفیه پساب‌های صنعتی و بیولوژیکی کارایی دارند [۱-۳].

غشاهای تبادل یونی ابزارهای کارآمدی در نمک‌زدایی از آب‌های شور، تولید نمک خوراکی، بازیابی منابع،

این امر باعث ایجاد تورم و کاهش مقاومت مکانیکی می‌گردد. انتخاب‌گری غشا نیز باید در عمل و با توجه به نیاز فرآیند مناسب باشد. علاوه بر آن مقاومت غشا در برابر انتقال یون می‌بایست کم باشد. برای کاهش مقاومت یا باید از دانسیته تقاطع‌های عرضی کاسته شود و یا دانسیته بارهای ثابت افزایش یابد و یا هر دو کار با هم صورت گیرد. با کاهش تقاطع‌های عرضی، بخشی از زنجیره پلیمر که می‌تواند حرکت نماید طولانی‌تر خواهد شد. افزایش دانسیته بارهای ثابت، به علت اثرات دافعه بارها، باعث افزایش فاصله بین زنجیره‌های پلیمری خواهد شد. اگر فضای خالی بین زنجیره‌های پلیمری خیلی زیاد باشد مناطقی در فضای خالی به وجود می‌آید که تحت تاثیر بارهای ثابت نخواهد بود و در نتیجه اثرات دافعه ناشی از بارهای ثابت به شدت کاسته خواهد شد. این گونه فضاهای خالی باعث می‌شوند که در آن مناطق دافعه لازم برای دفع یون‌های نامطلوب وجود نداشته باشد و در نتیجه انتخاب‌گری کاهش یابد [۴]. تغییر گروه‌های عامل غشا انتخاب شبکه‌های پلیمری مختلف، ترکیب پلیمرها، استفاده از افزودنی‌های متنوع تغییر دانسیته اتصالات عرضی، اصلاح سطحی و توزیع یکنواخت گروه‌های عاملی از جمله تحقیقاتی است که برای رسیدن به غشاهای تبادل یونی با خواص مناسب صورت گرفته است [۳، ۱۱ و ۱۲].

استفاده از ذرات افزودنی به خصوص نانو ذرات در شبکه‌های غشایی، یکی از پر کاربردترین روش‌ها برای افزایش پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی شبکه‌های پلیمری، در شرایط سخت مانند دمای بالا و محیط‌های شدیداً اکسند و نیز بهبود خواص جداسازی آنها است [۱۳]. نتایج ارائه شده از مطالعه‌ای نشان داد استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن- نیکل در ساختار غشاهای تبادل یون سبب بهبود عدد انتقال، شار یونی و قدرت انتخاب‌پذیری آنها گردیده است [۳].

در غشاهای تبادل یون گروه‌های باردار به بدنه غشا اتصال یافته‌اند و عبور و مرور یون‌ها را تحت یک میدان الکتریکی معین تحت کنترل خود دارند. در غشاهای تبادل کاتیونی، آنیون‌های تثبیت شده بر روی بدنه غشا، با کاتیون‌های متحرک موجود در درون آن، در حالت تعادل الکتریکی قرار دارند. این در حالی است که آنیون‌های متحرک به دلیل بار الکتریکی موافق با بار یون‌های ثابت درون غشا تقریباً به‌طور کامل از بدنه آن به بیرون رانده می‌شوند. به علت دفع هم یون‌ها، غشا تبادل کاتیونی تنها اجازه عبور به کاتیون‌ها را می‌دهد. در مقابل غشای تبادل آنیونی، کاتیون‌ها را دفع نموده و تنها آنیون‌ها را از خود عبور می‌دهد [۳ و ۴]. در طی این فرآیند برخورد یون‌ها با غشا، ملکول‌های آب و یون‌های دیگر به صورت پیچیده‌ای اتفاق می‌افتد. رفتار غشاها به خواص الکتروشیمیایی آنها و طبیعت محلول الکترولیت وابسته است.

از مهم‌ترین دلایل برای توسعه و کاربرد غشاهای تبادل یونی، می‌توان به صرفه‌جویی و تولید انرژی و بازیابی منابع با ارزش اشاره نمود [۵-۷]. ساخت غشاهایی با ویژگی‌های شیمی/ فیزیکی مناسب، به‌عنوان یک گام حیاتی در عملیات جداسازی و تولید پیشرفته مواد در آینده خواهد بود. انتخاب‌گری بالا، مقاومت الکتریکی پائین، مقاومت مکانیکی مناسب، شکل پایدار و پایداری شیمیایی مناسب از مطلوب‌ترین خواص برای غشاهای تبادل یونی هستند [۸-۱۰]. معمولاً بهینه‌سازی خواص غشاهای تبادل یونی مشکل است زیرا عواملی که خواص مختلف را تعیین می‌کنند اغلب تاثیرات متضادی دارند. به‌عنوان نمونه افزایش درجه پیوندهای عرضی، استحکام مکانیکی غشا را افزایش می‌دهد در حالی که این مساله باعث افزایش مقاومت الکتریکی غشا نیز می‌گردد. همچنین غلظت بالای یون‌های تثبیت شده بر روی بدنه غشا منجر به کاهش مقاومت الکتریکی می‌شود، اما از طرف دیگر

غشا می‌گردد.

مواد و روش‌ها

پلی وینیل کلراید، گرید ۷۰۵۴ (تهیه شده به وسیله شرکت پتروشیمی بسپاران، ایران) به عنوان پلیمر پایه جهت ساخت غشا مورد استفاده قرار گرفت. از تتراهیدروفوران، ساخت شرکت مرک، آلمان، به عنوان حلال استفاده شد. رزین تبادل کاتیونی اسیدی قوی با ظرفیت تبادل یونی ۱/۷ mEq/g، ساخت شرکت مرک، جهت ایجاد گروه‌های عامل یونی غشا استفاده شد. بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایشات، ساخت شرکت مرک هستند. نانوذرات کربن فعال با دانسیته ۰/۴۳ g/L و سطح ویژه بیش از ۱۰۰۰ m²/g، ساخت شرکت US Research Nanomaterials، آمریکا و کیتوسان با وزن ملکولی ۱۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ ساخت شرکت آکروس، آمریکا، در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

ساخت نانوذرات ترکیبی کربن فعال / کیتوسان

جهت تهیه نانوذرات کامپوزیتی، پس از تهیه محلول کیتوسان، نانوذرات کربن فعال به محلول اضافه شده و در دستگاه اولتراسونیک قرار داده می‌شود. در مرحله بعد، نانوذرات کامپوزیتی توسط مخلوطی از محلول سدیم هیدروکسید رسوب داده شده و پس از فیلتر کردن و شستشو با آب در دمای ۶۰ °C خشک می‌گردد [۱۵].

ساخت غشا تبادل یونی

غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از روش قالب‌گیری محلول پلیمری تهیه گردید. در ابتدا ذرات رزین پودر گشته و با سایز ۳۷ تا ۶۲ میکرون سایزبندی شد. سپس پلیمر پایه در حلال تتراهیدروفوران حل گردید. فرآیند با استفاده از یک همزن مکانیکی و به مدت ۵ hr صورت پذیرفت. سپس پودر ذرات رزین و نانوذرات ترکیبی با درصد‌های وزنی مشخص شده مطابق جدول ۱ به محلول پلیمری اضافه گردید.

همچنین محققان در مطالعه‌ای دیگر، به اصلاح غشاهای تبادل یون با استفاده از نانو لایه‌های نقره پرداختند. نتایج به دست آمده حاکی از بهبود خواص الکتروشیمیایی و ضد باکتریایی نمونه‌های اصلاح شده بود [۱۱]. همچنین تحقیقات صورت گرفته نشان داد استفاده از نانو لوله‌های کربن و نیز نانو ذرات کربن فعال در شبکه غشاهای تبادل کاتیونی سبب بهبود انتخاب پذیری، شار یونی، پایداری شیمیایی و مقاومت مکانیکی نمونه‌ها می‌گردد [۱۳ و ۱۴]. پروزیان و همکارانش در تحقیقی دیگر نشان دادند استفاده از نانو ذرات اکسید روی در بدنه غشاهای تبادل کاتیونی سبب بهبود عدد انتقال، محتوای آب، انتخاب پذیری، شار کاتیون و هدایت یونی آنها گردید [۱۸]. همچنین طبیعت محلول الکترولیت از جمله غلظت و پی اچ آن نیز بر عملکرد غشا بسیار تاثیرگذار است. تغییرات لایه‌های مرزی، پدیده پلاریزاسیون و نیز تفاوت در تفکیک گروه‌های عاملی در شرایط محیطی متفاوت از جمله این موارد است. در این پژوهش اثر غلظت و پی اچ محلول الکترولیت بر خواص انتقالی غشاهای شبکه آمیخته تبادل کاتیونی پر شده با نانوذرات کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات کربن فعال به عنوان جاذب برای حذف مواد شیمیایی آلی، یون‌های فلزی و رنگ از پساب‌های صنعتی مورد استفاده هستند [۱۴]. کیتوسان نیز به علت داشتن تعداد زیاد گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل در طول زنجیر پلیمری در مقایسه با سایر جاذب‌ها در حذف آلودگی‌های مختلف، مورد بهره‌برداری بوده است [۱۵]. استفاده از کربن فعال با ایجاد سایت‌های مناسب برای قرارگیری زنجیره‌های کیتوسان، باعث افزایش تعداد گروه‌های عاملی در سطح نانوذرات و افزایش میزان قدرت جذب سطحی می‌گردد. همچنین افزایش غلظت گروه‌های عاملی در سطح نانو ذرات کامپوزیتی، میزان پراکندگی آنها در شبکه‌های پلیمری بهبود خواهد یافت که سبب تقویت خواص

جدول ۱ ترکیب محلول پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاهای*

غشا	غلظت نانوذرات ترکیبی کربن فعال/کیتوسان (درصد وزنی)
نمونه ۱	۰/۰
نمونه ۲	۰/۵
نمونه ۳	۱/۰
نمونه ۴	۲/۰
نمونه ۵	۴/۰
نمونه ۶	۸/۰

* (حلال: پلیمر پایه) (V/W) (۱:۲۰)، (رزین: پلیمر پایه) (W/W) (۱:۱)

به وسیله میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفتند.

محتوای آب غشا و ظرفیت تبادل یونی غشا

محتوای آب غشاها با استفاده از تفاوت وزنی ما بین نمونه خیس و خشک محاسبه می‌گردد. جهت خشک کردن نمونه‌ها، غشاها در آن حرارت داده می‌شوند. معادله زیر جهت محاسبه محتوای آب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۵ و ۱۷]:

$$water\ content\% = \left(\frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \right) \times 100 \quad (1)$$

برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی غشاها، نمونه‌های غشایی با فرم هیدروژنی در محلول یک مولار کلرید سدیم قرار می‌گیرند تا به فرم سدیمی درآیند و یون‌های هیدروژن آزاد گردد. سپس محلول با استفاده از محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم در حضور فنل فتالین تیترا می‌گردد. ظرفیت تبادل یونی غشا با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۱۷]:

$$IEC = \left(\frac{a}{W_{dry}} \right) \quad (2)$$

در این رابطه a معادل میلی اکی والان (mEq) گروه‌های تبادل یونی غشا و W_{dry} وزن نمونه غشای خشک است.

پتانسیل، عدد انتقال و انتخاب‌گری غشای تبادل

کاتیونی

پتانسیل غشا حاصل جمع جبری پتانسیل نفوذی و پتانسیل دونان است.

برای پراکندگی بهتر ذرات رزین محلول تهیه شده به مدت ۱ hr در دستگاه حمام التراسونیک قرار داده شد. همگنی و پراکندگی یکنواخت ذرات رزین، نواحی فعال بیشتری را فراهم کرده و انتقال یونی را بهبود می‌بخشد [۱۳ و ۱۶]. سپس محلول تهیه شده با ضخامت $400\ \mu m$ قالب‌گیری گردید و در دمای محیط خشک شد. در مرحله پایانی، غشا در محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید برای مدت ۴۸ hr غوطه‌ور می‌شود.

سل مورد استفاده در ارزیابی الکتروشیمیایی غشاها

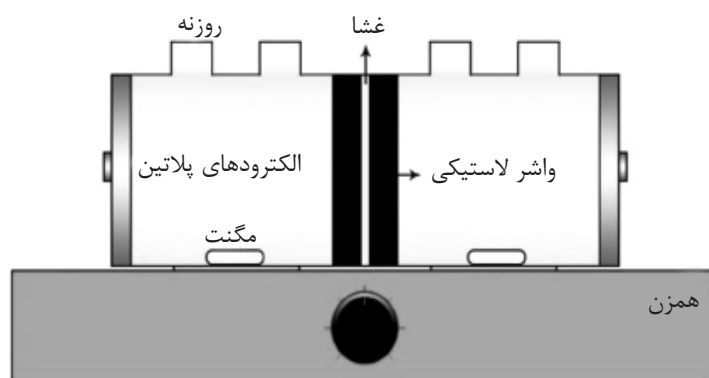
برای اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی غشاها از سل آزمون نشان داده شده در شکل ۱ استفاده گردید. این سل شامل دو بخش است که به کمک غشا از یکدیگر جدا شده‌اند. در انتهای هر بخش یک الکتروود پلاتینی وجود دارد [۳ و ۱۵].

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی و آنالیز طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز

برای مطالعه ساختاری نانوذرات کامپوزیتی، از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (Philips-X130 & Cambridge SEM) و آنالیز طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز (Galaxy series 5000)، استفاده گردید.

بررسی ساختار غشا

توزیع ذرات رزین و افزودنی در شبکه‌های غشایی بر عملکرد الکتروشیمیایی و خواص فیزیکی تاثیرگذار است [۱۳ و ۱۴]. ساختار غشاهای آماده شده،



شکل ۱ شمایی از سل مورد استفاده در اندازه‌گیری خواص الکتروشمیایی غشای تبادل یون در مقیاس آزمایشگاهی

مقاومت الکتریکی غشا

مقاومت الکتریکی غشاهای تبادل یونی به‌واسطه رابطه مستقیمی که با مصرف انرژی فرآیند دارد از فاکتورهای مهم محسوب می‌گردد. مقاومت الکتریکی غشاها در سل غشایی، با استفاده از محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم و به کمک پل جریان متناوب با فرکانس ۱۵۰۰ Hz اندازه‌گیری می‌شود. [۱۴، ۱۵ و ۱۷]. مقاومت الکتریکی سطحی غشا به‌صورت زیر است:

$$r = (R_m A) \quad (5)$$

که در این رابطه A سطح غشا مورد تست است.

بحث و نتایج

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی

فوریه مادون قرمز نانو ذرات کامپوزیتی

ساختار نانوذرات تهیه شده از طریق تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ نمایش داده شده است نانو ذرات ترکیبی یکنواختی نسبتاً خوبی دارند. همچنین شکل ۳ طیف مادون قرمز نانوذرات کامپوزیتی را نمایش می‌دهد. نوار جذبی در ناحیه $3426/27 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به گروه‌های هیدروکسیل و آمین نسبت داد. همچنین نوار جذبی در ناحیه $2935/70 \text{ cm}^{-1}$ و $3001/75 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به ارتعاش کششی (CH-) است. طیف ایجاد شده در ناحیه $1424/42 \text{ cm}^{-1}$ و $1577/14 \text{ cm}^{-1}$ بیان‌گر گروه کربونیل متصل به آمید است.

این پارامتر با استفاده از دو غلظت متفاوت از محلول کلرید سدیم در دو سمت غشا اندازه‌گیری می‌شود. اختلاف پتانسیل غشا به کمک الکترودهای کالومل اشباع اندازه‌گیری می‌گردد (E_{measure}). با استفاده از رابطه نرنست خواهیم داشت [۶-۱۰]:

$$E_{\text{Measure}} = (2t_i^m - 1) \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (3)$$

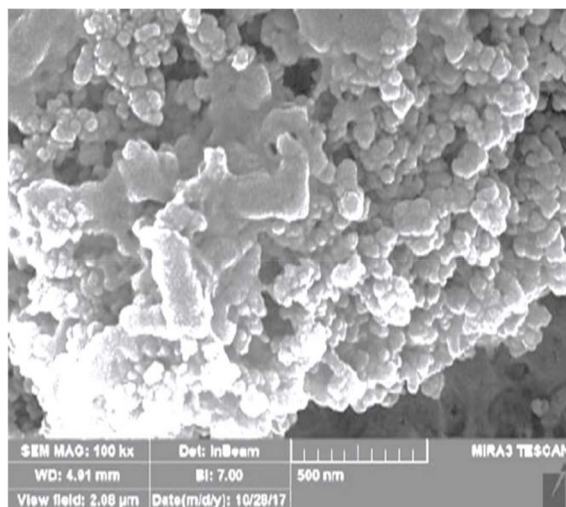
در رابطه فوق t_i^m عدد انتقال یون، R ثابت جهانی گازها، T دما، n ظرفیت الکتریکی یون‌های با بار مخالف و a_1, a_2 فعالیت الکترولیت‌های در تماس با غشا هستند. انتخاب‌پذیری یونی غشا نیز بر اساس میزان اختلاف مهاجرت یون‌های با بار مخالف و یون‌های موافق از طریق غشا به‌صورت زیر بیان می‌گردد [۷-۱۲].

$$P_s = \frac{t_i^m - t_0}{1 - t_0} \quad (4)$$

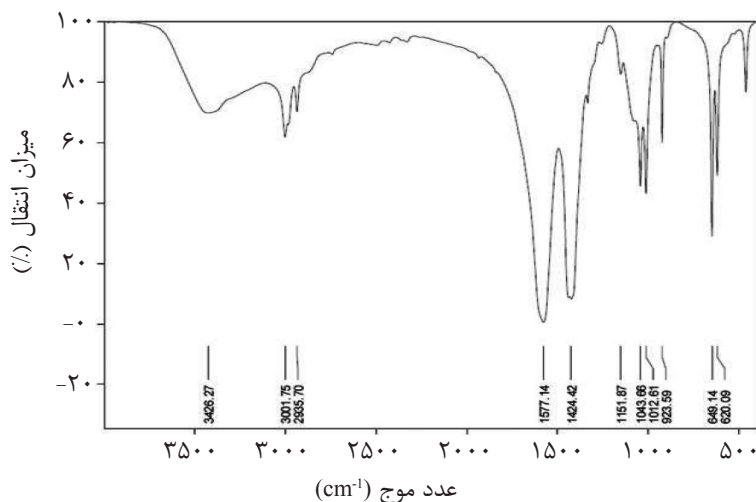
در این رابطه t_0 عدد انتقالی یون‌های با بار مخالف در محلول است.

تراوش‌پذیری و شار یونی

به منظور اندازه‌گیری تراوش‌پذیری و فلاکس یونی غشاها از محلول سدیم کلرید استفاده می‌شود. پتانسیل الکتریکی مستقیم به کمک الکترودهای پایدار پلاتین برقرار می‌گردد. یون‌های سدیم با عبور از غشا از بخش رقیق به بخش غلیظ انتقال می‌یابند. میزان فلاکس یون‌های عبوری از غشای تبادل کاتیونی به کمک اندازه‌گیری تغییرات هدایت و نیز تغییرات pH در ناحیه کاتدی قابل اندازه‌گیری است [۱۲-۱۵].



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات کامپوزیتی

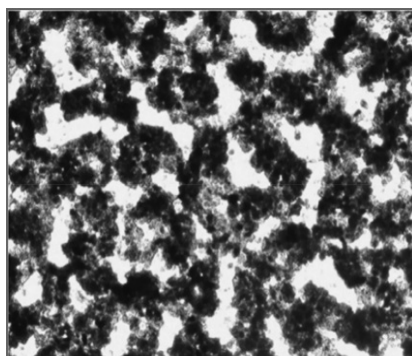


شکل ۳ طیفسنجی مادون قرمز نانوذرات ترکیبی کربن فعال اصلاح شده با کیتوسان

بررسی خواص ساختاری و الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده

به منظور بررسی ساختار غشاهای تهیه شده و نحوه توزیع ذرات رزین و نانوذرات ترکیبی، عکس برداری میکروسکوپ نوری صورت پذیرفت. عکس تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، غشاهای تهیه شده دارای توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات رزین و ماده پرکننده در ساختار پلیمری هستند. همچنین عکس های تهیه شده سطح نسبتاً یکنواختی را برای غشاها نشان می دهد.

جذب در ناحیه $1577/14 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) و در ناحیه $1424/42 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به گروه آمید (NH_2) است. همچنین نوارهای جذبی $923/99$ ، $1012/81$ ، $1019/89$ ، $1151/87$ ، $1424/42$ ، $1677/14$ ، $2895/70$ ، $3001/75$ و $3408/27$ نشان دهنده کشش پیوندی ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) باشد. افزون بر این دو نوار جذب در محدوده $620/09$ و $646/14 \text{ cm}^{-1}$ پیوند ($\text{C}-\text{H}$) را نشان می دهد که حاکی از احتمال وجود گروه های عاملی همچون هیدروکسیل و آمینو کربوکسیل در نانوذرات کامپوزیتی کربن فعال/ کیتوسان است [۱۴ و ۱۵]. نتایج نشان می دهد که اتصال زنجیره های کیتوسان بر سطح نانو ذرات کربن فعال فیزیکی بوده است.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری تهیه شده از سطح غشای تبادل کاتیونی

به دلیل مسدود شدن معابر یونی و باریک شدن کانال‌ها کاهش می‌یابد. در پایان نیز شار یون‌های سدیم مجدداً با افزایش بیشتر نانوذرات افزایش می‌یابد. این پدیده به علت ویژگی جذب بالای نانوذرات کامپوزیتی باشد که در غلظت‌های بالاتر محسوس‌تر گشته و بر اثرات منفی باریک شدن کانال‌ها غلبه می‌کند. مقاومت الکتریکی غشاها نیز با به‌کارگیری نانوذرات ترکیبی تا ۰/۵٪ وزنی، افزایش می‌یابد که به دلیل ماهیت انتخاب‌پذیری بالای آنها است. کاهش مقاومت الکتریکی غشاها در غلظت‌های بالاتر ناشی از کاهش انتخاب‌پذیری غشا در غلظت‌های بیشتر نانو ذرات بوده که امکان عبور را تسهیل می‌نماید (جدول ۳). در بین نمونه‌های اصلاح شده نمونه غشای حاوی ۰/۵٪ وزنی نانوذرات ترکیبی با دارا بودن بیشترین میزان ظرفیت تبادل یونی، انتخاب‌پذیری و شار یونی و نیز نمونه حاوی ۰/۸٪ وزنی نانوذرات ترکیبی با میزان فلاکس یونی بیشینه، کم‌ترین مقاومت الکتریکی سطحی و انتخاب‌پذیری مطلوب، عملکرد مناسبی در مقایسه با سایر نمونه‌های تهیه شده داشتند.

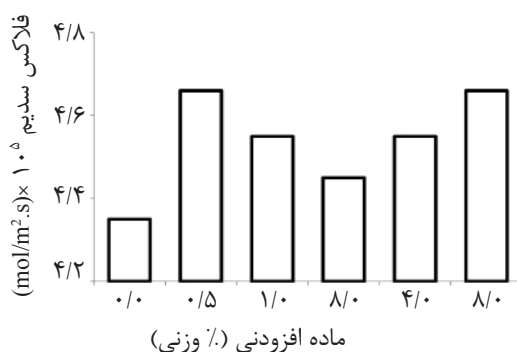
بررسی اثر تغییرات غلظت و پی‌اچ محلول الکترولیت بر انتخاب‌پذیری

رفتار غشاها به خواص الکتروشیمیایی آنها و طبیعت محلول الکترولیت وابسته است. در ادامه پژوهش، اثرات غلظت و پی‌اچ محلول الکترولیت بر خواص انتقالی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که به صورت کلی استفاده از نانوذرات کامپوزیتی در ساختار غشاها، سبب بهبود میزان محتوای آب و ظرفیت تبادل یونی غشاها شده است (جدول ۲). این پدیده می‌تواند به علت افزایش ناهمگنی ساختار غشا در اثر وجود نانوذرات ترکیبی، افزایش بیشتر گروه‌های عاملی آبدوست و نیز ویژگی جذب نانوذرات به کار رفته باشد که امکان جای‌گیری ملکول‌های آب در ساختار غشا و نیز انتقال یون بین فاز محلول و فاز غشا را آسان‌تر می‌نماید. کاهش مشاهده شده در بخشی از نمودار ظرفیت تبادل یونی می‌تواند به کاهش دسترسی گروه‌های عاملی ذرات رزین نسبت داده شود که با احاطه شدن ذرات رزین توسط نانو ذرات به کار رفته ایجاد می‌شود [۳ و ۱۳]. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است پتانسیل و انتخاب‌گیری غشاها نیز در ابتدا با به‌کارگیری نانو ذرات تا ۰/۵٪ وزنی افزایش یافته و در ادامه با افزایش بیشتر آن کاهش می‌یابد. افزایش میزان محتوای آب غشا و نیز افزایش ناهمگنی ساختاری آنها در غلظت‌های بالای نانو ذرات امکان عبور هم یون‌ها را فراهم آورده و انتخاب‌پذیری آنها را کاهش می‌دهد [۱۳ و ۱۴]. نتایج شار یونی سدیم در شکل ۵ نمایش داده شده است. در ابتدا با به‌کارگیری نانوذرات تا ۰/۵٪ وزنی، شار یون‌های سدیم افزایش می‌یابد که به افزایش ظرفیت تبادل یونی و محتوای آب غشاها نسبت داده می‌شود. با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات تا ۰/۲٪ وزنی، شار یونی

جدول ۲ میزان محتوای آب، ظرفیت تبادل یونی، پتانسیل و انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده

غشا	محتوای آب (%)	ظرفیت تبادل یون (mEq/g)	پتانسیل غشا (mV)	انتخاب پذیری (%)
نمونه ۱	۱۲	۱/۱۵	۵۱	۸۸
نمونه ۲	۱۵	۱/۳۷	۵۲	۹۰
نمونه ۳	۱۶	۱/۳۳	۵۱	۸۸
نمونه ۴	۱۷	۱/۲۵	۵۰	۸۷
نمونه ۵	۱۸/۷	۱/۲۹	۵۰	۸۷
نمونه ۶	۲۱/۱	۱/۳۲	۴۹	۸۵



شکل ۵ اثر میزان غلظت نانو ذرات ترکیبی در پایه غشا بر میزان فلاکس سدیم

جدول ۳ مقاومت الکتریکی غشاهای تبادل کاتیونی تهیه شده: غشای پایه و نمونه‌های بهینه

مقاومت الکتریکی سطحی ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	غشا (% وزنی)
< ۱۵	نمونه ۱ (۰/۰٪ وزنی)
< ۲۰	نمونه ۲ (۰/۵٪ وزنی)
< ۱۷	نمونه ۴ (۲/۰٪ وزنی)
< ۱۱	نمونه ۶ (۸/۰٪ وزنی)

را افزایش می‌دهد. همچنین امکان تورم غشا، خصوصاً در غلظت‌های بالای محلول الکترولیت، این مسئله را تشدید می‌نماید. همچنین نتایج ارائه شده در جدول ۵ نشان می‌دهد که غشاهای تهیه شده انتخاب‌پذیری بالاتری در محیط خنثی در مقایسه با سایر محیط‌های اسیدی یا بازی دارند. این مسئله به اختلاف در میزان تفکیک‌پذیری گروه‌های عاملی غشا و نیز نانو ذرات کامپوزیتی در محیط‌های مختلف بوده که بر میزان بار طبیعی بدنه غشا تاثیرگذار است [۱۸ و ۱۹].

نتایج به‌دست آمده در جدول ۴ نشان می‌دهد که انتخاب‌پذیری غشاها با افزایش میزان غلظت محلول الکترولیت ابتدا افزایش یافته است. این مسئله به علت تعداد زیاد یون‌های غیرهم‌بار در غلظت بالای محلول الکترولیت بوده که امکان برخورد آنها را با سطح غشا افزایش داده و پدیده دفع دونان را تقویت می‌نماید [۱۸ و ۱۹]. با افزایش بیشتر میزان غلظت الکترولیت، انتخاب‌پذیری غشاها مجدداً کاهش می‌یابد. این مسئله به پدیده پلاریزاسیون غلظتی نسبت داده می‌شود که امکان تراوش هم‌یون‌ها از غشا

جدول ۴ اثر میزان غلظت محلول الکترولیت بر انتخاب‌پذیری غشاها

غلظت محلول الکترولیت (مولار)	نمونه ۲ (۵ درصد وزنی)	نمونه ۶ (۸ درصد وزنی)
	انتخاب‌پذیری	انتخاب‌پذیری
۰/۰۰۱ : ۰/۰۱	۸۲	۷۹
۰/۰۱ : ۰/۱	۹۰	۸۵
۰/۰۵ : ۰/۵	۷۹	۷۷

جدول ۵ اثر میزان پی‌اچ محلول الکترولیت بر انتخاب‌پذیری غشاها

محلول الکترولیت (pH)	نمونه ۲ (۵ درصد وزنی)	نمونه ۶ (۸ درصد وزنی)
	انتخاب‌پذیری	انتخاب‌پذیری
۴	۷۹	۷۷
۷	۹۰	۸۵
۱۰	۸۳	۸۲

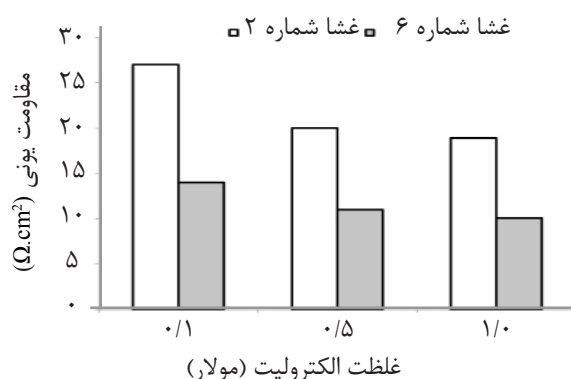
محیط‌های اسیدی است. با افزایش میزان pH محیط تا وضعیت خنثی، مقاومت یونی غشاها افزایش یافته و سپس در محیط‌های قلیایی مجدداً کاهش ملامتی را تجربه می‌کند. این مسئله می‌تواند به میزان تفکیک گروه‌های عاملی غشا و نیز انتخاب‌پذیری آنها در محیط‌های مختلف نسبت داده شود. معمولاً غشاهایی که انتخاب‌پذیری پایین‌تری دارند، مقاومت کمتری نیز خواهند داشت.

همچنین مقایسه خواص الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده در این تحقیق و برخی غشاهای تجاری ناهمگن و نمونه‌های گزارش شده در جدول ۷ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های تهیه شده در این تحقیق قابل مقایسه با سایر نمونه‌ها هستند.

تفکیک‌پذیری بیشتر و فعالیت بالاتر گروه‌های عاملی در بدنه غشا و در محیط خنثی، سبب افزایش دانسیته بار غشا گشته و تسلط سایت‌های یونی بر عبور و مرور یون‌ها را افزایش می‌دهد که در نتیجه آن انتخاب‌پذیری غشا افزایش می‌یابد.

نتایج بررسی تاثیر غلظت محلول الکترولیت بر میزان مقاومت یونی غشاها در شکل ۶ آمده است. افزایش مقاومت غشاها در غلظت پایین محلول الکترولیت ناشی از مقاومت بالای لایه مرزی در سطح غشا در غلظت‌های کم محلول الکترولیت است. در غلظت بالای محلول، امکان تورم ساختاری غشا می‌تواند سبب کاهش میزان مقاومت یونی آن گردد.

نتایج به‌دست آمده در جدول ۶ در خصوص تغییرات pH محلول الکترولیت بر مقاومت یونی غشاها نیز حاکی از پایین بودن مقاومت یونی غشاها در



شکل ۶ بررسی اثر غلظت و pH محلول الکترولیت بر مقاومت یونی غشاهای

جدول ۶ اثر میزان pH محلول الکترولیت بر مقاومت یونی غشاهای

مقاومت یونی	مقاومت یونی	محلول الکترولیت (pH)
< ۱۰/۳	< ۱۹/۱	۴
< ۱۱	< ۲۰	۷
< ۱۰/۹	< ۱۹/۸	۱۰

جدول ۷ مقایسه خواص الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده در این تحقیق و برخی غشاهای ناهمگن [۲۰، ۲۱ و ۱۴]

مقاومت سطحی (Ω.cm²)	انتخاب پذیری (%)	غشا
۱۵-۱۴	> ۸۸	نمونه ۱ (غشای پایه)- این مطالعه
۲۰-۱۹	> ۹۰	نمونه ۲ (۰/۵٪ وزنی)- این مطالعه
۱۱-۱۰	> ۸۵	نمونه ۶ (۰/۸٪ وزنی)- این مطالعه
۱۱-۱۰	> ۹۲	Ralex® CMH-PES
۱۲-۸	> ۹۵	RAI R. Corp., USA R-5010-H
۱۱	-	Ionics Inc., USA, CR61-CMP (HCEM)
۶-۴	> ۸۷	CSMCRI, India (HGC)
۷-۶	> ۸۸	HCEM (2.0 %wt- Zeolite NPs)
۱۵-۱۴	> ۹۵	HCEM (2.0 %wt- AMAH)
۷-۶	> ۹۰	HCEM (2.0 %wt- SiO ₂ NPs)
۱۲-۱۱	> ۸۴	HCEM (0.5 %wt- Fe ₃ O ₄ /PAA NPs)
۷-۶	> ۸۰	HCEM (8.0 %wt- Al ₂ O ₃ NPs)
۱۰-۹	> ۸۹	HCEM (1.0 %wt- Clay NPs)

نتیجه گیری

مقاومت الکتریکی غشاها با افزایش میزان غلظت محلول الکترولیت کاهش یافت. نتایج به دست آمده حاکی از پایین بودن مقاومت یونی غشاها در محیط‌های اسیدی است. با افزایش میزان پی اچ محیط تا وضعیت خنثی، مقاومت یونی غشاها افزایش یافته و سپس در محیط‌های قلیایی مجدداً کاهش ملایمی را تجربه می‌کند. شار یونی غشاها تهیه شده نیز با افزایش میزان محتوای افزودنی، رفتاری تناوبی نشان داد. خواص انتقالی غشاها نشان می‌دهد که نمونه‌های اصلاح شده قابل مقایسه با نمونه‌های تجاری هستند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به دلیل حمایت مالی از این کار تحقیقاتی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

در این پژوهش غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن شبکه آمیخته به روش قالب‌گیری محلول پلیمری تهیه گردید و اثر غلظت و پی اچ محلول الکترولیت بر خواص انتقالی غشاهای مورد بررسی قرار گرفت. عکس‌های میکروسکوپی نشان‌دهنده آن است که ساختار غشاها پراکندگی یکنواختی داشته و سطح غشا از همگنی مطلوبی برخوردار است. میزان محتوای آب و ظرفیت تبادل یونی غشاهای شبکه آمیخته بهبود یافت. انتخاب‌پذیری و مقاومت الکتریکی غشاها با افزایش میزان نانوذرات، در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین انتخاب‌پذیری غشاها در ابتدا با افزایش میزان غلظت محلول الکترولیت افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر آن رفتار کاهشی نشان داد. غشاهای تهیه شده انتخاب‌پذیری بالاتری در محیط خنثی در مقایسه با سایر محیط‌های اسیدی/بازی داشتند.

مراجع

- [1]. Guo H., You F., Yu S., Li L. and Zhao D., "Mechanisms of chemical cleaning of ion exchange membranes: a case study of plant-scale electro dialysis for oily wastewater treatment," J. Membr. Sci. Vol. 496, pp. 310-317, 2015.
- [2]. Chakrabarty T., Rajesh A.M., Jasti A., Thakur A. K., Singh A. K., Prakash S., Kulshrestha V. and Shahi V. K., "Stable ion-exchange membranes for water desalination by electro dialysis," Desalination, Vol. 282, pp. 2-8, 2011.
- [3]. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Heidari A. R. and Amirimehr A., "Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron-nickel oxide nanoparticles," Desalination, Vol. 284, pp. 191-199, 2012.
- [4]. Baker P.R.W., "Membrane Technology and Applications," 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., England, 2004.
- [5]. Długołęcki P., Anet B., Metz S. J., Nijmeijer K. and Wessling M., "Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations," J. Membr. Sci. Vol. 346, pp. 163-171, 2010.
- [6]. Shahi V. K., Trivedi G., Thampy S. and Rangarajan R., "Studies on the electrochemical and permeation characteristics of asymmetric charged porous membranes," J. Colloid Interface Sci. Vol. 262, pp. 566-573, 2003.
- [7]. Nagarale R. K., Shahi V. K., Schubert R., Rangarajan R. and Mehnert R., "Development of urethane acrylate composite ion-exchange membranes and their electrochemical characterization," J. Colloid Interface Sci. Vol. 270, pp. 446-454, 2004.
- [8]. Nagarale R. K., Gohil G. S. and Shahi V. K., "Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes," Adv. Colloid Interface Sci. Vol. 119, pp. 97-130, 2006.

- [9]. Li X., Wang Z., Lu H., Chengji Zhao, Na H. and Chun Zhao, "Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes," J. Membr. Sci. Vol. 254, pp.147–155, 2005.
- [10]. Khodabakhshi A. R., Madaeni S. S. and Hosseini S. M., "Preparation and characterization of monovalent ion-selective poly (vinyl chloride)-blend-poly (styreneco-butadiene) heterogeneous anion-exchange membranes," Polym. Int. Vol. 60, pp. 466-474, 2011.
- [11]. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Khodabakhshi A. R. and Zندهنام A., "Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment," J. Membr. Sci. Vol. 365, pp. 438-446, 2010.
- [12]. Moghadassi A. R., Koranian P., Hosseini S. M., Askari M. and Madaeni S. S., "Surface modification of heterogeneous cation exchange membrane through simultaneous using polymerization of PAA and multi walled carbon nano tubes," J. Ind. Eng.Chem. Vol. 20, pp. 2710–2718, 2014.
- [13]. Hosseini S. M., Madaeni S. S. and Khodabakhshi A. R., "Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes," J. Membr. Sci. Vol. 362, pp. 550-559, 2010.
- [14]. Hosseini S. M., Alibakhshi H., Khodabakhshi A. R. and Nemati M., "Enhancing electrochemical performance of heterogeneous cation exchange membrane by using super activated carbon nanoparticles," J. Pet. Sci. Tech. Vol. 8, pp. 14-29, 2018.
- [15]. Ebrahimi M., Van der Bruggen B., Hosseini S. M., Askari M. and Nemati M., "Improving electrochemical properties of cation exchange membranes by using activated carbon-co-chitosan composite nanoparticles in water deionization," IONICS, 2018. (DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2724-y>).
- [16]. Powell C. E. and Qiao G. G., "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases," J. Membr. Sci. Vol. 279, pp. 1–49, 2006.
- [17]. Tanaka Y. "Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications," Netherlands: Membrane Science and Technology Series Elsevier; 2nd ed., 2015.
- [18]. Parvizian F., Hosseini S. M., Hamidi A. R., Madaeni S. S. and Moghadassi A. R., "Electrochemical characterization of mixed matrix nanocomposite ion exchange membrane modified by ZnO nanoparticles at different electrolyte conditions "pH/concentration," J. Taiwan Inst. Chem. Eng. Vol. 45, pp. 2878-2887, 2014.
- [19]. Nagarale R. K, Gohil G. S, Shahi V. K. and Rangarajan R., "Preparation and electrochemical characterization of cation-exchange membranes with different functional groups," Colloids Surf. Vol. 251, pp. 133-40, 2004.
- [20]. Xu T., "Ion exchange membrane: State of their development and perspective," J. Membr. Sci. Vol. 263, pp. 1-29, 2005.
- [21]. Kariduraganavar M. Y., Nagarale R. K, Kittur A. A. and Kulkarni S. S., "Ion-exchange membranes: preparative methods for electro-dialysis and fuel cell application," Desalination. Vol. 197, pp. 225–246, 2006.

Figure2: FTIR spectra of composite NPs.

Also, SOM image (Fig. 3) displays a fairly uniform distribution for the prepared membranes.

Utilizing of AC-co-CS in the membrane matrix led to an increase in water content and ion exchange capacity for the homemade membranes (Fig. 4), which this occurrence is due to an increase in membrane heterogeneity and functional groups of CS.

Results revealed that membrane transport number and selectivity were increased initially

by enhancing NPs concentration up to 0.5 wt.% due to an enhancement in IEC. Subsequently, by increasing NPs content ratios, from 0.5 to 8 wt. %, permselectivity and transport number showed a downward trend due to increase of membrane water content and structural heterogeneity. The effect of electrolyte environment pH on selectivity and electrical resistance of membranes are given in Tables 1 and 2.

Figure 3: SOM image of fabricated membrane.

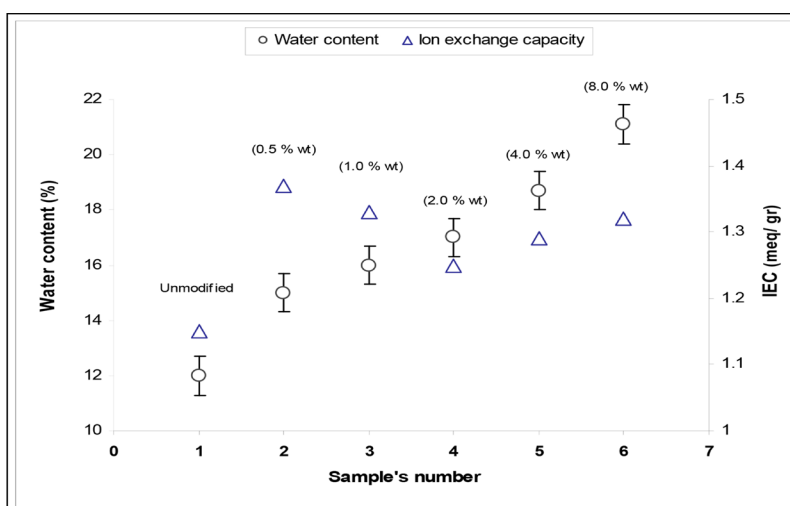


Figure 4: The water content and ion exchange capacity for the homemade membranes.

Results revealed that membrane transport number and selectivity were increased initially by enhancing NPs concentration up to 0.5 wt.% due to an enhancement in IEC. Subsequently, by increasing NPs content ratios, from 0.5 to 8 wt. %, permselectivity and transport number showed a downward trend due to increase of membrane water content and structural heterogeneity. The effect of electrolyte environment pH on selectivity and electrical resistance of membranes are given in Tables 1 and 2.

Table 1: The effect of pH on selectivity.

pH	Sample 6 (0.5 wt.%)	Sample 6 (8 wt.%)
	selectivity	selectivity
4	79	77
7	90	85
10	83	82

Table 2: The effect of pH on areal e-resistance.

pH	Sample 6 (0.5 wt.%)	Sample 6 (8 wt.%)
	AER	AER
4	19.1	10.3
7	20	11
10	19.8	10.9

CONCLUSIONS

The effect of electrolyte concentration and pH effects on transfer properties of mixed matrix cation exchange membranes was studied. The images showed uniform particles dispersion and uniform surface for the membranes. The membrane water content and ion exchange capacity were improved. The selectivity and areal electrical resistance were enhanced initially and then decreased. Also, the selectivity of mixed matrix membrane was increased initially by increasing electrolyte concentration and then showed decreasing behaviour by more increase in electrolyte concentration. The areal electrical resistance of membranes was also decreased by increasing electrolyte concentration. Finally, an increase in electrolyte pH initially caused to enhancement of membrane areal electrical resistance; however, areal electrical resistance declined again at higher pH values.

ACKNOWLEDGMENT

Authors gratefully acknowledge Arak University for the financial support during this research.

REFERENCES

- [1]. Baker P.R.W., *“Membrane Technology and Applications,”* 2th ed., John Wiley & Sons Ltd., England, 2004.
- [2]. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Heidari A. R. and Amirimehr A., *“Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron–nickel oxide nanoparticles,”* Desalination, Vol. 284, pp. 191–199, 2012.
- [3]. Hosseini S. M., Madaeni S. S. and Khodabakhshi A. R., *“Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes,”* J. Membr. Sci. Vol. 362, pp. 550-559, 2010.
- [4]. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Khodabakhshi A. R. and Zendehtnam A., *“Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment,”* J. Membr. Sci. Vol. 365, pp. 438-446, 2010.
- [5]. Moghadassi A. R., Koranian P., Hosseini S. M., Askari M. and Madaeni S. S., *“Surface modification of heterogeneous cation exchange membrane through simultaneous using polymerization of PAA and multi walled carbon nano tubes,”* J. Ind. Eng.Chem. Vol. 20, pp. 2710–2718, 2014.
- [6]. Ebrahimi M., Van der Bruggen B., Hosseini S. M., Askari M. and Nemati M., *“Improving electrochemical properties of cation exchange membranes by using activated carbon-co-chitosan composite nanoparticles in water deionization,”* IONICS, 2018. (DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2724-y>)
- [7]. Hosseini S. M., Alibakhshi H., Khodabakhshi A. R. and Nemati M., *“Enhancing electrochemical performance of heterogeneous cation exchange membrane by using super activated carbon nanoparticles,”* J. Pet. Sci. Tech. Vol. 8, pp. 14-29, 2018.