

حذف کلرید منیزیم توسط غشاهای نانوفیلتراسیون تهیه شده از نانوذرات اکسید مس

شکیبا قهپه‌ئی، عبدالرضا مقدسی*، سمانه بنده‌علی*، مرتضی حبیبی و مریم اسکندری

دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۳

چکیده

در این تحقیق ابتدا نانوذرات مس اکسید تک ظرفیتی به روش الکتروشیمیایی سنتز شدند و از نانوذرات سنتز شده برای اصلاح و ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی‌اتر سولفون استفاده شد. غلظت‌های مختلفی از نانوذرات مس اکسید تک ظرفیتی به‌عنوان افزودنی در پلی‌اتر سولفون به‌عنوان ماتریس غشایی جهت تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون PES/Cu₂O مورد استفاده قرار گرفت. غشاهای تهیه شده توسط تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آنالیز شدند. تجزیه و تحلیل FTIR تشکیل پیوندهای مطلوب را در نانوذرات سنتزی مس اکسید تک‌ظرفیتی و غشاهای ساخته شده، نشان داد. عملکرد جداسازی غشاهای ساخته شده با شار آب خالص و پس‌دهی کلرید منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بالاترین شار آب خالص ۳۶/۷۸ L/m²h را برای غشای ساخته‌شده M1 در ۰/۰۵٪ وزنی نانوذرات Cu₂O نشان داد. علاوه بر این، بالاترین میزان پس‌دهی MgCl₂ ۷۲٪ در ۲٪ وزنی نانوذرات مس اکسید تک‌ظرفیتی برای غشای ساخته شده M5 گزارش شد.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، حذف کلرید منیزیم، نانوذرات مس اکسید، روش‌های اصلاح، خواص جداسازی

مقدمه

و مواد نانو به‌عنوان خود غشاء و یا به‌عنوان یک ماده افزودنی در ماتریس غشاء یکی از روش‌های امیدوارکننده برای افزایش عملکرد جداسازی غشاء و خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها است [۱-۵]. گرافن اکساید، نانوذرات اکسید فلز، نانولوله‌های کربنی و ... به‌عنوان یک نانومواد آب‌دوست برای ساخت غشاء مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۶ و ۷]. سنتز نانوساختارهای اکسید فلزی با ساختار کنترل شده، خواص نوری، مغناطیسی، حرارتی و کاتالیزوری مفیدی را به نمایش می‌گذارد [۸].

فن‌آوری غشاء و فرآیندهای غشایی به‌عنوان روش‌های جذاب در فرآیندهای جداسازی اخیراً رو به رشد بوده است. غشاهای نانوفیلتراسیون یکی از انواع غشاهای فیلتراسیون هستند که عملکرد جداسازی بسیار خوبی را برای نمک‌های تک‌ظرفیتی و چندظرفیتی نشان داده‌اند. استفاده از فن‌آوری نانو

*مسئول مکاتبات

a-moghadassi@araku.ac.ir

آدرس الکترونیکی

s-bandehali@phd.araku.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2022.4700.3113)

افزودنی‌های آمین عامل‌دار شده از نانوذرات مس (II) اکسید و روی اکسید بر خصوصیات نفوذپذیری و مورفولوژی غشای نانوکامپوزیتی اولترافیلتراسیون پلی‌اترسولفون را بررسی کردند. سپس از مقایسه دو گروه آمین عامل‌دار شده مشخص شد که کاربرد نانوساختار آمین عامل‌دار شده با مس اکسید در شبکه پلیمری پلی‌اترسولفون یک تأثیر مثبتی در نفوذپذیری داشت که از $554/2$ به $886/6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ با $0/5$ درصد وزنی آمین عامل‌دار شده مس اکسید رسید. از این طریق، میزان آب‌دوستی و تخلخل غشاء افزایش یافت و منجر به بهبود قابل توجهی در میزان شار آب خالص شد. در این مطالعه، نانوذرات مس اکسید به‌روش الکتروشیمیایی سنتز شدند. این نانوذرات به‌طور گسترده در سلول‌های خورشیدی، حسگرها (حس‌گرهای زیستی و گاز)، دستگاه‌های حافظه پلیمری، دستگاه‌های نیمه‌رسانا، به‌عنوان فوتوکاتالیست و الکتروکاتالیست، باتری‌های یونی لیتیوم استفاده می‌شوند [۱۵-۱۷]. استفاده از نانوذرات اکسید مس تک ظرفیتی در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون گزارش نشده است. نانوذرات سنتز شده اکسید مس تک ظرفیتی در ساختار غشاهای PES مورد استفاده قرار گرفتند. از آنجایی که میزان بالای کلرید منیزیم باعث سختی آب می‌شود و مقدار آن براساس استاندارد ملی باید محدود باشد، توجه به مقدار کلرید منیزیم در آب آشامیدنی ضروری است. بنابراین، غشاهای ساخته شده جهت حذف کلرید منیزیم از آب مورد استفاده قرار گرفتند. غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده با آنالیزهای FTIR و SEM مشخص شدند. سپس عملکرد جداسازی غشاهای آماده شده با شار آب خالص و پس‌دهی نمک MgCl_2 مورد بررسی قرار گرفت.

در بین نانوذرات اکسیدهای فلزی، از نانو ذرات مس اکسید به‌صورت محدودتری استفاده شده است. مس اکسید یک ماده با قابلیت بالا جهت حذف آلاینده‌ها در فرآیندهای غشایی است و یک اکسید فلزی ارزان قیمت، غیرسمی است که می‌تواند به آسانی با پلیمرها مخلوط شود و خواص فیزیکی شیمیایی پایداری از خود بروز دهد. همچنین، خواص ضد میکروبی فوق‌العاده‌ای در برابر میکروب، قارچ، جلبک و باکتری از خود نشان می‌دهد [۹ و ۱۰]. فرهاد زارعی و همکارانش [۱۱] نانوذرات ترکیبی کبالت فریت مس (II) اکسید با روش رسوب‌دهی شیمیایی سنتز کردند و از آن برای ساخت غشای پلی‌اترسولفون در فرآیند نانوفیلتراسیون استفاده کردند. نتایج به‌دست آمده کاهش زاویه تماس و زبری غشاء و افزایش شار آب خالص از 12 به $34/5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ را نشان داد. راندیپ سیک و همکارانش [۱۲] یک غشای اولترافیلتراسیون شبکه آمیخته پلی‌سولفون اصلاح شده با فوتوکاتالیست مس (II) اکسید به‌روش وارونگی فاز ساختند. فوتوکاتالیست مس (II) اکسید نیز از روش الکتروپوزیشن ساخته شده بود. برای آنالیز ضد گرفتگی غشاء از محلول آبی نفوذی آلومین سرم گاوی (BSA) و برای حذف آلاینده دارویی ایبوپروفن استفاده شد. براساس بررسی نتایج مشخص شد که شار و تخلخل و اندازه حفرات و آب‌دوستی غشاء بهبود یافته بود، به‌طوری که حذف دارویی ایبوپروفن به 86% رسید. زهای ایکسیو و همکارانش [۱۳] روش مؤثری برای ساخت غشای آنتی‌میکروبیال با خواص ضدباکتریایی خوب و پایدار ارائه کردند. آنها یک غشای پلی‌سولفون ترکیب شده با نانوسیم‌های نقره مس (I) اکسید با روش تغییر فاز تهیه کردند. با انجام تست‌های آنتی‌باکتریال گزارش کردند که غشاهای ترکیب شده دارای اثر آنتی‌باکتریال تقویت شده در برابر هردو اسپرچیچیا کولی^۱ و استافیلوکوکوس اورئوس^۲ دارد. نازنین نصرالهی و همکارانش [۱۴] تأثیر

1. Escherichia Coli
2. Staphylococcus Aureus

طعام با افزودن سدیم هیدروکسید می‌باشد. در این روش، آندی از جنس مس با خلوص (۰.۹۹/۹۹) و کاتد الکترودی از جنس استنلس استیل به ابعاد 50×56 mm استفاده شد [۲۴]. واکنش در یک سل الکترولیتی در شرایط عملیاتی با دمای 80°C و $10/1 = \text{pH}$ در ولتاژ ثابت ۲ V به مدت زمان ۳۰ min صورت گرفت. رسوب تشکیل شده حاصل از الکترولیز و انحلال آندی مس، بعد از ته‌نشینی برای از بین بردن یون کلرید چندین مرتبه با آب مقطر شست و شو شده و سپس در هوای اتاق خشک شد. برای جلوگیری از آلوده شدن محصول با مس فلزی از دیافراگم از جنس پلی‌پروپیلن در اطراف کاتد استفاده شد.

ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون

غشاهای نانوفیلتراسیون توسط روش وارونگی فاز و غوطه‌وری در آب بدون یون ساخته شدند. برای ساخت غشاها با این روش، محلول‌های پلیمری حاوی پلی‌اترسولفون به‌عنوان پلیمر بدنه، پلی‌وینیل پیرولیدین به‌عنوان حفره‌ساز، نانوذرات مس (I) اکسید در غلظت‌های مختلف به‌عنوان اصلاح‌کننده و دی‌متیل استامید به‌عنوان حلال به مدت ۵ h توسط یک همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ rpm هم زده شدند تا مواد به‌طور کامل حل شده و محلول‌های یکنواختی حاصل شود. ترکیب درصد محلول‌های پلیمری تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

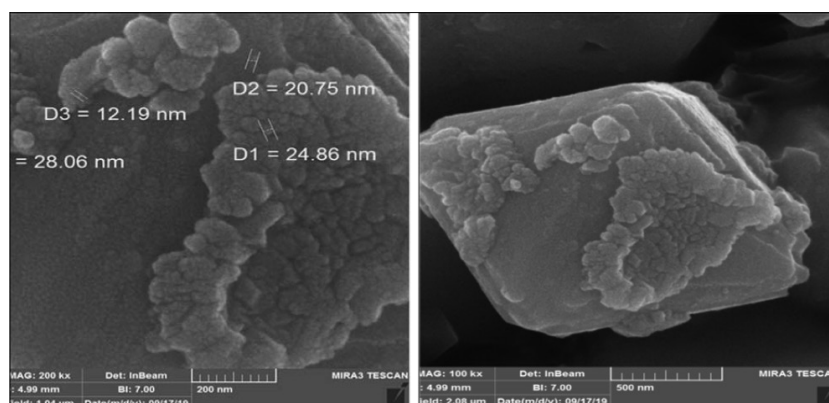
مواد و روش انجام آزمایش‌ها

مواد مورد استفاده

پلی‌اترسولفون (PES) تهیه شده از شرکت BASF به‌عنوان ماده تشکیل‌دهنده بدنه غشاء با وزن ملکولی ۵۸۰۰۰ گرم بر مول، پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP) تهیه شده از Merck آلمان به‌عنوان حفره‌ساز با وزن ملکولی 25000 g/gmol استفاده شد. از دی‌متیل استامید (DMAC) تولید شده توسط شرکت Merck نیز به‌عنوان حلال پلیمر با وزن ملکولی $87/12 \text{ g/gmol}$ استفاده گردید. همچنین، آب بدون یون به‌عنوان حمام غیرحلال در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفتند. از نانوذرات مس (I) اکسید (Cu_2O) (شکل ۱)، که با روش الکتروشیمیایی سنتز شدند به‌عنوان اصلاح‌کننده سطح غشاء مورد استفاده قرار گرفت. از کلرید منیزیم (MgCl_2) ساخت شرکت Merck برای بررسی عملکرد غشاها استفاده شد.

سنتز نانوذرات

پس از مطالعه و تحقیق در زمینه تولید مس (I) اکسید با یک روش بهینه سرانجام این نتیجه حاصل شد که روش الکتروشیمیایی به‌دلیل مراحل کوتاه تولیدی، راهبری آسان‌تر، تولید در مقیاس بالاتر، کیفیت بالاتر، مقرون به‌صرفه بودن و کنترل شرایط عملیاتی آسان‌تر برای تولید در مقیاس انبوه در بین روش‌های دیگر مناسب‌تر است [۲۳-۱۸]. روش الکتروشیمیایی بر پایه الکترولیز محلول آبی نمک



شکل ۱ آنالیز FESEM نانوذرات سنتز شده مس (I) اکسید

جدول ۱ مشخصات ترکیب درصد محلول‌های پلیمری غشاهای ساخته شده

شماره غشاء	پلی‌اتر سولفون (%wt)	پلی‌وینیل پیرولیدین (%wt)	نانو ذره مس (I) اکسید (%wt)	دی‌متیل استامید (%wt)
M0	۱۸	۱	۰/۰۰	۸۱/۰۰
M1	۱۸	۱	۰/۰۵	۸۰/۹۵
M2	۱۸	۱	۰/۱۰	۸۰/۹۰
M3	۱۸	۱	۰/۵۰	۸۰/۵۰
M4	۱۸	۱	۱/۰۰	۸۰/۰۰
M5	۱۸	۱	۲/۰۰	۷۹/۰۰

در رابطه ۱ f_p, V_m, W_d, W_w به ترتیب وزن غشاء خیس و خشک بر حسب گرم، حجم غشاء (نماد واحد) و دانسیته آب (نماد واحد) می‌باشد. جهت اندازه‌گیری وزن خیس و خشک غشاها، ابتدا نمونه‌های غشایی به مدت ۲۴ h در داخل آب بدون یون قرار داده شدند. سپس وزن آن‌ها با ترازو اندازه گرفته شد. پس از آن غشاها درون آون به مدت ۸ h با دمای 50°C قرار دادیم تا به طور کامل خشک شوند و وزن آن‌ها نیز اندازه گرفته شود [۲۵-۲۷].

$$r_m \equiv \sqrt{\frac{(2.9-1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon A \Delta p}} \quad (2)$$

ε تخلخل غشاء، η ویسکوزیته آب ($10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)، L ضخامت غشاء بر حسب Q ، m حجم شار آب خالص خروجی از غشاء بر حسب m^3/s است. A سطح مقطع غشاء بر حسب m^2 و Δp فشار عملیاتی (0.45 MPa) می‌باشد [۲۸].

شار و عملکرد جداسازی غشاء

عملکرد غشاهای ساخته شده توسط یک سل فیلتراسیونی ته بسته^۱ مانند شکل ۲ با مساحت سطح مؤثر $11/94 \text{ cm}^2$ اندازه‌گیری شد. یک همزن الکتریکی درون سیستم جهت کاهش اثر پلاریزاسیون غلظتی و عدم تشکیل کیک بر روی سطح غشاء به کار گرفته شد. همچنین، یک مخزن گاز نیتروژن به عنوان تأمین کننده نیروی محرکه جهت انتقال جرم با یک شیر تنظیم کننده فشار خروجی نیز مورد استفاده قرار گرفت.

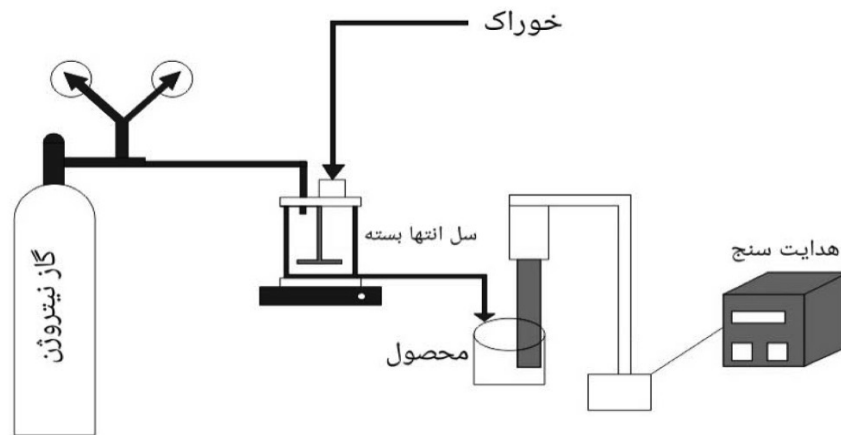
سپس جهت پراکندگی بهتر نانوذرات محلول‌ها به مدت ۴۰ min درون دستگاه اولتراسونیک قرار گرفتند. دستگاه اولتراسونیک منجر به پراکندگی یکنواخت نانوذرات و مانع تشکیل پدیده کلوخگی و تجمع نانوذرات در محلول‌های فوق می‌شود. برای خروج حباب‌های هوا از داخل محلول به مدت ۱۲ h در دمای اتاق نگهداری شدند. در مرحله بعد، محلول‌های یکنواخت حاوی نانوذرات توسط یک فیلم کش دستی (ضخامت $300 \mu\text{m}$ ، ساخت ایران) روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز و خشک با سرعت یکسان و پیوسته پخش کرده و سپس بلافاصله به یک حمام آب بدون یون در دمای اتاق انتقال و غوطه‌ور شدند. در این مرحله، حلال دی‌متیل استامید توسط آب به عنوان غیرحلال خارج می‌شود و این عمل باعث شکل‌گیری غشاء می‌گردد. سپس غشاها با آب بدون یون شسته شده و برای اطمینان از خارج شدن حلال و مواد محلول در آب به مدت ۲۴ h در داخل ظرف حاوی آب بدون یون قرار گرفتند. غشاهای ساخته شده بین دو صفحه کاغذ صافی به مدت ۲۴ h در هوای اتاق قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند.

ارزیابی غشاها و نانوذرات

جهت شناسایی گروه‌های عاملی موجود در غشاء و نانوذره مس (I) اکسید، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه با دستگاه اسپکترومتر انجام شد. از رابطه ۱ برای محاسبه درصد تخلخل و از رابطه ۲ برای محاسبه مقدار اندازه حفرات استفاده شد:

$$\varepsilon(\%) \equiv \frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \times 100 \quad (1)$$

1. Dead-end Cell



شکل ۲ شماتیک سیستم فیلتراسیون غشایی

است. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز در محدوده $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت. پیک‌های مشخص شده در محدوده $500-600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات اکسید فلزی است [۳۳ و ۳۴]. همچنین، باندهای مشخص شده در $828/07$ و $621/35 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی Cu-O-Cu و Cu-O است [۱۲ و ۱۳]. باندهای مشخص شده در $1166/67 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به کشش متقارن در گروه S=O و $1229/75 \text{ cm}^{-1}$ برای کشش غیرمتقارن در گروه S=O است [۳۵]. پیک گسترده در محدوده $1487/15 - 1579/68 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حلقه بنزنی در غشای پلی‌اترسلوفونی است [۳۶]. نانوذرات و غشاء پیک‌های جذب گسترده‌ای در محدوده $3096/35 - 3068/77 \text{ cm}^{-1}$ دارند که به گروه‌های عاملی هیدروکسیل گروه کششی O-H تعلق دارد که می‌تواند به دلیل ترکیب نانوذرات در ساختار غشاء باشد. در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی مورفولوژی و پراکندگی نانوذرات، گرفته شد. بر طبق تصاویر نمونه‌های غشایی شامل یک ساختار نامتقارن با یک لایه بالایی جداساز متراکم و یک زیرلایه نگهدارنده متخلخل هستند [۳۷]. براساس نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز، نانوذره مس (I) اکسید به دلیل وجود اکسیژن در ساختار خود جزء نانو-ذرات آبدوست هستند.

در ابتدا غشاها را به صورت دایره‌ای شکل با قطری برابر قطر خارجی ماژول برش زده و به صورتی درون غشاء قرار می‌دهیم که سطح جداساز در تماس با خوراک ورودی قرار بگیرد. غشاها به مدت ۱۵ min با فشار ۵ bar تحت عمل فشرده‌سازی قرار گرفتند. سپس، فشار عملیاتی برای فرآیندهای جداسازی به میزان ۴/۵ bar تغییر داده شد. شار آب خالص از رابطه ۳ محاسبه شد:

$$J_w, l \equiv \frac{V}{A \times t} \quad (3)$$

در رابطه فوق V ، A و t به ترتیب شار ماده عبوری از غشاء برحسب L ، مساحت سطح مقطع غشاء برحسب m^2 ، زمان جداسازی برحسب h است. رابطه ۴ برای اندازه‌گیری میزان جداسازی استفاده شد [۲۹-۳۲]:

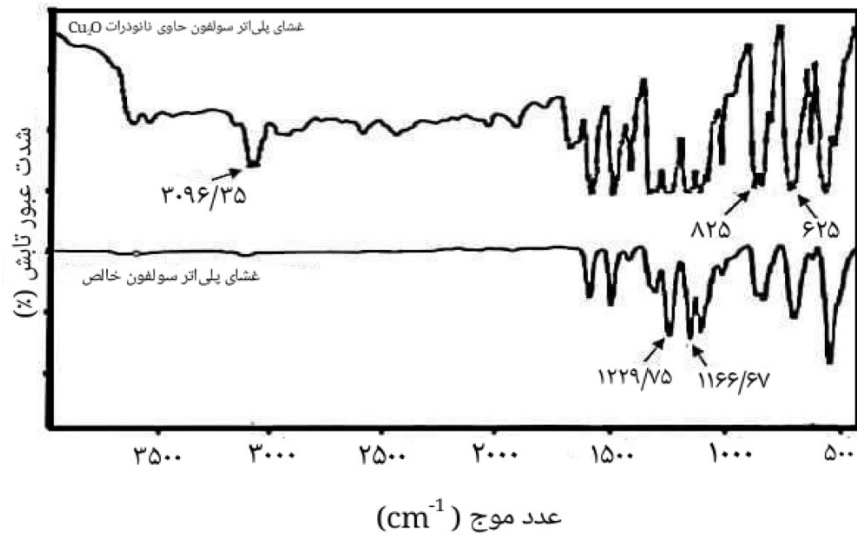
$$\text{Rejection (\%)} \equiv \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (4)$$

C_f غلظت یون‌ها در خوراک و C_p غلظت محلول عبوری از غشاء است. محلول کلرید منیزیم با غلظت $0/05 \text{ g/L}$ به عنوان محلول خوراک برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده استفاده شد.

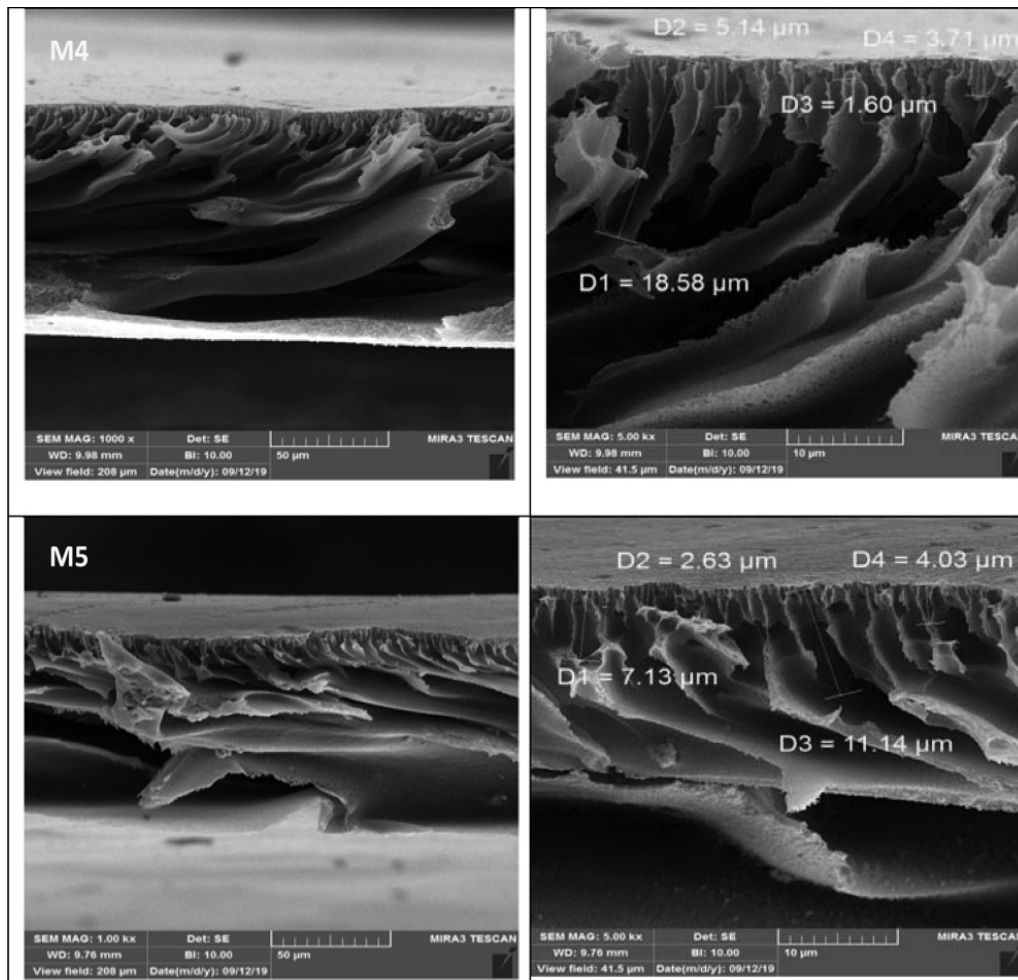
بحث و نتایج

مشخصات غشاء

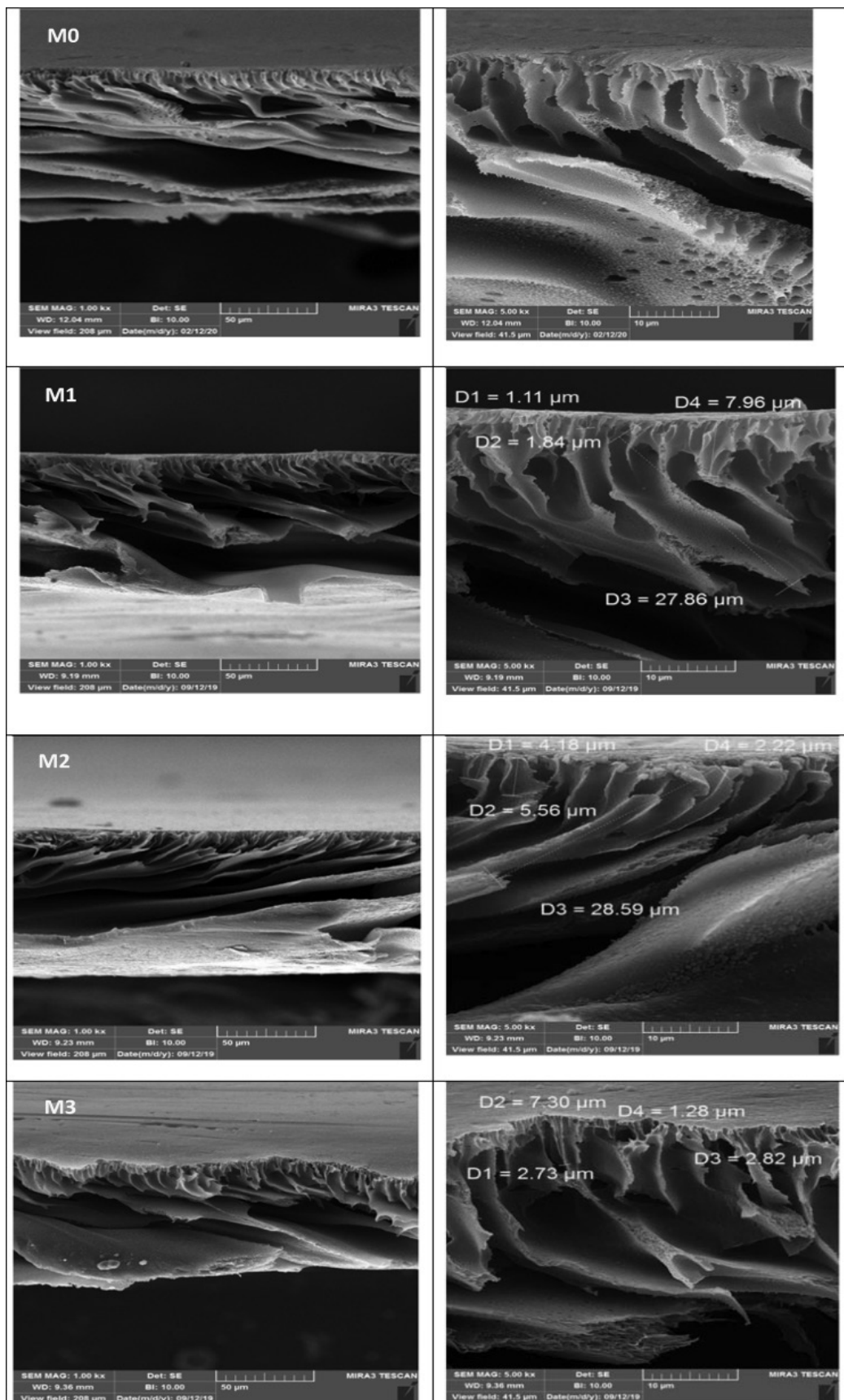
نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز برای غشاهای ساخته شده در شکل ۳ نشان داده شده



شکل ۳ FTIR از غشای پلی اترسولفون خالص و حاوی نانوذرات مس (I) اکسید



شکل ۴ ادامه در صفحه بعد



شکل ۴ آنالیز FESEM از مقطع عرضی غشاهای ساخته شده خالص (M0) و غشاهای محتوی ۰/۵ (M1)، ۰/۱۰ (M2)، ۰/۵۰ (M3)، ۱ (M4) و ۲ (M5) درصد وزنی نانوذرات مس (I) اکسید

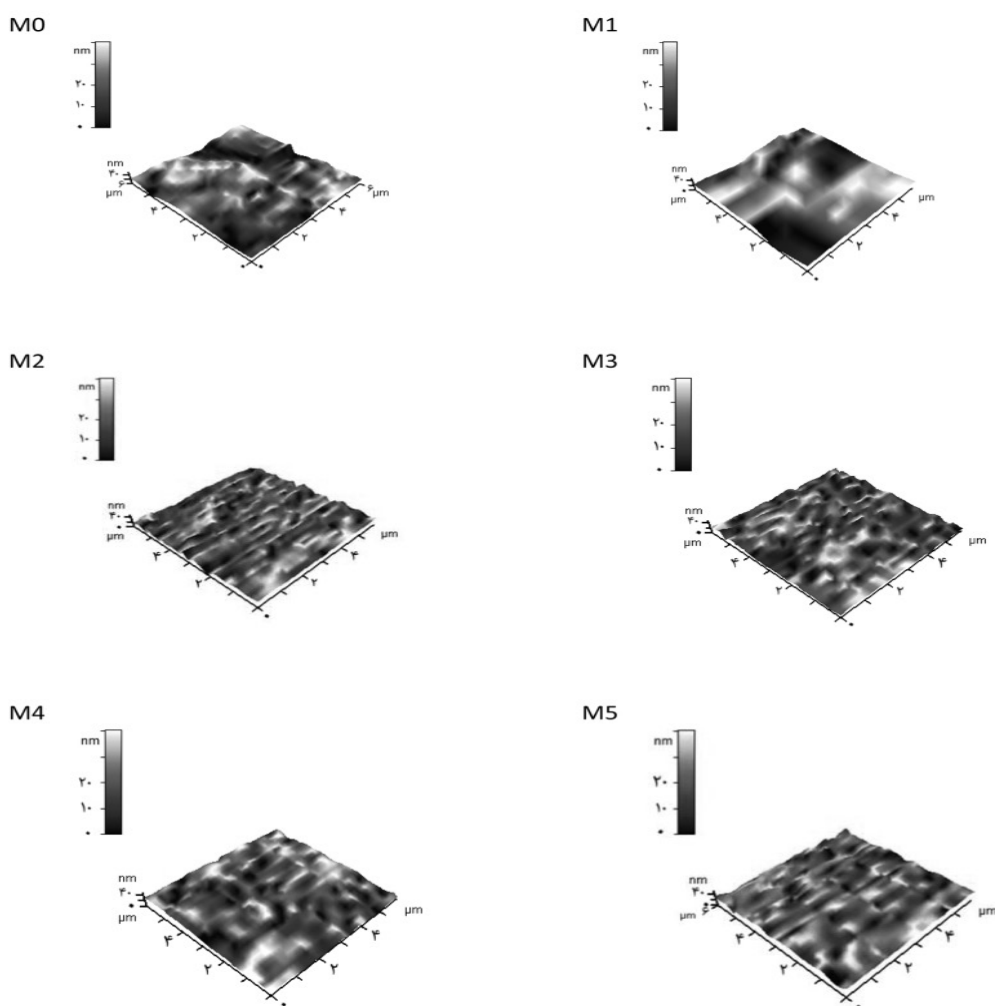
شده و می‌تواند باعث ایجاد پدیده پرشدن حفرات گردد. در نتیجه می‌تواند اثر منفی بر شار عبوری از غشاء بگذارد که این علت کاهش شار در غشاها می‌باشد [۴۱ و ۴۲]. کاهش تخلخل در غشاهای M4 و M5 می‌تواند به دلیل انباشت نانوذرات و پراکندگی کم آن‌ها در غلظت‌های بالا باشد [۳۸].

زبری سطح غشاهای ساخته شده

برای بررسی بیشتر مورفولوژی سطح، از غشاها آنالیز زبری سطح با استفاده از تصاویر سه بعدی سطح انجام گرفت که در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. پارامترهای زبری از جمله میانگین زبری (R_a) و میانگین مربعات ریشه (R_q) غشاها و ماکزیمم زبری (R_{max}) اندازه‌گیری شد که در جدول ۲ ارائه شده است. هرچه سطح غشا صاف‌تر باشد غشا آب‌دوست‌تر است اما هرچه سطح غشا زبرتر باشد تمایل بیشتری به رسوب ذرات موجود در خوراک دارد که در پستی و بلندی‌های موجود در سطح تجمع کرده و باعث ایجاد گرفتگی در سطح غشا می‌شوند و میزان شار عبوری را کاهش می‌دهند [۱۱ و ۱۱]. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات در ساختار غشا میزان زبری سطح کاهش یافته و سطح غشاهای حاوی نانوذرات نسبت به غشای خالص صاف‌تر شده است. در M1 با ۰/۰۵٪ وزنی نانوذرات، میزان زبری سطح غشا کاهش یافته است بنابراین، غشا آب‌دوست‌تر شده است. در M2 با ۰/۱٪ وزنی میزان زبری به مقدار کمی افزایش یافته که می‌تواند به دلیل وجود نانوذرات در سطح و حرکت و تجمع آن‌ها در حین فرآیند تغییر فاز باشد. در M3 و M4 می‌توان گفت توزیع یکنواخت نانوذرات در سطح به گونه‌ای است که نانوذرات حفره‌های سطح را پر کرده و سطح را صاف‌تر کرده‌اند [۱۱]. زبری سطح در M5 مجدداً افزایش می‌یابد. در نمونه‌های غشایی که غلظت نانوذرات در آن‌ها بالا است.

با حضور این نانوذرات در ساختار غشایی در حین فرآیند ساخت غشاء، میزان نفوذ جریان غیرحلال در فیلم پلیمری و خروج حلال افزایش می‌یابد. از این‌رو، باعث افزایش سرعت جدایش فازی می‌گردد. در نتیجه، حلال با سرعت بیشتری از فیلم پلیمری خارج می‌شود و زمان جدایش فازی محلول قالب‌گیری شده در داخل حمام آب، به شدت کاهش می‌یابد که اصطلاحاً به آن جدایش فازی آبی می‌گویند. سپس با خروج سریع حلال، لایه فعال بالایی غشاء به سرعت شکل می‌گیرد و منجر به یک مقاومت اضافی در برابر انتقال جرم می‌گردد و به دنبال آن زمان تبادل بین حلال و غیرحلال در زیرلایه غشاء افزایش می‌یابد و به همین دلیل، حفرات در زیرلایه از حالت اسفنجی^۱ به ساختار انگشتی^۲ تبدیل می‌شوند [۳۸ و ۳۹]. علاوه بر این، این امر باعث ایجاد حفرات در ساختار غشاء و در نتیجه افزایش تخلخل می‌شود [۴۰]. به‌طور کلی، افزودن نانوذرات باعث افزایش تخلخل و همچنین تغییر در شکل و اندازه حفرات لایه نگهدارنده شده است. با توجه به شکل ۴ با افزودن نانوذرات حفرات بزرگ‌تر و طویل‌تری در ساختار غشاء پدید آمده‌اند. همچنین حفرات در لایه جداساز تا غشای M3 نسبت به غشای خالص بزرگ‌تر شده‌اند. با افزایش غلظت نانوذرات در غشاهای M4 و M5 اندازه حفرات کاهش یافته است که می‌تواند به علت تجمع و کلوخگی‌هایی باشد که بر روی سطح غشاء اتفاق می‌افتد، که این امر می‌تواند ناشی از عدم پراکندگی یکنواخت نانوذرات در محلول پلیمری در هنگام قرار گرفتن در حمام اولتراسونیک باشد. همچنین، غلظت بالای نانوذرات منجر به افزایش فعل و انفعالات آن‌ها می‌شود در نتیجه نانوذرات به‌صورت یکنواخت پخش نشده و تجمع پیدا می‌کنند یا دلیل دیگر آن می‌تواند حرکت نانوذره‌ها به سمت سطح غشاء در حین فرآیند تغییر فاز باشد زیرا مقادیر اضافی از نانوذرات منجر به کاهش مسیر عبور آب و نمک

1. Sponge-like
2. Finger-like



شکل ۵ عکس‌های میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح غشاهای خالص و حاوی غلظت‌های مختلفی از نانوذرات مس (I) اکسید.

جدول ۲ مقدار پارامترهای زبری غشاهای ساخته شده.

شماره غشا	R_a (nm)	R_q (nm)	R_{max} (nm)
M0	۴/۶۲	۵/۵۹	۲۳/۸
M1	۴/۲۶	۵/۰۷	۱۶/۹
M2	۴/۴۸	۳/۷۷	۲۷/۱۶
M3	۳/۷۸	۴/۵۴	۱۸/۴۶
M4	۲/۳۵	۳/۰۲	۱۳/۶۱
M5	۳/۰۲	۴/۰۵	۲۰/۷۱

باشد.

عملکرد فیلتراسیون غشاها

عملکرد فیلتراسیون غشاها وابسته به ساختار و آب‌دوستی غشاها است. جدول ۳ نشان‌دهنده روند تغییرات شار آب خالص عبوری از غشا می‌باشد.

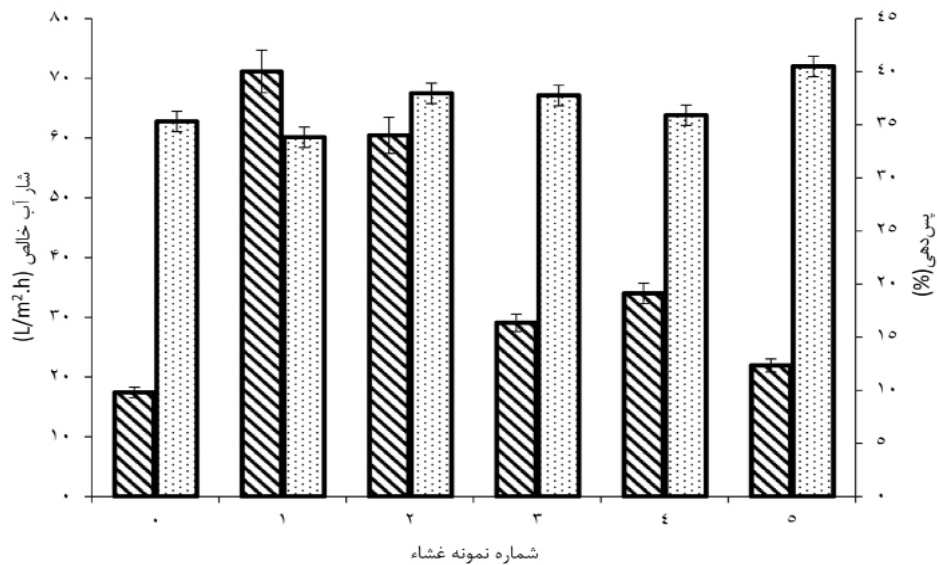
همان‌طور که گفته شد در هنگام فرآیند تغییر فاز، مقدار زیادی از نانوذرات به سمت سطح غشا حرکت کرده و در آنجا تجمع می‌کنند. به همین علت افزایش زبری سطح در M5 می‌تواند ناشی از کلوخگی و تجمع و انباشت ذرات روی سطح غشا

جدول ۳ نتایج شار آب خالص غشاهای ساخته شده.

شماره غشاء	M0	M1	M2	M3	M4	M5
شار آب خالص (نماد واحد)	۹/۸	۳۶/۷۸	۲۹/۴۹	۱۳/۷	۱۴/۶۱	۱۱/۷۵

M1 و بیشترین میزان پس‌دهی برای محلول نمکی مربوط به غشای M5 می‌باشد که می‌تواند به دلیل تشکیل کانال‌های بهم پیوسته و شار آب خالص کمتر باشد. میزان شار عبوری محلول $MgCl_2$ از ۹/۸۱ به $۱۲/۳۴ L/m^2.h$ افزایش و پس‌دهی نمک $MgCl_2$ از ۶۲/۷۸ به ۶۰/۱۴٪ برای غشای M1 نسبت به غشای خالص کاهش یافته است. این تغییرات به دلیل افزایش سایز حفرات است که منجر به افزایش شار و کاهش پس‌دهی می‌شود. میزان شار با افزایش غلظت نانوذرات کاهش یافته است که می‌تواند به علت کلوخگی و گرفتگی احتمالی غشاها با پر شدن حفرات توسط نانوذرات باشد. افزایش پس‌دهی در غلظت‌های بالا نانوذرات می‌تواند به دلایل زیر باشد: کاهش میانگین اندازه حفرات و اثر دونان بین یون‌ها با بار همنام با توجه به برهم‌کنش بین نانوذرات و غشاء. مس (I) اکسید با داشتن بارهای منفی ناشی از گروه عاملی هیدروکسیل باعث دفع یون‌های دوظرفیتی سولفات و تک‌ظرفیتی کلرید می‌شود. بنابراین، دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای همنام منفی از سطح غشاء و یون کلرید (Cl⁻) یکی از مهم‌ترین دلایل جداسازی است [۳۷]. پس با افزایش غلظت مس (I) اکسید، بار منفی سطح غشاء افزایش یافته و میزان جداسازی و دفع الکترواستاتیکی یون‌های سولفات و کلرید افزایش می‌یابد [۴۷]. به‌طور کلی، همه غشاهای تهیه شده به‌جز M1 دارای پس‌دهی نمک بالاتری نسبت به غشای پلی‌اترسولفون خالص هستند و این به دلیل بار منفی سطح غشاء است. میزان بالای شار عبوری در غشاهای M1 و M2 به علت افزایش سایز حفرات آن‌ها است [۴۲]. به‌طور کلی، اثر دونان و سازوکار جذب دو عامل مهم برای پس‌دهی محلول‌ها است.

همان‌گونه که مشخص است میزان شار آب خالص غشاهای حاوی نانوذرات نسبت به غشای خالص افزایش یافته که می‌توان گفت با افزودن نانوذرات میزان آب‌دوستی غشاء افزایش یافته که این سبب جذب آب و افزایش انرژی برهم‌کنش بین آب و غشاء و بهبود ترشوندگی می‌شود. همچنین، میزان تخلخل غشاء نیز با افزایش غلظت نانوذرات افزایش یافت و به مقدار (۷۸٪~۵۴٪) رسید در حالی که مقدار آن ۵۲٪ برای غشای خالص بود [۴۳]. همچنین، تشکیل کانال‌های طویل و بزرگ نیز عامل دیگر بهبود شار آب خالص است [۴۴]. اما با افزایش غلظت نانوذرات میزان شار عبوری از غشاها کاهش یافت که می‌تواند به علت انسداد حفرات موجود در سطح غشاء در نتیجه پراکنده شدن نامناسب نانوذرات در سطح غشاء و کاهش سایز حفرات موجود در سطح غشاء باشد. دلیل دیگر نیز ممکن است گرفتگی حفرات توسط انباشت و کلوخگی نانو ذرات روی سطح غشاء و در ساختمان غشایی باشد که در این شرایط سطح فعال نانو ذرات کاهش می‌یابد [۴۵] و [۴۶]. در این شرایط کانال‌های انتقال مسدود شده و شار آب خالص را کاهش می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، بیشترین شار عبوری آب خالص به مقدار $۳۶/۷۸$ و $۲۹/۴۶ L/m^2.h$ مربوط به غشاهای ساخته شده M1 و M2 است، که به ترتیب دارای حفرات بزرگتری به میزان $۸/۳۷ \times 10^{-9}$ m و $۶/۰۳ \times 10^{-9}$ m می‌باشند، که در مقایسه با سایر غشاهای ساخته شده توسط دیگران بهبود شار را به دنبال داشته است. شار عبوری و پس‌دهی نمک از مهم‌ترین ویژگی‌ها در تعیین عملکرد غشاها هستند. نتایج شار عبوری و پس‌دهی محلول نمکی $MgCl_2$ در شکل ۶ گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد کمترین میزان پس‌دهی نمک‌ها مربوط به غشای



شکل ۶ شار عبوری و پس‌دهی محلول نمک $MgCl_2$.

غشاء باعث توانایی بالاتر برای جذب یون‌ها مثبت و برخورد بیشتر یون‌های آب پوشی شده روی سطح غشاء می‌شود [۴۸ و ۴۹]. بنابراین افزایش اندازه حفرات، تخلخل و شار آب خالص بهبود یافته برای MI ممکن است منجر به کاهش پس‌دهی یون‌های Mg^{2+} شده باشد [۵۰-۵۲]. مقایسه عملکرد جداسازی در این مطالعه با دیگر مقالات چاپ شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که با توجه به فشار عملیاتی و مقدار نانوذرات استفاده شده، میزان فلاکس مناسبی از غشاهای محتوی نانوذرات اکسید مس تک ظرفیتی به دست می‌آید.

گروه‌های هیدروکسیل با بار منفی روی سطح غشاء یون‌های تک‌ظرفیتی کلرید را دفع می‌کند و پس‌دهی یون‌های Mg^{2+} را افزایش می‌دهند. غشای M5 بیشترین پس‌دهی و کمترین شار آب خالص را به دلیل کانال‌های بهم پیوسته و طولی با توجه به تصاویر SEM ارائه کرده است. با افزایش غلظت نانوذرات میزان پس‌دهی افزایش پیدا کرده است که می‌تواند به علت حضور نانوذرات روی سطح غشاء در هنگام تغییر فاز و افزایش ضخامت لایه فعال باشد که مقاومت غشاء در برابر انتقال یون افزایش می‌دهد. علاوه بر این، بارهای منفی آب‌دوست نانوذرات و افزایش رطوبت‌پذیری سطح

جدول ۴ مقایسه نتایج حاصل از این مطالعه با مقالات چاپ شده دیگر.

غشا	نانوذره	درصد وزنی نانوذره	فشار (bar)	فلاکس (L/m ² h)	رفرنس
پلی‌اترسولفون	گرافن اکساید	۰/۵	۵	۱۳/۹	[۵۱]
پلی‌اترسولفون	گرافن اکساید	۰/۰۷	۲۰	۹۹/۷	[۵۲]
پلی‌اترسولفون	rGO/TiO ₂	۰/۱۵	۵	۴۵	[۵۳]
پلی‌اترسولفون	کربن نانوفایبر/کیتوسان	۰/۵	۵	۱۳/۵۸	[۵۴]
پلی‌اترسولفون	Fe ₃ O ₄ /PVP	۰/۵	۴/۵	۹/۹۶	[۵۵]
پلی‌اترسولفون	فریت کبالت/کربن اکتیو	۰/۱	۵	۱۳/۲	[۵۶]
مطالعه حاضر	اکسید مس تک ظرفیتی	۰/۰۵	۴/۵	۳۶/۷۸	-

نتیجه گیری

دارای ۰۵/۰٪ وزنی نانوذره مس (I) اکسید و بالاترین پس‌دهی نمک توسط غشای M5 که دارای ۲٪ وزنی نانوذره مس (I) اکسید است، به دست آمد. شار آب خالص به دلیل وجود گروه‌های آب‌دوست و افزایش اندازه متوسط حفرات و تخلخل، افزایش یافت. همچنین افزایش پس‌دهی می‌تواند مربوط به ایجاد بیشتر سایت‌های فعال جذب کلرید منیزیم و وجود بار منفی برای دفع Cl⁻ باشد.

غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی‌اترسولفون با استفاده از روش وارونگی فاز ساخته شدند و غلظت مختلفی از نانوذرات مس (I) اکسید که با روش الکتروشیمیایی سنتز شده بودند، در ساختار غشاء قرار گرفتند. حضور گروه‌های آب‌دوست نانوذرات باعث افزایش قابل توجهی در شار آب خالص شد. بیشترین شار آب خالص توسط غشای M1 که

مراجع

- [1]. Bandehali S, Parvizian F, Ruan H, Moghadassi A, Shen J, Figoli A, Adeleye A S, Hilal N, Matsuura T, Drioli E (2021) A planned review on designing of high-performance nanocomposite nanofiltration membranes for pollutants removal from water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78-125.
- [2]. Van der Bruggen B, Vandecasteele C (2003) Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environmental pollution*, 435-445.
- [3]. Yaser A Z (2011) Development of integrated nanofiltration system for highly concentrated dye removal, Doctoral dissertation, Swansea University, 1-79.
- [4]. Staude E (1992) Marcel mulder: basic principles of membrane technology, kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 96: 741-742.
- [5]. Mulder J (2012) Basic principles of membrane technology, Springer Science and Business Media.
- [6]. García A, Rodríguez B, Oztürk D, Rosales M, Diaz D, Mautner A (2018) Incorporation of CuO nanoparticles into thin-film composite reverse osmosis membranes (TFC-RO) for antibiofouling properties, *Polymer Bulletin*, 75: 2053-2069.
- [7]. Hosseini S, Afshari M, Fazlali A, Farahani S K, Bandehali S, Van der Bruggen B, Bagheripour E (2019) Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄-polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics, *Chemical Engineering Research Design*, 147: 390-398.
- [8]. Hwang J, Ejsmont A, Freund R, Goscianska J, Schmidt B V, Wuttke S (2020) Controlling the morphology of metal-organic frameworks and porous carbon materials: Metal oxides as primary architecture-directing agents, *Chemical Society Reviews*, 3348-3422.
- [9]. Hashmi M, Ullah S, Kim I S (2019) Copper oxide (CuO) loaded polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes for antimicrobial breath mask applications, *Current Research in Biotechnology*, 1-10.
- [10]. Zhou H, Kang L, Zhou M, Zhong Z, Xing W (2018) Membrane enhanced COD degradation of pulp wastewater using Cu₂O/H₂O₂ heterogeneous Fenton process, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 9: 1896-1903.
- [11]. Zareei F, Hosseini S M (2019) A new type of polyethersulfone based composite nanofiltration membrane decorated by cobalt ferrite-copper oxide nanoparticles with enhanced performance and antifouling property, *Separation Purification Technology*, 226: 48-58.
- [12]. Singh R, Yadav V, Purkait M K (2019) Cu₂O photocatalyst modified antifouling polysulfone mixed matrix membrane for ultrafiltration of protein and visible light driven photocatalytic pharmaceutical removal, *Separation Purification Technology*, 212: 191-204.
- [13]. Xu Z, Ye S, Zhang G, Li W, Gao C, Shen C, Meng Q (2016) Antimicrobial polysulfone blended ultrafiltration membranes prepared with Ag/Cu₂O hybrid nanowires, *Journal of Membrane Science*, 509: 83-93.
- [14]. Nasrollahi N, Vatanpour V, Aber S, Mahmoodi N M (2018) Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties, *Separation and Purification Technology* 192: 369-382.
- [15]. Yang H, Ouyang J, Tang A, Xiao Y, Li X, Dong X, Yu Y (2006) Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 1310-1318.
- [16]. Valodkar M, Pal A, Thakore S (2011) Synthesis and characterization of cuprous oxide dendrites: New simplified green hydrothermal route, *Alloys Compounds*, 523-528.

- [17]. Khattar H K, Al-Hasnawi S W R, Al-Saady F A (2015) Electrolytic preparation and characterization of cuprous oxide nano powder, *International Journal of Electrical Computer Sciences IJECs-IJENS*, 6-12.
- [18]. Sachin S S, Ashok D B, Chandrashekhar M M (2016) Synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles—a review, *Journal Of Nano- And Electronic Physics*, 8, (8, № 1): 01035-1-01035-5.
- [19]. Saeednia S, Iranmanesh P, Hatefi A M, Sinaei S (2015) Synthesis of cuprous oxide by thermal treatment in liquid paraffin. nanostructures, 5, 3: 297-303.
- [20]. Ji J, Cooper W (1990) Electrochemical preparation of cuprous oxide powder: Part I. Basic electrochemistry, *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 5: 818-825.
- [21]. Zhang N, Du Y L, Zhang Y, Wang C M (2011) A simple method for controlling the type of cuprous oxide semiconductors using different surfactants, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 14: 5408-5413.
- [22]. Valodkar M, Pal A, Thakore S (2011) Synthesis and characterization of cuprous oxide dendrites: New simplified green hydrothermal route, *Alloys Compounds*, 509, 2: 523-528.
- [23]. Sandhya S U, Nityananda S A (2013) A facile one step solution route to synthesize cuprous oxide nanofluid, *Nanomaterials Nanotechnology*, 3: 5.
- [24]. Ji J, Cooper W C (1990) Electrochemical preparation of cuprous oxide powder: Part II. Process conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 5: 826-834.
- [25]. Hwang G J, Ohya H, Nagai T (1999) Ion exchange membrane based on block copolymers, Part III: preparation of cation exchange membrane, *Membrane Science*, 156, 1: 61-65.
- [26]. Khan J, Tripathi B P, Saxena A, Shahi V K (2007) Electrochemical membrane reactor: In situ separation and recovery of chromic acid and metal ions, *Electrochimica Acta*, 52, 24: 6719-6727.
- [27]. Ghaemi N, Madaeni S S, Daraei P, Rajabi H, Shojaeimehr T, Rahimpour F, Shirvani B (2015) PES mixed matrix nanofiltration membrane embedded with polymer wrapped MWCNT: Fabrication and performance optimization in dye removal by RSM, *Journal of Hazardous Materials*, 298: 111-121.
- [28]. Safarpour M, Vatanpour V, Khataee A (2016) Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance, *Desalination*, 393: 65-78.
- [29]. Hu, L., et al., 2012. Preparation and performance of novel thermally stable polyamide/PPENK composite nanofiltration membranes. *Applied Surface Science*, 258(22): pp. 9047-9053.
- [30]. Sivakumar, M., et al., 1998. Modification of cellulose acetate: Its characterization and application as an ultrafiltration membrane. *applied polymer science*, 67(11): pp. 1939-1946.
- [31]. Gholami A, Moghadassi A R, Hosseini S M, Shabani S, Gholami F (2014) Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water, *Industrial Engineering Chemistry*, 20, 4: 1517-1522.
- [32]. Rajesh S, Senthilkumar S, Jayalakshmi A, Nirmala M T, Ismail A F, Mohan D (2013) Preparation and performance evaluation of poly (amide-imide) and TiO₂ nanoparticles impregnated polysulfone nanofiltration membranes in the removal of humic substances, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 418: 92-104.
- [33]. Chang X, Wang Z, Quan S, Xu Y, Jiang Z, Shao L (2014) Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly (vinylidene fluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane performance, *Applied Surface Science*, 316: 537-548.
- [34]. Nasrollahi N, Atanpour V, Aber S, Mahmoodi N M (2017) Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties, *Separation and Purification Technology*, 192: 369-382.
- [35]. Abdul Mannan H, Mukhtar H, Shima Shaharun M, Roslee Othman M, Murugesan T (2016) Polysulfone/poly (ether sulfone) blended membranes for CO₂ separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 133: 5.
- [36]. Bandehali S, Parvizian F, Moghadassi A, Hosseini S M (2019) High water permeable PEI nanofiltration membrane modified by L-cysteine functionalized POSS nanoparticles with promoted antifouling/separation performance, *Separation Purification Technology*, 237: 116361.
- [37]. Bagheripour E, Moghadassi A, Hosseini S M (2016) Preparation of mixed matrix PES-based nanofiltration membrane filled with PANI-co-MWCNT composite nanoparticles, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 4: 1462-1471.
- [38]. Bandehali S, Moghadassi A, Parvizian F, Hosseini S (2019) A new type of [PEI-glycidyl POSS] nanofiltration membrane with enhanced separation and antifouling performance, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 10: 1657-1668.
- [39]. Mansourpanah Y, Madaeni S S, Rahimpour A, Adeli M, Hashemi M Y, Moradian M R (2011) Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: property changes and morphological studies, *Desalination*, 277, 1-3: 171-177.

- [40]. Sivakumar M, Mohan D R, Rangarajan R (2006) Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes: II. Effect of additive concentration, *Membrane Science*, 268, 2: 208-219.
- [41]. Hosseini S, Afshari M, Fazlali A R, Farahani S K, Bandehali S, Van der Bruggen B, Bagheripour E (2019) Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄-polyvi nylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics, *Chemical Engineering Research Design*, 147: 390-398.
- [42]. Bagheripour E, Moghadassi A R, Hosseini S M, Van der Bruggen B, Parvizian F (2018) Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: chromium removal and antifouling enhancement, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 62: 311-320.
- [43]. Sianipar M, Kim S H, Iskandar F, Wenten I G (2017) Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges, *RSC Advances*, 7, 81: 51175-51198.
- [44]. Ghaemi N, Madaeni S S, Alizadeh A, Rajabi H, Daraei P (2011) Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides, *Journal of Membrane Science*, 382, 1-2: 135-147.
- [45]. He Y, Tang Y P, Chung T S (2016) Concurrent removal of selenium and arsenic from water using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polyamide thin-film nanocomposite nanofiltration membranes, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 55, 50: 12929-12938.
- [46]. Zhao Y, Yuan Q (2006) A comparison of nanofiltration with aqueous and organic solvents, *Journal of membrane Science*, 279, 1-2: 453-458.
- [47]. Ghaemi N, Madaeni S S, Alizadeh A, Daraei P, Vatanpour V, Falsafi M (2012) Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: characterization and performance in rejection of pesticides, *Desalination*, 290: 99-106.
- [48]. Gueye M, Richardson Y, Kafack F T, Blin J (2014) High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium (VI) from wastewater, *Environmental Chemical Engineering*, 2, 1: 273-281.
- [49]. Hosseini S, Ebrahimi M, Khodabakhshi A, Nemati M, Askari M (2019) Fabrication of mixed matrix ion exchange membrane by using activated carbon nanoparticles modified by chitosan: investigation of electrolyte concentration and ph effects on transfer properties, *Journal of Petroleum Research*, 29, 98-2: 72-83.
- [50]. Fan L, Luo C, Sun M, Li X, Qiu H (2013) Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites, *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 103: 523-529.
- [51]. Kyzas G Z, Kostoglou M, Lazaridis N K (2009) Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives—Equilibrium and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 152, 2-3: 440-448.
- [52]. Bandehali S, Moghadassi A, Parvizian F, Hosseini S M (2020) Mprovement in separation performance of PEI-based nanofiltration membrane by using functionalized titanium dioxide nanoparticles, *Journal of Petroleum Research*, 29, 109: 108-119.



Magnesium Chloride Removal by Nanofiltration Membranes Prepared from Cuprous Oxide Nanoparticles

Shakiba Ghohyei, Abdolreza Moghadassi*, Samaneh Bandehali*, Morteza Habibi and Maryam Eskandari

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

a-moghadassi@araku.ac.ir

s-bandehali@phd.araku.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4700.3113

Received: January/10/2022

Accepted: June/13/2022

Introduction

Membrane technology as an attractive method in separation processes has been growing recently. Nanofiltration membranes are one of the types of filtration membranes that have shown excellent separation performance for monovalent and polyvalent salts. The use of nanotechnology and nanomaterials in membrane matrices is one of the promising methods to increase membrane separation performance and their physical and chemical properties [1-4]. Graphene oxide, metal oxide nanoparticles, carbon nanotubes, etc. have been studied as a hydrophilic nanomaterial for membrane fabrication [5,6]. In this study, copper oxide nanoparticles were synthesized. These nanoparticles are widely used in solar cells, sensors (biosensor and gas sensors), polymer memory devices, semiconductor devices, as photocatalysts and electrocatalysts, lithium ion batteries [7-9]. Nanoparticles were then used to fabricate PES-based membranes. Modified and unmodified membranes were identified by FTIR, SEM analysis. The separation performance of the prepared membrane with pure water flux and $MgCl_2$ salt yield was investigated.

Materials and Methods

Polyethersulfone (PES) manufactured by BASF as a membrane body material with a molecular weight of 58000 g/mol, Polyvinylpyrrolidone (PVP) manufactured by Merck Germany was used. Dimethyl acetate (DMAC) produced by Merck Company was also used as a polymer solvent with a molecular weight of 87.12 g/mol. Ion-free water was also used

as an insoluble bath in the experiments. Monovalent copper oxide (Cu_2O) nanoparticles with the smallest diameter of 12.19 nm, which were synthesized electrochemically, were used as membrane modifiers. Merck magnesium chloride ($MgCl_2$) was used to evaluate membrane performance.

Membrane Preparation

Nanofiltration membranes were fabricated by phase inversion and immersion in ion-free water. To make membranes with this method, polymer solutions containing PES as body polymer, PVP as pore-forming, copper oxide (I) nanoparticles in different concentrations as modifier and DMAC were stirred as solvent for 5 hours by a model magnetic stirrer (Velp Scientific) at 300 rpm to completely dissolve the material and obtain uniform solutions. Then, for better dispersion of the nanoparticles, the solutions were placed in an ultrasonic device for 40 minutes. They were kept at room temperature for 12 hours to remove air bubbles from the solution. Next, the uniform solutions containing the nanoparticles are spread by a 300 μm -thick hand-held film on a clean, dry glass plate at the same constant rate and then immediately transferred to an ion-free water bath at room temperature. The membranes were then washed with ion-free water and placed in a container containing ion-free water for 24 hours to ensure the release of solvent and water-soluble materials. The membranes were placed between two sheets of filter paper in room air for 24 hours to dry completely.

Results and Discussion

Membrane Analysis

The results of infrared spectroscopic analysis for fabricated membranes including pure PES and modified membranes are shown in Figure 1. Infrared spectroscopy was performed in the range of 400-4000 cm^{-1} . The peaks shown in 1637.32 and 3444.15 cm^{-1} correspond to the O-H bonds in the vibrating and curved state. Also, the bands specified in 828.07 and 621.35 cm^{-1} are related to Cu-O and Cu-O-Cu tensile vibrations. According to the results of infrared spectroscopy, the synthesized nanoparticles are free of any copper (II) oxide [10,11]. The peaks marked in the range of 600-500 cm^{-1} are related to metal oxide vibrations [12]. The identified bands 1166.67 cm^{-1} are related to asymmetric tension in group S=O and 1229.75 cm^{-1} for asymmetric tension in group S=O [13]. The peaks are widely observed in the range of 1487.15-1579.68 cm^{-1} , which it is related to the benzene ring in the PES membrane [14]. Nanoparticles and membranes have wide adsorption peaks in the range of 3068.77 and 3096.35 cm^{-1} , which belong to the hydroxyl functional groups of the O-H tensile group.

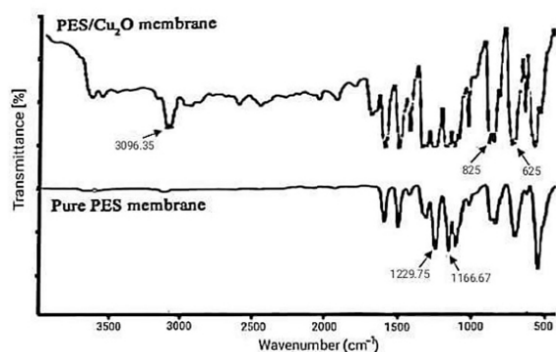


Fig. 1 FTIR of fabricated membranes.

Separation Performance

As shown in Table 1, the largest flow of pure water (36.78 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) passes through the M1 membrane. Moreover, the MgCl_2 rejection (Figure 2) improved from 62.78% to 72%.

Table 1 Flux results of prepared membranes.

Membrane No.	Flux ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$)
M0	9.8
M1	36.78
M2	29.49
M3	13.7
M4	14.61
M5	11.75

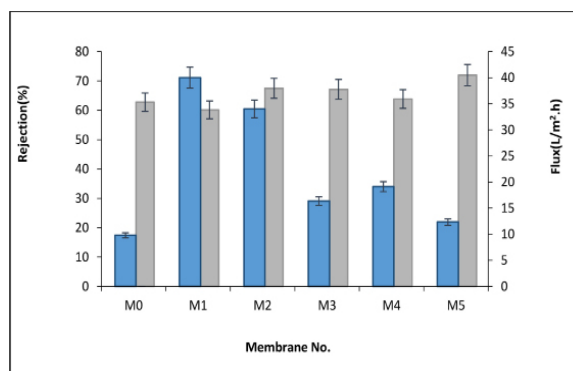


Fig. 2 The MgCl_2 rejection of membranes.

Conclusions

This study reported the fabrication of PES membranes containing copper (I) oxide nanoparticles. The highest pure water flux was obtained by M1 membrane which has 0.05 wt.% of synthesized nanoparticles and the highest salt yield was obtained by M5 membrane which has 2% by weight of synthesized nanoparticles. Pure water flux increased due to the presence of hydrophilic groups and an increase in the average size of cavities and porosity. The increase in yield can also be related to the creation of more active sites of magnesium chloride adsorption and the presence of a negative charge for Cl^- excretion.

References

1. Van der Bruggen B, Vandecasteele C (2003) Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environmental Pollution*, 122: 435-445.
2. Yaser A Z (2011) Development of integrated nanofiltration system for highly concentrated dye removal, Swansea University.
3. Bandehali S, Parvizian F, Moghadassi A, Shen J, Hosseini S M (2020) Improvement in separation performance of PEI-Based Nanofiltration Membrane By Using Functionalized Titanium Dioxide Nanoparticles, *Journal of Petroleum Research*, 29, 109: 108-119.
4. Mulder J (2012) Basic principles of membrane technology, Springer Science and Business Media.
5. Garcia A, Rodriguez B, Ozturk D, Rosales M, Diaz D, Mautner A (2018) Incorporation of CuO nanoparticles into thin-film composite reverse osmosis membranes (TFC-RO) for antibiofouling properties, *Polymer Bulletin*, 75: 2053-2069.
6. Hosseini S, Afshari M, Fazlali A, Farahani S K, Bandehali S, Van der Bruggen B, Bagheripour E (2019) Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by $(\text{Fe}_3\text{O}_4$ -polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation

- characteristics. *Chemical Engineering Research Design*, 147: 390-398.
7. Yang H, Ouyang J, Tang A, Xiao Y, Li X, Dong X, Yu Y (2006) Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 41: 1310-1318.
 8. Valodkar M, Pal A, Thakore S (2011) Synthesis and characterization of cuprous oxide dendrites: New simplified green hydrothermal route, *Alloys Compounds*, 509: 523-528.
 9. Khattar H K, Al-Hasnawi S W R, Al-Saady F A (2015) Electrolytic preparation and characterization of cuprous oxide nano powder, *International Journal of Electrical Computer Sciences IJECS-IJENS*, 15: 6-12.
 10. Singh R, Yadav V, Purkait M K (2019) Cu_2O photocatalyst modified antifouling polysulfone mixed matrix membrane for ultrafiltration of protein and visible light driven photocatalytic pharmaceutical removal, *Separation Purification Technology*, 212: 191-204.
 11. Xu Z, Ye S, Zhang G, Li W, Gao C, Shen C, Meng Q (2016) Antimicrobial polysulfone blended ultrafiltration membranes prepared with $\text{Ag}/\text{Cu}_2\text{O}$ hybrid nanowires, *Journal of membrane science*, 509: 83-93.
 12. Nasrollahi N, Vatanpour V, Aber S, Mahmoodi N M (2018) Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties, *Separation and Purification Technology*, 192: 369-382.
 13. Abdul Mannan H, Mukhtar H, Shima Shaharun M, Roslee Othman M, Murugesan T (2016) Polysulfone/poly (ether sulfone) blended membranes for CO_2 separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 5.
 14. Bandehali S, Parvizian F, Moghadassi A, Hosseini S M (2019) High water permeable PEI nanofiltration membrane modified by L-cysteine functionalized POSS nanoparticles with promoted antifouling/separation performance, *Separation Purification Technology*. 116361.