

# حذف فوتوکاتالیزوری رنگ‌دانه متیلن بلو به وسیله غشای نانو الیافی پلی استایرنی حاوی نانولوله‌های $TiO_2$

نیکو فرجی، مهدی محمودیان\* و اصغر زمانی

گروه نانو فناوری، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۹

## چکیده

در این مقاله کامپوزیت نانو الیاف پلی استایرن/نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (PS/TiO<sub>2</sub> nanotubes) به روش الکتروسیسی تهیه گردید. به منظور سنتز نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم از روش آندایزینگ استفاده شد. سپس تأثیر استفاده از درصد‌های وزنی مختلف نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بروی عملکرد غشاهای حاصل مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات و نانو کامپوزیت‌های تهیه شده در این مقاله با استفاده از آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند که شامل طیف‌سنجی FT-IR و میکروسکوپی الکترونی روبشی FE-SEM به همراه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس EDS است. رفتار حرارتی و ساختار بلوری غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه شده به ترتیب با آنالیز TGA و پراش پرتوایکس XRD بررسی شد. سپس به منظور بررسی ساختارهای تهیه شده، آنالیزهایی از قبیل اندازه‌گیری تخلخل، زاویه تماس آب، تورم و شار آب‌بروی غشاهای انجام گرفت. خاصیت فوتوکاتالیزوری نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم در تخریب متیلن آبی به دو روش مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که حذف رنگ در روش ایستا (استفاده از غشاهای به عنوان جاذب) و در زمان ۴۸ h به بهترین نحو انجام شده است. غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه شده در فرآیند حذف فیلتراسیون رنگ نیز استفاده شده و بهترین نتایج با استفاده از غشای حاوی ۱ g/L نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** غشای نانو کامپوزیتی، الکتروسیسی، نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم، تصفیه آب، فتوکاتالیزتی

## مقدمه

شده است، با این حال فقط ۱٪ از این مقدار در دسترس، شیرین و قابل استفاده است. با افزایش جمعیت و آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از پیشرفت صنعت، نوآوری‌های فناوری و حمل‌ونقل، منابع آب شیرین روی سطح زمین با نرخ بیشتری رو به اتمام است.

آب شیرین یکی از نیازهای اساسی انسان است که برای مصارف آشامیدنی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بیش از ۳/۲ سطح زمین با آب پوشیده

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی: m.mahmoudian@urmia.ac.ir  
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.5013.3234)

تهیه غشای نانو الیافی می‌باشد. تاکنون بیش از ۱۰۰ نوع پلیمر با موفقیت الکترورسی شده‌اند که می‌توان به پلی آکریلونیتریل، پلی اتیلن اکسید، پلی اتیلن ترفتالات، پلی استایرن، پلی کربنات، پلی سولفات، پلی وینیل فنل، سلولز و ... اشاره نمود [۵]. دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل فعالیت نوری، قابلیت تابش نوری، استحکام مکانیکی و هزینه کم یکی از بهترین فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی موجود است. دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک ماده کانی در سنگ‌های ماگمایی و همچنین در دیواره پروسکایت یافت می‌شود [۶]. نانولوله‌های  $TiO_2$  به‌علت خواص منحصر به‌فردشان از جمله قابلیت تغییر یون، پتانسیل فوتوکاتالیستی، دارا بودن سطح وسیع و خواص الکتریکی قابل توجه، اهمیت زیادی کسب کرده‌اند، اما ظرفیت ویژه آن به‌علت وجود فازهای ترد پایین است و به‌علت فاصله انرژی وسیع آن رسانایی ضعیفی دارد [۷]. یکی از روش‌های سنتز نانولوله  $TiO_2$  روش اکسیداسیون آندی می‌باشد. از روش‌های حرارتی و الکتروشیمیایی برای اصلاح ساختار آن‌ها استفاده شده است [۸]. تولید نانو تیوب‌های خود سازمان‌یافته  $TiO_2$  به‌وسیله آندایزینگ تیتانیوم در محلول‌های حاوی فلئوئورید، روش نسبتاً جدیدی است که قابلیت بسیار زیادی در تولید دسته‌های نانو تیوب  $TiO_2$  با نظم بسیار زیاد و اندازه کنترل شده دارد.

عملکرد این نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم در کارایی غشاها در مطالعات قبلی مورد بررسی قرار گرفته است [۹]. منصور پناه و همکارانش [۱۰] شرح دادند که کاهش شدید شار آب خالص در غشای PES/PI اصلاح‌شده با دی اتانول آمین (DEA)، حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌علت ساختار سطحی متراکم تشکیل شده روی سطح غشا است. افزایش میزان دی اتانول آمین (DEA) می‌تواند شار غشا و رد نمک را اندکی بهبود بخشد. باین وجود، آن‌ها دریافتند که غلظت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تأثیری بر روی PES/PI اصلاح‌شده با دی اتانول آمین

همچنین در نواحی خشک، کوهستانی و بیابانی، بارش کم باران منجر به کمبود حاد منابع آب شیرین می‌شود. تصفیه آب شامل روش‌هایی برای زدودن آلودگی‌ها و ذرات معلق و محلول در آب است. در تصفیه آب صنعتی روش‌هایی مثل فیلتراسیون، تبادل یونی، الکترودیونیزاسیون (EDI) و اسمز معکوس استفاده می‌شود [۱]. فن‌آوری‌های مبتنی بر غشا در سال‌های اخیر محبوبیت زیادی پیدا کرده‌اند که این امر به دلیل کارایی جداسازی بالا، هزینه‌های نسبتاً کم و سهولت کار یک غشاء است. غشا لایه‌ای نیمه‌تراوا است که مانند یک سد عمل می‌کند. به بیانی دیگر، غشا فقط به مواد خاصی اجازه ورود می‌دهد و مواد زائد را حذف می‌کند. غشاهای تهیه‌شده از نانو الیاف الکترورسی شده با برخورداری از خواص بی‌نظیری همچون نسبت سطح به حجم بسیار بالا، درصد تخلخل مناسب، انعطاف‌پذیری و فعالیت شیمیایی در ابعاد نانو، یکی از گزینه‌های مناسب در فرآیند تصفیه پساب به‌شمار می‌آید [۲]. نانو الیاف، رشته‌های بسیار باریکی هستند که دارای طول بلندی نسبت به قطر خود بوده و کاربردهای متفاوتی دارند. روش الکترورسی بسیار منعطف بوده و برای تولید نانو الیاف از طیف وسیعی از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از قطر الیاف کاربرد دارد [۳]. الکترورسی فرآیندی است که در آن از نیروهای الکترواستاتیک برای تولید رشته‌های نازک از محلول پلیمری استفاده می‌شود. در این روش از ولتاژ بالا برای تولید جریان باردار در محلول یا مذاب پلیمر استفاده می‌شود [۴]. سپس محلول توسط یک پمپ به داخل لوله موئین فرستاده می‌شود و در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ، مابین نوک لوله موئین و جمع‌کننده، این محلول به‌صورت الیاف بسیار باریک درآمده و روی جمع‌کننده جمع‌آوری می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر شده و رشته‌هایی با قطر زیر میکرون روی جمع‌کننده تولید می‌گردد. الکترورسی یکی از روش‌های آسان و کاربردی در

خورشیدی رنگ‌دانه‌ای مؤثر ایجاد کردند. نانو میله دی‌اکسید تیتانیوم آنتاز، با تخلخل بالا با استفاده از الکتروریسی میکرو امولسیون ساده به‌عنوان مواد فتوآند در سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای با راندمان بالا تولید می‌شود. ساختارمتخلخل مخصوص چند مقیاسی با به‌کارگیری قطرات روغن پارافین میکرو امولسیون به‌عنوان قالب نازک با هزینه کم تشکیل می‌شود که نه تنها سایت‌های جذب مولکول رنگ را تشکیل می‌دهد، بلکه نفوذ الکترولیت را نیز تسهیل می‌کند. نتایج نشان داد که اگرچه مقدار کمی رنگ بروی فیلم نانو میله دی‌اکسید تیتانیوم متخلخل قرار دارند، آن‌ها توانایی بیشتری برای پراکنده کردن نور، انتشار الکترولیت سریع و طولانی الکترون و طول عمر بیشتری نسبت به نانو ذرات p25 (نانو ذرات تیتانیوم شامل فاز آنتاز و روتایل است) دارند. راندمان تبدیل ۶/۱۷٪ برای نانو میله متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم مبتنی بر سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای به‌دست می‌آید. علاوه بر این، این مقدار وقتی نانو میله متخلخل به‌کاررفته شده به‌عنوان لایه پراکنده‌کننده نور، از دولایه فتوآند ساخته‌شده باشد، می‌تواند به ۸/۵۳٪ توسعه پیدا کند که در این صورت عملکرد فتوولتائیک عالی از نانو میله‌های متخلخل را نشان می‌دهد. یونگ هی هونگ و همکارانش [۱۵] اثر نانو میله دی‌اکسید تیتانیوم فاز روتایل بر فتوالکتروسلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای را بررسی کردند. علیرغم بررسی‌های انجام‌شده در مورد کارایی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان افزودنی در غشاها، تاکنون نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم در غشاها مورد استفاده قرار نگرفته است. برای تهیه غشاهای نانو الیافی از پلیمر پلی استایرن در فرآیند الکتروریسی استفاده شد و بعد از به‌دست آوردن فیلم متخلخل متشکل از نانو الیاف به‌عنوان غشا، نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم روی آن‌ها تثبیت گردید. نانولوله‌های سنتز شده و غشاها از لحاظ ساختاری و عملکردی مورد ارزیابی قرار گرفتند و فعالیت فوتوکاتالیزوری مجموعه

(DEA)، شار آب خالص و پس‌زنی نمک ندارد. کیم و همکارانش [۱۱] گزارش کردند که غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی ایمید آروماتیک پوشش یافته با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بعد از ۳ روز تحت تابش نور فرابنفش در مواجهه با سلول‌های میکروبی در یک سیستم اسمز معکوس پایداری شار خوبی دارد. در مقابل، شار غشای خالص در ابتدا بالاتر بود اما پس‌از آن به‌سرعت افت کرد. یو و همکارانش [۱۲] دریافتند که عملکرد بالای غشای پلیمری پوشش یافته با  $TiO_2$  در بازیابی شار بعد از فیلتراسیون آلبومین سرم گاوی ۱٪ (BSA) تحت تابش نور تأثیر دارد. یو و همکارانش [۱۲] یک غشای PVDF تجاری را با پلاسمای فرآوری کردند و سپس پلیمریزاسیون پیوندی را از طریق غوطه‌وری آن در محلول اسید اکریلیک آبی نیتروژن دهی شده در غلظت‌های مختلف انجام دادند تا آب‌دوستی را افزایش دهند. فرآوری پلاسمایی برای تحریک سطح غشا و تولید رادیکال‌ها و پیشبرد واکنش‌های پیوندی انجام شد. سپس  $TiO_2$  به‌صورت موفقیت‌آمیز بر روی سطح غشای عامل دار شده نشانده شد.

هیون کو و همکارانش [۱۳]، موفق به ساخت کامپوزیتی فتوآندی از نانو ذرات/ نانو میله دی‌اکسید تیتانیوم به‌منظور بهبود قدرت راندمان تبدیل انرژی سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای شدند. نانو میله دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از فرآیند الکتروریسی نانو الیاف دی‌اکسید تیتانیوم تولیدشده و برای به‌دست آوردن توزیع اندازه یکنواخت نانو میله تحت فشار مکانیکی قرار داده شد. در مقایسه با فتوآند نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم قبلی (اولیه)، راندمان تبدیل دستگاه کامپوزیت نانو میله دی‌اکسید تیتانیوم به ۳۱٪ افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که ساختار نانو کامپوزیت می‌تواند هم انتقال سریع الکترون از نانو میله را افزایش دهد و هم ناحیه سطحی نانو ذرات را افزایش دهد. هانگ یان چن و همکارانش [۱۴] نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با تخلخل بالا برای سلول

این فلزات در محلول شستشو قرار داده شد و پس از چند دقیقه غوطه‌ور ماندن فلز خارج گردید و با آب مقطر آب‌کشی شد. پس از آماده‌سازی فلزات و محلول الکترولیت موردنظر، با استفاده از یک منبع تغذیه مداری به‌صورت زیر بسته می‌شود: فلز Ti به‌عنوان الکتروود کار به قطب مثبت و فلز Pt به‌عنوان الکتروود کمکی به قطب منفی متصل شده و اختلاف پتانسیل دو سر مدار به ۴۰ V رسانده شد. هم‌زمان با اعمال ولتاژ محلول الکترولیت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا در طول فرآیند آندایزینگ از انباشته شدن ناهمگون نانولوله‌ها خودداری شود. فرآیند رشد و سنتز نانولوله‌ها در مدت اعمال ولتاژ به مقدار ۳ h صورت می‌گیرد. پس از اتمام این مرحله مدار قطع شده و فلز با آب مقطر آب‌کشی می‌شود. پس از انجام این مرحله، یک لایه اکسیدی روی سطح فلز تشکیل شده و به‌مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق قرار داده شد تا با برخورد با مولکول‌های هوا خشک گردد. سپس نانولوله‌های سطح فلزات خراش داده شد و جدا گردید. این فرآیند تا دستیابی به مقدار کافی از نانولوله‌های  $TiO_2$  تکرار شد.

#### فرآیند تولید نانو الیاف

مقدار ۲ g پلی استایرن در ۸ mL حلال دی متیل فرمامید (DMF) با استفاده از یک همزن به‌مدت ۲۴ h حل گردید. این محلول در یک سرنگ ۵ mL ریخته شد و الکتروریسی تحت پتانسیل الکتریکی ۲۴ kV انجام شد. فاصله الکتروود از صفحه جمع‌کننده ۱۵ cm و سرعت تزریق حدود ۰/۵ mL در h بود. از یک فویل آلومینیومی به‌عنوان جمع‌کننده استفاده شد و نانو الیاف جمع‌آوری شده روی فویل به‌مدت ۲ h الکتروریسی شد. با استفاده از صافی (قیف بوخنر) مخلوط‌هایی با درصدهای مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه و از غشاهای عبور داده شد. فرمولاسیون غشاهای تهیه‌شده در **جدول ۱** آورده شده است.

نانو کامپوزیتی در تخریب و حذف رنگ‌دانه متیلن بلو مطالعه شد. در این مطالعه نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شد و به‌صورت افزودنی در غشاهای نانو الیافی استفاده گردید.

### بخش تجربی

#### مواد لازم

پلی استایرن تهیه‌شده از شرکت پترومل، دی متیل فرمامید (DMF)، اتیلن گلیکول و آمونیوم فلوراید تهیه‌شده از شرکت مرک، هیدروفلئوریک اسید و نیتریک اسید تهیه‌شده از شرکت سیگما آلدریچ و آب مقطر استفاده‌شده است.

#### روش کار

##### سنتز نانولوله‌های $TiO_2$ به‌روش آندایزینگ

به‌منظور سنتز نانولوله‌های  $TiO_2$  به‌روش آندایزینگ ابتدا باید محلول الکترولیت موردنظر تهیه‌شده و فلزات مورد استفاده در آند و کاتد که به‌ترتیب Ti و Pt هستند جهت قرارگیری در مدار آماده‌سازی شوند.

##### محلول الکترولیت مورد نیاز آندایزینگ

به‌منظور انجام آندایزینگ باید محلول الکترولیتی ساخته شود که در ولتاژ موردنظر رسانایی خوبی از خود نشان دهد، برای این منظور ۰/۵ g پودر آمونیوم فلئوراید و ۲/۵ mL آب مقطر در یک بالن حجمی ۱۰۰ mL ریخته شد و با اتیلن گلیکول به حجم رسانده شد.

##### آماده‌سازی فلزات Ti و Pt

در قدم اول، ورقه‌های فلز Ti در ابعاد تقریبی  $cm^2$   $10 \times 5$  برش داده و با سنباده زیر با شماره P ۱۰۰ سطح فلز به‌خوبی صیقل داده شد تا سطح عاری از هرگونه آلودگی گردد و در قدم بعد با سنباده نرم به شماره P ۴۲۰ دوباره سطح جلا داده شد تا صاف و روشن گردد. سپس فلز با آب مقطر شستشو داده شد. برای پاک‌سازی کامل فلز Ti و ورق Pt از هرگونه آلودگی‌های سطحی و ناخالصی به‌ترتیب

جدول ۱ انواع غشاهای پلی استایرن تهیه شده با درصدهای مختلف دی اکسید تیتانیوم

شماره غشا	وزن کلی مخلوط (برحسب g)	مقدار حلال DMF (برحسب g)	مقدار پلیمر PPS (برحسب g)	مقدار وزنی پرکننده (TiO <sub>2</sub> ) %
۱	۱۰	۸	۲	۰
۲	۱۰	۸	۲	۰/۰۲
۳	۱۰	۸	۲	۰/۰۵
۴	۱۰	۸	۲	۰/۱

## شناسایی

برای اندازه گیری زاویه تماس آب و بررسی میزان آب دوستی سطح غشاء پر شده با نانولوله های دی اکسید تیتانیوم ابتدا با یک سرنگ روی هر کدام از غشاهای تهیه شده، چند قطره آب قرار داده شد. سپس توسط دوربین در مقطع عرضی از آن قطرات و سطح غشاء عکس گرفته شد و با استفاده از نرم افزار image J زاویه سطح تماس آب با هر کدام از غشاها تعیین شد.

## آزمون تورم

تست تورم در این تحقیق با برش غشاها به ابعاد ۱ cm در ۱ انجام شد و قبل و بعد از قرار گیری آنها در آب به مدت ۲۴ h توزین شدند و میزان افزایش وزن به عنوان میزان تورم غشاها در اثر محیط آبی بیان گردیدند (رابطه ۱).

$$Q = \frac{W_s - W_D}{W_D} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه،  $W_s$  وزن تر و  $W_D$  وزن خشک می باشد. درصد تورم به وزن تر و تخلخل غشا بسیار وابسته است.

## اندازه گیری تخلخل

اندازه گیری تخلخل در این تحقیق به عنوان حجم حفرات تقسیم بر حجم کل غشاء تعریف می شود و به کمک رابطه ۲ قابل محاسبه است.

$$porosity (\%) = \frac{W_{tw} - \frac{W_{td}}{\rho_k}}{W_{tw} - \frac{W_{td}}{\rho_p}} + \frac{W_{td}}{\rho_p} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه،  $W_{tw}$  وزن غشای تر بوده و  $W_{td}$  وزن غشای خشک است. در ضمن،  $\rho_k$  چگالی آب و  $\rho_p$  چگالی پلیمر است.

آزمون هایی که در این مقاله در راستای شناسایی ساختارهای تهیه شده انجام شد، شامل SEM-FE، FT-IR، EDX، XRD، TGA می باشد. آنالیز SEM-FE با دستگاه مارک MIRA3 FE-GSEM ساخت کمپانی TESCAN کشور جمهوری چک صورت گرفت. رسانا بودن سطح نمونه، شرط لازم برای بررسی نمونه در آنالیز SEM-FE است. آنالیز EDX به کمک دستگاه Bruker ساخت کشور آلمان برای آنالیز عنصری مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز FT-IR با دستگاه Nexus-670 ساخت کمپانی Ther-mo Nicolet آمریکا برای پایش گروه های عاملی نمونه قبل و بعد از عامل دار شدن با نانولوله های دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفت. این روش طیفسنجی براساس جذب امواج فروسرخ توسط نمونه استوار است و روش بسیار مفید برای بررسی گروه های عاملی و تأیید عامل دار شدن ساختارهای تهیه شده و بستر پلیمری است. برای انجام آنالیز XRD از دستگاه Panalytical از کشور هلند با مدل Xpert pro برای مطالعه ساختار مواد بلوری مورد استفاده قرار گرفت. در این مقاله برای بررسی ساختار نمونه از نقطه نظر حرارتی از آنالیز TGA استفاده شد. در این روش حرارت دهی نمونه تا محدوده ای انجام می شود و تجزیه حرارتی نمونه براساس اتلافات جرم آن به صورت نموداری رسم می شود که برای مطالعه ساختار ذرات بسیار مفید است.

## اندازه گیری زاویه تماس

**بحث و بررسی**

در این قسمت اقدام به انجام آزمون‌هایی گردید که ساختار شیمیایی و ریخت‌شناسی نانولوله‌ها و غشاهای حاوی این نانو ساختارها تعیین و تأیید گردد. این آنالیزها شامل FTIR، XRD، SEM-FE، EDX و TGA می‌باشد.

**طیف‌سنجی فروسرخ**

**شکل ۱** نتایج طیف‌سنجی فروسرخ را برای پلی استایرن و نانو کامپوزیت نهایی نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار پلی استایرن (نمودار ۱) دیده می‌شود، پیک‌های ظاهرشده در حوالی  $cm^{-1}$  ۲۹۱۹ و  $cm^{-1}$  ۳۰۳۵ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کشش پیوندهای C-H با هیبریداسیون 2sp و 3sp است که ناشی از پیوندهای ساده و دوگانه ساختار پلی استایرن است. همان‌طور که در اعداد موج پایین‌تر نیز دیده می‌شود، همین کشش‌ها دارای پیک‌های متناظر خمشی در  $cm^{-1}$  ۱۴۵۰ و  $cm^{-1}$  ۱۳۷۵ است که به ترتیب تأیید دیگری بر پیوندهای C-H با هیبریداسیون های مذکور ساختار پلی استایرن است. دلیل بعدی بر تأیید ساختار آروماتیک ظهور پیک مشخصه در حوالی  $cm^{-1}$  ۱۸۰۰ است که مختص حلقه آروماتیک است. با توجه به نمودار غشای نانو کامپوزیتی پلی استایرن حاوی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم (نمودار ۲) در **شکل ۱** ظهور پیک در حوالی  $cm^{-1}$  ۶۹۰ می‌تواند مربوط به برقراری برهمکنش شیمیایی میان پلی استایرن و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم باشد. همین موضوع تا حدی عامل دار شدن و افزوده شدن این نانو ذرات را به ماتریس پلیمری تأیید می‌نماید. از طرف دیگر، پیک نسبتاً ضعیف در حوالی  $cm^{-1}$  ۶۹۰ مربوط به کشش Ti-O می‌باشد و دلیل قاطع برافزوده شدن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار پلی استایرن است.

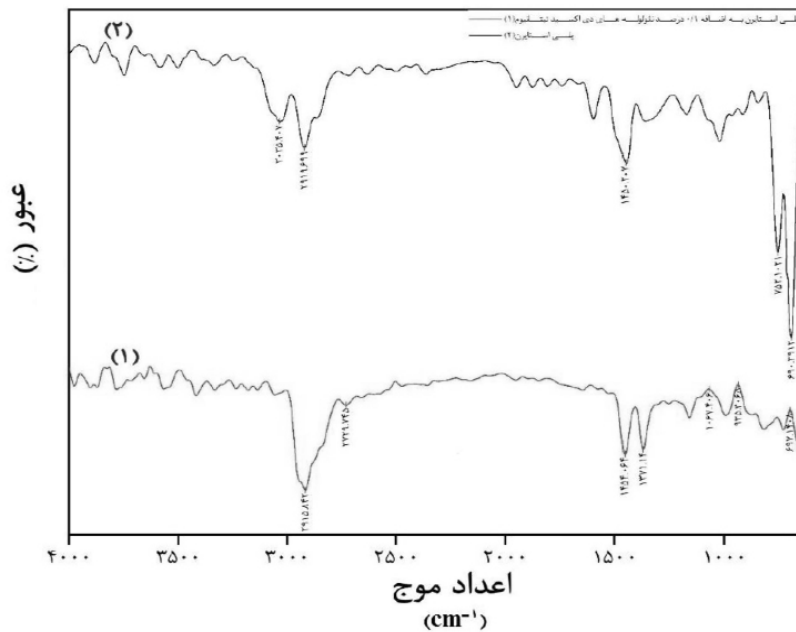
**مطالعات بلورنگاری و پراش پرتو ایکس**

نمودار ارائه‌شده در **شکل ۲** مربوط به پراش پرتو ایکس نمونه بدون دی‌اکسید تیتانیوم و نانو کامپوزیت حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد.

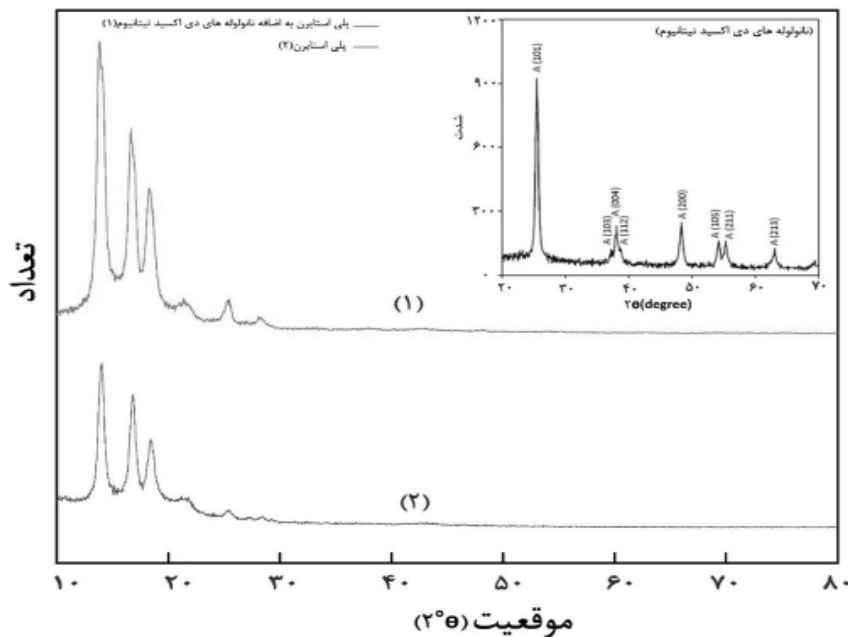
هر نمونه از غشاها توزین شد و در ظرف آب فروبرده شد و به مدت ۲۴ h نگهداری گردید. این آزمون سه مرتبه انجام شد و سپس تخلخل به صورت میانگین محاسبه گردید.

**بررسی خاصیت فوتوکاتالیزوری غشاهای نانو کامپوزیت**

در این مطالعه از دو روش برای بررسی حذف رنگ متیلن آبی از آب استفاده شد. روش اول بر اساس جذب با بررسی رفتار فوتوکاتالیزوری غشاها در محلول و روش دوم با توجه به خاصیت فوتوکاتالیزوری غشا در حین فیلتراسیون انجام شد. در روش اول، غشای تهیه‌شده در این تحقیق با توجه به دارا بودن نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم که یک ماده نور فعال با خواص فوتوکاتالیزوری است، تحت فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب، به منظور تجزیه فوتوکاتالیزوری متیلن آبی در حضور غشاهای تهیه‌شده، محلول آبی این رنگ با غلظت ۱۰ ppm تهیه و به مدت ۱۰ h در یک ظرف به دور از نور نگهداری شد. بعد از مرحله تاریکی یک مرحله فوتوکاتالیز با محلول رنگ بدون حضور فتوکاتالیزت تحت تابش نور مرئی انجام گرفت، تا برهم‌کنش رنگ با نور مرئی مشخص شود. غشاهای تهیه‌شده با اندازه‌های معین برش داده شدند و در حجم معینی در بشرهای حاوی محلول رنگ غوطه‌ور شدند. سپس، ظروف موردنظر در معرض یک منبع نور فرابنفش قرار گرفت. بعد از انجام این آزمایش به مدت ۲۴ h تغییر قابل سنجشی در غلظت رنگ حاصل نشد. در روش دوم، غشا به اندازه محفظه سل نانو فیلتراسیون برش داده و در محفظه قرار گرفت. سپس محلول متیلن آبی با غلظت ۱۰ ppm از سل فیلتراسیون عبور داده شد. از محلول آبی ورودی و خروجی سل در طول موج ۶۶۵ nm جذب گرفته شد تا میزان حذف رنگ محاسبه گردد. لازم به ذکر است که در این روش از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش مرئی، برای پایش و بررسی حذف رنگ استفاده شد.



شکل ۱ نمودار طیف‌سنجی پلی استایرن و نمونه حاوی دی‌اکسید تیتانیوم



شکل ۲ نمودار پراش پرتو ایکس نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم و پلی استایرن و نانو کامپوزیت پلی استایرن حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم

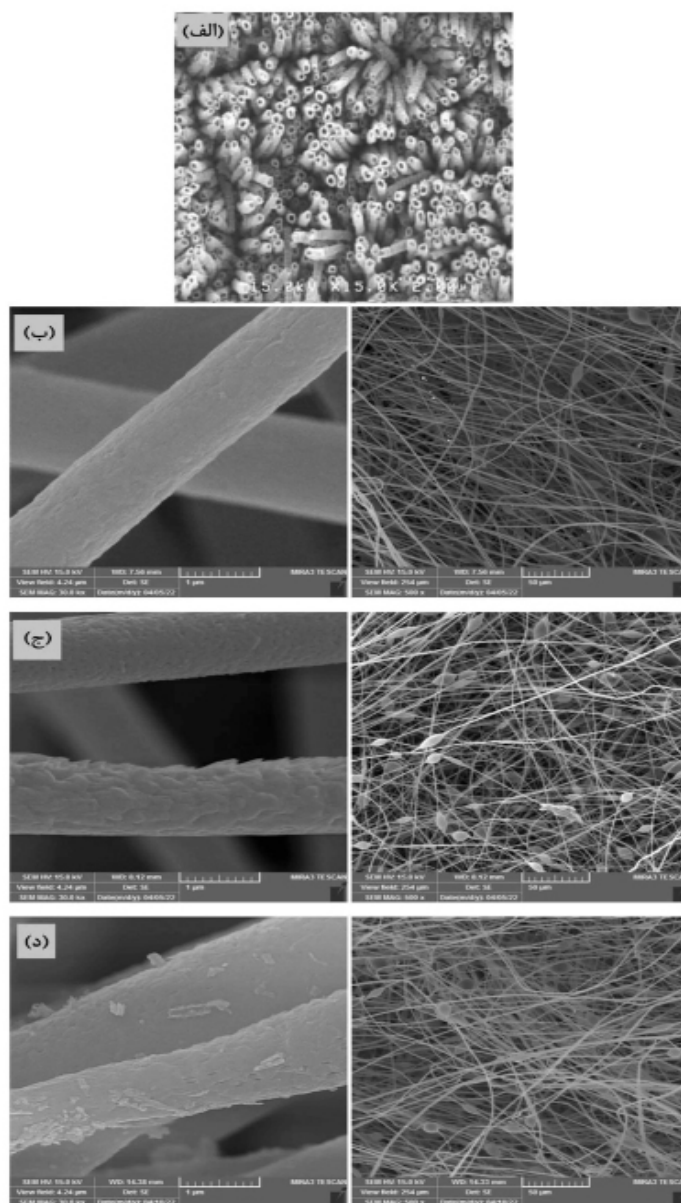
۴۸° به‌سختی قابل‌مشاهده هستند که با صفحات بلوری دی‌اکسید تیتانیوم دارای انطباق و همخوانی هستند. با توجه به الگوی مشاهده شده XRD و همچنین منابع موجود تیتانیوم سنتز شده از نوع آناتاز است.

که به‌دلیل نظم ضمنی موجود در ساختار پلی استایرن و نانو کامپوزیت تهیه‌شده تغییر فاحشی در نمودار پراش دیده نمی‌شود. با در نظر گرفتن این مباحث، پیک‌های مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، در موقعیت‌های متناظر خود در ۳۷، ۲۵ و

به غشاهای پلی استایرن خالی دیده می‌شود. در این شکل الیاف با قطر حدودی  $1 \mu\text{m}$  با یکنواختی مناسب قابل مشاهده است. در سطح این الیاف هیچ گونه نانوذره‌ای دیده نمی‌شود. تصاویر الیاف پلی استایرن دارای  $0.2/0$  و  $0.1/0$  از نانولوله‌ها نیز در شکل ۳-ج و د) آورده شده است. مشخص است که در درصد پایین، این نانولوله‌ها قابل تشخیص نیست، ولی در غشای با درصد بالای نانولوله این افزودنی به وضوح قابل مشاهده است.

### بررسی تصاویر میکروسکوپی روبشی الکترونی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله‌های سنتز شده و غشاهای الیافی در شکل ۳ آورده شده است. در تصاویر مربوط به نانولوله‌ها که در شکل ۳-الف) دیده می‌شود، فرم نانولوله‌های توخالی به وضوح قابل مشاهده است که در سطح بستر تیتانیومی ثبت شده است. طول نانو الیاف در این شکل قابل تشخیص نیست، ولی قطر نانولوله‌ها در حدود  $250 \text{ nm}$  است. در شکل ۳-ب) تصاویر الیاف مربوط



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پلی استایرن با بزرگ‌نمایی ۱ و ۵۰ میکرومتر الف) نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم، ب) نانو الیاف پلی استایرن ج) نانو کامپوزیت حاوی دی‌اکسید تیتانیوم با درصد  $0.2/0$  و د) نانو کامپوزیت  $\text{PS}/\text{TiO}_2$  با  $0.1/0$  دی‌اکسید تیتانیوم



و در سطح الیاف به خوبی پخش شده‌اند.

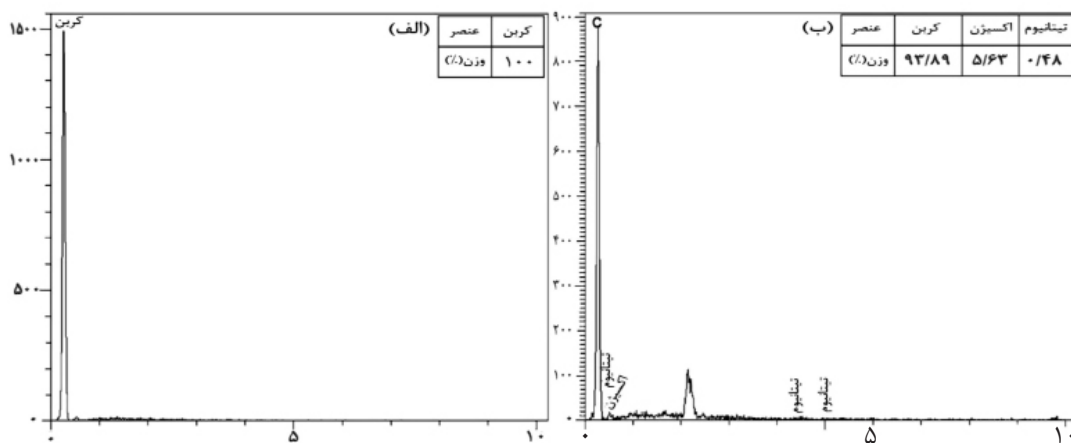
#### بررسی نمودارهای پراش انرژی پرتو ایکس

نمودارهای موجود در شکل ۴ نشان‌دهنده عناصر موجود در ماتریس پلی استایرن فاقد نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم و پلی استایرن اصلاح‌شده با نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. همان‌طور که در طیف EDS نانو کامپوزیت حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم دیده می‌شود، عناصری از قبیل تیتانیوم، اکسیژن و کربن در ساختار وجود دارند که تأییدکننده تهیه موفقیت‌آمیز نانو کامپوزیت پلی استایرن حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم است.

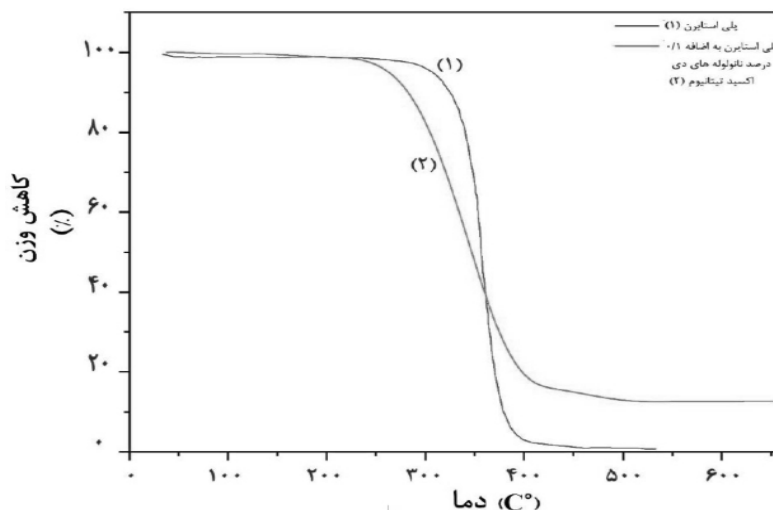
#### تحلیل وزن سنجی حرارتی

شکل ۵ نشان‌دهنده ترموگرام TGA برای پلیمر

عاری از نانو ذرات (نمودار ۱) و نانو کامپوزیت PS/TiO<sub>2</sub> (نمودار ۲) است. همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، پلی استایرن افت وزنی را در دمای ۳۵۰ °C نشان داده و تا ۵۰۰ °C تقریباً تمام وزن خود را از دست داده، که به صورت ترکیبات فرار خارج می‌شود. تنها تفاوت ملاحظه شده در نمودار نانو کامپوزیت در اثر افزوده شدن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، دمای تجزیه کاهش یافته و خاکستر باقی‌مانده نهایی به دلیل وجود نانولوله‌ها بالاتر از پلی استایرن عاری از دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. این امر به نحوی می‌تواند دلیلی برافزوده شدن دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار پلی استایرن باشد.



شکل ۴ الف) نمودار پراش انرژی پرتو ایکس پلی استایرن ب) نمودار پراش انرژی پرتو ایکس نانو کامپوزیت PS/TiO<sub>2</sub>



شکل ۵ تحلیل وزن سنجی حرارتی برای پلی استایرن و PS/TiO<sub>2</sub>

## آزمون تورم غشا

**شکل ۶** نشان‌دهنده نتایج تورم در غشاهای حاوی مقادیر مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم است. همان‌طور که در آزمون زاویه تماس آب نیز بیان شد، بالا رفتن میزان نانو ذرات در ماتریس غشاء با کاهش زاویه تماس و بالا رفتن آبدوستی آن رابطه مستقیم دارد. در همین راستا، هرچه یک غشاء آبدوست باشد، درصد تورم آن در حضور آب نیز بالاتر می‌رود. این حقیقت در نمودار **شکل ۶** نشان داده شده است.

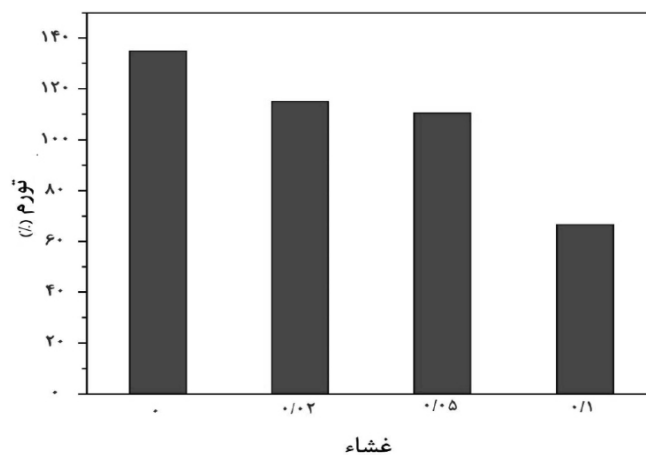
## مطالعه تخلخل غشاهای نانو کامپوزیتی

نمودارهای ارائه‌شده در **شکل ۷** مربوط به منحنی

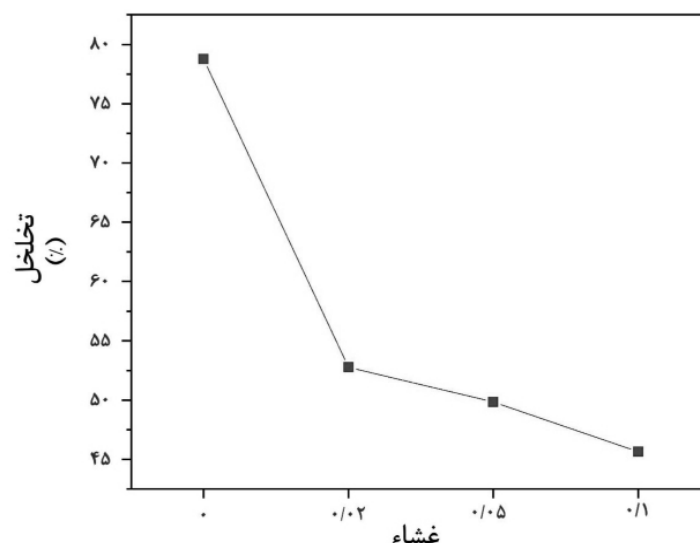
غشای نانو کامپوزیتی تهیه‌شده با درصدهای مختلف نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد. همان‌طور که در این نمودار نیز ملاحظه می‌شود، با بالا رفتن میزان نانو ذرات در ماتریس پلیمر تخلخل کاهش می‌یابد و این امر با انسداد حفرات سطحی و عمقی ساختار نانو کامپوزیت رابطه مستقیم دارد. با بالا رفتن غلظت دی‌اکسید تیتانیوم در ماتریس و بروز پدیده کلوخه شدن عملکرد مفید غشا نیز کاهش می‌یابد.

## بررسی زاویه تماس آب در غشاهای نانو کامپوزیتی

میزان برهم‌کنش یک غشا یا سطح با مولکول‌های آب، معیار بسیار مهمی است.



**شکل ۶** میزان تورم غشاهای نانو کامپوزیت تهیه‌شده با نسبت‌های وزنی مختلفی از  $TiO_2$



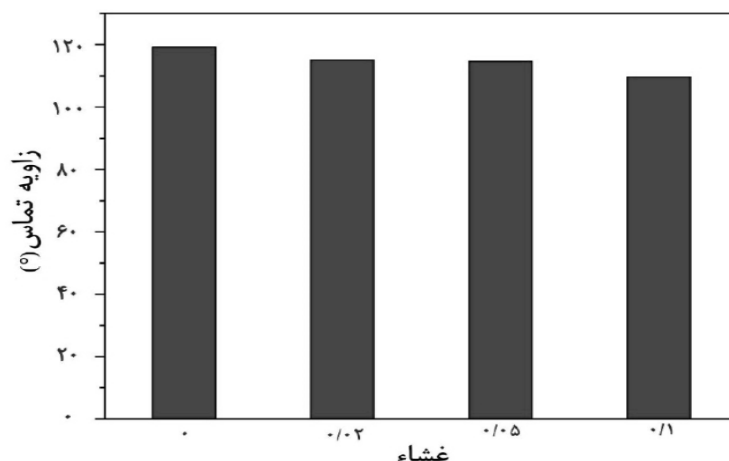
**شکل ۷** میزان تخلخل غشاهای تهیه‌شده در این تحقیق با درصدهای مختلف دی‌اکسید تیتانیوم

اِعمال فشار انجام گرفت و نتایج در شکل ۹-الف آورده شده است. این تست بار دیگر بعد از اینکه غشاها برای مدت محدودی تحت فشار ۰/۵ bar قرار گرفتند، در شرایط بدون فشار تکرار شد. نتایج این حالت با حالت قبلی در شکل مقایسه شده است. غشاهای M3 و M4 بدون اِعمال فشار اولیه، شاری را در شرایط بدون فشار نشان ندادند، در صورتی که بعد از اِعمال فشار اولیه، شار آب خالص قابل اندازه گیری بود. این نتایج نشان می دهد که در غشاهای حاوی نانولوله های تیتانیوم دی اکسید به دلیل مسدود شدن منافذ سطح، شار خروجی در فشار صفر بار مشاهده نشد. در صورتی که با اِعمال فشار و تر شدن نانولوله ها، شار قابل اندازه گیری می شود.

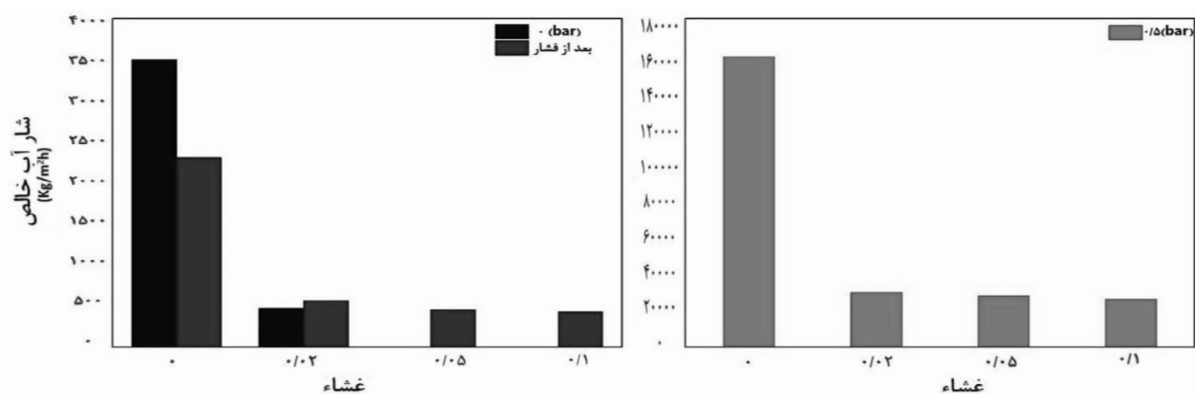
به نحوی تعیین کننده میزان آب دوستی و عملکرد آن غشا در برابر مواد آلاینده است. شکل ۸ نشان دهنده میزان زوایای تماس غشاهای مختلف نانو کامپوزیتی حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم است که در مقایسه با غشای عاری از نانوذره (M) به تصویر کشیده شده است. همان طور که در نمودار نیز مشاهده می شود، با بالا رفتن میزان نانوذره در ماتریس پلی استایرن، میزان زاویه تماس کاهش می یابد و این امر با ماهیت آب دوست نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و تأثیر آن بر ماتریس آب گریز پلیمری ارتباط مستقیم دارد.

#### اندازه گیری شار آب خالص در غشاها

برای بررسی شار آب خالص در غشاهای تهیه شده، شرایط مختلفی استفاده شد. اندازه گیری شار بدون



شکل ۸ آزمون زاویه تماس آب برای غشاهای نانو کامپوزیت PS/TiO<sub>2</sub> با درصدهای مختلف دی اکسید تیتانیوم



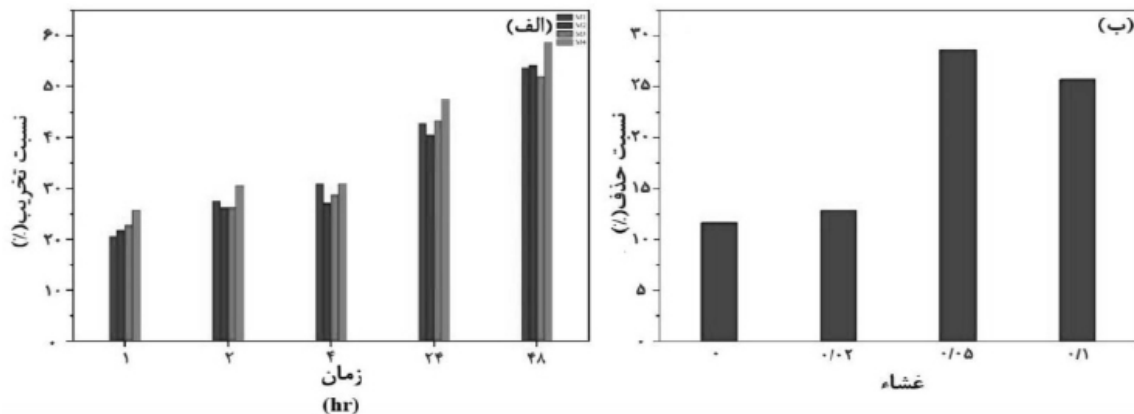
شکل ۹ الف) نمودار بررسی میزان جریان آب در غشاهای نانو کامپوزیتی پلی استایرن حاوی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم با درصدهای مختلف تحت شرایط متفاوت اعمال فشار، ب) نمودار بررسی میزان جریان آب در غشاهای نانو کامپوزیتی پلی استایرن حاوی مقادیر مختلف نانولوله های دی اکسید تیتانیوم در فشار ۰/۵ bar

لامبرت غلظت باقی مانده رنگ به دست آید. براساس نتایج حاصل، غشای حاوی  $0.1 \text{ g/V50}$  نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم دارای عملکرد حذف رنگ به بهترین نحو بود. به عبارت دیگر، با افزایش درصد نانولوله، بازده فعالیت فوتوکاتالیزوری بهبود یافت و با گذشت زمان، بازده حذف در نمونه‌ها افزایش پیدا کرد. این مشاهدات مؤید کاربری مناسب و بالقوه پرکننده فعال نوری برای حذف رنگ است. در روش دوم، غشاها در سل بارگذاری شد و محلول متیلن آبی با غلظت  $10 \text{ ppm}$  از غشا تحت نور فرابنفش عبور داده شد. در غشاهای تهیه شده برای اصلاح غشاء از نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شد و این ترکیب یک ماده نور فعال با قابلیت تولید حامل‌های بار در اثر تهییج فرابنفش با طول موج  $254 \text{ nm}$  است، لذا در این تحقیق بر آن شدیم تا ویژگی فوتوکاتالیزوری این غشاهای نانو کامپوزیتی را به همراه خاصیت فلیتراسیون رنگ توسط غشاء به صورت توأمان مورد بررسی قرار دهیم. نتایج به دست آمده در **شکل ۱۰-ب** نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با بالا رفتن درصد نانولوله، عملکرد غشاها در حذف رنگ بهبود یافته است. براساس نتایج به دست آمده، اندازه‌گیری متیلن آبی در طول  $665 \text{ nm}$  در حضور غلظت‌های مختلف نانولوله دی‌اکسید تیتانیوم ثبت شده است.

تست شار در فشار  $0.5 \text{ bar}$  هم‌اندازه گرفته شد و نتایج در **شکل ۹-ب** آورده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که نمونه عاری از نانولوله‌ها شار بسیار بالاتری نسبت به نمونه‌های نانو کامپوزیتی دارند. همچنین در غشاهای نانو کامپوزیتی با افزایش میزان نانولوله، کاهش اندکی در شار رخ داده که می‌تواند به دلیل مسدود شدن منافذ غشاء باشد.

### ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزوری غشاهای نانو کامپوزیت

آزمون عملکرد فوتوکاتالیزوری غشا به دو روش مختلف در این مقاله انجام شد. در آزمون اول، غشاها با وزن  $0.1 \text{ g}$  و با اندازه  $1 \text{ cm}$  برش داده شدند و در محلول متیلن آبی قرار گرفتند تا رفتار غشاها در حذف فوتوکاتالیزوری رنگ متیلن آبی مورد بررسی قرار گیرد. نتایج این بررسی در **شکل ۱۰-الف** نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، غشاهای حاوی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم دارای عملکرد بالای حذف رنگ در حضور لامپ فرابنفش با طول موج  $254 \text{ nm}$  می‌باشند. بررسی میزان حذف رنگ متیلن آبی از محلول نیز به کمک طیف‌نورسنجی فرابنفش-مرئی انجام شد و محلول‌هایی که در مجاورت فوتوکاتالیزور قرار گرفتند، با طیف‌سنج فرابنفش اندازه‌گیری در طول موج  $665 \text{ nm}$  بررسی شدند تا طبق قانون بیر-



**شکل ۱۰** نمودار حذف رنگ در حضور غشاهای تهیه شده با غلظت‌های مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در طول موج  $665 \text{ nm}$  ناحیه فرابنفش-مرئی، **ب**) نمودار بررسی میزان جذب رنگ در حضور غشاهای نانو کامپوزیتی با درصد مختلف نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در آن.

طیف‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت تا حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ماتریس پلی استایرن تأیید گردد. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن است که تخریب رنگ در روش ایستا (استفاده از غشاهای به‌عنوان جاذب) و در زمان ۴۸ h به بهترین نحو انجام شده است. غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه‌شده در فرآیند حذف فیلتراسیون رنگ نیز استفاده شدند و بهترین نتایج با استفاده از غشای حاوی  $g/V50$  و  $0/05$  وزنی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به‌دست آمد. در بررسی انجام شده کاتالیست استفاده شده چه به‌صورت تثبیت شده در سطح غشا و چه در فرآیند فیلتراسیون، حداقل در ۵ سیکل استفاده شده کاهش راندمان نداشت. از دستاوردهای این تحقیق می‌توان در اغلب صنایع غذایی و شیمیایی استفاده نمود و به‌غیراز رنگ‌ها برای حذف اغلب سموم و توکسین‌های گیاهی نیز قابل استفاده است.

### تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از کسانی که در طول انجام این تحقیق یاری‌رسان کار بودند، ابراز می‌دارند.

غشای حاوی  $0/05$  دی‌اکسید تیتانیوم دارای بالاترین میزان فیلتراسیون و حذف رنگ بوده است. به‌نظر می‌رسد با افزایش میزان نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم تا  $0/05$ ، فعالیت فوتوکاتالیزوری و راندمان حذف هم‌زمان بهبود پیدا کرده است ولی با افزایش مقدار آن به بیشتر از  $0/05$ ، به‌دلیل کلوخه شدن، راندمان غشاء در حذف متیلن آبی کم شده است. با مقایسه داده‌های حاصل از دو روش تست مشخص می‌شود که در روش حذف فتوکاتالیزوری راندمان بهتری حاصل شده است؛ اما با بررسی دقیق‌تر می‌توان دید که راندمان حذف در غشای بهینه (M3) با توجه به‌زمان تست در ابتدای آزمایش حذف بهتری حاصل شده است در صورتی که در تست حذف فتوکاتالیزوری راندمان  $25\%$  بعد از ۱ h از زمان آزمایش حاصل شده است.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق غشای نانو کامپوزیتی جدیدی برای حذف ترکیبات خطرناک از قبیل متیلن آبی از نمونه‌های آبی تهیه شد. ساخت این غشاء به‌کمک دستگاه الکتروریسندگی انجام شد. لازم به ذکر است که این غشاء نانو الیافی با استفاده از روش‌های

### مراجع

- [1]. Supply, W. U. J. W., Programme, S. M. (2014). Progress on drinking water and sanitation: update, World Health Organization, ISBN 9789241507240.
- [2]. Xue, Q., Pan, X., Li, X., Zhang, J. & Guo, Q. (2017). Effective enhancement of gas separation performance in mixed matrix membranes using core/shell structured multi-walled carbon nanotube/graphene oxide nanoribbons, *Nanotechnology*, 28, 6: 065702, DOI 10.1088/1361-6528/aa510d.
- [3]. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z. & Kotaki, M. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63, 15: 2223-2253, doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [4]. Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y. & Martin, B. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*, 40, 26: 7397-7407, doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00866-0.
- [5]. Zahmatkeshan, M., Adel, M., Bahrami, S. & Esmaeili, F. (2019). Polymer-based nanofibers: preparation, fabrication, and applications, in *Handbook of Nanofibers*, Springer, 215-261.
- [6]. Van Driel, B., Kooyman, P. J. & Van den berg, K. J. (2016). A quick assessment of the photocatalytic activity of  $TiO_2$  pigments—From lab to conservation studio! *Microchemical Journal*, 126: 162-171, doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.048.
- [7]. Su, Y., Zhang, X., Han, S., Lei, L. (2008). Preparation of high efficient photoelectrode of N-F-codoped  $TiO_2$  nanotubes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 194, 2-3: 152-160, doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.08.002.

- [8]. Tahmasebpoor, R., Babalou, A. A. & Shahrouzi, J. R. (2017). Theoretical and experimental studies on the anodic oxidation process for synthesis of self-ordering TiO<sub>2</sub> nanotubes: Effect of TiO<sub>2</sub> nanotube lengths on photocatalytic activity, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1: 1227-1237, doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.036.
- [9]. Lee, K., Hahn, R., Altomare, M. & Selli, E. (2013). Intrinsic Au decoration of growing TiO<sub>2</sub> nanotubes and formation of a high-efficiency photocatalyst for H<sub>2</sub> Production, *Advanced materials*, 25(42): 6133-6137, doi.org/10.1002/adma.201302581.
- [10]. Jaleh, B., Madad, M. S., Tabrizi, M. F. & Habibi, S. (2011). UV-degradation effect on optical and surface properties of polystyrene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8(1): S161-S168.
- [11]. Pasichnyk, M., Václavíková, M. & Melnyk, I. (2021). Fabrication of polystyrene-acrylic/ZnO nanocomposite films for effective removal of methylene blue dye from water, *Journal of Polymer Research*, 28(2): 1-15.
- [12]. Khan, S. U. M., Al-Shahry, M. & Ingler Jr, W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science*, 297(5590): 2243-2245, doi: 10.1126/science.1075035.
- [13]. Kwak, S. Y., Kim, S. H., Kim, S. S. (2001). Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling 1, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane, *Environmental science and technology*, 35(11): 2388-2394, doi.org/10.1021/es0017099.
- [14]. You, S. J., Sembelante, G. U., Lu, S. C. & Damodar, R. A. (2012). Evaluation of the antifouling and photocatalytic properties of poly (vinylidene fluoride) plasma-grafted poly (acrylic acid) membrane with self-assembled TiO<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, 237: 10-19, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.071.
- [15]. Javed, H. M. A., Que, W., Ahmad, M. R., Ali, K., Irfan Ahmad, M., Haq, A. U. & Sharma, S. K. (2020). Perspective of nanomaterials in the performance of solar cells, *Solar Cells: From Materials to Device Technology*, Springer, 25-54.
- [16]. Chen, H. Y., Zhang, T. L., Fan, J., Kuang, D. B. & Su, C. Y. (2013). Electrospun hierarchical TiO<sub>2</sub> nanorods with high porosity for efficient dye-sensitized solar cells, *ACS applied Materials and Interfaces*, 5(18): 9205-9211, doi.org/10.1021/am402853q.
- [17]. Dhandole, L. K., Mahadik, M. A., Kim, S. G., Chung, H. S., Seo, Y. S., Cho, M., Ryu, J. H. & Jang, J. S. (2017). Boosting photocatalytic performance of inactive rutile TiO<sub>2</sub> nanorods under solar light irradiation: synergistic effect of acid treatment and metal oxide co-catalysts, *ACS applied materials & interfaces*, 9, 28: 23602-23613, doi.org/10.1021/acsami.7b02104.



# Photocatalytic Elimination of Methylene Blue by Nanofibrous Polystyrene Membrane Containing TiO<sub>2</sub> Nanotube

Nikoo Faraji, Mehdi Mahmoudian and Asghar Zamani

Nanotechnology Department, Faculty of Chemistry, Urmia University, Iran

m.mahmoudian@urmia.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.5013.3234

Received: January/19/2023

Accepted: February/28/2023

## Introduction

Fresh water is one of the basic human needs, which is used for drinking and agriculture purposes. More than two-thirds of the Earth's surface is covered with water, yet only 1% of this amount is available in fresh, usable form. With the increase in population and environmental uses caused by the advancement of industry, technological innovations and transportation, freshwater resources on the surface of the earth are being depleted at an increasing rate. Also, in the dry, mountainous and desert areas, the low rainfall becomes the source of fresh water. Water purification includes methods to remove consumption and suspended and soluble particles in water, in industrial water purification, methods such as filtration, ion exchange, electrodeionization (EDI) and reverse osmosis are used [1].

Membrane-based technologies have become very popular in recent years due to their high separation efficiency, relatively low costs, and ease of operation of a membrane. Membranes are semipermeable layers that act as a barrier. In other words, it only allows material in and removes waste material. Membranes prepared from electrical nanofibers with unique characteristics of very high surface to volume ratio, suitable porosity percentage, adaptability and activation in nanofibers are one of the suitable options in the wastewater treatment process [2]. Titanium dioxide is one of the best available semiconductor photocatalysts due to its optical activity, ability to emit light, mechanical strength and low cost. Titanium dioxide is found as a mineral in magmatic rocks of hydrothermal sheets

and also in perovskite wall [3]. TiO<sub>2</sub> nanotubes have gained great importance due to their unique properties, including ion exchange capability, photocatalytic potential, large surface area, and significant electrical properties; However, its specific capacity is low due to the presence of brittle phases, and due to its wide energy gap, it has poor conductivity [4]. One of the methods for the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes is the anodic oxidation method. Thermal and electrochemical methods have been used to modify their structure [5]. The production of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodizing titanium in fluoride-containing solutions is a relatively new method that has great potential in producing TiO<sub>2</sub> nanotube bundles with high order and controlled size. Despite the studies conducted on the efficiency of titanium dioxide nanoparticles as an additive in membranes, titanium dioxide nanotubes have not been used in membranes so far. To prepare nano fiber membranes, polystyrene polymer was used in the electrospinning process and after obtaining a porous film consisting of nano fibers as a membrane, titanium dioxide nanotubes were fixed on them. The synthesized nanotubes and membranes were evaluated in terms of structure and function, and the photocatalytic activity of the nanocomposite complex was studied in the degradation and removal of methylene blue pigment. In this study, titanium dioxide nanotubes were synthesized and used as an additive in nanofibrous membranes.

## Materials and Methods

### Necessary Materials

Polystyrene obtained from Petromel, dimethylformamide (DMF), ethylene glycol and ammonium fluoride obtained from Merck, hydrofluoric acid and nitric acid obtained from Sigma Aldrich and distilled water was used in the measurement specifications in the test bed.

### Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodizing Method

In order to synthesize TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodizing method, the desired electrolyte solution must first be prepared and the metals used in the anode and cathode, which are Ti and Pt respectively, must be prepared to be placed in the circuit.

### Nano Fiber Production Process

2 grams of polystyrene was dissolved in 8 ml of dimethylformamide (DMF) solvent using a stirrer for 24 hours. This solution was poured into a 5 ml syringe and electrospinning was performed under an electric potential of 24 kV. The distance of the electrode from the collecting plate was 15 cm and the injection rate was about 0.5 ml/hour. An aluminum foil was used as a collector and the nanofibers collected on the foil were electrospun for 2 hours. Using a strainer (Buchner funnel), mixtures with different percentages of titanium dioxide nanoparticles were prepared and passed through the membranes. The formulation of prepared membranes is given in Table 1.

### Characterization

The tests conducted in this article to identify the prepared structures include SEM-FE, FT-IR, EDX, XRD, TGA. FE-SEM analysis was done with the MIRA3 FE-GSEM device made by TESCAN company in the Czech Republic.

The conductivity of the sample surface is a necessary condition for examining the sample in SEM-FE analysis. EDX analysis was used for elemental analysis using a Bruker machine made in Germany, and it was done with the help of detection, which is installed on SEM-FE. FT-IR analysis with Nexus-670 device manufactured by Thermo Nicolet American company was used to monitor the functional groups of the sample before and after functionalization with titanium dioxide nanotubes.

This spectroscopic method is based on the absorption

of infrared waves by the sample, and it is a very useful method for investigating the functional groups and verifying the functionalization of the prepared structures and the polymer substrate.

To conduct XRD analysis, a Panalytical device from the Netherlands with Xpert pro model was used to study the structure of crystalline materials.

In addition, in this article, TGA analysis was used to check the structure of the sample from the thermal point of view using the TA company model Q600 made in the United States. TGA analysis is a simple and at the same time practical method to investigate the elements in the structure of organic compounds.

### Investigating the Photocatalytic Properties of Nanocomposite Membranes

In this study, two methods were used to check the removal of methylene blue dye from water. One was based on absorption by examining the photocatalytic behavior of the membranes in solution, and the other was done according to the photocatalytic property of the membrane during filtration. In the first method, the membrane prepared in this research due to the presence of titanium dioxide nanotubes, which is a photoactive material with photocatalytic properties, was examined under the process of photocatalytic removal of methylene blue dye. Thus, in order to photocatalytically decompose methylene blue in the presence of prepared membranes, an aqueous solution of this dye with a concentration of 10 ppm was prepared and kept in a container away from light for 10 hours. The prepared membranes were cut into certain sizes and immersed in a certain volume in the beaker containing the dye solution. Then, the containers were exposed to an ultraviolet light source. After performing this test, at 1, 2, 4, 24 and 48 hours, the amount of color degradation and its removal from the solution was measured by spectroscopic method. In the second method, the membrane was cut to the size of the nanofiltration chamber and placed in the chamber. Then the aqueous methylene solution with a concentration of 10 ppm was passed through the filtration cell. Absorbance was measured at the wavelength of 665 nm from the inlet and outlet aqueous solution to calculate the amount of color removal. It should be noted that in this method, a UV-visible spectrophotometer was used to monitor and check the color removal.

**Table 1** Types of polystyrene membranes prepared with different percentages of titanium dioxide.

Filler percentage(TiO <sub>2</sub> )%	Polymer amount (g)	DMF (g)	The total weight of the mixture (g)	Sample
0	2	8	10	1
0.02	2	8	10	2
0.05	2	8	10	3
0.1	2	8	10	4



## Results and Discussion

### Infrared Spectroscopy

Figure 1 shows the infrared spectroscopy results for the final polystyrene nanocomposite. As can be seen in the polystyrene graph (red), the peaks appearing around  $\text{cm}^{-1}$  2919 and  $\text{cm}^{-1}$  13035 are related to stretching vibrations of C-H bonds with 2sp and 3sp hybridization, respectively, which are caused by single and double bonds of polystyrene structure.

As can be seen in the lower wave numbers, these stretches have corresponding bending peaks at  $1450 \text{ cm}^{-1}$  and  $1375 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, which is another confirmation of the C-H bonds with the mentioned hybridizations of the polystyrene structure. The next reason for confirming the aromatic structure is the appearance of a characteristic peak around  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , which is specific to the aromatic ring. According to the graph of polystyrene nanocomposite membrane containing titanium dioxide nanotubes (black color) in Figure 1, the appearance of a peak around  $690 \text{ cm}^{-1}$  can be related to the establishment of chemical interaction between polystyrene and titanium dioxide nanoparticles. This issue partially confirms the functionalization and addition of these nanoparticles to the polymer matrix. On the other hand, the relatively weak peak around  $1690 \text{ cm}^{-1}$  is related to Ti-O stretching and is the decisive reason for the addition of titanium dioxide nanoparticles to the polystyrene structure.

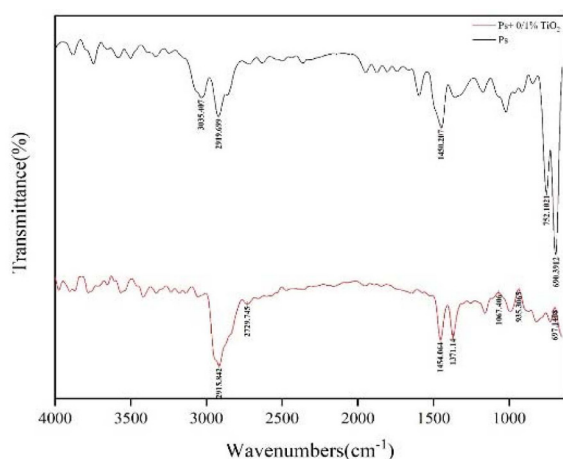


Fig. 1 Spectroscopy chart of polystyrene and sample containing titanium dioxide.

### Examining Scanning Electron Microscopic Images

Electron microscope images of synthesized nanotubes and fibrous membranes are given in Figure 2. In the images related to nanotubes, which can be seen in Figure 2-(A), the form of hollow nanotubes can be clearly seen, which is recorded on the surface of the titanium substrate. The length of the nanofibers cannot be recognized in this form, but the diameter of the nanotubes is around  $250 \text{ nm}$ . Figure 2(B) shows the images of fibers related to empty polystyrene membranes. In this figure, fibers with a diameter of about  $1 \text{ micrometer}$  can be seen with

proper uniformity. No nanoparticles can be seen on the surface of these fibers.

The images of polystyrene fibers with 0.02 and 0.1 percent of nanotubes are also shown in Figure 2 (C) and (D). It is clear that it is not detectable in the low percentage of these nanotubes, but in the membrane with a high percentage of nanotubes, this additive is clearly well distributed on the surface of the fibers.

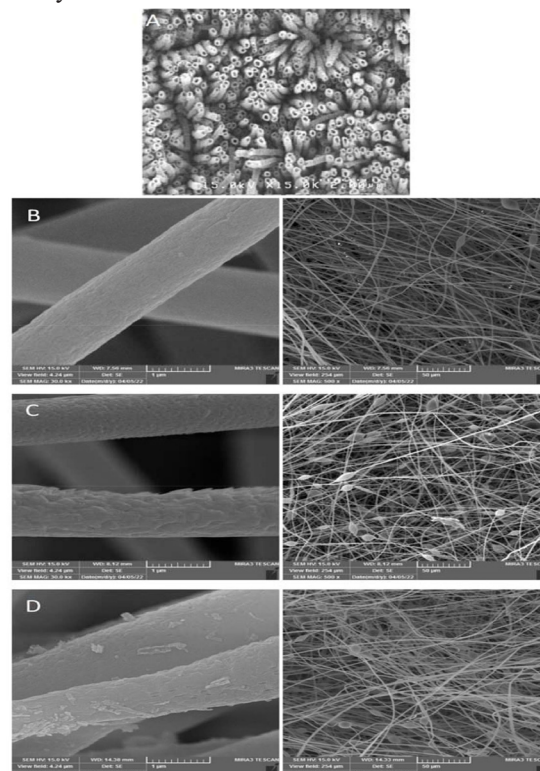
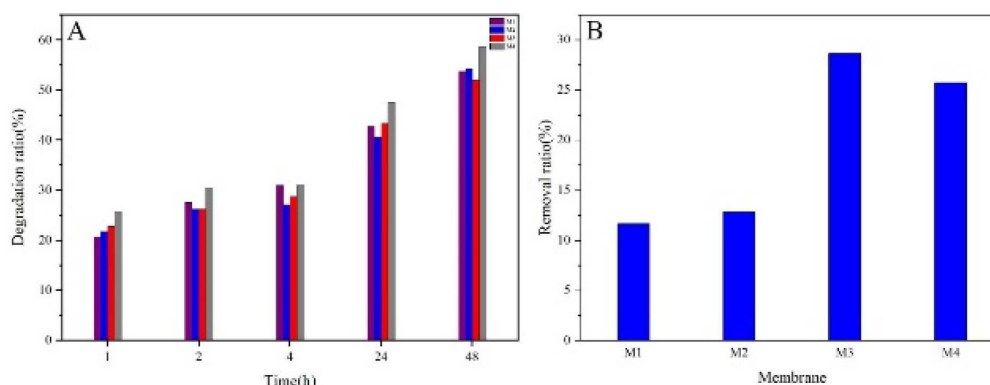


Fig. 2 Scanning electron microscopic images of polystyrene with magnification of 1 and 50 micrometers (A) titanium dioxide nanotubes, (B) polystyrene nanofibers (C) nanocomposite containing titanium dioxide with 0.02% and (D) nanocomposite PS/  $\text{TiO}_2$  with 0.1 titanium dioxide.

### Evaluation of Photocatalytic Performance of Nanocomposite Membranes

The photocatalytic function of the membrane was tested in two different ways in this article. In the first test, the membranes were cut to a certain size and placed in methylene blue solution to investigate the behavior of the membranes in the photocatalytic removal of methylene blue dye. The results of this investigation are shown in Figure 3 (A). As can be seen, the membranes containing titanium dioxide nanotubes have a high color removal performance in the presence of an ultraviolet lamp with a wavelength of  $254 \text{ nm}$ . The amount of removal of methylene blue from the solution was also done with the help of ultraviolet-visible spectrophotometry, and the solutions that were placed in the vicinity of the photocatalyst were checked with an ultraviolet spectrometer measuring at a wavelength of  $665 \text{ nm}$  in order to obtain the remaining concentration of the dye according to the Beer-Lambert law.



**Fig. 3** A-) Graph of color removal in the presence of membranes prepared with different concentrations of titanium dioxide nanoparticles at a wavelength of 665 nm in the ultraviolet-visible region, B) Graph of dye absorption in the presence of nano-composite membranes with different percentages of titanium dioxide nanoparticles in it.

Based on the results, the membrane containing 0.1 gr/(V(50)) titanium dioxide nanotubes had the best color removal performance. In other words, with the increase in the percentage of nanotubes, the efficiency of photocatalytic activity improved and over time, the removal efficiency in the samples increased. These observations confirm the appropriate and potential use of photoactive fillers for color removal. In the second method, the membranes were loaded in sol and aqueous methylene solution with a concentration of 10 ppm was passed through the membrane under ultraviolet light.

In the prepared membranes, titanium dioxide nanotubes were used to modify the membrane, and this compound is a photoactive material with the ability to produce charge carriers due to ultraviolet excitation with a wavelength of 254 nm, so in this research, we decided to determine the photocatalytic properties of this Let's examine the nanocomposite membranes together with the color filtration property by the membrane. The obtained results are shown in Figure 3 (B).

As can be seen, as the percentage of nanotubes increases, the performance of the membranes in color removal is improved. Based on the obtained results, the measurement of methylene blue at 665 nm was recorded in the presence of different concentrations of titanium dioxide nanotubes, and the membrane containing 0.05% of titanium dioxide had the highest filtration and color removal rate. It seems that by increasing the amount of titanium dioxide nanotubes up to 0.05%, the photocatalytic activity and the removal efficiency have improved at the same time, but by increasing its amount to more than 0.05%, due to clumping, the efficiency of the membrane It is reduced in the removal of methylene blue. By comparing the data obtained from the two test methods,

it is clear that a better efficiency has been obtained in the photocatalytic removal method; But with a closer inspection, it can be seen that the removal efficiency in the optimal membrane (M3) has been better removed at the beginning of the test, while in the photocatalytic removal test, 25% efficiency has been achieved after one hour of the test.

## References

1. Supply, W.U.J.W. and Programme SM (2014) Progress on drinking water and sanitation: 2014 update. 2014World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/112727>
2. Xue Q. Pan X.L. Zhang X. Guo J. (2017) Effective enhancement of gas separation performance in mixed matrix membranes using core/shell structured multi-walled carbon nanotube/graphene oxide nanoribbons. *Nanotechnology*. 28.6: 065702. 10.1088/1361-6528/aa510d
3. Driel V. Kooyman B. Van den berg PJ. (2016) A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> pigments—From lab to conservation studio. *Microchemical Journal*. 126: 162-171. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.048>
4. Petrisková P. Monfort O. Satrapinsky L (2021) Preparation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared on transparent spinel substrate. *Ceramics International*. 47. 9: 12970-12980 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.160>.
5. Tahmasebpour A. Babalou R. Shahrouzi AA. JR. (2017) Theoretical and experimental studies on the anodic oxidation process for synthesis of self-ordering TiO<sub>2</sub> nanotubes: Effect of TiO<sub>2</sub> nanotube lengths on photocatalytic activity. *Journal of environmental chemical engineering*. 5.1: 1227-1237.