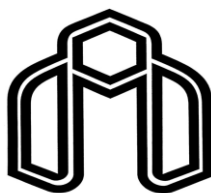


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی عمران

مهندسی عمران - مهندسی محیط زیست

رساله دکتری

جداسازی آلاینده رنگزای آلی از محلول آبی بوسیله غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده بر پایه پلی وینیلیدن فلوراید

نگارنده:

سید مهدی حسینی فرد

اساتید راهنما:

دکتر بهناز دهرآزما

دکتر محمدعلی آرون

مهر ماه ۹۹

تقدیم به

پدر و مادر و خانواده و همسر که زحماتشان با هیچ واژه‌ای قابل تقدیر نیست.

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خداوند بی‌همتا را که بدون عنایت او هیچ موفقیت و کامیابی حاصل نخواهد شد. اکنون که این تحقیق به اتمام رسیده، به رسم ادب لازم می‌دانم از اساتید بزرگوارم که در انجام این رساله از راهنمایی‌ها و همکاری‌های ارزشمندشان استفاده نموده‌ام تشکر و قدردانی نمایم.

از اساتید راهنمای بزرگوارم سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما و جناب آقای دکتر محمد علی آرون که در تمام مراحل انجام این تحقیق با دلسوزی بی‌دریغ، اینجانب را مشمول راهنمایی‌های بسیار ارزشمندشان نمودند و از هیچ کوششی در جهت اتمام موفقیت آمیز آن دریغ ننموده‌اند، خالصانه سپاسگزاری می‌نمایم.

در پایان از خداوند متعال خواهانم همان‌گونه که توفیق آموختن داد، افتخار خدمت به کشور عزیزم را نیز عطا فرماید.

تعهد نامه

اینجانب سید مهدی حسینی فرد دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست دانشکده مهندسی عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "جداسازی آلاینده رنگزای آلی از محلول آبی بوسیله غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده بر پایه پلی وینیلیدن فلوراید" تحت راهنمایی دکتر بهناز دهرآزما و دکتر محمد علی آرون متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

امروزه استفاده از فناوری جداسازی غشایی به عنوان یک فناوری نوین و کاربردی در جداسازی رنگزها مطرح می‌باشد. هدف این پژوهش شامل دو بخش اصلی، ساخت دو غشاء نوین پلیمری نانوکامپوزیتی بر پایه پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) و بررسی مکانیسم حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط غشاهای سنتز شده بوده است. بدین منظور ابتدا نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-modified Clinoptilolite) و نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (سنتز به روش سل-ژل) تهیه شد. سپس تلاش شد تا با افزودن این نانوذرات به ماتریس پلیمری، خواص آب‌دوستی و ضدگرفتگی غشاهای پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) بهبود و عملکرد آن در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی ارتقا یابد. بدین منظور غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی پلی وینیلیدن فلوراید به روش وارونگی فاز مرطوب ساخته شد. نانوذرات تهیه شده با استفاده از طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) ارزیابی شدند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای بررسی مورفولوژی غشا، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای بررسی زبری سطح غشا، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) جهت بررسی گروه‌های عاملی غشا، اندازه‌گیری زاویه تماس (CA) برای تعیین میزان آب-دوستی سطح غشا و از آزمایش اندازه‌گیری تراوایی آب خالص و با استفاده از معادله گروت-الفورت-فری و تصاویر FESEM سطح غشا، جهت تعیین اندازه منافذ و تخلخل غشا و مقایسه آن‌ها با یکدیگر استفاده شد. همچنین خواص جداسازی غشاهای تولید شده با آزمایش تراوایی تعیین شد. نتایج حاصل از آزمایش تراوایی آب خالص و تعیین اندازه منافذ غشا نشان داد که غشاهای تولیدی همگی در محدوده نانوفیلتراسیون قابل طبقه‌بندی هستند. با افزودن نانوذرات، شعاع متوسط منافذ غشا از $5/72$ نانومتر در غشای خالص به $4/41$ نانومتر در غشای حاوی $2/5$ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و $4/39$ نانومتر در غشای حاوی $0/3$ درصد وزنی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ کاهش یافت. نتایج حاصل از بررسی زاویه تماس در غشای خالص ($CA=77/5^\circ$) و در غشای نانوکامپوزیتی حاوی $2/5$ درصد وزنی

نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده ($CA=63/7^{\circ}$) و $0/3$ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ ($CA=51/7^{\circ}$) نشان داد که با افزودن این نانوذرات، آب دوستی سطح غشا افزایش می‌یابد. یافته‌های حاصل از بررسی پارامترهای گرفتگی و نسبت بازیابی شار نشان از خصوصیات ضد گرفتگی بالای غشای حاوی $0/3$ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ ($FRR = 97\%$) داشت. همچنین غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی $2/5$ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و $0/3$ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ در مقایسه با سایر غشاهای ساخته شده، با راندمان جداسازی بیش از $99/5$ درصد دارای بهترین عملکرد در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز 120 از محلول آبی بودند.

کلمات کلیدی: پلی وینیلیدن فلوراید، کلینوپتیلولیت، هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، $NiFe_2O_4-SiO_2$ ، غشاهای نانوکامپوزیتی، جداسازی رنگزای راکتیو قرمز 120 .

مقالات مستخرج از پایان نامه

1- Hosseinifard, S. M., Aroon, M. A., & Dahrazma, B. (2020). "Application of PVDF/HDTMA-modified Clinoptilolite Nanocomposite Membranes in Removal of Reactive Dye from Aqueous Solution". Separation and Purification Technology, 251, 117294.

(<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117294>)

۲- حسینی فرد سید مهدی، دهرآزما بهناز و آرون محمد علی. (۱۳۹۹). "جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی توسط غشاهای نانوکامپوزیتی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2/\text{PVDF}$ ". مجله آب و فاضلاب.

(<https://doi: 10.22093/wwj.2020.223293.3001>)

فهرست مطالب

فصل اول - کلیات ۱

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- بیان مساله ۳

۱-۳- ضرورت و اهداف تحقیق ۴

۱-۴- روش تحقیق ۶

۱-۵- نوآوری پژوهش ۷

۱-۶- سازمان بندی پژوهش ۷

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین ۹

۲-۱- مقدمه ۱۰

۲-۲- رنگراها ۱۰

۲-۳- رنگزاهای مصنوعی ۱۰

۲-۴- اثرات رنگزاهای بر انسان و محیط زیست ۱۳

۲-۵- روش های حذف رنگزاهای از پساب های رنگی ۱۳

۲-۵-۱- روش های بیولوژیکی ۱۳

۲-۵-۲- روش های شیمیایی ۱۴

۲-۵-۳- روش های فیزیکی ۱۴

۲-۶- غشا ۱۶

۲-۷- مکانیسم های عبور از غشا ۱۶

۲-۸- طبقه بندی غشاها ۱۸

۲-۹- فرآیندهای جداسازی غشایی توسط نیروی محرکه فشار ۱۹

۱۹	۱-۹-۲- میکروفیلتراسیون (MF).....
۱۹	۲-۹-۲- اولترافیلتراسیون (UF).....
۲۰	۳-۹-۲- نانوفیلتراسیون (NF).....
۲۰	۴-۹-۲- اسمز معکوس (RO).....
۲۲	۱۰-۲- الگوهای جریان غشایی.....
۲۴	۱۱-۲- طبقه بندی غشاها بر اساس جنس.....
۲۴	۱-۱۱-۲- غشاهای سرامیکی.....
۲۴	۲-۱۱-۲- غشاهای فلزی.....
۲۴	۳-۱۱-۲- غشاهای مایع.....
۲۴	۴-۱۱-۲- غشاهای پلیمری.....
۲۵	۱۲-۲- طبقه بندی غشاها بر اساس ساختار.....
۲۵	۱-۱۲-۲- غشای متقارن.....
۲۶	۲-۱۲-۲- غشای نامتقارن.....
۲۷	۱۳-۲- روش های ساخت غشاهای پلیمری.....
۳۵	۱۴-۲- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی ساختار غشا در فرآیند وارونگی فازی.....
۳۶	۱-۱۴-۲- انتخاب سیستم حلال - غیرحلال.....
۳۶	۲-۱۴-۲- نوع پلیمر.....
۳۶	۳-۱۴-۲- غلظت پلیمر.....
۳۷	۴-۱۴-۲- ترکیب درصد حمام انعقاد.....
۳۷	۵-۱۴-۲- ترکیب درصد محلول پلیمری.....
۳۷	۱۵-۲- گرفتگی غشا.....

۳۸	۱-۱۵-۲- انواع گرفتگی غشا
۴۱	۲-۱۵-۲- عوامل موثر بر گرفتگی غشا
۴۲	۱۶-۲- روش های اصلاح خصوصیات غشاهای پلیمری
۴۳	۱-۱۶-۲- پوشش دهی غشا
۴۳	۲-۱۶-۲- ترکیب کردن پلیمر غشا
۴۴	۳-۱۶-۲- عامل دار کردن غشا با روش شیمیایی
۴۵	۴-۱۶-۲- اصلاح غشا با پلاسما
۴۶	۵-۱۶-۲- اصلاح غشا با پلیمر ازیسیون پیوندی
۴۷	۶-۱۶-۲- اصلاح غشاهای پلیمری با ایجاد ساختارهای نانوکامپوزیتی
۴۹	۱۷-۲- پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید
۵۰	۱۸-۲- زئولیت ها
۵۱	۱۹-۲- کلینوپتیلولیت ها
۵۲	۲۰-۲- مواد فعال سطحی
	۲۱-۲- اصلاح کلینوپتیلولیت ها توسط مواد فعال سطحی کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br
۵۳	Surfactant)
۵۴	۲۲-۲- نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$
۵۵	۲۳-۲- غشاهای پلیمری اصلاح شده و حذف رنگرها
۵۹	فصل سوم: مواد و روش ها
۶۰	۱-۳- مقدمه
۶۰	۲-۳- مواد و تجهیزات
۶۶	۳-۳- روش اندازه گیری غلظت رنگزا

۶۸	۳-۴- اصلاح کلینوپتیلولیت (HDTMA- modified Clinoptilolite)
۶۹	۳-۵- تهیه نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$
۷۰	۳-۶- ساخت غشاهای پلیمری خالص و نانوکامپوزیتی
۷۳	۳-۷- روش های شناسایی مشخصات نانوذرات و غشاها
۷۳	۳-۷-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)
۷۳	۳-۷-۲- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)
۷۴	۳-۷-۳- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)
۷۴	۳-۷-۴- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۷۴	۳-۷-۵- طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)
۷۵	۳-۸- اندازه گیری تخلخل و شعاع متوسط منافذ غشا
۷۵	۳-۹- تعیین زاویه تماس غشا
۷۶	۳-۱۰- تعیین تراوایی آب خالص و بررسی عملکرد و مکانیسم جداسازی رنگزا توسط غشا
۷۹	۳-۱۱- بررسی گرفتگی غشا
۸۱	فصل چهارم: نتایج و بحث
۸۲	۴-۱- مقدمه
۸۲	۴-۲- ارزیابی خواص نانوذرات و غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی
۸۲	۴-۲-۱- نتایج آنالیز FTIR و XRD
۸۶	۴-۲-۲- نتایج آنالیز AFM
۸۸	۴-۲-۳- نتایج آنالیز FESEM
۹۲	۴-۲-۴- نتایج آنالیز EDX
۹۴	۴-۲-۵- نتایج آزمون وزن سنجی و تعیین شعاع متوسط منافذ

۶-۲-۴- نتایج آزمایش زاویه تماس آب با سطح غشاها.....	۹۶
۷-۲-۴- نتایج آزمایش تراوایی.....	۹۹
۸-۲-۴- ارزیابی خواص جداسازی غشاها و بررسی مکانیسم های جداسازی رنگزا.....	۱۰۲
۹-۲-۴- نتایج آزمایش تعیین خواص گرفتگی غشا.....	۱۰۵
فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادات.....	۱۰۹
۱-۵- مقدمه.....	۱۱۰
۲-۵- نتیجه گیری.....	۱۱۰
۱-۲-۵- جمع بندی بررسی های انجام شده مربوط به غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی.....	۱۱۱
۲-۲-۵- جمع بندی بررسی های انجام شده مربوط به ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$	۱۱۲
۳-۵- پیشنهادات.....	۱۱۳
مراجع.....	۱۱۴

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) روند کلی تحقیق..... ۶
- شکل (۱-۲) شماتیک روش های کلی تصفیه پساب های رنگی ۱۵
- شکل (۲-۲) اساس فرآیند های غشایی ۱۶
- شکل (۳-۲) مکانیسم های مختلف جداسازی گاز..... ۱۷
- شکل (۴-۲) شماتیک مورفولوژی های مختلف در غشاهای پلیمری ۱۸
- شکل (۵-۲) شماتیک الگوهای جریان غشایی: جریان بنبستی (a) جریان متقاطع (b)..... ۲۳
- شکل (۶-۲) شماتیک سطح مقطع غشای متقارن ۲۶
- شکل (۷-۲) شماتیک سطح مقطع غشای نامتقارن ۲۷
- شکل (۸-۲) شماتیک فرضیه اثرات مکانیزم های گرفتگی بر روی رفتار مواد عبوری از غشای گرفته شده ۳۸
- شکل (۹-۲) شماتیک انواع مکانیزم های گرفتگی غشا..... ۴۱
- شکل (۱۰-۲) شماتیک اصلاح سطح غشا به روش پوشش دهی سطح ۴۳
- شکل (۱۱-۲) شماتیک اصلاح سطح غشا به روش ترکیب کردن ۴۴
- شکل (۱۲-۲) شماتیک اصلاح سطح غشا به روش شیمیایی ۴۵
- شکل (۱۳-۲) شماتیک اصلاح سطح غشا با پلاسما ۴۶
- شکل (۱۴-۲) طرح اصلاح فتو شیمیایی غشا پلی سولفون با کوپلیمرسیون مونومرها ۴۷
- شکل (۱۵-۲) شماتیک اصلاح سطح غشا با افزودن نانوذرات ۴۸
- شکل (۱۶-۲) ساختار پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید ۵۰
- شکل (۱۷-۲) ساختار دو بعدی زئولیت ها ۵۱
- شکل (۱۸-۲) شماتیک تعادل اساسی در یک سیستم کاتیونی/آنیونی ۵۳
- شکل (۱۹-۲) ساختار شیمیایی مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) ۵۴
- شکل (۱-۳) ساختار شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ ۶۲
- شکل (۲-۳) ساختار شیمیایی حلال دی متیل استامید ۶۴
- شکل (۳-۳) ساختار شیمیایی پیش ساز تترا اتیل اورتوسیلیکات..... ۶۶
- شکل (۴-۳) طیف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ در محدوده طول موج مرئی (UV-VIS) ۶۷
- شکل (۵-۳) منحنی کالبراسیون رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120)..... ۶۸

- شکل (۶-۳) شکل نمادین اصلاح کلینوپتیلولیت با ماده فعال سطحی کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) ۶۹
- شکل (۷-۳) شکل نمادین فیلم کش استفاده شده در تهیه فیلم غشایی ۷۱
- شکل (۸-۳) شکل نمادین زاویه تماس قطرات آب با سطوح غشا و میزان آب دوستی آن ۷۶
- شکل (۹-۳) شکل نمادین (a) و آزمایشگاهی (b) از سامانه غشایی جریان مماسی متقاطع شبه پایا مورد استفاده در تعیین خواص جداسازی غشاهای تولید شده ۷۷
- شکل (۱۰-۳) فرآیندهای کلی جداسازی غشایی ۷۸
- شکل (۱-۴) طیف FTIR مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) و نانوکلیونپتیلولیت اصلاح نشده (E) و اصلاح شده (F) ۸۴
- شکل (۲-۴) طیف FTIR مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ (B₂-D₂) ۸۴
- شکل (۳-۴) A- الگوی XRD و B- طیف FTIR نانوذرات NiFe₂O₄/SiO₂ ۸۵
- شکل (۴-۴) تصاویر AFM مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۸۷
- شکل (۵-۴) تصاویر AFM مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات NiFe₂O₄/SiO₂ (B₂-D₂) ۸۷
- شکل (۶-۴) تصاویر FE-SEM از سطح مقطع غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۹۰
- شکل (۷-۴) تصاویر FE-SEM از سطح (a) و سطح مقطع (b) مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات NiFe₂O₄/SiO₂ (B₂-D₂) ۹۱
- شکل (۸-۴) آنالیز EDX مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۹۳
- شکل (۹-۴) طیف سنجی EDX مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ (D₂) ۹۳
- شکل (۱۰-۴) تصاویر FESEM از منافذ سطح غشاهای مربوط به PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B₁-D₁) ۹۶
- شکل (۱۱-۴) اثر افزودن نانوذرات اصلاح شده کلینوپتیلولیت بر زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۹۷
- شکل (۱۲-۴) اثر افزودن نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-SiO₂ بر زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF (B₂-D₂) ۹۸

شکل (۴-۱۳) فلاکس آب مقطر غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۱۰۰

شکل (۴-۱۴) تراوانی آب خالص غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-PVDF (B₂-D₂) ۱۰۰

شکل (۴-۱۵) تاثیر فشار عملیاتی بر فلاکس آب مقطر غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (D₁) ۱۰۱

شکل (۴-۱۶) تاثیر فشارهای مختلف بر میزان تراوانی آب مقطر غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF (D₂) ۱۰۱

شکل (۴-۱۷) درصد جداسازی رنگزای راکتیو در غلظت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر توسط غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۱۰۴

شکل (۴-۱۸) درصد جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ در غلظت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر توسط غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF (B₂-D₂) ۱۰۴

شکل (۴-۱۹) فلاکس آب مقطر (PWF) و محلول آبی حاوی ۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگزای راکتیو غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۱۰۵

شکل (۴-۲۰) خصوصیات ضد گرفتگی غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) برای محلول آبی حاوی ۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگزای راکتیو ۱۰۶

شکل (۴-۲۱) درصد بازیابی شار (FRR) غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۱۰۷

شکل (۴-۲۲) میزان بازیابی شار (FRR) غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-PVDF (B₂-D₂) ۱۰۸

شکل (۴-۲۳) پارامترهای مقاومت غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) ۱۰۸

شکل (۴-۲۴) پارامترهای مقاومت غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-PVDF (B₂-D₂) ۱۰۸

فهرست جداول

جدول (۱-۲) انواع رنگزاها و کاربردهای مختلف آنها.....	۱۲
جدول (۲-۲) طبقه بندی فرآیندهای غشایی بر اساس فشار	۲۱
جدول (۳-۲) ویژگی های فرآیندهای غشایی بر اساس فشار.....	۲۱
جدول (۴-۲) تکنیک های روش وارونگی فازي	۳۳
جدول (۱-۳) لیست مواد استفاده شده در پژوهش حاضر	۶۰
جدول (۲-۳) لیست تجهیزات استفاده شده در پژوهش حاضر	۶۱
جدول (۳-۳) خصوصیات شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰	۶۳
جدول (۴-۳) خصوصیات پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF).....	۶۳
جدول (۵-۳) ترکیب و ویسکوزیته محلول پلیمری غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B ₁ -D ₁)	۷۲
جدول (۶-۳) ترکیب محلول پلیمری غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات NiFe ₂ O ₄ /SiO ₂ (B ₂ -D ₂)	۷۲
جدول (۱-۴) تخلخل کلی و شعاع میانگین منافذ غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B ₁ -D ₁).....	۹۵
جدول (۲-۴) تخلخل کلی و شعاع میانگین منافذ غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe ₂ O ₄ -SiO ₂ /PVDF (B ₂ -D ₂)	۹۵
جدول (۳-۴) زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B ₁ -D ₁)	۹۷
جدول (۴-۴) زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe ₂ O ₄ -SiO ₂ /PVDF (B ₂ -D ₂)	۹۸

فصل اول - کلیات

تا قبل از سال ۱۸۰۰ میلادی منابع کافی آب برای کاربردهای انسانی و اکوسیستم‌ها در دسترس بود. پس از انقلاب صنعتی، بهداشت عمومی و تغذیه و رفاه جامعه ارتقا یافته و سبب افزایش سریع رشد جمعیت و در نتیجه افزایش نیاز به آب شد [۱]. به دلیل رشد سریع جمعیت، کمبود منابع آب سالم و معضل آلودگی آب، مشکل آب به یک بحران تبدیل شده است به طوریکه بنابر اعلام سازمان بهداشت جهانی در سال ۲۰۱۲ در سراسر جهان، حدود ۷۸۰ میلیون نفر از مردم به مقادیر کافی از آب دسترسی ندارند. اگر چه که آب جزو منابع تجدیدپذیر می‌باشد اما پیش بینی می‌شود که در سال ۲۰۵۰ نزدیک به یک سوم جمعیت جهان از مشکلات ناشی از کمبود مزمن آب رنج خواهند برد [۲].

انتشار مقادیر زیادی از پساب‌های آلوده صنایع مختلف به محیط زیست، باعث ایجاد خطرات جدی برای سلامت موجودات زنده می‌شود و این امر لزوم تصفیه پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست را نمایان می‌سازد [۳]. یکی از آلاینده‌های مهم آب، رنگ‌ها می‌باشند که موجب آلودگی شدید آن می‌شوند. گسترش روزافزون واحدهای صنعتی از جمله صنایعی چون کاغذسازی، پلاستیک، لاستیک، چرم سازی، تولید مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و رنگرزی، به دلیل مصرف هزاران نوع ماده شیمیایی و رنگی باعث افزایش تولید پساب‌های رنگی و آلوده شدن منابع زیست محیطی می‌شوند [۴]. رنگ‌ها از لحاظ زیبایی شناختی و ظاهری به دلیل تغییر رنگ حتی در غلظت‌های کم، مشکل آفرین می‌باشند و سبب کاهش میزان نفوذ نور خورشید می‌شوند. همچنین رنگ‌ها به دلیل ساختارهای پیچیده و ترکیبات آروماتیک در ساختار خود سمی، جهش زا و سرطان زا می‌باشند [۵-۷].

روش‌های رایج حذف رنگ‌ها از پساب‌ها شامل اکسیداسیون شیمیایی، فتوکاتالیست، انعقاد، ترسیب و جداسازی توسط غشا می‌باشد [۴، ۵]. در این میان استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی به دلیل کاربری آسان، مصرف پایین انرژی و عدم تولید آلاینده ثانویه به عنوان یکی از روش‌های موثر در حذف آلاینده‌ها از پساب‌ها می‌باشد [۶، ۷]. استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی به عنوان یکی از فرآیندهای مهم و پرکاربرد در زمینه تصفیه

پساب‌ها رو به گسترش می‌باشد به طوریکه در سال‌های اخیر استفاده از غشاهای پلیمری نانوکامپوزیتی به موضوعی مهم در فرآیندهای جداسازی تبدیل شده است. تحقیقات اخیر پیرامون تکنولوژی غشا رو به پیشرفت و به سمت ساخت غشاهایی با ویژگی‌های ممتاز می‌باشد.

در این پژوهش ابتدا نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) و همینطور نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به روش سل-ژل تهیه شد. سپس اصلاح غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید توسط نانومواد معدنی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA- modified Clinoptilolite) و نیز نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ انجام شد و اثر افزودن این نانوذرات بر روی عملکرد جداسازی غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آزمایشات مربوط به تعیین زبری سطح، تخلخل و اندازه منافذ، آب دوستی و تراوانی آب خالص، جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ و خواص ضدگرفتگی غشای نانوکامپوزیتی بر پایه پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) انجام شد. ساختار و گروه های عاملی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR تعیین شد. همچنین از آنالیزهای FTIR، FESEM و AFM برای شناسایی ساختار، مورفولوژی و زبری سطح غشاها استفاده شد.

۱-۲- بیان مساله

یکی از صنایع پر مصرف آب صنعت نساجی می‌باشد که در این صنعت انواع مختلفی از فرآیندهای پردازش تر و همچنین مواد سمی و خطرناک مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگزاهای استفاده شده در فرآیند رنگرزی از مواد آلی بوده و بیش از نیمی از آنها پس از انجام فرآیند، وارد فاضلاب می‌شود. به طور متوسط در صنعت رنگرزی به ازاء یک کیلوگرم ماده رنگزا ۱۰۰ لیتر پساب رنگی تولید می‌شود. این رنگزها به دلیل داشتن ساختار پیچیده و ترکیبات آروماتیک سخت تجزیه پذیر، سمی، سرطان زا و جهش‌زا می‌باشند [۶، ۷]. بنابراین در صورت تخلیه پساب تولید شده محتوی رنگزها به آب‌های طبیعی به جهت پایداری بالای این ترکیبات و مقاوم بودن در برابر

تخریب توسط میکروارگانیزم‌ها مشکلات زیست محیطی فراوانی را به اکوسیستم آب های پذیرنده این پساب‌ها وارد می‌کنند. روش‌های مختلفی به منظور حذف و جداسازی رنگ‌ها مورد استفاده قرار گرفتند که از آن جمله می‌توان به روش‌های ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد، لخته سازی و تجزیه زیستی اشاره کرد که هر یک به دلیل محدودیت‌ها، ناکارآمدی‌ها، هزینه‌ها و تولید محصولات جانبی مورد توجه قرار نگرفته‌اند. از میان این روش‌ها فرآیندهای غشایی، یکی از رایج ترین روش‌های مورد استفاده در حذف رنگ‌ها می‌باشد چرا که دارای مزایایی چون سادگی، کارآمدی، کم‌ترین میزان استفاده از مواد شیمیایی و بیشترین سازگاری با موجودات زنده را در مقایسه با روش‌های دیگر دارد [۸]. در این روش بدون استفاد از مواد شیمیایی می‌توان آبی با کیفیت مطلوب تهیه نمود. فرآیندهای غشایی انرژی کمتری نیاز دارند، انجام آنها ساده-تر است و محصولات با کیفیت بالاتر به دست می‌دهند. همچنین با توجه به اینکه در این غشاها از مواد سمی استفاده نشده و حرارتی تولید نمی‌شود، بنابراین تاثیرات سوء زیست محیطی فرآیندها نیز اندک می‌باشد. در این پژوهش ابتدا غشای پلیمری بر پایه پلی وینیلیدن فلوراید ساخته شده و سپس اصلاح این غشاها با استفاده از نانومواد معدنی و دیگر افزودنی‌ها در جهت افزایش آبدوستی غشا و کاهش گرفتگی غشا انجام شد و در انتها فرآیند جداسازی رنگ‌ها از محلول آبی توسط غشاهای ساخته شده دنبال شده و مکانیزم‌های جداسازی رنگ‌ها بررسی شد.

۱-۳- ضرورت و اهداف تحقیق

از یک سو مشکلات و محدودیت‌های آبی در کشور و از سوی دیگر وضع قوانین سخت گیرانه محیط زیستی روز به روز ضرورت بحث پالایش، بازیابی و استفاده مجدد از پساب‌ها را نمایان تر می‌سازد. صنعت نساجی به عنوان یکی از صنایع پر مصرف آب، بالاترین مقدار پساب رنگی به میزان ۵۴ درصد را به محیط زیست تخلیه می‌کند که بیش از نیمی از خروجی های رنگی موجود در محیط اطراف را شامل می‌شود [۹]. این پساب‌های رنگی، غنی از مواد شیمیایی خطرناک متعددی هستند که به دلیل ماهیت سمی خود می‌توانند سلامت حیوانات و انسان‌ها را به خطر بیندازند و در صورت تخلیه آن‌ها به منابع آبی مشکلات زیست محیطی بسیاری را در

اکوسیستم آب‌های پذیرنده ایجاد می‌کنند. بنابراین با توجه به قوانین و استانداردهای زیست محیطی تصفیه پساب‌های رنگی پیش از تخلیه به محیط زیست ضروری می‌باشد.

روش‌های جداسازی رنگ‌ها از پساب‌های حاوی آنها شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد. از میان این روش‌ها روش فیزیکی، یکی از رایج‌ترین روش‌های مورد استفاده در حذف رنگ‌ها می‌باشد. فرآیند جداسازی غشایی نیز یکی از روش‌های مهم جداسازی فیزیکی می‌باشد. در این روش بدون استفاده از مواد شیمیایی می‌توان آبی با کیفیت مطلوب تهیه نمود. استفاده از این غشاها در جداسازی مواد آلی، سبب ایجاد گرفتگی در سطح غشا و کاهش شار عبوری می‌شود که می‌بایست اقدام به اصلاح آن‌ها در جهت افزایش آب‌دوستی و کاهش گرفتگی سطح غشا کرد.

در این پژوهش اهداف زیر دنبال شده است:

۱- تهیه و تولید نانوماده معدنی کلینوپتیلولیت و اصلاح آن توسط مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) و بررسی و مشخصه‌یابی خواص آن.

۲- سنتز نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به روش سل-ژل و بررسی و مشخصه‌یابی خواص آن.

۳- ساخت غشای پلیمری خالص بر پایه پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) و بررسی و مشخصه‌یابی خواص آن.

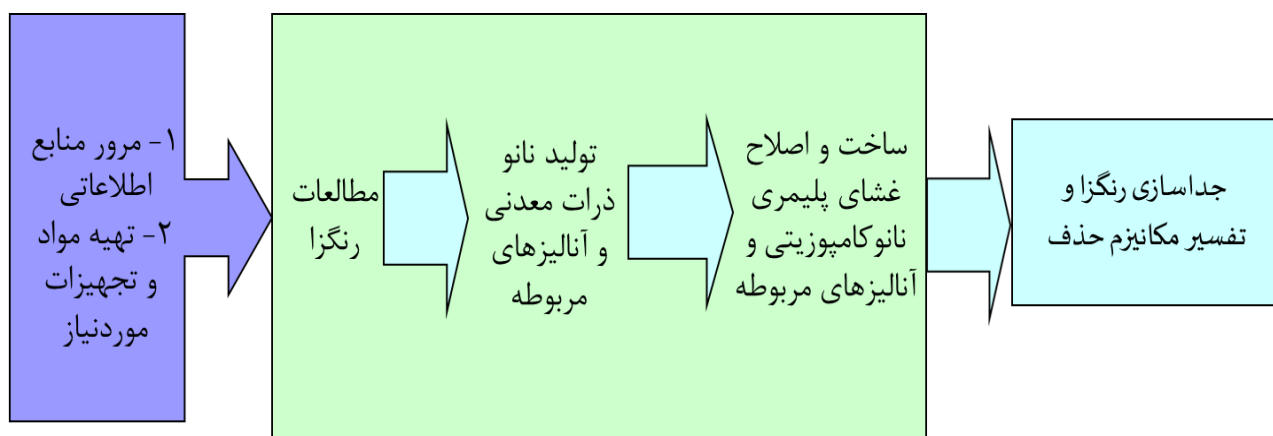
۴- ساخت و اصلاح غشاهای پلیمری نانوکامپوزیتی بر پایه پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) توسط نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با HDTMA و نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ و بررسی و مشخصه‌یابی خواص آنها.

۵- بررسی اثر افزودن این نانومواد بر خواص آب‌دوستی، زبری سطح، مورفولوژی، تخلخل، اندازه منافذ، عملکرد جداسازی غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) از محلول آبی و بهبود خصوصیات ضدگرفتگی غشا.

۴-۱- روش تحقیق

تحقیق حاضر با جمع آوری اطلاعات تحقیقات مشابه پیشین، مقالات و پایان نامه‌های معتبر علمی انجام شده در زمینه مشابه آغاز شد. مواد و تجهیزات موردنیاز انتخاب و تهیه شد. سپس فرآیند تولید و اصلاح نانومواد معدنی و همینطور ساخت و اصلاح غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی انجام شد. در ادامه خواص آن بررسی و عملیات جداسازی رنگزا از آب توسط غشاهای ساخته شده انجام شده و در نهایت نتایج آن‌ها بررسی و تفسیر شد.

بدین منظور در ابتدا طول موج ماکزیمم جذب رنگزا توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible و پایداری آن در pH های مختلف تعیین و بررسی شد و از رنگزای آلی مورد نظر محلول‌هایی با غلظت های ۱۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و منحنی کالیبراسیون آن رسم شد. سپس نانوذرات معدنی تولید و از طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) به منظور بررسی خواص آنها استفاده شد. سپس غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی با روش وارونگی فازی مرطوب ساخته شد. در ادامه آنالیزهای غشا از جمله CA، FESEM، AFM و FTIR جهت تعیین ویژگی های غشا از جمله اثر افزودن این نانومواد بر خواص آب دوستی، زبری سطح، مورفولوژی، تخلخل، اندازه منافذ و عملکرد جداسازی غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) از محلول آبی و خصوصیات ضدگرفتگی غشا بررسی و تفسیر شد. در شکل ۱-۱ روند کلی تحقیق نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) روند کلی تحقیق

۱-۵- نوآوری پژوهش

تولید و استفاده از نانوذرات معدنی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با اسید و مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA- modified Clinoptilolite) و همینطور سنتز نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ و استفاده از این نانوذرات به منظور ساخت و اصلاح غشاهای پلیمری بر پایه پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) با هدف بهبود خواص آب دوستی و ضد گرفتگی غشاها و افزایش عملکرد غشاها در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) از محلول آبی و نیز بررسی مکانیسمهای جداسازی این رنگزا توسط غشاهای ساخته شده، از جنبه های نوآوری این پژوهش می باشد.

۱-۶- سازمان بندی پژوهش

نتایج این پژوهش در قالب پنج فصل به شرح ذیل بیان شده است:

فصل اول (کلیات): این فصل شامل مقدمه کلی در خصوص تحقیق، بیان مساله، ضرورت و اهداف تحقیق، روش تحقیق و نوآوری پژوهش می باشد.

فصل دوم (مروری بر مطالعات پیشین): در این فصل به شناخت تئوریهای تحقیق پرداخته شده و مفاهیم مربوط به رنگزها، اثرات زیست محیطی رنگزها، روشهای جداسازی رنگزها، غشاها و طبقه بندی آنها، روشهای ساخت و اصلاح غشاها و همینطور برخی مطالعات پیشین بیان می شود.

فصل سوم (مواد و روشها): در این فصل به بیان مواد و تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش پرداخته می شود و روشهای ساخت نانومواد، غشاها و آنالیزهای مربوط به شناسایی خصوصیات آنها شرح داده می شود.

فصل چهارم (نتایج و بحث): در این فصل نتایج پارامترهای مورد بررسی بیان شده و مورد بحث قرار می گیرد.

فصل پنجم (جمع بندی و پیشنهادات): در این فصل نتایج کلی تحقیق به اختصار بیان می گردد و پیشنهاداتی در راستای توسعه پژوهش حاضر ارائه می شود.

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا رنگزها و انواع آنها و روش‌های جداسازی رنگزها از پساب‌های رنگی شرح داده می‌شود و اثرات زیست محیطی آنها بخصوص بر انسان‌ها بیان می‌گردد. در ادامه به غشاها و انواع و ویژگی‌های آنها پرداخته شده و روش‌های اصلاح غشاهای پلیمری شرح داده می‌شود. در انتها مطالعات پیشین در خصوص فرآیندهای جداسازی غشایی و روش‌های اصلاح خصوصیات غشاها بیان می‌گردد.

۲-۲- رنگزها

رنگزها مواد رنگی هستند که برای رنگ کردن پارچه، کاغذ و هر نوع ماده قابل رنگ شدنی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰، ۱۱]. رنگزها در دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم‌بندی می‌شوند. رنگزهای طبیعی از مواد طبیعی و یا گیاهی بدست می‌آیند. این رنگزها دارای تنوع محدود بوده و در برابر نور خورشید و شستشو دوام کمتری دارند. بر خلاف رنگزهای طبیعی، رنگزهای مصنوعی دارای طیف‌های وسیعی هستند و برای کاربردهای متنوع مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲، ۱۳].

۲-۳- رنگزهای مصنوعی

رنگزهای مصنوعی بر اساس ساختار مولکولی، کاربرد و یا حتی انحلال پذیری در آب به انواع مختلف تقسیم بندی می‌شوند. رنگزهای اسیدی، بازی، مستقیم، رنگدانه و راکتیو از جمله رنگزهای محلول در آب هستند اما رنگزهای آزو، پراکنده، سولفور و خمره‌ای نامحلول در آب می‌باشند [۱۴]. در میان رنگزهای مختلف رنگزای آزو^۱ با میزان ۷۰ درصد کل رنگزهای تولیدی، بیشترین کاربرد را در کل دنیا دارد [۱۵]. صنعت نساجی به عنوان یکی از صنایع پر مصرف آب، بالاترین مقدار پساب رنگی با میزان ۵۴ درصد را به محیط زیست تخلیه می‌کند که بیش از نیمی از خروجی‌های رنگی موجود در محیط اطراف را شامل می‌شود. صنایع رنگرزی (۲۱ درصد)، کاغذ و پالپ (۱۰ درصد)، لوازم آرایشی و بهداشتی (۸ درصد) و تولید رنگ (۷ درصد) جزو منابع شناخته شده‌ای هستند که مقادیر زیادی از پساب‌های رنگی را طی فرآیندهای مختلف تولید می‌کنند [۹، ۱۶].

¹ Azo dye

یکی از معایب اصلی رنگزاهای مصنوعی، ماهیت سمی و خطرناک آنها است [۱۷]، لذا باید قبل از ورود به منابع آبی، تصفیه و پاکسازی شوند. رنگزاها به دلیل این مضرات یک تهدید جدی برای محیط زیست و مصرف کنندگان آب می‌باشند. بنابراین، یافتن روش‌ها و فناوری‌هایی که بتواند به طور دائم یک یا چند نوع رنگزا را از آب حذف کند، بسیار مورد استقبال قرار می‌گیرد [۹، ۱۸]. انواع رنگزاها و کاربردهای مختلف آنها در جدول (۲-۱) آورده شده است.

در نوع دیگری از طبقه‌بندی، رنگزاها بر اساس بار یونی ذرات حل شده در محلول‌های آبی به سه گروه شامل رنگزاهای آنیونی، کاتیونی و خنثی (غیریونی) تقسیم‌بندی می‌شوند. در این میان رنگزاهای آنیونی شامل رنگزاهای اسیدی، مستقیم و راکتیو بوده و تمامی رنگزاهای بازی در دسته رنگزاهای کاتیونی قرار می‌گیرند. همچنین رنگزاهای خنثی شامل رنگزاهای دیسپرس می‌شوند [۱۰].

جدول (۱-۲) انواع رنگزاها و کاربردهای مختلف آنها [۱۹]

نوع رنگزا	کاربردها	نمونه
اسیدی (محلول در آب)	لوازم آرایشی، مواد غذایی، چرم، آکریلیک اصلاح شده، نایلون، کاغذ، جوهر چاپ، ابریشم و پشم	اسیدی زرد ۳۶
آزو	استات، سلولز، پنبه، ریون و پلی استر	رنگزا آزو آبی مایل به قرمز
راکتیو (محلول در آب)	سلولزی، پنبه، نایلون، ابریشم و پشم	راکتیو آبی ۵
بازی (رنگزای کاتیونی، محلول در آب)	جوهرها، داروها، نایلون اصلاح شده، پلی استر اصلاح شده، کاغذ، پلی آکریلونیتریل، پلی استر، ابریشم، پنبه و پشم تانن سازگار	متیلن بلو
مستقیم (محلول در آب)	پنبه، چرم، نایلون، ریون، ابریشم و کاغذ	مستقیم نارنجی ۲۶
دیسپرس (نامحلول در آب)	استات، الیاف اکریلیک، سلولز، سلولز استات، نایلون، پلی آمید، پلی استر، پلی استر، پنبه و پلاستیک	دیسپرس آبی ۲۷، دیسپرس قرمز ۴، دیسپرس زرد ۳
درخشان کننده های فلورسنت	کلیه الیاف، روغن ها، رنگ ها، پلاستیک ها و صابون ها و همچنین مواد شوینده	۴،۴ بیس، اتوکسی کربونیل وینیل استین
مواد غذایی، دارو و مواد آرایشی	مواد غذایی، دارو و مواد آرایشی	غذای زرد ۴ تارترازین
دندانهای (کرومی)	آلومینیوم آنودایز شده، الیاف طبیعی، چرم و پشم	دندانهای قرمز ۱۱
پایه های اکسیداسیون	پنبه، خز و مو	مستقیم آبی
گوگردی (نامحلول در آب)	چربی ها، بنزین، جوهرها، لاک، روان کننده ها، روغن ها، پلاستیک ها، لکه ها، لاک ها و موم ها محلول بسترهای آنتراکلینون، آزو، فتالوسیانین و تری فنیل متان حلال قرمز ۲۶، آب پنبه حلال ۳۵ پنبه گوگرد، چرم، کاغذ، الیاف پلی آمید، ریون، ابریشم و چوب	گوگرد سیاه ۱
خمره (نامحلول در آب)	پنبه، الیاف سلولزی، پلی استر، پنبه، ریون و پشم	خمره آبی ۴

۴-۲- اثرات رنگزاها بر انسان و محیط زیست

رنگزاها دارای اثرات مخرب بر سیستم‌های زیست محیطی می‌باشند. در ادامه مهم‌ترین این اثرات معرفی شده است [۷-۵]:

- رنگزاها از لحاظ زیبایی شناختی و ظاهری به دلیل تغییر رنگ حتی در غلظت‌های کم، مشکل‌آفرین می‌باشند.
- رنگزاها باعث جذب اکسیژن محلول در آب شده و سبب اختلال در عملکرد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند.
- رنگزاها در اثر تشکیل یک لایه رنگی در سطح آب سبب کاهش میزان نفوذ نور خورشید می‌شوند و با تأثیر بر فرآیند فتوسنتز از طریق ممانعت از ورود نور خورشید، باعث نابودی و کاهش عمر آبزیان می‌شوند.
- رنگزاها دارای پایداری بالا در محیط هستند.
- رنگزاها سبب افزایش میزان COD/BOD در منابع آبی می‌شوند.
- رنگزاها به دلیل ساختارهای پیچیده و ترکیبات آروماتیک در ساختار خود سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا می‌باشند.

۵-۲- روش‌های حذف رنگزاها از پساب‌های رنگی

حذف رنگزاها از پساب‌های رنگی توسط روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی انجام می‌گیرد [۱۹]. در شکل ۱-۲ روش‌های کلی تصفیه پساب‌های رنگی به صورت شماتیک نشان داده شده است.

۱-۵-۲- روش‌های بیولوژیکی

این روش که بسیار ارزان و ساده می‌باشد، شامل فرآیندهای هوازی و بی‌هوازی می‌باشد. در این روش میکروارگانیسم‌ها نقش اصلی در تجزیه مواد آلی و حذف رنگزا را بر عهده دارند [۲۰، ۲۱]. این روش یک روش

کامل و موثر برای حذف ذرات خطرناک پساب‌های نساجی نمی‌باشد. در تصفیه هوازی محصولات نهایی حاصل از سوخت و ساز میکروارگانیسم‌ها، مواد پایداری نظیر آب، کربن دی اکسید و آمونیاک می‌باشد. اما در تصفیه بی‌هوازی که در آن هوا نقشی ندارد، باکتری‌ها رشد می‌کنند و مواد آلی موجود در پساب ابتدا به الکل‌ها و اسیدها و در نهایت به گاز متان، دی‌اکسیدکربن، هیدروژن سولفید، آمونیاک و آب تبدیل می‌شود [۲۲].

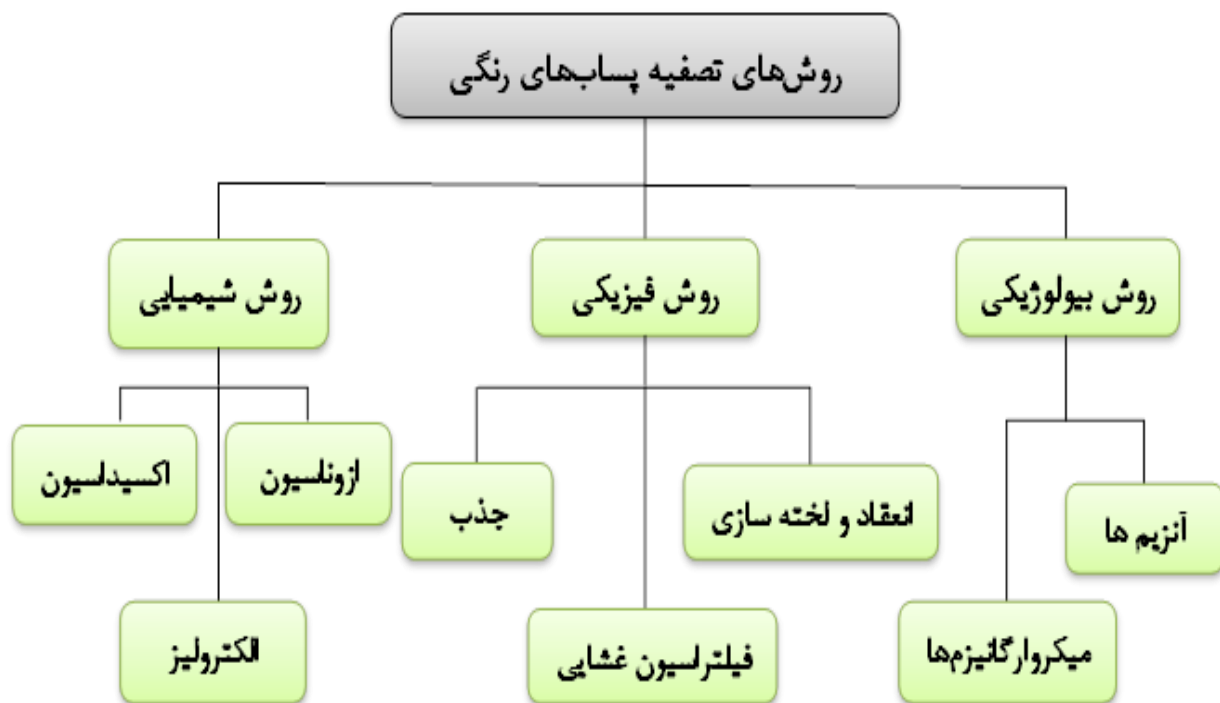
۲-۵-۲- روش‌های شیمیایی

در روش‌های شیمیایی حذف رنگزا، از فرآیندهای شیمیایی در حذف رنگزا استفاده می‌شود. فرآیندهای رایج مورد استفاده شامل فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تخریب الکتروشیمیایی، واکنش فنتون، اکسیداسیون، ازناسیون، فتوشیمیایی و اشعه فرابنفش می‌باشد. بیشتر روش‌های شیمیایی حذف رنگزا نسبت به روش‌های بیولوژیکی و فیزیکی به جز روش تخریب الکتروشیمیایی، گران قیمت هستند. روش‌های شیمیایی حذف رنگزا نیز از لحاظ تجاری جذاب نمی‌باشند، چرا که نیاز به تجهیزات خاص و انرژی الکتریکی بالایی دارند [۲۳]. علاوه بر این، مصرف موادشیمیایی در مقیاس وسیع، موضوعی است که معمولاً توسط کاربران روش‌های حذف رنگ شیمیایی گزارش شده است [۲۴]. یکی دیگر از ویژگی‌های نامطلوب این روش تولید آلودگی ثانویه سمی است که در نتیجه فرآیند شیمیایی حذف رنگزا ایجاد می‌شود و نیاز به دفع بهداشتی دارند [۲۵].

۲-۵-۳- روش‌های فیزیکی

روش‌های فیزیکی حذف رنگزا روش‌های ساده‌ای هستند که معمولاً توسط مکانیسم انتقال جرم انجام می‌شوند. از ویژگی‌های این روش در مقایسه با روش‌های بیولوژیکی و شیمیایی می‌توان به مواردی همچون سادگی، کارآمدی، کم‌ترین میزان استفاده از مواد شیمیایی و بیشترین سازگاری با موجودات زنده اشاره کرد. این روش به انواع مختلفی طبقه بندی می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها شامل جذب، تبادل یونی، تابش و فیلتراسیون غشایی می‌باشد. [۲۶].

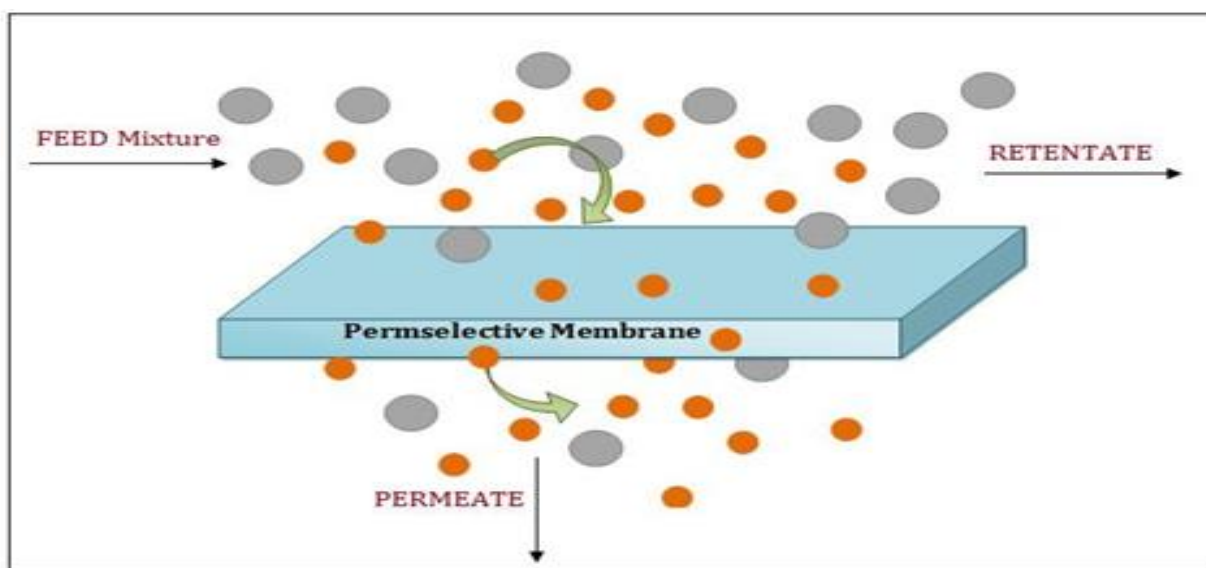
یکی از مهم‌ترین روش‌های جداسازی فیزیکی، فرآیند جداسازی غشایی می‌باشد. از ویژگی‌های مهم و برجسته این فرآیند می‌توان به مواردی همچون مصرف پایین انرژی، عدم استفاده از مواد شیمیایی و سمی، سادگی فرآیند و تولید محصولات با کیفیت بالاتر اشاره کرد. همچنین از آنجا که در استفاده از غشاها هیچ حرارتی تولید نمی‌شود، بنابراین اثرات زیست محیطی آن‌ها نیز اندک می‌باشد. در دراز مدت استفاده از این غشاها سبب ایجاد گرفتگی در سطح غشا و کاهش شار عبوری می‌شود که می‌بایست اقدام به اصلاح آن‌ها در جهت افزایش آب-دوستی و کاهش گرفتگی سطح غشا کرد.



شکل (۱-۲) شماتیک روش‌های کلی تصفیه پساب‌های رنگی [۲۷]

۲-۶- غشا

غشا عبارت است از یک مانع جداکننده دو فاز که می‌تواند به صورت گزینشی اجزای مختلف را با سازوکارهای متفاوت از خود عبور دهد. در فرآیندهای غشایی، بخشی از خوراک که از غشا عبور می‌کند به نام تراوش کرده^۱ و بخشی که نتواند از غشا عبور کند، نگه داشته شده^۲ نامیده می‌شود (شکل ۲-۲) [۲۸].



شکل (۲-۲) اساس فرآیندهای غشایی [۲۸]

۲-۷- مکانیسم های عبور از غشا

چهار مکانیسم کلی انتقال مولکولی از درون غشا در ادامه به صورت مختصر توضیح داده شده و در شکل ۳-۲ نیز نشان داده شده‌اند [۲۹].

۱- جریان گرانترو: زمانی که اندازه حفرات در محیط متخلخل بزرگتر از میانگین پوشش آزاد مولکول‌های گاز باشد می‌توان از برخورد مولکول‌ها با دیواره حفره‌ها صرف‌نظر کرد. این سازوکار عبور، جریان گرانترو نامیده می‌شود.

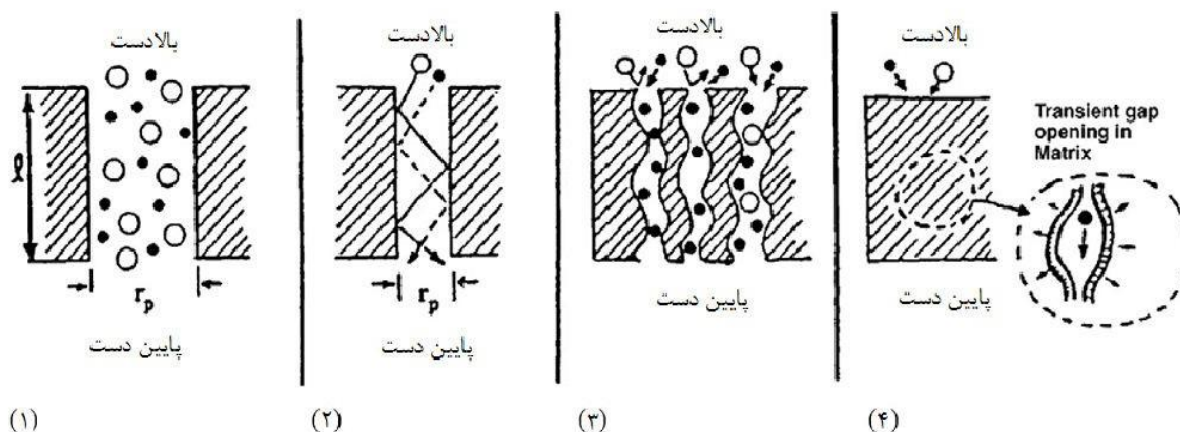
¹ Permeate

² Retentate

۲- رژیم جریان نادن: هنگامی که اندازه حفرات محیط متخلخل بسیار کوچکتر از میانگین پوش آزاد مولکول های گاز باشد. برخورد مولکول ها با دیواره حفره ها بسیار حائز اهمیت بوده و سازوکار حاکم نفوذ نادن است که در این حالت شدت جریان گاز از میان لوله های موین ناشی از گرادیان غلظت (فشار) است. این نوع غشاها دارای نفوذپذیری بالایی هستند.

۳- غربال مولکولی با حفرات میکرو (نفوذ فعال شده): در این حالت جداسازی مولکول ها بر اساس اندازه آنها صورت می گیرد. به این معنی که مولکول هایی که اندازه آنها کوچکتر از اندازه حفرات است از غشا عبور کرده و مولکول های بزرگتر از غشا عبور نمی کنند. به عبارتی دیگر جداسازی بر اساس شدت نفوذ بالاتر برای مولکول های کوچکتر صورت می گیرد.

۴- رژیم نفوذ-انحلال: فرآیند جداسازی بر اساس دو عامل انحلال پذیری و تحرک، مخصوصا برای غشاهای پلیمری غیر متخلخل صورت می گیرد. انتخاب پذیری مربوط به نفوذ برای مولکول های کوچکتر و انتخاب پذیری مربوط به انحلال پذیری برای مولکول های قابل میعان، مطلوب تر است. در صورتیکه اندازه حفرات محیط متخلخل برابر پوش آزاد میانگین باشد، ترکیبی از دو سازوکار نادن و جریان گرانو را خواهیم داشت که به سازوکار حاکم، جریان گذرا گفته می شود [۳۰].

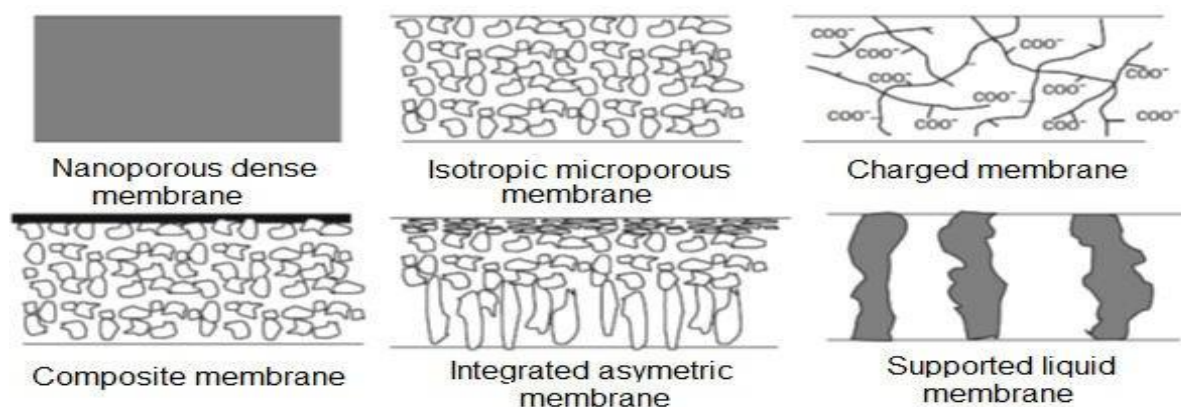


شکل (۲-۳) مکانیسم های مختلف جداسازی گاز (۱) جریان ویسکوز (۲) نفوذ نادن (۳) غربال مولکولی و (۴) انحلال نفوذ

به عنوان مثال در فرآیندهایی مانند اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون که اختلاف فشار هیدرواستاتیکی دو طرف غشا عامل محرکه جداسازی می‌باشد، به طور غالب عبور از طریق جریان گراندرو انجام می‌گیرد.

۸-۲- طبقه بندی غشاها

بر اساس ویژگی های مواد سازنده غشاها، ریخت شناسی، ساختار هندسی، روش تولید و روش های جداسازی غشاها به انواع مختلف طبقه بندی می‌شوند [۳۱]. با توجه به مواد سازنده غشا می‌توان غشاها را به دو دسته غشاهای پلیمری و معدنی دسته بندی کرد. پلیمرهای آلی زیادی شامل بلورین یا آمورف، شیشه‌ای یا لاستیکی، برای تهیه غشا مناسب می‌باشند. روش‌های تهیه غشا شامل روش‌های وارونگی فاز^۱، واکنش بین سطحی^۲، پوشش‌دهی^۳، کششی^۴ و غیره می‌شوند. در میان این روش‌های تهیه غشا، مهم‌ترین روش برای تهیه غشاهای تجاری روش وارونگی فاز است. غشاهای پلیمری را می‌توان به دو دسته‌ی همسان (متقارن) و ناهمسان (نامتقارن) از نظر مورفولوژی تقسیم‌بندی کرد [۳۲]. غشاهای همسان خود شامل غشاهای چگال غیرمتخلخل، غشاهای میکرومتخلخل، و غشاهای باردار می‌شوند درحالی‌که غشاهای ناهمسان شامل غشاهای نامتقارن پلیمری، غشاهای کامپوزیتی و غشاهای مایع پلیمری می‌شوند (شکل ۴-۲).



شکل (۴-۲) شماتیک مورفولوژی های مختلف در غشاهای پلیمری [۳۰]

¹ Phase inversion

² Inter-surface reaction

³ Coating

⁴ Stretching

۹-۲- فرآیندهای جداسازی غشایی توسط نیروی محرکه فشار

فرآیندهای جداسازی توسط نیروی محرکه فشار خود به چهار دسته شامل میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس تقسیم می‌شوند که در همه آنها محلول خوراک به دو قسمت فیلترشده^۱ و بازداری شده^۲ تقسیم می‌شود. فشارهای موردنیاز در فرآیندهای غشایی مختلف و همچنین ویژگی آنها بر اساس فشار به ترتیب در جدول ۲-۲ و ۳-۲ آورده شده است.

۹-۲-۱- میکروفیلتراسیون (MF)

غشاهای میکروفیلتراسیون برای جداسازی ذرات با ابعاد ۰/۱ تا ۱۰ میکرون بکار می‌رود، به طوریکه میکروارگانیسیم‌ها نمی‌توانند از آن عبور کنند. سازوکار جداسازی بر پایه الک‌کردن بوده و ذرات بر اساس ابعادی که دارند جداسازی می‌شوند. اندازه حفرات غشاهای مورد استفاده بزرگتر از ۲۰ نانومتر است [۳۰]. در این فرآیند از پلیمرهای طبیعی و سنتزی مانند نیترات یا استات سلولز، پلی آمیدها و پلی سولفون‌ها استفاده می‌شود. علاوه بر آن مواد معدنی مانند اکسیدهای فلزی، شیشه و کربن با پوشش زیرکونیا نیز برای تولید این غشاها به کار می‌روند. این غشاها در صنایع دارویی و غذایی کاربرد وسیعی دارند [۳۳].

۹-۲-۲- اولترافیلتراسیون (UF)

در فرآیند اولترافیلتراسیون اجزایی که توسط غشا پس زده می‌شوند، ماکرومولکول‌هایی نظیر پروتئین‌ها یا ذرات زیر ۰/۱ میکرون می‌باشند. نیروی محرکه برای انتقال از غشا، اختلاف فشار است. غشاهای اولترافیلتراسیون معمولاً ساختار نامتقارن و حفرات روی سطح پوستی کمتر از ۲۰ نانومتر قطر دارند [۳۰]. اولترافیلتراسیون معمولاً به عنوان فرآیند پیش تصفیه برای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس (RO) مورد استفاده قرار می‌گیرد. زیرا در اولترافیلتراسیون فرآیند ساده، فشار عملیاتی پایین و تخلخل غشا بالا می‌باشد [۳۴].

¹ Permeate

² Retentate

۲-۹-۳- نانوفیلتراسیون (NF)

در غشاهای نانوفیلتراسیون ابعاد حفرات آنها اندکی از غشاهای اسمز معکوس بزرگتر است (۰/۰۱-۰/۰۰۱ نانومتر). به عبارتی دیگر نانوفیلتراسیون به صورت اسمز معکوس ملایم عنوان می‌گردد، زیرا حفرات غشایی بزرگتری در مقایسه با غشاهای اسمز معکوس دارد. این غشاها قادر به تغلیظ شکر، نمک‌های دوظرفیتی و پروتئین‌ها می‌باشند [۳۳]. اخیراً استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون در جداسازی رنگزها به دلیل ویژگی‌های ممتاز و پایداری آن در برابر رنگزها مورد توجه قرار گرفته است [۳۵]. یافته‌های اخیر نشان می‌دهد که غشاهای نانوفیلتراسیون با اندازه منافذ ۰/۵ تا ۲ نانومتر و MWC ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ دالتون به دلیل ویژگی‌های ممتاز خود از جمله کاربرد در فشار کمتر از فرآیند اسمز معکوس و مقرون به صرفه بودن، اندازه مناسب منافذ و شار تراویده بیشتر از اسمز معکوس (RO)، داشتن بار سطحی و همچنین راندمان جداسازی بهتر در قیاس با اولترافیلتراسیون (UF) به عنوان یک فناوری موثر در جداسازی رنگزها و آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مکانیزم‌های جداسازی مواد در فرآیند نانوفیلتراسیون شامل غربال‌گری بر اساس اندازه منافذ و نیروهای الکترواستاتیکی می‌باشد [۳۶-۳۸، ۱۱]. در این پژوهش نیز با توجه به ساختار، ویژگی‌ها و اندازه رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120)، از فرآیند نانوفیلتراسیون برای جداسازی این رنگز از محلول آبی استفاده شد.

۲-۹-۴- اسمز معکوس (RO)

فرآیند اسمز معکوس قادر به حذف جامدات حل‌شده، باکتری، ویروس‌ها و سایر مواد میکروبی داخل آب می‌باشد. اسمز معکوس اساساً یک فرآیند غشایی نفوذی است که بر اساس نیروی محرکه فشاری عمل می‌کند. این فرآیند عمدتاً برای شیرین‌سازی آب دریا مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این غشاها بیشتر از ۹۵-۹۹ درصد از نمک‌های معدنی و ترکیبات آلی باردار شده به دلیل دافعه بار الکتریکی سطح غشا دفع می‌شوند. کاربرد این روش در صنایع تصفیه آب آشامیدنی، صنایع غذایی، صنایع الکترونیکی، صنایع کاغذسازی و بسیاری از موارد دیگر است [۳۹].

جدول (۲-۲) طبقه بندی فرآیندهای غشایی بر اساس فشار [۲۸]

انواع فیلتراسیون	اندازه منافذ (μm)	فشار عملیاتی (bar)	کاربرد
میکروفیلتراسیون (MF)	۰/۱-۱۰	۰/۱-۲	باکتری‌ها، پروتوزوها، جامدات معلق
اولترافیلتراسیون (UF)	۰/۰۱-۰/۱	۵-۱ (جریان مماسی) ۰/۲-۰/۳ (جریان متقاطع)	پروتئین‌ها، باکتری‌ها، ویروس‌ها و کلونیدها
نانوفیلتراسیون (NF)	۰/۰۰۱-۰/۰۱	۵-۲۰	یون‌های چندظرفیتی، ویروس‌ها و مواد آلی (رنگزاها)
اسمز معکوس (RO)	$< ۰/۰۰۱$	۱۵-۸۰	یون‌های تک ظرفیتی و همه ناخالصی‌ها

جدول (۳-۲) ویژگی‌های فرآیندهای غشایی بر اساس فشار [۲۸]

میکروفیلتراسیون (MF)	اولترافیلتراسیون (UF)	نانوفیلتراسیون (NF)	اسمز معکوس (RO)	
جریان متقاطع ^۱ و انتها بسته ^۲	جریان متقاطع و انتها بسته	جریان متقاطع	جریان متقاطع	الگوی جریان
غربال‌گری ^۳	غربال‌گری	انتشار و اثر الکترواستاتیک	انتشار و اثر الکترواستاتیک	مکانیسم جداسازی
غشاهای پلیمری یا سرامیکی غالباً متقارن	غشاهای کامپوزیتی پلیمری یا سرامیکی غالباً نامتقارن	غشاهای پلیمری یا کامپوزیتی نامتقارن	غشاهای پلیمری یا کامپوزیتی نامتقارن	ساختار غشا

^۱ Cross-flow

^۲ Dead-end

^۳ Sieving

مدول غشایی	مدول پیچی، مدول فیبرتوخالی و لوله ای، مدول صفحه ای و تخت	مدول پیچی، مدول فیبرتوخالی و لوله ای، مدول صفحه ای و تخت	مدول پیچی، مدول لوله ای، مدول صفحه ای و تخت	مدول پیچی، مدول لوله ای، مدول صفحه ای و تخت
مواد متداول مورد استفاده	استات سلولز، پلی آمید، پلی سولفون، پلی اترسولفون، پلی کربنات، پلی اتریمید، پلی وینیلیدن فلوراید، پلی آکریلنیتریل، پلی پروپیلن، پلی تترا فلورو اتیلن، سرامیک	استات سلولز، پلی آمید، پلی سولفون، پلی اترسولفون، پلی اتریمید، پلی کربنات، فلوراید پلی وینیلیدن، پلی آکریلونیتریل، پلی متیل متاکریلات، سرامیک	پلی آمید، پلی اترسولفون، پلی اتریمید، پلی آکریلونیتریل، پلی دیمتیل فنیلن اکساید	سلولز استات، پلی آمید، پلی ایمید، پلی اکریلونیتریل، پلی دیمتیل فنیلن اکساید
فلاکس عبوری	بالا	بالا	متوسط	کم

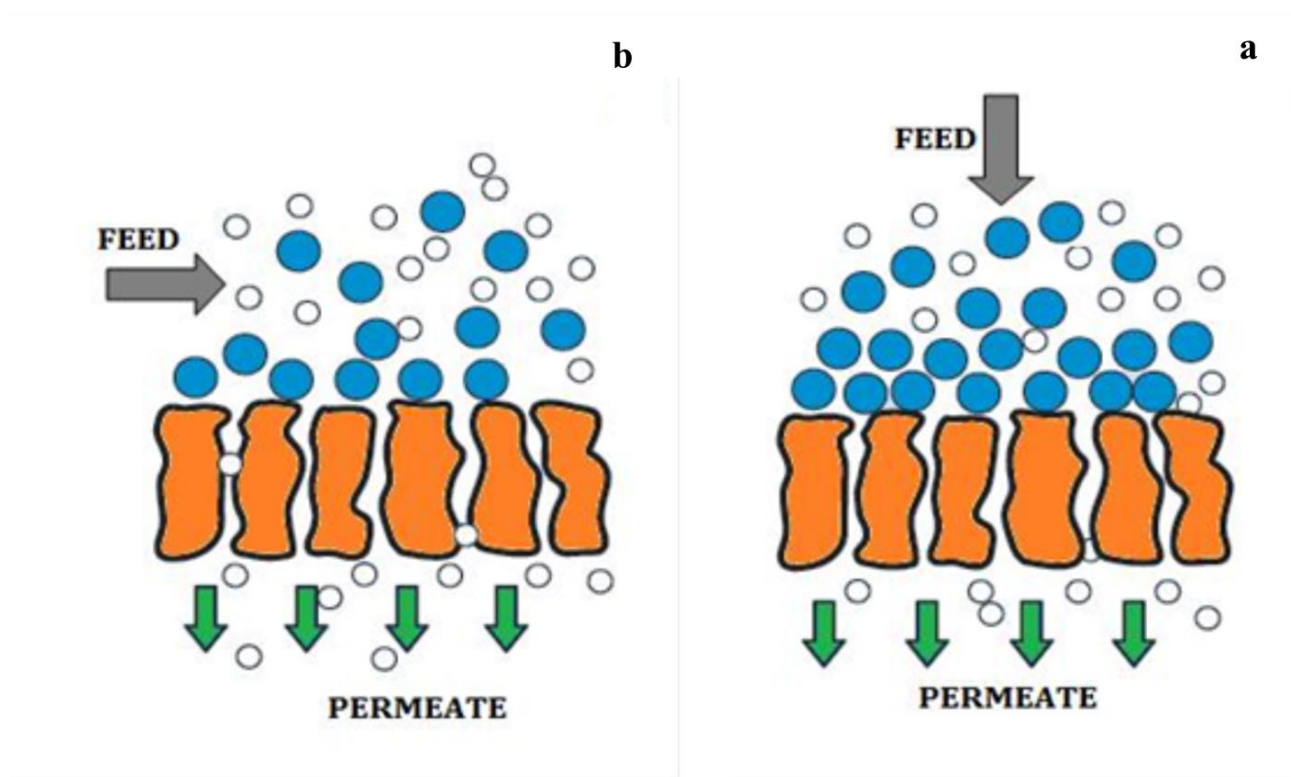
۲-۱۰- الگوهای جریان غشایی

در فرآیندهای جداسازی غشایی با نیروی محرکه فشار، جریان خوراک را می‌توان در دو حالت مختلف اعمال کرد: (۱) جریان بنبستی (انتها بسته) یا همراستا^۱ و (۲) جریان متقاطع یا عرضی^۲. در جریان بنبستی یا همراستا، یک جریان ورودی وارد مدول غشا می‌شود و به صورت عمود با سطوح غشا برخورد می‌کند و فقط یک جریان از مدول خارج می‌شود. در جریان متقاطع یا عرضی، یک جریان خوراک وارد مدول می‌شود یک جریان به صورت مماس بر سطح غشا و دیگری به عنوان جریان فیلترشده از مدول خارج می‌شود (شکل ۲-۵). جریان نوع اول در

¹ Dead-end

² Cross-flow

میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون بیشتر کاربرد دارد و مزیت جریان نوع دوم کاهش تجمع ذرات و کاهش احتمال تشکیل لایه‌های کیک مانند روی سطح غشا است [۲۸]. در فیلتراسیون با جریان بنبستی با توجه به اینکه مواد بر روی سطح غشا تجمع می‌یابند، بنابراین ظرفیت فیلتراسیون کاهش می‌یابد و بایستی در جهت حذف مواد تجمع یافته بر سطح غشا اقدام کرد. فیلتراسیون با جریان بنبستی (همراستا) می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای تغلیظ مواد مورد استفاده قرار گیرد. اما فیلتراسیون با جریان متقاطع (عرضی) یک روش مناسب برای فیلتراسیون مایعات با غلظت‌های بالا می‌باشد. تجهیزات مورد نیاز برای فیلتراسیون با جریان متقاطع دارای پیچیدگی بیشتر است اما عمر غشاهای مورد استفاده در این طرح بیشتر از فیلتراسیون همراستا می‌باشد. الگوی جریان غشایی مورد استفاده در این پژوهش از نوع جریان متقاطع یا عرضی می‌باشد.



شکل (۵-۲) شماتیک الگوهای جریان غشایی: جریان بنبستی (a) جریان متقاطع (b) [۲۸]

۲-۱۱- طبقه بندی غشاها بر اساس جنس

همانطور که گفته شد، غشاها بر اساس جنس شامل دو گروه اساسی غشاهای بیولوژیکی یا طبیعی و غشاهای سنتزی هستند که غشاهای سنتزی شامل غشاهای سرامیکی، فلزی، مایع و پلیمری می‌باشند.

۲-۱۱-۱- غشاهای سرامیکی

در این غشاها که شامل اکسیدهای آلومینیوم، زیرکونیوم، تیتانیوم و سیلیسیم می‌باشند، هیچ افزودنی موردنیاز نبوده و محدودیتی در دمای فرآیند وجود ندارد. فیلتراسیون به کمک سرامیک، یک فرآیند با انتخاب پذیری بالاست که بدون تبدیلات فازی است. البته در کنار این مزایا، معایبی مانند هزینه ساخت بالا و مشکل بودن انجام اصلاحات بعدی بر روی غشا نیز وجود دارد [۳۹].

۲-۱۱-۲- غشاهای فلزی

غشاهای فلزی عمدتاً از جنس فولاد ضدزنگ، سیلیس، آلومینیوم، نقره، نیکل و برخی از آلیاژها هستند که مهم‌ترین ویژگی این غشاها مقاومت آنها در برابر خوردگی می‌باشد و اخیراً بیشتر در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۰].

۲-۱۱-۳- غشاهای مایع

غشاهای مایع در واقع فازی است بین دو فاز دیگر که انتقال جرم بین آنها را کنترل می‌کند. این غشا به عنوان فاز میانی در صورتی نقش یک غشا مایع را انجام خواهد داد که با دو فاز دیگر امتزاج پذیر نباشد. این غشاها شامل غشاهای امولسیون^۱، پایه‌ای^۲ و جریانی^۳ می‌باشند [۳۳].

۲-۱۱-۴- غشاهای پلیمری

پلیمرهایی مانند پلی پروپیلن، تفلون، پلی آمید، پلی ایمید و پلی سولفون نمونه‌هایی هستند که در ساخت غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر یک از این پلیمرها دارای ویژگی‌های ساختاری، دما، pH محیط،

^۱ Emulsion Liquid Membrane (ELM)

^۲ Supported Liquid Membrane (SLM)

^۳ Flowing Liquid Membrane (FLM)

حلالیت و مقاومت مواد، خاص خود می‌باشد و به کارگیری این پلیمرها با توجه به این ویژگی‌ها صورت می‌پذیرد. از دیگر ویژگی‌های غشاهای پلیمری تخلخل بالای آنها می‌باشد [۴۱].

موادی که در تهیه و ساخت غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرند بایستی دارای ویژگی‌های اصلی زیر باشند تا بتوانند نقش خود را در فرآیند جداسازی مواد به خوبی ایفا کنند:

۱- مقاومت شیمیایی در برابر خوراک و یا موادی که جهت تمیز کردن غشاها از آنها استفاده می‌شود.

۲- پایداری مکانیکی.

۳- پایداری حرارتی.

۴- تراوش‌پذیری و همچنین انتخابگری بالا.

همچنین با توجه به ویژگی‌های ممتاز غشاهای نانوکامپوزیتی از جمله شار عبوری بالا، گزینش‌پذیری بالا و پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی مناسب، توسعه غشاهای هیبریدی نانوکامپوزیتی (شامل مواد معدنی پخش شده در ماتریس پلیمری) مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۱۱].

۲-۱۲- طبقه بندی غشاها بر اساس ساختار

غشاهای پلیمری را می‌توان به دو دسته متقارن^۱ (همسان) و نامتقارن^۲ (ناهمسان) از نظر مورفولوژی تقسیم بندی کرد.

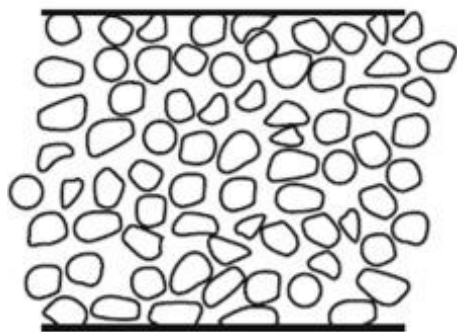
۲-۱۲-۱- غشای متقارن

ساختار غشاهای متقارن در تمام طول غشا از بالا تا پایین یکسان بوده و دارای سطح بالایی و زیرین مشابهی هستند، یعنی می‌توان آنها را از هر دو طرف بکار برد. این غشاها در همه نقاط دارای ساختاری تقریباً مشابه می‌-

^۱ Symmetric membranes

^۲ Asymmetric membrane

باشند. غشاهای همسان یا متقارن (شکل ۲-۶) دارای حفرات سخت است که به همدیگر متصل بوده و ساختار حفره‌ای به صورت تصادفی توزیع شده اند. قطر حفرات در این غشاها بین ۱۰۰ نانومتر تا ۱۰ میکرون متفاوت است. ذرات بزرگتر از بزرگترین حفره به صورت کامل توسط غشا نگه‌داشته می‌شوند و ذرات کوچکتر را می‌توان به صورت جزئی با توجه به تکنیک‌های مختلف فیلتراسیون و طبق تئوری انتقال ممانعت شده و هیدرودینامیک نگه داشت. غشاهای میکرو متخلخل را می‌توان با استفاده از روش‌های مانند وارونگی فازي تهیه کرد.



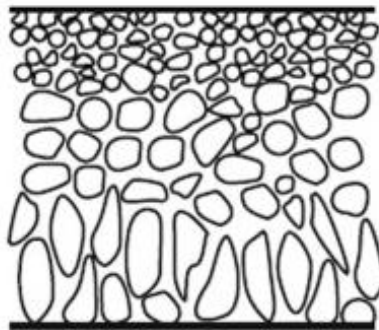
شکل (۲-۶) شماتیک سطح مقطع غشای متقارن [۴۲]

۲-۱۲-۲- غشای نامتقارن

ساختار غشاهای نامتقارن شامل لایه‌های غیریکنواخت است که در آن اندازه حفره و میزان تخلخل در طول دیواره غشا تغییر می‌کند. این غشاها معمولاً دارای یک لایه پوسته‌ای نازک هستند که بر روی یک بستر میکرو متخلخل ضخیم کشیده شده است. لایه پوسته‌ای لایه گزینش پذیر غشا است که فرآیند جداسازی را کنترل می‌کند، درحالی که لایه بستر میکرو متخلخل مقاومت مکانیکی غشا را تأمین می‌کند. غشاهای نامتقارن و غشاهای مایع بستر پلیمری در این دسته قرار می‌گیرند. غشاهای نامتقارن (شکل ۲-۷) توسط لوب و سوریراجان در دهه ۶۰ توسعه داده شده که با استفاده از روش وارونگی فازي با استفاده از یک ماده پلیمری ساخته شده‌اند [۴۳]. میزان تخلخل غشا و اندازه حفرات در لایه‌های مختلف با همدیگر فرق می‌کند. یک لایه گزینش پذیر بر

روی سطح وجود دارد که به دنبال آن لایه‌های با تخلخل بالاتری وجود دارد. لایه نازک سطحی و بستر زیرین آن به همدیگر متصل هستند و به صورت همزمان در فرآیند وارونگی فازی ایجاد می‌شود.

برخلاف این غشاهای نامتقارن، غشاهای کامپوزیتی معمولاً دارای دو لایه مجزا با وظایف مختلف هستند که از پلیمرهای با جنس مختلف ساخته شده‌اند. بستر متخلخل به عنوان بستر مکانیکی عمل می‌کند و لایه پیوسته‌ای بیشتر برای مقاصد انتخابی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزایای غشاهای نامتقارن نفوذپذیری و پایداری مکانیکی بالا است و می‌توان این غشاها را به دو روش تهیه کرد. روش وارونگی فازی ساختاری پیوسته از پوسته و بخش متخلخل به دست می‌دهد و جنس این دو بخش یکسان است. روش دوم تهیه‌ی ساختاری کامپوزیتی است که از نشاندن لایه‌ی نازک و انتخابگر روی قسمت متخلخل به دست می‌آید و این دو بخش معمولاً از جنس متفاوتی می‌باشند [۴۴].



شکل (۷-۲) شماتیک سطح مقطع غشای نامتقارن [۴۲]

۲-۱۳- روش‌های ساخت غشاهای پلیمری

برای ساخت غشاهای پلیمری انواع مختلفی از مواد سنتزی و طبیعی را می‌توان مورد استفاده قرار داد. بنابراین مواد مورد نیاز برای ساخت غشاها می‌توانند جز دسته مواد معدنی باشند مانند سرامیک، شیشه، فلز و یا می‌توانند جزء دسته مواد پلیمری باشند مانند انواع متفاوت پلیمرهای سنتزی. مرحله بعدی این است که با یکی از

روش‌های موجود بتوان طوری ماده مورد نظر را تغییر داد که غشائی با ساختار مطلوب برای جداسازی خاص حاصل گردد. روش‌های متفاوتی برای ساخت غشاها وجود دارد. بعضی از این روش‌ها را هم می‌توان برای ساخت غشاهای آلی و هم می‌توان برای ساخت غشاهای معدنی مورد استفاده قرار داد. مهم‌ترین روش‌ها در ساخت غشاها عبارتند از: روش کششی، سخت شدن حرارتی، حک اثر، استخراج، وارونگی فازی، فرآیند sol-gel (از این روش بیشتر برای ساخت غشاهای معدنی استفاده می‌شود که لاربوت و همکارانش در سال ۱۷۸۷ از این روش جهت ساخت نوعی غشا اولترافیلتراسیون معدنی از پودر بومیت استفاده نمودند [۴۵]) و سرانجام ترسیب بخار و پوشش دادن با محلول.

روش سخت شدن حرارتی^۱

این روش تنها برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون مناسب می‌باشد. سخت شدن روشی ساده برای ساخت غشاهای متخلخل و متقارن از مواد آلی یا معدنی می‌باشد. در این روش پودری ذرات با اندازه‌های مشخص را بصورت لایه‌ای فشرده به ضخامت ۱۰۰ تا ۵۰۰ میکرون در می‌آورند و سپس با اعمال درجه حرارت‌های بالا تا نزدیک نقطه ذوب آن مواد، ذرات پودر مانند بهم چسبیده و لایه محکمی را بوجود می‌آورند. در حین انجام این فرآیند، فصل مشترک بین ذرات در اثر اعمال درجه حرارت از بین رفته و تا اندازه‌ای در یکدیگر همپوشانی پیدا می‌کنند. هرچه ذرات با اندازه کوچکتری در کنار هم قرار گرفته باشند، اندازه حفره‌های غشا حاصله نیز کوچکتر می‌گردد. معمولاً با این روش اندازه حفره‌ها در محدوده ۰/۱ تا ۱۰ میکرون بدست می‌آید. تخلخل غشاهای پلیمری که از این روش بدست می‌آیند ۱۰ تا ۲۰٪ و گاهی هم کمتر می‌باشد. علت این تخلخل کم این است که بیشتر فضای موجود در غشا توسط خود ذرات جامد اشغال شده است. حفره‌های بوجود آمده در این روش بسیار نامنظم بوده و اندازه آنها متفاوت می‌باشد. این حفره‌ها در واقع فاصله‌های بین ذرات ذوب شده هستند.

^۱ Sintering

روش کششی^۱

در این روش تنها می‌توان از مواد پلیمری شفاف و بلوری برای ساخت غشاها استفاده کرد. ابتدا یک فیلم پلیمری نازک و همگن از مواد پلیمری شفاف یا بلوری (معمولا پلی تترا فلورواتیلن یا تفلون، پلی پروپیلن و پلی اتیلن) توسط اکسترودر ساخته شده و بعد از خارج شدن از آن (در دمایی نزدیک دمای ذوب پلیمر) در همان راستا کشیده می‌شود تا در اثر این کشش حفره‌هایی در فیلم ایجاد گردند. سپس این فیلم پلیمری سرد می‌گردد و بعد در جهت عمود بر جهت کشش اولیه کشیده می‌شود تا حفره‌های ایجاد شده باز شوند.

لازم به ذکر است که عملیات کشیدن فیلم باید کاملاً کنترل شده انجام گیرد. در اثر اعمال تنش مکانیکی که هنگام کشیده شده فیلم بر آن وارد می‌گردد ساختاری تقریباً متقارن و با تخلخل بسیار بالاتری نسبت به روش قبلی (در حدود ۹۰ درصد) بوجود می‌آید. قطر حفره‌ها در این روش بین ۰/۱ تا ۳ میکرون متغیر بوده و ضمناً حفره‌ها نسبتاً هم‌شکل و هم‌اندازه می‌باشند. اندازه حفره‌ها توسط میزان و شدت کشش ثانویه کنترل می‌گردد. مشکل عمده چنین غشاهایی، ضمن سادگی فرآیند تولید، کنترل دقیق اندازه حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌ها می‌باشد، بنابراین کشش باید کاملاً کنترل شده باشد.

روش حک اثر^۲

ساده‌ترین فرمی که حفره‌های یک غشا می‌توانند داشته باشند این است که مجموعه‌ای از حفره‌های استوانه‌ای شکل موازی در کنار یکدیگر قرار گرفته باشند. با استفاده از روش حک اثر می‌توان به این آرایش دسترسی پیدا کرد. در این روش غشا طی دو مرحله اصلی شکل می‌گیرد. بدین ترتیب که ابتدا فیلمی نازک و همگن از یک پلیمر (معمولا پلی کربنات یا پلی استر) ساخته می‌شود و در معرض تشعشع ذرات پرانرژی یا تشعشعات خارج شده از یک منبع رادیواکتیو قرار می‌گیرد. این ذرات که بصورت عمودی به سطح غشا برخورد می‌کنند به شبکه

¹ Stretching

² Track-etching

پلیمری فیلم آسیب می‌رسانند و باعث ایجاد شیار یا ترک در آن می‌گردند. در واقع ذرات پر انرژی با عبور از ساختار غشا، پیوندهای شیمیایی بین زنجیره های پلیمری را شکسته و از بین می‌برند.

در مرحله دوم این فیلم پلیمری در یک حمام بازی یا اسیدی (معمولا هیدروکسید سدیم) قرار داده می شود تا زنجیره های شکسته شده توسط ماده موجود در حمام شسته شده و جای آن زنجیره‌ها، یک فضای خالی در ساختار فیلم حک گردد که شکلی استوانه ای و نازک خواهند داشت و بدین ترتیب غشایی با حفره‌های استوانه-ای شکل می‌گیرد. برای جلوگیری از تشکیل حفره‌های پیچ در پیچ در این غشاها، سعی می‌شود فیلم‌های ایجاد شده مدت زمان کمتری در معرض تشعشع قرار گیرند. به همین دلیل تخلخل این غشاها پایین است و دارای شار اندکی هستند. اندازه حفره‌ها در این روش معمولا بین $0.2/0$ تا 10 میکرون می‌باشد، اما تخلخل سطحی این غشاها معمولا کم و در حدود 10% است. حفره‌های این غشاها پیچ و خم دارند و تقریبا هم اندازه هستند. این غشاها، فیلترهای غربالی بسیار دقیقی هستند و لذا کاربردهای وسیعی در اندازه‌گیری تعداد و اندازه ذرات معلق موجود در هوا یا آب دارند. هنگامیکه حجم مشخصی از یک سیال با استفاده از غشا حاصله از این روش فیلتر می‌گردد، تمام ذراتی که اندازه آنها بیشتر از اندازه حفره‌ها می‌باشند روی سطح باقی می‌مانند و لذا می‌توان براحتی آن ذرات را تشخیص داده و شمرد.

روش استخراج^۱

یکی دیگر از روش‌های ساخت غشاهای متخلخل، استخراج یکی از اجزاء یا ترکیبات سازنده یک فیلم می‌باشد. از این روش در ساخت غشاهای متخلخل از پلیمرهای انحلال ناپذیر مانند پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی تترافلورواتیلن و همچنین غشاهای معدنی متخلخل استفاده شده است. در مورد غشاهای پلیمری که با این روش تهیه می‌شوند، روش کار بدین ترتیب است که مذابی همگن از یک مخلوط پلیمری و ترکیبات قابل استخراج تهیه می‌گردد. برای اینکه مواد و ترکیبات استخراج شونده بطور کاملا یکنواخت در مخلوط مذاب پراکنده شوند،

¹ Extraction

مخلوط مورد نظر چند بار وارد اکسترودر شده، قالب‌گیری می‌شود و دوباره جمع می‌گردد تا در نهایت فیلم نازک و همگنی از مخلوط پلیمری حاصل گردد. علت مذاب بودن مخلوط این است که در اکسترودر قابل شکل دهی باشد. خروجی اکسترودر سرد می‌گردد تا جامد پلیمری رسوب دهد و فیلمی جامد تشکیل شود. پس از اینکه فیلم ساخته شد، ترکیبات قابل استخراج آن فیلم، با استفاده از یک حلال مناسب خارج می‌گردد و بدین ترتیب غشایی متخلخل ساخته می‌شود [۳۲].

روش پوشش دهی^۱

غشاهای پلیمری متراکم که انتقال ذرات در آنها توسط مکانیسم نفوذ انجام می‌گیرد، عموماً شار کمی دارند. برای افزایش دادن شار این غشاها باید تا حد امکان ضخامت موثر این غشاها را کاهش داد. با ساخت غشاهای مرکب می‌توان به این مهم دسترسی پیدا کرد.

غشاهای مرکب عموماً از دو ماده متفاوت تشکیل یافته‌اند که یکی به عنوان زیر لایه غشا مرکب انجام وظیفه می‌نماید و دیگری یک ماده بسیار انتخاب‌پذیر است که با استفاده از یک روش متفاوت بر روی زیرلایه رسوب یا پوشش داده شده است. گاهی از یک لایه دیگر نیز در قسمت تحتانی غشا استفاده می‌گردد که کار آن ایجاد مقاومت مکانیکی می‌باشد. به طور کلی لایه‌های موجود در زیر لایه جداساز اصلی، جهت ایجاد مقاومت مکانیکی لازم در برابر انواع تنش‌های وارده بر غشا ایجاد گردیده‌اند. پایین‌ترین لایه معمولاً از جنس الیاف پلی استر با تخلخل بسیار بالا انتخاب شده که کار ساخت لایه‌های دیگر بر روی این لایه پارچه مانند، انجام می‌گیرد. بالاترین لایه تحت عنوان لایه متراکم بالایی کار انتخاب‌گری ذرات، جهت عبور از غشا را بر عهده دارد. چندین روش برای پوشش دهی این لایه فعال بر روی لایه‌های متخلخل وجود دارد که عبارتند از روش پلیمریزاسیون در فصل مشترک، پلیمریزاسیون درجا، پوشش دهی از طریق غوطه‌وری و پلیمریزاسیون با استفاده از پلاسما.

¹ Coating

روش‌های سخت شدن، حک اثر، استخراج و کششی تنها می‌توانند غشاهای متخلخل متقارن را ایجاد نمایند. این غشاها را می‌توان به عنوان زیر لایه غشاهای مرکب مورد استفاده قرار داد و بدین ترتیب در زمینه‌های دیگری نیز قابلیت کاربرد پیدا می‌کنند. با استفاده از روش‌های پوشش‌دهی می‌توان ساختارهایی متراکم و نازک را ساخت که هم شار بالایی دارند و هم انتخابگری بالایی را نصیب غشا می‌کنند. ماده ای که به عنوان زیر لایه غشا مرکب مورد استفاده قرار می‌گیرد عموماً دارای ساختاری نامتقارن است و معمولاً از طریق روش وارونگی فازي ایجاد می‌گردد [۳۲].

روش وارونگی فازي^۱

به دلیل پارامترهای قابل کنترل زیادی که در این روش نسبت به سایر روش‌های ساخت غشاهای پلیمری وجود دارد، وارونگی فازي روشی بسیار تطبیق پذیر بوده و لذا می‌توان انواع ساختار غشاها را با این روش بدست آورد. با روش وارونگی فازي می‌توان هم غشاهای متخلخل و هم غشاهای متراکم را ساخت. امروزه اکثر غشاهای تجاری رایج از این روش تهیه می‌شوند. وارونگی فازي روشی است که بوسیله آن یک محلول پلیمری به شکل یک پلیمر جامد، تغییر حالت می‌دهد. اغلب اوقات فرآیند جامد شدن با گذر از یک حالت تک فازي (محلول یکنواخت پلیمری) به سوی یک حالت دو فازي آغاز می‌گردد که به آن دو فازي شدن مایع- مایع گفته می‌شود. در حین انجام این فرآیند، دو فاز مایع ایجاد می‌شود که یکی از این فازها غنی از پلیمر و فاز دیگر فقیر از پلیمر می‌باشد. در مرحله ای خاص حین فرآیند دو فازي شدن، یکی از فازهای مایع (فاز غنی از پلیمر) جامد می‌گردد و بدین ترتیب ساختار جامد غشا شکل می‌گیرد. با کنترل عوامل موثر در فرآیند وارونگی فازي می‌توان ساختار غشا را کنترل کرد. به عنوان مثال درصد تخلخل غشا را می‌توان با تغییر در عواملی از قبیل غلظت افزودنی‌ها و نوع غیر حلال تغییر داد [۳۲]. برای این روش نام‌های دیگری نیز مانند فرآیند رسوب دادن پلیمر یا فرآیند

¹ Phase inversion

جدایی فازی نیز استفاده می‌شود. روش وارونگی فازی شامل تکنیک‌های مختلفی می‌باشد که خلاصه آن در جدول (۴-۲) نشان داده شده است.

جدول (۴-۲) تکنیک‌های روش وارونگی فازی [۴۶]

تکنیک	فرآیند وارونگی فازی
غوطه‌وری	در اثر غوطه‌ور شدن فیلم در حمام غیرحلال، آب یا هر غیرحلال دیگری به درون فیلم نفوذ کرده و حلال خارج می‌گردد و حذف حلال سبب رسوب پلیمر می‌شود.
رسوب‌دهی توسط فاز بخار	در تماس فیلم قالب‌گیری شده با یک محیط مرطوب، بخار آب به درون فیلم نفوذ کرده و سبب رسوب پلیمر می‌گردد.
رسوب‌دهی حرارتی	سرد شدن فیلم پلیمری داغ به خاطر کاهش حلالیت فیلم موجی رسوب‌دهی می‌شود.
تبخیر حلال	تبخیر حلال از محلول قالب‌گیری و تغییر یافتن ترکیب محلول سبب رسوب دادن فیلم می‌گردد.
ریخته‌گری خشک	در این فرآیند از دو حلال، یکی فرار و دیگری غیر فرار استفاده می‌شود که با خارج شدن حلال فرار از روی فیلم پلیمری، وارونگی فاز و به دنبال آن غشا ایجاد می‌شود.

روش رسوب گذاری غوطه وری یا فرآیند وارونگی فازی مرطوب

بیشتر غشاهایی که در فرآیندهای اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و جداسازی گاز بکار گرفته می‌شوند با این روش که معروف به فرآیند لوئب سوریراجان است، ساخته می‌شوند که دارای ساختمانی نامتقارن هستند و از یک لایه متراکم نازک در سطح بالایی غشا و یک نگهدارنده متخلخل در زیر تشکیل یافته‌اند.

این غشاها را می‌توان با استفاده از دسته زیادی از مواد پلیمری تهیه نمود. تنها چیزی که باید در انتخاب آنها در مرحله اول مود توجه قرار گیرد این است که پلیمر مزبور بتواند در یک یا مخلوطی از چند حلال حل گردد و

یک محلول پلیمری یکنواخت بدست آید. در کل انتخاب نوع پلیمر محدودیتی در انتخاب نوع تکنیک بکار گرفته شده (منظور تکنیک‌های مخصوص روش وارونگی فازی) ایجاد نمی‌نماید. در این روش یک محلول پلیمری کاملاً یکنواخت با استفاده از ترکیب پلیمر-افزودنی‌ها-حلال ساخته شده و بر روی یک بستر مناسب قالب‌گیری می‌شود. برای اینکه محلول پلیمری روی صفحه قالب‌گیری نلغزد، باید دقت داشت تا این محلول دارای حدی از ویسکوزیته باشد. عموماً محلول پلیمری باید غلظتی در محدوده ۱۲ تا ۲۶ درصد وزنی داشته باشد. برای ساخت غشاهای خاص مثلاً غشاهای جداسازی گاز می‌توان غلظت محلول پلیمری را بالاتر در نظر گرفت تا ساختار متراکم‌تری حاصل گردد. این فیلم پلیمری برای تهیه غشا، در یک حمام انعقاد که حاوی غیرحلالی برای پلیمر مزبور است، غوطه‌ور می‌شود. نکته مهم این است که غیرحلال نسبت به پلیمر انحلال ناپذیر ولی با حلال امتزاج‌پذیر باشد. بدلیل جابجایی حلال و غیرحلال، پلیمر رسوب می‌نماید و جدایش فازی انجام می‌شود.

در نهایت در اثر جدایش فازی و انتقال جرم، ساختار غشا شکل می‌گیرد. فازهای جدا شده یکی فاز جامد می‌باشد که بیشتر آن پلیمر است و بدنه اصلی غشا را تشکیل می‌دهد و فاز دیگر فاز مایع می‌باشد که بیشتر آن غیرحلال است و حفره‌های غشا را بوجود می‌آورد. حمام انعقاد برای بیشتر پلیمرها آب یا محلول آبی می‌باشد [۳۲]. علت بوجود آمدن ساختار نامتقارن در این روش این است که در سطح فیلم، سرعت رسوب پلیمر سریعتر و بیشتر می‌باشد و با قرار گرفتن فیلم در حمام انعقاد لایه سطحی به سرعت و به صورت یک لایه متراکم رسوب می‌کند. این لایه از ورود غیرحلال به درون لایه‌های زیری جلوگیری می‌کند و لذا غیرحلال با سرعت کمتری می‌تواند وارد لایه‌های زیری گردد و در نتیجه رسوب یافتن پلیمر در آن لایه‌ها با سرعت کمتری انجام می‌گیرد و ساختار متخلخل با حفره‌های فراوان تشکیل می‌گردد. بسته به نوع پلیمر، نوع محلول قالب‌گیری و سایر پارامترها، ضخامت لایه متراکم بالایی می‌تواند از ۰/۱ تا ۱ میکرون متغیر باشد. محلول پلیمری بر روی صفحاتی با جنس شیشه، تفلون، فلز و یا بر روی پارچه‌های پلی استری یا پلی پروپیلنی قالب‌گیری می‌شود.

۲-۱۴- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی ساختار غشا در فرآیند وارونگی فازی

فرآیند وارونگی فازی، فرآیند منعطف و تغییرپذیری است که به راحتی می‌توان با تغییر پارامترهای موثر در هنگام ساخت، به ساختار غشا مورد نظر دست پیدا کرد. لذا بسته به نوع روش ساخت هم می‌توان غشاهای متخلخل (مانند غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون) و هم می‌توان غشاهای غیرمتخلخل (مانند غشاهای جداسازی گاز و تراوش تبخیری) را تهیه کرد.

در میان پارامترهای مهم، نوع پلیمر اگرچه در انتخاب نوع حلال و غیرحلال اثر مستقیمی دارد ولی اثر چندانی بر ساختار غشا حاصله ندارد. لذا به جهت مقایسه، معمولاً از غشاهای پلی سولفون یا سلولز استات که بیشتر کاربرد دارند، استفاده شده است.

پارامترهای اصلی که در ساخت غشا موثرند عبارتند از:

➤ انتخاب سیستم حلال - غیرحلال

➤ نوع پلیمر

➤ غلظت پلیمر

➤ ترکیب حمام انعقاد

➤ ترکیب محلول پلیمری

علاوه بر این پارامترها، موارد دیگری نیز هستند که در لیست بالا به آنها اشاره نشده است، مانند استفاده از افزودنی‌ها (ترکیباتی با وزن مولکولی کم یا زیاد که به محلول پلیمری اضافه می‌شوند)، توزیع وزن مولکولی اجزاء تشکیل دهنده محلول پلیمری، توانایی کریستالی شدن یا جمع شدن محلول پلیمری، دمای حمام انعقاد و محلول پلیمری و غیره که هر کدام می‌توانند به نوعی ساختار غشا را تحت تاثیر قرار دهند.

۲-۱۴-۱- انتخاب سیستم حلال - غیرحلال

یکی از مهم‌ترین پارامتر در فرآیند وارونگی فاز با استفاده از روش غوطه‌وری، انتخاب سیستم حلال - غیرحلال می‌باشد. محققان زیادی در این زمینه به بررسی پرداخته‌اند و اثر نوع حلال - غیرحلال را بررسی کرده‌اند. برای اینکه بتوان از پلیمری توسط روش وارونگی فاز غشا تهیه نمود، باید پلیمر حل شونده باشد. اگرچه یک یا چند حلال می‌تواند برای پلیمری وجود داشته باشد ولی باید حلال و غیرحلال با یکدیگر امتزاج پذیری کامل داشته باشند. معمولاً از آب به عنوان غیرحلال استفاده می‌گردد ولی مواد دیگری هم به عنوان غیرحلال استفاده شده‌اند [۴۷، ۴۸].

۲-۱۴-۲- نوع پلیمر

انتخاب نوع پلیمر از این جهت که می‌تواند انتخاب‌کننده نوع حلال یا غیرحلال مورد نیاز برای فرآیند وارونگی فاز باشد، پارامتر مهمی است. در فرآیندهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون که از غشاهای متخلخل استفاده می‌گردد، عملکرد غشا بیشتر توسط اندازه حفره‌ها تعیین می‌گردد، یعنی جداسازی بیشتر بر مبنای اندازه ذرات انجام می‌گیرد. در این نوع از غشاهای متخلخل، نوع ماده سازنده غشا از لحاظ ایجاد گرفتگی و مقاومت شیمیایی و حرارتی مهم می‌باشد [۴۹].

۲-۱۴-۳- غلظت پلیمر

فاکتور مهم دیگری که می‌تواند در عملکرد و ساختار نهایی غشا اثر داشته باشد، غلظت پلیمر در محلول پلیمری می‌باشد. افزایش غلظت پلیمر در محلول پلیمری سبب می‌گردد تا پلیمر بیشتری در لایه‌های فیلم پلیمری وجود داشته باشند و که بعد از خارج شدن حلال نیز این میزان از پلیمر در ساختار غشا نهایی وجود داشته و غشایی متراکم‌تر و با درصد تخلخل کمتر ساخته می‌شود. تخلخل کمتر موجب می‌شود تا غشا، شار کمتری هم داشته باشد. افزایش زمان تبخیر حلال (زمان قرارگیری فیلم پلیمری در تماس با هوا قبل از غوطه‌ور شدن در حمام انعقاد) نیز اثری شبیه افزایش غلظت دارد، چرا که با بالا رفتن زمان تبخیر حلال، پلیمر بیشتری در لایه‌های مختلف فیلم پلیمری باقی می‌ماند یعنی غلظت پلیمر بالاتر می‌رود [۴۹].

۲-۱۴-۴- ترکیب درصد حمام انعقاد

اضافه کردن مقداری از حلال به حمام انعقاد یکی دیگر از پارامترهایی است که بطور موثری در ساختار غشا حاصله اثر می‌گذارد. اضافه کردن حلال به حمام انعقاد سبب می‌شود تا نیروی محرکه برای جابجایی حلال و غیرحلال کاهش پیدا کرده و جدایش فازی با تاخیر شروع گردد. در عمل، این امکان وجود دارد که بتوان با اضافه کردن حلال به حمام انعقاد ساختار غشاها را از حالت متخلخل به غیر متخلخل تغییر داد [۵۰].

۲-۱۴-۵- ترکیب درصد محلول پلیمری

در بیشتر حالت‌هایی که تا اینجا مطرح شد، محلول پلیمری تنها شامل حلال و پلیمر بوده است، اما بعضی اوقات برای تغییر ساختار و کاربری غشا، ترکیب درصد محلول پلیمری تغییر داده می‌شود. افزایش غیرحلال به حمام انعقاد یکی از روش‌هایی است که با کمک آن می‌توان ساختاری با تخلخل بیشتر بدست آورد و در عمل هم خیلی‌زیاد از این تکنیک استفاده می‌گردد. بنابراین با رعایت یک سری اصول می‌توان غشاهایی با تخلخل بیشتر تهیه کرد. این موارد عبارتند از:

- غلظت کمتر پلیمر در محلول پلیمری
- امتزاج‌پذیری بیشتر بین حلال و غیرحلال
- افزودن غیرحلال به محلول پلیمری
- کاهش دادن فعالیت غیرحلال مثلا استفاده از فاز بخار به جای حمام انعقاد
- اضافه کردن یک پلیمر ثانویه به محلول پلیمری مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدین

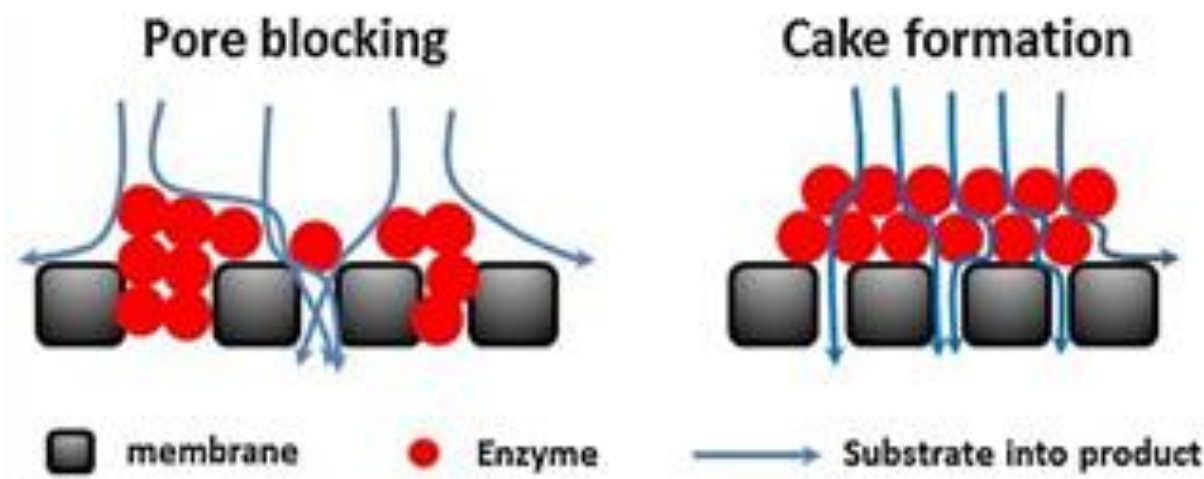
۲-۱۵- گرفتگی غشا^۱

همانطور که بیان شد، مهم‌ترین عامل محدودیت در استفاده از غشاهای پلیمری پدیده گرفتگی است. به طوریکه این پدیده بیشترین حجم تحقیقات در ارتباط با غشاها را به خود اختصاص داده است. پدیده گرفتگی ناشی از

¹ Membrane Fouling

تجمع رسوب برگشت پذیر مواد از جمله کلوئیدها، ماکرومولکول ها و نمک بر روی سطح غشا و یا درون ساختار آن است [۵۰].

مشکلاتی که در اثر وقوع گرفتگی ایجاد می شوند عبارتند از: کاهش عمر غشا، افزایش فشار لازم برای فرآیند، تغییر قدرت نگهداری برای اجزا و در نهایت کاهش شار تراوه فرآیند جداسازی. جهت رفع و یا کاهش پدیده گرفتگی نیازمند انجام یکسری فرآیندهایی است که این فرآیندها شامل روش های فیزیکی، شیمیایی و بیوشیمیایی می باشند [۳۰]. شکل ۲-۸ شماتیک فرضیه اثرات مکانیزم های گرفتگی بر روی رفتار مواد عبوری از غشای گرفته شده را نشان می دهد.



شکل (۲-۸) شماتیک فرضیه اثرات مکانیزم های گرفتگی بر روی رفتار مواد عبوری از غشای گرفته شده [۵۱]

۲-۱۵-۱- انواع گرفتگی غشا

تفاوت های فراوانی بین انواع گرفتگی غشاها از جمله گرفتگی های کلوئیدی^۱، آلی^۲، رسوب^۳ و بیولوژیکی^۱ وجود دارد. این تفاوت ها به دلیل نوع ماده ایجاد کننده گرفتگی و تاثیری که بر عملکرد غشاها می گذارد، مختلف می -

^۱ Colloidal fouling

^۲ Organic fouling

^۳ Scaling fouling

باشد. گرفتگی غشا بر اساس قدرت اتصال ذرات به سطح غشا به دو نوع برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر تقسیم بندی می‌شود. در نوع برگشت‌پذیر، گرفتگی از طریق نیروی برشی قوی و شستشوی معکوس برطرف می‌شود. زمانی که مواد حل شده در محلول در طول فرآیند فیلتراسیون سبب تشکیل یک ماتریس قوی از لایه گرفتگی شوند، منجر به تغییر شکل گرفتگی از نوع برگشت‌پذیر به برگشت‌ناپذیر می‌شوند. گرفتگی برگشت‌ناپذیر یک پدیده رایج بوده که به دلیل اتصال قوی ذرات رخ می‌دهد و حذف آن توسط روش‌های رفع گرفتگی فیزیکی غیرممکن می‌باشد [۵۲]. شماتیک انواع مکانیزم‌های گرفتگی غشا در شکل ۲-۹ آورده شده است.

گرفتگی کلوئیدی

ذرات کلوئیدی در رنج وسیعی از ابعاد از چند نانومتر تا چند میکرومتر بوده و در آب‌های طبیعی حضور دارند. نمونه‌هایی از ذرات کلوئیدی موجود در آب‌ها رس‌های معدنی، سیلیکات‌های کلوئیدی آلومینیوم، آهن و اکسیدهای منگنز، کلوئیدهای آلی و مواد معلق و کلسیم کربنات ترسیب شده می‌باشد. در pH آب‌های طبیعی اغلب ذرات کلوئیدی دارای بار سطحی منفی می‌باشند که این بارهای سطحی بر خصوصیات سطحی آنها و ترکیب شیمیایی آنها تاثیر می‌گذارد. در زمان گرفتگی غشا، ذرات کلوئیدی در سطح غشا و یا درون منافذ غشاها تجمع می‌یابند و این دو بر روی میزان فلاکس عبوری و کیفیت آب تولیدی تاثیر می‌گذارد [۵۳].

گرفتگی آلی

گرفتگی آلی مربوط به آن دسته از مواد آلی می‌باشد که در محلول خوراک حل شده‌اند و تمایل به چسبیدن بر روی سطح غشا دارند. موادی که سبب گرفتگی آلی غشا می‌شوند عبارتند از روغن و چربی‌ها، ماکرومولکول‌ها، پروتئین‌ها و مواد آنتی فوم که سبب ایجاد یک لایه ژله‌ای آلی بر روی سطح غشا و یا منافذ داخل آن می‌شوند [۵۴]. با توجه به ماهیت رنگزای مورد استفاده در این پژوهش که از نوع آلی می‌باشد، بنابراین گرفتگی توسط ترکیبات رنگزای آلی در فرآیند جداسازی غشایی بیشتر نمود پیدا می‌کند.

¹ Biofouling

گرفتگی رسوب

گرفتگی رسوب شامل نمک‌های جامد متبلور و اکسید و هیدراکسیدهای محلول می‌باشند. بوسیله تغییر در درجه حرارت و یا تصفیه آب ممکن است غلظت نمک‌ها از حالت اشباع تجاوز کند و منجر به ته‌نشینی کریستال‌های نمک شود [۵۵]. گرفتگی از نوع رسوب فقط مشکل اسمز معکوس نیست، اما اغلب به عنوان یک مشکل متداول در دیگ‌های بخار و مبدل‌های حرارتی که با آب‌های سخت کار می‌کنند می‌باشد، که این در نتیجه سنگ آهک است. به عنوان مثال معادله تعادلی بین بی‌کربنات کلسیم محلول (غالب در آب‌های طبیعی) و کربنات کلسیم با حلالیت کم در رابطه ۱-۲ نشان داده شده است.

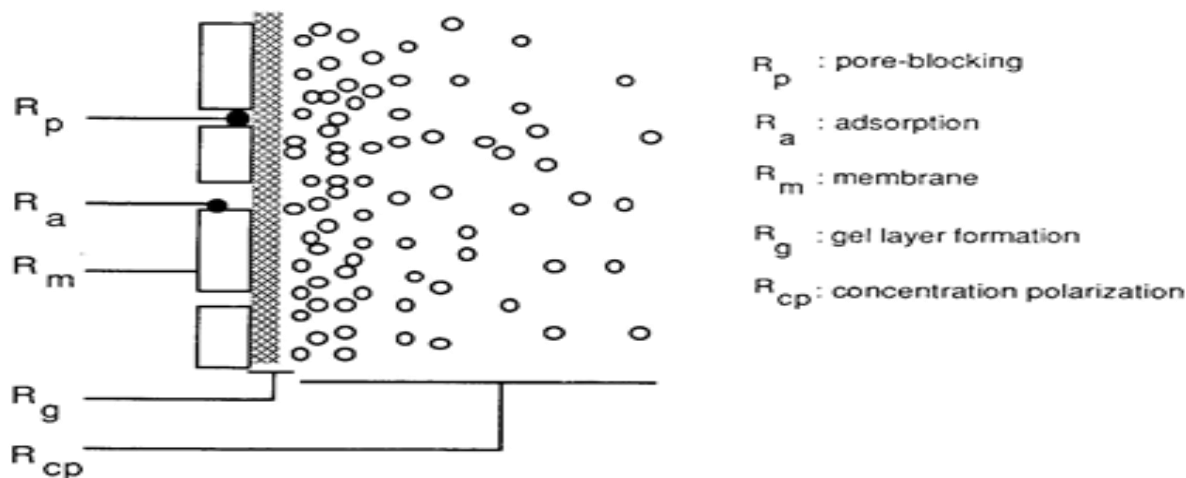


کربنات کلسیم از طریق این واکنش ته‌نشین می‌شود. به دلیل اینکه دما بر روی واکنش تاثیر می‌گذارد و میزان CO_2 با افزایش دما، افزایش می‌یابد، بنابراین گرفتگی از نوع رسوب، با افزایش دما افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر وابسته بودن حلالیت نمک‌های محلول به دما، نیروی محرکه‌ای برای ایجاد گرفتگی رسوبی خواهد بود.

گرفتگی بیولوژیکی

گرفتگی بیولوژیکی یا بیوفولینگ^۱ گروه خاصی از نوع گرفتگی آلی می‌باشد و در واقع این نوع گرفتگی در نتیجه واکنش‌های پیچیده بین غشا، مواد حل شده و میکروارگانیسم‌ها می‌باشد. بیوفولینگ عبارت است از ساختاری متشکل از میکروارگانیسم‌هایی که درون یک ماتریس پلیمری توسعه یافته قرار گرفته است و این میکروارگانیسم‌ها پایبند به زندگی و ماندن در سطح بیرونی غشا هستند [۵۶].

¹ Biofouling



شکل (۲-۹) شماتیک انواع مکانیزم های گرفتگی غشا [۵۷]

۲-۱۵-۲- عوامل موثر بر گرفتگی غشا

تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند فشار اعمال شده، ابعاد، خواص فیزیکی و شیمیایی کانال های غشا و خواص آب ورودی به غشا، یک لایه از عوامل گرفتگی غشا بر روی سطح تشکیل می شود. عوامل گرفتگی غشا با جریان سیال به سمت پایین حرکت کرده و بر روی سطح غشا تجمع می کنند. از آنجا که نفوذ عمدتاً تحت تاثیر فشار است با افزایش فشار کاربردی میزان عوامل جرم گرفتگی غشا بر روی سطح افزایش می یابد.

آب دوستی سطح غشا

با افزایش خواص آب دوستی مواد پلیمری مقدار گرفتگی غشا کاهش می یابد، چرا که با افزایش آب گریزی سطح، مولکول های آلی رنگزا بیشتر به سمت سطح رانده می شود و باعث افزایش آلودگی می شود. مقدار این کمیت آب دوستی یا آب گریزی با زاویه تماس بررسی می شود، یعنی زاویه تماس با آب گریزی رابطه مستقیم دارد.

ابعاد غشا

از جمله عواملی که بر گرفتگی غشا موثر می باشد، ابعاد غشا می باشد. ابعاد حفرات غشا می تواند بر روی سرعت گرفتگی غشا، از طریق ایجاد شرایط هیدرودینامیکی که به نفع رسوب عوامل جرم گرفتگی بر روی سطح غشا است، تأثیر بگذارد.

بار سطحی غشا

بین سطوح باردار و یون های مزدوج موجود در محلول ورودی نیروهای دافعه ای وجود دارد که از ته نشینی مواد حل شده بر روی سطح مانع می شوند و در نتیجه گرفتگی غشا کاهش می یابد. به هر حال وابستگی های روشنی بین چگالی بار سطح و گرفتگی وجود ندارد اما فرآیندهایی در جهت کاهش گرفتگی غشا انجام شده است. در بیشتر موارد سطح دارای بار منفی است. این امر اینگونه توجیه می شود که خیلی از ذرات کلونیدی مثل مواد آلی (NOMs)¹ که بر روی سطح ته نشین می شوند دارای بار منفی هستند. به طور مشابه در غشاهای دارای سطوح بار مثبت به دلیل مکانیسم دفع، به عنوان موانعی برای یون های مزدوج (کاتیون ها) عمل می کند [۵۸].

زبری سطحی غشا

تاثیر زبری سطح بر روی شار یک مساله حل نشده است. گروهی پی برده اند که غشا تجاری TFC سریع تر از غشای سلولز استات گرفته (آلوده) می شود که آن را به بیشتر بودن زبری سطح در غشا TFC ربط دادند [۵۹]. گروه دیگری رابطه بین شار غشا و سطح را نشان دادند، که افزایش در شار را به افزایش در زبری سطح ربط دادند، چرا که افزایش مساحت در دسترس برای انتقال غشایی را به همراه دارد [۶۰].

مشخصات خوراک

نوع و غلظت عوامل جرم گرفتگی، قدرت یونی، و pH می تواند تأثیر بالایی بر روی میزان گرفتگی غشا داشته باشد. طبیعتاً غلظت بالای عوامل جرم گرفتگی باعث ایجاد مشکلات بیشتری مربوط به جرم گرفتگی می شود [۶۱].

۲-۱۶- روش های اصلاح خصوصیات غشاهای پلیمری

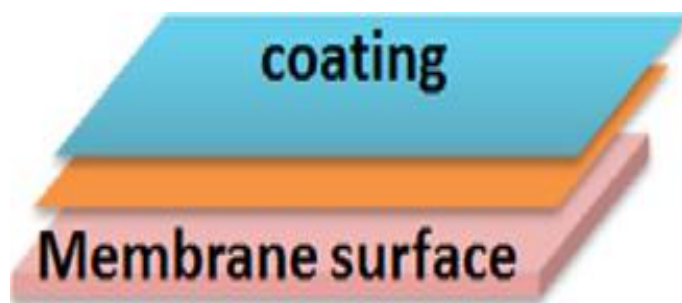
روش های مختلفی برای اصلاح سطح غشا با هدف بهبود خصوصیات ضد گرفتگی غشا وجود دارد. این روش ها به دو دسته شامل: (۱) روش های فیزیکی مانند پوشش دهی، ترکیب کردن و کامپوزیتی و (۲) روش های شیمیایی مانند عامل دار کردن پلیمرها، اصلاح با پلاسما و پلیمرایزیسیون پیوندی تقسیم بندی می شوند [۶۲]. روش های

¹ Natural organic matter

اصلاح خصوصیات شیمیایی پلیمر به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته اول اصلاحاتی هستند که مستقیماً در توده و محلول پلیمر انجام می‌شوند و محدود به سطح نمی‌شوند و در کل ساختار غشا انجام می‌گیرند. دسته دوم اصلاحاتی هستند که روی سطح غشا اعمال می‌شوند و شامل مواردی مثل پیوند کردن و یا استفاده از پلاسما و تابش‌های پر انرژی می‌باشند.

۲-۱۶-۱- پوشش دهی غشا^۱

در این روش مواد دارای گروه‌های عملکردی آب‌دوست، توسط مکانیزم‌هایی بر روی سطح غشای ساخته شده نشانده می‌شود (شکل ۲-۱۰). به عبارت دیگر در پوشش‌دهی سطح، یک لایه انتخابی نازک مستقیماً بر روی سطح غشا قرار می‌گیرد [۶۳]. در پژوهشی احمد و همکاران پوشش‌دهی کیتوسان را بر روی سطح غشای پلی آمیدی نانوفیلتراسیون انجام دادند که نتایج نشان از بهبود خصوصیات ضد گرفتگی غشا و افزایش فلاکس آب داشت [۶۴].



شکل (۲-۱۰) شماتیک اصلاح سطح غشا به روش پوشش دهی سطح [۶۵]

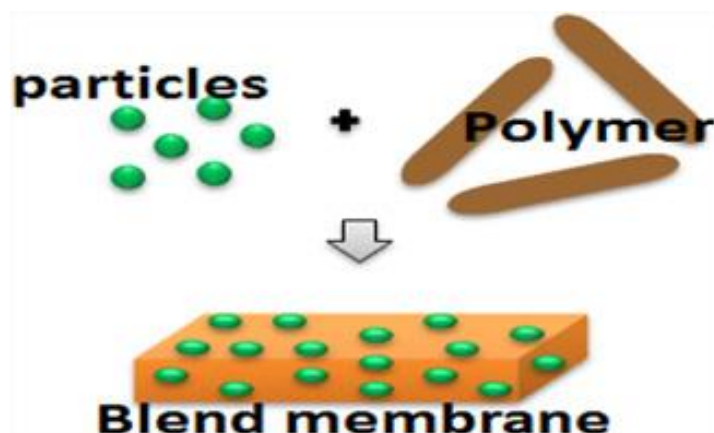
۲-۱۶-۲- ترکیب کردن پلیمر غشا^۲

این روش که قبل از ساخت غشا انجام می‌گیرد، یک روش ساده، موثر و مفید است که خصوصیات غشا را برای اهداف خاص بهبود می‌بخشد. ترکیب کردن می‌تواند به عنوان روشی برای اصلاح ترکیب پلیمرها مورد استفاده

¹ Coating

² Polymer blending

قرار گیرد. ترکیب شامل مخلوطی از دو پلیمر است که در یک حلال مشترک حل می‌شود و سپس در تهیه غشا مورد استفاده قرار می‌گیرند (شکل ۲-۱۱). ترکیب پلیمرها معمولاً محصولی با خواص مطلوب‌تر نسبت به هر کدام از پلیمرهای خالص را به دست می‌دهد [۶۶]. عامل محدودکننده در استفاده از ترکیب کردن برای اصلاح خواص شامل امتزاج‌پذیری غشاها در یکدیگر است. علت امتزاج‌پذیری کم پلیمرها آنتروپی اختلاط کم آنها در یکدیگر می‌باشد که ناشی از عدم وجود برهمکنش خاص مثل پیوند هیدروژنی، دوقطبی دوقطبی، انتقال بار یا تشکیل کمپلکس فلزی است. لذا از پلیمرهایی که ساختار مشابه‌تر دارند استفاده می‌شود. در اکثر این موارد از روش ترکیب کردن، برای تهیه غشا استفاده شده و هدف افزایش آب‌دوستی غشا است. در پژوهشی ترکیب پلیمرهای سلولز استات و پلی‌وینیل‌پیرولیدین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از پلیمرهای آب‌دوست سبب بهبود عملکرد و افزایش خاصیت ضد گرفتگی غشا می‌شود [۶۷].



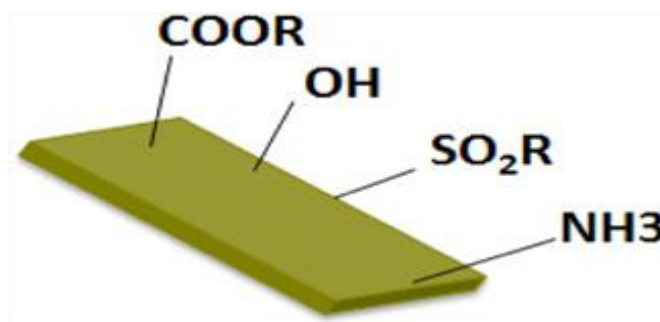
شکل (۲-۱۱) شماتیک اصلاح سطح غشا به روش ترکیب کردن [۶۵]

۲-۱۶-۳- عامل دار کردن غشا با روش شیمیایی^۱

این روش نیز مشابه روش ترکیب کردن قبل از ساخت غشا انجام می‌گیرد و یک روش مناسب و شناخته شده است که در آن سطح غشاها را با افزودن گروه‌های عاملی از جمله هیدروکسیل، آمین، کربوکسیل و سولفون اصلاح می‌کنند (شکل ۲-۱۲). در این روش طی فرآیندهای کربولاسیون، سولفوناسیون، آمیناسیون و اپوکسی

¹ Functionalization with chemical treatment

داسیون پلیمرهای آروماتیک با استفاده از مواد مختلف سطح غشا اصلاح و آب‌دوست می‌شود [۶۸-۷۱]. این روش اصلاح به لحاظ پایداری در وضعیت متوسط قرار دارد. در پژوهشی از کلروسولفونیک اسید جهت اصلاح و بهبود خصوصیات پلی‌اتر سولفون استفاده شد [۷۲].

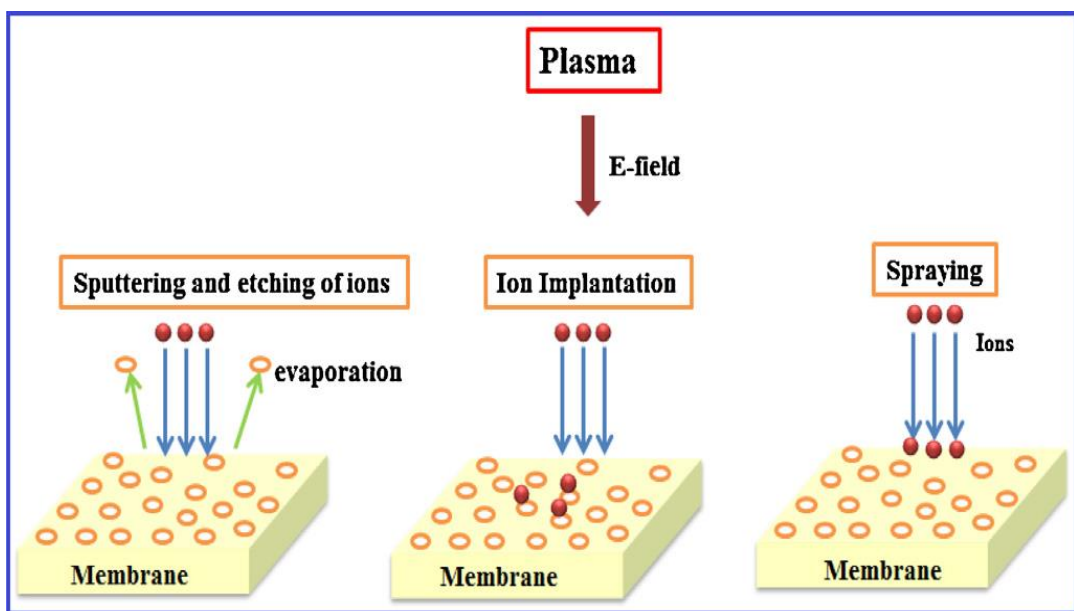


شکل (۲-۱۲) شماتیک اصلاح سطح غشا به روش شیمیایی [۶۵]

۲-۱۶-۴- اصلاح غشا با پلاسما^۱

اصلاح با پلاسما شامل اثر گونه‌های رادیکالی، یونی، مولکولی و اتمی پلاسما بر سطح غشا می‌باشد. اصلاح با پلاسما شامل تغییراتی از جمله زدودن، قلم‌زنی، کاشتن و اسپری کردن در سطح غشا می‌باشد (شکل ۲-۱۳). پلاسما می‌تواند از طریق تخلیه مداوم الکتریکی در حضور گازهای فعال یا غیرفعال به وجود آید و فرآیند تبادل یون‌ها و اتم‌ها در مواد انجام شود. مثلاً در فرآیند پلاسما، هیدروژن از زنجیره پلیمری غشا خارج شده و سبب ایجاد رادیکال‌های آزاد در سطح غشا می‌شود و سطح غشا آب‌دوست می‌گردد [۶۳]. هدف استفاده از پلاسما در مورد غشاهای متخلخل شامل کراسلینک لایه سطحی و کاهش اندازه حفرات، وارد کردن گروه‌های عاملی به سطح و پیوند یا جذب یک لایه انتخابگر نازک روی ساپورت متخلخل است. ترکیبات فعالی که در پلاسما تولید می‌شوند، می‌توانند مولکول‌های لایه فوقانی را در سطح غشا فعال کرده و موجب افزایش آب‌دوستی سطح شوند بدون اینکه تاثیری در لایه‌های داخلی تر غشا ایجاد نمایند. در پژوهشی غشای میکروفیلتراسیون پلی وینیلیدین فلوراید با پلاسما اصلاح و خصوصیات آب‌دوستی آن بهبود یافت [۷۳].

¹ Plasma treatment

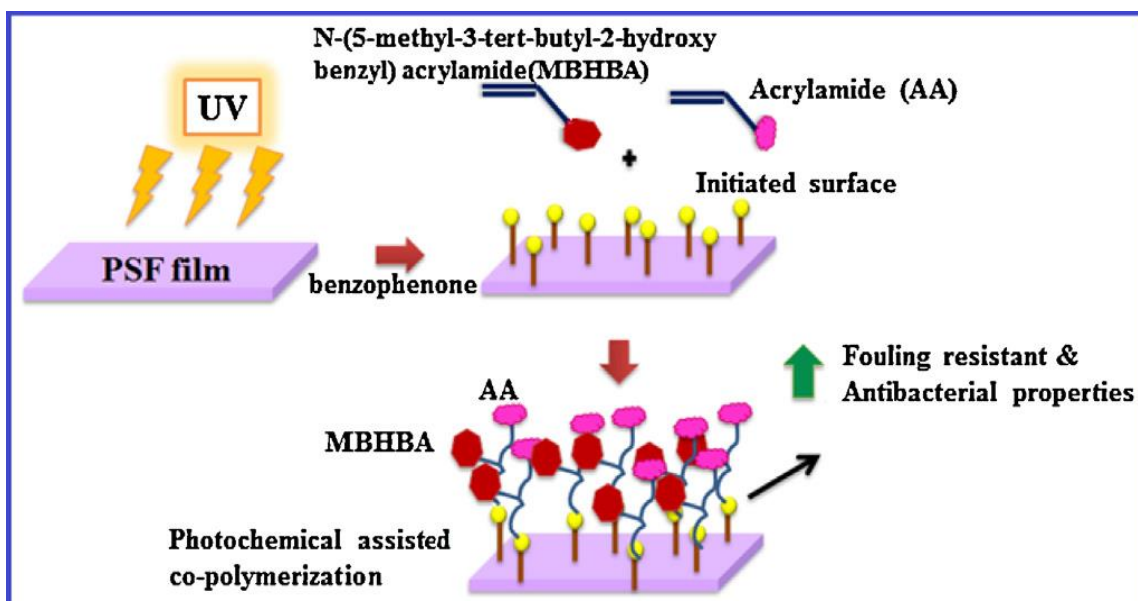


شکل (۲-۱۳) شماتیک اصلاح سطح غشا با پلاسما [۶۵]

۲-۱۶-۵- اصلاح غشا با پلیمرایزیون پیوندی^۱

پلیمرایزیون پیوندی یکی از روش‌های مهم اصلاح سطح غشا می‌باشد که از طریق پیوند زدن مونومرها به سطح غشا ایجاد می‌گردد و بدین ترتیب سطح غشا را از مواد مختلف محافظت می‌نماید. در این روش طی واکنش‌های شیمیایی، تابشی، فتوشیمیایی و پلاسما رادیکال‌های آزاد و سایت‌های فعال در سطح غشا ایجاد شده و مونومرها با این سایت‌ها و رادیکال‌ها وارد واکنش شده و پیوند کووالانسی را بر روی ساختار غشا ایجاد می‌کنند [۶۳]. در پژوهشی مونومر اکریلیک اسید توسط فرآیند پلیمرایزیون پیوندی بر روی رادیکال‌های آزاد سطح غشای پلی آمیدی پیوند زده شد (شکل ۲-۱۴) [۷۴].

¹ Graft polymerization

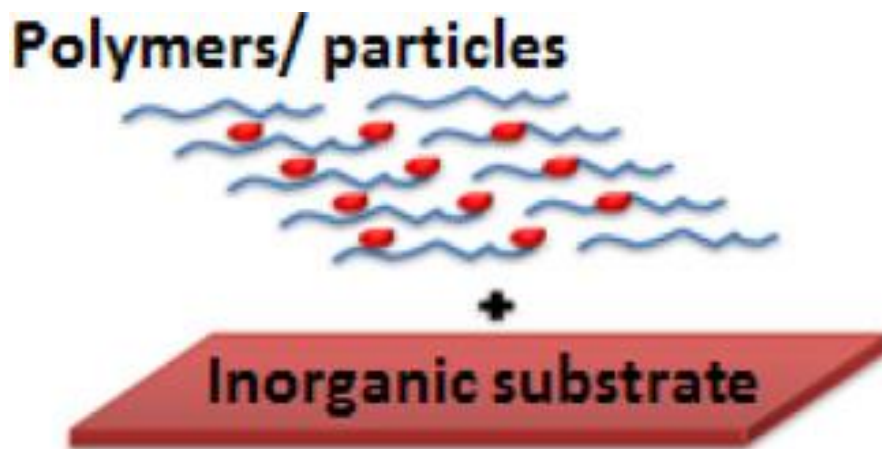


شکل (۲-۱۴) طرح اصلاح فتو شیمیایی غشا پلی سولفون با کوپلیمرسیون مونومرها [۶۵]

۲-۱۶-۶- اصلاح غشاهای پلیمری با ایجاد ساختارهای نانوکامپوزیتی

اخیرا برای غلبه بر مشکلات ناشی از غشاهای پلیمری از جمله گرفتگی غشا که منجر به کاهش شار عبوری می‌شود، استفاده از ترکیبات نانویی غیرآلی آب‌دوست از جمله نانوذرات، نانوصفحات و نانولوله‌ها به منظور اصلاح غشاهای پلیمری در حال گسترش می‌باشد (شکل ۲-۱۵). استفاده از نانومواد معدنی به دلیل ویژگی‌های آب-دوستی و تاثیر بسیار مثبت بر خواص ضدگرفتگی غشاهای پلیمری و همینطور به عنوان یک پرکننده (Fillre) در غشا به منظور بهبود ساختار، کاهش دهنده اندازه منافذ و افزایش عملکرد جداسازی در غشا به عنوان یکی از موضوعات اساسی و جذاب، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله نانوذراتی که به منظور اصلاح غشاهای پلیمری استفاده شده است می‌توان به نانوذرات سیلیکا، آلومینا، تیتانیا و نانولوله‌های کربن اشاره کرد. این نانومواد به دلیل داشتن خصوصیات منحصر به فردی چون سطح ویژه بالا، اندازه کوچک، چگالی خیلی کم، مقاومت کششی بالا و ویژگی‌های الکتریکی و دمایی خوب مورد توجه قرار گرفته‌اند. تثبیت نانومواد با پلیمرها به دو صورت انجام می‌پذیرد، یکی پوشش دادن نانومواد بر روی سطح غشاها و دیگری ترکیب کردن نانومواد با

محلول پلیمری قبل از تشکیل غشا می‌باشد. در سال‌های اخیر فناوری تهیه غشاها وارد حوزه جدیدی به نام غشاهای نانوکامپوزیتی گردیده است که به سرعت در حال پیشرفت می‌باشد. در این فناوری فقط با افزودن مقادیر اندک نانوافزودنی‌ها می‌توان خواص متنوعی را در غشاها بدست آورد. تحقیقات نشان می‌دهد که با افزودن نانومواد آب‌دوست، خصوصیات غشاهای پلیمری بهبود یافته و با توجه به اثراتی که بر روی کاهش گرفتگی و نیز افزایش میزان شار عبوری گذاشته است، عملکرد غشاها در تصفیه آب و پساب‌ها افزایش یافته است. به عنوان مثال در یک کار تحقیقاتی از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) به عنوان یک عامل اصلاح-کننده خصوصیات غشای پلیمری اولترافیلتراسیون در جهت کاهش گرفتگی غشای PVDF و افزایش شار عبوری استفاده شده است. این نانوذرات به دلیل داشتن ویژگی‌هایی همچون پایداری بالا و خصوصیات فوق آب-دوستی و ضدگرفتگی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۷۵-۷۸].



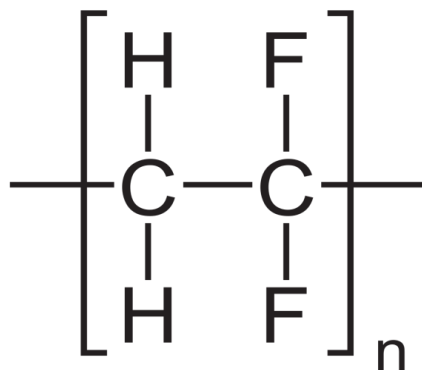
شکل (۲-۱۵) شماتیک اصلاح سطح غشا با افزودن نانوذرات [۶۵]

۱۷-۲- پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید^۱

پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF)، به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی همچون پایداری شیمیایی، حرارتی و مقاومت مکانیکی بالا به طور وسیع در ساخت غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸۰، ۷۹، ۱۱]. به عنوان پلیمر نیمه‌بلوری، فاز بلوری PVDF پایداری دمایی و فاز بی‌شکل آن انعطاف پذیری مطلوب غشاها را فراهم می‌کند [۸۱]. همچنین طول عمر غشاهای ساخته شده از PVDF در فرآیندهای معمولی حدود ۳ تا ۵ سال و در فرآیندهای مربوط به تصفیه آب ۵ تا ۱۰ سال گزارش شده است [۸۲]. ماهیت آب‌دوستی ضعیف و بالتبع آبگریزی این پلیمر، باعث گرفتگی غشا توسط مواد آلی در طی فرآیند جداسازی می‌شود و این گرفتگی غشا رابطه مستقیم با آب‌دوستی و ساختار غشا دارد [۸۰، ۸۳]. پژوهش‌های متعددی پیرامون اصلاح غشاهای پلیمری PVDF با هدف بهبود آب‌دوستی غشا و افزایش خصوصیات ضدگرفتگی انجام شده است. به عنوان نمونه، در پژوهشی از پلیمر PVP به منظور اصلاح غشاهای PVDF استفاده شد. نتایج نشان داد که آب‌دوستی غشا افزایش یافته و بازیابی شار غشا از ۳۷ درصد به حدود ۷۷ درصد رسید و در نتیجه خصوصیات ضدگرفتگی غشا بهبود یافت [۸۴].

از دیگر روش‌هایی که در جهت اصلاح خصوصیات غشاها استفاده می‌شود استفاده از نانوساختارهای غیرآلی به منظور اصلاح غشاهای پلیمری با هدف بهبود عملکرد جداسازی غشا و افزایش مقاومت آنها در برابر گرفتگی می‌باشد [۸۵]. از جمله نانوذراتی که به این منظور استفاده شده است می‌توان به نانوذرات اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)، اکسید روی (ZnO)، اکسید آهن (Fe_3O_4)، سیلیکا (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3)، تیتانا (TiO_2)، نانولوله‌های کربنی (NTC) و انواع زئولیت‌ها اشاره کرد. افزودن نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی در ماتریس پلیمری بر روی تراوایی، آب دوستی، گرینش‌پذیری، پایداری مکانیکی و حرارتی و خصوصیات آنتی باکتریال غشا تاثیر گذاشته و در نتیجه عملکرد غشا بهبود می‌یابد [۸۶-۸۸]. شکل ۲-۱۶ ساختار پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید را نشان می‌دهد [۸۹].

¹ Polyvinylidene fluoride



شکل (۱۶-۲) ساختار پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید [۸۱]

۱۸-۲- زئولیت ها

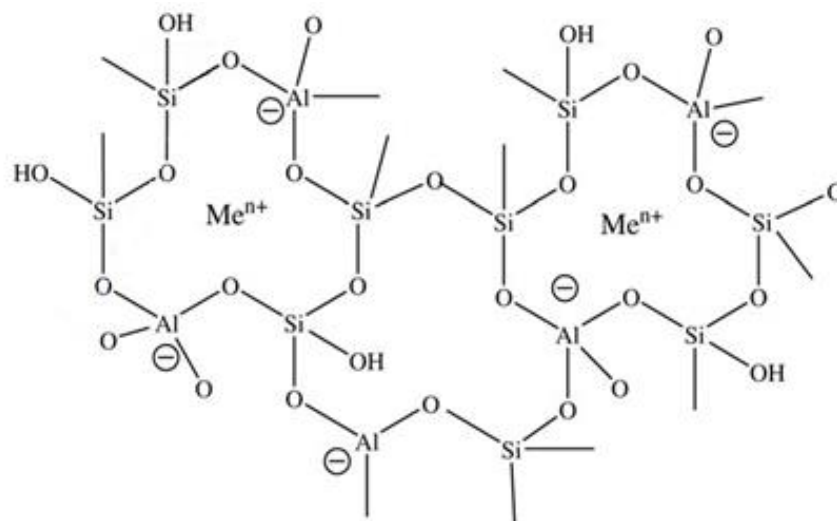
زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلورین فلز قلیایی با فرمول کلی $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$ می‌باشند که n ظرفیت کاتیون و M یون فلزی در هر قفس آلومینوسیلیکات می‌باشد. به عبارت دیگر، زئولیت ساختار حفره دار چهاروجهی سه‌بعدی از سیلیکا و آلومینا است. زئولیت‌ها به دلیل دسترسی فراوان، قیمت پایین، مقاومت شیمیایی، حرارتی و فیزیکی بالا، ساختار متخلخل با حفره‌های منظم، ظرفیت جذب و تبادل یونی بالا کاربرد وسیعی در حذف آلاینده‌های زیست محیطی از پساب‌ها دارند. زئولیت‌ها به دو صورت طبیعی و سنتزی یافت می‌شوند. از زئولیت‌های طبیعی می‌توان به موردنیت^۱، فیلیپسیت^۲، کلینوپتیلولیت^۳، چاپازیت^۴، مازیت^۵، پائولینگیت^۶ و بارریت^۷ اشاره کرد که در میان آنها رایج‌ترین زئولیت، کلینوپتیلولیت می‌باشد که در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹۰].

¹ Mordenite
² phillipsite
³ Clinoptilolite
⁴ Chabazite
⁵ Mazzite
⁶ Paulingite
⁷ Barrerite

۱۹-۲- کلینوپتیلولیت ها

کلینوپتیلولیت ها یکی از متداول ترین نوع آلومینوسیلیکات های طبیعی (زئولیت) هستند. این مواد دارای ساختار سه بعدی آلومینوسیلیکاتی هستند. در واقع این ترکیبات دارای ساختار چهاروجهی (چهار اتم اکسیژن حول یک اتم سیلیسیم) هستند که در آن حفره ها و کانال هایی با ابعاد ۱۰-۳ آنگستروم وجود دارد. در داخل این حفره ها به میزان ۲۰-۱۰ درصد آب وجود دارد. کلینوپتیلولیت به دلیل ویژگی های طبیعی خود به عنوان یک جاذب معدنی با ساختار منافذ میکرو شناخته می شود [۹۱].

در حقیقت کلینوپتیلولیت به عنوان یکی از فراوان ترین و پرکاربردترین و در عین حال ارزانه ترین نوع زئولیت ها مطرح می باشند. استفاده از نانومواد کلینوپتیلولیت در ماتریس پلیمری، می تواند به منظور بهبود خصوصیات آب-دوستی، کاهش گرفتگی و همچنین به عنوان یک پرکننده غیرآلی متخلخل در بهبود عملکرد جداسازی غشاها صورت پذیرد. همچنین این مواد دارای پتانسیل جذبی بالایی نیز می باشند. بنابراین اصلاح سطح کلینوپتیلولیت-ها، توسط اسید و مواد فعال سطحی با هدف بهبود ویژگی های آب دوستی و جذبی آنها صورت می گیرد [۹۰، ۹۲-۹۵]. شکل ۲-۱۷ ساختار دوبعدی زئولیت ها را نشان می دهد [۹۶].



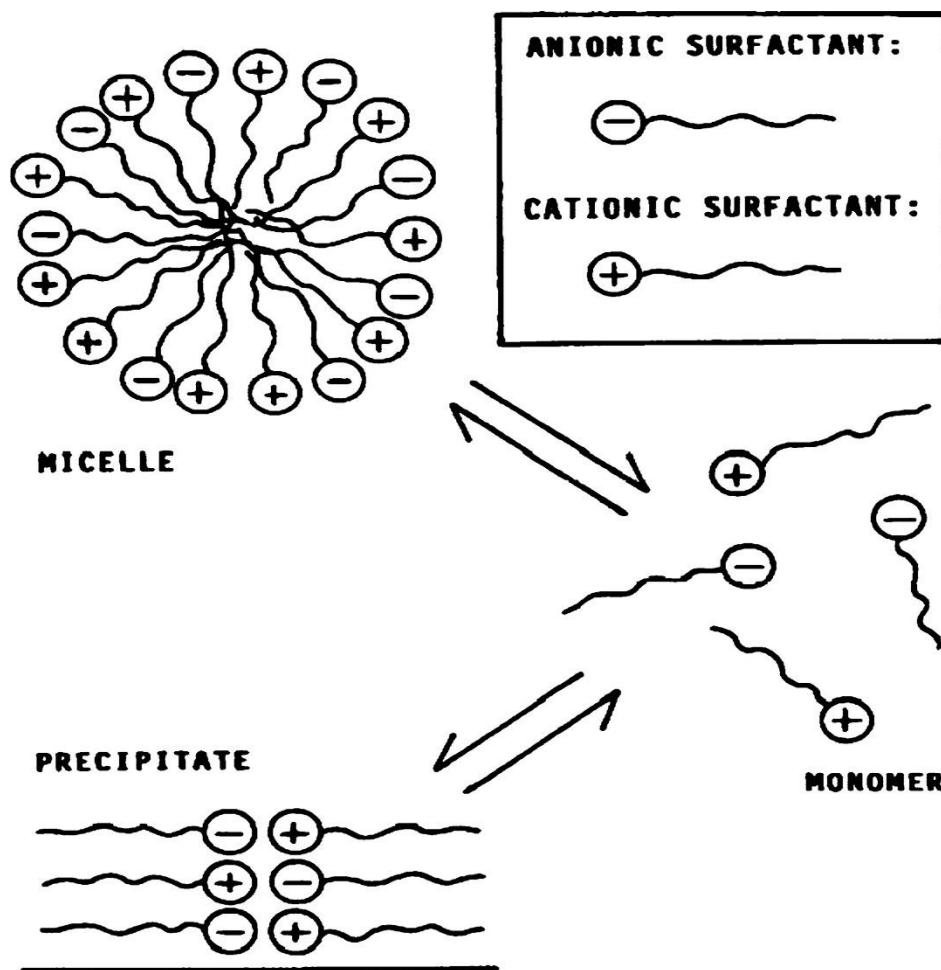
شکل (۲-۱۷) ساختار دوبعدی زئولیت ها [۹۶]

۲-۲۰- مواد فعال سطحی^۱

با توجه به خاصیت آبریزی پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF)، اصلاح کلینوپتیلولیت‌ها توسط مواد فعال سطحی و استفاده از آن‌ها در ساختار غشاها با هدف بهبود خواص آب‌دوستی غشا صورت می‌گیرد. مواد فعال سطحی یا سورفکتانت‌ها (Surfactant) موادی هستند که هنگامی که به مقدار بسیار ناچیز استفاده می‌شوند کشش سطحی آب را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهند. کلمه سورفکتانت مجموعه‌ای از کلمات " Surface active agent" می‌باشد. سورفکتانت‌ها معمولا ترکیباتی آلی هستند که دارای گروه‌های هیدروفوبیک (دافع آب) که نقش دم و دنباله را دارد و گروه‌های هیدروفیلیک (جاذب آب) که نقش سر را دارد می‌باشند. در واقع سورفکتانت‌ها موادی هستند که می‌توانند انرژی سطحی را بین سطوح به میزان زیادی تغییر دهند. خاصیت یک سورفکتانت‌ها معمولا بوسیله گروه‌های باردار به ۴ گروه سورفکتانت آنیونی (دارای بار منفی)، سورفکتانت کاتیونی (دارای بار مثبت)، سورفکتانت غیر یونی (بدون بار) و آمفوتریک (دارای بار در مجموع خنثی) تقسیم‌بندی می‌شوند. تعداد زیادی مولکول سورفکتانت می‌توانند در توده محلول به هم وصل شده و تشکیل توده‌ای به نام میسل (micelle) دهند. به غلظتی که در آن این میسل‌ها شروع به تشکیل شدن می‌کنند غلظت بحرانی تشکیل میسل یا CMC^۲ گویند. وقتی میسل‌ها شروع به تشکیل شدن کردند دم آنها تشکیل یک هسته مانند یک قطره روغن و سر یونی آنها یک پوسته بیرونی می‌سازد که تماس مطلوب با آب را بهبود می‌بخشد [۹۷]. در شکل ۲-۱۸ شماتیک تعادل اساسی در یک سیستم کاتیونی/آنیونی نشان داده شده است [۹۸].

^۱ Surfactant

^۲ Critical micelle concentration

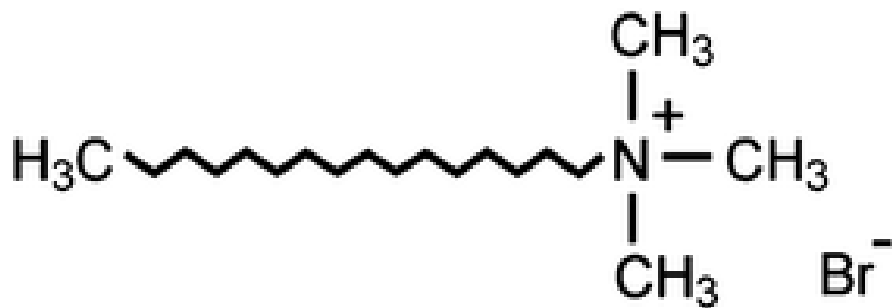


شکل (۲-۱۸) شماتیک تعادل اساسی در یک سیستم کاتیونی/آنیونی [۹۸]

۲-۲۱- اصلاح کلینوپتیلولیت ها توسط مواد فعال سطحی کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br Surfactant)

در کلینوپتیلولیت ها به دلیل وقوع جانشینی هم شکلی که در اتم های مرکزی چهار و یا هشت وجهی توسط کاتیون های با ظرفیت کمتر رخ می دهد، در نتیجه در سطوح آنها بار منفی دائمی ایجاد می شود که این بارهای منفی توسط کاتیون هایی همچون کلسیم، پتاسیم و سدیم خنثی می گردد. از آنجا که این کاتیون ها می توانند توسط سورفاکتانت های کاتیونی جایگزین گردند، بنابراین اصلاح سطح کلینوپتیلولیت ها، توسط اسید و مواد فعال سطحی با هدف بهبود ویژگی های آب دوستی و جذبی آنها صورت می گیرد.

مواد فعال سطحی کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید از طریق برهمکنش الکترواستاتیکی و ایجاد یک لایه پوششی آلی در سطح کلینوپتیلولیت سبب بهبود خصوصیات سطحی و جذبی ذرات شوند. در واقع این ترکیبات آلی کاتیونی جایگزین کاتیون‌های معدنی موجود در سطح ذرات کلینوپتیلولیت همچون سدیم و کلسیم شده و ویژگی‌های سطحی و جذبی آن بهبود می‌یابد [۹۹-۱۰۲]. بنابراین استفاده از این نانومواد اصلاح شده با توجه به ویژگی‌های برجسته آنها با هدف بهبود خصوصیات آب‌دوستی سطح غشا و همچنین به عنوان یک ماده غیرآلی پرکننده به منظور افزایش عملکرد جداسازی غشاها حائز اهمیت می‌باشد. ساختار شیمیایی مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در شکل ۲-۱۹ نشان داده شده است [۱۰۳].



شکل (۲-۱۹) ساختار شیمیایی مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) [۱۰۳]

۲-۲۲- نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$

اخیرا استفاده از نانومواد به دلیل داشتن خصوصیات منحصر به فردی چون سطح ویژه بالا، اندازه کوچک، چگالی خیلی کم، مقاومت کششی بالا و ویژگی‌های الکتریکی و دمایی خوب مورد توجه قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر فناوری تهیه غشاها وارد حوزه جدیدی به نام غشاهای نانوکامپوزیتی گردیده است که به سرعت در حال پیشرفت می‌باشد. در این فناوری فقط با افزودن مقادیر اندک نانوافزودنی‌ها می‌توان خواص متنوعی را در غشاها ایجاد کرد. در این میان کاربرد نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در ماتریس پلیمری، با توجه به گروه‌های عاملی هیدروکسیل موجود در سطح آنها می‌تواند به منظور بهبود خواص آب‌دوستی و ضدگرفتگی و همچنین به عنوان

یک پرکننده غیرآلی در بهبود عملکرد جداسازی غشاها صورت می‌پذیرد. همچنین از دیگر ویژگی‌های نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ، می‌توان به خصوصیات جذبی بالای آهن و نیکل و همینطور حضور سیلیس در آن به منظور افزایش مقاومت مکانیکی غشا اشاره کرد.

۲-۲۳- غشاهای پلیمری اصلاح شده و حذف رنگ‌ها

در ادامه برخی از تحقیقات انجام شده پیرامون ساخت و اصلاح غشاهای پلیمری با مواد و افزودنی‌های مختلف و استفاده از آن‌ها در حذف رنگ‌ها از پساب‌های رنگی آورده شده است.

- در پژوهشی از نانوذرات $\text{Al}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$ پوشش داده شده با SiO_2 به منظور اصلاح غشاهای پلیمری PVDF استفاده کردند. نتایج نشان داد که حضور این نانوذرات در غشا سبب بهبود ساختار غشا و افزایش عملکرد آن در نمزدایی آب دریا می‌گردد [۸۸].

- در پژوهشی اصلاح غشاهای پلیمری PVDF با استفاده از نانولوله‌های هالوئیت اصلاح شده با دوپامین را به منظور حذف رنگزای مستقیم استفاده کردند. نتایج نشان از بهبود خواص آب‌دوستی و ضد گرفتگی غشا داشت. همچنین نتایج نشان داد که غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با این نانوذرات سبب افزایش راندمان حذف رنگ‌ها از پساب‌های رنگی می‌شود [۱۱].

- در پژوهشی اثر ژئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلویت اصلاح شده با مواد فعال سطحی کاتیونی، در غشای مرکب لایه نازک پلی اتر سولفون (PES) در فرآیند اسمز مستقیم (FO) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان از افزایش آب‌دوستی غشا، بهبود تراوایی آب و افزایش جداسازی نمک توسط غشا داشت [۹۵].

- در پژوهشی حذف RB5^1 توسط غشاهای پلیمری PVDF/PVP or EG مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن PVP و EG (اتیلن گلیکول) سبب افزایش تخلخل و اندازه منافذ می‌شود. در

¹ Reactive blue 5

مقایسه با EG، اثر PVP بر خواص پلی وینیلیدن فلوراید بیشتر واضح است که سبب کاهش آبریزی غشا، ایجاد حفره‌های بزرگ، پایداری و مقاومت مکانیکی کم می‌شود. همچنین راندمان حذف رنگ در هر دو افزودنی بالای ۹۹ درصد بود [۱۰۴].

- در تحقیقی کاربرد اکسیدهای گرافن عامل‌دار شده با سولفونیک‌اسید (SGO/PVDF) در بهبود آبدوستی، نفوذپذیری و خواص ضدگرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی اولترافیلتراسیون مورد بررسی قرار گرفت. آبدوستی غشاها یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های غشاها است زیرا بر میزان فلاکس آب و ویژگی ضدگرفتگی و پایداری در برابر گرفتگی غشا بسیار موثر می‌باشد. در اثر افزودن نانوذرات زاویه تماس آب از ۷۸ درجه در pure-PVDF به ۵۰ درجه در P-SGO 0/8 کاهش یافت که نشان از افزایش آب-دوستی این غشاهای نانوکامپوزیتی داشت. افزودن نانوذرات سبب بهبود ساختار منافذ و افزایش نفوذپذیری شد که دلیل آن تبادل سریع بین حلال و غیرحلال می‌باشد. در غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشاهای بدون نانوذرات، فلاکس آب از ۲۹۰ به $740 \text{ L/m}^2\text{h}$ افزایش یافت که یکی از دلایل آن وجود گروه‌های عاملی سولفونیک ($-\text{SO}_3\text{H}$) در سطح نانوذرات اکسیدگرافن است که سبب جذب بیشتر مولکول‌های آب می‌شود. همچنین نسبت بازیابی فلاکس (FRR) در غشاهای نانوکامپوزیتی P-SGO از ۵۰ درصد به حدود ۸۹ درصد افزایش یافت که دلیل آن تخلخل، اندازه منافذ و طبیعت آب-دوستی غشا SGO است. به عبارت دیگر با افزودن این نانوذرات به دلیل افزایش خصوصیات آبدوستی سطح غشا، میزان پس‌زنی پروتئین‌های آبریز در سطح غشا افزایش یافته و در نتیجه پایداری غشاها در برابر گرفتگی افزایش می‌یابد و این یعنی خصوصیات ضدگرفتگی غشا با افزودن نانوذرات SGO حاوی گروه‌های عاملی آبدوست ($-\text{SO}_3\text{H}$) بهبود یافت [۱۰۵].

- در پژوهشی تصفیه پساب‌های رنگی توسط غشای پلیمری PVDF/Ag-TiO₂-APTES بررسی شد. به دلیل اینکه PVDF/Ag-TiO₂-APTES در ماتریس غشا دارای مقادیر زیادی گروه‌های عاملی آب-دوست هیدروکسیل و آمین می‌باشد، واکنش بین غشا و آب افزایش یافته و انرژی سطح غشا PVDF

افزایش و در نتیجه آب‌دوستی غشا بهبود می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که با افزودن این نانوذرات راندمان حذف متیلن بلو (MB) تا ۹۰/۱ درصد افزایش یافت [۱۰۶].

- در پژوهشی ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی اولترافیلتراسیون PES/ CuO/ZnO با هدف بهبود نفوذپذیری و خواص ضدگرفتگی مورد بررسی قرار گرفت. در خصوص زبری سطح غشا (roughness) نتایج نشان می‌دهد که غشا PES (فاقد نانوکامپوزیت) زبری سطحی بیشتری نسبت به غشای نانوکامپوزیتی دارد. با افزودن نانوکامپوزیت CuO/ZnO کاهش زبری سطح غشا مشاهده شد. کمترین و بهینه‌ترین میزان زبری در مقدار ۰/۲ wt% نانوکامپوزیت CuO/ZnO مشاهده شد. با افزایش مقدار بیشتری از این نانوکامپوزیت‌ها میزان زبری سطح رشد کمی پیدا کرد که از دلایل اصلی این افزایش می‌توان به تجمع نانوکامپوزیت‌های CuO/ZnO در مقادیر بالا اشاره داشت. بنابراین با توجه به اینکه پروتئین‌های بیشتری در گودی‌های سطح غشاها جذب می‌شوند، لذا می‌توان گفت که هرچه زبری سطح غشا کمتر باشد، میزان گرفتگی غشاها کمتر شده و در نتیجه خصوصیات ضدگرفتگی غشاها بهبود می‌یابد. با افزودن نانوذرات درصد حذف آلبومین (BSA) به حدود ۹۸ رسید و غشا دارای ساختاری با منافذ انگشت مانند شد. همچنین با افزودن نانوذرات میزان فلاکس آب تا ۳۲ درصد افزایش یافت [۱۰۷].

- در پژوهشی از غشای PVDF/EG به منظور حذف رنگزا استفاده شد. نتایج نشان داد که افزودن اتیلن گلیکول ضمن بهبود خصوصیات غشای پلی وینیلیدن فلوراید دارای پتانسیل بهتری در حذف رنگزای راکتیو آبی از پساب نساجی دارد [۱۰۸].

- بررسی خصوصیات ضدگرفتگی نانوتیوب‌های کربن چند دیواره پوشیده شده با پلی پیرول (PPy-) MWCNTs/PVDF در تحقیقی بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوتیوب‌های کربن به پلیمر PVDF، زاویه تماس آب کاهش می‌یابد و در نتیجه خصوصیات آب‌دوستی سطح غشا بهبود یافت. میزان تخلخل افزایش و ساختار منافذ به صورت انگشت مانند شد. همچنین نتایج نشان داد که میزان

فلاکس آب این غشای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای بدون نانوذرات از ۱۵۳ به ۳۸۰ L/m²h افزایش یافت [۱۰۹].

- حذف رنگ آلی Egacide red G200 با سیستم ترکیبی جداسازی غشایی و جذبی در تحقیقی بررسی شد. نتایج نشان داد که غشای میکروفیلتراسیون به طور موثر جاذب^۱ PAC را از آب جداسازی می‌کند. همچنین نتایج نشان داد که تمایل PAC برای تشکیل گرفتگی برگشت‌ناپذیر در سطح غشا کم می‌باشد [۱۱۰].

- در پژوهشی ساخت غشا کامپوزیتی نانوتیوب‌های کربن چند دیواره عامل دار شده با پلی آنیلین (MWCNT-PANI/PVDF) انجام شد. افزودن این نانوذرات سبب افزایش تخلخل، اندازه منافذ و افزایش آب‌دوستی غشا و کاهش زاویه تماس آب از ۹۲ به ۵۴/۸ درجه شد. با افزایش نانوذرات راندمان حذف اسید هیومیک (HA) افزایش و به ۸۱ درصد رسید. فلاکس ریکاوری (FRR) از ۴۳ درصد در غشای بدون نانوذرات به ۸۵ درصد در غشای کامپوزیت شد [۱۱۱].

¹ powdered activated carbon

فصل سوم: مواد و روش ها

۱-۳- مقدمه

در این فصل ابتدا مواد و تجهیزات استفاده شده در این پژوهش آورده شده است. در ادامه به مواد شیمیایی به کار رفته و همچنین روش تهیه و ساخت نانوذرات و غشاهای پلیمری و نانوکامپوزیتی پرداخته شده است. در انتها روش آنالیزهای مربوط به شناسایی و مشخصه‌یابی نانوذرات و غشاهای ساخته شده بیان گردیده است.

۲-۳- مواد و تجهیزات

در جداول ۱-۳ و ۲-۳ برخی مواد و تجهیزات استفاده شده در طول اجرای پژوهش حاضر آورده شده است.

جدول (۱-۳) لیست مواد استفاده شده در پژوهش حاضر

نام لاتین و یا علامت اختصاری	مدل و شرکت سازنده	مواد
polyvinylidene fluoride(PVDF)	Kynar 761	پلیمر پلی‌وینیلیدن فلوراید
Dimethylacetamide (DMAc)	Merk	حلال دی‌متیل استامید
Clinoptilolite	Negin powder	کلینوپتیلولیت طبیعی
Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br)	Merk	مواد فعال سطحی هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید
HCL	Merk	اسید هیدروکلریک
Ferrite Nitrates (Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O)	Merk	نیتрат آهن
Nickel Nitrates (Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	Merk	نیترات نیکل
TEOS	Merk	تترا اتیل اورتوسیلیکات
NaOH	Merk	سدیم هیدروکسید
Reactive Red 120 dye	Dycos	رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰
Ethanol	Bidestan	اتانول
Distilled water	-	آب مقطر

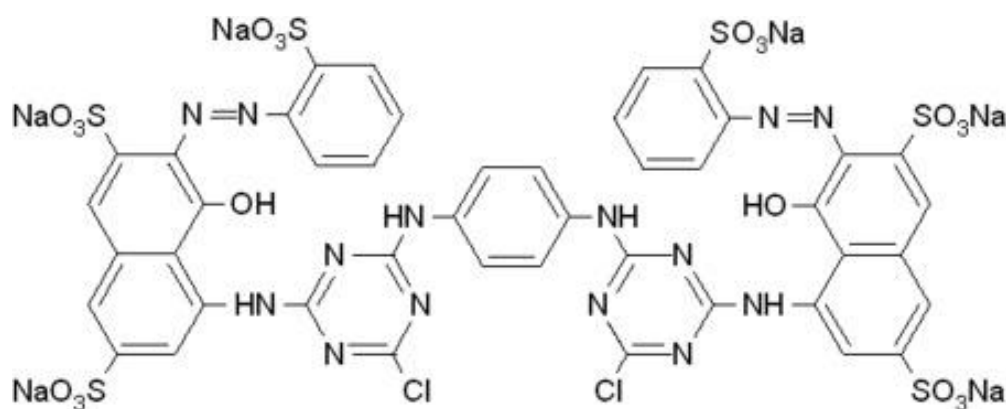
جدول (۲-۳) لیست تجهیزات استفاده شده در پژوهش حاضر

نام دستگاه	مدل و شرکت سازنده	کاربرد
طیف سنج UV-Vis spectrophotometer	(Lambda 25, Perkin Elmer, USA)	تعیین غلظت رنگزا
فیلم کش	(ZOA 2000.100, ZEHNTNER)	تهیه فیلم غشا
آون	(UM400, Memmert, Germany)	حذف رطوبت و خشک کردن مواد
همزن مغناطیسی	(Ika-Werke, RCT Basic)	همزدن و یکنواخت کردن محلول‌ها
دستگاه گریز از مرکز (سانتریفیوژ)	(PIT320, Pole Ideal Tajhiz Co., Iran)	جدا کردن ذرات از محلول‌ها
حمام اولتراسونیک	(HB4, Ika, Germany)	دیسپرس کردن یکنواخت مواد در محلول
ترازوی دیجیتالی (با دقت ۰.۰۰۰۱ گرم)	(Kern, Germany)	اندازه‌گیری جرم مواد
pH متر	Mettler Toledo	تعیین pH محلول
زاویه تماس سنج (CA)	(Static Contact Angle Meter, Mehrtavnegar, Iran).	تعیین زاویه تماس قطره آب با سطح غشا
میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)	(MIRA3, TESCAN, Czech)	بررسی مورفولوژی غشا
میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)	(Dual Scope, C-26, DME, Denmark)	بررسی زبری سطح غشا
طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)	(Spectrum one, PerkinElmer, USA)	تعیین گروه‌های عاملی غشا و نانوذرات
طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)	(MIRA3, TESCAN, Czech)	شناسایی عناصر موجود در غشا
طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)	PW1730, PHILIPS,) (Netherlands)	شناسایی ساختار کریستالی نانوذرات

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل آلاینده رنگزای آلی و نانوذرات و پلیمرها و حلال‌های استفاده شده در تهیه و ساخت غشاهای پلیمری و نانوکامپوزیتی می‌باشند که در ادامه آورده شده است.

رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ و روش اندازه گیری آن

برای تهیه محلول پساب سنتزی از رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) ساخت شرکت Dycos استفاده شد. رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با جرم مولکولی ۱۴۶۹.۳۴ گرم بر مول دارای ساختار دی‌آزو بوده و در دسته رنگزاهای با بار آنیونی تقسیم بندی می‌شود. از آنجا که رنگزاهای راکتیو آزو محلول در آب، سمی، جهش‌زا و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی بوده و همچنین پایداری بالایی در مقابل نور و عوامل شیمیایی دارند، در نتیجه به راحتی با روش‌های معمول جداسازی نمی‌شوند. ساختار و خصوصیات شیمیایی این رنگزا به ترتیب در شکل ۱-۳ و جدول ۳-۳ آورده شده است.



شکل (۱-۳) ساختار شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ [۱۱۲]

جدول (۳-۳) خصوصیات شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ [۱۱۲]

راکتیو قرمز ۱۲۰ (Reactive Red 120 (RR120))	نام شیمیایی رنگزا
$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$	فرمول شیمیایی
۱۴۶۹.۳۴ g/mol	جرم مولکولی
۷۰ g/L	انحلال پذیری در آب
آنیونی	طبقه‌بندی بر اساس بار سطحی
$\lambda_{Max} = 512 \text{ nm}$	طول موج بیشینه جذب
دی‌آزو	طبقه بندی بر اساس کروموفور

پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF)

به عنوان پلیمر نیمه بلوری، فاز بلوری PVDF پایداری دمایی و فاز بی شکل آن انعطاف پذیری مطلوب غشاها را فراهم می‌کند. PVDF به دلیل این خواص برجسته، در مقایسه با سایر مواد پلیمری رایج، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش برای ساخت غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی از پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF, Kynar 761) ساخت شرکت Arkema فرانسه به عنوان ماتریس پلیمری استفاده شد. در جدول ۳-۴ خصوصیات این پلیمر نشان داده شده است.

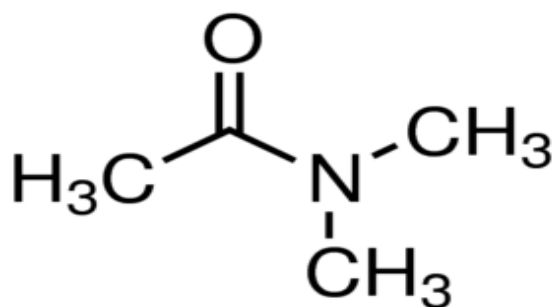
جدول (۴-۳) خصوصیات پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF)

شماره محصول	جرم مولکولی (M_w , g/mol)	چگالی ظاهری (g/cm^3)	نقطه ذوب ($^{\circ}C$)	TG^1 ($^{\circ}C$)
Kynar 761	۳۷۰۰۰۰	۱/۷۸	۱۷۲-۱۶۵	(-۴۰) - (-۳۸)

¹Transition Glass

حلال دی متیل استامید^۱ (DMAc)

در این پژوهش از حلال دی متیل استامید (DMAc) با درجه خلوص بالای ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک به عنوان حلال پلیمر PVDF استفاده شد. این حلال قطبی با ساختار شیمیایی $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ دارای جرم مولکولی ۸۷/۱۲ گرم بر مول و دانسیته ۰/۹۴ گرم بر سانتی مترمکعب می باشد. ساختار شیمیایی حلال دی متیل استامید در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل (۲-۳) ساختار شیمیایی حلال دی متیل استامید

کلینوپتیلولیت طبیعی

کلینوپتیلولیت ها یکی از رایج ترین نوع آلومینوسیلیکات های طبیعی (زئولیت) با ساختار سه بعدی آلومینوسیلیکاتی هستند. به عبارتی این ترکیبات دارای ساختار چهاروجهی (چهار اتم اکسیژن حول یک اتم سیلیسیم) هستند که در آن حفره ها و کانال هایی با ابعاد ۱۰-۳ آنگستروم وجود دارد. در داخل این حفره ها به میزان ۲۰-۱۰ درصد آب وجود دارد. کلینوپتیلولیت به دلیل ویژگی های طبیعی خود به عنوان یک جاذب معدنی با ساختار منافذ میکرو شناخته می شود [۹۱]. در حقیقت کلینوپتیلولیت به عنوان یکی از فراوان ترین و پرکاربردترین و در عین حال ارزانترین نوع زئولیت ها مطرح می باشند. استفاده از نانومواد کلینوپتیلولیت در ماتریس پلیمری، می تواند به منظور بهبود خصوصیات آب دوستی، کاهش گرفتگی و همچنین به عنوان یک

¹ Dimethylacetamide

پُرکننده غیرآلی متخلخل در بهبود عملکرد جداسازی غشاها صورت پذیرد. همچنین این مواد دارای پتانسیل جذبی بالایی نیز می‌باشند. بنابراین اصلاح سطح کلینوپتیلولیت‌ها، توسط اسید و مواد فعال سطحی با هدف بهبود ویژگی‌های آب‌دوستی و جذبی آنها صورت می‌گیرد [۹۰، ۹۲-۹۵]. در این پژوهش کلینوپتیلولیت پودری از شرکت نگین پودر سمنان تهیه و به عنوان فاز پراکنده و افزودنی معدنی در تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفت.

مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA)

از مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) با جرم مولکولی ۳۶۴.۴۵ گرم بر مول ساخت شرکت مرک به عنوان اصلاح کننده خواص سطحی کلینوپتیلولیت استفاده شد.

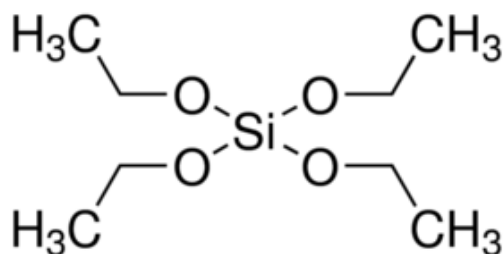
اسید هیدروکلریدریک (HCl)

از اسید هیدروکلریدریک (HCl) با درجه خلوص ۳۷ درصد ساخت شرکت مرک برای شستشو و اصلاح کلینوپتیلولیت قبل از فرآوری با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید استفاده شد.

تترا اتیل اورتوسیلیکات^۱، نیترات آهن و نیترات نیکل

از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش‌ساز سیلیکا و از نیترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و نیترات نیکل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان پیش‌سازهای فریت و نیکل ساخت شرکت مرک برای سنتز نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ استفاده شد. در شکل ۳-۳ ساختار شیمیایی پیش‌ساز تترا اتیل اورتوسیلیکات آورده شده است.

¹ tetraethylorthosilicate



شکل (۳-۳) ساختار شیمیایی پیش ساز تترا اتیل اورتوسیلیکات [۱۱۳]

۳-۳- روش اندازه گیری غلظت رنگزا

اندازه گیری غلظت رنگزاها بر اساس میزان نور مرئی جذب شده توسط رنگزا انجام می شود. مطابق با قانون بیر- لامبرت^۱ بین میزان جذب نور مرئی (طول موج ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر) و غلظت رنگزا رابطه مستقیم وجود دارد به طوریکه با افزایش غلظت ماده رنگزا، میزان جذب نور افزایش می یابد (رابطه ۱-۳).

$$\log \frac{I_{in}}{I_{out}} = ABS = \varepsilon LC + d \quad (\text{رابطه ۱-۳})$$

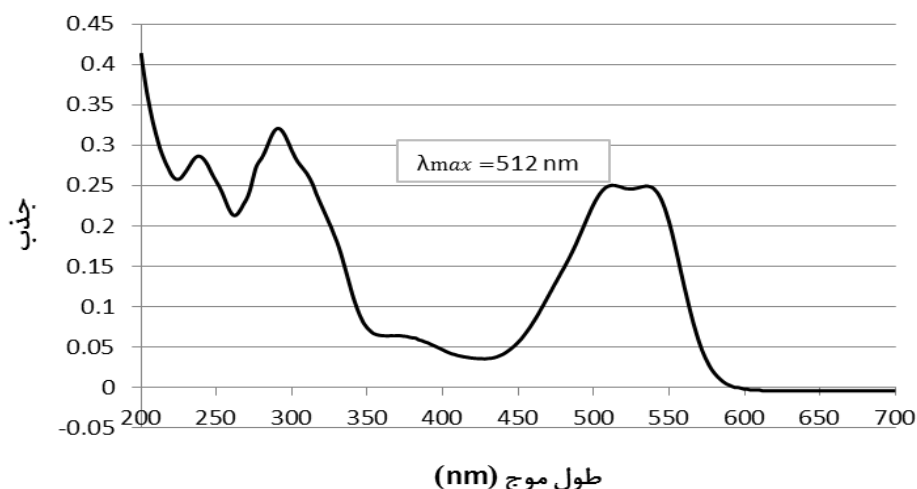
که در این معادله I_{in} میزان تشعشع ورودی، I_{out} میزان تشعشع خروجی، ABS میزان جذب در طول موج بیشینه جذب رنگزا (λ_{Max})، ε ضریب خاموشی (یک عدد ثابت مربوط به ماده رنگزا)، L طول سل دستگاه اسپکتروفتومتر، C غلظت ماده رنگزا و d عددی ثابت می باشد که با توجه به مقدار کوچکی که دارد از آن صرفه نظر می شود. از آنجا طول سل دستگاه (L) ثابت می باشد، معادله فوق به صورت رابطه ۲-۳ در می آید که در آن K مقدار عددی ثابتی می باشد.

$$ABS = KC \quad (\text{رابطه ۲-۳})$$

¹ Beer-Lambert law

تعیین طول موج بیشینه جذب (λ_{Max}) و رسم منحنی کالیبراسیون رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120)

برای تعیین طول موج بیشینه جذب (λ_{Max}) رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120)، ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (ppm) تهیه شد. سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتویی (UV-VIS) میزان جذب هر کدام از محلول‌های ساخته شده قرائت شد. در شکل ۳-۴ منحنی جذب بر حسب طول موج‌های ۲۰۰-۷۰۰ نانومتر برای غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر رنگزای RR120 نشان داده شده است. طول موج بیشینه جذب (λ_{Max}) برای این رنگزا ۵۱۲ نانومتر بدست آمد. همچنین در محدوده پایداری رنگزا با تغییر pH، تغییری در طول موج بیشینه جذب (λ_{Max}) مشاهده نشد.

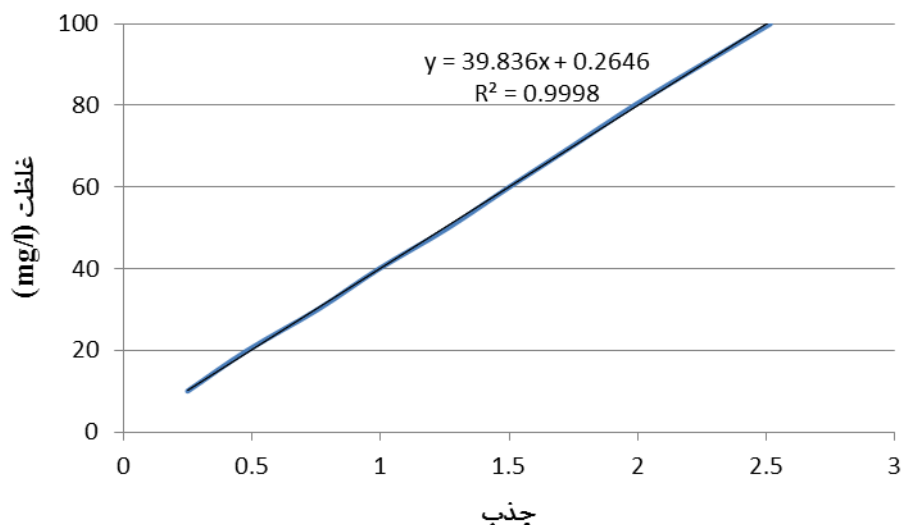


شکل ۳-۴ طیف رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ در محدوده طول موج مرئی (UV-VIS)

منحنی کالیبراسیون رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) در غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر رسم و در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. رابطه ۳-۳ رابطه بین غلظت رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ و میزان جذب (عدد قرائت شده توسط UV-VIS) را نشان می‌دهد.

(رابطه ۳-۳):

$$C = 39.836 \times ABS + 0.2646 ; R^2 = 0.9998 ; 0 \leq C \leq 100 ; 0 \leq ABS \leq 2.51$$

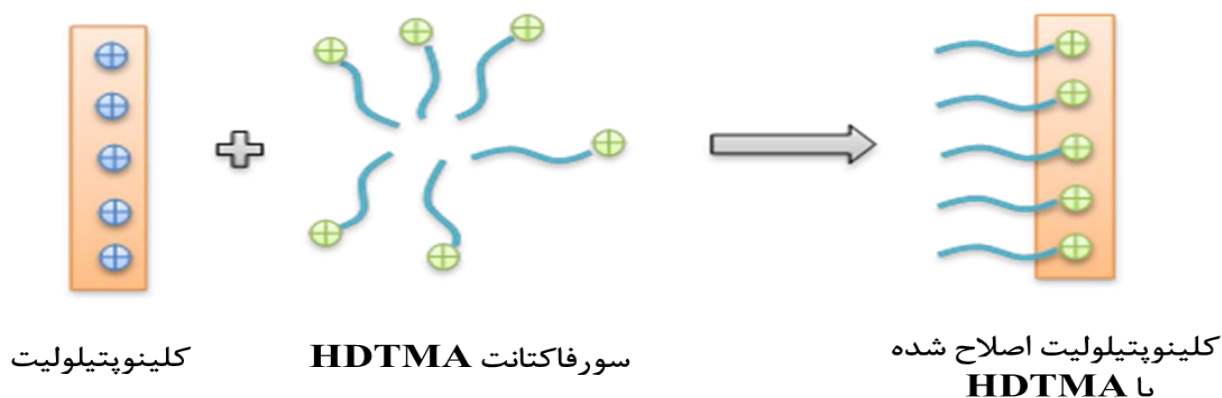


شکل (۳-۵) منحنی کالیبراسیون رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120)

۳-۴- اصلاح کلینوپتیلولیت (HDTMA- modified Clinoptilolite)

ابتدا به منظور حذف املاح و گرد و غبار موجود در سطح، کلینوپتیلولیت با آب دیونیزه چندین بار شستشو داده شد و پس از جداسازی از آب در آون (UM400, Memmert, Germany) در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شد. سپس مقدار ۳۵ گرم از آنرا در ۱۰۰ سی سی محلول ۰/۰۵ مولار HCl اضافه نموده و توسط همزن (Ika Werke RCT Basic) با سرعت ۵۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط هم زده شد. پس از آن کلینوپتیلولیت جداسازی شده و در آون در دمای ۷۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. در ادامه کلینوپتیلولیت اصلاح شده با اسید توسط آب مقطر چندین بار شست و شو شد (تا زمانیکه آب شفاف گردد). در انتها به منظور اصلاح سطح کلینوپتیلولیت توسط ماده فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA)، مقدار ۲۰ گرم از کلینوپتیلولیت تهیه شده از مرحله قبل را به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول توسط ماده فعال سطحی (۴ گرم بر لیتر) اضافه شد. سوسپانسیون فوق بر روی هم زن با سرعت ۱۵۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس مخلوط حاصل با آب مقطر شستشو داده شده و به وسیله سانتریفیوژ (PIT320, Pole Ideal Tajhiz Co, Iran) جداسازی و سپس در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی

گرماد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۱۰۱]. در ادامه نمونه برای تعیین خواص آن و استفاده از آن‌ها به منظور اصلاح غشاهای پلیمری آماده‌سازی شد. در شکل ۳-۶ شکل نمادین اصلاح کلینوپتیلولیت توسط ماده فعال سطحی کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید آورده شده است.



شکل (۳-۶) شکل نمادین اصلاح کلینوپتیلولیت با ماده فعال سطحی کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) [۱۱۴]

۳-۵- تهیه نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

برای تهیه نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ از روش سل-ژل استفاده شد [۱۱۳]. بدین منظور از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش‌ساز سیلیکا و نیترات‌های فلزی Fe:Ni به عنوان پیش‌سازهای فریت در نسبت‌های مولی به ترتیب ۲:۱ و حلال $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ با نسبت ۱:۴:۸ استفاده شد. ابتدا نیترات‌های فلزی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در آب دیونیزه حل و سپس محلول الکلی TEOS به آن اضافه شد. پس از ۱ ساعت تکان دادن شدید، به منظور تولید ژل، محلول مذکور (سل) به مدت ۴ روز در مخزن شیشه‌ای بسته در دمای اتاق قرار گرفت. سپس ژل تشکیل شده برای خشک کردن در آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا آئروژل بدست آید. سپس آئروژل تولیدی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در کوره پخته شد تا نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ به دست آید.

۳-۶- ساخت غشاهای پلیمری خالص و نانوکامپوزیتی

غشاهای پلیمری شامل غشاهای خالص (A) و غشاهای نانوکامپوزیتی (B-C-D) از طریق روش وارونگی فاز مرطوب^۱ با استفاده از حلال دی متیل استامید (DMAc) تهیه گردیدند [۱۱۵]. به دلیل پارامترهای قابل کنترل زیادی که در این روش نسبت به سایر روش‌های ساخت غشاهای پلیمری وجود دارد، روش وارونگی فاز روشی بسیار تطبیق پذیر بوده و لذا می‌توان انواع ساختار غشاها را با این روش بدست آورد. همچنین می‌توان با انجام آزمایشات مختلف، روش بهینه‌ای را برای ساخت غشا با خواص مورد نظر پیدا کرد.

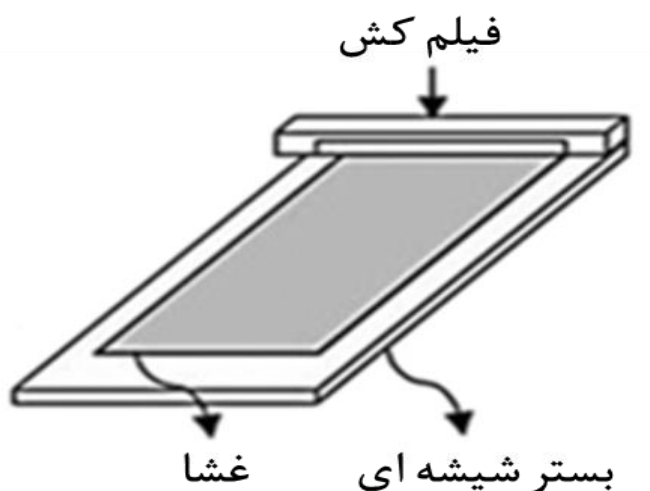
برای تولید غشاهای نانوکامپوزیتی، با هدف توزیع بهتر نانوذرات اصلاح شده کلینوپتیلولیت در حلال دی متیل استامید، مقادیر مشخصی از این نانوذرات و حلال در حمام اولتراسونیک (HB4, IKA, Germany) به مدت ۳۰ دقیقه صوت دهی شد و سپس پلیمر به مخلوط حلال و نانوذرات اصلاح شده به تدریج افزوده شده و محلول پلیمری حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده، حلال و PVDF به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط توسط همزن مکانیکی (Ika Werke RCT Basic) همزده شد. پس از آن محلول یکنواخت پلیمری بمنظور حبابزدایی ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک و سپس به مدت ۲۴ ساعت به صورت ثابت در دمای محیط قرار گرفت. فرآیند آماده‌سازی محلول‌های پلیمری حاوی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ برای ساخت غشاهای کامپوزیتی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ بدین صورت بود که ابتدا محلول پلیمری حاوی حلال دی متیل استامید (DMAc) و PVDF به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی (Ika Werke RCT Basic) همزده شد. سپس مقادیر مشخصی از نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ به محلول پلیمری اضافه شده و توسط اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه صوت دهی شد. در ادامه محلول یکنواخت پلیمری حاصل بمنظور حباب‌زدایی به مدت ۱۰ دقیقه به صورت ثابت در دمای محیط قرار گرفت.

¹ wet phase inversion method

در انتها با استفاده محلول‌ها/مخلوط‌های پلیمری تهیه شده، فیلمی بر روی بستر شیشه ای توسط فیلم کش با ضخامت ۱۸۰ میکرون (ZOA 2000.100, ZEHNTNER) تهیه شد و بلافاصله درون حمام آب مقطر قرار گرفت. پس از انجام وارونگی فازی و تبادل حلال و غیرحلال، غشای حاصله به منظور خروج حلال های باقیمانده و تا زمان استفاده، درون آب مقطر تازه نگه‌داشته شد.

شایان ذکر است روش ساخت غشاهای خالص دقیقاً مشابه غشاهای کامپوزیتی است با این تفاوت که در غشاهای خالص، پلیمر به تدریج به حلال خالص افزوده و تا انحلال کامل توسط هم زن مغناطیسی در دمای محیط هم زده شد.

در شکل ۷-۳ تصویر نمادین فیلم کش مورد استفاده در تهیه فیلم غشایی نشان داده شده است. همچنین جداول ۵-۳ و ۶-۳ به ترتیب ترکیب محلول پلیمری غشاهای ساخته شده حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با HDTMA و نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ را نشان می‌دهد.



شکل (۷-۳) شکل نمادین فیلم کش استفاده شده در تهیه فیلم غشایی [۱۱۶]

جدول (۳-۵) ترکیب و ویسکوزیته محلول پلیمری غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانو ذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)

نماد غشا	پلیمر PVDF (wt.%)	نانوکلینوپتیلولیت اصلاح شده (wt.%)	حلال DMAc (wt.%)	ویسکوزیته (Pa.s)
A	۱۸	۰	۸۲	۱/۹۲
B ₁	۱۸	۱	۸۱	۱/۹۵
C ₁	۱۸	۱/۵	۸۰/۵	۲/۲۷
D ₁	۱۸	۲/۵	۷۹/۵	۲/۲۹

جدول (۳-۶) ترکیب محلول پلیمری غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات NiFe₂O₄/SiO₂ (B₂-D₂)

نماد غشا	پلیمر PVDF (wt.%)	نانوکامپوزیت NiFe ₂ O ₄ /SiO ₂ (wt.%)	حلال DMAc (wt.%)
A	۱۸	۰	۸۲
B ₂	۱۸	۰/۱	۸۱/۹
C ₂	۱۸	۰/۲	۸۱/۸
D ₂	۱۸	۰/۳	۸۱/۷

۷-۳- روش های شناسایی مشخصات نانوذرات و غشاها

۷-۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FESEM)

در این روش سطوح غشا بوسیله اشعه نقطه‌ای روبش شده و پس از آن اشعه الکترونی بازتابش شده بوسیله لوله پرتو کاتدی جمع‌آوری و نمایش داده می‌شود. دسته تشعشعات بازتابش شده الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های پخش شده و اشعه ایکس می‌باشد. اما آنچه که در نهایت منجر به ایجاد تصویر می‌شود، الکترون‌های ثانویه خواهد بود. جمع‌آوری این الکترون‌های ثانویه بوسیله شناساگری است که در بالای نمونه قرار گرفته است. مورفولوژی سطح و سطح مقطع غشاها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FESEM) (MIRA3, TESCAN, Czech) در مرکز پژوهش متالوژی رازی بررسی شد. بدین منظور ابتدا نمونه‌های غشا در ابعاد ۲×۲ سانتی متر در دمای محیط خشک و با نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس با هدف افزایش قابلیت هدایت الکتریکی، به وسیله یک لایه نازک از پلاتین، لایه نشانی شدند و از سطح و سطح مقطع آنها تصاویر لازم تهیه شد.

۷-۳-۲- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۳ (EDX)

برای شناسایی ترکیب عنصری یک نمونه از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده می‌گردد. در این آنالیز که به عنوان بخشی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) می‌باشد، سطح نمونه بوسیله یک اشعه الکترونی درون میکروسکوپ تحت بمباران قرار گرفته و با برخورد الکترون‌های این اشعه به الکترون‌های مربوط به اتم‌های نمونه مورد نظر، برخی الکترون‌ها از جای خود خارج می‌شوند. از آنجا که جای این اتم‌ها نمی‌تواند خالی بماند و بایستی به حالت تعادل برسند، الکترون‌هایی از لایه‌های اتمی بالاتر به این جاهای خالی مهاجرت کرده و در نتیجه آنجا را پر می‌کنند. در طی این مهاجرت الکترون‌ها از لایه‌های بالاتر به لایه‌هایی پایین‌تر بخشی از انرژی مستهلک شده و به صورت اشعه ایکس منتشر می‌شود. در این پژوهش عناصر

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

² Field Emission Scanning Electron Microscope

³ Energy-dispersive X-ray spectroscopy

موجود در غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی توسط طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۱ (EDX) با استفاده از دستگاه FESEM مرکز پژوهش متالوژی رازی بررسی و شناسایی شد.

۳-۷-۳- میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (AFM)

بدین منظور نمونه‌های غشا در ابعاد ۲×۲ سانتی متر تهیه و زبری سطح^۳ غشاهای تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ (AFM) (Dual Scope C-26, DME, Denmark) بررسی شد. شایان ذکر است سطح مورد بررسی در اسکن توسط میکروسکوپ نیروی اتمی دارای ابعاد $10 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$ می باشد.

۳-۷-۴- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۵ (FTIR)

نمونه‌های غشا در ابعاد ۲×۲ سانتی متر تهیه و گروه‌های عاملی موجود در آنها با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۶ (FTIR) (Spectrum one, Perkin elmer, USA) در محدوده عدد موجی 4000cm^{-1} -۴۰۰ تعیین شد. همچنین از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۷ (FTIR) (AVATAR, Thermo,) (America) برای شناسایی گروه‌های عاملی نانوذرات استفاده شد.

۳-۷-۵- طیف سنجی پراش اشعه ایکس^۸ (XRD)

اشعه ایکس تابش الکترومغناطیس با طول موج کوتاه است که با کاهش سرعت الکترون‌های پرانرژی یا با انتقال الکترون در لایه درونی اتم‌ها ایجاد می‌گردد. XRD یکی از روش‌های مهم به منظور شناسایی فاز و ساختار کریستالی نانومواد در دمای مرجع می‌باشد. همچنین از XRD برای بررسی کمی و کیفی مواد شیمیایی، تعیین

¹ Energy-dispersive X-ray spectroscopy

² Atomic force microscopy

³ Surface roughness

⁴ Atomic force microscopy

⁵ Fourier Transform Infrared

⁶ Fourier Transform Infrared

⁷ Fourier Transform Infrared

⁸ X-ray Powder Diffraction

تنش و اندازه کریستال‌ها نیز استفاده می‌گردد. ساختار کریستالی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ با استفاده از طیف سنجی پراش اشعه ایکس^۱ (XRD) (PW1730, PHILIPS, Netherlands) شناسایی شد.

۳-۸- اندازه گیری تخلخل و شعاع متوسط منافذ غشا

با استفاده از روش وزن سنجی (رابطه ۳-۴) تخلخل کلی^۲ غشاها (ε) محاسبه شد [۱۱۷]. شعاع متوسط منافذ^۳ (r_m) توسط آزمایش اندازه گیری تراوایی آب خالص و با استفاده از معادله گروت- الفورت- فری (رابطه ۳-۵) تعیین شد [۱۱۸، ۱۱].

$$\varepsilon = \frac{(w_1 - w_2)/\rho_w}{(w_1 - w_2)/\rho_w + w_2/\rho_p} \quad (3-4)$$

در این معادله w_1 وزن غشای تر (g) و w_2 وزن خشک غشا (g)، ρ_w و ρ_p به ترتیب دانسیته آب (0/998 g/cm^3) و پلیمر PVDF (1/78 g/cm^3) می باشد.

$$r_m = \sqrt{\frac{((2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta l Q)}{(\varepsilon \Delta P)}} \quad (3-5)$$

در این معادله η ویسکوزیته آب ($8/9 \times 10^{-4} \text{Pa.s}$)، l ضخامت غشا (m)، Q حجم آب تراویده بر واحد زمان (m^3/s)، A سطح موثر غشا (m^2) و ΔP فشار عملیاتی غشا (Pa) می باشد. با هدف کاهش خطای آزمایشی، برای هر غشا سه نمونه تهیه شد و میانگین نتایج استفاده و گزارش شد.

۳-۹- تعیین زاویه تماس غشا

میزان آب دوستی سطح غشا با استفاده از پارامتر زاویه تماس^۴ قطره آب با سطح غشا توسط دستگاه Static Contact Angle Meter, Mehrtavnegar, Iran تعیین شد. داده ها و تصاویر زاویه تماس (CA) با قرار

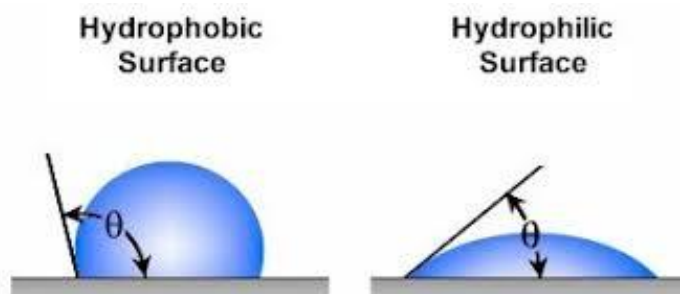
¹ X-ray Powder Diffraction

² porosity

³ Mean pore radius

⁴ Contact angle

دادن ۴ میکرولیتر آب مقطر بر روی سطح غشا برداشت و بررسی شد. به طور کلی هرچه زاویه تماس کوچکتر باشد، نشان‌دهنده مواد با آب‌دوستی بیشتر می‌باشد. در شکل ۳-۸ نحوه اندازه‌گیری زاویه تماس قطرات آب با سطوح غشا و میزان آب‌دوستی^۱ و آبگریزی^۲ آن به صورت نمادین نشان داده شده است.



شکل (۳-۸) شکل نمادین زاویه تماس قطرات آب با سطوح غشا و میزان آب‌دوستی آن

۳-۱۰- تعیین تراوایی آب خالص و بررسی عملکرد و مکانیسم جداسازی رنگزا توسط غشا
برای اندازه‌گیری تراوایی آب خالص^۳ و بررسی عملکرد غشاها در جداسازی رنگزا از سیستم جریان متقاطع^۴ استفاده شد (شکل ۳-۹). سطح موثر غشا در ماژول غشایی $50/24 \text{ cm}^2$ و به منظور رسیدن به حالت تعادل، غشا به مدت ۳۰ دقیقه تحت فشار ۱ بار قرار گرفت. با استفاده از غشاهای ساخته شده راندمان جداسازی رنگزای^۵ راکتیو قرمز ۱۲۰ در غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر تعیین شد. غلظت این رنگزا در محلول خوراک و در آب تراوش یافته از غشا توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (Perkin Elmer,

^۱ Hydrophilic

^۲ Hydrophobic

^۳ Pure water flux

^۴ Cross flow

^۵ Dye removal

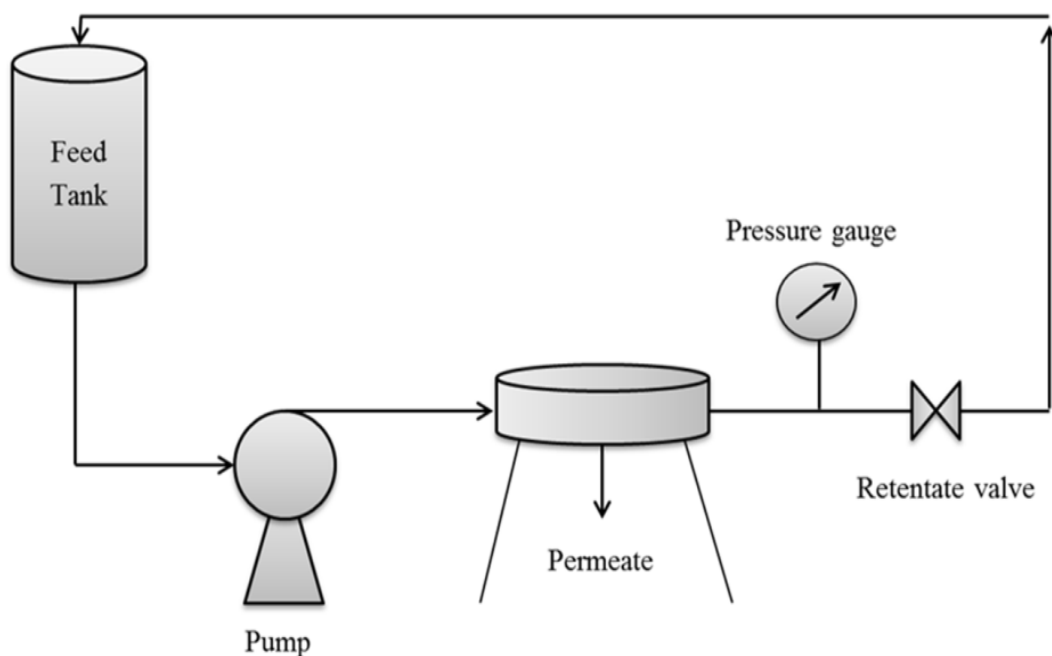
(Lambda 25, USA) در ماکزیمم طول موج جذب^۱ ۵۱۲ nm اندازه‌گیری شد. تراوایی آب خالص و درصد جداسازی رنگزا با استفاده از روابط ۶-۳ و ۷-۳ تعیین گردید [۳۶]:

$$J = \frac{V}{At} \quad (۶-۳)$$

در این معادله J ، V ، t و A به ترتیب تراوایی آب خالص $(\frac{L}{m^2.h})$ ، حجم آب تراوش یافته (L) ، زمان اندازه‌گیری حجم تراویده (h) و سطح موثر غشا (m^2) می‌باشند.

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (۷-۳)$$

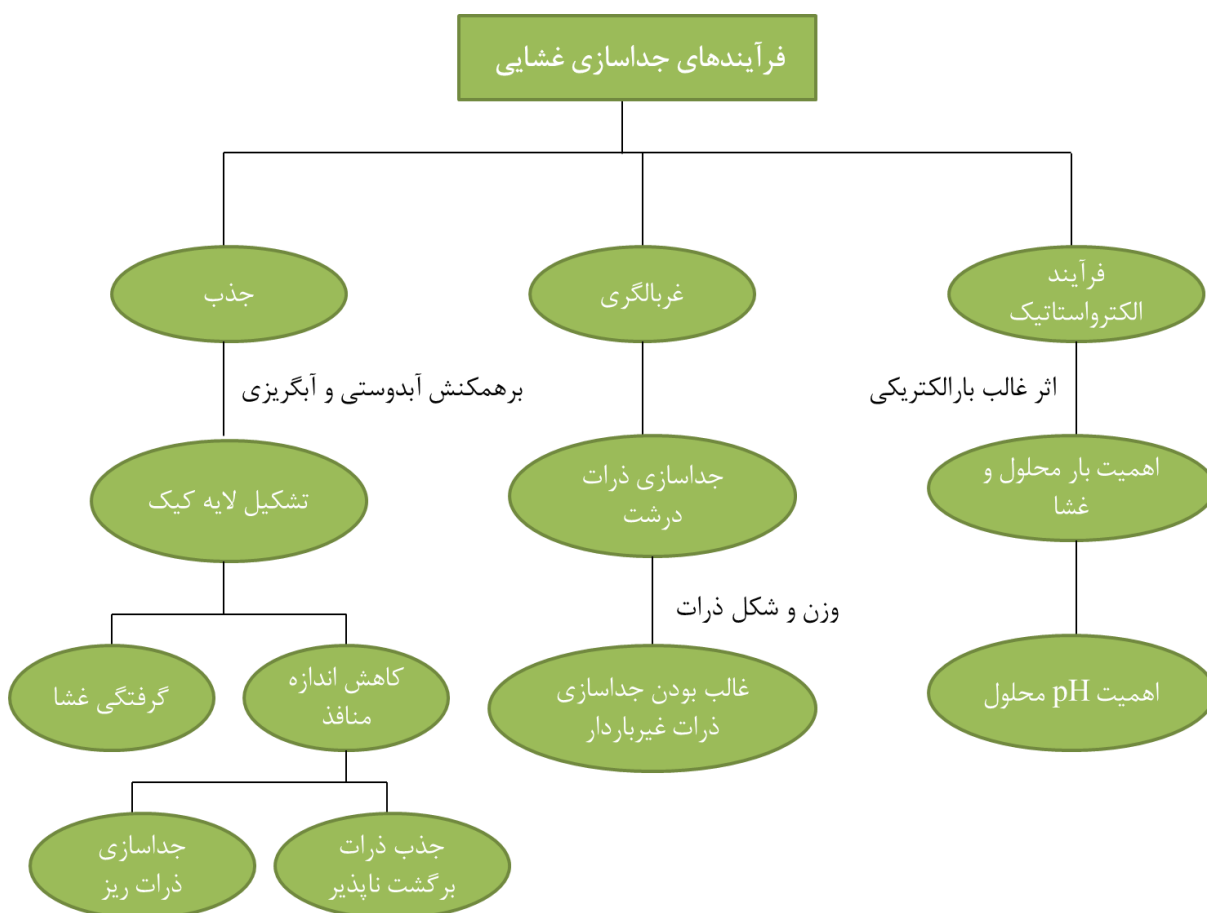
در معادله ۷-۳ نیز R درصد جداسازی رنگزا و C_p و C_f به ترتیب غلظت رنگزا در محلول خوراک و محصول تراویده می‌باشند.



شکل (۹-۳) نمادین از سامانه غشایی جریان مماسی متقاطع شبه پایا مورد استفاده در تعیین خواص جداسازی غشاهای تولید شده

¹ Wavelength of maximum absorption

در شکل ۳-۱۰ فرآیندهای جداسازی غشایی به صورت کلی نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، مکانیسم‌های جداسازی غشایی در سه دسته کلی شامل ۱- فرآیند الکترواستاتیک^۱ ۲- غربال‌گری^۲ و ۳- جذب^۳ طبقه‌بندی می‌شود. در جداسازی بر اساس بار الکترواستاتیک، بار الکتریکی عامل جدایشونده و بار سطح غشا به عنوان دو عامل مهم مطرح بوده و pH محلول نیز بسیار مهم می‌باشد. در مکانیسم غربال‌گری که جداسازی مواد بر اساس شکل و اندازه ذرات می‌باشد، از عبور ذرات با اندازه بزرگتر از اندازه منافذ غشا ممانعت بعمل می‌آید. در مکانیسم جذب نیز برهمکنش‌های آب‌دوستی یا آبگریزی سطح غشا در فرآیندهای جداسازی مواد نقش دارند [۱۱۹].



شکل (۳-۱۰) فرآیندهای کلی جداسازی غشایی [۱۱۹]

¹ Electrostatic process

² Seiving

³ Absorption

۱۱-۳- بررسی گرفتگی غشا

خصوصیات ضدگرفتگی غشاها با بررسی مقاومت کلی و نسبت بازیابی شار غشاها^۱ (FRR) تعیین شد. بدین منظور میزان گرفتگی غشاها در دو چرخه متوالی شامل گرفتگی غشا توسط محلول رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ به مدت ۱۸۰ دقیقه و سپس شستشوی آن با محلول HCl با خلوص ۳۷ درصد بررسی شد. به منظور تعیین نسبت بازیابی شار آب غشاهای ساخته شده، فلاکس آب مقطر قبل و بعد از عملیات جداسازی رنگزا اندازه گیری شد. غشاها بعد از جداسازی رنگزا، توسط محلول HCl ($pH = 3$) شستشو داده شدند. نسبت بازیابی شار غشاها (FRR) با استفاده از رابطه ۷-۳ تعیین شد:

$$\% FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (۸-۳)$$

در این معادله J_{w1} و J_{w2} به ترتیب تراوایی آب خالص قبل و بعد از عملیات جداسازی رنگزا می باشند. همچنین پارامترهای گرفتگی غشا شامل مقاومت کل (R_t)، مقاومت برگشت پذیر (R_r) و مقاومت برگشت ناپذیر (R_{ir}) به ترتیب با استفاده از روابط ۹-۳ و ۱۰-۳ و ۱۱-۳ تعیین شد [۳۶]:

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (۹-۳)$$

$$R_r = \left(\frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (۱۰-۳)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (۱۱-۳)$$

که در آن J_p فلاکس محلول حاوی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) می باشد.

¹ Flux recovery ratio

فصل چهارم: نتایج و بحث

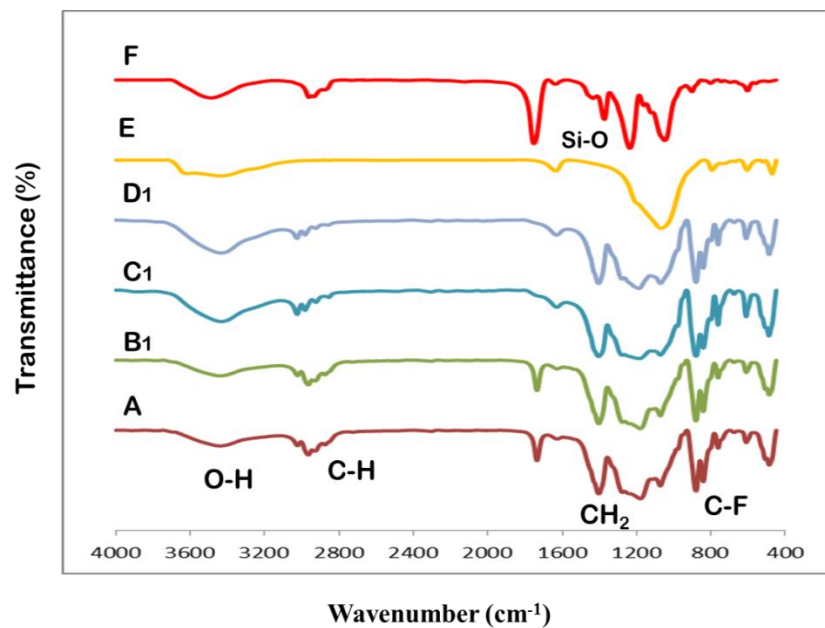
در این فصل ابتدا خصوصیات نانوذرات کلینوپتیلولیت خالص و اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-modified Clinoptilolite) و همینطور نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR ارائه می‌شود. در ادامه اثر افزودن این نانومواد بر خواص آب‌دوستی، زبری سطح، مورفولوژی، تخلخل، اندازه منافذ و عملکرد جداسازی غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی و بهبود خصوصیات ضد گرفتگی غشا مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین نتایج آنالیزهای FTIR، FESEM و AFM مربوط به شناسایی ساختار، مورفولوژی و زبری سطح غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی به تفصیل بیان می‌گردد.

۴-۲- ارزیابی خواص نانوذرات و غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی

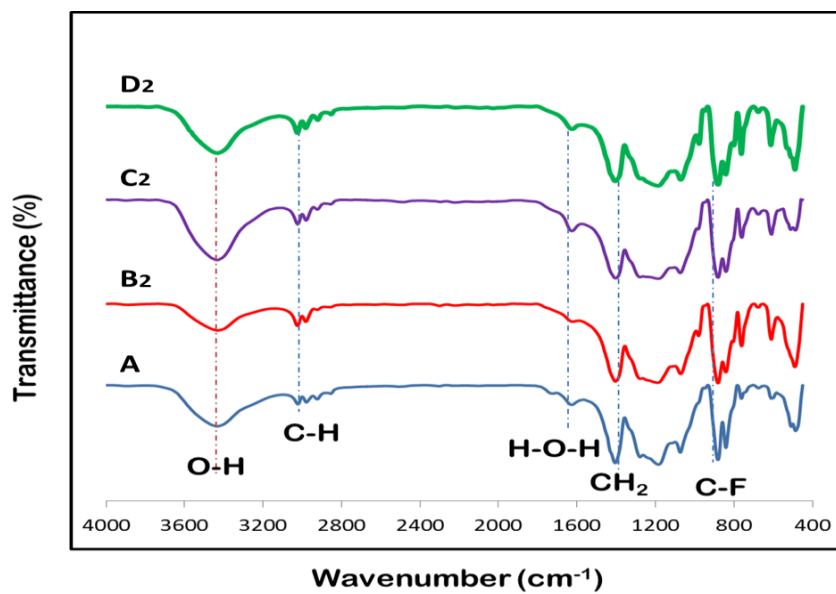
۴-۲-۱- نتایج آنالیز FTIR و XRD

به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در نانوذرات و غشاهای ساخته شده از آزمون FT-IR استفاده شد. شکل ۴-۱ و ۴-۲ نتایج آزمون FT-IR برای غشای خالص (A) و غشاهای نانوکامپوزیتی PVDF/HDTMA-modified Clinoptilolite ($\text{B}_1\text{-D}_1$) و $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{/PVDF}$ ($\text{B}_2\text{-D}_2$) و نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح نشده (E) و اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (F) را در محدوده $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. در طیف FTIR مربوط به کلینوپتیلولیت اصلاح شده (F) پیک شارپ مشاهده شده در 3485 cm^{-1} به دلیل حضور گروه عاملی O-H می‌باشد که نشان می‌دهد جذب و نگهداری آب توسط کلینوپتیلولیت اصلاح شده با سورفاکتانت بهبود یافته است. پیک مربوط به گروه‌های سیلانول بر روی سطح کلینوپتیلولیت در 3515 cm^{-1} ظاهر می‌شود که توسط ارتعاشات کششی O-H در محدوده 3100 cm^{-1} تا 3750 cm^{-1} پوشیده شده است. پیک‌های مشاهده شده در 2858 و 2927 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی ترکیبات آلیفاتیک CH_2 در سورفاکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید می‌باشد [۱۲۰]. نوارهای جذبی

در 1636 cm^{-1} به ارتعاش خمشی H-O-H، 986 cm^{-1} به ارتعاش کششی Si-O، 579 cm^{-1} و 460 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات خمشی Al-O-Si و Si-O-Si نسبت داده می‌شود. همچنین برای کلینوپتیلولیت اصلاح شده در مقایسه با کلینوپتیلولیت اصلاح نشده پیک‌هایی در محدوده $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل اصلاح اسیدی کلینوپتیلولیت و خروج ناخالصی‌های موجود در آن باشد. پیک 795 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی کوارتز یا SiO_2 باشد. همچنین پیک‌های ویژه ای برای کلینوپتیلولیت اصلاح شده (F) در 1434 ، 1373 ، 1236 و 2960 cm^{-1} در مقایسه با کلینوپتیلولیت اصلاح نشده (E) مشاهده شد. پیک cm^{-1} 1434 مربوط به ارتعاشات کششی C-H می‌باشد. بنابراین مقایسه این پیک‌ها و مطابقت آنها با مطالعات دیگر، اصلاح سطح کلینوپتیلولیت‌ها با اسید و مواد فعال سطحی را تایید می‌کند [95، 121، 122]. در خصوص طیف FTIR مربوط به غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی PVDF/HDTMA-modified Clinoptilolite مربوط به $(\text{B}_1\text{-D}_1)$ و $(\text{B}_2\text{-D}_2)$ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2/\text{PVDF}$ ، پیک‌های مشاهده شده در 2979 و 3022 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات CH_2 ، در 2923 و 841 و 881 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-H، C-F و C-C-C و پیک‌های مشاهده شده در 1073 ، 1184 و 1404 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های C-O، C-C و CH_2 می‌باشند. پیک شارپ مشاهده شده در 3434 cm^{-1} به دلیل حضور مقادیر بالای گروه عاملی O-H می‌باشد که نشان از بهبود جذب و نگهداری آب توسط غشاهای نانوکامپوزیتی دارد. پیک مشاهده شده در 1630 cm^{-1} نیز مربوط به H-O-H می‌باشد. افزایش شدت این پیک در غشاهای نانوکامپوزیتی نیز نشان از افزایش جذب و نگهداری آب دارد. همچنین برای غشاهای نانوکامپوزیتی (B-D) در مقایسه با غشای خالص (A) پیک 1726 cm^{-1} مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل، مشاهده نشد که می‌تواند به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین دم هیدروژنی سورفاکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و گروه‌های عاملی موجود در سطح غشا باشد [123، 124]. در ادامه نیز تصاویر آنالیز EDX مربوط به غشاهای نانوکامپوزیتی $(\text{B}_1\text{-D}_1)$ و $(\text{B}_2\text{-D}_2)$ ، حضور این نانوکلینوپتیلولیت‌های اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و همینطور نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در ساختار غشاهای نانوکامپوزیتی را تایید می‌کند.

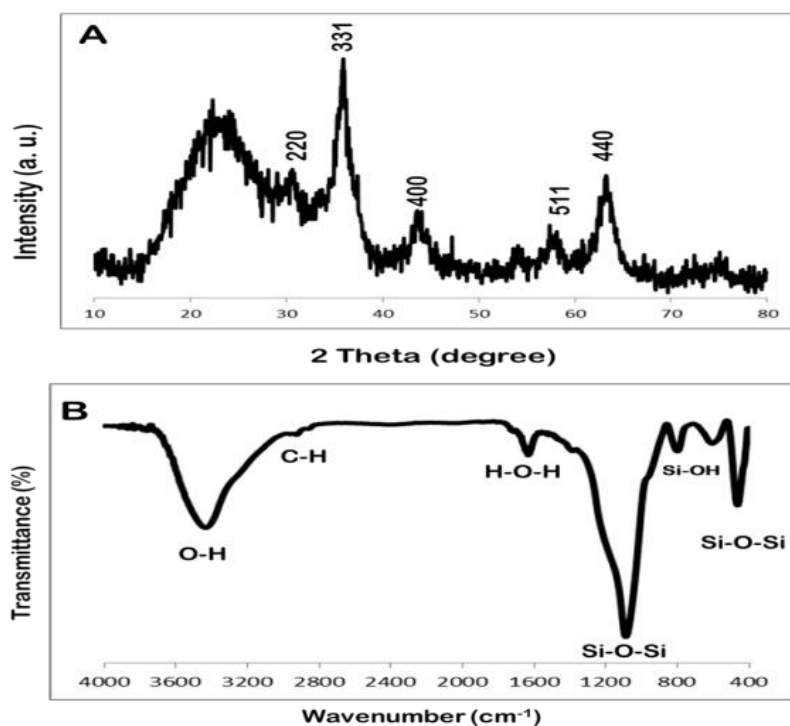


شکل (۴-۱) طیف FTIR مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) و نانوکلینوپتیلولیت اصلاح نشده (E) و اصلاح شده (F)



شکل (۴-۲) طیف FTIR مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ (B₂-D₂)

در شکل ۳-۴ A، الگوی XRD نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ حرارت داده شده در دمای 850°C نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود هیچگونه پیک ناخالصی در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود و تمام پیک‌ها، تشکیل نانوذرات خالص $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ با ساختار مکعبی و گروه فضایی fcc را تایید می‌نماید. همچنین پیک ظاهر شده در محدوده $2\theta = 23^\circ$ مشخصه ماتریس SiO_2 آمورف می‌باشد [۱۱۳، ۱۲۵، ۱۲۶]. طیف FTIR نانوذرات خالص $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ در شکل ۳-۴ B نشان داده شده است. باند جذبی در محدوده 1090 cm^{-1} و 467 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی Si-O-Si می‌باشد. باند جذبی مشاهده شده در محدوده 956 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی Si-OH می‌باشد. باندهای جذبی در محدوده 1640 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی OH و H-O-H می‌باشند. همچنین باند جذبی در محدوده 2918 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-H می‌باشد که با آنچه در سایر مراجع گزارش شده است، تطابق دارد [۱۱۳].

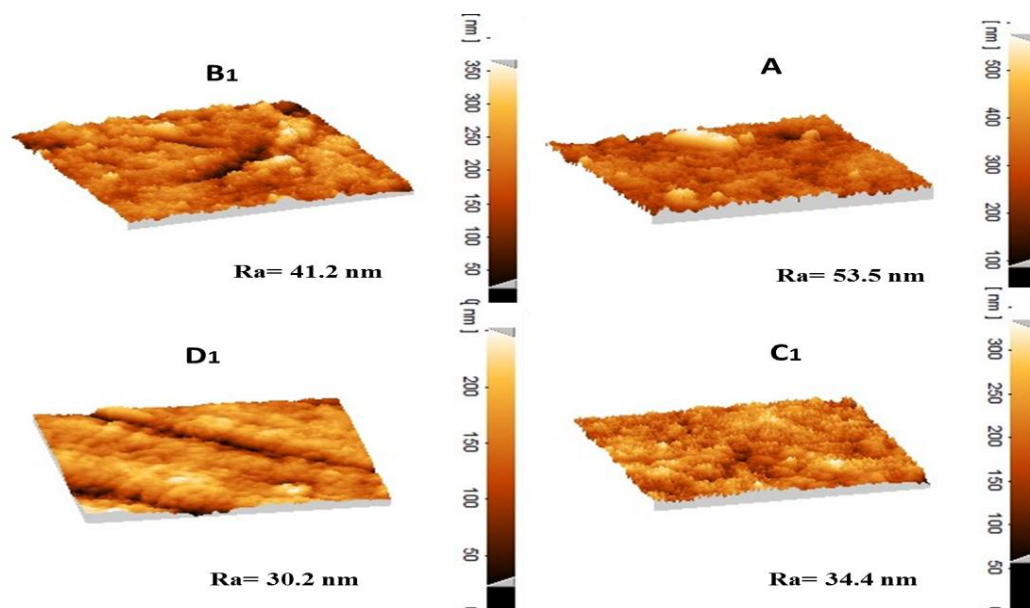


شکل (۳-۴) A- الگوی XRD و B- طیف FTIR نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

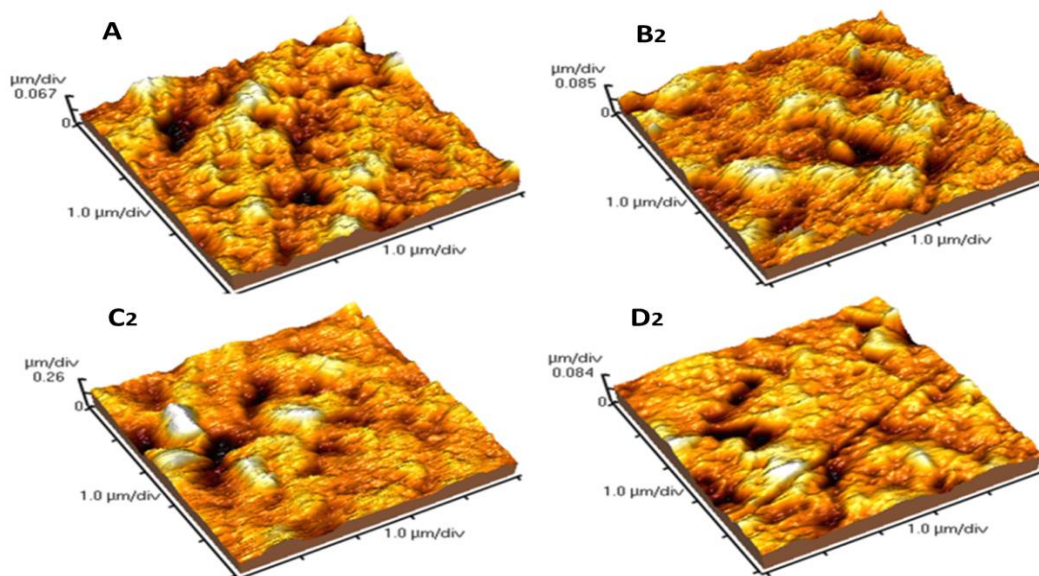
۴-۲-۲- نتایج آنالیز AFM

آب‌دوستی و زبری سطح غشا دو عامل مهم در تعیین میزان گرفتگی غشا می‌باشند. در شکل ۴-۴ آنالیز AFM مربوط به اثر افزودن نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید بر روی زبری سطح غشاهای نانوکامپوزیتی نشان داده شده است. نتایج آزمون AFM نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید، زبری سطح غشا کاهش می‌یابد و زبری متوسط غشا (R_a) از $53/5$ نانومتر در غشای خالص (A) به $30/2$ نانومتر در غشای نانوکامپوزیتی حاوی $2/5$ درصد وزنی نانوذره اصلاح شده با مواد فعال سطحی (D_1) می‌رسد. در شکل ۴-۵ آنالیز AFM مربوط به اثر افزودن نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ بر روی مورفولوژی و زبری سطح غشاهای پلیمری ساخته شده نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ زبری سطح غشا کاهش می‌یابد و زبری متوسط غشا (R_a) از $18/27$ نانومتر در غشای خالص (A) به $11/27$ نانومتر در غشای حاوی $0/3$ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ (D_2) رسید و در نتیجه انتظار می‌رود که میزان گرفتگی غشا کاهش یابد. برای توضیح کاهش زبری متوسط غشاهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشای خالص می‌توان این گونه استدلال کرد که افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمری باعث تشکیل پوستی متراکم‌تر با اندازه منافذ کوچکتر و در نتیجه سطوح صاف‌تری می‌شود. همچنین می‌تواند به این دلیل باشد که این نانوذرات در طی فرآیند وارونگی فازی بین آب و غشاها حرکت کردند و بخشی از آنها به سطح غشا منتقل شدند و پستی‌های سطح غشا را پر کردند [۱۲۷]. غشاهایی که دارای سطوح صاف‌تری می‌باشند، از خواص ضدگرفتگی بهتری نیز برخوردار می‌باشند و غشاهای با زبری سطح بیشتر با جذب ناخالصی‌های موجود در پساب، سبب کاهش انرژی سطح غشا و افزایش گرفتگی آن و کاهش تراوایی می‌شوند. به طور کلی با کاهش زبری متوسط، دو تغییر عمده در غشاها ایجاد می‌شود که شامل کاهش سطوح دسترس برای تصفیه و بهبود عملکرد و خصوصیات ضدگرفتگی غشا می‌شود [۱۲۸]. زنگ و همکاران نیز در پژوهش خود، اثر افزودن نانولوله‌های هالوزیت اصلاح شده با دوپامین بر میزان زبری سطح غشای پلی‌وینیلیدن فلوراید را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان از کاهش زبری

سطح غشاها در اثر افزودن این نانوذرات داشت [۱۱]. ژو و همکاران نیز در پژوهشی از نانوذرات آلومینا و تیتانیا به منظور اصلاح خصوصیات غشاها استفاده کردند. نتایج نشان داد که حضور نانوذرات مذکور در ساختار غشاها سبب کاهش زبری سطحی و در نتیجه بهبود خصوصیات ضد گرفتگی غشا می‌شود [۱۲۹].



شکل (۴-۴) تصاویر AFM مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)



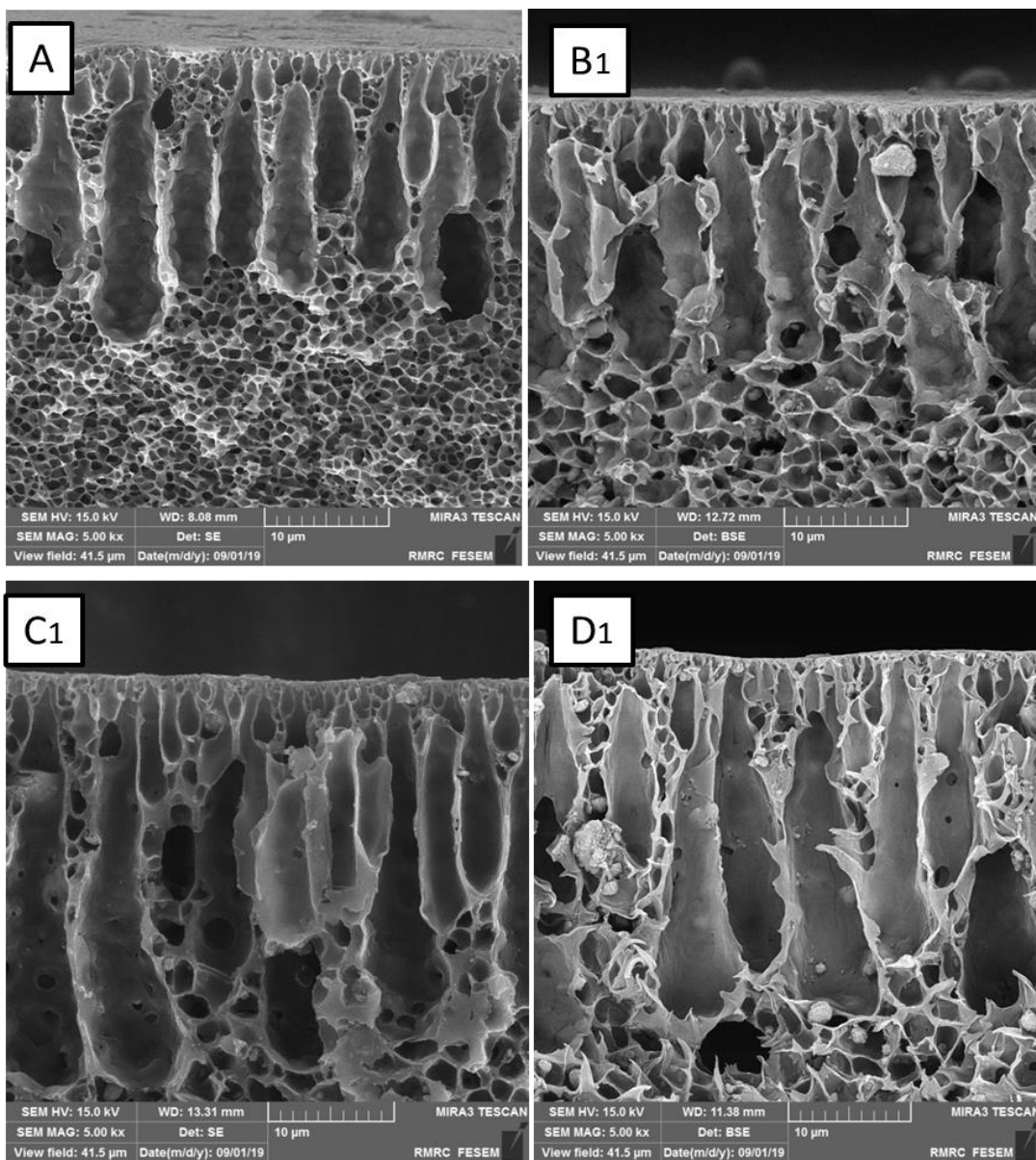
شکل (۵-۴) تصاویر AFM مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (B₂-D₂)

تصاویر FE-SEM از سطح مقطع غشاهای PVDF خالص (A) و غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ($\text{B}_1\text{-D}_1$) در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. تصاویر سطح مقطع نشان می‌دهند که تمام غشاها دارای ساختار نامتقارن می‌باشند که شامل لایه متراکم نازک در بالا و ساختار انگشتی شکل و لایه متخلخل اسفنجی در زیر آن می‌باشند. تصاویر سطح مقطع غشاهای تولیدی، با نرم‌افزار دیجیمایزر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و مشخص شد که لایه فعال غشاهای حاوی نانوذرات با افزایش مقدار نانوذرات نازک‌تر می‌شود به قسمی که ضخامت لایه فعال سطحی از حدود ۰/۲۰ میکرومتر در غشای خالص (A) به ۰/۱۴ میکرومتر در غشای نانوکامپوزیتی (D_1) می‌رسد. در شکل ۴-۷ تصاویر FE-SEM سطح و سطح مقطع غشاهای PVDF خالص (A) و غشاهای نانوکامپوزیتی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ($\text{B}_2\text{-D}_2$) نشان داده شده است. تصاویر حاصل از سطح مقطع غشاهای نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد که این غشاها نیز دارای ساختار نامتقارن متشکل از یک لایه بالایی با پوسته نازک و متراکم و لایه‌های زیرین با ساختار انگشت مانند و اسفنجی شکل می‌باشند. وجود کانال‌های انگشتی شکل در کلیه غشاها موید این مهم است که مکانیزم غالب در تولید غشاها (اعم از خالص یا نانوکامپوزیتی) ترسیب سریع^۱ است [۳۲]. در این مکانیزم به محض اینکه فیلم پلیمری قالب‌گیری شده وارد حمام انعقاد (در اینجا آب) می‌شود، لایه فعال شکل می‌گیرد در حالیکه محلول پلیمری دقیقاً در زیر لایه فعال غشا هنوز همگن است. بنابراین دقیقاً در زیر لایه فعال قطرات رقیق از پلیمر (هسته‌ها) شکل گرفته و در امتداد مسیر نفوذ آب (با نفوذ آب و حلال) رشد می‌کنند. این روند تا جایی ادامه می‌یابد که رشد هسته‌ها به تعادل رسیده و محلول همگن در فصل مشترک انتهای کانال با محلول پلیمری جامد شود. به نظر می‌رسد ارتفاع کانال‌های انگشتی شکل با افزایش مقدار نانوذرات در غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش یافته و به عنوان نمونه در غشاهایی حاوی ۱.۵ و ۲.۵ درصد نانوذره (D_1 و C_1) تقریباً تا انتهای زیر لایه ادامه یافته است. این بدان معنی

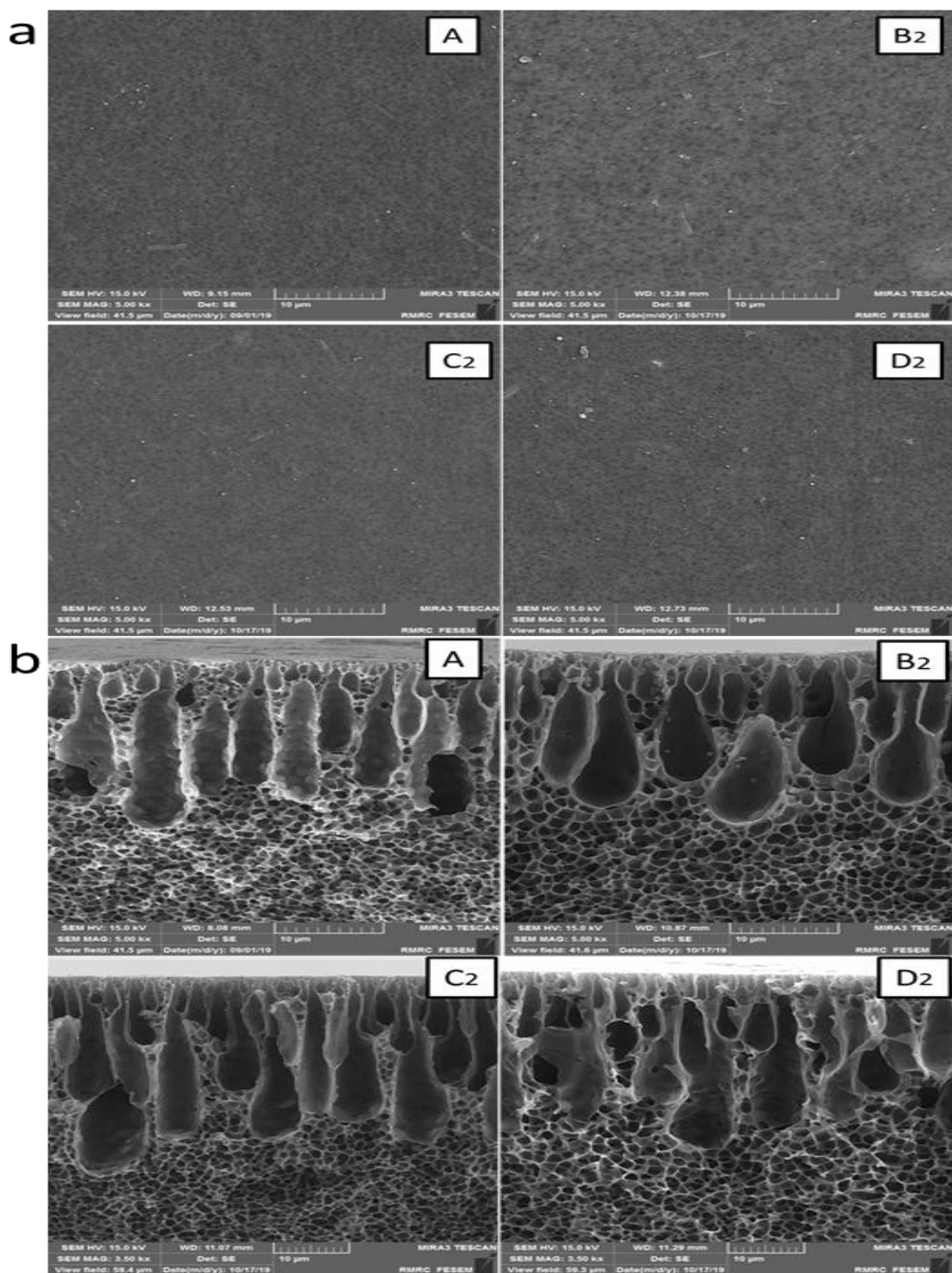
¹ instantaneous demixing

است که تبادل حلال و غیرحلال - علی‌رغم نازک‌تر شدن لایه فعال (به دلیل آب‌دوستی بیشتر غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات) کندتر شده است. یعنی اینکه غیرحلال نتوانسته تا فواصل دورتری از لایه فعال نفوذ کند (زیرا آن بخش هنوز همگن بوده است که نتوانسته سبب رشد کانال‌های انگشتی شکل در فواصل دورتری شود) و بیشتر در همان مجاورت سطح فعال هسته‌ها را تغذیه کرده است. نازک‌تر شدن لایه فعال در غشاهای نانوکامپوزیتی با افزایش نانوذرات را می‌توان به آب‌دوستی بیشتر غشاهای مذکور (همانگونه که در بخش آزمون زاویه تماس گزارش شده است) و تجربه وارونگی فازی سریع‌تر غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت داد. با اینحال احتمالاً به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری (مطابق جدول ۱) در غشاهای نانوکامپوزیتی (که نشانگر برهم کنش بیشتر نانوذرات و زنجیرهای پلیمری است) لایه فعال در عین نازک‌تر شدن متراکم‌تر شده و دارای منافذ ریزتری بوده است. این استدلال بعداً در بخش نتایج وزن سنجی و تعیین قطر متوسط منافذ غشاها اثبات شده است. همچنین در خصوص تشکیل لایه نازک سطحی متراکم، به دلیل اینکه ویسکوزیته محلول پلیمری حاوی نانوذرات در مقایسه با محلول پلیمری خالص افزایش یافته است، در نتیجه سرعت تبادل حلال و غیرحلال در طی فرآیند وارونگی فازی کاهش می‌یابد و سبب تشکیل لایه نازک سطحی متراکم با اندازه منافذ کوچک‌تر شده است [۱۳۰، ۱۳۱].

بنابراین با افزودن نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی و نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به محلول پلیمری اندازه منافذ موجود در سطح غشا در مقایسه با غشاهای خالص کاهش می‌یابد. ساختار غشاها نقش مهمی در میزان تراوایی غشاها دارند و وجود لایه متراکم در سطح باعث بهبود مقاومت مکانیکی غشا می‌شود ولی میزان تراوایی آب را کاهش می‌دهد. در غلظت‌های بیشتر این نانوذرات، بدلیل تجمع و توده‌ای شدن، ساختار غشاها تغییر می‌کند. پنگ و همکاران نیز در پژوهش خود به نتایج مشابهی رسیدند [۱۰۶].



شکل (۴-۶) تصاویر FE-SEM از سطح مقطع غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)

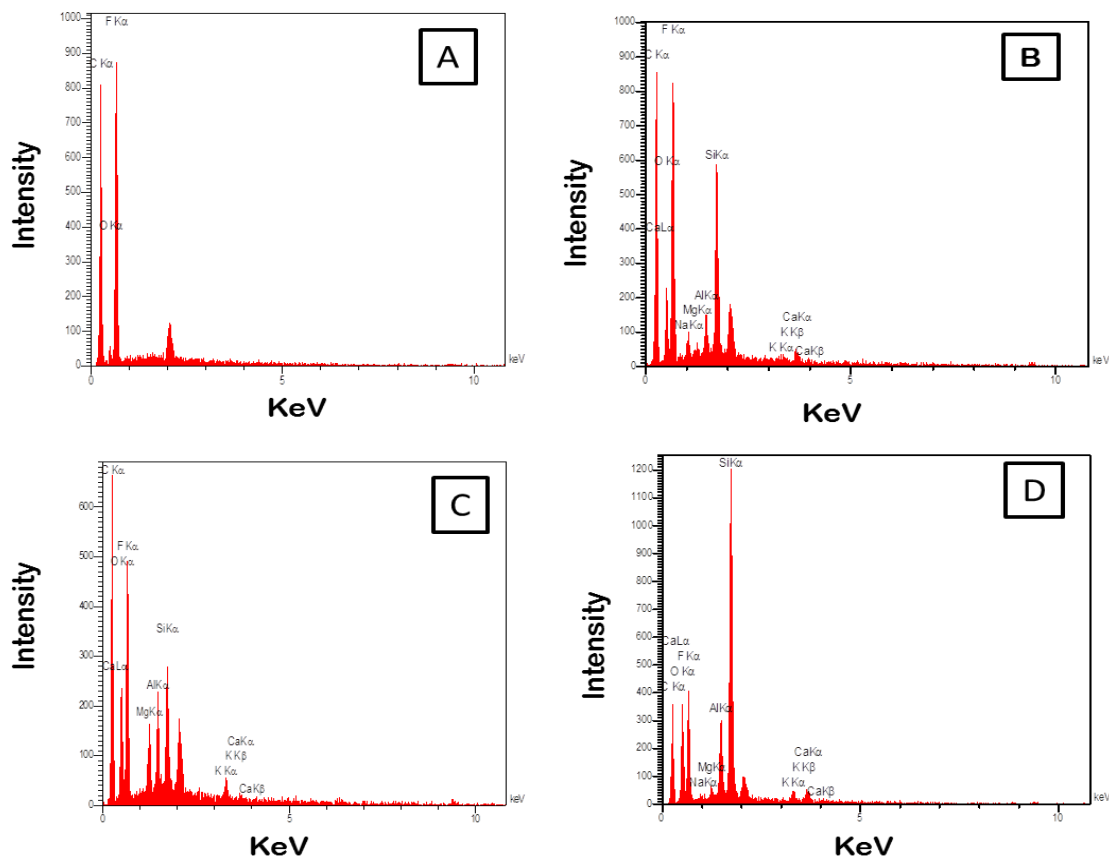


شکل (۴-۷) تصاویر FE-SEM از سطح (a) و سطح مقطع (b) مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (B_2 - D_2)

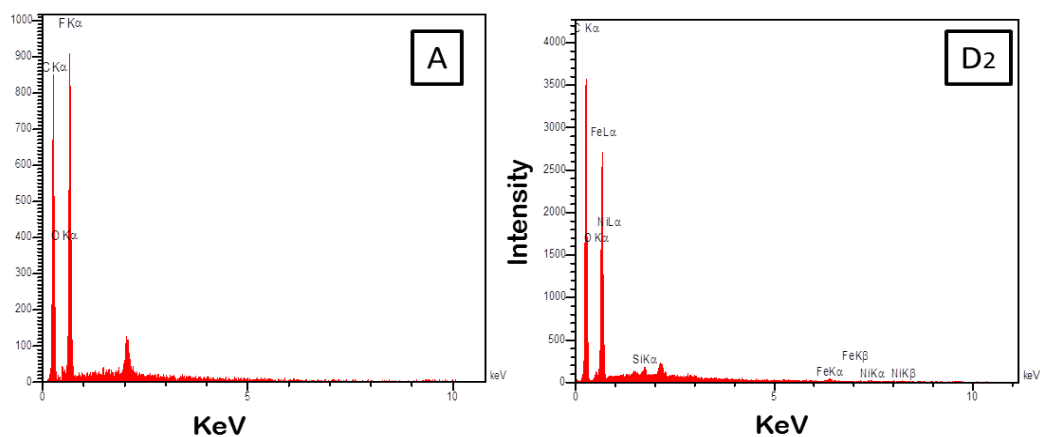
۴-۲-۴- نتایج آنالیز EDX

در شکل ۴-۸ نتایج آنالیز EDX مربوط به غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B_1-D_1) نشان داده شده است. با توجه به عناصر تشکیل دهنده پلیمر (کربن، هیدروژن و فلوئور) و عناصر تشکیل دهنده نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (سیلیسیم، آلومینیوم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم و سدیم) و با توجه به اینکه در تصاویر EDX غشاهای پلیمری کامپوزیتی عناصر سیلیسیم، آلومینیوم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم و سدیم (که قبلاً در EDX غشاهای خالص رویت نشده) مشاهده می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده در سطح مقطع غشاهای کامپوزیتی حضور داشته و به خوبی توزیع شده‌اند.

همچنین طیف سنجی EDX مربوط به غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ (D_2) در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. نتایج حاصل از طیف سنجی EDX حضور نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ در ساختار غشای نانوکامپوزیتی را تایید می‌کند. در غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانو ذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ (D_2) علاوه بر عناصر تشکیل دهنده غشای خالص (کربن، هیدروژن و فلوئور)، وجود عناصر آهن، نیکل و سیلیس مشخص می‌باشد که نشان از حضور نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ در ساختار این غشاها دارد.



شکل (۸-۴) آنالیز EDX مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)



شکل (۹-۴) طیف سنجی EDX مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات (D₂) NiFe₂O₄-SiO₂

۴-۲-۵- نتایج آزمون وزن سنجی و تعیین شعاع متوسط منافذ

تخلخل کلی و شعاع متوسط منافذ سطحی غشا که به ترتیب به روش وزن‌سنجی و اندازه‌گیری فلاکس آب خالص (با استفاده از معادله گروت-الفورت-فری) تعیین شده‌اند، در جدول ۴-۱ و ۴-۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی کاتیونی تخلخل کلی غشاها به تدریج کاهش یافته و از ۸۰ درصد در غشای خالص (A) به حدود ۶۹ درصد در غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۲.۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (D_1) و اندازه متوسط شعاع منافذ از ۵.۷۲ به ۴.۴۱ نانومتر در غشاهای مذکور رسیده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ میزان تخلخل سطحی غشاها به تدریج کاهش یافته و از ۸۰ درصد به حدود ۶۷ درصد و اندازه منافذ به ۴/۴۱ نانومتر در غشای حاوی ۰/۳ درصد نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (D_2) می‌رسد. برای بررسی صحت آزمون‌های فوق، منافذ سطحی قابل تشخیص در تصاویر FESEM سطح روئی غشاهای تولیدی با استفاده از نرم افزار دیجمایزر در بزرگنمایی زیاد بررسی و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که قطر متوسط منافذ قابل رویت در کلیه غشاها زیر ۱۰ نانومتر است که با نتایج آزمون تخلخل و آنچه از معادله گروت-الفورت-فری به دست آمد تطابق دارد. همانگونه که در شکل ۴-۱۰ نمایش داده شده است، به علت تعداد بسیار زیاد منافذ و شکل و اندازه بسیار کوچک آن‌ها، امکان دستیابی به قطر متوسط دقیق منافذ غشاها میسر نبوده و به همین دلیل در اینجا تنها به گزارش محدوده بزرگی آنها بسنده شد. همانگونه که قبلاً در بخش تفسیر نتایج تصاویر FESEM سطح مقطع غشاها ذکر شد، کاهش تخلخل کلی و اندازه متوسط منافذ غشاهای حاوی نانوذرات به افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری (B_1 تا D_1) و برهم‌کنش بیشتر زنجیرهای پلیمری و نانوذرات که سبب کندشدن نرخ تبادل حلال و غیرحلال می‌شود، نسبت داده می‌شود. در پژوهشی صالحی و همکاران نیز از کلینوپتیلولیت به منظور اصلاح خواص غشاهای مرکب لایه نازک استفاده نمودند. نتایج نشان داد که در حضور مقادیر بالای این نانومواد به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول، نرخ تبادل حلال و غیرحلال کاهش یافته و در نتیجه سبب کاهش تخلخل و اندازه منافذ غشا می‌شود [۹۵]. به علاوه حضور نانوذرات در ساختار غشا برخی از

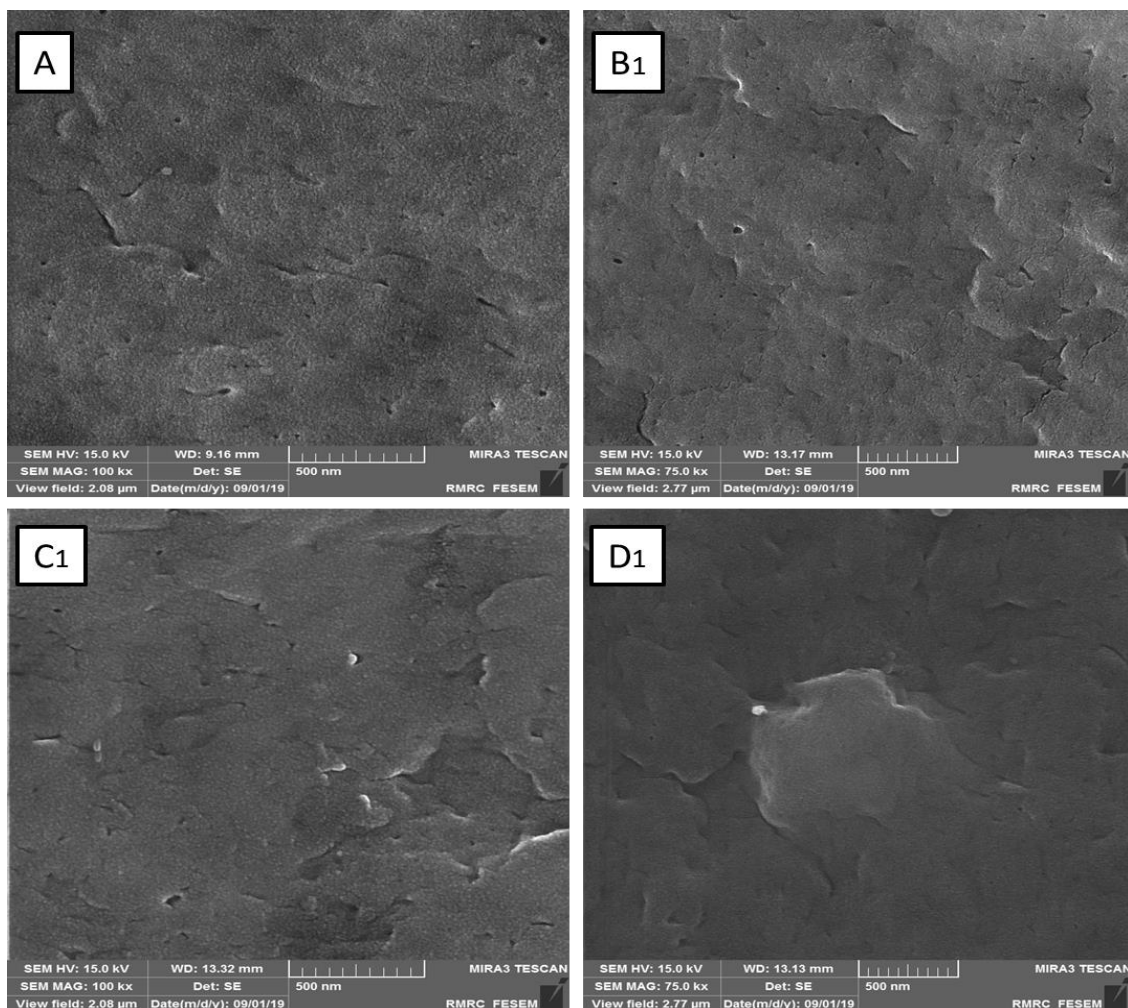
فضاهای درون منافذ را پر کرده و مسیر عبور را باریک‌تر می‌کند. ساختار غشاها نقش مهمی در میزان تراوایی غشاها دارند و وجود لایه متراکم (یعنی دارای منافذ کوچک‌تر) میزان تراوایی آب را کاهش می‌دهد. شایان ذکر است با توجه به نتایج بدست آمده از اندازه متوسط منافذ، می‌توان غشاها را در رده نانوفیلتراسیون (با قطر متوسط منافذ ۱۰-۱ نانومتر) طبقه‌بندی کرد [۳۶، ۱۳۲، ۱۳۳].

جدول (۱-۴) تخلخل کلی و شعاع میانگین منافذ غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)

نماد غشا	سطح مقطع/دبی (m ³ /m ² .s)(× 10 ⁻⁶)	ضخامت غشا (μ)	میزان تخلخل (%)	شعاع میانگین منافذ (nm)
A	۴/۷۷۷۰	۵۲	۸۰	۵/۷۲
B ₁	۲/۹۱۹۳	۵۵	۷۲	۵/۰۶
C ₁	۲/۰۸۹۹	۶۰	۷۰	۴/۵۹
D ₁	۱/۸۲۴۵	۶۲	۶۹	۴/۴۱

جدول (۲-۴) تخلخل کلی و شعاع میانگین منافذ غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF (B₂-D₂)

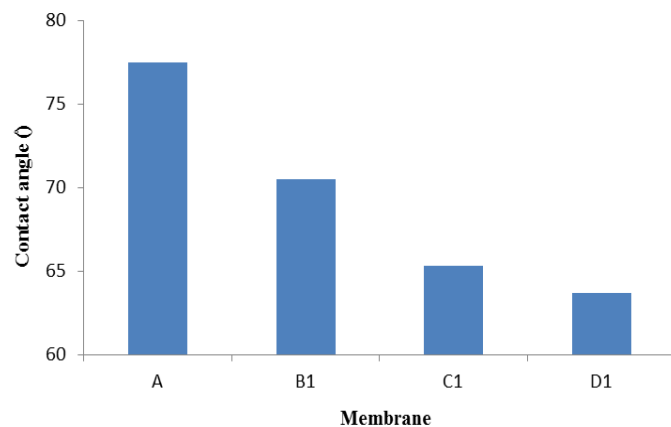
نماد غشا	سطح مقطع/دبی (m ³ /m ² .s)(× 10 ⁻⁶)	ضخامت غشا (μ)	میزان تخلخل (%)	شعاع میانگین منافذ (nm)
A	۴/۷۷۷۰	۵۲	۸۰	۵/۷۲
B ₂	۲/۳۸۸۵	۵۷	۷۱	۴/۷۲
C ₂	۱/۷۲۵۰	۶۳	۶۷	۴/۴۳
D ₂	۱/۵۹۲۳	۶۷	۶۷	۴/۳۹



شکل (۴-۱۰) تصاویر FESEM از منافذ سطح غشاهای مربوط به PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B₁-D₁)

۴-۲-۶- نتایج آزمایش زاویه تماس آب با سطح غشاها

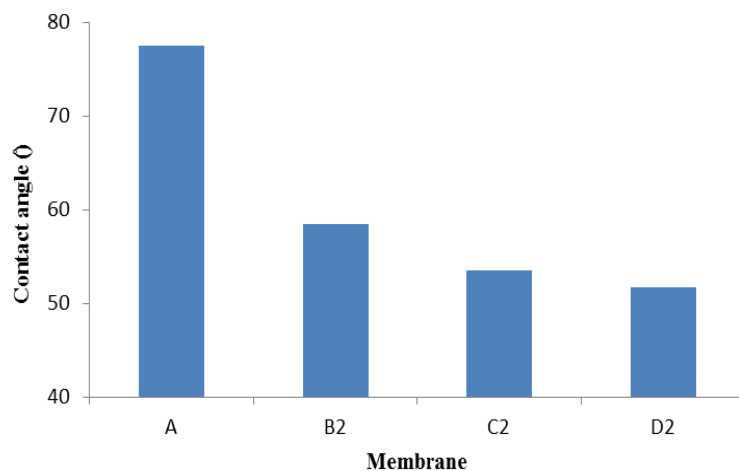
میزان آب‌دوستی سطح غشاها با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح روئین غشا (CA) تعیین شد. به طور کلی آب‌دوستی سطح غشا با کاهش زاویه تماس، افزایش می‌یابد. نتایج و تصاویر زاویه تماس مربوط به غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات HDTMA-modified Clinoptilolite (B₁-D₁) و NiFe₂O₄- SiO₂ (B₂-D₂) به ترتیب در جداول ۴-۳ و ۴-۴ و شکل‌های ۴-۱۱ و ۴-۱۲ نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۱) اثر افزودن نانوذرات اصلاح شده کلینوپتیلولیت بر زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)

جدول (۴-۳) زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)

غشا	تصویر زاویه تماس	زاویه تماس (CA)
A		CA=77.5°
B1		CA=70.5°
C1		CA= 65.3°
D1		CA= 63.7°



شکل (۴-۱۲) اثر افزودن نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ بر زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2/\text{PVDF}$ (B₂-D₂)

جدول (۴-۴) زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2/\text{PVDF}$ (B₂-D₂)

غشا	تصویر زاویه تماس	زاویه تماس (CA)
A		CA=۷۷.۵°
B2		CA=۵۸.۵°
C2		CA=۵۳.۵°
D2		CA=۵۱.۷°

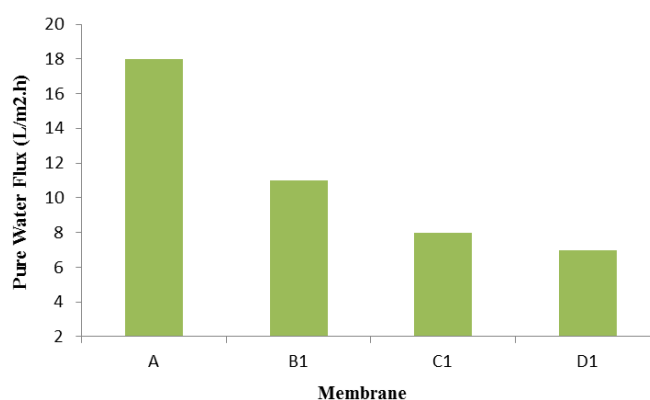
همانگونه که در جدول ۴-۳ آمده است، زاویه تماس آب با سطح غشای خالص بدون نانوذره (A) معادل ۷۷/۵ درجه است که مبین ماهیت نسبتاً آبگریز این نوع غشاست. با افزایش مقدار نانوذرات اصلاح شده کلینوپتیلولیت در غشاهای کامپوزیتی، زاویه تماس آب با سطح غشاهای به تدریج کاهش یافته و در غشای نانوکامپوزیتی D_1 به ۶۳/۷ درجه رسید. کاهش زاویه تماس آب با سطح غشاهای کامپوزیتی با افزایش مقدار نانوذرات را می‌توان به ماهیت آب‌دوستی نانوذرات کلینوپتیلولیت حاوی گروه‌های هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) نسبت داد که در ماتریس پلیمری و سطح غشا توزیع شده اند [۱۳۴]. همچنین مطابق جدول ۴-۴ در اثر افزودن نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ زاویه تماس غشاهای به تدریج کاهش یافت و در غشای حاوی ۰/۳ درصد نانوکامپوزیت (D_2) به ۵۱/۷ درجه رسید که دلیل آن حضور نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ حامل گروه‌های عاملی آب‌دوست در سطح و ساختار غشا می‌باشد. تاثیر مشابه افزودن نانوذرات سیلیکا و مگنتیت بر بهبود خواص آب-دوستی غشاهای PVDF در سایر منابع گزارش شده است [۱۳۵، ۱۳۶]. پژوهش‌های دیگر نیز اثر افزودن نانوذرات اکسید فلزی را بر بهبود خصوصیات آب‌دوستی غشاهای پلیمری PVDF گزارش کردند [۱۳۷، ۱۳۸].

۴-۲-۷- نتایج آزمایش تراوایی

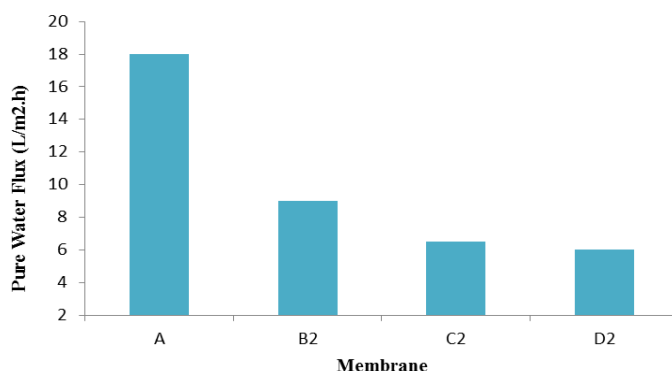
فلاکس آب مقطر^۱ (PWF) غشاهای ساخته شده در شکل‌های ۴-۱۳ و ۴-۱۴ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در غشاهای نانوکامپوزیتی (B-D)، با افزودن نانوذرات فلاکس آب مقطر کاهش می‌یابد و از حدود $18 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ در غشای خالص بدون نانوذره (A) به $7 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ در غشای حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (D_1) و $6 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ در غشای حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ (D_2) می‌رسد. کاهش تراوایی آب در غشاهای نانوکامپوزیتی با افزایش مقدار نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی و $NiFe_2O_4-SiO_2$ را می‌توان به کاهش اندازه منافذ سطحی غشا (همانگونه که در نتایج آزمایش تعیین اندازه متوسط منافذ و آنالیز تصاویر FESEM سطح بالائی غشا بحث شد) نسبت داد. اگرچه انتظار می‌رفت به دلیل افزایش آب‌دوستی غشاهای نانوکامپوزیتی در حضور نانوذرات

¹ Pure Water Flux

(مطابق نتایج آزمایش زاویه تماس) فلاکس آب با افزایش مقدار نانوذرات در غشاهای کامپوزیتی افزایش یابد، با این حال احتمالاً اثر کاهش اندازه متوسط منافذ سطحی (حاصل از افزایش ویسکوزیته) بر اثر افزایش آب‌دوستی غلبه کرده و در نهایت موجب کاهش تراوایی شده است. همچنین ممکن است نانوذرات در ماتریس پلیمری همچون سدی در مقابل نفوذ مولکول‌های آب عمل کرده و مقاومت انتقال جرم در ماتریس پلیمری را افزایش داده باشند. در پژوهشی مشابه پنگ و همکاران گزارش کردند که افزودن نانوذرات در ماتریس پلیمری، سبب کاهش اندازه منافذ ناشی از افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری شده و در نتیجه فلاکس کاهش می‌یابد [۱۳۹].

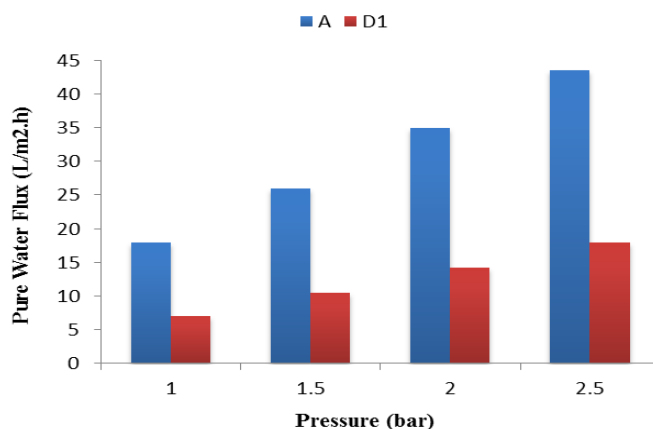


شکل (۴-۱۳) فلاکس آب مقطر غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)

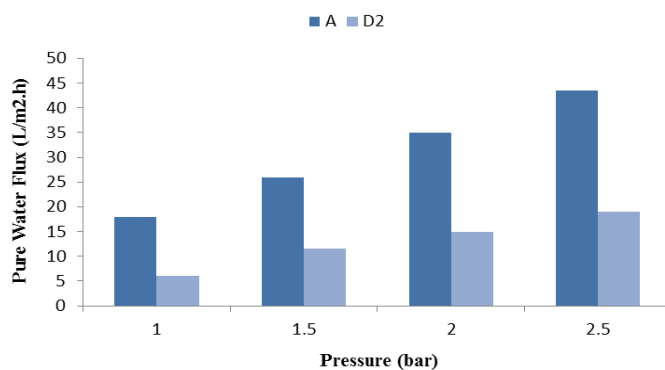


شکل (۴-۱۴) تراوایی آب خالص غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF (B₂-D₂)

شکل ۴-۱۵ و ۴-۱۶ تاثیر فشار عملیاتی بر فلاکس آب مقطر در غشاهای خالص (A) و کامپوزیتی حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (D_1) و ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ (D_2) را نمایش می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش فشار، فلاکس آب مقطر در هر دو نمونه غشا افزایش می‌یابد که این اثر به افزایش نیروی محرکه انتقال جرم مرتبط است. یعنی با افزایش فشار نیروی محرکه انتقال جرم برای عبور آب از منافذ غشا افزایش یافته و با توجه به اینکه مقاومت غشا ثابت است، فلاکس آب افزایش می‌یابد [۱۴۰].



شکل ۴-۱۵) تاثیر فشار عملیاتی بر فلاکس آب مقطر غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (D_1)



شکل ۴-۱۶) تاثیر فشارهای مختلف بر میزان تراوانی آب مقطر غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2/PVDF$ (D_2)

۴-۲-۸- ارزیابی خواص جداسازی غشاها و بررسی مکانیسم های جداسازی رنگزا

برای بررسی خواص جداسازی رنگزا توسط غشاهای ساخته شده، سه محلول آبی حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ تهیه و به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۴-۱۷ و ۴-۱۸ میزان جداسازی رنگزا توسط غشاهای خالص (A)، غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) و نانوذرات (B₂-D₂) NiFe₂O₄-SiO₂ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش مقدار نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در غشاهای کامپوزیتی راندمان جداسازی افزایش یافته و به عنوان نمونه درصد جداسازی برای خوراک حاوی غلظت متوسط ۲۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا از ۸۷ درصد در غشای خالص (A) به ۹۸/۵ درصد در غشای حاوی ۲/۵ درصد نانوذرات اصلاح شده کلینوپتیلولیت (D₁) رسیده است. در شکل ۴-۲۳ نیز نتایج نشان داد که با افزایش نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ راندمان جداسازی افزایش یافت و راندمان جداسازی برای غلظت متوسط ۲۰ میلی گرم بر لیتر از ۸۷ درصد در غشای خالص به حدود ۹۹/۵ درصد در غشای حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ افزایش یافت.

جداسازی مواد در غشاهای نانوفیلتراسیون عموماً بر اساس مکانیسم‌های غربال‌گری (اندازه منافذ) و در صورتی که محلول و سطح غشا باردار باشند بر اساس نیروهای الکترواستاتیکی صورت می‌گیرد [۱۱۹، ۱۴۱، ۱۴۲]. همانطور که در بخش نتایج آزمون وزن‌سنجی و تعیین اندازه متوسط منافذ و در آزمایش تراوایی فلاکس آب مقطر تأیید شد، افزودن نانوذرات سبب کاهش اندازه متوسط منافذ سطحی غشا می‌شود. بنابراین افزایش درصد جداسازی رنگزا با افزایش مقدار نانوذرات را می‌توان به کاهش اندازه منافذ سطحی غشاهای کامپوزیتی در حضور نانوذرات و زدایش بهتر رنگزا توسط منافذ غشا نسبت داد. ضمن اینکه پدیده جذب نیز می‌تواند به عنوان پارامتر دیگری برای مکانیسم جداسازی رنگزا توسط این غشاها مطرح شود و برهمکنش الکترواستاتیک بین بارمنفی رنگزای راکتیو و بار مثبت ناشی از حضور نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و NiFe₂O₄-SiO₂ در سطح و ساختار غشا، سبب افزایش راندمان جداسازی شود. در

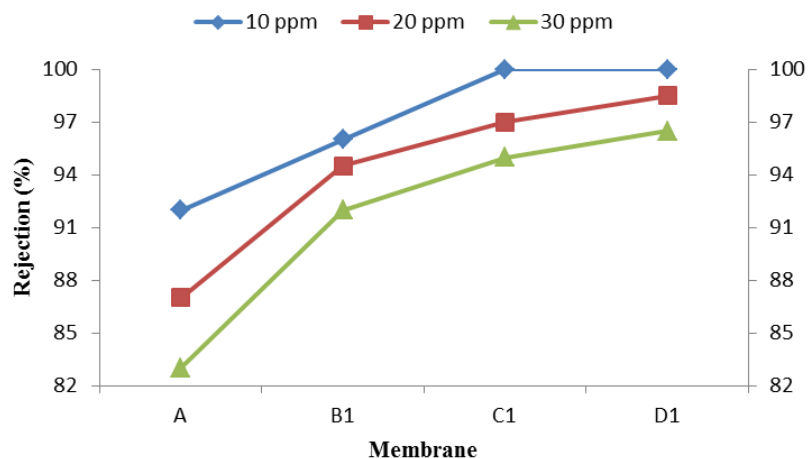
پژوهش های پیشین نیز پدیده جذب به عنوان یکی دیگر از مکانیسم های جداسازی رنگزا توسط فرآیندهای غشایی مطرح شده است. به عنوان نمونه پنگ و همکاران^۱ در پژوهش خود اثر پدیده جذب را در کنار مکانیسم غربالگری به عنوان مکانیسم اصلی جداسازی رنگزا مطرح کرده اند [۱۳۹, ۱۴۳]. بیکر^۲ نیز در گزارشی بیان داشته است که جذب مولکول های رنگزا بر روی غشا و منافذ سطحی، می تواند میزان انتقال رنگزاها را توسط غشا کاهش داده و منجر به افزایش میزان جداسازی رنگزا شود [۱۴۴].

همانگونه که از شکل ۴-۱۹ برمی آید، با افزایش غلظت رنگزا در محلول خوراک راندمان جداسازی کاهش می یابد. این می تواند به این دلیل باشد که با افزایش غلظت رنگزا در محلول حاوی رنگزا احتمال نفوذ این ماده هنگام عبور از روی سطح غشا بیشتر و در نتیجه تعداد بیشتری عبور کنند. به بیان دیگر افزایش غلظت رنگزا (مشابه تاثیر فشار) نیرو محرکه اختلاف غلظت را افزایش داده و شار انتقال جرم این گونه بیشتر می شود، پس مقدار بیشتری رنگزا از غشا عبور کرده و در واقع غلظت آن در سمت تراویده بیشتر و بازده جداسازی کاهش می یابد.

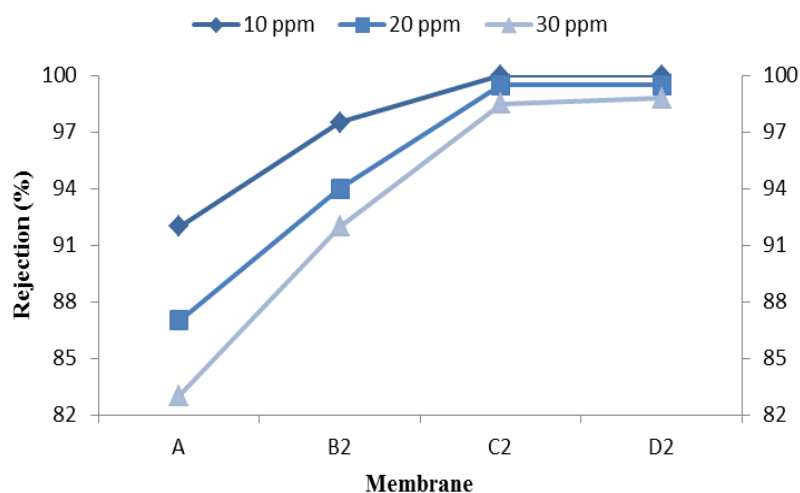
در شکل (۴-۱۰) میزان فلاکس آب مقطر و محلول حاوی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر را برای غشاهای مختلف نشان می دهد. حضور نانوذرات آب دوست در غشاهای نانوکامپوزیتی تغییرات فلاکس محلول آبی حاوی رنگزا را نسبت به فلاکس آب مقطر کاهش می دهد که نشان دهنده کاهش گرفتگی غشا می باشد.

¹ Peng et al

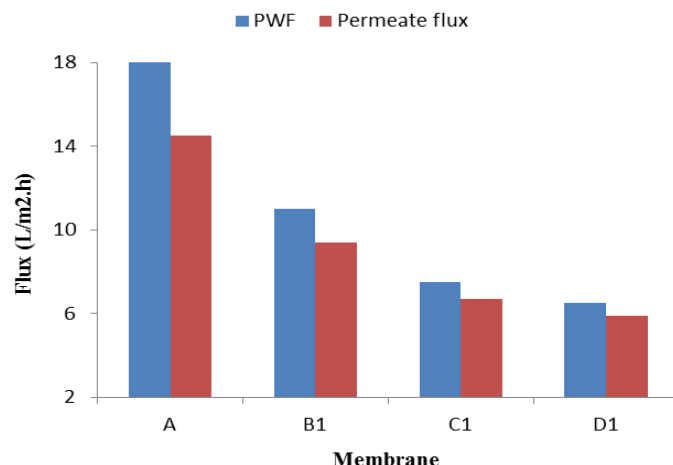
² Baker



شکل (۴-۱۷) درصد جداسازی رنگزای راکتیو در غلظت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر توسط غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)



شکل (۴-۱۸) درصد جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ در غلظت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر توسط غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱/۰ تا ۳/۰ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF (B₂-D₂)

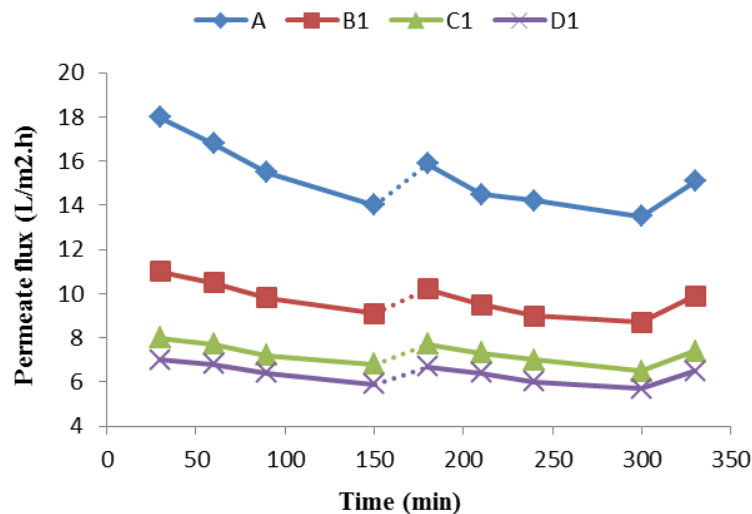


شکل (۴-۱۹) فلاکس آب مقطر (PWF) و محلول آبی حاوی ۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگزای راکتیو غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)

۹-۲-۴- نتایج آزمایش تعیین خواص گرفتگی غشا

در طی فرآیند جداسازی، مواد جداشونده (در اینجا رنگزها) ممکن است بر روی سطح غشاها و یا در داخل منافذ تجمع کنند و باعث گرفتگی غشا و کاهش فلاکس عبوری غشا شوند. بنابراین گرفتگی غشا عملکرد غشا را مختل کرده و سبب کاهش طول عمر آن می‌شود و در نتیجه هزینه‌های عملیاتی جداسازی رنگزا را افزایش می‌دهد. به منظور بررسی خصوصیات گرفتگی غشاهای ساخته شده، آزمایشات مربوطه در دو چرخه متوالی شامل فرآیند گرفتگی غشا توسط محلول رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر و سپس شستشوی آن توسط محلول HCl ۳۷ درصد دنبال شد. شکل ۴-۲۰ تغییرات فلاکس تراویده محلول رنگزا با زمان برای غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱/۵ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود در تمام غشاها فلاکس تراویده محلول رنگزا با گذشت زمان کاهش می‌یابد و بعد از ۱۸۰ دقیقه آزمایش جداسازی، فلاکس محلول آبی حاوی رنگزا به کمترین مقدار خود می‌رسد. اما بلافاصله بعد از شست و شوی غشاها به مدت ۳۰ دقیقه، شار تراویده غشاها بهبود می‌یابد. این کاهش فلاکس در غشاهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشای خالص کمتر

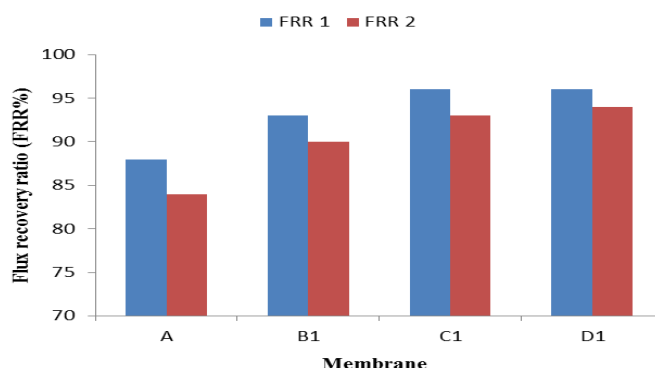
می‌باشد. همچنین میزان بازیابی شار در غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای خالص بیشتر است که نشان از بهبود خصوصیات ضد گرفتگی غشاهای کامپوزیتی در قیاس با غشاهای خالص دارد.



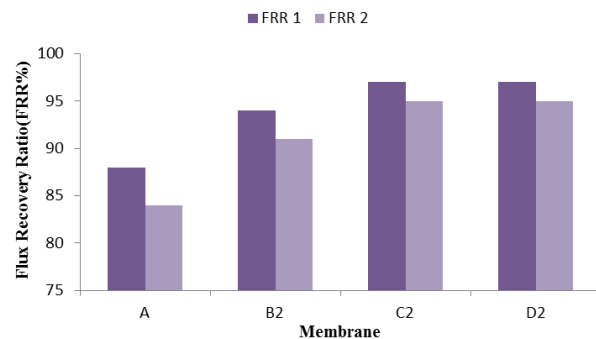
شکل (۴-۲۰) خصوصیات ضد گرفتگی غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁) برای محلول آبی حاوی ۳۰ میلی گرم بر لیتر رنگزای راکتیو

نتایج حاصل از بررسی نسبت بازیابی شار (FRR) غشاهای مختلف نیز در شکل ۴-۲۱ و ۴-۲۲ نشان داده شده است. نتایج نشان از افزایش نسبت بازیابی شار از ۸۸ درصد در غشای خالص (A) به حدود ۹۶ و ۹۷ درصد به ترتیب در غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (D₁) و ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ (D₂) دارد. در شکل ۴-۲۳ پارامترهای مقاومت غشا شامل مقاومت کل (R_t)، مقاومت برگشت‌پذیر (R_f) و مقاومت برگشت-ناپذیر (R_{ir}) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود مقاومت کلی و برگشت‌ناپذیر برای غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده (D₁) به ترتیب از ۲۲ و ۱۵/۷۱ به ۱۱/۶ و ۴/۲۹ کاهش یافت. مقاومت برگشت‌پذیر غشاها نیز از ۱۰/۵ در غشای خالص (A) به ۱۱/۴۲ در غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۲/۵ درصد وزنی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (D₁) افزایش یافت.

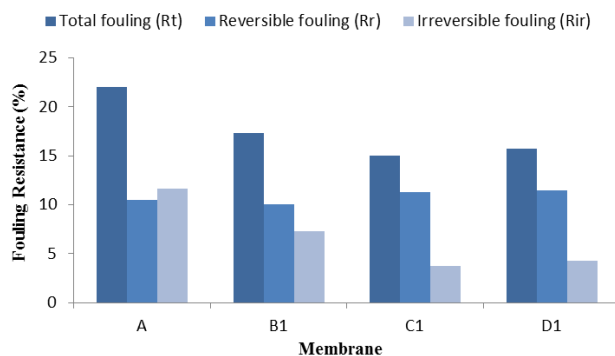
همچنین نتایج گزارش شده در در شکل ۴-۲۴ نتایج بیانگر کاهش مقاومت کلی و برگشت ناپذیر غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (D_2) به ترتیب از ۲۲ و ۱۱/۶ به ۱۵ و ۳/۳۴ می-باشد. همچنین مقاومت برگشت پذیر غشاها از ۱۰/۵ در غشای خالص (A) به ۱۱/۶۶ در غشای حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (D_2) افزایش یافت و این نشان از سهولت حذف پلاریزاسیون غلظتی تشکیل شده بر روی سطح غشاهای نانوکامپوزیتی دارد. درحالیکه مقاومت برگشت‌ناپذیر بیانگر این است که ماهیت سطح غشاها به گونه‌ای است که مستعد جذب و نگهداری آلاینده‌ها و در اینجا رنگزا می‌باشند [۳۶]. در واقع نتایج را چنین می‌توان اینگونه تفسیر کرد که با توجه به ماهیت نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده و $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ خصوصیات آب‌دوستی سطح غشا بهبود یافته و میزان تجمع مواد در سطح غشا کاهش یافته است. از طرفی در نتایج آزمایش AFM نشان داده شد که زبری غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشاهای خالص کمتر است. بنابراین غشاهای نانوکامپوزیتی دارای سطوح صاف‌تری می‌باشند و میزان تجمع مواد در سطح آنها کاهش می‌یابد و بنابراین از خواص ضدگرفتگی بهتری برخوردارند. از این رو دو عامل آب‌دوستی بیشتر و زبری کمتر غشاهای نانوکامپوزیتی، خواص ضدگرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی را نسبت به غشاهای خالص بهبود داده و در نتیجه درصد بازیابی شار آنها بیشتر از غشاهای خالص است [۱۴۵]. اسکویی و همکاران نیز نتایج مشابهی را در خصوص افزودن نانوذرات به غشاهای PVDF یافتند [۱۴۶].



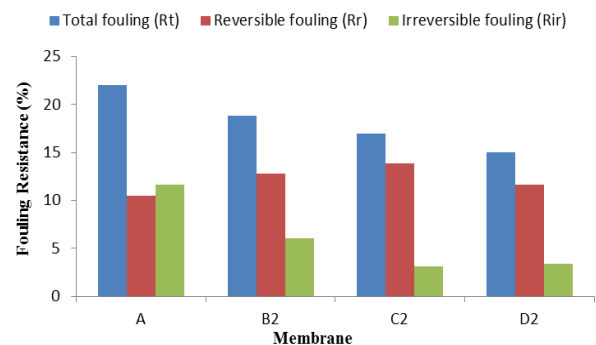
شکل (۴-۲۱) درصد بازیابی شار (FRR) غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی ($\text{B}_1\text{-D}_1$)



شکل (۴-۲۲) میزان بازیابی شار (FRR) غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات (B₂-D₂) NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF



شکل (۴-۲۳) پارامترهای مقاومت غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۱ تا ۲/۵ درصد وزنی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی (B₁-D₁)



شکل (۴-۲۴) پارامترهای مقاومت غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات (B₂-D₂) NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF

فصل پنجم: جمع بندی و پیشنهادات

۵-۱- مقدمه

در این فصل به جمع‌بندی نتایج حاصل از پژوهش حاضر پرداخته شده و پیشنهاداتی به منظور انجام پژوهشهای آتی ارائه می‌گردد.

۵-۲- جمع‌بندی نتایج

همانطور که گفته شد، مشکلات و محدودیت‌های آبی در کشور از یک سو و وضع قوانین سخت‌گیرانه محیط زیستی از سوی دیگر روز به روز ضرورت بحث پالایش، بازیابی و استفاده مجدد از پساب‌ها را نمایان‌تر می‌سازد. انتشار مقادیر زیادی از پساب‌های رنگزای صنایع مختلف به محیط زیست، باعث ایجاد خطرات جدی برای سلامت موجودات زنده می‌شود و این امر لزوم تصفیه این پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست را روشن می‌سازد. از آنجا که رنگزها یکی از آلاینده‌های مهم آب می‌باشند، این پژوهش نیز با هدف پالایش پساب‌های رنگی با استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی به منظور استفاده مجدد از این آب‌ها و همچنین تامین استانداردهای زیست محیطی تخلیه پساب‌های رنگی به محیط زیست انجام شد. در سال‌های اخیر استفاده از غشاهای پلیمری نانوکامپوزیتی به موضوعی مهم در فرآیندهای جداسازی تبدیل شده است و رو به پیشرفت و به سمت ساخت غشاهایی با ویژگی‌های ممتاز می‌باشد.

در این پژوهش ابتدا نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) و همینطور نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به روش سل-ژل تهیه شد. سپس اصلاح غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) توسط نانومواد معدنی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA- modified Clinoptilolite) و نیز نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ انجام شد و اثر افزودن این نانوذرات بر روی عملکرد جداسازی غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آزمایشات مربوط به تعیین زبری سطح، تخلخل و اندازه منافذ، آبدوستی و تراوایی آب خالص، جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ و خواص ضدگرفتگی غشای

نانوکامپوزیتی بر پایه پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) انجام شد. ساختار و گروه های عاملی نانوذرات با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR تعیین شد. همچنین از آنالیزهای FESEM و AFM برای شناسایی مورفولوژی و زبری سطح غشاها استفاده شد. بنابراین جمع بندی نتایج این پژوهش شامل دو بخش مجزا خواهد بود. بخش اول مربوط به اهم نتایج ساخت غشاهای پلیمری خالص و نانوکامپوزیتی حاوی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) و بخش دوم مربوط به مهم ترین نتایج ساخت غشاهای پلیمری خالص و نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ می باشد.

۵-۲-۱- جمع بندی بررسی های انجام شده مربوط به غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی

ابتدا غشاهای نانوکامپوزیتی نوین پلی وینیلیدن فلوراید-کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (PVDF/ HDTMA-modified Clinoptilolite) با روش وارونگی فازی ساخته شد. بدین منظور ابتدا نانوذرات کلینوپتیلولیت توسط اسید و مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید اصلاح شد و اثر غلظت های مختلف این نانوذرات بر ساختار و عملکرد غشا از جمله فلاکس آب مقطر، آب دوستی، زبری سطح، مورفولوژی، تخلخل و اندازه منافذ، جداسازی رنگزای راکتیو و نسبت بازیابی شار غشا بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی زاویه تماس در غشای خالص ($CA=77.5^\circ$) و در غشای نانوکامپوزیتی ($CA=63.7^\circ$) نشان داد که با افزودن این نانوذرات، آب دوستی سطح غشا افزایش یافت. شعاع متوسط منافذ غشا از $5/72$ نانومتر در غشای خالص به $4/41$ نانومتر در غشای حاوی $2/5$ درصد نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید کاهش یافت. لذا افزایش درصد جداسازی رنگزا با افزایش مقدار نانوذرات را می توان به کاهش اندازه منافذ سطحی غشاهای نانوکامپوزیتی در حضور نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید و جداسازی بهتر رنگزا توسط منافذ غشا نسبت داد. همچنین پدیده جذب نیز می تواند به عنوان پارامتر دیگری برای مکانیسم جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط این غشاها مطرح شود و برهمکنش الکترواستاتیک بین بارمنفی رنگزای راکتیو و

بار مثبت ناشی از حضور نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده در سطح و ساختار غشا، باعث افزایش عملکرد جداسازی شود. راندمان جداسازی رنگزا توسط غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش یافته و به ۹۸/۵ درصد در غشای حاوی ۲/۵ درصد نانوذره رسید. میزان زبری سطح، تخلخل و اندازه منافذ سطح غشا کاهش یافت. غشاهای ساخته شده را می توان در گروه نانوفیلتراسیون طبقه بندی کرد. یافته های حاصل از بررسی نسبت بازیابی شار ($FRR = 96\%$) نشان از خصوصیات ضد گرفتگی بالای غشا داشت.

۵-۲-۲- جمع بندی بررسی های انجام شده مربوط به ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$

ابتدا غشاهای نانوکامپوزیتی $NiFe_2O_4-SiO_2/PVDF$ با روش وارونگی فازی مرطوب ساخته شد و اثر غلظت-های مختلف این نانوذرات بر ساختار و عملکرد غشا از جمله تراوایی آب خالص، آب دوستی، زبری سطح، جداسازی رنگزای راکتیو، نسبت بازیابی شار و تخلخل و اندازه منافذ غشا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزودن نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ به ماتریس پلیمری، زاویه تماس غشا از ۷۷/۵ درجه در غشای خالص به ۵۱/۷ درجه در غشای حاوی ۰/۳ درصد نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ کاهش یافت که نشان از افزایش آب دوستی غشا داشت. نتایج نشان داد که با افزودن نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ به غشای خالص، اندازه منافذ سطح غشا (که در در محدوده ۴/۷۲ تا ۴/۳۹ نانومتر تعیین شد) کاهش می یابد و می توان آنها را در گروه نانوفیلتراسیون طبقه بندی کرد. اثر پدیده جذب در کنار مکانیسم غربالگری به عنوان مکانیسم اصلی جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط غشاهای نانوکامپوزیتی $NiFe_2O_4-SiO_2/PVDF$ می باشد. یافته های حاصل از بررسی پارامترهای گرفتگی و نسبت بازیابی شار نشان از خصوصیات ضد گرفتگی بالای غشا ($FRR = 97\%$) داشت. همچنین غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات $NiFe_2O_4-SiO_2$ در مقایسه با سایر غشاهای ساخته شده، با راندمان جداسازی بیش از ۹۹/۵ درصد دارای بهترین عملکرد در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی بوده است.

۵-۳- پیشنهادات

با هدف توسعه پژوهش حاضر پیشنهاداتی در ادامه جهت انجام پژوهش‌های آتی مطرح می‌گردد:

- استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی پلی وینیلیدن فلوراید-کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید به منظور حذف سایر آلاینده‌های آلی و بررسی عملکرد این غشاها در جداسازی آلاینده‌های آلی به صورت چند فازی و در پساب‌های واقعی.
- استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2/\text{PVDF}$ به منظور حذف سایر آلاینده‌های آلی و بررسی عملکرد این غشاها در جداسازی آلاینده‌های آلی به صورت چند فازی و در پساب‌های واقعی.
- استفاده از نانوذرات کلینوپتیلولیت اصلاح شده با مواد فعال سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید به منظور ساخت غشاهای مرکب لایه نازک^۱ (TFN) با هدف بهبود خصوصیات آب‌دوستی و ضدگرفتگی غشا و افزایش عملکرد نمک‌زدایی آب دریا.
- استفاده از نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به منظور ساخت غشاهای مرکب لایه نازک (TFN) با هدف بهبود خصوصیات آب‌دوستی و ضدگرفتگی غشا و افزایش عملکرد نمک‌زدایی آب دریا.

¹ Thin film nanocomposite

1. Kummu, M., P.J. Ward, H. de Moel, and O. Varis, *Is physical water scarcity a new phenomenon? Global assessment of water shortage over the last two millennia*. Environmental Research Letters, 2010. **5**(3): p. 034006.
2. Saraswathi, M.S.A., R. Kausalya, N.J. Kaleekkal, D. Rana, and A. Nagendran, *BSA and humic acid separation from aqueous stream using polydopamine coated PVDF ultrafiltration membranes*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(3): p. 2937-2943.
3. Hosseini, S.S., E. Bringas, N.R. Tan, I. Ortiz, M. Ghahramani, and M.A.A. Shahmirzadi, *Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review*. Journal of water process engineering, 2016. **9**: p. 78-110.
4. Khandare, R.V. and S.P. Govindwar, *Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects*. Biotechnology Advances, 2015. **33**(8): p. 1697-1714.
5. Azizi, A., M. Alavi Moghaddam, and M. Arami, *Comparison of three treated pulp and paper sludges as adsorbents for RB19 dye removal*. J. of Residuals Science and Technology, 2011. **8**: p. 117-124.
6. Karimifard, S. and M.R.A. Moghaddam, *Enhancing the adsorption performance of carbon nanotubes with a multistep functionalization method: Optimization of Reactive Blue 19 removal through response surface methodology*. Process Safety and Environmental Protection, 2016. **99**: p. 20-29.
7. Hosseini Koupaie, E., M. Alavi Moghaddam, and S. Hashemi, *Successful treatment of high azo dye concentration wastewater using combined anaerobic/aerobic granular activated carbon-sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR): simultaneous adsorption and biodegradation processes*. Water science and technology, 2013. **67**(8): p. 1816-1821.
8. Ji, Y., W. Qian, Y. Yu, Q. An, L. Liu, Y. Zhou, and C. Gao, *Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. **25**(11): p. 1639-1652.

9. Mojsov, K.D., D. Andronikov, A. Janevski, A. Kuzelov, and S. Gaber, *The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents*. Advanced technologies, 2016. **5**(1): p. 81-86.
10. Yagub, M.T., T.K. Sen, S. Afroze, and H.M. Ang, *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in colloid and interface science, 2014. **209**: p. 172-184.
11. Zeng, G., Z. Ye, Y. He, X. Yang, J. Ma, H. Shi, and Z. Feng, *Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2017. **323**: p. 572-583.
12. Kant, R., *Textile dyeing industry an environmental hazard*. 2011.
13. Solís, M., A. Solís, H.I. Pérez, N. Manjarrez, and M. Flores, *Microbial decolouration of azo dyes: a review*. Process Biochemistry, 2012. **47**(12): p. 1723-1748.
14. Rauf, M.A. and S.S. Ashraf, *Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes*. Chemical engineering journal, 2012. **209**: p. 520-530.
15. Cotillas, S., J. Llanos, P. Cañizares, D. Clematis, G. Cerisola, M.A. Rodrigo, and M. Panizza, *Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation*. Electrochimica Acta, 2018. **263**: p. 1-7.
16. De Gisi, S., G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review*. Sustainable Materials and Technologies, 2016. **9**: p. 10-40.
17. Montoya-Suarez, S., F. Colpas-Castillo, E. Meza-Fuentes, J. Rodríguez-Ruiz, and R. Fernandez-Maestre, *Activated carbons from waste of oil-palm kernel shells, sawdust and tannery leather scraps and application to chromium (VI), phenol, and methylene blue dye adsorption*. Water Science and Technology, 2016. **73**(1): p. 21-27.
18. Liu, L., J. Zhang, Y. Tan, Y. Jiang, M. Hu, S. Li, and Q. Zhai, *Rapid decolorization of anthraquinone and triphenylmethane dye using chloroperoxidase: Catalytic mechanism, analysis of products and degradation route*. Chemical Engineering Journal, 2014. **244**: p. 9-18.
19. Tang, L., J. Yu, Y. Pang, G. Zeng, Y. Deng, J. Wang, X. Ren, et al., *Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for*

- aqueous organic contaminant removal*. Chemical Engineering Journal, 2018. **336**: p. 160-169.
20. Al-Alwani, M.A., N.A. Ludin, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, and A. Mukhlus, *Application of dyes extracted from Alternanthera dentata leaves and Musa acuminata bracts as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells*. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2018. **192**: p. 487-498.
 21. Robinson, T., G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource technology, 2001. **77**(3): p. 247-255.
 22. Pan, Y., Y. Wang, A. Zhou, A. Wang, Z. Wu, L. Lv, X. Li, et al., *Removal of azo dye in an up-flow membrane-less bioelectrochemical system integrated with bio-contact oxidation reactor*. Chemical Engineering Journal, 2017. **326**: p. 454-461.
 23. Dos Santos, A.B., F.J. Cervantes, and J.B. van Lier, *Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology*. Bioresource technology, 2007. **98**(12): p. 2369-2385.
 24. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. Bioresource technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
 25. Datta, S., L.R. Christena, and Y.R.S. Rajaram, *Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials*. 3 Biotech, 2013. **3**(1): p. 1-9.
 26. Khan, N.A., B.N. Bhadra, and S.H. Jung, *Heteropoly acid-loaded ionic liquid@ metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 2215-2221.
 27. Saratale, R.G., G.D. Saratale, J.-S. Chang, and S.P. Govindwar, *Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011. **42**(1): p. 138-157.
 28. Koppineni, P., *Synthesis and characterization of novel polymeric membranes for water purification and effluents treatment*. 2014.
 29. Way, J.D. and C.A. Wolden, *Nanoporous, Metal Carbide, Surface Diffusion Membranes for High Temperature Hydrogen Separations*. 2013, Trustees of the Colorado School of Mines, Golden, CO (United States).
 30. Porter, M.C., *Handbook of industrial membrane technology*. 1989.

31. Pinnau, I. and B.D. Freeman, *Membrane formation and modification*. 2000: American Chemical Society.
32. Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*. 2012: Springer Science & Business Media.
33. Srikanth, G., *Technology and Business Opportunities*. Water conditioning & purification, 2008.
34. Arnal, J., M. León, J. Lora, J. Gozalvez, A. Santafé, D. Sanz, and J. Tena, *Ultrafiltration as a pre-treatment of other membrane technologies in the reuse of textile wastewaters*. Desalination, 2008. **221**(1-3): p. 405-412.
35. Ye, C.-C., F.-Y. Zhao, J.-K. Wu, X.-D. Weng, P.-Y. Zheng, Y.-F. Mi, Q.-F. An, et al., *Sulfated polyelectrolyte complex nanoparticles structured nanofiltration membrane for dye desalination*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 526-536.
36. Koulivand, H., A. Shahbazi, and V. Vatanpour, *Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles*. Chemical Engineering Research and Design, 2019. **145**: p. 64-75.
37. Cheng, X.Q., Y. Liu, Z. Guo, and L. Shao, *Nanofiltration membrane achieving dual resistance to fouling and chlorine for “green” separation of antibiotics*. Journal of Membrane Science, 2015. **493**: p. 156-166.
38. Lin, J., C.Y. Tang, W. Ye, S.-P. Sun, S.H. Hamdan, A. Volodin, C. Van Haesendonck, et al., *Unraveling flux behavior of superhydrophilic loose nanofiltration membranes during textile wastewater treatment*. Journal of Membrane Science, 2015. **493**: p. 690-702.
39. Li, K., *Ceramic membranes for separation and reaction*. 2007: John Wiley & Sons.
40. Jiang, L.Y. and L. Na, *Membrane-based Separations in Metallurgy: Principles and Applications*. 2017: Elsevier.
41. Michaels, A.S., *SYNTHETIC POLYMERIC MEMBRANES: PRACTICAL APPLICATIONS—PAST, PRESENT AND FUTURE*, in *Macromolecular Chemistry—11*, H. Eisenberg, Editor. 1977, Pergamon. p. 193-204.
42. Guiga, W. and M.-L. Lameloise, *9 - Membrane separation in food processing*, in *Green Food Processing Techniques*, F. Chemat and E. Vorobiev, Editors. 2019, Academic Press. p. 245-287.

43. Loeb, S. and S. Sourirajan, *Sea water demineralization by means of an osmotic membrane*. 1962, ACS Publications.
44. Kulkarni, S.S., E.W. Funk, and N.N. Li, *Membranes*, in *Membrane Handbook*. 1992, Springer. p. 408-431.
45. Larbot, A., J.P. Fabre, C. Guizard, L. Cot, and J. Gillot, *New inorganic ultrafiltration membranes: titania and zirconia membranes*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(2): p. 257-261.
46. Kutowy, O. and S. Sourirajan, *Cellulose acetate ultrafiltration membranes*. Journal of applied polymer science, 1975. **19**(5): p. 1449-1460.
47. Shen, F., X. Lu, X. Bian, and L. Shi, *Preparation and hydrophilicity study of poly (vinyl butyral)-based ultrafiltration membranes*. Journal of membrane science, 2005. **265**(1-2): p. 74-84.
48. Madaeni, S. and A. Rahimpour, *Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration*. Polymers for advanced technologies, 2005. **16**(10): p. 717-724.
49. Rahimpour, A. and S.S. Madaeni, *Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: preparation, morphology, performance and antifouling properties*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**(1-2): p. 299-312.
50. Staub, R.K., M.R. Altier, P.F. Schacht, R.D. Hei, G.M. Miller, T.L. Harris, and P.J. Fernholz, *Methods for treating CIP equipment and equipment for treating CIP equipment*. 2007, Google Patents.
51. Luo, J., A.S. Meyer, G. Jonsson, and M. Pinelo, *Enzyme immobilization by fouling in ultrafiltration membranes: impact of membrane configuration and type on flux behavior and biocatalytic conversion efficacy*. Biochemical engineering journal, 2014. **83**: p. 79-89.
52. Choi, H., K. Zhang, D.D. Dionysiou, D.B. Oerther, and G.A. Sorial, *Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment*. Separation and Purification Technology, 2005. **45**(1): p. 68-78.
53. Zhu, X. and M. Elimelech, *Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms*. Environmental science & technology, 1997. **31**(12): p. 3654-3662.

54. Zhang, W., W. Zhang, X. Zhang, P. Amendola, Q. Hu, and Y. Chen, *Characterization of dissolved organic matters responsible for ultrafiltration membrane fouling in algal harvesting*. Algal Research, 2013. **2**(3): p. 223-229.
55. Wang, Z., J. Ma, C.Y. Tang, K. Kimura, Q. Wang, and X. Han, *Membrane cleaning in membrane bioreactors: a review*. Journal of membrane science, 2014. **468**: p. 276-307.
56. Babel, S. and S. Takizawa, *Chemical pretreatment for reduction of membrane fouling caused by algae*. Desalination, 2011. **274**(1-3): p. 171-176.
57. Franken, A., *Prevention and control of membrane fouling: practical implications and examining recent innovations*. Membraan Applicatie Centrum Twente bv, 2009.
58. Susanto, H. and M. Ulbricht, *Photografted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance*. Langmuir, 2007. **23**(14): p. 7818-7830.
59. Elimelech, M., X. Zhu, A.E. Childress, and S. Hong, *Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes*. Journal of membrane science, 1997. **127**(1): p. 101-109.
60. Vrijenhoek, E.M., S. Hong, and M. Elimelech, *Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of membrane science, 2001. **188**(1): p. 115-128.
61. Strathmann, H
62. Nady, N., M.C. F., *Membrane Technology and Applications*, Richard W. Baker, John Wiley & Sons, Ltd., UK (2004). 2005, Elsevier.
- ranssen, H. Zuilhof, M.S.M. Eldin, R. Boom, and K. Schroën, *Modification methods for poly (arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification*. Desalination, 2011. **275**(1-3): p. 1-9.
63. Xu, Z.-K., X.-J. Huang, and L.-S. Wan, *Surface engineering of polymer membranes*. 2009: Springer Science & Business Media.
64. Akbari, A., Z. Derikvandi, and S.M.M. Rostami, *Influence of chitosan coating on the separation performance, morphology and anti-fouling properties of the polyamide nanofiltration membranes*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **28**: p. 268-276.

65. Ayyavoo, J., T.P.N. Nguyen, B.-M. Jun, I.-C. Kim, and Y.-N. Kwon, *Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **506**: p. 190-201.
66. Nagendran, A. and D.R. Mohan, *Cellulose acetate and polyetherimide blend ultrafiltration membranes: II. Effect of additive*. Polymers for Advanced Technologies, 2008. **19**(1): p. 24-35.
67. Saljoughi, E. and T. Mohammadi, *Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance*. Desalination, 2009. **249**(2): p. 850-854.
68. Guiver, M.D. and G.P. Robertson, *Chemical modification of polysulfones: a facile method of preparing azide derivatives from lithiated polysulfone intermediates*. Macromolecules, 1995. **28**(1): p. 294-301.
69. Malaisamy, R., R. Mahendran, D. Mohan, M. Rajendran, and V. Mohan, *Cellulose acetate and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes. I. Preparation and characterization*. Journal of applied polymer science, 2002. **86**(7): p. 1749-1761.
70. Van der Bruggen, B., *Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: a review*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **114**(1): p. 630-642.
71. Jayalakshmi, A., S. Rajesh, S. Senthilkumar, and D. Mohan, *Epoxy functionalized poly (ether-sulfone) incorporated cellulose acetate ultrafiltration membrane for the removal of chromium ions*. Separation and purification technology, 2012. **90**: p. 120-132.
72. Lu, D., H. Zou, R. Guan, H. Dai, and L. Lu, *Sulfonation of polyethersulfone by chlorosulfonic acid*. Polymer Bulletin, 2005. **54**(1-2): p. 21-28.
73. Juang, R.-S., C. Huang, H.-Y. Jheng, C. Li, L.-Y. Wu, and Y.-J. Chang, *Cyclonic plasma activation on microporous poly (vinylidene fluoride) membranes for improving surface hydrophilicity*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015. **54**: p. 76-82.
74. Makhoulouf, C., S. Marais, and S. Roudesli, *Graft copolymerization of acrylic acid onto polyamide fibers*. Applied surface science, 2007. **253**(12): p. 5521-5528.
75. Cui, A., Z. Liu, C. Xiao, and Y. Zhang, *Effect of micro-sized SiO₂-particle on the performance of PVDF blend membranes via TIPS*. Journal of Membrane Science, 2010. **360**(1-2): p. 259-264.

76. Yan, L., S. Hong, M.L. Li, and Y.S. Li, *Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research*. Separation and Purification Technology, 2009. **66**(2): p. 347-352.
77. Rahimpour, A., M. Jahanshahi, B. Rajaeian, and M. Rahimnejad, *TiO₂ entrapped nanocomposite PVDF/SPES membranes: Preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties*. Desalination, 2011. **278**(1-3): p. 343-353.
78. Maphutha, S., K. Moothi, M. Meyyappan, and S.E. Iyuke, *A carbon nanotube-infused polysulfone membrane with polyvinyl alcohol layer for treating oil-containing waste water*. Scientific reports, 2013. **3**: p. 1509.
79. Nikooe, N. and E. Saljoughi, *Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution*. Applied Surface Science, 2017. **413**: p. 41-49.
80. Rajabi, H., N. Ghaemi, S.S. Madaeni, P. Daraei, M.A. Khadivi, and M. Falsafi, *Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: Preparation, characterization and biofouling resistance*. Applied surface science, 2014. **313**: p. 207-214.
81. Liu, F., N.A. Hashim, Y. Liu, M.M. Abed, and K. Li, *Progress in the production and modification of PVDF membranes*. Journal of membrane science, 2011. **375**(1-2): p. 1-27.
82. Li, N.N., A.G. Fane, W.W. Ho, and T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications*. 2011: John Wiley & Sons.
83. Dalida, M.L.P., A.F.V. Mariano, C.M. Futralan, C.-C. Kan, W.-C. Tsai, and M.-W. Wan, *Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads*. Desalination, 2011. **275**(1-3): p. 154-159.
84. Xu, C., W. Huang, X. Lu, D. Yan, S. Chen, and H. Huang, *Preparation of PVDF porous membranes by using PVDF-g-PVP powder as an additive and their antifouling property*. Radiation Physics and Chemistry, 2012. **81**(11): p. 1763-1769.
85. Ahmad, A., A. Abdulkarim, B. Ooi, and S. Ismail, *Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement*. Chemical engineering journal, 2013. **223**: p. 246-267.

86. Ng, L.Y., A.W. Mohammad, C.P. Leo, and N. Hilal, *Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review*. Desalination, 2013. **308**: p. 15-33.
87. Amini, M., Z. Shekari, M. Hosseini-fard, and F. Seidi, *Preparation and Characterization of Thin-Film Nanocomposite Membrane Incorporated with MoO₃ Nanoparticles with High Flux Performance for Forward Osmosis*. ChemistrySelect, 2019. **4**(27): p. 7832-7837.
88. Zhang, Y., Y. Hu, L. Zhang, Y. Wang, W. Liu, C. Ma, and S. Liu, *Porous SiO₂ coated Al_xFeyZr_{1-x-y}O₂ solid superacid nanoparticles with negative charge for polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane: Cleaning and partial desalinating seawater*. Journal of hazardous materials, 2020. **384**: p. 121471.
89. Sharma, P.P., S. Gahlot, and V. Kulshrestha, *One pot synthesis of PVDF based copolymer proton conducting membrane by free radical polymerization for electrochemical energy applications*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. **520**: p. 239-245.
90. Colella, C., *Natural zeolites*. Stud Surf Sci Catal, 2005. **157**: p. 13-40.
91. Ghadiri, S., R. Nabizadeh, A. Mahvi, S. Naseri, H. Kazemian, A. Mesdaghinia, and S. Nazmara, *Methyl tert-butyl ether adsorption on surfactant modified natural zeolites*. 2010.
92. Ouadjenia-Marouf, F., R. Marouf, J. Schott, and A. Yahiaoui, *Removal of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solution by dam silt*. Arabian Journal of Chemistry, 2013. **6**(4): p. 401-406.
93. Malamis, S. and E. Katsou, *A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms*. Journal of hazardous materials, 2013. **252**: p. 428-461.
94. Cakicioglu-Ozkan, F. and S. Ulku, *The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **77**(1): p. 47-53.
95. Salehi, T.M., M. Peyravi, M. Jahanshahi, W.-J. Lau, and A.S. Rad, *Impacts of zeolite nanoparticles on substrate properties of thin film nanocomposite membranes for engineered osmosis*. Journal of Nanoparticle Research, 2018. **20**(4): p. 113.

96. Valdés, M.G., A. Perez-Cordoves, and M. Diaz-Garcia, *Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006. **25**(1): p. 24-30.
97. Kume, G., M. Gallotti, and G. Nunes, *Review on anionic/cationic surfactant mixtures*. Journal of Surfactants and Detergents, 2008. **11**(1): p. 1-11.
98. Stellner, K.L., J.C. Amante, J.F. Scamehorn, and J.H. Harwell, *Precipitation phenomena in mixtures of anionic and cationic surfactants in aqueous solutions*. Journal of colloid and interface science, 1988. **123**(1): p. 186-200.
99. Li, Z., H.K. Jones, R.S. Bowman, and R. Helferich, *Enhanced reduction of chromate and PCE by pelletized surfactant-modified zeolite/zerovalent iron*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(23): p. 4326-4330.
100. Alver, E. and A.Ü. Metin, *Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies*. Chemical Engineering Journal, 2012. **200**: p. 59-67.
101. Jin, X., M.-q. Jiang, X.-q. Shan, Z.-g. Pei, and Z. Chen, *Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **328**(2): p. 243-247.
102. Wang, S. and Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(1): p. 11-24.
103. Brandt, K., C. Neusel, S. Behr, and G.A. Schneider, *Dielectric behaviour and conductivity of high-filled BaTiO₃-PMMA composites and the facile route of emulsion polymerization in synthesizing the same*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(18): p. 3129-3137.
104. Mokhtar, N.M., W. Lau, B. Ng, A. Ismail, and D. Veerasamy, *Preparation and characterization of PVDF membranes incorporated with different additives for dyeing solution treatment using membrane distillation*. Desalination and Water Treatment, 2015. **56**(8): p. 1999-2012.
105. Ayyaru, S. and Y.-H. Ahn, *Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes*. Journal of membrane science, 2017. **525**: p. 210-219.

106. Peng, Y., Z. Yu, Y. Pan, and G. Zeng, *Antibacterial photocatalytic self-cleaning poly (vinylidene fluoride) membrane for dye wastewater treatment*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018. **29**(1): p. 254-262.
107. Nasrollahi, N., V. Vatanpour, S. Aber, and N.M. Mahmoodi, *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*, 2018. **192**: p. 369-382.
108. Chong, K., S. Lai, H. Thiam, S. Lee, W. Lau, and N. Mokhtar, *Reactive blue dye removal by membrane distillation using PVDF membrane*. *Ind. J. Sci. Technol*, 2016. **9**: p. 1-5.
109. Vatanpour, V., A. Ghadimi, A. Karimi, A. Khataee, and M.E. Yekavalangi, *Antifouling polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane fabricated from embedding polypyrrole coated multiwalled carbon nanotubes*. *Materials Science and Engineering: C*, 2018. **89**: p. 41-51.
110. Jirankova, H., J. Mrazek, P. Dolecek, and J. Cakl, *Organic dye removal by combined adsorption—membrane separation process*. *Desalination and Water Treatment*, 2010. **20**(1-3): p. 96-101.
111. Hudaib, B., V. Gomes, J. Shi, C. Zhou, and Z. Liu, *Poly (vinylidene fluoride)/polyaniline/MWCNT nanocomposite ultrafiltration membrane for natural organic matter removal*. *Separation and Purification Technology*, 2018. **190**: p. 143-155.
112. Ovando-Medina, V.M., J. Vizcaíno-Mercado, O. González-Ortega, J.A. Rodríguez de la Garza, and H. Martínez-Gutiérrez, *Synthesis of α -cellulose/polypyrrole composite for the removal of reactive red dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium modeling*. *Polymer Composites*, 2015. **36**(2): p. 312-321.
113. Fu, H., X. Ding, C. Ren, W. Li, H. Wu, and H. Yang, *Preparation of magnetic porous $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composite xerogels for potential application in adsorption of $\text{Ce}(\text{iv})$ ions from aqueous solution*. *RSC Advances*, 2017. **7**(27): p. 16513-16523.
114. Ambrozova, P., J. Kynicky, T. Urubek, and V.D. Nguyen, *Synthesis and modification of clinoptilolite*. *Molecules*, 2017. **22**(7): p. 1107.
115. Kang, G.-d. and Y.-m. Cao, *Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review*. *Journal of Membrane Science*, 2014. **463**: p. 145-165.

116. Rafieian, F., M. Jonoobi, and Q. Yu, *A novel nanocomposite membrane containing modified cellulose nanocrystals for copper ion removal and dye adsorption from water*. Cellulose, 2019. **26**(5): p. 3359-3373.
117. Cui, Z., N.T. Hassankiadeh, S.Y. Lee, J.M. Lee, K.T. Woo, A. Sanguineti, V. Arcella, et al., *Poly (vinylidene fluoride) membrane preparation with an environmental diluent via thermally induced phase separation*. Journal of membrane Science, 2013. **444**: p. 223-236.
118. Zinadini, S., A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, and M. Beygzadeh, *Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles*. Desalination, 2014. **349**: p. 145-154.
119. Padaki, M., R. Surya Murali, M.S. Abdullah, N. Misdan, A. Moslehyani, M.A. Kassim, N. Hilal, et al., *Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review*. Desalination, 2015. **357**: p. 197-207.
120. MacPhail, R., H. Strauss, R. Snyder, and C. Elliger, *Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 2. Long, all-trans chains*. The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(3): p. 334-341.
121. Onyango, M.S., J. Kittinya, N. Hadebe, V.O. Ojijo, and A. Ochieng, *Sorption of melanoidin onto surfactant modified zeolite*. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2011. **17**(4): p. 385-395.
122. Montanari, T. and G. Busca, *On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: An IR investigation*. Vibrational Spectroscopy, 2008. **46**(1): p. 45-51.
123. Rahimpour, A., S. Madaeni, S. Zeresghi, and Y. Mansourpanah, *Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting*. Applied Surface Science, 2009. **255**(16): p. 7455-7461.
124. Gu, S., G. He, X. Wu, Z. Hu, L. Wang, G. Xiao, and L. Peng, *Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)/sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) blends for proton exchange membrane*. Journal of applied polymer science, 2010. **116**(2): p. 852-860.

125. Mohallem, N.D. and L.M. Seara, *Magnetic nanocomposite thin films of NiFe₂O₄/SiO₂ prepared by sol–gel process*. Applied surface science, 2003. **214**(1-4): p. 143-150.
126. Chaudhuri, A., M. Mandal, and K. Mandal, *Preparation and study of NiFe₂O₄/SiO₂ core–shell nanocomposites*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **487**(1-2): p. 698-702.
127. Chen, Y., Y. Zhang, H. Zhang, J. Liu, and C. Song, *Biofouling control of halloysite nanotubes-decorated polyethersulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 12-20.
128. Yan, L., Y.S. Li, C.B. Xiang, and S. Xianda, *Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance*. Journal of Membrane Science, 2006. **276**(1-2): p. 162-167.
129. Zhu, B., Y. Hu, S. Kennedy, N. Milne, G. Morris, W. Jin, S. Gray, et al., *Dual function filtration and catalytic breakdown of organic pollutants in wastewater using ozonation with titania and alumina membranes*. Journal of membrane science, 2011. **378**(1-2): p. 61-72.
130. Zhao, Y., Z. Xu, M. Shan, C. Min, B. Zhou, Y. Li, B. Li, et al., *Effect of graphite oxide and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and performance of PVDF membranes*. Separation and Purification Technology, 2013. **103**: p. 78-83.
131. Lee, J., H.-R. Chae, Y.J. Won, K. Lee, C.-H. Lee, H.H. Lee, I.-C. Kim, et al., *Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment*. Journal of membrane science, 2013. **448**: p. 223-230.
132. Mahdavi, H. and R. Bagherifar, *Cellulose acetate/SiO₂-poly (2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) hybrid nanofiltration membrane: application in removal of ceftriaxone sodium*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2018. **15**(12): p. 2839-2849.
133. Roy, Y. and D.M. Warsinger, *Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration*. Desalination, 2017. **420**: p. 241-257.
134. Porter, M. and *Handbook of surfactants*. 1994: Blackie Academic And Professional, Glasgow.

135. Lu, X., Y. Peng, L. Ge, R. Lin, Z. Zhu, and S. Liu, *Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation*. Journal of membrane science, 2016. **505**: p. 61-69.
136. Semblante, G.U., S.D.R. Tampubolon, S.J. You, Y.F. Lin, T.C. Chang, F.C. Yen, and *Fouling reduction in membrane reactor through magnetic particles*. . Journal of membrane science, 2013. **435**: p. 62-70.
137. Semblante, G.U., S.D.R. Tampubolon, S.-J. You, Y.-F. Lin, T.-C. Chang, and F.-C. Yen, *Fouling reduction in membrane reactor through magnetic particles*. Journal of membrane science, 2013. **435**: p. 62-70.
138. Lu, X., Y. Peng, L. Ge, R. Lin, Z. Zhu, and S. Liu, *Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation*. Journal of membrane science, 2016. **505**: p. 61-69.
139. Peng, Y., Z. Yu, Y. Pan, G. Zeng, and *Antibacterial photocatalytic self-cleaning poly (vinylidene fluoride) membrane for dye wastewater treatment*. Polymers for Advanced Technologies, 2018. **29**(1): p. 254-262.
140. Purkait, M.K., S. DasGupta, S. De, and *Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant*. Separation and purification Technology, 2004. **37**(1): p. 81-92.
141. Zhu, J., M. Tian, Y. Zhang, H. Zhang, and J. Liu, *Fabrication of a novel “loose” nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan–Montmorillonite nanosheets for dyes purification*. Chemical Engineering Journal, 2015. **265**: p. 184-193.
142. Liu, T.Y., L.X. Bian, H.G. Yuan, B. Pang, Y.K. Lin, Y. Tong, X.L. Wang, et al., *Fabrication of a high-flux thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for wastewater treatment*. Journal of membrane science, 2015. **478**: p. 25-36.
143. Nikooe, N., E. Saljoughi, and *Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution*. Applied Surface Science, 2017. **413**: p. 41-49.
144. Baker, R.W., *Membrane technology and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
145. Oh, S.J., N. Kim, and Y.T. Lee, *Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic–inorganic composite membranes for fouling resistance improvement*. Journal of Membrane Science, 2009. **345**(1-2): p. 13-20.

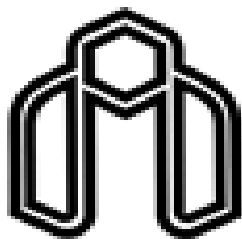
146. Arefi-Oskoui, S., V. Vatanpour, and A. Khataee, *Development of a novel high-flux PVDF-based ultrafiltration membrane by embedding Mg-Al nanolayered double hydroxide*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **41**: p. 23-32.

Abstract

Nowadays, the use of membrane separation technology is a new and applied technology in the separation of dyes. The aim of this study was to investigate the fabrication of two new nanocomposite polymeric membranes based on polyvinylidene fluoride (PVDF) and to study the mechanism of removal of reactive red dye 120 by the synthesized membranes. For this purpose, clinoptilolite nanoparticles modified with hexadecyltrimethylammonium bromide surfactants (HDTMA-modified clinoptilolite) and $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanoparticles (synthesis by sol-gel method) were prepared. Then, by adding these nanoparticles to the polymer matrix, an attempt was made to improve the hydrophilic and antifouling properties of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes and to improve its performance in removal of the reactive red dye 120 from aqueous solution. For this purpose, pure and nanocomposite membranes of polyvinylidene fluoride were fabricated by wet phase inversion method. The prepared nanoparticles were evaluated using X-ray diffraction (XRD) spectroscopy and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Various instruments and methods were used to investigate different aspects of the membranes including field emission scanning electron microscope (FESEM) for membrane morphology, atomic force microscope (AFM) for the surface roughness, fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for membrane functional groups, contact angle (CA) for the hydrophilicity of the membrane surface and pure water permeability measurement test for the pore size and porosity of the membrane and compare them with each other using the Guerout-Elford-Ferry equation and FESEM images of the membrane surface. Also, the separation properties of the produced membranes were determined by permeability test. The results of pure water permeability test and determination of membrane pore size showed that the produced membranes are all classifiable in the nanofiltration range. By adding nanoparticles, the average radius of membrane pores was reduced from 5.72 nm in pure membrane to 4.41 nm in membrane containing 2.5 wt% clinoptilolite nanoparticles modified with hexadecyltrimethylammonium bromide surfactant and 4.39 nm in membrane containing 0.3 wt% $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanoparticles. Results of the contact angle in the pure membrane ($\text{CA} = 77.5^\circ$) and in nanocomposite membranes containing 2.5 wt% of modified clinoptilolite nanoparticles ($\text{CA} = 63.7^\circ$) and 0.3 wt% of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanoparticles ($\text{CA} = 51.7^\circ$) showed that by adding the nanoparticles, the hydrophilicity of the membrane surface increases. Findings from the study of fouling parameters and flux recovery ratio showed high anti-fouling properties of membranes containing 0.3 wt% $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ nanoparticles

(FRR = 97%). Also, the nanocomposite membranes containing 2.5 wt% of clinoptilolite nanoparticles modified with hexadecyltrimethylammonium bromide and 0.3 wt% of NiFe₂O₄-SiO₂ nanoparticles in comparison with the pure membranes membranes, with separation efficiency of more than 99.5%, had the best performance in the separation of reactive red 120 dyes from aqueous solution.

Keywords: Polyvinylidene fluoride, Clinoptilolite, Hexadecyltrimethylammonium bromide, NiFe₂O₄-SiO₂, Nanocomposite membranes, Separation of reactive red 120 dye.



Shahrood University of Technology

Faculty of Civil Engineering

Ph.D. Thesis in Civil and Environmental Engineering

**Separation of Organic Dye from Aqueous Solution by
Polyvinylidene fluoride-based Nanocomposite Membranes**

By:

Seyed Mehdi Hosseinifard

Supervisors:

Dr. Behnaz Dahrazma

Dr. Mohammad Ali Aroon

September 2020