

Fabrication of Thin Film Heterogeneous Cation Exchange Membrane in Chitosan Nanocomposite Layer with Copper Oxide Nanoparticles

Sayed Mohsen Hosseini^{1*}, Narjes Rabiei Karahroudi¹, Monireh Rafiei¹,
Ashraf Ahmadi¹, Sadra Solhi²

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
P.O. Box 38156-8-8349, Arak, Iran

2. School of Medicine, Arak University of Medical Sciences, Postal Code 3819693345, Arak, Iran

Received: 14 July 2022, accepted: 16 October 2022

ABSTRACT

Hypothesis: The surface modification of a heterogeneous cation exchange membrane was carried out through a chitosan nanocomposite layer containing copper oxide nanoparticles in an electro dialysis process. The effect of the formed surface layer on the structure and transfer, separation and antibacterial properties of the membranes was investigated.

Methods: Double-layer membranes were produced by dip coating method. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), electrical resistance, ionic flux, ability to remove heavy metal ions, water content, water contact angle and antibacterial experiments were employed to examine the membranes.

Findings: The EDX and FTIR results confirmed the formation of chitosan-copper oxide nanocomposite layer on the surface of pristine membrane. The SEM images also showed the formation of a uniform layer on the modified membranes. The amount of water content for double-layer membranes showed an increasing trend compared to pristine membranes, although the contact angle results proved an increase in surface roughness for double-layer membranes. The results of ionic properties also showed that the electrical resistances of double-layer membranes decreased to 46% initially by utilizing CuO nanoparticles in the surface layer, whereas the monovalent ionic flux and bivalent flux for heavy metals were enhanced by 50% and >300%, respectively. At high ratios of CuO nanoparticles in the surface layer, the electrical resistance of membranes increased again and the flux showed a decreasing trend. Double-layer nanocomposite membranes showed a high ability to remove copper heavy metal ions and their antibacterial performance was suitable against *Escherichia coli*. Among the prepared membranes, the double-layer membrane containing 0.001% (by weight) copper oxide nanoparticles showed better performance compared to a pristine and other modified membranes.

Keywords:

double-layer ion exchange
membrane,
electrodialysis,
surface modification,
chitosan/CuO nanoparticles,
separation/transfer/
antibacterial properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: S-Hosseini@Araku.ac.ir

Please cite this article using:

Hosseini S.M., Rabiei Karahroudi N., Rafiei M., Ahmadi A., Sadra Solhi S., Fabrication of Thin Film Heterogeneous Cation Exchange Membrane in Chitosan Nanocomposite Layer with Copper Oxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 34, 281-291, 2022.

ساخت غشای تبادل کاتیونی ناهمگن لایه نازک با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان دارای نانوذرات مس اکسید

سید محسن حسینی^{۱*}، نرجس ربیعی کرهرودی^۱، منیره رفیعی^۱، اشرف احمدی^۱،
صدرا صلحی^۲

۱- اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹

۲- اراک، دانشگاه علوم پزشکی اراک، دانشکده پزشکی، کد پستی ۳۸۱۹۶۹۳۳۴۵

دریافت: ۱۴۰۱/۴/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۱/۷/۲۴

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، سطح غشای تبادل کاتیونی ناهمگن، با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان دارای نانوذرات مس اکسید به منظور استفاده در فرایند الکترودیالیز اصلاح شد. اثر لایه سطحی ایجاد شده بر ساختار، خواص انتقالی، جداسازی و ضدباکتریایی غشاهای بررسی شد. **روش‌ها:** غشاهای دولایه با روش پوشش‌دهی غرقه‌ای تهیه شدند. آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، پراش‌سنجی پرتو X (XRD)، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) به همراه آزمون‌های مقاومت الکتریکی، شار یون، قابلیت حذف فلزات سنگین، محتوای آب، زاویه تماس آب و عملکرد ضدباکتریایی برای ارزیابی غشاهای به کار گرفته شدند.

یافته‌ها: نتایج آزمون پراش پرتو X و طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه تشکیل لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-نانوذرات مس اکسید را روی سطح غشای پایه تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی تشکیل لایه نسبتاً یکنواختی را روی سطح غشاهای اصلاح‌شده نشان داد. مقدار محتوای آب غشاهای دولایه نسبت به غشای پایه روندی افزایشی داشت. در حالی که نتایج افزایشی زاویه تماس، حاکی از افزایش مقدار زبری سطح غشاهای بود. مقاومت الکتریکی غشاهای دولایه ابتدا با به‌کارگیری نانوذرات مس اکسید در لایه سطحی تا ۴۶٪ کاهش یافت و این در حالی است که شار یون تک‌ظرفیتی حدود ۵۰٪ و نیز شار دو‌ظرفیتی برای فلزات سنگین تا بیش از ۳۰٪ افزایش یافت. اما در غلظت‌های بیشتر نانوذرات مس اکسید در لایه سطحی، مقاومت الکتریکی غشاهای دوباره افزایش یافت و شار غشاهای روندی کاهشی نشان داد. غشاهای دولایه نانوکامپوزیتی قابلیت زیادی در حذف یون‌های فلز سنگین مس و نیز عملکرد ضدباکتریایی مناسبی در برابر *Escherichia coli* نشان دادند. از بین نمونه‌های تهیه‌شده غشای دولایه دارای ۰/۰۶٪ وزنی نانوذرات مس اکسید عملکرد بهتری نسبت به غشای پایه و سایر غشاهای اصلاح‌شده نشان داد.

واژه‌های کلیدی

غشای دولایه تبادل یونی،
الکترودیالیز،
اصلاح سطح،
کیتوسان-نانوذرات مس اکسید،
خواص جداسازی-انتقالی-
ضدباکتریایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

به دلیل کاهش منابع آبی و افزایش آلودگی‌های زیست‌محیطی، تأمین آب مورد نیاز صنایع و آب شیرین به مسئله ضروری تبدیل شده است. به منظور عملیات جداسازی و نمک‌زدایی از آب‌های شور از فرایندهای جداسازی غشایی گوناگونی چون الکترودیالیز استفاده می‌شود. در این فرایند غشایی، غشاهای تبادل یونی به‌عنوان جداکننده‌های فعال و قلب واحد الکترودیالیز به‌کار گرفته می‌شوند [۱،۲]. غشاهای تبادل یونی در زمینه‌های غذایی، دارویی و محیط‌زیستی مانند تصفیه فاضلاب‌ها بسیار مورد توجه هستند. بنابراین، اطلاع از خواص الکتروسینتتیکی و ساختاری غشاهای تبادل یون و نیز ارتباط میان آن‌ها عامل مهمی در تعیین کاربرد آن‌هاست. از مطلوب‌ترین این خواص می‌توان به گزینش‌پذیری زیاد، مقاومت یونی کم، مقاومت مکانیکی مناسب، شکل پایدار و پایداری شیمیایی مناسب اشاره کرد. این مسئله به‌خوبی شناخته شده است که کوچک‌ترین تغییر بر عملکرد غشاها اثرگذار است. البته بهینه‌سازی خواص غشاهای تبادل یونی مشکل است، زیرا عواملی که خواص مختلف را تعیین می‌کنند، اغلب آثار متضادی دارند. به‌منظور بهبود عملکرد این غشاها، اصلاحاتی در سطح و ساختار آن‌ها می‌تواند انجام شود. تغییر نوع پلیمر پایه غشا، اختلاط پلیمرها، استفاده از انواع مواد افزودنی و اصلاح پلازما از جمله روش‌هایی است که بدین منظور به‌کار گرفته شده‌اند. در سالیان اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه اصلاح سطح غشاها انجام شده است. در این روش‌ها با ایجاد تغییراتی در سطح بدون ایجاد تغییر در پیکره اصلی غشا می‌توان خواص جداسازی آن‌ها را تقویت کرد [۳-۶].

از جمله این پژوهش‌ها می‌توان به استفاده از نانوذرات آهن اکسید و کیتوسان در اصلاح سطح غشای تبادل کاتیونی اشاره کرد که طی این اصلاح شار و گزینش‌پذیری غشاها روند افزایشی داشتند [۷]. همچنین، در پژوهش دیگری که از لایه ترکیبی کیتوسان و نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با پلی‌آنیلین برای اصلاح سطح غشاهای تبادل یون استفاده شد، مشخص شد، لایه ایجادشده سبب تقویت چشمگیری در خواص انتقالی و ضدجرم‌گرفتگی آن‌ها شده است [۸]. در پژوهش دیگری اثر به‌کارگیری پلی‌آکرلیک اسید در کنار نانوذرات ترکیبی پلی‌آنیلین-نانولوله‌های کربن به‌عنوان فیلم اصلاح‌کننده سطح غشاهای تبادل کاتیون سبب بهبود شار غشاها در عملیات جداسازی شد [۹].

هدف اصلی این طرح بهبود خواص الکتروشیمیایی و انتقالی غشای تبادل کاتیونی ناهمگن برای استفاده در فرایند الکترودیالیز به‌منظور بازیابی-نمک‌زدایی از آب و پساب‌های صنعتی بود. بدین ترتیب،

غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-نانوذرات مس اکسید، اصلاح سطحی شدند. غشاهای دولایه با روش پوشش‌دهی طی غوطه‌وری غشا در محلول اصلاحی و ایجاد لایه سطحی، تهیه شدند.

کیتوسان پلیمری آب‌دوست با خاصیت جذبی زیاد و سازگار با محیط‌زیست است که به‌دلیل داشتن گروه آمین و هیدروکسیل می‌تواند با افزایش برهم‌کنش یون‌ها با سطح غشا، خواص الکتروشیمیایی غشاها را تحت تأثیر قرار دهد. از این پلیمر در پژوهش‌های بسیاری برای حذف فلزات سنگین و نیز آلاینده‌های آلی از آب استفاده شده است. همچنین، کیتوسان با داشتن خواص منحصربه‌فردی مانند خاصیت گزینش‌پذیری و مقاومت ساختاری مناسب در حذف آلودگی‌ها و یون‌های متعددی به‌کار گرفته می‌شود [۱۰-۱۲].

نانوذرات مس اکسید نیز به‌دلیل داشتن خواص ویژه‌ای چون سطح ویژه زیاد، خاصیت جذبی، نشر گرمایی کم، خاصیت نیمه‌رسانایی، استحکام و انعطاف‌پذیری مناسب و به‌ویژه عملکرد ضدباکتریایی در صنایع پزشکی و تولیدی کاربردهای بسیاری دارند. امروزه گرفتگی غشا در اثر آلودگی‌های باکتریایی و میکروبی، از جمله چالش‌های پیش‌روی فرایندهای غشایی است. خاصیت ضد میکروبی مس اکسید یکی از مهم‌ترین دلایل انتخاب این ماده در این پژوهش است. از مهم‌ترین کاربرد نانوذرات مس اکسید در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی، تصفیه آب و هوا و نیز ساخت حسگرهای گاز و آشکارسازهای هیدروژن است. شکل‌گیری گروه‌های هیدروکسیل فراوان بر سطح نانوذرات مس اکسید می‌تواند سبب بهبود مقدار آب‌دوستی و تقویت بار سطحی غشا شود. انتظار می‌رود، استفاده از نانوذرات مس اکسید در اصلاح سطحی غشاها سبب بهبود خواص انتقالی و بهبود گزینش‌پذیری غشاها در فرایند نمک‌زدایی و تصفیه آب شود. در ضمن، عملکرد ضدباکتریایی این نانوذرات با ممانعت از رشد و تجمع باکتریایی بر سطح غشا، می‌تواند مانعی بر سر راه گرفتگی زیستی آن‌ها به‌شمار آید [۱۳-۱۶].

انتظار می‌رود، استفاده از نانوذرات مس اکسید در کنار کیتوسان با ایجاد پدیده هم‌افزایی، سبب افزایش برهم‌کنش‌های یونی با سطح غشاهای تبادل کاتیونی شود و عملکرد آن‌ها را بهبود بخشد. طبق بررسی‌های انجام‌شده تاکنون پژوهشی بر پایه اصلاح سطح غشای تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-نانوذرات مس اکسید در فرایند الکترودیالیز انجام نشده است. نتایج این پژوهش در فرایندهای الکتروشیمیایی به‌ویژه الکترودیالیز مفید خواهد بود.

تجربی

جدول ۱- غشاهای ارزیابی شده در این پژوهش.

Table 1. Investigated membranes in this study.

Code	Membrane
M (1)	Pristine membrane (HCEM*)
M (2)	HCEM /Chitosan- 0.0 %wt CuO
M (3)	HCEM/Chitosan -0.001 %wt CuO
M (4)	HCEM/Chitosan -0.01 %wt CuO
M (5)	HCEM/Chitosan -0.1 %wt CuO

* Heterogeneous cation exchange membrane

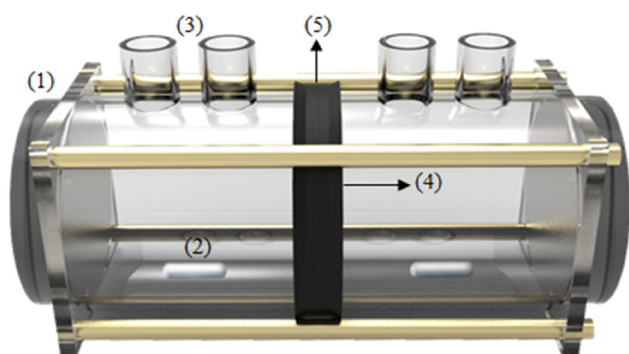
شرکت Hitachi استفاده شد. برای اندازه گیری خواص انتقالی غشاهای از سلول آزمون آزمایشگاهی استفاده شد. طرح سلول استفاده شده در شکل ۱ آورده شده است.

آزمون شار یونی

به منظور انجام آزمون های شار یونی پتانسیل الکتریکی مستقیم با ولتاژ بهینه ۱۰ V به کمک الکترودهای پلاتین برقرار شد. همچنین، برای به حداقل رساندن اثرها در لایه مرزی جریان های سیال در تماس با غشا طی آزمایش به شدت هم زده می شوند. رابطه محاسباتی شار به صورت زیر است [۱۷، ۱۸]:

$$N = \left(\frac{n}{A \times t} \right) \quad (1)$$

در این معادله N شار یونی، n مول های عبوری از غشا (کاتیون ها)، A



شکل ۱- طرحی از سلول آزمون الکتروشیمیایی استفاده شده در این پژوهش: (۱) الکترود پلاتین، (۲) مغنت، (۳) روزنه، (۴) حلقه لاستیکی و (۵) غشا.

Fig. 1. A schema of used electrochemical test cell in this study: (1) Pt electrode, (2) magnetic bar, (3) orifice, (4) rubber ring, and (5) membrane.

مواد

از غشای تبادل کاتیونی ناهمگن ساخت شرکت RALEX، دارای پایه پلی اتیلن تقویت شده با الیاف پلی استر و گروه های عاملی سولفون به عنوان نمونه پایه استفاده شد. همچنین از کیتوسان با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ ساخت شرکت Across آمریکا، نانوذرات مس اکسید ساخت شرکت US Research Nanomaterials آمریکا و نیز اتیلن گلیکول ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. سایر مواد شیمیایی استفاده شده در آزمایش ها، ساخت شرکت Merck آلمان بودند. آب بدون یون نیز در تمام آزمایش ها به کار گرفته شد.

دستگاه ها و روش ها

ساخت غشای دولایه نانوکامپوزیتی

ابتدا به منظور برطرف کردن آلودگی های احتمالی، غشاهای پایه با آب مقطر شست و شو داده شدند. سپس، ۵۰ mL آب مقطر به همراه ۰/۵ g کیتوسان و سه قطره اسید هیدروکلریک ۳۷٪ برای ایجاد محیطی اسیدی [۵] در چهار ظرف جداگانه ریخته شده و به کمک همزن Velp Scientifica ساخت ایتالیا به مدت ۳۰ min مخلوط شد تا محلول شفافی حاصل شود. سپس، محلول حاصل حدود ۳۰ min درون حمام فراصوتی مدل Parasonic 11S، PN-88159، ساخت ایران قرار داده شد. پس از آن، درصدهای مختلفی از نانوذرات مس اکسید (۰/۰، ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱٪ وزنی) به این محلول ها اضافه شد. برای افزایش پراکندگی بهتر نانوذرات در محلول پلیمری، مخلوط ها دوباره با دستگاه فراصوت تحت عمل اختلاط قرار گرفتند. ۱ mL اتیلن گلیکول برای ایجاد اتصال عرضی به هر ظرف افزوده شده و دوباره هم زده شد. سپس، غشاهای درون محلول غوطه ور شدند تا محلول تمام روی غشا را بپوشاند. سپس به مدت ۱ h ظروف داخل آون با دمای ۸۰°C قرار داده شده تا اتصال عرضی ایجاد شده و لایه بر سطح غشا تثبیت شود. سپس، غشاهای با آب مقطر چند بار شست و شو شده و در آب مقطر نگهداری شدند. مشخصات غشاهای ارزیابی شده در جدول ۱ آمده است.

آزمون های شناسایی

برای مطالعه ساختاری غشاهای و نیز برای ارزیابی ساختار شیمیایی آنها از میکروسکوپ الکترونی پویشی Hitachi SU5000 FE-SEM، طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Bruker, Alpha Series در ناحیه اندازه گیری ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ و نیز پراش سنج انرژی پرتو X ساخت

سطح غشا و t زمان فرایند است.

چگالی نوری که بیانگر مقدار رشد باکتری هاست، در سلول‌های دارای باکتری *Escherichia coli* و در مجاورت نمونه غشایی به مدت نیم‌روز ارزیابی شد.

مقدار محتوای آب و آزمون زاویه تماس

محتوای آب غشاها با استفاده از تفاوت وزن بین نمونه تر و خشک محاسبه شد. برای خشک کردن نمونه‌های مرطوب، غشاها درون آون گرما داده شدند تا به وزن ثابت برسند. از معادله (۲) برای محاسبه محتوای آب غشاها استفاده شد [۱۷]:

$$\text{Water content\%} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100 \quad (2)$$

به منظور حداقل سازی خطای آزمایش، اندازه‌گیری‌ها برای هر غشا سه مرتبه تکرار و سپس مقدار میانگین آن‌ها گزارش شده است. همچنین، با استفاده از آزمون زاویه تماس مقدار آب دوستی و آب‌گریزی سطحی غشاها بررسی شد. تمام آزمون‌ها در دمای محیط و با استفاده از قطره آب یون زدوده انجام شد. به منظور کاهش خطا در پنج نقطه از غشا این آزمایش تکرار شد.

آزمون مقاومت یونی غشا

مقاومت یونی غشاها در سلول آزمون آزمایشگاهی، با محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید و به کمک پل جریان متناوب با بسامد ۱۵۰۰ Hz اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ابتدا غشا درون سلول اندازه‌گیری مقاومت نصب و سپس محلول الکترولیت در سلول ریخته شد. در مرحله بعد مقاومت یونی مجموعه با استفاده از پل جریان متناوب (Audio signal generator, Electronic AFZAR AZMA CO. Iran) اندازه‌گیری شد. سپس، غشا خارج شده و مقاومت مجموعه اندازه‌گیری شد. مقاومت یونی غشا (R_m) از تفاوت میان مقاومت کل دستگاه و مقاومت محلول الکترولیتی محاسبه شد [۱۷، ۱۹]. مقاومت یونی سطحی غشا (r) مطابق معادله (۳) است:

$$r = R_m \times A \quad (3)$$

در این معادله A سطح غشای مورد آزمون است.

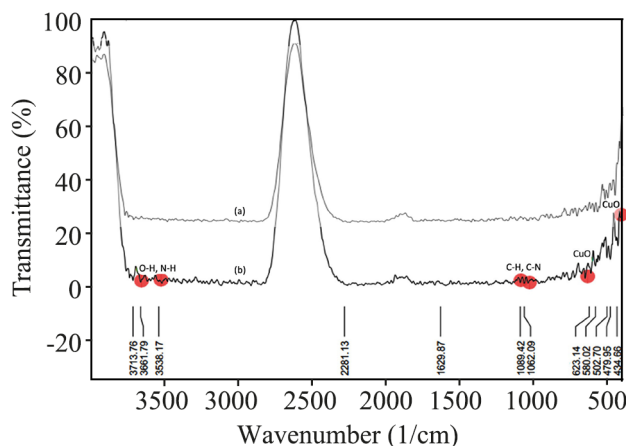
عملکرد ضدباکتریایی غشا

برای بررسی خاصیت ضدباکتریایی غشاها از روش مطالعه چگالی نوری به همراه طیف‌سنج تک‌پرتو در سلول دارای باکتری *Escherichia coli* به مدت ۱۲ h استفاده شد. بدین منظور، غشای پایه و غشای اصلاح شده دارای بیشترین مقدار درصد نانوذرات مس اکسید ارزیابی شدند. تغییرات

نتایج و بحث

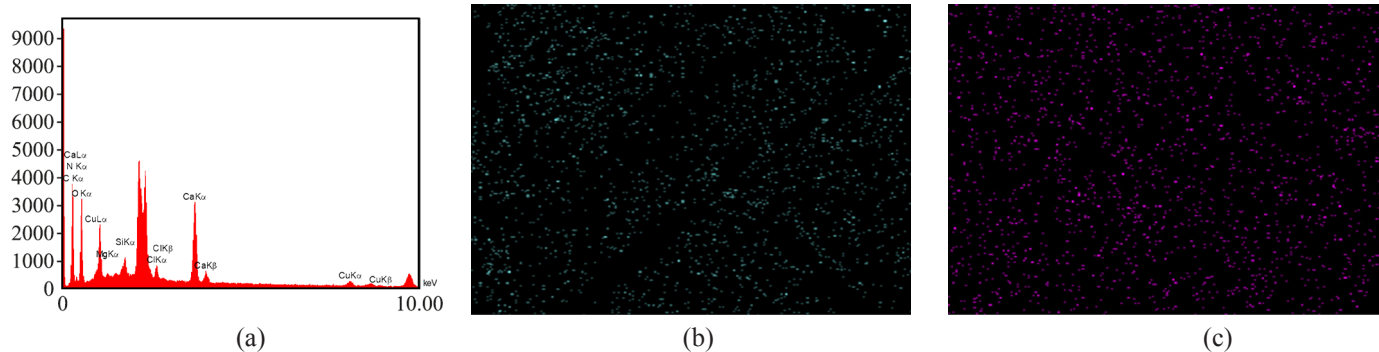
نتایج طیف‌سنجی FTIR غشای پایه و نیز نمونه دولایه نانوکامپوزیتی در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی کیتوسان و نانوذرات مس اکسید در این طیف قابل مشاهده است. پیک‌های موجود در ۳۶۶۱، ۳۵۳۸، ۱۰۸۹ و ۱۰۶۲ cm^{-1} در غشای دولایه نانوکامپوزیتی به ترتیب نشان‌دهنده گروه‌های عاملی O-H، N-H، C-H و C-N است [۲۰، ۲۱] که شکل گیری موفقیت‌آمیز لایه کیتوسان را نشان می‌دهد. افزون بر این، پیک‌های ۶۴۹ و ۴۳۴ cm^{-1} نیز نشان‌دهنده وجود نانوذرات مس اکسید در این لایه است [۲۲]. همچنین، پیک‌های مربوط به اتیلن گلیکول نیز برای O-H و C-H در محدوده ۱۰۸۹ و ۳۵۳۸ cm^{-1} تا ۳۶۶ cm^{-1} قابل مشاهده است.

تصاویر به دست آمده (شکل ۳) از آزمون انرژی پراش پرتو X (EDX) غشاهای دولایه، از دو عنصر اصلی نیتروژن (مربوط به کیتوسان) و نیز مس (مربوط به نانوذرات مس اکسید)، نشان می‌دهد که لایه نانوکامپوزیتی به‌طور یکنواخت تشکیل شده است. شکل ۴ ریزنگارهای SEM مربوط به سطح غشای اولیه و غشاهای دولایه



شکل ۲- نتایج FTIR: (a) غشای تبادل کاتیونی ناهمگن اولیه و (b) غشای دولایه اصلاح شده با کیتوسان دارای نانوذرات مس اکسید.

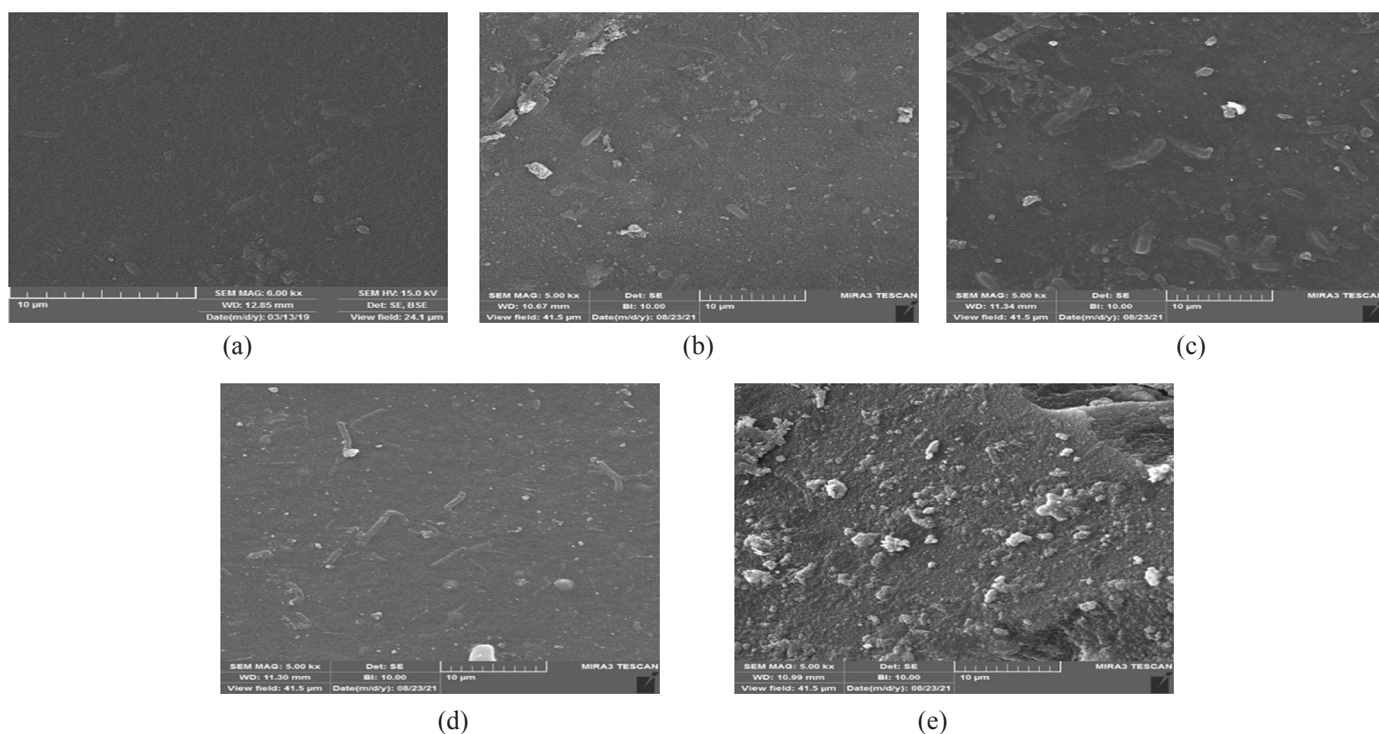
Fig. 2. FTIR results: (a) pristine heterogeneous cation exchange membrane and (b) modified double-layer membrane with chitosan containing copper oxide nanoparticles.



شکل ۳- (a) نتایج EDX غشاهای دولایه اصلاح شده و نقشه عنصری (b) نیتروژن (مربوط به کیتوسان) و (c) مس (مربوط به نانوذرات مس اکسید).
 Fig. 3. (a) EDX results for modified double-layer membranes and the mapping assigned to (b) nitrogen (related to chitosan) and (c) copper (related to CuO nanoparticles).

مناسب این لایه با لایه زیری بوده است که سبب این توزیع یکنواخت می شود. همان طور که در تصاویر دیده می شود، به کارگیری نانوذرات مس اکسید در لایه نانوکامپوزیتی، سبب ایجاد ساختاری ناهمگن و با گروه های عاملی بیشتر و موضع های جذبی فعال بر سطح غشاهای

اصلاح شده با کیتوسان و غلظت های متفاوتی از نانوذرات مس اکسید را نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، با اصلاح سطح، ساختار سطحی غشاهای به وضوح تغییر کرده است. وجود لایه ای نسبتاً یکنواخت بر سطح غشاهای اصلاح شده نتیجه برهم کنش مناسب و تطبیق پذیری



شکل ۴- تصاویر SEM از سطح غشاهای: (a) تبادل کاتیونی ناهمگن اولیه، (b) اصلاح شده با کیتوسان، (c) اصلاح شده با کیتوسان و ۰/۰۰۱٪ وزنی نانوذرات مس اکسید، (d) اصلاح شده با کیتوسان و ۰/۰۱٪ وزنی نانوذرات مس اکسید و (e) اصلاح شده با کیتوسان و ۰/۱٪ وزنی نانوذرات مس اکسید.

Fig. 4. Surface SEM images of membranes: (a) pristine heterogeneous cation exchange, (b) modified with chitosan, (c) modified with chitosan/0.001 %wt CuO nanoparticles, (d) modified membrane with chitosan/0.01 %wt CuO nanoparticles, and (e) modified membrane with chitosan/0.1 %wt CuO nanoparticles.

جدول ۲- مقدار زاویه تماس آب برای غشاهای بررسی شده در این مطالعه.

Table 2. The amount of water contact angle for the investigated membranes in this study.

Membrane	Contact angle (degree)
M (1)	126.7±3.2
M (2)	129.1±2.8
M (3)	131.7±3.6
M (4)	135.1±2.9
M (5)	145.7±3.1

شکل‌گیری شبکه منظمی از پیوندهای هیدروژنی میان مولکول‌های آب و سطح غشا کاهش یافته و در نتیجه آن زاویه تماس افزایش می‌یابد [۶]. مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان‌دهنده افزایش زبری سطح غشاهای اصلاح شده است.

شار یونی

شار یون سدیم برای غشاهای تهیه‌شده اندازه‌گیری و نتایج آن در شکل ۶ گزارش شده است. نتایج نشان‌دهنده روند افزایشی شار تا غشای ۳ بوده که علت افزایش محتوای آب و خاصیت جذب زیاد لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-نانوذرات مس اکسید به دلیل وجود گروه‌های عاملی فعال در آن است. وجود گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل در کیتوسان و نانوذرات به کاررفته با ایجاد برهم‌کنش‌های یونی بر سطح و ایجاد کانال‌های عبور یونی مناسب و افزایش مقدار برهم‌کنش با یونها و در پی آن با تقویت عملکرد جذب-دفع Donnan و نیروهای الکتروستاتیک، موجب بهبود شار یونی می‌شود. کاهش شار نمونه‌های ۴ و ۵ همان‌طور که پیش‌تر بحث شد، می‌تواند به پرشدن حفره‌های سطحی و شکل‌گیری لایه متراکم نانوکامپوزیتی، در غلظت‌های زیاد نانوذرات مس اکسید نسبت داده شود که عبور یونها را مشکل کرده و انتقال را کاهش داده است. تغییر قابل ملاحظه‌ای در خصوص کاهش شار یون سدیم طی فرایند جداسازی مشاهده نشد که نشان از پایداری عملکرد نسبی طی آزمایش بوده است.

مقاومت یونی غشا

مقاومت یونی غشا با توجه به ارتباط آن با مصرف انرژی در فرایند، پارامتر مهمی به‌شمار می‌آید. همان‌طور که نتایج ارائه‌شده در جدول ۳ نشان می‌دهد، در نمونه غشاهای ۲ و ۳ روند کاهش مقاومت یونی را نسبت به غشای پایه نشان دادند. دلیل این مسئله می‌تواند

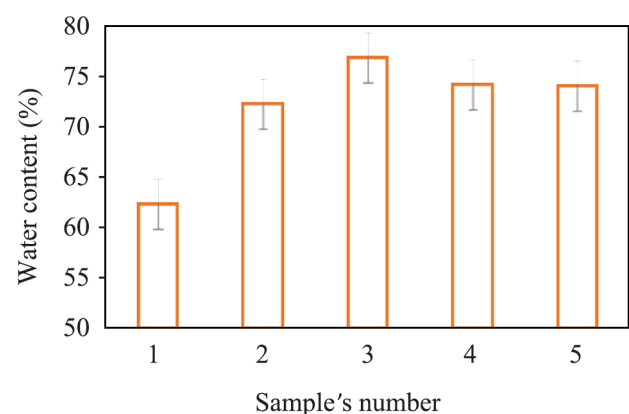
شده است. افزون بر این، به‌کارگیری غلظت‌های بیشتر نانوذرات در لایه سطحی سبب کمی انباشتگی و تجمع نیز شده است.

محتوای آب

نتایج محتوای آب (شکل ۵)، حاکی از روند افزایشی این پارامتر است. محتوای آب غشا از ۶۲/۴٪ برای نمونه اولیه به ۷۶/۹٪ برای غشای اصلاح‌شده (با کیتوسان و ۰/۰۰۱٪ وزنی نانوذرات مس اکسید) افزایش داشته است که دلیل آن خاصیت آب‌دوستی زیاد نانوذرات و کیتوسان است. کاهش مختصر مقدار محتوای آب برای نمونه‌های بعدی دارای ۰/۰۱ و ۰/۱٪ وزنی نانوذرات مس اکسید ممکن است، به پرشدن حفره‌های سطحی در اثر تعدد زیاد نانوذرات و نیز افزایش مقدار تراکم سطح غشا نسبت داده شود [۵،۱۳] که فضاهای خالی برای جاگیری مولکول‌های آب را کاهش داده است.

نتایج آزمون زاویه تماس

به‌طور کلی موضوع زاویه تماس طبق دو عامل زبری سطح و مقدار آب‌دوستی ذاتی قابل تفسیر است [۶،۲۳]. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد (جدول ۲)، اصلاح سطح غشا سبب کاهش آب‌دوستی سطحی آن و به‌دنبال آن کاهش مقدار انرژی آزاد سطح غشا شده است. با توجه به اینکه لایه کیتوسان-نانوذرات مس اکسید نسبت به پلیمر پایه غشا یعنی پلی‌اتیلن، آب‌دوست‌تر بوده اما زاویه تماس سطح افزایش یافته است. این مسئله را می‌توان به افزایش زبری سطح غشاهای اصلاح‌شده نسبت داد. در غشاهای با سطح زبرتر امکان



شکل ۵- مقدار محتوای آب غشای تبادل کاتیونی ناهمگن لایه و غشاهای دولایه اصلاح‌شده با کیتوسان دارای نانوذرات مس اکسید.

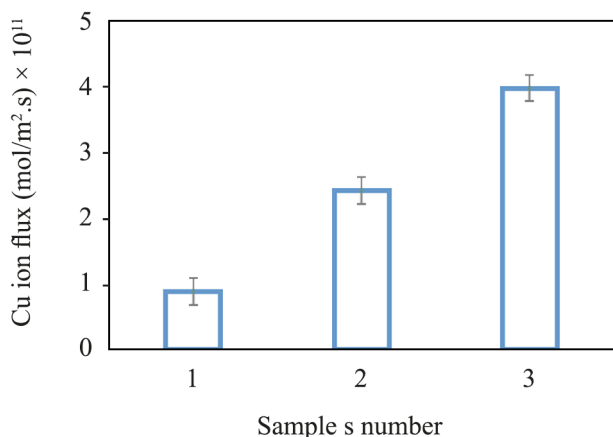
Fig. 5. The amount of water content of pristine heterogeneous cation exchange membrane and modified double-layer membranes with chitosan containing CuO nanoparticles.

بررسی عملکرد و قابلیت غشاها در حذف فلزات سنگین

برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده (غشای پایه و نمونه‌های بهینه) در حذف فلز سنگین، نمونه‌های بهینه بر اساس کمترین مقدار مقاومت یونی و بیشترین مقدار شار یونی انتخاب شدند. نتایج ارائه شده در شکل ۷ حاکی از عملکرد بهبودیافته نمونه‌های اصلاح شده در مقایسه با غشای پایه در حذف فلز سنگین مس است. دلیل این افزایش عملکرد را می‌توان به گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل موجود در کیتوسان و نیز بار سطحی و عملکرد جذبی زیاد نانوذرات مس اکسید نسبت داد که با افزایش مقدار برهم‌کنش یونها با غشا، موجب بهبود تراوایی و شار یونی آن می‌شود. تصاویر تهیه شده از غشاهای به کاررفته در این آزمایش (شکل ۸) نشان می‌دهد، اصلاح سطح غشاها به طور شایان توجهی سبب بهبود رفتار جذبی آنها در کنار خواص انتقالی شده است.

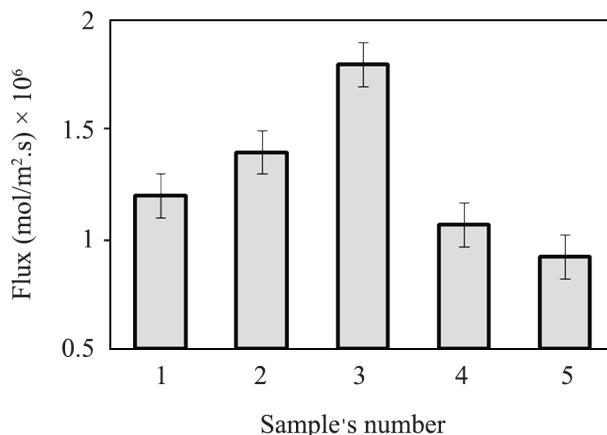
خاصیت ضدباکتریایی غشا

سرعت رشد باکتری در سلول‌های دارای وجود غشا و بدون آن، طی نیم‌روز، بررسی شد. نتایج پس از گذشت این زمان حاکی از کاهش مقدار بیش از ۳۰٪ رشد باکتری، در سلول دارای غشای اصلاح شده بود. این مسئله می‌تواند به وجود نانوذرات اکسید مس نسبت داده شود که با اثرگذاری بر گیرنده‌های باکتری یا DNA آنها مانع تکثیر آنها می‌شود.



شکل ۷- بررسی عملکرد غشای تبادل کاتیونی پایه و نمونه‌های بهینه اصلاح شده با کیتوسان-نانوذرات اکسید مس در فرایند الکترودیالیز برای حذف یون مس.

Fig. 7. Investigation the performance of prepared pristine cation exchange membrane and optimized samples modified by chitosan/CuO NPs for Cu ions removal in electrodialysis process.



شکل ۶- شار یونی سدیم در غشای تبادل کاتیونی ناهمگن اولیه و غشاهای دولایه اصلاح شده با کیتوسان-نانوذرات مس اکسید.

Fig. 6. The ionic flux of sodium for pristine heterogeneous cation exchange membrane and modified double-layer membranes with chitosan/copper oxide nanoparticles.

به ماهیت آب دوست لایه ایجاد شده و برهم‌کنش بیشتر سطح غشا در اثر تقویت گروه‌های عاملی با یون‌های موجود در محلول نسبت داده شده که با بهبود عملکرد Donnan در تسهیل انتقال یونها، مقاومت را کاهش داده است. همچنین خاصیت جذب زیاد لایه ایجاد شده می‌تواند با کاهش مقاومت لایه انتقال جرم در لایه مرزی باعث کاهش مقاومت یونی غشا شود. افزایش مقدار مقاومت یونی در نمونه‌های ۴ و ۵ همان‌طور که پیش‌تر نیز بحث شد، می‌تواند به تراکم لایه نانوکامپوزیتی ایجاد شده در غلظت‌های زیاد نانوذرات نسبت داده شود که با محدود کردن کانال‌های عبور یون، مقاومت را افزایش داده است. به طور کلی، غشاهای با گزینش پذیری کمتر، مقاومت یونی کمتری دارند، اما این جمله همیشه درست نیست و به ساختار غشا و سایر خواص آن بستگی دارد.

جدول ۳- مقاومت یونی سطحی غشاهای بررسی شده در این مطالعه. Table 3. The areal ionic resistance of the investigated membranes in this study.

Membrane	Areal ionic resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
M (1)	26.03±1.2
M (2)	15.39±1.1
M (3)	13.87±1.2
M (4)	23.94±1.3
M (5)	28.50±1.5

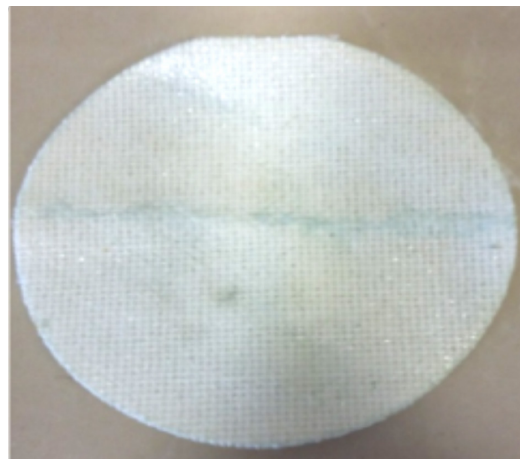
در این پژوهش، غشاهای دولایه تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-نانوذرات مس اکسید برای استفاده در فرایند الکترودیالیز و به منظور به کارگیری در فرایند نمک زدایی و حذف یون های فلزی سنگین از آب تهیه شدند. نتایج آزمون پراش سنجی پرتو X و نیز طیف‌نمایی FTIR حاکی از شکل‌گیری موفقیت‌آمیز لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان بر سطح غشای پایه است. تصاویر SEM نیز شکل‌گیری لایه‌ای نسبتاً یکنواخت را بر سطح غشای پایه نشان داد. همچنین نتایج نشان داد، استفاده از نانوذرات مس اکسید در غلظت‌های زیاد در لایه سطحی سبب ایجاد ناهمگنی به همراه کمی انباشتگی و تجمع شده است. مقدار محتوای آب غشاهای دولایه نسبت به غشای پایه روندی افزایشی نشان داد، در حالی که نتایج افزایشی زاویه تماس حاکی از کاهش مقدار آب‌دوستی سطحی غشاها بود. مقاومت الکتریکی غشاهای دولایه ابتدا با به کارگیری نانوذرات مس اکسید در لایه نانوکامپوزیتی به مقدار شایان توجهی کاهش یافت و شار یون تک‌ظرفیتی و دوطرفیتی نمونه‌های اصلاح‌شده به طور چشمگیری افزایش یافت. اما، در غلظت زیاد نانوذرات مس اکسید در لایه نانوکامپوزیتی، مقاومت یونی غشاها دوباره افزایش و شار کاهش یافت. کاهش مقدار مقاومت یونی غشاها تا بیش از ۴۶٪ اندازه‌گیری شد که با توجه به ارتباط آن با مصرف انرژی در فرایند، بسیار حائز اهمیت است. نتایج نشان داد، غشاهای دولایه نانوکامپوزیتی قابلیت زیادی در حذف یون فلز سنگین مس از پساب را دارند، به طوری که شار غشای اصلاح‌شده در فرایند تا بیش از ۳۰۰٪ بهبود یافت. وجود گروه‌های عاملی فراوان آمین و هیدروکسیل موجود در کیتوسان به همراه بار سطحی و عملکرد جذبی زیاد نانوذرات مس اکسید با افزایش مقدار برهم‌کنش میان غشا و محیط، سبب این بهبود تراوایی بوده است. همچنین غشاهای دولایه نانوکامپوزیتی عملکرد ضدباکتریایی مناسبی در برابر *Escherichia coli* نشان دادند. نتایج این پژوهش در فرایند الکترودیالیز به منظور یون‌زدایی، به ویژه حذف یون‌های فلزی سنگین از آب‌های آشامیدنی بسیار مفید خواهد بود.

قدردانی

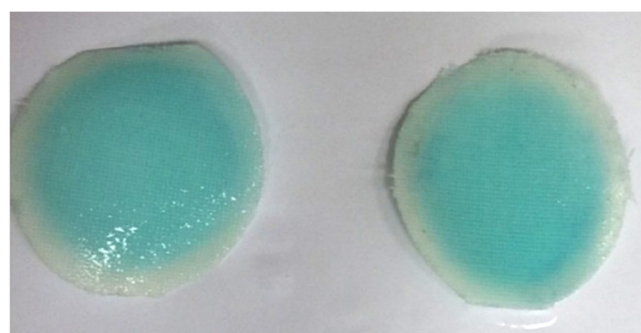
نویسندگان از دانشگاه اراک به دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی، کمال تشکر را دارند.

مراجع

1. Bagheripour E., Moghadassi A.R., Parvizian F., and Hosseini S.M., Tailoring the Separation Performance and Fouling



(a)



(b)

شکل ۸- تصاویر تهیه‌شده از غشاهای استفاده‌شده در فرایند حذف یون‌های مس: (a) پیش و (b) پس از آزمایش.

Fig. 8. Prepared images from used membranes in Cu ions removal process: (a) before and (b) after experiment.

نتیجه‌گیری

امروزه کاهش منابع آبی و افزایش آلودگی‌های زیست‌محیطی، تأمین آب مورد نیاز صنایع و حتی آب شرب را به مسئله اساسی و مهم تبدیل کرده است. افزون بر آن حذف آلاینده‌هایی از جمله یون‌های فلزی سنگین آن هم در غلظت‌های بسیار کم، که سبب عارضه‌های جدی از جمله شیوع انواع سرطان‌ها و بیماری‌های کبدی-ریوی شده است، از جمله چالش‌های پیش روی صنایع جداسازی است.

Reduction of PES Based Nanofiltration Membrane by Using a PVA/Fe₃O₄ Coating Layer, *Chem. Eng. Res. Des.*, **144**, 418-

- 428, 2019.
2. Bandehali S., Moghadassi A.R., Parvizian F., Zhang Y., Hosseini S.M., and Shen J.N., New Mixed Matrix PEI Nanofiltration Membrane Decorated by Glycidyl-Poss Functionalized Graphene Oxide Nanoplates with Enhanced Separation and Antifouling Behavior: Heavy Metal Ions Removal, *Sep. Purif. Technol.*, **242**, 116745, 2020.
 3. Hosseini S.M., Chehreh M., Jashni E., and Shen J.N., Electrochemical Characterization of Electrodialysis Cation Exchange Membrane Incorporated with Graphite Nanoparticle for Deionization, *Ionics*, **26**, 1525-1535, 2020.
 4. Hosseini S.M., Behvand Usefi M.M., Habibi M., Parvizian F., Van der Bruggen B., Ahmadi A., and Nemati M., Fabrication of Mixed Matrix Anion Exchange Membrane Decorated with Polyaniline Nanoparticles to Chloride and Sulfate Ions Removal from Water, *Ionics*, **25**, 6135-6145, 2019.
 5. Hosseini S.M., Moradi F., Koudzari Farahani S., Bandehali S., Parvizian F., Ebrahimi M., and Shen J.N., Carbon Nanofibers/Chitosan Nanocomposite Thin Film for Surface Modification of Poly(ether sulphone) Nanofiltration Membrane, *Mater. Chem. Phys.*, **269**, 124720, 2021.
 6. Jashni E. and Hosseini S.M., High Selective Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by L-Cysteine with Enhanced Electrochemical Performance, *Ionics*, **26**, 875-893, 2020.
 7. Salehi E., Hosseini S.M., Ansari S., and Hamidi A.R., Surface Modification of Sulfonated Polyvinylchloride Cation-Exchange Membranes by Using Chitosan Polymer Containing Fe₃O₄ Nanoparticles, *J. Solid State Electrochem.*, **20**, 371-377, 2016.
 8. Hosseini S.M., Nemati M., and Rafiei N., Surface Modification of Cation Exchange Membranes Using Chitosan-co-PANI/Graphene Oxide Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 435-446, 2018.
 9. Zareei F., Bnadehali S., Ebrahimi M., and Hosseini S.M., Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Base Nanofiltration Membrane Containing Cobalt-Ferrite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 385-400, 2021.
 10. Li Q., Dunn E.T., Grandmaison E.W., and Goosen M.F.A., *Applications and Properties of Chitosan*, CRC, Boca Raton, 1st ed., 27, 1997.
 11. Hu Y., Wang M., Wang D., Gao X., and Gao C., Feasibility Study on Surface Modification of Cation Exchange Membranes by Quaternized Chitosan for Improving Its Selectivity, *J. Membr. Sci.*, **319**, 5-9, 2008.
 12. Huang P., Cao M., and Liu Q., Adsorption of Chitosan on Chalcopyrite and Galena from Aqueous Suspensions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **409**, 167-175, 2012.
 13. Hossain F., Perales-Perez O.J., Hwang S., and Roman F., Antimicrobial Nanomaterials as Water Disinfectant: Applications, Limitations and Future Perspectives, *Sci. Total Environ.*, **466**, 1047-1059, 2014.
 14. Song M.K., Park S., Alamgir F.M., Cho J., and Liu M., Nanostructured Electrodes for Lithium-Ion and Lithium-Air Batteries: The Latest Developments, Challenges, and Perspectives, *Mater. Sci. Eng.*, **72**, 203-252, 2011.
 15. Kislyuk V.V. and Dimitriev O.P., Nanorods and Nanotubes for Solar Cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 131-148, 2008.
 16. Singh J., Kaur G., and Rawat M., A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide nanoparticles and Its Applications, *J. Bioelec. Nanotechnol. A*, **1**, 12-22, 2016.
 17. Hosseini S.M., Madaeni S.S., and Khodabakhshi A.R., Preparation and Surface Modification of PVC/SBR Heterogeneous Cation Exchange Membrane with Silver Nanoparticles by Plasma Treatment, *J. Membr. Sci.*, **365**, 438-446, 2010.
 18. Hosseini S.M., Madaeni S.S., and Khodabakhshi A.R., Preparation and Characterization of ABS/HIPS Heterogeneous Cation Exchange Membranes with Various Blend Ratios of Polymer Binder, *J. Membr. Sci.*, **351**, 178-188, 2010.
 19. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Moghadassi A.R., Joudaki E., and Bakhshi A., Improving the Electrochemical Properties of Electrodialysis Heterogeneous Cation Exchange Membrane by Surface Modification, *Sep. Sci. Technol.*, **48**, 250-263, 2013.
 20. Mengelizadeh N., Haghighifard N.J., Takdastan A., and Hormozinejad M., Physicochemical Characterization of Biopolymer Chitosan Extracted from Shrimp Shell, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 371380, 2015.
 21. Mirzamohammadi M., Koudzari Farahani S., Parvizian F., and Hosseini S.M., Surface Modification of Nanofiltration Membrane Using Polyvinyl Alcohol and Chitosan-Functionalized Activated Carbon Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 349-358, 2021.

22. Sedaghati F., Samari F., and Kamal M., Rapid and Cost-Effective Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Its Application as an Efficient Catalyst for Dye Removal in Aqueous Media, *Adv. Mater. Technol.*, **9**, 23-34, 2021.
23. Hosseini S.M., Golshanikia P., Habibi M., Jahsni E., Shen J.N., and Ebrahimi M., Intensifying Antibacterial and Electrochemical Behaviors of CuO Induced-Ion Exchange Membrane for Water Treatment, *J. Polym. Res.*, **29**, 2022. DOI: [org/10.1007/s10965-022-03023-4](https://doi.org/10.1007/s10965-022-03023-4)