

Fabrication and Surface Modification of PES-Based Thin-Film Nanofiltration Membranes Using Acrylic Acid/Carbon Nanofibers for Water Treatment

Reza Mohammad Ghasemi, Mohadese Bayat, Nafiseh Azadijoo,
Samaneh Koudzari Farahani, Sayed Mohsen Hosseini*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Postal Code 38156-8-8349, Arak, Iran

Received: 2 August 2024, accepted: 4 February 2025

ABSTRACT

Hypothesis: Thin-film nanofiltration membranes based on polyether sulfone were prepared using acrylic acid and carbon nanofibers, and the effect of the coating layer on heavy metal separation and antifouling properties of the membrane was evaluated.

Methods: Thin film nanofiltration membranes were prepared using dip-coating technique. The properties of the pristine and modified membranes were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) images and Fourier transform infrared (FTIR) analysis. Also, by the Taguchi experimental design algorithm, the effect of the coating layer on the physical and chemical properties of the membranes such as pore size, membrane hydrophilicity, and their performance in terms of pure water flux, sodium sulfate rejection and flux, and heavy metal removal efficiency were investigated.

Findings: The results revealed that the modified membrane with 2.5% acrylic acid, 0.5% carbon nanofiber, and 3 h of reaction time exhibited higher hydrophilicity and larger pore size than other membranes. SEM images of the modified membranes revealed that appropriate amounts of surface modification parameters led to the formation of a poly(acrylic acid) layer with suitable density and desirable dispersion of nanoparticles and no agglomeration in the optimized membrane structure. The results indicated a significant improvement in the permeation flux of heavy metal solutions through the optimized membrane compared to the pristine membrane. Additionally, the flux reduction in the optimized membrane was 16.1% less than that of the unmodified sample, demonstrating the suitable resistance of the modified membrane to fouling. The removal percentage of Cu, Cr and Pb was 58.9%, 52.0%, and 62.3% for the neat membrane, whereas it was 82.3%, 80.0%, and 89.5% for the superior modified membrane, respectively. The results indicated that the modified membrane performed better in removing lead than copper and chromium.

Keywords:

thin-film nanofiltration
membrane,
surface modification,
poly(acrylic acid)/carbon
nanofibers,
heavy metal removal,
anti-fouling resistance

(*To whom correspondence should be addressed.

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

Please cite this article using:

Ghasemi R.M., Bayat M., Azadijoo N., Koudzari Farahani S., Hosseini S.M., Fabrication and Surface Modification of PES-Based Thin-Film Nanofiltration Membranes Using Acrylic Acid/Carbon Nanofibers for Water Treatment, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 267-286, 2024.

ساخت و اصلاح سطح غشای نانوصافشی لایه نازک بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از آکرلیک اسید-نانوالیاف کربن برای تصفیه آب

رضا محمد قاسمی، محدثه بیات، نفیسه آزادبجو، سمانه کودزری فراهانی، سید محسن حسینی*

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

دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۶

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، غشای لایه نازک نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون، با استفاده از آکرلیک اسید و نانوالیاف کربن تهیه شد و اثر لایه سطحی ایجاد شده بر جداسازی فلز سنگین و خواص ضدجرم‌گرفتگی غشا ارزیابی شد.

روش‌ها: غشاهای لایه نازک به کمک روش پوشش‌دهی-غوطه‌وری، تهیه شدند. مشخصات غشاها با میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) ارزیابی شد. همچنین با استفاده از الگوریتم طراحی آزمایش‌ها (Taguchi)، اثر لایه سطحی ایجاد شده بر خواص فیزیکی و شیمیایی غشاها نظیر اندازه حفره‌ها و آب‌دوستی و عملکرد آن‌ها از نظر شار آب خالص، شار و پس‌زنی نمک سدیم سولفات و مقدار حذف فلزات سنگین بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، غشای اصلاح شده با غلظت آکرلیک اسید ۲/۵٪، غلظت نانوالیاف کربن ۰/۵٪ و زمان انجام واکنش ۳ h، دارای آب‌دوستی بیشتر و اندازه حفره‌های بزرگ‌تر در مقایسه با سایر غشاهاست. تصاویر ثبت شده با SEM از مقطع غشاهای اصلاح شده، نشان داد، مقادیر مناسب پارامترهای اصلاح سطح، موجب تشکیل لایه پلی (آکرلیک اسید) با تراکم مناسب، پراکندگی مطلوب نانوذرات و بدون تشکیل کلوخه در بدنه غشای بهینه شده است. نتایج حاکی از بهبود شایان توجه شار عبوری محلول فلز سنگین از غشای بهینه نسبت به غشای خام بود. همچنین کاهش شار در غشای بهینه، ۱۶/۱٪ کمتر از نمونه اصلاح نشده بود که نشان‌دهنده مقاومت مناسب غشای اصلاح شده در برابر گرفتگی است. مقدار حذف یون مس، کروم و سرب به کمک غشای خام به ترتیب ۵۸/۹، ۵۲/۰ و ۶۲/۳٪ و برای غشای بهینه به ترتیب ۸۲/۳، ۸۰/۰ و ۸۹/۵٪ اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از عملکرد بهتر غشای اصلاح شده در حذف فلز سرب در مقایسه با مس و کروم بود.

واژه‌های کلیدی

غشای لایه نازک نانوصافشی،
اصلاح سطح،
پلی (آکرلیک اسید)-نانوالیاف
کربن،
حذف فلز سنگین،
مقاومت ضد جرم گرفتگی

مقدمه

در سال‌های اخیر، بحران کم‌آبی به یکی از جدی‌ترین عوامل تهدیدکننده زندگی انسان‌ها تبدیل شده است. افزایش جمعیت و در پی آن، افزایش تقاضا برای استفاده از منابع آبی، گسترش صنایع گوناگون و تغییر در شرایط آب و هوایی کره زمین از عوامل تشدیدکننده کم‌آبی به‌شمار می‌آید [۱،۲]. از کل منابع آبی موجود در کره زمین، حدود ۹۷٪ از آن به آب‌های شور دریاها و اقیانوس‌ها اختصاص دارد [۳]. بنابراین، می‌توان با به‌کارگیری روش‌های نوین نمک‌زدایی و تولید آب شیرین از آب اقیانوس‌ها و دریاها، بخش شایان توجهی از مشکل کم‌آبی را حل کرد. یافتن روش‌های مناسب نمک‌زدایی با بازده زیاد، هزینه عملیاتی کم و پایداری مناسب در عملکرد، از چالش‌های اصلی این هدف است. فرایند جداسازی غشایی از روش‌هایی است که در تصفیه آب، از نمک‌زدایی تا حذف انواع آلاینده‌ها از آب کاربرد دارد [۴]. نانوصافش یکی از مهم‌ترین فرایندهای غشایی است که با داشتن گزینش‌پذیری مناسب برای یون‌های چندظرفیتی و مقدار جریان نفوذ بیشتر نسبت به اسمز معکوس، در سال‌های اخیر بسیار توسعه یافته است [۵]. در این غشاها، با توجه به مقدار زیاد حذف کاتیون‌های دو و چندظرفیتی به‌کمک غشا‌های نانوصافشی، این فرایند به‌طور گسترده‌ای در سختی‌گیری آب‌های صنعتی و نیز پیش‌تصفیه سامانه‌های اسمز معکوس کاربرد دارد [۶]. در شرایطی که مقدار کمتری از حذف املاح موجود در آب مدنظر باشد، استفاده از سامانه‌های نانوصافش با توجه به مصرف کمتر انرژی، به‌عنوان جایگزینی مناسب و مقرون‌به‌صرفه نسبت به سامانه‌های اسمز معکوس مطرح می‌شوند. از سوی دیگر، خاصیت گزینشی غشای نانوصافشی در حذف مواد موجود در آب، سبب می‌شود تا مواد معدنی مغذی و ضروری موجود در آب، حفظ و سایر مواد مضر حذف شوند. این خاصیت گزینشی غشا‌های نانوصافشی، سبب برتری آن نسبت به سامانه اسمز معکوس شده است [۷]. قابلیت غشای نانوصافشی در حذف گستره وسیعی از ترکیبات آلی و یونی، کاربردهای زیادی را برای این نوع غشاها در صنایع مختلف فراهم کرده است.

یکی از گزینه‌های پرکاربرد در فرایند غشایی مبتنی بر نانوصافش، غشا‌های ساخته‌شده بر پایه پلی اترسولفون است. این غشاها پایداری شیمیایی، مکانیکی و گرمایی زیادی دارند و در گستره وسیعی از pH نیز می‌توانند به‌کار گرفته شوند [۸]. استفاده از نانوذرات به‌منظور بهبود خواص غشا‌های نانوصافشی پلی اترسولفون، به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. تنوع زیاد نانوذرات، آسانی استفاده حین ساخت غشا و قابلیت بهبود مؤثر خواص غشا از جمله آب‌دوستی

سطح، استحکام مکانیکی و شیمیایی، تراوش‌پذیری و گزینش‌پذیری غشا، از دلایل اصلی افزایش کاربرد این مواد در ساخت غشاست. ساخت غشای دارای نانوذرات، می‌تواند با دو روش انجام شود. روش اول، افزودن مستقیم نانوذرات به محلول پلیمری غشاست که به پخش نانوذره در ماتریس پلیمری غشا منجر می‌شود. روش دوم، نشان دادن نانوذرات بر سطح غشاست که با غوطه‌وری غشای ساخته‌شده در محلولی از نانوذره انجام می‌شود [۹،۱۰]. به‌دلیل ماهیت آب‌گریز پلی اترسولفون، غشای ساخته‌شده از این پلیمر نیز، آب‌گریز است که موجب افزایش مقدار جرم‌گرفتگی و افزایش انرژی و هزینه می‌شود. بنابراین، اصلاح غشا‌های پلی اترسولفون به‌منظور تنظیم آب‌دوستی سطح و کاهش جرم‌گرفتگی می‌تواند به بهبود کارایی فرایندهایی کمک کند که از این نوع غشا در آن استفاده می‌شود [۸]. Liu و همکاران [۱۱] به چیدمان نانولوله‌های کربن درون بدنه غشای نانوصافشی پلی اترسولفون با اعمال میدان الکتریکی جریان مستقیم اقدام کردند. نتایج نشان داد، شار آب خالص عبوری از غشای اصلاح‌شده نسبت به غشای خام افزایش یافت. غشای اصلاح‌شده، مقدار ۹۲٪ پس‌زنی نمک منیزیم کلرید را ثبت کرد. این غشا مقاومت زیاد در برابر کلر و خاصیت ضدجرم‌گرفتگی مناسبی نشان داد که پایداری عملکردی آن را تأیید کرد. در پژوهشی از نانولوله کربن چنددیواره اصلاح‌شده با نیتریک اسید و سولفوریک اسید در ساخت غشای نانوصافشی پلی اترسولفون استفاده شد. غشای اصلاح‌شده در آزمون جرم‌گرفتگی به‌کمک سرم آلبومین گاوی عملکرد ضدجرم‌گرفتگی مناسبی نشان داد. آن‌ها گزارش کردند، زبری سطح غشا نقش مهمی در خاصیت ضدجرم‌گرفتگی غشا ایفا می‌کند. غشای دارای ۰/۰۴٪ وزنی از نانولوله کربن اکسیدشده با اسید، کمترین زبری سطح را نشان داد. بار منفی ایجادشده با نانوذره اصلاح‌شده، سبب حذف نمک با سازوکار خروج Donnan شد. همچنین، پس‌زنی نمک‌های سدیم کلرید، منیزیم سولفات و سدیم سولفات به‌کمک غشای دارای ۰/۰۴٪ وزنی نانوذره به‌ترتیب ۱۷، ۴۲ و ۷۵ به‌دست آمد [۱۲]. در پژوهش دیگری غشای نانوصافشی پلی اترسولفون با استفاده از نانولوله‌های کربن چنددیواره اصلاح‌شده با آمین، اصلاح شد. نتایج حاکی از بهبود آب‌دوستی و افزایش شار آب، با افزایش غلظت نانوذره در ساختار غشا بود. در غلظت ۰/۰۴۵٪ وزنی نانوذره عامل‌دارشده، شار عبوری از غشا حدود ۲ برابر غشای بدون نانوذره به‌دست آمد و مقدار نکه‌داشت نمک‌های سدیم سولفات، منیزیم سولفات و سدیم کلرید با این غشا، به‌ترتیب ۶۵، ۴۵ و ۲۰٪ حاصل شد [۱۳]. Irfan و همکاران [۱۴] با استفاده از نانوکامپوزیت نانولوله کربن چنددیواره پلی‌وینیل‌پیرولیدون، سطح غشای نانوصافشی پلی اترسولفون را اصلاح کردند. عملکرد

مکانیکی به‌طور مستقیم افزایش یافت. افزون بر این نتایج شار و درصد جداسازی بهتری برای غشای پر شده با نانوذرات پوشش‌یافته نسبت به نانوذرات خالص مشاهده شد [۱۹]. دارایی و همکاران [۲۰] اثر کامپوزیت نانولوله‌های کربن چنددیواره و پلی (آکرلیک اسید) را بر کارایی غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون ارزیابی کردند. آن‌ها نشان دادند، وجود نانولوله کربن پوشش‌یافته با پلی (آکرلیک اسید)، شار آب خالص عبوری و خاصیت ضدجرم‌گرفتگی غشا را بهبود می‌دهد. غشای دارای ۰/۱٪ وزنی از نانوذره کامپوزیتی به‌دلیل آب‌دوستی زیادتر، بیشترین پس‌زنی نمک سدیم سولفات را نشان داد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، دلیل استفاده از پلی (آکرلیک اسید) خاصیت آب‌دوستی و قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه کربوکسیل موجود در ساختار آن با مولکول‌های آب است [۲۱]. همین ویژگی سبب می‌شود، وجود این ترکیب نه تنها به اصلاح ماهیت آب‌گریز نانوالیاف کربن و نیز پلی‌اترسولفون به‌عنوان بدنه اصلی غشا کمک کند، بلکه در نهایت نیز به اصلاح خواص کلی غشا منجر خواهد شد. مطالعات انجام‌شده در زمینه اصلاح غشاهای نانوصافشی و به‌طور خاص، غشاهای ساخته‌شده از پلی‌اترسولفون، نشان می‌دهد، اصلاح سطح غشای پلی‌اترسولفون با نانوساختارها در مقایسه با استفاده از نانوذرات در بدنه غشای پلی‌اترسولفون بسیار کمتر پرداخته شده است. وجود خلأ در کاربرد نانوالیاف کربن در اصلاح سطح غشای نانوصافشی، نیز زمینه را برای مطالعات بعدی کاملاً فراهم کرده است. انتظار می‌رود، با به‌کارگیری روش‌های مناسب برای اصلاح نانوالیاف کربن، بتوان به بهبود عملکرد غشای نانوصافشی، کمک کرد. با توجه به خواصی که از پلی (آکرلیک اسید) و نانوالیاف کربن مطرح شد، به‌نظر می‌رسد، ترکیب این مواد می‌تواند به بهبود عملکرد غشا کمک کند. بنابراین در پژوهش حاضر، اصلاح سطح غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون با استفاده از ترکیب آکرلیک اسید-نانوالیاف کربن به‌عنوان ترکیباتی جدید در لایه‌نشانی سطح غشا، انجام شده و اثر لایه سطحی ایجادشده بر خواص شیمی-فیزیکی و عملکرد جداسازی غشا برای حذف فلزات سنگین بررسی شده است.

تجرب‌ی

مواد

در این پژوهش، به‌منظور ساخت غشای نانوصافشی، از پلی‌اترسولفون (Ultrason E6020P) با وزن مولکولی 58000 g/mol محصول شرکت BASF در New Jersey آمریکا، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) با

غشای اصلاح‌شده از نظر شار آب خالص عبوری و پس‌زنی اوره، کراتینین و لیزوزیم بررسی شد. نتایج نشان داد، غشای اصلاح‌شده دارای آب‌دوستی بیشتری نسبت به نمونه خام بود و شار آب خالص زیادی نشان داد. این غشا به‌مقدار ۵۵/۸۲٪ جذب پروتئین کمتر و بهبود پس‌زنی لیزوزیم، کراتینین و اوره را به‌ترتیب ۲۷/۹۰، ۵۵/۰۸ و ۵۶/۳۰ نشان داد. Nikita و همکاران [۱۵] غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون را با نانولوله‌های کربن عامل‌دارشده با آزید اصلاح سطحی کردند. آن‌ها دریافتند آب‌دوستی سطح، ترشوندگی و تراوش آب خالص در غشای اصلاح‌شده بهبود یافت. شار آب خالص در غشای اصلاح‌شده به مقدار بیشینه رسید. همچنین آزمون جرم‌گرفتگی غشای اصلاح‌شده با پروتئین سرم آلبومین گاوی نشان داد، جذب پروتئین روی سطح بسیار کاهش یافته است که خاصیت ضدجرم‌گرفتگی و آب‌دوستی زیاد غشای اصلاح‌شده سطح را نشان می‌دهد. در پژوهشی از نانوذره ترکیبی نانوالیاف کربن-کیتوسان برای اصلاح سطح غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون استفاده شد. نتایج نشان داد، پس‌زنی نمک سدیم سولفات در غشای اصلاح‌شده، ۱۶٪ بیشتر از غشای پلی‌اترسولفون بدون نانوذره بوده است. شار عبوری از غشای دارای ۰/۵٪ وزنی نانوذره ترکیبی، بیش از سه برابر غشای اصلاح‌نشده بود. پس‌زنی فلزات سنگین سرب، کروم و مس با غشای دارای ۰/۵٪ وزنی نانوذره ترکیبی، نیز به‌ترتیب بیش از ۹۶، ۹۷ و ۹۸٪ بوده که بسیار بیشتر از غشای بدون نانوذره بود (۴۵، ۳۸ و ۴۸٪) [۱۶]. دلیل استفاده از نانوالیاف کربن خواص چشمگیر آن از جمله مقاومت شیمیایی و مکانیکی مناسب، انعطاف‌پذیری و سازگاری آن با بیشتر روش‌های فرایندهای شکل‌دهی پلیمرهاست [۱۷]. در پژوهش دیگری غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون با نانوذرات زئولیت اصلاح‌شده با پلی (آکرلیک اسید)-پلی (متیل متاکریلات) اصلاح شد. نتایج نشان داد، افزایش غلظت این نانوذره در ساختار غشا، موجب بهبود چشمگیر آب‌دوستی آن می‌شود. نفوذپذیری آب در غشاهای ساخته‌شده با افزایش غلظت نانوذره، ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. غشای نانوصافشی دارای ۰/۵٪ وزنی زئولیت اصلاح‌شده با پلی (آکرلیک اسید)-پلی (متیل متاکریلات)، بهترین استحکام کششی و پس‌زنی نمک را نشان داد [۱۸]. همچنین، غشای نانوکامپوزیت نانوصافشی بر پایه پلی‌اترسولفون با روش محلول پلیمری و غوطه‌وری با استفاده از پرکننده نانوذرات آهن اکسید لایه‌نشانی شده با پلی (آکرلیک اسید) به‌عنوان افزودنی آب‌دوست ساخته شد. نتایج نشان داد، استفاده از نانوذرات آهن اکسید پوشش‌یافته با آکرلیک اسید در ساختار غشا باعث افزایش جداسازی از ۵۳/۹۸٪ تا ۸۹/۱۹٪ برای غشای دارای ۰/۰۵٪ از نانوذرات شد. استحکام

اسید و نانوالیاف کربن با درصدهای وزنی مشخص، اتیلن گلیکول به عنوان اتصال دهنده عرضی و پتاسیم پرسولفات (۱٪ وزنی) به عنوان آغازگر تهیه شده و سپس غشای پلی اترسولفون به مدت ۳۰ min درون محلول، غوطه‌ور شد. در نهایت، غشای اصلاح شده درون آن، به مدت معینی در دمای °C ۹۰ قرار گرفت تا ضمن خشک شدن، واکنش ایجاد اتصال عرضی نیز انجام شود.

پلی(اتیلن گلیکول) دارای گروه‌های هیدروکسیل (OH-) در دو انتهاست. این گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های عاملی کربوکسیل موجود در پلی(آکرلیک اسید) (PAA) واکنش داده و پیوندهای استری ایجاد می‌کند. هم‌زمان تثبیت نانوالیاف کربن در شبکه ایجاد شده به کمک نیروهای لاندن و واکنش‌های الکتروستاتیک، باعث تشکیل شبکه پلیمری به هم پیوسته می‌شود که به افزایش پایداری، کاهش جرم‌گرفتگی و بهبود عملکرد غشا منجر می‌شود. به منظور تعیین اثر پارامترهای مؤثر در اصلاح غشای نانوصافشی همچون غلظت نانوالیاف کربن، غلظت آکرلیک اسید و زمان انجام واکنش، از یک طرح آزمایش با روش تاگوچی استفاده شد. در این طراحی سه سطح برای سه متغیر غلظت آکرلیک اسید (۲/۵ و ۵ و ۱۰٪)، غلظت نانوالیاف کربن (۰/۲۵ و ۰/۵ و ۱٪) و زمان انجام واکنش (۲، ۳ و ۴ h) در نظر گرفته شد که به تولید ۹ آزمایش منجر شد.

در هر آزمایش، یک غشای نانوصافشی پلی اترسولفون مطابق با شرایط پیشنهادی در هر آزمایش، اصلاح سطح شده و در مجموع، ۹ غشای اصلاح شده در شرایط مختلف، به دست آمد. عملکرد هر ۹ غشای اصلاح شده و غشای بدون اصلاح سطح، از نظر شار عبوری آب خالص، شار عبوری محلول نمک سدیم سولفات و نیز پس‌زنی نمک، بررسی شدند. در نهایت، غشایی که دارای بیشترین شار عبوری و پس‌زنی نمک بود، به عنوان غشای بهینه، انتخاب شد. همچنین، عملکرد غشای بهینه در حذف فلزات سنگین مس، سرب و کروم بررسی شد.

ارزیابی عملکردی و ساختاری غشاها

شار عبوری و پس‌زنی نمک

مقدار شار و پس‌زنی غشای نانوصافشی، به کمک مدول صافشی انتهابسته با قطر داخلی ۴/۵ cm ارزیابی شد. به منظور کم کردن اثر قطبش غلظتی و جلوگیری از تشکیل کیک روی سطح غشا، از هم‌زن الکتریکی با قابلیت تنظیم سرعت و از گاز نیتروژن نیز به عنوان تأمین‌کننده نیروی محرک فشاری، استفاده شد. شکل ۱ طرح کلی مدول استفاده شده را نشان می‌دهد.

ابتدا غشای بررسی شده به صورت قطعه دایره‌ای با قطری برابر با

وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ g/mol و دی‌متیل استامید (DMAC) با چگالی ۰/۹۴ g/cm³ و وزن مولکولی ۸۷/۱۲ g/mol محصول شرکت Merck آلمان به ترتیب به عنوان پلیمر پایه، پلیمر حفره‌ساز و حلال، استفاده شد. همچنین از آب یون‌زدوده به عنوان ضدحلال در ساخت غشا استفاده شد. در فرایند اصلاح سطح غشا، از نانوالیاف کربن (CNFs) با طول ۵۰-۵۰ μm، چگالی ۲/۱ g/cm² و خلوص بیش از ۹۵٪، Research Nanomaterials آمریکا، آکرلیک اسید (AA) با چگالی ۱/۰۵ g/cm³ ساخت شرکت دانه جانگ کره جنوبی به عنوان عامل آب‌دوست‌کننده نانوالیاف، اتیلن گلیکول (۶۲/۰۷ g/mol) و پتاسیم پرسولفات (۲۷۰/۳۳ g/mol) محصول شرکت Meck آلمان به ترتیب به عنوان اتصال دهنده عرضی و آغازگر استفاده شد. نمک‌های سدیم سولفات، سرب(II) نیترات، مس(II) نیترات و کروم(II) سولفات محصول شرکت Merck آلمان به منظور تهیه محلول خوراک فرایند نمک‌زدایی به کار گرفته شدند. غلظت‌های مدنظر برای محلول‌های نمک با حل کردن وزن‌های مشخص نمک‌ها در یک لیتر آب یون‌زدوده به دست آمد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشای پلیمری نانوصافشی از روش تغییر فاز به وسیله رسوب‌دهی با روش غوطه‌ورسازی انجام شد. بدین منظور محلول همگنی از دو پلیمر PES و PVP در حلال دی‌متیل استامید با نسبت وزنی PES/PVP/حلال ۱:۱:۸ در دمای معمولی با دور هم‌زن مغناطیسی ۲۰۰ rpm تهیه شد. سپس محلول به دست آمده به مدت ۳۰ min در حمام فراصوت ساخت شرکت ایرانی PARSONIC قرار گرفت تا از همگن بودن کامل آن، اطمینان حاصل شود. محلول پلیمری همگن شده به مدت ۲۴ h در دمای محیط نگه داشته شده و سپس روی شیشه‌ای صاف به کمک فیلم کش دستی با ضخامت ثابت ۱۵۰ μm، پخش شد. در مرحله بعد، فیلم پلیمری تهیه شده به داخل حمام ضدحلال دارای آب یون‌زدوده منتقل شد. پس از جدایی فاز، غشای شکل گرفته با آب بدون یون، شسته شده و به مدت ۲۴ h درون ظرفی دارای آب بدون یون تازه، برای استخراج حلال باقی مانده قرار گرفت. پس از گذشت ۲۴ h، غشا از ظرف خارج شد و به مدت ۲۴ h بین دو کاغذ صافی خشک قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

اصلاح سطح غشا و طراحی آزمایش

اصلاح سطح غشاها نانوصافشی تولید شده بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از نانوالیاف کربن و آکرلیک اسید، با روش پوشش‌دهی - غوطه‌وری انجام شد. بدین منظور، ابتدا محلول همگنی شامل آکرلیک

در این معادله، C_p و C_f بیانگر غلظت محلول نمک به ترتیب در محلول عبوری از غشا و محلول خوراک ورودی است. به منظور ارزیابی عملکرد غشای بهینه در حذف فلزات سنگین مس، سرب و کروم، از محلولی دارای هر سه یون فلز سنگین، استفاده شد. محلول خوراک فلز سنگین، شامل سه نمک مس (II) نیترات، سرب (II) نیترات و کروم (II) سولفات بوده و غلظت محلول نسبت به هر یون، ۲۰ ppm است. اندازه‌گیری شار عبوری محلول فلز سنگین و پس‌زنی هر یک از یون‌ها برای غشای نانوصافشی، کاملاً مشابه با روند پیشین انجام شده و برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلز سنگین، از طیف‌سنجی جذب اتمی استفاده شد.

زاویه تماس آب

مقدار آب‌دوستی سطح غشاهای ساخته‌شده با اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب با سطح غشا، تعیین شد. بدین منظور، در پنج نقطه مختلف از سطح غشا، یک قطره آب یون‌زدوده قرار گرفته و زاویه تماس هر قطره با سطح غشا، اندازه‌گیری شد. در نهایت، میانگین زاویه‌های تماس به‌عنوان نتیجه اصلی برای هر غشا گزارش شد.

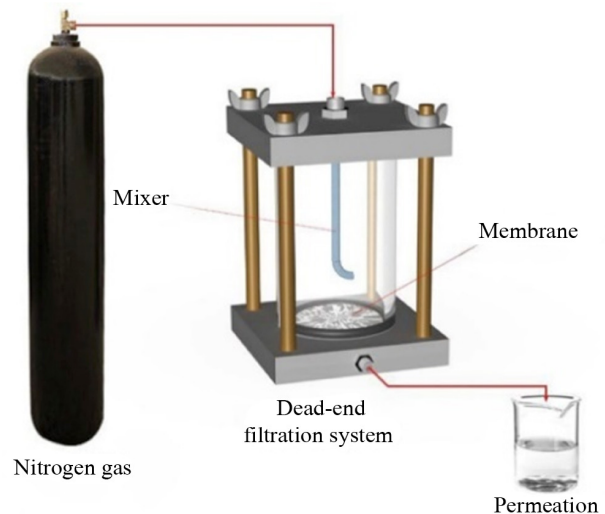
محتوای آب، تخلخل و میانگین اندازه حفره‌ها

به‌منظور اندازه‌گیری محتوای آب غشاهای ساخته‌شده، ابتدا غشاها در دمای محیط به مدت ۲۴ h در آب یون‌زدوده قرار گرفت. سپس، غشاهای خیس‌شده بین دو کاغذ صافی قرار گرفتند تا آب اضافی آن‌ها از بین برود. وزن غشای دارای آب با ترازوی رقمی OHAUS, Pioneer TM ساخت آمریکا اندازه‌گیری شد. پس از آن، غشاهای خیس به مدت حداقل ۴ h درون آون در دمای ۶۰ °C خشک شدند تا پس از رسیدن به وزن ثابت دوباره وزن شوند. در نهایت، محتوای آب برای هر غشا، از معادله (۳) محاسبه شد [۲۴]:

$$\text{Water content} = \left(\frac{W_w - W_d}{W_d} \right) \times 100 \quad (3)$$

در این معادله، W_w و W_d به ترتیب وزن غشای خیس و غشای خشک است. به‌منظور کاهش خطای آزمایشگاهی، فرایند اندازه‌گیری محتوای آب برای هر غشا، سه مرتبه تکرار شده و میانگین نتایج برای هر غشا، به‌عنوان عدد نهایی محتوای آب هر یک از غشاها، گزارش شد. تخلخل کلی غشاهای ساخته‌شده با استفاده از معادله (۴) محاسبه شد [۲۴]:

$$\varepsilon (\%) = \left(\frac{W_w - W_d}{\rho_{H_2O} \times A \times l} \right) \times 100 \quad (4)$$



شکل ۱- طرحی از سامانه انتهایی استفاده‌شده در آزمایش‌های نانوصافش. Fig.1. Schematic of dead-end used system for the nanofiltration experiments.

قطر خارجی مدول، بریده شده و طوری درون مدول قرار گرفت که لایه جداساز آن، با محلول خوراک در تماس باشد. پیش از شروع فرایند صافش و به‌منظور ایجاد شار یکنواخت حین فرایند، غشا به مدت ۱۵ min تحت فشار ۵ bar آب یون‌زدوده قرار گرفته و سپس، آزمایش‌های اصلی در فشار عملیاتی یکنواخت و دمای محیط، انجام شد. مقدار شار آب خالص عبوری از غشا، با جمع‌آوری آب یون‌زدوده عبوری از سطح غشا در مدت زمان معین، از معادله (۱) محاسبه شد [۲۲]:

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (1)$$

در این معادله، J شار آب خالص ($L/m^2.h$)؛ Q ، حجم آب جمع‌آوری‌شده (L)؛ A ، مساحت سطح غشا (m^2) و t ، زمان فرایند صافش (h) است.

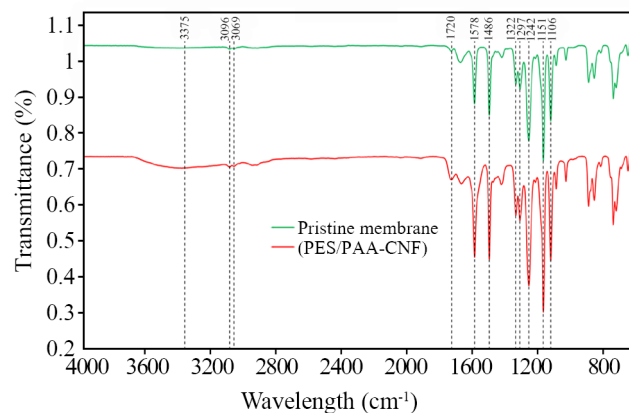
اندازه‌گیری شار عبوری محلول نمک از غشا نیز به روش مشابه، با استفاده از محلول ۱۰۰۰ mg/L سدیم سولفات انجام شده و پس از جمع‌آوری حجمی معین از محلول در مدت زمان مشخص، از معادله (۱) برای محاسبه شار عبوری محلول نمک استفاده شد. محاسبه مقدار پس‌زنی نمک سدیم سولفات به‌کمک غشای نانوصافش نیز از معادله (۲) انجام شد [۲۳]:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (2)$$

۱۴۸۶ و 1578 cm^{-1} به وجود پیوندهای دوگانه $C=C$ در حلقه بنزنی مربوط هستند. در 1242 cm^{-1} پیک مشخصه متناظر با پیوند $C-O-C$ در آروماتیک اتر موجود در ساختار پلی اترسولفون ملاحظه می شود. پیکهای 1106 و 1151 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن و پیکهای 1297 و 1322 cm^{-1} به کشش نامتقارن گروه سولفون (SO_2) در ساختار پلی اترسولفون نسبت داده شدند [۲۶-۲۸]. از آنجا که در ساختار غشای خام، پیوند $-OH$ وجود ندارد، بنابراین پیک مشخصه آن نیز در محدوده $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$ دیده نمی شود. اما در طیف غشای اصلاح شده، یک پیک پهن در محدوده 3375 cm^{-1} ظاهر شده است که حاکی از وجود پیوند $-OH$ در ساختار غشای بهینه است. افزون بر این، در مقایسه با طیف نمونه خام، در طیف نمونه اصلاح شده یک پیک قوی تر در 1720 cm^{-1} دیده می شود که متناظر با پیوند $C=O$ در این غشاست. دو طیف اخیر، بیانگر وجود گروه های کربوکسیلیک در نتیجه تشکیل لایه سطحی پلی (آکرلیک اسید) در سطح غشای اصلاح شده است [۲۹].

نتایج حاصل از طراحی آزمایش

ماتریس طراحی آزمایش و نتایج حاصل از اصلاح سطح غشای نانوصافش در جدول ۱ آمده است. هدف از این پژوهش، ارزیابی اثر اصلاح سطح غشای نانوصافشی پلی اترسولفون با استفاده از ترکیب نانوالیاف کربن-آکرلیک اسید است. بدین منظور، یک طرح آزمایش تاگوجی شامل ۹ آزمایش برای مطالعه اثر سه متغیر درصد وزنی نانوذره، درصد وزنی آکرلیک اسید و زمان اتصال عرضی بر عملکرد یون زدایی غشای اصلاح شده، به کار گرفته شد. در هر آزمایش، غشای



شکل ۲- طیف FTIR غشای خام و غشای اصلاح شده (PES/PAA-CNF).

Fig. 2. FTIR spectrum of pristine and the modified (PES/PAA-CNF) membranes.

در این معادله، A ، مساحت سطح غشا (m^2)؛ l ، ضخامت غشا (m)؛ W_w ، وزن غشای خیس (kg)؛ W_d ، وزن غشای خشک (kg) و $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ چگالی آب (kg/m^3) است.

با استفاده از معادله (۵)، شعاع میانگین حفره های غشا از معادله (۵) محاسبه شد [۲۵]:

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

در این معادله پارامترهای Q ، ε ، A و ΔP ، به ترتیب نشان دهنده گرانروی آب ($10^{-4} \times 9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)، ضخامت غشا (m)، شار آب خالص (m^2/s)، تخلخل غشا (%)، مساحت سطح غشا (m^2) و فشار عملیاتی هستند. در این معادله، فرض می شود، حفره های غشا، استوانه ای شکل هستند.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوشی

به منظور بررسی شکل شناسی و شکل حفره های غشاهای ساخته شده، از مقطع عرضی آن ها با میکروسکوپ الکترونی پوشی گسیل میدانی (MIRA III, TESCAN, Czech Republic) ساخت جمهوری چک تصویربرداری شد. آماده سازی غشاها برای تصویربرداری بدین نحو انجام شد که ابتدا غشاها درون نیتروژن مایع قرار گرفته تا یخ زده شوند، سپس با دو انبر شکسته شده و پیش از تصویربرداری، با پلا لایه نشانی شدند.

طیف سنجی زیرقرمز

به منظور بررسی تغییرات ساختاری غشای نانوصافشی طی فرایند اصلاح سطحی از طیف سنج زیرقرمز Bruker®، Alpha ساخت آلمان در بازه عدد موجی $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد.

نتایج و بحث

ارزیابی و تحلیل نتایج

به منظور مطالعه تغییرات ساختاری غشای نانوصافشی پلی اترسولفون طی فرایند اصلاح سطح، از غشای خام و نمونه اصلاح شده، طیف زیرقرمز تهیه شد. شکل ۲ مقایسه طیف این دو نمونه را نشان می دهد. در هر دو نمودار، می توان پیک های مشخصه مربوط به ساختار پلی اترسولفون را مشاهده کرد. پیک های در محدوده 3069 و 3096 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای $\text{sp}^2 \text{ C-H}$ متصل به حلقه آروماتیک بنزنی در ساختار پلی اترسولفون هستند. پیک های

جدول ۱- ماتریس طراحی آزمایش و نتایج اصلاح سطح غشاها.

Table 1. The experimental design matrices and results of surface modification of membranes.

Sample	CNF (%wt)	AA (%wt)	Reaction time (h)	Mean pore size (nm)	Water content (%)	Contact angle (degree)	Salt* rejection (%)	Salt* solution flux (L/m ² .h)	PWF (L/m ² .h)
M0	-	-	-	3.59	73.10	42.0	66.34	9.00	7.91
M1	0.25	2.5	2	1.75	74.51	28.0	53.9	1.88	1.76
M2	0.5	2.5	3	3.61	75.73	25.4	64.68	5.36	6.82
M3	1	2.5	4	2.10	73.14	34.3	59.83	2.74	2.13
M4	0.25	5	3	1.57	72.88	27.3	70.87	1.43	1.13
M5	0.5	5	4	1.88	70.35	27.4	67.20	1.97	1.08
M6	1	5	2	1.53	72.86	33.1	56.54	3.38	1.84
M7	0.25	10	4	1.86	69.85	36.8	52.73	2.43	2.59
M8	0.5	10	2	2.08	71.13	38.0	58.75	1.62	1.25
M9	1	10	3	1.82	70.23	35.2	69.60	2.64	1.42

*Sodium sulfatehr, AA; acrylic acid, CNF; carbon nanofiber.

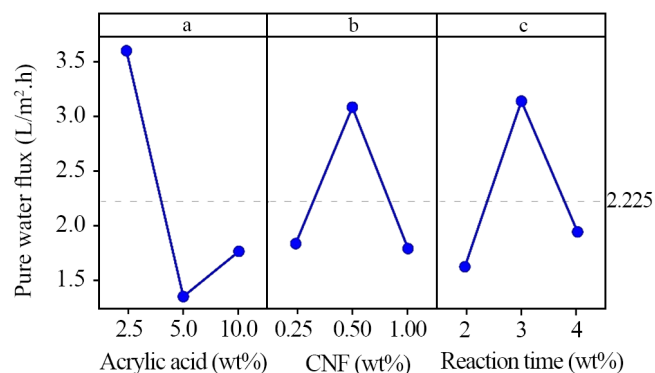
عبوری از غشا دوباره افزایش یافته است. این پدیده را بدین نحو می توان توجیه کرد که مونومر آکرلیک اسید به دلیل داشتن گروه های عاملی باردار روی سطح خود، می تواند نیروی دافعه را با سطح

نانوصافشی پلی اترسولفون مطابق با شرایط پیشنهادشده، اصلاح شده و عملکرد آن از نظر شار آب خالص عبوری، شار محلول ۱۰۰۰ ppm نمک سدیم سولفات و نیز پس زنی نمک سدیم سولفات، بررسی شد. غشاهای اصلاح شده در هر ۹ آزمایش به صورت M1 تا M9 و غشای اصلاح نشده با نماد M0 نام گذاری شدند.

اثر پارامترهای اصلاح سطح بر شار آب خالص عبوری

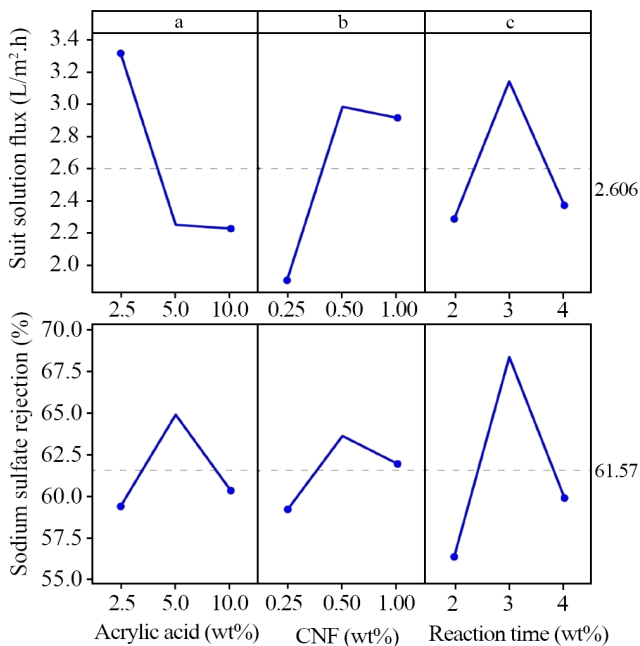
در شکل ۳ اثر سه متغیر غلظت آکرلیک اسید، غلظت نانوذره و زمان انجام واکنش بر شار آب خالص عبوری از غشای نانوصافشی اصلاح شده، نشان داده شده است.

به طور کلی آب دوستی سطح، شکل و اندازه حفره ها، پارامترهای مؤثر بر شار آب خالص عبوری از غشا هستند [۱۶،۳۰]. در شکل ۳ (a) اثر افزایش غلظت مونومر آکرلیک اسید بر مقدار شار آب خالص عبوری از غشا، نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، با افزایش غلظت آکرلیک اسید از ۲/۵٪ وزنی به ۵٪ وزنی، شار آب خالص عبوری از غشا کاهش یافته است که دلیل آن می تواند کاهش اندازه حفره های ناشی از تشکیل لایه ای از پلی (آکرلیک اسید) روی سطح و نیز درون حفره های غشا باشد [۲۹،۳۱]. اما، با افزایش غلظت آکرلیک اسید از ۵٪ وزنی به ۱۰٪ وزنی، شار آب خالص



شکل ۳- اثر پارامترهای اصلاح سطح بر شار آب خالص عبوری از غشای نانوصافشی: (a) درصد وزنی آکرلیک اسید، (b) درصد وزنی نانوالیاف کربن و (c) زمان انجام واکنش.

Fig. 3. The effect of surface modification parameters on pure water flux of nanofiltration membrane: (a) weight percent of acrylic acid, (b) weight percent of nanofibers, and (c) reaction time.



شکل ۴- اثر پارامترهای اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر شار و پس زنی آب نمک: (a) درصد وزنی آکرلیک اسید، (b) درصد وزنی نانوالیاف کربن و (c) زمان انجام واکنش.

Fig. 4. The effect of surface modification parameters of nano-filtration membrane on flux and salt rejection (a) weight percent of acrylic acid, (b) weight percent of nanofibers, and (c) reaction time.

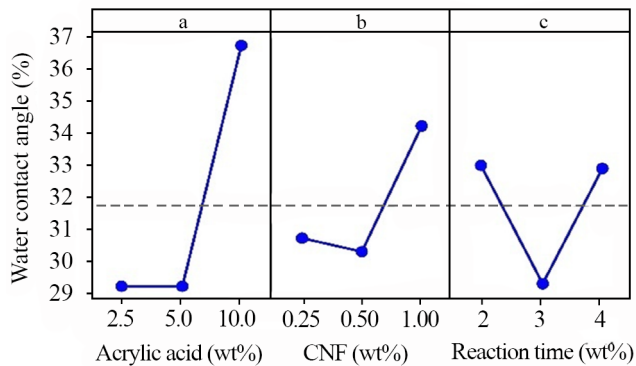
سولفات دارای روندی افزایشی تا رسیدن به مقداری بیشینه است و با افزایش بیشتر غلظت آکرلیک اسید تا ۱۰٪ وزنی، پس زنی نمک کاهش می یابد. دلیل این رخداد را می توان بدین صورت بیان کرد که در غلظت ۵٪ وزنی آکرلیک اسید، تراکم لایه پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته روی سطح غشا، به بیشترین مقدار می رسد و اثر کاهش تخلخل ناشی از این تراکم، بر افزایش آب دوستی سطح، غلبه کرده و موجب کاهش شار و افزایش پس زنی نمک می شود [۳۰]. افزون بر آن، تقویت سازوکار خروج Donnan در غلظت ۵٪ وزنی آکرلیک اسید را می توان عامل دیگری در بهبود پس زنی نمک سدیم سولفات دانست. بدین نحو که لایه متراکم پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته در سطح غشا که قابلیت نفوذ از بدنه غشا را ندارد، بار منفی را روی سطح غشا شکل می دهد که موجب دفع نمک سدیم سولفات از سطح غشا و به دنبال آن، افزایش پس زنی می شود [۳۵، ۳۶]. در غلظت ۱۰٪ وزنی آکرلیک اسید، به دلیل افزایش دافعه بین مونومر آکرلیک اسید و سطح غشا، از تراکم لایه پلی (آکرلیک اسید) روی سطح غشا، کاسته شده و موجب کاهش پس زنی نمک سدیم سولفات می شود. در شکل ۴ (b)

غشای پلی اترسولفون که دارای گروه های عاملی سولفونیل است، ایجاد کند. همین موضوع موجب می شود، چگالی لایه پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته روی سطح کاهش یافته و از گرفتگی حفره ها و به دنبال آن، کاهش شار عبوری از غشا کاسته شود [۳۲]. شکل ۳ (b) اثر افزایش غلظت نانوالیاف کربن بر شار آب خالص عبوری از غشای نانوصافشی اصلاح شده را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود، در غلظت کم نانوذره (۰/۲۵٪ وزنی) مقدار شار آب خالص کم است که احتمالاً به دلیل کاهش اندازه حفره های غشا رخ داده است. با افزایش غلظت نانوذره از ۰/۲۵٪ وزنی تا ۰/۵٪ وزنی، شار آب خالص عبوری از غشا افزایش یافته است. این پدیده می تواند به دلیل پراکندگی مناسب و سازگاری خوب نانوذرات با پلیمر در این غلظت موضعی رخ داده باشد که سبب کاهش زبری سطح غشا و به دنبال آن افزایش آب دوستی آن شده است که در نتیجه آن، شار آب خالص عبوری از غشا بهبود یافته است. شایان ذکر است، اثر مثبت گفته شده در این غلظت از نانوالیاف کربن بر اثر منفی آن که کاهش تخلخل و قطر میانگین حفره هاست، غالب شده است. با افزایش غلظت نانوالیاف کربن از ۵٪ وزنی به ۱۰٪ وزنی، ملاحظه می شود، شار آب خالص عبوری از غشا دوباره روند کاهشی به خود می گیرد که احتمالاً به دلیل تجمع و کلوخگی نانوذرات در سطح و درون حفره های غشا بوده که موجب شده است از کانالی شدن جریان آب از درون حفره ها، جلوگیری شود [۱۶].

شکل ۳ (c) اثر زمان انجام واکنش پلیمر شدن را بر مقدار شار آب خالص عبوری نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود، بیشترین شار آب خالص عبوری از غشای اصلاح شده به انجام واکنش به مدت زمان ۳ h مربوط است که به شکل گیری لایه ای از پلی (آکرلیک اسید) با چگالی مناسب، پراکندگی مناسب نانوذرات و نیز حفظ گروه های عاملی اکسیژن دار که تقویت کننده آب دوستی سطح غشاست، منجر شده است. در زمان زیاد انجام واکنش، تشکیل لایه اصلاح کننده سطح با تراکم زیاد و تجزیه شدن گروه های عاملی آب دوست در اثر وجود بلندمدت در دمای زیاد، به ترتیب موجب کاهش تخلخل و کاهش آب دوستی سطح غشا می شود که هر دو اثر منفی را بر مقدار شار آب خالص عبوری از غشا می گذارند [۳۳، ۳۴].

اثر پارامترهای اصلاح سطح بر شار آب نمک و پس زنی نمک سدیم سولفات

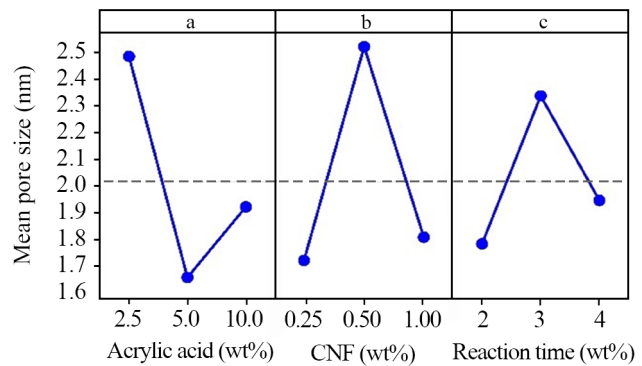
شکل ۴ اثر سه پارامتر مؤثر در اصلاح سطح غشای نانوصافشی پلی اترسولفون را بر شار و پس زنی نمک سدیم سولفات نشان می دهد. همان طور که در شکل ۴ (a) ملاحظه می شود، با افزایش غلظت آکرلیک اسید از ۲/۵٪ وزنی تا ۵٪ وزنی، پس زنی نمک سدیم



شکل ۶- اثر پارامترهای اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر زاویه تماس: (a) درصد وزنی آکرلیک اسید، (b) درصد وزنی نانوالیاف کربن و (c) زمان انجام واکنش.

Fig. 6. The effect of surface modification parameters of nanofiltration membrane on contact angle. (a) weight percent of acrylic acid, (b) weight percent of nanofiber, and (c) reaction time.

همان‌طور که در شکل ۵ (a) ملاحظه می‌شود، در غلظت کم آکرلیک اسید (۲/۵٪ وزنی)، غشای اصلاحی به دلیل تراکم کم لایه پلی (آکرلیک اسید) تشکیل شده روی سطح آن، دارای حفره‌های با شعاع بزرگ‌تر است و با افزایش غلظت مونومر به ۵٪ وزنی، تراکم لایه پلی (آکرلیک اسید) تشکیل شده روی سطح افزایش یافته و شعاع حفره‌ها را کاهش می‌دهد. افزایش میانگین شعاع حفره‌ها با افزایش غلظت آکرلیک اسید تا ۱۰٪ وزنی می‌تواند ناشی از دفعه مونومر آکرلیک اسید و عامل سولفونیل سطح غشای پلی اترسولفون و نیز احتمال افزایش ناهمگنی ساختاری نسبت داده شود که سبب کاهش تراکم لایه پلیمری شکل گرفته روی سطح غشا و در پی آن افزایش میانگین شعاع حفره‌ها شده است [۳۰]. شکل‌های ۵ (b) و ۵ (d) نیز نشان می‌دهند، مقادیر میانی برای غلظت نانوالیاف کربن (۵٪ وزنی) و نیز زمان انجام واکنش (۳ h)، به افزایش شعاع میانگین حفره‌های غشای اصلاح شده منجر خواهند شد. این نتایج گواه آن است که در غلظت ۵٪ وزنی نانوذره، مناسب‌ترین پراکندگی و بیشترین سازگاری با بدنه پلیمری غشا شکل گرفته و زمان انجام واکنش ۳ h نیز به شکل‌گیری لایه پلی (آکرلیک اسید) با تراکم مناسب و پراکندگی هر چه بهتر نانوالیاف کربن در بدنه غشا کمک کرده است. شکل‌های ۶ و ۷ نیز اثر پارامترهای اصلاح سطح بر آب‌دوستی غشای نانوصافشی را به ترتیب برحسب زاویه تماس قطره آب و محتوای آب، نشان می‌دهد. مطابق شکل ۶، زاویه تماس قطره آب در کمترین مقدار



شکل ۵- اثر پارامترهای اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر اندازه میانگین حفره‌های غشا: (a) درصد وزنی آکرلیک اسید، (b) درصد وزنی نانوالیاف کربن و (c) زمان انجام واکنش.

Fig. 5. The effect of surface modification parameters of nanofiltration membrane on membrane mean pores size. (a) weight percent of acrylic acid, (b) weight percent of nanofiber, and (c) reaction time.

مشاهده می‌شود، بیشترین شار و پس‌زنی نمک سدیم سولفات در غلظت میانی نانوالیاف کربن (۵٪ وزنی) رخ می‌دهد که دلیل آن را می‌توان به ایجاد سطحی صاف‌تر و آب دوست‌تر در این غلظت از نانوذره نسبت داد که قابلیت کاهش قطبش غلظتی روی سطح را دارد و موجب عبور راحت‌تر آب از بدنه غشا می‌شود. در این غلظت از نانوالیاف کربن، با کاهش قطر میانگین حفره‌های غشا، انتظار می‌رود، سازوکار غربالی بیشتر تقویت شود و از عبور بیشتر نمک ممانعت کند. افزون بر سازوکار غربالی، جذب سطحی نمک به کمک نانوالیاف کربن نیز می‌تواند به پس‌زنی بیشتر نمک سدیم سولفات با غشای نانوصافشی اصلاح شده، کمک کند [۱۶]. با دقت در شکل ۴ (d) می‌توان دریافت، زمان انجام واکنش ۳ h، باعث شده است تا غشای اصلاح شده، بیشترین شار و پس‌زنی نمک سدیم سولفات را نشان دهد. این نتیجه بیانگر آن است، در این زمان، غشای اصلاح شده دارای تراکم به اندازه پلی (آکرلیک اسید) و توزیع مناسب نانوذرات در سطح و بدنه غشا است که موجب شکل‌گیری سطحی نرم و توزیع مناسب بار سطحی در سرتاسر ساختار غشای نانوصافشی می‌شود و نتیجه آن، شار زیاد آب و پس‌زنی مناسب نمک خواهد بود.

اثر پارامترهای اصلاح سطح بر اندازه حفره‌ها و آب‌دوستی غشا

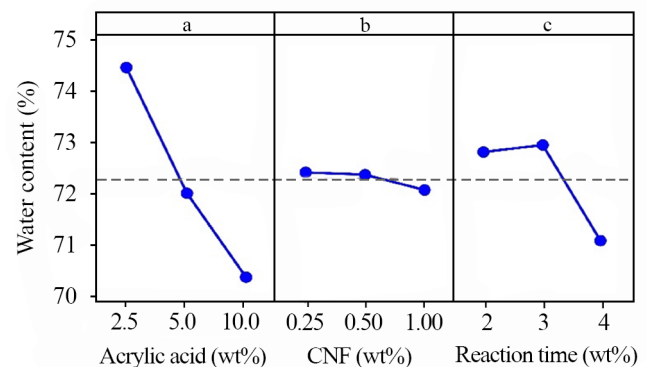
در شکل ۵ تغییرات شعاع میانگین غشای نانوصافشی اصلاح شده با تغییرات پارامترهای اصلاح سطح غشا نشان داده شده است.

آب خالص عبوری و محلول نمک، پس زنی نمک، اندازه حفره‌ها و مقدار آب دوستی سطح، اهداف مدنظر برشمرده شدند. بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در اصلاح سطح غشا با الگوریتم تاگوچی، به کمک پیشینه‌سازی مقادیر سیگنال به نویز در محیط نرم‌افزار Minitab انجام شد. غلظت ۲/۵٪ وزنی آکرلیک اسید، غلظت ۵٪ وزنی نانوالیاف کربن و زمان انجام واکنش ۳ h، به عنوان مقادیر بهینه سه پارامتر اصلاح سطح غشای نانوصافشی پلی اترسولفون با نرم‌افزار پیشنهاد شد که به تولید پاسخی با درصد مطلوبیت زیاد منجر شده است. با مراجعه به جدول ۱ مشخص شد، غشای نانوصافشی M2، نمونه‌ای است که در همین شرایط اصلاح شده است. در نتیجه این غشا به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد که دارای بیشترین آب دوستی و اندازه حفره‌ها و نیز بیشترین شار عبوری و پس زنی ممکن در میان تمام نمونه‌های دیگر است.

شکل ۸ مقایسه‌ای از خواص فیزیکی-شیمیایی غشاهای اصلاح شده مطابق با شرایط گفته شده در هر آزمایش و نتایج گزارش شده در جدول ۱ را ارائه می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌های ۸ (a) و ۸ (b) دیده می‌شود، غشای M2 که به عنوان غشای بهینه انتخاب شده است، دارای محتوای آب بیشتر و زاویه تماس کمتر قطره آب نسبت به غشای خام (M0) و سایر غشاهای اصلاح شده با شرایط متفاوت است که این موضوع تأییدکننده آب دوستی بهبود یافته غشای بهینه نسبت به نمونه اصلاح نشده و سایر نمونه‌هاست. در شکل ۸ (c) مشاهده می‌شود، تخلخل غشای بهینه نسبت به غشای خام افزایش اندکی داشته است. همچنین شکل ۸ (d) نشان می‌دهد، شعاع میانگین حفره‌های غشای بهینه نیز کمی از غشای خام بیشتر است.

شکل ۹ نیز مقایسه عملکرد جداسازی غشاهای نانوصافشی اصلاح شده از نظر شار آب خالص، شار آب نمک و پس زنی نمک سدیم سولفات مطابق با شرایط گفته شده در هر آزمایش و نتایج گزارش شده در جدول ۱ را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۹ و مقایسه شار آب خالص، شار آب نمک و پس زنی نمک سدیم سولفات برای غشای اصلاح شده بهینه (M2) با غشای خام (M0)، می‌توان دریافت، عملکرد جداسازی غشای نانوصافشی پلی اترسولفون اصلاح شده با آکرلیک اسید و نانوالیاف کربن، کاهش محسوسی را در دقت جداسازی و شار آب خالص نسبت به غشای خام نشان نمی‌دهد. نتایج بیان می‌کند، شرایط بهینه انتخابی برای اصلاح سطح غشا، افزون بر حفظ تخلخل و اندازه حفره‌ها به دلیل پراکندگی مناسب نانوذرات و تراکم مناسب لایه پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته روی سطح، با کاهش زبری سطح و افزایش چگالی گروه‌های عاملی روی سطح غشا، به بهبود آب دوستی غشا نیز کمک شایانی کرده است.



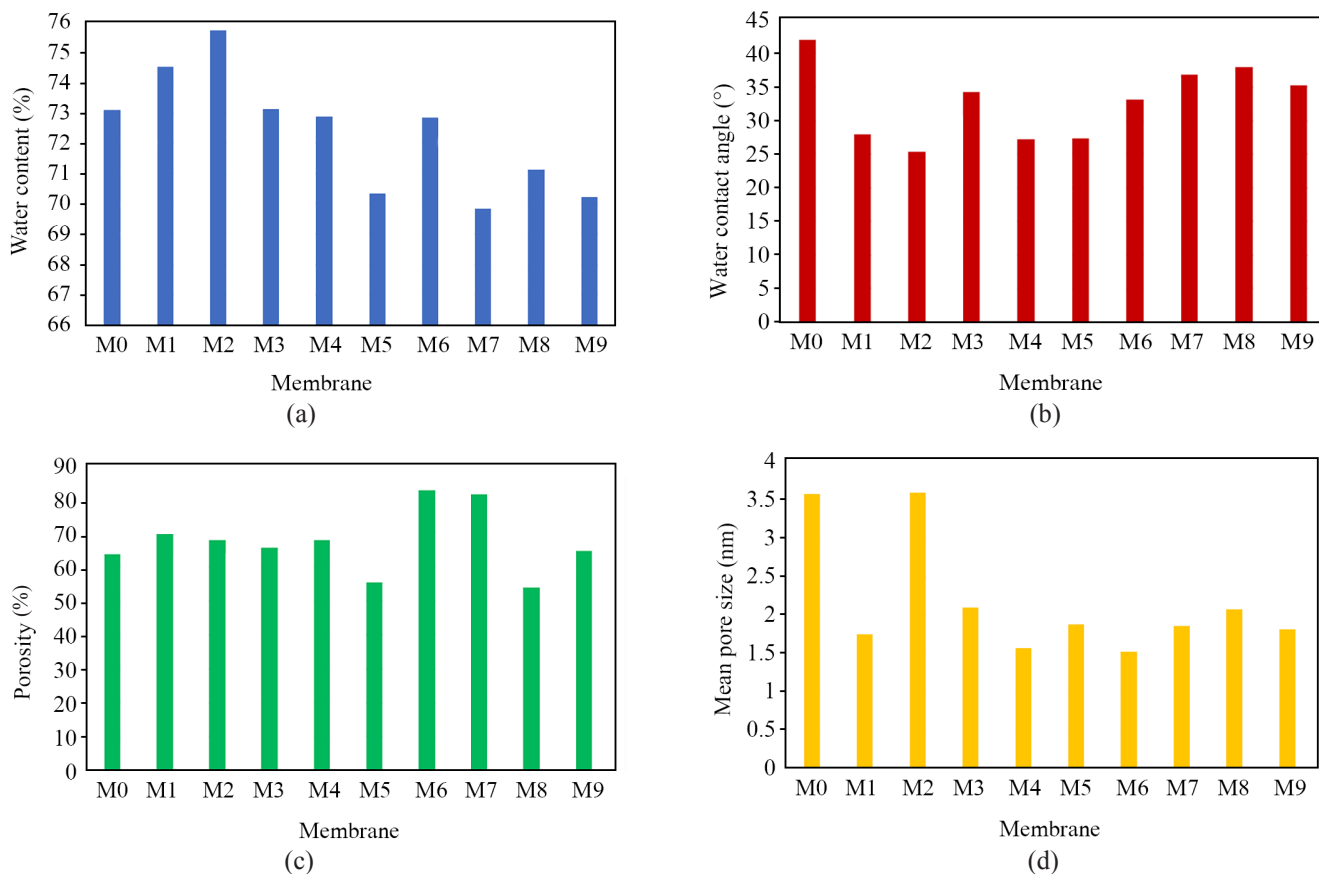
شکل ۷- اثر پارامترهای اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر محتوای آب: (a) درصد وزنی آکرلیک اسید، (b) درصد وزنی نانوالیاف کربن و (c) زمان انجام واکنش.

Fig. 7. The effect of surface modification parameters of nanofiltration membrane on water content. (a) weight percent of acrylic acid, (b) weight percent of nanofiber, and (c) reaction time.

غلظت آکرلیک اسید (۲/۵٪ وزنی) و مقدار میانی غلظت نانوالیاف کربن (۵/۵٪ وزنی) و زمان انجام واکنش (۳ h)، کمترین مقدار را دارد که متناظر با بیشترین آب دوستی سطح است. در این مقادیر، زبری سطح غشا می‌تواند کاهش یابد و نیز بار سطحی غشا به طور متوازن در سرتاسر غشا پخش شود [۳۷، ۳۸]. نتایج در شکل ۶ با آنچه که در شکل ۷ درباره چگونگی اثر پارامترهای اصلاح سطح بر محتوای آب غشا بیان شده است، همخوانی دارد. در این شکل، ملاحظه می‌شود، محتوای آب غشا در کمترین مقدار مونومر آکرلیک اسید، بیشترین مقدار را دارد و با افزایش غلظت مونومر، محتوای آب کاهش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان به کاهش اندازه حفره‌های غشا به دلیل افزایش تراکم لایه پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته و گرفتگی فضای لازم برای نگه داشتن آب درون بدنه غشا نسبت داد. همچنین محتوای آب غشای اصلاح شده در مقادیر میانی هر دو پارامتر غلظت نانوالیاف کربن (۵/۵٪ وزنی) و زمان انجام واکنش (۳ h) به بیشترین مقدار رسیده و در سایر مقادیر، کاهش می‌یابد. این پدیده نیز می‌تواند به دلیل پراکندگی مناسب ذرات نانوالیاف کربن در سراسر غشا در این غلظت و زمان گرمادهی باشد که به موجب آن، حفره‌های غشا دارای بیشترین فضا برای جذب مولکول‌های آب درون خود هستند [۱۶، ۳۹].

انتخاب غشای بهینه

در انتخاب غشای بهینه، دستیابی به مقادیر پیشینه برای پارامترهای شار



شکل ۸- مقایسه خواص فیزیکی و شیمیایی غشای بهینه با غشای خام و سایر غشاهای اصلاح شده: (a) محتوای آب، (b) زاویه تماس قطره آب، (c) تخلخل و (d) اندازه میانگین حفره.

Fig. 8. Comparison of physical and chemical properties of the optimized membrane with pristine and other modified membranes: (a) water content, (b) water contact angle, (c) porosity, and (d) mean pore size.

با پراکندگی مناسب نانوالیاف کربن ایجاد شده است که به دنبال آن موجب اثر چشمگیری بر نرمی سطح و در پی آن بهبود آب دوستی سطح غشا [۳۸] در این نمونه شده و داده‌های آزمایش زاویه تماس مؤید این مطلب است. به دنبال افزایش بیشتر غلظت نانوالیاف کربن تا ۱٪ وزنی در غشای M3، شکل‌گیری لایه متراکم و ضخیم بر سطح غشا موجب کاهش اندازه حفره‌های سطح غشا شده است. مقایسه دو نمونه M1 و M3 نشان می‌دهد، مقدار کاهش اندازه حفره‌ها در نمونه M1 از M3 کمتر است که احتمالاً به دلیل اثر مثبت زمان انجام واکنش بیشتر (۴ h) در مقایسه با ۲ h در نمونه M1) در توزیع نانوذرات در نمونه M3 به نسبت M1 است. روند مشاهده شده از نحوه گرفتگی و تغییر اندازه حفره‌ها در تصاویر ثبت شده از سه نمونه M1 تا M3 با مقادیر اندازه حفره‌ها نشان داده شده در شکل ۸ (d) تطابق دارد. با دقت در تصاویر ثبت شده از غشاهای M4 تا M6 که در غلظت ۵٪ وزنی آکرلیک اسید و به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱٪ وزنی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی

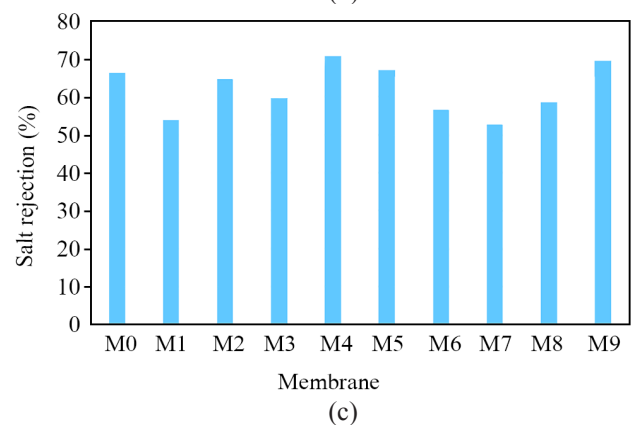
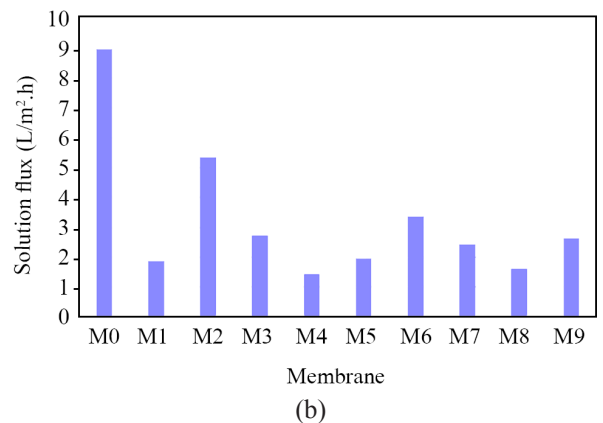
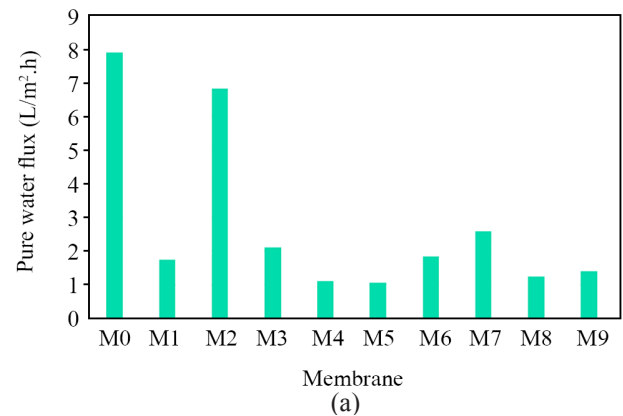
شکل ۱۰ تصاویر ثبت شده از سطح و مقطع غشاهای نانوصافشی پلی‌اتر سولفون را نشان می‌دهد. با بررسی اولیه در تمام تصاویر می‌توان دریافت، غشای خام و نمونه‌های اصلاح شده، همگی با ساختاری نامتقارن دارای یک لایه متراکم در بالا و یک لایه متخلخل با کانال‌های انگشت‌مانند هستند. تصاویر غشاهای M1 تا M3 مربوط به نمونه‌هایی است که در غلظت کم آکرلیک اسید (۲/۵٪ وزنی) و غلظت‌های مختلف نانوالیاف کربن (به ترتیب برابر ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱٪ وزنی) اصلاح شده‌اند. همان‌طور که در تصویر غشای M1 مشاهده می‌شود، لایه‌ای متراکم به همراه کلوخگی در سطح این نمونه سبب گرفتگی بخشی از حفره‌ها در سطح شده است که می‌تواند احتمالاً به نبود توازن مناسب میان نانوالیاف و مونومر به کار گرفته شده در این غلظت نسبت داده شود. با افزایش غلظت نانوذره به ۰/۵٪ وزنی در نمونه M2 (غشای بهینه) ملاحظه می‌شود، سطحی یکنواخت

غلظت کمتر آکرلیک اسید (۲/۵٪ وزنی) اصلاح شده‌اند، مشاهده کرد. این کاهش در اندازه حفره‌ها در دو نمونه M4 و M6، بیشتر دیده می‌شود که در آن، پراکندگی نانوالیاف کربن در دو غلظت کم (۰/۲۵٪ وزنی) و زیاد (۱٪ وزنی) به خوبی رخ نداده و تشکیل کلوخه‌های بزرگ در لایه بالایی و زیرین غشا رخ داده است. این مشاهدات، تأییدکننده مقادیر شعاع میانگین حفره‌های نشان داده‌شده در شکل ۸ (d) هستند. همچنین در بین سه نمونه M4 تا M6، نمونه M5 دارای شعاع میانگین حفره‌های بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر است.

همان‌طور که در تصاویر ثبت‌شده از مقطع غشاهای M7 تا M9 دیده می‌شود، مقدار کلوخه‌های تشکیل‌شده در سطح و درون حفره‌های غشاهای اصلاح‌شده در غلظت ۱۰٪ وزنی آکرلیک اسید به نسبت سه نمونه M4 تا M6 که در غلظت ۵٪ وزنی آکرلیک اسید اصلاح شده‌اند، کمتر است. این پدیده می‌تواند به دلیل اثر دافعه ایجادشده بین مونومر باردار آکرلیک اسید و سطح غشا باشد که سبب کاهش تراکم لایه پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته روی سطح غشا شده است. با مقایسه دو به دو غشاهایی که دارای غلظت‌های برابری از نانوالیاف کربن هستند و در دو غلظت متفاوت ۵٪ و ۱۰٪ وزنی آکرلیک اسید، (غشاهای M4 و M7 با غلظت ۰/۲۵٪ نانوذره، غشاهای M5 و M8 با غلظت ۰/۵٪ نانوذره و غشاهای M6 و M9 با غلظت ۱٪ نانوذره)، می‌توان دریافت، غشاهای M7 تا M9 اندازه حفره‌های بزرگ‌تری نسبت به نمونه‌های M4 تا M6 دارند که در شکل ۸ (d) قابل مشاهده است. در شکل ۸ (c) مشاهده می‌شود، دو غشای M6 و M7 تخلخل بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند، حال آنکه اندازه میانگین حفره‌های آن‌ها با توجه به شکل ۸ (d)، کم است. دلیل این پدیده را می‌توان در تصاویر ثبت‌شده از مقطع این دو غشا یافت. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن نانوالیاف و آکرلیک اسید در این دو غشا، باعث شده است که لایه متخلخل زیرین در نمونه‌های M6 و M7، دارای حفره‌های اسفنجی‌شکل با ابعاد ریز شود که نتیجه آن، افزایش تخلخل و کاهش اندازه حفره‌های غشاست.

برهم‌کنش‌های بین آب و پلی (آکرلیک اسید) و اثر آن بر عملکرد جداسازی غشای نانوصافشی

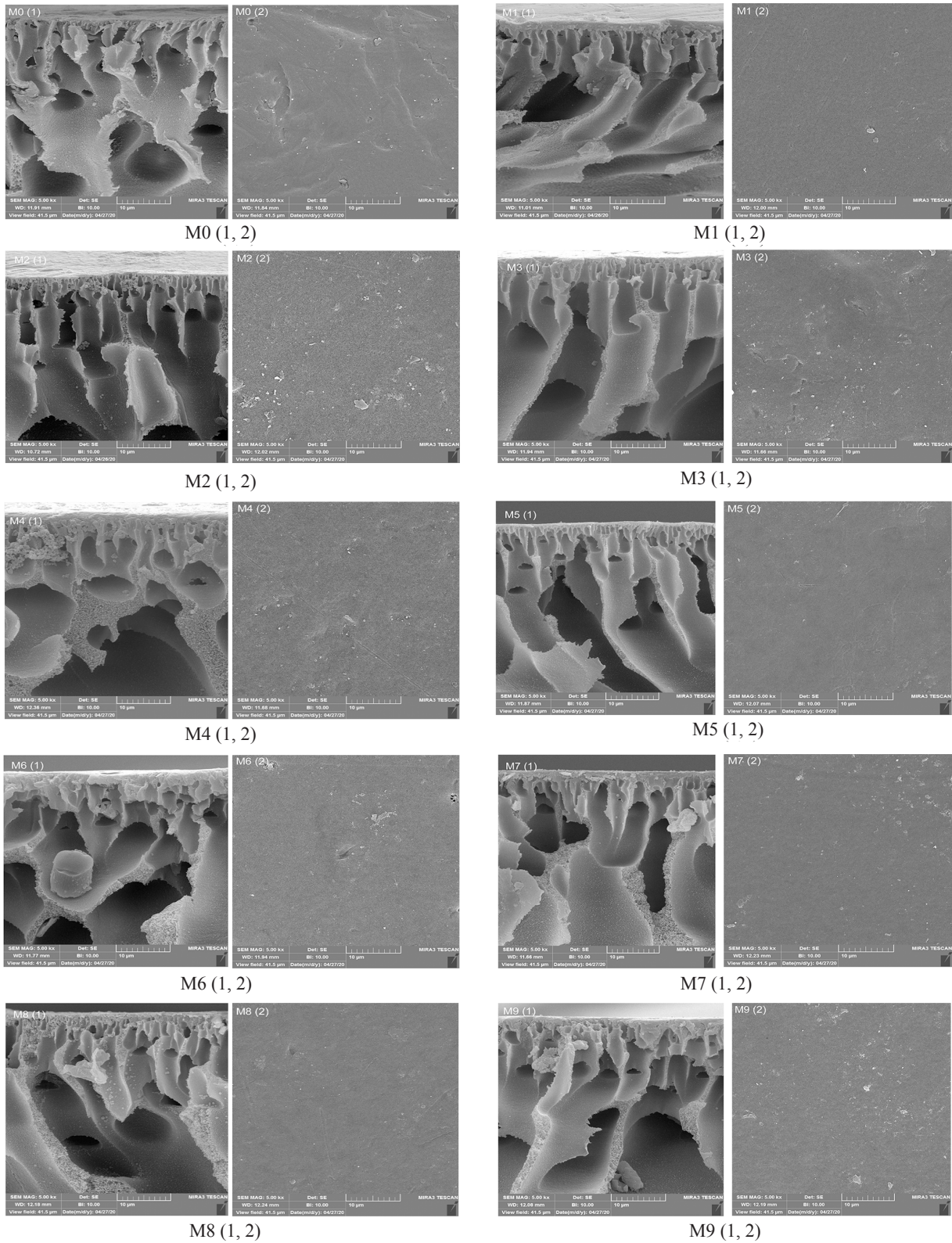
پلی (آکرلیک اسید) به دلیل داشتن گروه‌های کربوکسیلیک (COOH-) در ساختار خود قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی را با مولکول آب دارد. Li و همکاران [۲۱] در پژوهشی، سه حالت مختلف را برای پروتون‌های (یون هیدروژن) موجود در گروه‌های کربوکسیلیک شرکت‌کننده در برقراری پیوندهای هیدروژنی به کمک پلی (آکرلیک اسید)، بیان کردند. دسته اول پروتون‌های موجود در گروه‌های کربوکسیلیک



شکل ۹- مقایسه رفتار جداسازی غشای بهینه با غشای خام و سایر غشاهای اصلاح‌شده: (a) شار آب خالص، (b) شار آب نمک و (c) پس‌زنی نمک سدیم سولفات.

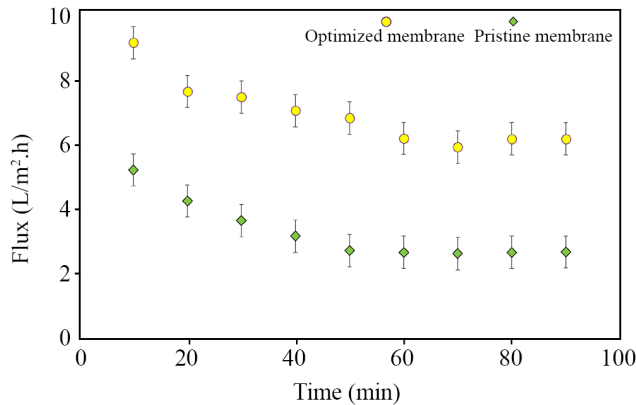
Fig. 9. Comparison of separation behaviours between optimized membrane with pristine and other modified membranes: (a) pure water flux, (b) salt solution flux, and (c) sodium sulfate salt rejection.

نانوالیاف کربن تهیه شده‌اند، می‌توان گرفتگی بیشتر حفره‌های موجود در لایه جداساز و کاهش اندازه حفره‌های را به دلیل تراکم بیشتر لایه پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته، نسبت به سه نمونه M1 تا M3 که در



شکل ۱۰- تصاویر SEM از مقطع (زیروند ۱) و سطح (زیروند ۲) غشاهای نانوفشایی (M1 to M9).

Fig. 10. The SEM cross sectional (index 1) and surface images (index 2) of nanofiltration membranes (M1 to M9).

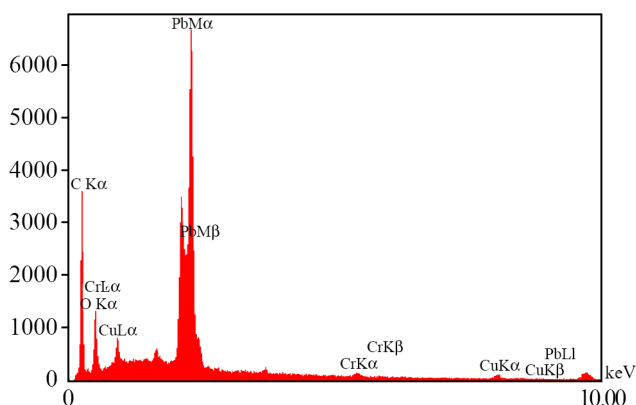


شکل ۱۱- شار محلول نمک فلزات سنگین برای غشای نانوصافشی اصلاح نشده و نمونه بهینه.

Fig. 11. The flux of heavy metals salt solution for unmodified and optimized membranes.

بررسی حذف فلز سنگین با غشای بهینه

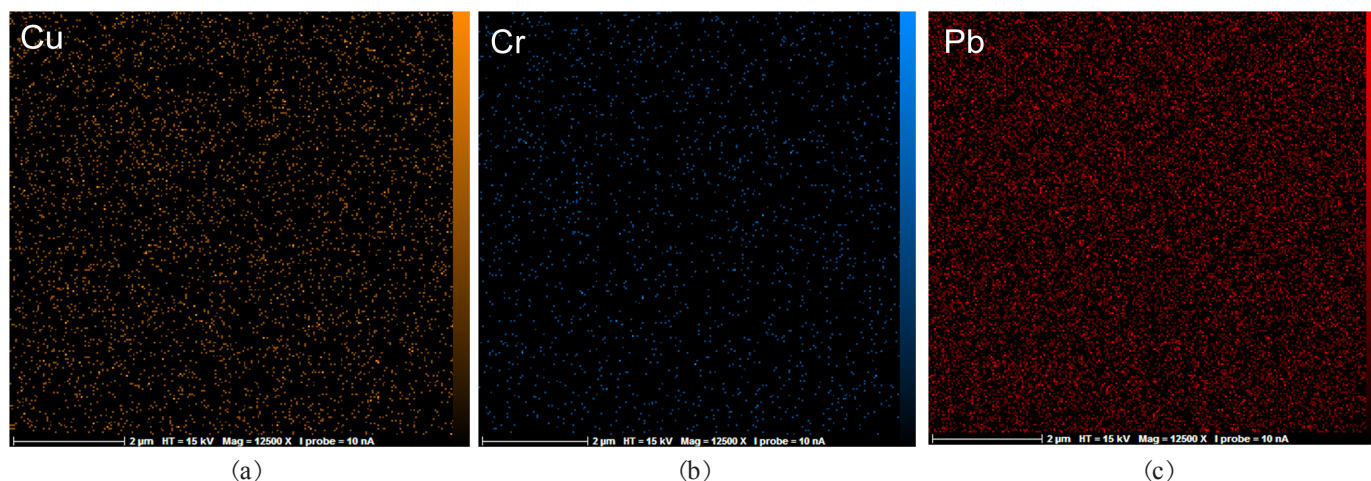
از یک خوراک دارای مخلوط هر سه فلز با غلظت‌های مساوی برای هر یون (۲۰ ppm) استفاده شده و آزمون‌های صافش برای غشای بهینه در فشار ۴/۵ bar انجام شد. شکل ۱۱ مقایسه‌ای از شار لحظه‌ای عبوری محلول نمک را برای غشای بهینه و غشای اصلاح شده نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، شار عبوری از هر دو غشا در زمان‌های اولیه بیشترین مقدار را دارد (۵/۲۳ L/m².h برای غشای خام و ۹/۱۸ L/m².h برای غشای بهینه). با گذشت زمان، شار عبوری کاهش یافته و به مقدار ثابتی رسیده است که برای غشای خام و به ترتیب ۲/۶۹ و ۶/۲ L/m².h است. به عبارت دیگر، در غشای خام ۴۸/۵٪ و در غشای بهینه ۳۲/۴٪ کاهش شار رخ داده است. دلیل این



شکل ۱۲- آزمون EDX غشای بهینه به کاررفته در حذف فلز سنگین.

Fig. 12. The EDX analysis results for used optimized membrane in heavy metal removal.

پلی (آکرلیک اسید)، که با H_{DM} نشان داده می‌شوند، آن‌هایی هستند که با سایر گروه‌های کربوکسیل، پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند. دسته دوم، پروتون‌هایی هستند که در پیوند هیدروژنی شرکت نکرده‌اند (H_{FR}) و دسته سوم، پروتون‌هایی هستند که با مولکول آب، پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند و با H_{PW} نشان داده می‌شوند. Li و همکاران به منظور بررسی برهم‌کنش میان آب پلی (آکرلیک اسید)، از یک نمونه پلی (آکرلیک اسید) در حالت خشک و نیز حین افزودن آب به آن، طیف NMR تهیه کردند. در طیف مربوط به پلی (آکرلیک اسید) خشک، دو پیک دارای هم‌پوشانی در محدوده ۱۰-۱۳ ppm دیده می‌شود که به پروتون‌های H_{FR} و H_{DM} مربوط هستند. به عبارتی در پلی (آکرلیک اسید) خشک، هیدروژن‌های موجود در گروه‌های کربوکسیلیک آن، با یکدیگر پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند یا به صورت مجزا و بدون پیوند در ساختار باقی مانده‌اند. با اضافه شدن قطره آب به پلی (آکرلیک اسید) پیک مربوط به H_W (پروتون مولکول آب که در پیوند هیدروژنی با گروه کربوکسیل پلی (آکرلیک اسید) شرکت می‌کند) در ۷/۶ ppm ظاهر شده و با گذشت زمان و آب‌زدایی از پلی (آکرلیک اسید)، H_W به تدریج از طیف پلی (آکرلیک اسید) محو می‌شود و پیک‌های مربوط به H_{FR} و H_{DM} رشد می‌کنند. با تعمیم رفتار پلی (آکرلیک اسید) در نحوه برقراری پیوندهای هیدروژنی با مولکول آب می‌توان سازوکار مولکولی رخ داده در جذب آب با غشای اصلاح شده را بدین نحو فرض کرد که در غلظت کم آکرلیک اسید (۲/۵٪)، به دلیل تراکم مناسب پلی (آکرلیک اسید) تشکیل شده روی سطح غشا، گروه‌های کربوکسیلیک پلی (آکرلیک اسید) با یکدیگر پیوند هیدروژنی برقرار نکرده و در مواجهه با مولکول‌های آب، با آن‌ها تشکیل پیوند خواهند داد. افزایش غلظت مونومر به ۵٪ وزنی باعث تراکم بیشتر پلی (آکرلیک اسید) در سطح غشا می‌شود. همین موضوع موجب می‌شود تا گروه‌های کربوکسیلیک با یکدیگر پیوند هیدروژنی تشکیل داده و از تعداد گروه‌های عاملی آماده به تشکیل پیوند با آب کاسته شود که در نهایت به کاهش در آب‌دوستی و شار عبوری از غشا منجر می‌شود. با افزایش غلظت آکرلیک اسید تا ۱۰٪ وزنی به دلیل شکل‌گیری دافعه بین گروه‌های عاملی کربوکسیلیک در پلی (آکرلیک اسید) و گروه‌های سولفونیل در پلی اترسولفون، از تراکم پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته روی سطح، کمی کاسته شده و گروه‌های کربوکسیل آزاد و آماده برای تشکیل پیوند هیدروژنی با آب، بیشتر می‌شود. همین موضوع موجب تقویت عبور آب از غشای نانوصافشی اصلاح شده می‌شود.



شکل ۱۳- توزیع عناصر مختلف در بدنه غشای نانوصافشی بهینه: (a) مس، (b) کروم و (c) سرب.

Fig. 13. The elements distribution in body of the optimized nanofiltration membrane: (a) Cu, (b) Cr, and (c) Pb.

سرب از محلول خروجی غشای خام و بهینه، اندازه‌گیری شده و درصد حذف این سه فلز با هر دو غشا محاسبه شد. نتایج نشان داد، درصد حذف سه فلز مس، کروم و سرب برای غشای خام به ترتیب ۵۸/۹، ۵۲/۰ و ۶۲/۳٪ و برای غشای بهینه ۸۲/۳، ۸۰/۰ و ۸۹/۵٪ است. اختلاف درصد حذف سه فلز سنگین مس، کروم و سرب بین غشای اصلاح شده بهینه و نمونه خام به طور واضح، عملکرد بهبود یافته غشای نانوصافشی اصلاح شده با آکرلیک اسید و نانوالیاف کربن را نسبت به نمونه اصلاح نشده نشان می‌دهد. با مقایسه مقادیر درصد حذف فلزات سنگین برای غشای بهینه، ملاحظه می‌شود، حذف یون سرب نسبت به دو یون دیگر، بیشتر بوده است. با استفاده از افزونه طیف‌سنجی پاشنده انرژی پرتو X نصب شده روی میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی، از غشای بهینه استفاده شده در حذف فلزات سنگین، آزمون کمی عنصری و تصاویر پراکندگی سه فلز سنگین مس، کروم و سرب تهیه شد. نتایج آزمون پاشنده انرژی پرتو X برای غشای بهینه پس از بررسی فلز سنگین (شکل ۱۲)

پدیده را می‌توان به وقوع قطبش غلظتی و تشکیل کیک روی سطح غشا نسبت داد که به گرفتگی حفره‌ها و در پی آن، کاهش مقدار آب عبوری از هر دو غشا منجر شده است. همچنین مشاهده می‌شود، در تمام زمان‌ها، شار عبوری از غشای بهینه به مقدار شایان توجهی بیشتر از شار عبوری از غشای خام است. همچنین و مقدار کاهش شار برای غشای بهینه طی زمان، ۱۶/۱٪ کمتر از کاهش شار غشای خام بوده که حاکی از مقاومت بهتر نمونه بهینه در برابر گرفتگی است. دلیل این موضوع می‌تواند آب‌دوستی بیشتر غشای بهینه نسبت به نمونه خام باشد که به دلیل وجود لایه نازکی از پلیمر آب‌دوست پلی (آکرلیک اسید) در سطح غشا و نرمی سطح به دلیل پراکندگی مناسب نانوالیاف کربن در سطح و بدنه غشا رخ داده است. عبور بیشتر آب غشا، به شست‌وشوی بیشتر سطح کمک می‌کند و غلظت کیک تشکیل شده روی سطح را کاهش می‌دهد. در نتیجه، مقاومت غشا در برابر گرفتگی بهبود می‌یابد و می‌تواند عملکرد پایدارتری را در مدت زمان طولانی از خود نشان دهد. با استفاده از آزمون جذب اتمی، غلظت سه فلز سنگین مس، کروم و

جدول ۲- مقایسه نتایج این پژوهش با برخی پژوهش‌های گزارش شده.

Table 2. Comparison of the obtained results in this study with some earlier reported ones.

Membrane	Heavy metals removal (%)			Water flux (L/m ² .h)	Rejection, Na ₂ SO ₄ (%)	Ref.
	Pb	Cr	Cu			
[PES/PAA-CNF]	62.3-82.5	52-80	58.9-82.3	> 6.8	> 64	This study
[PES/CNFs-co-Cs]	38.02-95	48.46-95	45.3-95	4.25-13.58	66.49-82.66	[16]
[PES/PMMA-GO]	-	49.3-75.3	51.4-81.7	2.0-3.0	68-70	[5]

لایه پلی (آکرلیک اسید) تشکیل شده روی سطح، موجب کاهش شعاع میانگین حفره‌ها، کاهش شار آب خالص و محلول نمک سدیم سولفات شد. همچنین کاهش شار، به افزایش پس‌زنی نمک سدیم سولفات منجر شد. با افزایش بیشتر غلظت آکرلیک اسید تا ۱۰٪ وزنی، دافعه بین مونومر باردار و بدنه غشا افزایش یافت و تراکم لایه پلی (آکرلیک اسید) شکل گرفته روی سطح غشا کاهش یافت. همین موضوع موجب افزایش اندک اندازه حفره‌ها، شار عبوری از غشا و کاهش پس‌زنی نمک شد. در غلظت کم آکرلیک اسید (۲/۵٪ وزنی) زاویه تماس قطره آب و محتوای آب غشا به ترتیب به کمترین و بیشترین مقدار خود رسید که حاکی از افزایش آب‌دوستی غشاست. زیرا در این مقدار، بار سطحی به‌طور متوازن در سرتاسر غشا پخش شده و زبری سطح نیز به حداقل رسیده است. افزایش غلظت نانوالیاف کربن از ۰/۲۵٪ وزنی تا ۰/۵٪ وزنی موجب پراکنش یکنواخت‌تر نانوذره در سطح غشا و کاهش زبری و افزایش آب‌دوستی سطح و بهبود شار آب خالص و شار محلول نمک شده است. همچنین، با تقویت سازوکار جذب سطحی، پس‌زنی نمک سدیم سولفات نیز افزایش یافت. افزودن نانوذره تا غلظت ۱٪ وزنی موجب ازدیاد تشکیل کلوخه و گرفتگی کانال‌ها شد که نتیجه آن، کاهش شار عبوری از غشا، کاهش محتوای آب و افزایش زاویه تماس قطره آب بود که حاکی از کاهش آب‌دوستی غشا در غلظت زیاد نانوذره است. در زمان انجام واکنش ۳ h نیز، مناسب‌ترین تراکم لایه پلی (آکرلیک اسید) با حفظ گروه‌های عاملی آب‌دوست و پراکندگی نانوذرات، انجام شد که موجب افزایش آب‌دوستی غشا، افزایش اندازه حفره‌ها، بهبود شار عبوری و پس‌زنی نمک شد. با توجه به توضیحات اخیر، غشای نانوصافشی اصلاح‌شده در غلظت آکرلیک اسید ۲/۵٪ وزنی، غلظت نانوالیاف کربن ۰/۵٪ وزنی و زمان انجام واکنش ۳ h به‌عنوان غشای بهینه انتخاب شد. با بررسی عملکرد غشای نانوصافشی اصلاح‌شده در شرایط بهینه در حذف سه فلز سنگین مس، کروم و سرب، مشخص شد، شار عبوری محلول فلز سنگین از غشای بهینه از غشای خام بیشتر است و نیز کاهش شار محلول فلز سنگین برای غشای بهینه به‌مقدار ۱۶/۱٪ کمتر از کاهش شار غشای خام، حاصل شد. این پدیده بیانگر مقاومت زیاد غشای نانوصافشی اصلاح‌شده در برابر گرفتگی است. همچنین غشای اصلاح‌شده قابلیت بیشتری در حذف فلزات سنگین نشان داد. درصد حذف سه فلز کروم، مس و سرب برای غشای خام به ترتیب ۵۲/۰، ۵۸/۹ و ۶۲/۳ و برای غشای بهینه ۸۲/۳، ۸۰/۰ و ۸۹/۵٪ حاصل شد. مقایسه درصد حذف سه فلز مس، کروم و سرب با غشای بهینه و نیز نتایج آزمون EDX و توزیع عناصر موجود در غشا نشان داد، فلز سرب بیشتر از دو فلز دیگر

حاکی از وجود پیک مشخصه بلند فلز سرب در میان پیک‌های شناسایی شده از عناصر مختلف است که نشان می‌دهد، درصد شایان توجهی از فلز سرب در بدنه غشای بهینه قرار گرفته است. تجزیه کمی عناصر موجود در ساختار غشای بهینه پس از بررسی فلز سنگین، این موضوع را تأیید می‌کند. نتایج نشان داد، درصد فلز سرب در ساختار غشای بهینه پس از آزمون فلز سنگین به ۴۹/۱٪ رسیده است. این مقدار برای دو فلز کروم و مس به ترتیب ۳/۲۴ و ۸/۳۷٪ هستند. شکل ۱۳ نقشه توزیع عناصر مختلف را در سطح غشای بهینه نشان می‌دهد. با مقایسه توزیع سه فلز سنگین مس، کروم و سرب در ساختار غشا، تراکم بیشتر فلز سرب در بدنه غشا نسبت به دو فلز دیگر، قابل ملاحظه است که از جذب بیشتر این فلز نسبت به مس و کروم به‌وسیله غشا حکایت دارد. دلیل جذب بیشتر فلز سرب به‌وسیله غشای نانوصافشی با اصلاح سطح بهینه را نسبت به دو فلز سنگین دیگر می‌توان به وجود نانوالیاف کربن در ساختار غشای اصلاح‌شده نسبت داد. در پژوهش‌های متعددی به تمایل زیاد فلز سرب به جذب به‌وسیله نانو ساختارهای کربن اشاره شده است. بنابراین انتظار می‌رود، وجود نانوالیاف کربن در ساختار غشای نانوصافشی پلی اترسولفون به تقویت سازوکار جذب سطحی در حذف این فلز سنگین به‌وسیله غشا، کمک کرده که در نتیجه آن، بازده حذف افزایش یافت [۴۰]. افزون بر آن تمایل زیاد فلز سرب به جذب به‌وسیله گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار کمک کرده است. اصلاح سطح غشا با آکرلیک اسید می‌تواند گروه‌های اکسیژن‌دار کربوکسیل را در سطح غشا پراکنده سازد که آن نیز به‌عنوان موقعیت‌های فعال در جذب فلز سرب عمل می‌کند [۴۱]. نتایج این پژوهش با برخی از سایر پژوهش‌ها در جدول ۲ مقایسه شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر اصلاح سطح غشای نانوصافشی پلی اترسولفون بر خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد جداسازی آن، ارزیابی شد. اصلاح سطح، به‌کمک نانوالیاف کربن و آکرلیک اسید با روش پوشش‌دهی-غوطه‌وری انجام شد. اثر پارامترهای اصلاح سطح شامل غلظت آکرلیک اسید (۲/۵، ۵ و ۱۰٪ وزنی)، غلظت نانوالیاف کربن (۰/۲۵، ۰/۵ و ۱٪ وزنی) و زمان انجام واکنش (۲، ۳ و ۴ h) روی آب‌دوستی، اندازه حفره‌ها، شار عبوری و پس‌زنی نمک سدیم سولفات با الگوریتم طراحی آزمایش تاگوجی مطالعه شد. افزایش غلظت آکرلیک اسید از ۲/۵٪ تا ۵٪ وزنی به‌دلیل افزایش تراکم

شده است. این پژوهش نشان داد، اصلاح سطح غشای نانوصافشی با استفاده از آکرلیک اسید و نانوالیاف کربن می‌تواند راهکار مناسبی برای بهبود خواص فیزیکی-شیمیایی غشا و نیز عملکرد جداسازی آن به‌ویژه برای فلزات سنگین تلقی شود.

به‌کمک غشای اصلاح‌شده با آکرلیک اسید و نانوالیاف کربن حذف شده است. این موضوع به تقویت سازوکار جذب سطحی در حذف یون سرب به‌دلیل وجود نانوالیاف کربن و فراهم‌آوردن مقادیر زیاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به‌وسیله آکرلیک اسید روی سطح غشا و تمایل زیاد سرب به جذب با این گروه‌های سطحی، نسبت داده

مراجع

1. Askari M., Salehi E., Ebrahimi M., and Barati A., Application of Breakthrough Curve Analysis and Response Surface Methodology for Optimization of a Hybrid Separation System Consisting of Fixed-Bed Column Adsorption and Dead-End Depth Filtration, *Chem. Eng. Process.*, **143**, 107594, 2019.
2. Zhang W., Dong L., Yan H., Li H., Jiang Z., Kan X., Yang H., Li A., and Cheng R., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Straw Based Adsorbent in a Fixed-Bed Column, *Chem. Eng. J.*, **173**, 429-436, 2011.
3. Oki T. and Kanae S., Global Hydrological Cycles and World Water Resources, *Science*, **313**, 1068-1072, 2006.
4. Mirzamohammadi M., KoudzariFarahani 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.
5. Asgari P., Sohrabnejad S., Farahani S.K., Soleymani M., and Hosseini S.M., Fabrication and Surface Modification of PES-Based Nanofiltration Membrane Using Polymethyl Methacrylate/Graphene Oxide Nanoplates, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 551-565, 2024.
6. Song Y., Xu J., Xu Y., Gao X., and Gao C., Performance of UF-NF Integrated Membrane Process for Seawater Softening, *Desalination*, **276**, 109-116, 2011.
7. Vrouwenvelder H., Van Paassen J., Folmer H., Hofman J.A., Nederlof M., and Van der Kooij D., Biofouling of Membranes for Drinking Water Production, *Desalination*, **118**, 157-166, 1998.
8. Zhao C., Xue J., Ran F., and Sun S., Modification of Polyether-sulfone Membranes—A Review of Methods, *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 76-150, 2013.
9. Chu K.H., Huang Y., Yu M., Her N., Flora J.R., Park C.M., Kim S., Cho J., and Yoon Y., Evaluation of Humic Acid and Tannic Acid Fouling in Graphene Oxide-Coated Ultrafiltration Membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 22270-22279, 2016.
10. Hegab H.M. and Zou L., Graphene Oxide-Assisted Membranes: Fabrication and Potential Applications in Desalination and Water Purification, *J. Membr. Sci.*, **484**, 95-106, 2015.
11. Liu C., Wang W., Zhu L., Cui F., Xie C., Chen X., and Li N., High-Performance Nanofiltration Membrane with Structurally Controlled PES Substrate Containing Electrically Aligned CNTs, *J. Membr. Sci.*, **605**, 118104, 2020.
12. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Anti-fouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, **375**, 284-294, 2011.
13. Vatanpour V., Esmaili M., and Farahani M.H.D.A., Fouling Reduction and Retention Increment of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes Embedded by Amine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Membr. Sci.*, **466**, 70-81, 2014.
14. Irfan M., Idris A., Yusof N.M., Khairuddin N.F.M., and Akhmal H., Surface Modification and Performance Enhancement of Nano-hybrid f-MWCNT/PVP90/PESHemodialysis Membranes, *J. Membr. Sci.*, **467**, 73-84, 2014.
15. Nikita K., Ray D., Aswal V., and Murthy C., Surface Modification of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Containing Mixed Matrix Membrane Using Click Chemistry, *J. Membr. Sci.*, **596**, 117710, 2020.
16. Hosseini S.M., Moradi F., Farahani S.K., 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.
17. Zhang L., Aboagye A., Kelkar A., Lai C., and Fong H., A Review: Carbon Nanofibers from Electrospun Polyacrylonitrile and Their Applications, *J. Mater. Sci.*, **49**, 463-480, 2014.
18. Hosseini S.M., Bagheripour E., Hamidi A.R., Moghadassi A., and Madaeni S.S., Fabrication of PES-Based Nanofiltration Membrane Modified by Composite PAA-co-PMMA-g-ZnA

- Nanoparticles, *J. Iran. Chem. Soc.*, **13**, 1749-1758, 2016.
19. Bagheripour E., Moghadassi A.R., and Hosseini S.M., Incorporated Polyacrylic Acid-co-Fe₃O₄ Nanoparticles Mixed Matrix Polyethersulfone Based Nanofiltration Membrane in Desalination Process, *Int. J. Eng.*, **30**, 821-829, 2017.
 20. Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N., Monfared H.A., and Khadivi M.A., Fabrication of PES Nanofiltration Membrane by Simultaneous Use of Multi-Walled Carbon Nanotube and Surface Graft Polymerization Method: Comparison of MWCNT and PAA Modified MWCNT, *Sep. Pur. Technol.*, **104**, 32-44, 2013.
 21. Li B., Xu L., Wu Q., Chen T., Sun P., Jin Q., Ding D., Wang X., Xue G., and Shi A.C., Various Types of Hydrogen Bonds, Their Temperature Dependence and Water-Polymer Interaction in Hydrated Poly(acrylic acid) as Revealed by ¹H Solid-State NMR Spectroscopy, *Macromolecules*, **40**, 5776-5786, 2007.
 22. Zhang Q., Fan L., Yang Z., Zhang R., Liu Y.N., He M., Su Y., and Jiang Z., Loose Nanofiltration Membrane for Dye/Salt Separation through Interfacial Polymerization with In-Situ Generated TiO₂ Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **410**, 494-504, 2017.
 23. Lee H.S., Im S.J., Kim J.H., Kim H.J., Kim J.P., and Min B.R., Polyamide Thin-Film Nanofiltration Membranes Containing TiO₂ Nanoparticles, *Desalination*, **219**, 48-56, 2008.
 24. Sivakumar M., Mohanasundaram A., Mohan D., Balu K., and Rangarajan R., Modification of Cellulose Acetate: Its Characterization and Application as an Ultrafiltration Membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1939-1946, 1998.
 25. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Novel Antibifouling Nanofiltration Polyethersulfone Membrane Fabricated from Embedding TiO₂ Coated Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Sep. Pur. Technol.*, **90**, 69-82, 2012.
 26. Rezanian J., Shockravi A., Vatanpour V., and Ehsani M., Preparation and Performance Evaluation of Carboxylic Acid Containing Polyamide Incorporated Microporous Ultrafiltration PES Membranes, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 407-416, 2019.
 27. Farrokhnia M., Rashidzadeh M., Safekordi A., and Khanbabaei G., Fabrication and Evaluation of Nanocomposite Membranes of Polyethersulfone/ α -Alumina for Hydrogen Separation, *Iran. Polym. J.*, **24**, 171-183, 2015.
 28. Ghiggi F.F., Pollo L.D., Cardozo N.S., and Tessaro I.C., Preparation and Characterization of Polyethersulfone/N-Phthaloyl-Chitosan Ultrafiltration Membrane with Antifouling Property, *Eur. Polym. J.*, **92**, 61-70, 2017.
 29. Homayoonfal M., Akbari A., and Mehrnia M.R., Preparation of Polysulfone Nanofiltration Membranes by UV-Assisted Grafting Polymerization for Water Softening, *Desalination*, **263**, 217-225, 2010.
 30. Mansourpanah Y. and Habili E.M., Preparation and Modification of Thin Film PA Membranes with Improved Antifouling Property Using Acrylic Acid and UV Irradiation, *J. Membr. Sci.*, **430**, 158-166, 2013.
 31. Belfer S., Fainshtain R., Purinson Y., Gilron J., Nyström M., and Mänttari M., Modification of NF Membrane Properties by In Situ Redox Initiated Graft Polymerization with Hydrophilic Monomers, *J. Membr. Sci.*, **239**, 55-64, 2004.
 32. Seman M.A., Khayet M., and Hilal N., Comparison of Two Different UV-Grafted Nanofiltration Membranes Prepared for Reduction of Humic Acid Fouling Using Acrylic Acid and N-Vinylpyrrolidone, *Desalination*, **287**, 19-29, 2012.
 33. Vatanpour V., Esmaeili M., Safarpour M., Ghadimi A., and Adabi J., Synergistic Effect of Carboxylated-MWCNTs on the Performance of Acrylic Acid UV-Grafted Polyamide Nanofiltration Membranes, *React. Funct. Polym.*, **134**, 74-84, 2019.
 34. Foo, K. and Hameed B., Factors Affecting the Carbon Yield and Adsorption Capability of the Mangosteen Peel Activated Carbon Prepared by Microwave Assisted K₂CO₃ Activation, *Chem. Eng. J.*, **180**, 66-74, 2012.
 35. Abuhabib A., Mohammad A., Hilal N., Rahman R.A., and Shafie A.H., Nanofiltration Membrane Modification by UV Grafting for Salt Rejection and Fouling Resistance Improvement for Brackish Water Desalination, *Desalination*, **295**, 16-25, 2012.
 36. Cheng Q., Zheng Y., Yu S., Zhu H., Peng X., Liu J., Liu J., Liu M., and Gao C., Surface Modification of a Commercial Thin-Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membrane through Graft Polymerization of N-Isopropylacrylamide Followed by Acrylic Acid, *J. Membr. Sci.*, **447**, 236-245, 2013.
 37. Hosseini S.M., Karami F., Farahani S.K., Bandehali S., Shen J., Bagheripour E., and Seidypoor A., Tailoring the Separation Performance and Antifouling Property of Polyethersulfone Based NF Membrane by Incorporating Hydrophilic CuO Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng.*, **37**, 866-874, 2020.
 38. Zareei F. and Hosseini S.M., A New Type of Polyethersulfone Based Composite Nanofiltration Membrane Decorated by Cobalt Ferrite-Copper Oxide Nanoparticles with Enhanced Performance and Antifouling Property, *Sep. Pur. Technol.*, **226**, 48-58, 2019.
 39. Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A., and Hosseini S.M.,

- Nanomaterials for the Efficient Abatement of Wastewater Contaminants by Means of Reverse Osmosis and Nanofiltration, In *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier, 111-144, 2020.
40. Abbas A., Al-Amer A.M., Laoui T., Al-Marri M.J., Nasser M.S., Khraisheh M., and Atieh M.A., Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Advanced Carbon Nanotubes: Critical Review of Adsorption Applications, *Sep. Pur. Technol.*, **157**, 141-161, 2016.
41. Ghaemi N., Zereski S., and Heidari S., Removal of Lead Ions from Water Using PES-Based Nanocomposite Membrane Incorporated with Polyaniline Modified GO Nanoparticles: Performance Optimization by Central Composite Design, *Process. Saf. Environ. Prot.*, **111**, 475-490, 2017.