

Optimization of Effective Parameters in Fabrication of Poly(vinyl chloride) Flat Sheet Membranes by Response Surface Method for Application in Humic Acid Separation

Shokofeh Rezakhani Roozbehani¹, Parya Amirabedi^{2*}, Fatemeh Zeraatpisheh^{1*},
Masoud Dorfeshan³

1. Department of Chemistry, 2. Department Chemical Engineering, 3. Department Mechanical Engineering;
Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code 63616-63973, Behbahan, Iran

Received: 13 September 2023, accepted: 6 January 2024

ABSTRACT

Hypothesis: Considering water quality problems and strict rules established for drinking water treatment, there is an urgent need to use more effective and economical methods to remove natural organic matter from water. Meanwhile, membrane processes are one of the effective methods to remove these pollutants. In this way, in order to prepare a membrane with a high ability to remove pollutants, in the present study, the production and optimization of poly(vinyl chloride) (PVC) membranes with poly(ethylene glycol) (PEG) additives have been carried out.

Methods: PVC microporous membranes were prepared by nonsolvent-induced phase separation method. Influential parameters in the membrane fabrication, including the concentration of PVC and PEG and the composition of the coagulation bath were optimized using the response surface methodology (RSM). Meanwhile, tensile strength and porosity were considered as responses.

Findings: The obtained results showed that all the membranes had an asymmetric structure with finger like pores. It was also found that the tensile strength of the membranes increased with the increase in PVC concentration. The lowest tensile strength was related to the membrane made of 10.30% (by wt) of PVC, while the membrane made of 18.7% (by wt) of PVC had the highest tensile strength. In addition, for the optimum membrane in which the concentration of PVC was 17.52% (by wt), the concentration of PEG was 5.87% (by wt) and the volume fraction of ethanol in the coagulation bath was 0.27, the tensile strength and porosity of the membranes were obtained as 5 MPa and 80.57, respectively. Furthermore, in the following, titanium dioxide nanoparticles (TiO₂) were used to prepare the composite membrane under the aforementioned optimum conditions. The obtained results showed that the optimum membrane containing 2% (by wt) of nanoparticles had the highest humic acid separation efficiency with a value of 80%.

Keywords:

poly(vinyl chloride),
natural organic matter,
response surface method,
titanium dioxide,
humic acid

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: p.amirabedi@bkatu.ac.ir

fzeraatpisheh@gmail.com

Please cite this article using:

Rezakhani Roozbehani S., Amirabedi P., Zeraatpisheh F., Dorfeshan M., Optimization of Effective Parameters in Production of Poly(vinyl chloride) Flat Sheet Membranes by Response Surface Method for Application in Humic Acid Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 421-435, 2023.

بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در ساخت غشاهای تخت پلی(وینیل کلرید) به روش سطح پاسخ برای کاربرد در جداسازی هیومیک اسید

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و ششم، شماره ۴،

صفحه ۴۳۵-۴۲۱، ۱۴۰۲

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.3494.2267

شکوفه رضاخانی روزبهانی^۱، پریا امیرعابدی^{۲*}، فاطمه زراعت‌پیشه^{۳*}، مسعود درفشان^۳

بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، کد پستی ۶۳۹۷۳-۶۳۶۱۶:

۱- گروه شیمی، ۲- گروه مهندسی شیمی، ۳- گروه مهندسی مکانیک

دریافت: ۱۴۰۲/۶/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۶

چکیده

فرضیه: با توجه به مشکلات کیفیت آب و قوانین سخت‌گیرانه وضع‌شده در تصفیه آب‌های آشامیدنی، نیاز به استفاده از روش‌های مؤثرتر و اقتصادی‌تر برای حذف مواد آلی طبیعی از آب ضرورت دارد. در این میان، فرایندهای غشایی یکی از روش‌های مؤثر در حذف این آلاینده‌ها به‌شمار می‌آیند. بدین ترتیب برای تهیه غشایی کارآمد در حذف آلاینده‌ها، در پژوهش حاضر، ساخت و بهینه‌سازی غشاهای پلی(وینیل کلرید) (PVC) با افزودنی پلی(اتیلن گلیکول) (PEG) بررسی شد.

روش‌ها: غشاهای میکرومتخلخل PVC با روش جدایی فاز القایی با ضدحلال تهیه شدند. پارامترهای اثرگذار در ساخت غشا شامل غلظت PVC و PEG و ترکیب حمام انعقاد، با روش سطح پاسخ (RSM) بهینه شدند. در این میان، استحکام کششی و تخلخل به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، تمام غشاهای دارای ساختار نامتقارن با منفذهای انگشتی بودند. همچنین مشخص شد، با افزایش غلظت PVC، استحکام کششی غشاهای افزایش یافت، به‌طوری که کمترین استحکام کششی به غشای ساخته‌شده با غلظت ۱۰/۳۰٪ وزنی از PVC مربوط بود، در حالی که غشای ساخته‌شده با ۱۸/۷۰٪ وزنی از PVC بیشترین استحکام کششی را داشت. برای غشای بهینه که در آن، مقدار وزنی PVC و PEG در محلول ۱۷/۵۲ و ۵/۸۷٪ و کسر حجمی اتانول در حمام انعقاد برابر ۰/۲۷ بود، استحکام کششی و تخلخل غشاهای به ترتیب ۵ MPa و ۸۰/۵۷٪ به دست آمد. افزون بر این در ادامه، از نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید (TiO₂) به‌منظور تهیه غشای کامپوزیتی در شرایط بهینه نام‌برده استفاده شد. نتایج نشان داد، غشای بهینه شامل ۲٪ وزنی نانوذرات، دارای بیشترین بازده در جداسازی هیومیک اسید به مقدار ۸۰٪ بود.

واژه‌های کلیدی

پلی(وینیل کلرید)،
مواد آلی طبیعی،
روش سطح پاسخ،
تیتانیم دی‌اکسید،
هیومیک اسید

*مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

p.amirabedi@bkatu.ac.ir

fzeraatpishah@gmail.com

مقدمه

هیومیک اسیدها شامل مخلوطی از اسیدهای ضعیف آلی آلیفاتیک (زنجیر کربنی) و آروماتیک (حلقه کربنی) بوده که در شرایط اسیدی نامحلول و در شرایط قلیایی محلول هستند. به طور کلی، از بین مواد آلی طبیعی مواد هیومیک نیمی از محتوای کربن آلی کل موجود در آب را تشکیل می‌دهند [۱]. با توجه به مشکلات کیفیت آب و قوانین سخت گیرانه وضع شده برای تصفیه آب‌های آشامیدنی، نیاز به استفاده از روش‌های مؤثرتر و اقتصادی‌تر برای حذف مواد آلی طبیعی ضرورت دارد. در این میان، استفاده از فرایند انعقاد در کنار فرایند غشایی، یکی از مهم‌ترین مراحل عمده در حذف هر چه بهتر مواد آلی طبیعی به‌شمار می‌آید [۲].

مطالعات نشان می‌دهد، انتخاب ماده غشا یکی از مراحل حساس تهیه غشا برای فرایند غشایی مدنظر است. ماده پایه غشا در تعیین شار نفوذی، کیفیت جداسازی، شرایط عملیاتی و طول عمر غشا نقش عمده‌ای دارد که از جمله مهم‌ترین عوامل عملکردی غشا هستند. در این میان غشاهای پلیمری اهمیت ویژه‌ای دارند و توجه زیادی را در ساخت غشاها به خود اختصاص داده‌اند. از مهم‌ترین غشاهای پلیمری که در فرایند جداسازی هیومیک اسید استفاده می‌شوند، می‌توان به غشاهای اصلاح شده پلی‌اترایمید (PEI) [۳]، پلی‌اترسولفون (PES) [۴]، پلی‌سولفون (PSf) [۵]، پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) [۶] و پلی‌وینیل کلرید (PVC) [۷] اشاره کرد.

بخش عمده‌ای از غشاهای پلیمری به شیوه کنترل جدایی فاز تهیه می‌شوند. برای ایجاد جدایی فاز در محلول پلیمری روش‌های مختلفی وجود دارد که چهار روش عمده عبارت‌اند از: جدایی فاز گرمالقای (thermally induced phase separation, TIPS)، جدایی فاز بخارالقای (vapor induced phase separation, VIPS)، جدایی فاز حلال (evaporation induced phase separation, EIPS) و جدایی فاز القایی با ضدحلال (non-solvent induced phase separation, NIPS).

اختلاف در میان روش‌های نام‌برده، از اختلاف در روش حذف حلال ناشی می‌شود [۸]. در این میان، روش NIPS یکی از روش‌های مهم در فرایند ساخت غشا به‌شمار می‌آید. در حقیقت، غشاهای ساخته شده با روش NIPS، در گستره وسیعی از فرایندهای غشایی به‌کار گرفته می‌شوند. در این روش، محلول پلیمری همگن که شامل پلیمر، حلال و در صورت نیاز انواع افزودنی یا نانوذرات معدنی است، در حمامی از ضدحلال فرو برده می‌شود. ضدحلال به داخل محلول پلیمری و حلال به داخل حمام شروع به نفوذ می‌کند. ضریب نفوذ پلیمر بسیار کم است، بنابراین حرکت مولکول‌های پلیمری فقط در مسافت‌های خیلی کوتاه انجام می‌شود، به طوری که می‌توان از نفوذ پلیمر در حمام

ضدحلال صرف‌نظر کرد. به‌واسطه تبادل حلال و ضدحلال، جدایی فاز در داخل محلول پلیمری اتفاق می‌افتد. بدین ترتیب در اثر جدایی فاز، غشای به‌دست آمده ساختاری متخلخل دارد. برای دستیابی به ساختار غشایی مطلوب با عملکرد مناسب، شرایط فرایند جدایی فاز باید به‌دقت کنترل شود [۹-۱۲].

نوع پلیمر به‌کاررفته در ساخت غشا نقش مهمی در ساختار و عملکرد نهایی غشا ایفا می‌کند. نوع پلیمر، ویژگی‌هایی از قبیل آب‌دوستی یا آب‌گریزی، مقدار استحکام مکانیکی و گرمایی، مقاومت شیمیایی و نیز هزینه عملیاتی نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مطالعات نشان می‌دهد، در میان انواع پلیمرهای موجود در زمینه ساخت غشا، PVC به‌دلیل داشتن استحکام مکانیکی خوب، مقاومت شیمیایی مناسب، تحمل در برابر بیشتر حلال‌ها و دسترس‌پذیری به‌طور گسترده در فرایندهای جداسازی استفاده می‌شود [۱۳-۱۶].

افزون بر پلیمر اصلی تشکیل‌دهنده غشا، انواع افزودنی‌ها نیز می‌توانند به ساختار غشا وارد شوند. افزودنی‌ها نیز نقش مهمی در ساختار نهایی غشاها به‌ویژه در روش NIPS دارند. استفاده از افزودنی‌ها در ویژگی‌های ساختاری مانند مقدار تخلخل غشا و ویژگی‌های عملکردی آن مانند مقدار عبوردهی و استحکام مکانیکی اثر می‌گذارد. افزودنی‌ها می‌توانند به‌عنوان سازنده منفذ، عامل افزایش گرانروی محلول یا عامل تسریع در فرایند جدایی فاز عمل کنند [۱۷، ۱۸]. از افزودنی‌های مختلفی در تهیه غشاها استفاده می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به افزودنی‌های ضدحلال، افزودنی‌های پلیمری و نمک‌ها اشاره کرد [۱۹]. PEG از مهم‌ترین افزودنی‌های پلیمری با وزن مولکولی زیاد است که در ساخت غشاهای پلیمری به‌طور گسترده استفاده می‌شود. با توجه به خاصیت آب‌دوستی این افزودنی، وجود آن در داخل محلول پلیمری موجب افزایش سرعت نفوذ ضدحلال در حمام انعقاد می‌شود و این موضوع تسریع فرایند جدایی فاز را در پی خواهد داشت [۲۰-۲۲]. سلجوقی و همکاران [۲۳] از PEG با وزن مولکولی ۴۰۰ Da به‌عنوان افزودنی در ساختار غشا استفاده کردند. نتایج نشان داد، افزایش PEG از ۰ تا ۱۰٪ وزنی موجب تشکیل منفذهای بیشتر در لایه زیری غشا شده و این موضوع تراوایی آب خالص را افزایش داده است. Aryanti و همکاران [۲۴] غشای PVC دارای افزودنی PEG با وزن مولکولی ۴۰۰ Da را برای فرایند فراصافشی تهیه کردند. نتایج نشان داد، بهترین عملکرد غشا با کمترین مقدار گرفتگی و بیشترین گزینش‌پذیری، با افزودن ۱۲٪ وزنی از PEG در داخل محلول پلیمری به‌دست آمد و در غلظت‌های بیشتر این افزودنی، رسوب برگشت‌ناپذیر شروع به افزایش کرد.

ترکیب‌بندی حمام انعقاد نیز نقش مهمی در فرایند تهیه غشا دارد.

دی‌متیل‌فرمامید ($M=73/09 \text{ g/mol}$, DMF) به‌عنوان حلال و تیتانیوم دی‌اکسید ($M=79866 \text{ g/mol}$) به‌عنوان نانوذرات از شرکت شیراز شیمی خریداری شدند. همچنین، PEG 6000 (20°C و $d=1/2 \text{ g/cm}^3$) به‌عنوان افزودنی، اتانول ($M=46/07 \text{ g/mol}$) برای استفاده در حمام انعقاد و ایزوبوتانول ($M=74/12 \text{ g/mol}$) برای انجام آزمون تخلخل از شرکت Merck خریداری شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشای تخت

برای تهیه هر نمونه غشایی، ابتدا مقادیر لازم از PVC، PEG 6000 و DMF وزن شد. سپس، حلال در ظرف شیشه‌ای ریخته شده و PVC و PEG 6000 لازم به آن اضافه شد. به‌منظور هم‌زدن مواد موجود در ظرف، از مگنت استفاده شد. برای افزایش سرعت هم‌گن شدن، ظرف دارای محلول در حمام روغن با دمای 50°C قرار گرفت. حدود ۲۴ h زمان نیاز بود تا محلولی شفاف حاصل شود. سپس، محلول حدود ۱ h در دمای محیط قرار گرفت تا حباب‌های موجود در آن حذف شوند. پس از آن، محلول تهیه‌شده روی صفحه شیشه‌ای ریخته شده و با تیغه مخصوصی روی آن شکل‌دهی شد. برای انجام فرایند جدایی فاز، محلول شکل‌دهی‌شده به‌طور مستقیم وارد حمام انعقاد شد. به‌منظور خارج‌شدن حلال باقی‌مانده، غشاهای تهیه‌شده به‌مدت چهار شبانه‌روز در حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها عوض شد.

طراحی آزمایش به شیوه RSM

در این مقاله طراحی آزمایش با شیوه RSM برای پیدا کردن شرایط بهینه در تهیه غشایی با استحکام کششی مناسب و درصد تخلخل زیاد انجام شد. بدین منظور، اثر سه عامل مهم شامل غلظت PVC، مقدار وزنی PEG و ترکیب‌بندی حمام انعقاد، هر یک در پنج سطح با روش طراحی مرکب مرکزی (central composite design, CCD) بررسی و پاسخ مدنظر در طراحی آزمایش، استحکام کششی و درصد تخلخل در نظر گرفته شد. سطوح انتخاب‌شده در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که در جدول نیز مشخص است، طبق طراحی انجام‌شده، تعداد ۲۰ آزمایش طراحی شد. پس از انجام آزمایش‌های لازم مطابق جدول طراحی آزمایش، شرایط عملیاتی بهینه برای دستیابی به غشایی با استحکام کششی مناسب و درصد تخلخل زیاد تعیین شد.

ساخت غشای کامپوزیتی در شرایط بهینه

برای تهیه غشای کامپوزیتی دارای ۱، ۲ و ۳٪ وزنی از نانوذرات در شرایط بهینه، ابتدا مقادیر لازم از PVC، PEG 6000، DMF و TiO_2

است، سرعت فرایند جدایی فاز عامل کلیدی در تشکیل ساختار غشایی مطلوب است که این عامل تحت تأثیر ترکیب‌بندی حمام انعقاد قرار می‌گیرد [۲۵،۲۶]. امیرعابدی و همکاران [۲۷] اثر ترکیب‌بندی حمام انعقاد را بر ساختار و عملکرد غشای پلی‌سولفون مطالعه کردند. نتایج نشان داد، وجود حلال در حمام نقش مهمی در افزایش استحکام مکانیکی داشت، دلیل این موضوع را می‌توان به کاهش منفذهای انگشتی با استفاده از حمام ترکیبی آب-حلال نسبت داد. همچنین منصوری‌زاده و همکاران [۲۸] نشان دادند، تخلخل مؤثر سطح و قطر منفذهای غشای PSf با افزایش محتوی اتانول در حمام انعقاد افزایش یافت. با توجه به اهمیت غلظت پلیمر و افزودنی و ترکیب‌بندی حمام انعقاد در ساختار نهایی غشا، نیاز است که با انتخاب مناسب آن‌ها دستیابی به ساختاری مطلوب صورت گیرد. به‌دلیل اهمیت زیاد عوامل نام‌برده، بهینه‌کردن آن‌ها می‌تواند باعث بهبود عملکرد غشاهای تهیه‌شده در فرایندهای جداسازی مانند فرایند جداسازی هیومیک اسید شود. به‌طور کلی، طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ (RSM) روش مؤثری در بهینه‌کردن پارامترهای مزبور است.

بدین ترتیب، در مقاله حاضر ساخت و بهینه‌سازی غشاهای PVC با افزودنی PEG 6000 برای کاربرد در جداسازی هیومیک اسید به‌عنوان مدل آب آلوده بررسی شد. در این پژوهش، از طراحی آزمایش به شیوه RSM برای بررسی اثر سه پارامتر مهم شامل غلظت پلیمر، غلظت افزودنی و ترکیب‌بندی حمام انعقاد و نیز تولید غشایی با شرایط بهینه در جداسازی هیومیک اسید استفاده شد. شایان ذکر است، با وجود اهمیت زیاد عوامل نام‌برده و بهینه‌سازی آن‌ها، تاکنون مطالعه جامعی در این زمینه برای ساخت غشاهای PVC انجام نشده و این موضوع یکی از نوآوری‌های اصلی مقاله حاضر است. افزون بر این در مقاله حاضر، از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) به‌منظور تهیه غشای کامپوزیتی در شرایط بهینه به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش، استفاده شد. برای ارزیابی ساختاری و عملکردی غشاها از روش‌های مختلف، شامل میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، اندازه‌گیری زاویه تماس، درصد تخلخل، شعاع متوسط منفذها، استحکام کششی، شار آب خالص و جداسازی محلول هیومیک اسید استفاده شد.

تجربی

مواد

PVC نوع GR s65 با چگالی توده $530-590 \text{ g/L}$ ، به‌عنوان ماده به‌کاررفته در ساخت غشا، از شرکت پتروشیمی غدیر تهیه شد.

جدول ۱- سطوح انتخابی در روش RSM.

Table 1. Levels in the RSM method.

Variables	Ranges and levels, a= 2				
	-2	-1	0	+1	+2
PVC concentration (weight percent, wt%) (X_1)	10.30	12.00	14.50	17.00	18.70
PEG concentration (weight percent, wt%) (X_2)	0.98	2.00	3.50	5.00	6.02
EtOH concentration in bath (volume fraction, Φ) (X_3)	0.06	0.20	0.40	0.60	0.74

هر نمونه با طول ۷ cm بریده شد. طول ۴ cm از آن‌ها به‌عنوان طول مؤثر در نظر گرفته شد و ۱/۵ از هر طرف برای محکم کردن دو طرف غشا در فک‌های دستگاه، استفاده شد. به‌منظور تکمیل مشخصات مربوط به هر نمونه در بخش نرم‌افزار دستگاه، ضخامت آن‌ها با ریزسنج به‌دست آمد. سرعت کشیده‌شدن در همه نمونه‌ها ۱۰ mm/s بود. در هر یک از نمونه‌ها، آزمایش تعیین استحکام مکانیکی سه مرتبه تکرار شد.

تعیین مقدار تخلخل

این روش طبق روش استاندارد ارشمیدس برای اندازه‌گیری مقدار تخلخل کلی غشاها به‌کار گرفته شد. در این روش، برای غشاهای خالص و کامپوزیتی، نمونه‌هایی با اندازه‌های مشخص بریده شده و سپس هر نمونه به‌دقت وزن شد. پس از به‌دست‌آوردن وزن خشک، نمونه‌ها به‌مدت ۲۴ h در ایزوبوتانول قرار گرفتند تا تمام منفذهای آن‌ها از ایزوبوتانول پر شود. برای هر یک از غشاهای تهیه‌شده، سه نمونه برای انجام آزمون تخلخل تهیه شد. مقدار تخلخل غشاها به‌صورت حجم منفذها تقسیم بر حجم کل تعریف می‌شود که به‌صورت معادله (۱) آورده شده است [۲۹]:

$$\varepsilon = \frac{(w_w - w_d)/\rho_w}{(w_w - w_d)/\rho_w + (w_d/\rho_p)} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، w_w جرم غشای مرطوب (g)، w_d جرم غشای خشک (g)، ρ_w چگالی ایزوبوتانول و ρ_p چگالی PVC (g/cm^3) است. در این آزمایش فرض بر این است که تمام منفذهای غشا به‌طور کامل با ایزوبوتانول پر شده‌اند.

شار آب خالص و شعاع متوسط منفذها

مقدار شار آب خالص با سامانه انتهایی ساخته ایران اندازه‌گیری شد که طرحی از آن در شکل ۱ نشان داده شده است. از هر غشا، نمونه‌ای با قطر ۲/۵ cm در داخل ماژول قرار گرفت و مخزن دستگاه

وزن شد. سپس بخشی از حلال (حدود ۷۵٪ از آن) در ظرف شیشه‌ای ریخته شده و PVC و PEG 6000 لازم به آن اضافه شد. به‌منظور هم‌زدن مواد موجود در ظرف، از گرم‌کن مگنت‌دار ساخت ایران استفاده شد. برای افزایش سرعت هم‌گن‌شدن، ظرف دارای محلول در حمام روغن با دمای ۵۰°C قرار گرفت. حدود ۲۴ h زمان نیاز بود تا محلولی شفاف حاصل شود. پس از این مرحله نانوذرات TiO_2 داخل حلال باقی‌مانده ریخته شده و حدود ۱ h به‌کمک امواج فراصوت در آن پخش شدند. سپس، محلول حاصل قطره‌قطره به محلول دارای PVC و PEG 6000 اضافه شده و به‌مدت حدود ۱ h در شرایط موجود هم‌زده شد. سپس، محلول حدود ۱ h در دمای محیط قرار گرفت تا حباب‌های موجود در آن حذف شوند. مراحل بعدی نیز مشابه مراحل ساخت غشای تخت انجام شد که در بخش قبل توضیح داده شد.

میکروسکوپی الکترونی پوشی

برای ارزیابی ساختاری غشاهای تولیدشده از میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM) مدل ZEISS EVO18 ساخت شرکت ZEISS آلمان استفاده شد. بدین منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش یافت. سپس، تصاویر SEM از سطح رویی و سطح مقطع غشاها تهیه شد. شایان ذکر است، برای تهیه تصویر از سطح مقطع غشاها، ابتدا نمونه‌های غشایی در نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس پوشش‌دهی آن‌ها با طلا انجام شد.

آزمون زاویه تماس

برای تعیین قدرت آب‌دوستی غشاهای خالص و کامپوزیتی، آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس به‌کار گرفته شد. بدین منظور از دستگاه زاویه تماس مدل CAG-20 ساخت شرکت Jikan استفاده شد.

آزمون استحکام مکانیکی

استحکام مکانیکی غشاهای خالص و کامپوزیتی با دستگاه کشش مدل STM-5 ساخت شرکت طراحی مهندسی ستام تعیین شد.

ارزیابی عملکردی غشاها

مقدار پس‌زنی هیومیک اسید (rejection, R) به‌وسیله غشاهای ساخته‌شده، با اندازه‌گیری غلظت هیومیک اسید در فاز عبوری از غشاها و بر اساس روش جذب با طیف‌سنج Bio Quest مدل CE2501، طبق معادله (۴) اندازه‌گیری و محاسبه شد:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}}\right) \times 100 \quad (4)$$

در این معادله، C_{permeate} و C_{feed} به‌ترتیب غلظت هیومیک اسید در فاز عبوری از غشاها و خوراک است. این آزمون در سامانه‌ای مشابه با سامانه نشان داده‌شده در شکل ۱ انجام شد با این تفاوت که برای هم‌زدن محلول درون آن از همزن استفاده شد.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی پارامترها با روش RSM

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، پارامترهای زیادی در ساختار نهایی غشا اثرگذارند که بهینه‌کردن این پارامترها بر اساس پاسخ خروجی مشخص، بهبود زیادی را در هدف نهایی ایجاد خواهد کرد. بدین ترتیب در این مرحله، اثر سه عامل مهم شامل غلظت PVC، غلظت PEG و ترکیب‌بندی حمام انعقاد، هر یک در پنج سطح، با روش RSM برای پیدا کردن شرایط بهینه بررسی شدند که در آن، استحکام کششی و درصد تخلخل به‌عنوان پاسخ خروجی در نظر گرفته شد. به‌منظور بهینه‌سازی پاسخ‌های خروجی، ۲۰ آزمایش با نرم‌افزار Minitab 18 طراحی شد که نتایج حاصل از این طراحی در جدول ۲ آمده است. همچنین تحلیل واریانس حاصل از طراحی آزمایش در جدول‌های ۳ و ۴ مشخص شده است.

گفتنی است، مدل RSM مدلی غیرخطی بوده و شامل متغیرهای درجه دو است. متغیرهایی مانند $PVC (wt\%) * PVC (wt\%)$ ، $PEG (wt\%) * PEG (wt\%)$ و $Bath (\Phi) * Bath (\Phi)$ از نظر فیزیکی مفهوم خاصی نداشته و فقط جزئی از مدل هستند. از سوی دیگر، برای مؤثر بودن پارامتر، مقدار P آن باید کوچک‌تر از ۰/۰۵ باشد. بنابراین، براساس مقادیر P موجود در جدول‌های ۳ و ۴، هر سه عامل، غلظت PVC، غلظت PEG و ترکیب‌بندی حمام انعقاد، به‌طور خطی بر استحکام کششی و درصد تخلخل غشاها اثرگذارند. همچنین، با دقت در مقادیر F موجود در جدول‌های ۳ و ۴ می‌توان دریافت، این عامل به‌ازای غلظت PVC بیشترین مقدار را دارد. بدین ترتیب می‌توان گفت، اثرگذارترین عامل بر مقدار استحکام کششی و درصد

با آب مقطر پُر شد. پس از آن، به‌منظور کاهش آثار فشرده‌گی، فشار مخزن به‌طور تدریجی افزایش یافت تا اینکه در نهایت غشا به‌مدت ۳۰ min در فشار ۲ bar قرار گرفت. در ادامه، فشار مخزن تا ۱/۵ bar کاهش یافت. سرانجام شار آب خالص در شرایط پایا از معادله (۲) محاسبه شد:

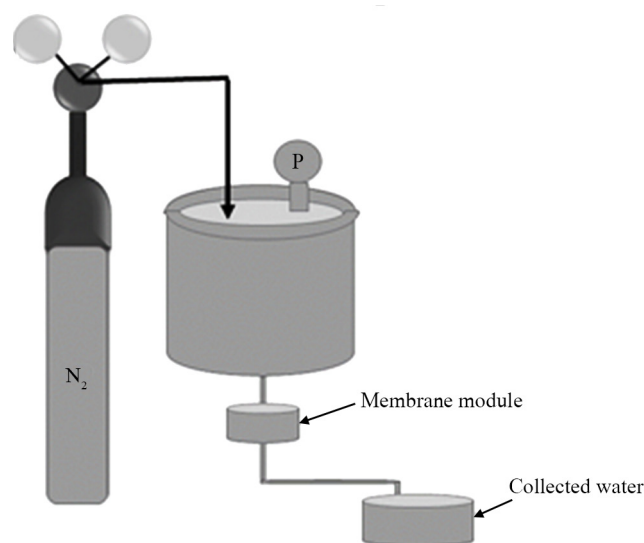
$$J_0 = \frac{M}{A t} \quad (2)$$

در این معادله، J_0 حجم آب عبوری در واحد زمان و M و t و A به‌ترتیب جرم آب عبوری (kg)، زمان گذردهی آب (h) و مساحت سطح غشا (m^2) است.

برای تعیین شعاع متوسط منفذهای سطحی غشاهای خالص و کامپوزیتی از روش ارائه‌شده مبتنی بر گذردهی آب خالص استفاده شد. بر اساس این روش، حجم آب خالص عبوری از نمونه‌های غشایی اندازه‌گیری شد. سپس رابطه پیشنهادی (GEF) Guerout-Elford-Ferry مطابق معادله (۳) برای محاسبه شعاع متوسط منفذها به‌کار گرفته شد [۳۱، ۳۰]:

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

در این معادله، r_m شعاع متوسط منفذها، l ضخامت غشا، η گرانروی آب خالص، Q حجم آب عبوری از غشا، ε تخلخل کلی، A مساحت سطح غشا و ΔP فشار اعمال‌شده روی غشا است.



شکل ۱- نمایی از مدول تراوایی آب خالص.

Fig. 1. A view of the of pure water permeability modulus.

جدول ۲- نتایج تجربی حاصل از RSM.

Table 2. Experimental results from RSM.

Run Order	PVC (%wt)	PEG (%wt)	Bath (F)	Stress	Porosity (%)
1	18.70	3.50	0.40	10	76.00
2	14.50	3.50	0.10	3	81.00
3	17.00	5.00	0.60	4	80.30
4	17.00	2.00	0.20	6	78.10
5	14.50	3.50	0.70	6	74.00
6	14.50	6.02	0.40	5	84.70
7	12.00	2.00	0.60	5	82.50
8	10.30	3.50	0.40	2	86.90
9	14.50	3.50	0.40	5	82.60
10	17.00	5.00	0.20	5	81.60
11	17.00	2.00	0.60	8	75.00
12	14.50	3.50	0.40	5	83.00
13	12.00	5.00	0.20	3	88.40
14	12.00	5.00	0.60	3	83.50
15	14.50	3.50	0.40	5	82.90
16	12.00	2.00	0.20	2	85.60
17	14.50	3.50	0.40	5	82.70
18	14.50	3.50	0.40	5	83.20
19	14.50	3.50	0.40	5	82.50
20	14.50	0.98	0.40	7	75.20

جدول ۳- تحلیل واریانس برای استحکام کششی به‌عنوان پاسخ.

Table 3. Analysis of variance for tensile strength as response.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	63.9437	7.1049	7.04	0.003
Linear	3	52.6338	17.5446	17.39	0.000
PVC (wt%)	1	37.9497	37.9497	37.61	0.000
PEG (wt%)	1	8.4552	8.4552	8.38	0.016
Bath (Φ)	1	6.2290	6.2290	6.17	0.032
Square	3	3.2015	1.0672	1.06	0.410
PVC (wt%)*PVC (wt%)	1	0.4796	0.4796	0.48	0.506
PEG (wt%)*PEG (wt%)	1	0.1665	0.1665	0.17	0.693
Bath (Φ)*Bath (Φ)	1	2.2506	2.2506	2.23	0.166
2-Way Interaction	3	8.1084	2.7028	2.68	0.104
PVC (wt%)*PEG (wt%)	1	2.1852	2.1852	2.17	0.172
PVC (wt%)*Bath (Φ)	1	0.8243	0.8243	0.82	0.387
PEG (wt%)* Bath (Φ)	1	5.0990	5.0990	5.05	0.048
Error	10	10.0907	1.0091	-	-

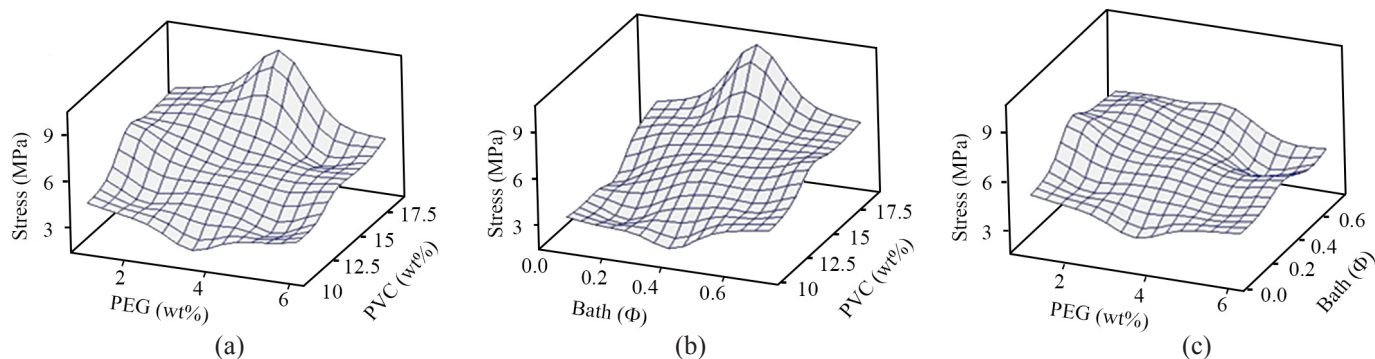
جدول ۴- تحلیل واریانس برای درصد تخلخل به‌عنوان پاسخ.

Table 4. Analysis of variance for porosity percentage as response.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	274.213	30.468	11.26	0.000
Linear	3	240.069	80.023	29.58	0.000
PVC (wt%)	1	137.486	137.486	50.82	0.000
PEG (wt%)	1	59.798	59.798	22.10	0.001
Bath (Φ)	1	42.785	42.785	15.82	0.003
Square	3	29.399	9.800	3.62	0.053
PVC (wt%)*PVC (wt%)	1	0.013	0.013	0.00	0.945
PEG (wt%)*PEG (wt%)	1	3.599	3.599	1.33	0.276
Bath (Φ)*Bath (Φ)	1	26.888	26.888	9.94	0.010
2-Way Interaction	3	4.745	1.582	0.58	0.639
PVC (wt%)*PEG (wt%)	1	3.125	3.125	1.16	0.308
PVC (wt%)*Bath (Φ)	1	1.620	1.620	0.60	0.457
PEG (wt%)*Bath (Φ)	1	0.000	0.000	0.00	1.000
Error	10	27.053	2.705	-	-

تخلخل، غلظت PVC است. تمام تحلیل‌های به‌دست‌آمده از RSM به‌صورت گرافیکی با نمودارهای سطح پاسخ در شکل ۲ نشان داده شدند تا تصویر واضحی از برهم‌کنش میان عوامل موجود و پاسخ به‌دست آید.

شکل‌های ۲ (a) و (b) نمودارهای سطح پاسخ مربوط به اثر غلظت PVC بر اندازه استحکام کششی غشاها را نشان می‌دهد. با دقت در این نمودارها می‌توان دریافت، تغییر در غلظت PVC، تغییرات زیادی در اندازه استحکام کششی غشاها به‌وجود آورده است. نکته حائز اهمیت اینکه با افزایش غلظت PVC، اندازه استحکام کششی غشاها افزایش یافته است. دلیل این موضوع را می‌توان به کاهش تعداد منفذهای انگشتی و سطحی و نیز کوچک‌شدن اندازه آن‌ها در غلظت‌های زیاد نسبت داد. کمترین مقدار استحکام کششی به غشای ساخته‌شده از غلظت ۱۰/۳۰٪ وزنی از پلیمر مربوط است



شکل ۲- نمودارهای سطح پاسخ مربوط به اثر (a) غلظت PEG و غلظت PVC، (b) ترکیب بندی حمام انعقاد و غلظت PVC و (c) غلظت PEG و ترکیب بندی حمام انعقاد بر استحکام کششی.

Fig. 2. Response surface diagrams related to the effect of (a) PEG concentration and PVC concentration, (b) coagulation bath composition and PVC concentration, and (c) PEG concentration and coagulation bath composition on tensile strength.

اندازه منفذهای انگشتی کاهش می‌یابد. نتایج در شکل ۴ نیز گویای کاهش درصد تخلخل با افزایش غلظت اتانول در حمام انعقاد است. به عبارت دیگر، با کاهش درصد تخلخل مقدار استحکام کششی افزایش یافته است. تصاویر SEM در شکل ۵ نیز تأییدی بر کاهش اندازه منفذهای انگشتی با افزایش غلظت اتانول در حمام انعقاد است. نتایج سایر کارهای پژوهشی نیز نشان می‌دهد، غشاهای تولید شده در حمام انعقاد دارای آب خالص، استحکام کششی کمتری در مقایسه با حمام ترکیبی آب-اتانول دارند [۱۳،۳۲]. گفتنی است، استفاده از اتانول در حمام انعقاد می‌تواند از تغییر شکل منافذ و فروپاشی (collapse) آن‌ها پیش از خشک شدن در دمای معمولی نیز جلوگیری کند [۲۸]. براساس نتایج حاصل، معادله‌های مرتبه دو (۵) و (۶) برای مقدار استحکام کششی و درصد تخلخل به دست آمد:

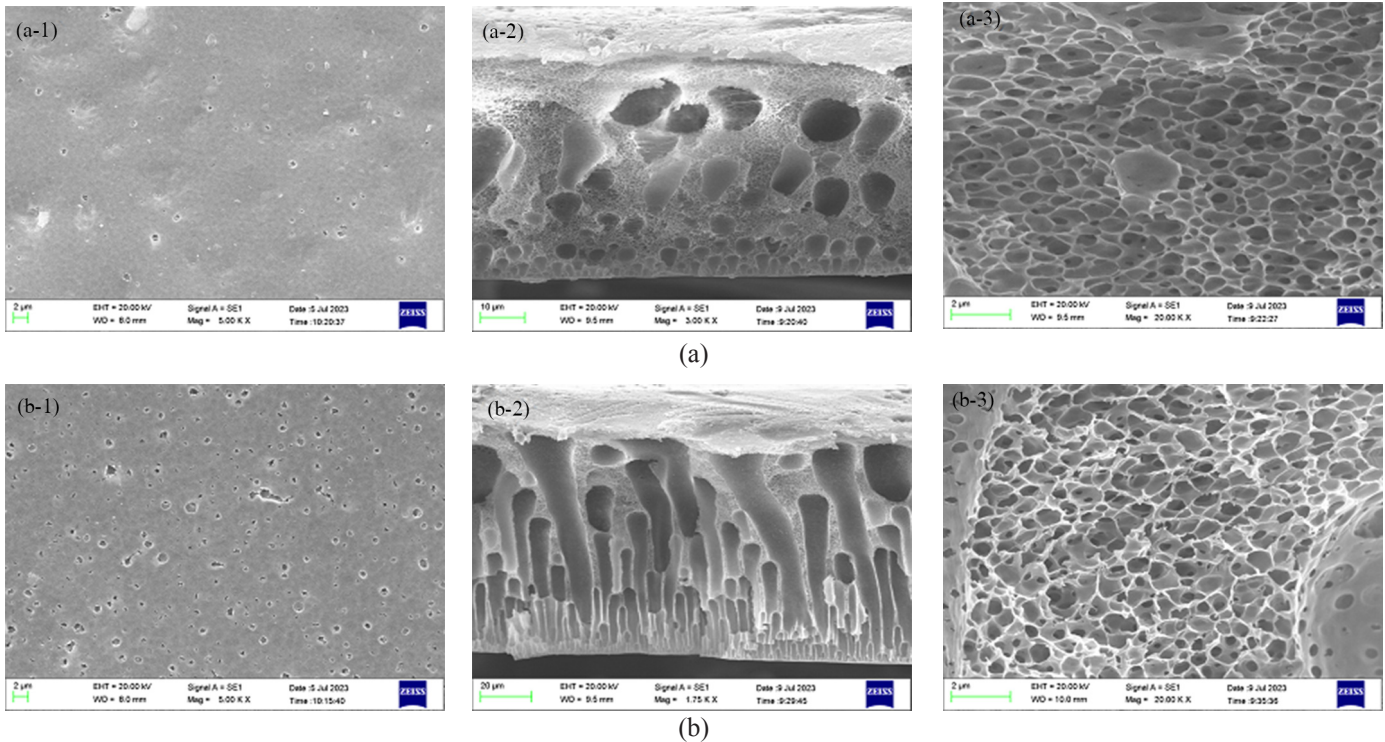
$$\begin{aligned} \text{Stress} = & -13.6 + 0.56 \text{ PVC (wt\%)} + 2.23 \text{ PEG (wt\%)} + 29.9 \text{ Bath } (\Phi) \\ & + 0.0292 \text{ PVC (wt\%)} * \text{PVC (wt\%)} + 0.048 \text{ PEG (wt\%)} * \text{PEG} \\ & (\text{wt\%}) - 9.88 \text{ Bath } (\Phi) * \text{Bath } (\Phi) - 0.1394 \text{ PVC (wt\%)} * \text{PEG} \\ & (\text{wt\%}) - 0.642 \text{ PVC (wt\%)} * \text{Bath } (\Phi) - 2.66 \text{ PEG (wt\%)} * \text{Bath } (\Phi) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{Porosity (\%)} = & 102.8 - 1.97 \text{ PVC (wt\%)} + 0.79 \text{ PEG (wt\%)} + 3.1 \\ & \text{Bath } (\Phi) - 0.0082 \text{ PVC (wt\%)} * \text{PVC (wt\%)} - 0.259 \\ & \text{PEG (wt\%)} * \text{PEG (wt\%)} - 26.5 \text{ Bath } (\Phi) * \text{Bath } (\Phi) \\ & 0.167 \text{ PVC (wt\%)} * \text{PEG (wt\%)} + 0.90 \text{ PVC (wt\%)} * \\ & \text{Bath } (\Phi) - 0.00 \text{ PEG (wt\%)} * \text{Bath } (\Phi) \end{aligned} \quad (6)$$

براساس معادله‌ها (۵) و (۶) شرایط بهینه محاسبه شده، شامل غلظت PVC و PEG به ترتیب ۱۷/۵۲ و ۵/۸۷ و کسر حجمی اتانول در حمام

که در این ساختار زیاد بودن تعداد منفذهای انگشتی موجب کاهش شدید استحکام کششی شده است. در حالی که غشای ساخته شده با ۱۸/۷۰٪ وزنی از پلیمر بیشترین استحکام کششی را دارد. در این غشا وجود منفذهای اسفنجی در ساختار درونی، استحکام کششی آن را به شدت افزایش می‌دهد. همچنین کم بودن تخلخل سطحی در غشاهایی با غلظت زیاد پلیمر دلیلی بر افزایش استحکام کششی در این غشاهاست. تصاویر SEM در شکل ۳، گویای این مطلب است. به منظور بررسی اثر غلظت PEG بر مقدار استحکام کششی غشاهای ساخته شده، از نمودارهای پاسخ سطح مربوط به شکل ۲ (a) و (c) استفاده شد. براساس نتایج، با افزایش مقدار وزنی PEG، مقدار استحکام کششی روند کاهشی دارد. در این باره می‌توان گفت، با افزایش مقدار وزنی PEG احتمال تشکیل منافذها به دلیل خروج PEG از ساختار غشا بیشتر می‌شود و با افزایش درصد تخلخل مقدار استحکام کششی کاهش می‌یابد. نتایج آزمون تخلخل در شکل ۴ گویای این مطلب است. در حقیقت، با دقت در شکل ۴ (a) و (b) می‌توان دریافت، با افزایش مقدار وزنی PEG، در اکثر نمونه‌های غشایی مقدار تخلخل افزایش یافته و در نتیجه استحکام کششی کاهش یافته است.

عامل مؤثر دیگر بر مقدار استحکام کششی غشاهای ترکیب بندی حمام انعقاد است که به منظور بررسی اثر این عامل، از نمودارهای سطح پاسخ در شکل ۲ (b) و (c) استفاده شد. با دقت در شکل می‌توان دریافت، مقدار استحکام کششی اکثر غشاهای با افزایش غلظت اتانول در حمام انعقاد افزایش می‌یابد. در این حالت نیز زیاد بودن استحکام کششی را می‌توان به کاهش منفذهای انگشتی و افزایش منفذهای اسفنجی در ساختار غشا نسبت داد. زیرا وجود اتانول در حمام، باعث کاهش سرعت نفوذ آب به درون محلول پلیمری شده و در نتیجه



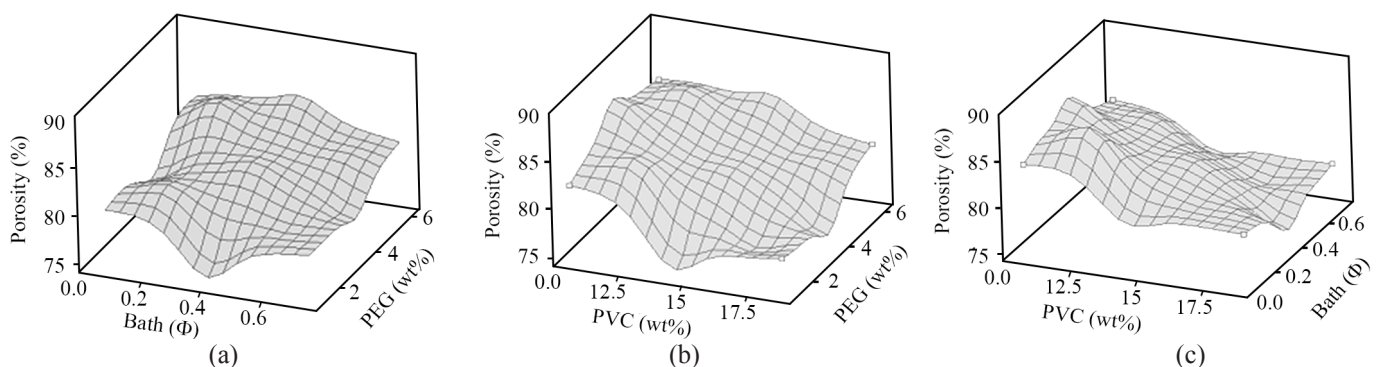
شکل ۳- تصاویر SEM (a) غشای ساخته‌شده با غلظت ۱۸/۷۰٪ PVC و (b) غشای ساخته‌شده با ۱۰/۳۰٪ وزنی از PVC: (۱) سطح رویی و (۲)، (۳) سطح مقطع غشاها.

Fig. 3. SEM images of (a) membrane made of 18.70 wt% of PVC and (b) membrane made of 10.30 wt% of PVC: (1) surface area and (2), (3) cross-sectional area of membranes.

نتایج تجربی اختلاف چندانی با هم ندارند، می‌توان به دقت زیاد مدل پی‌برد.

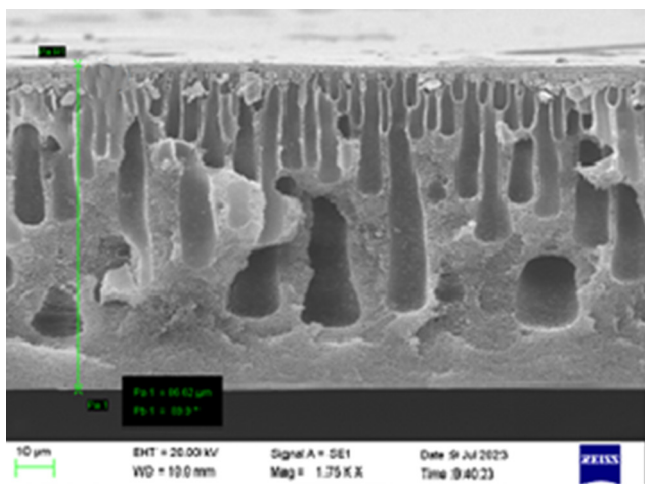
به‌منظور تهیه غشایی کارآمد برای فرایند جداسازی هیومیک اسید، در ادامه، از نانوذرات TiO_2 به‌منظور تولید غشای کامپوزیتی در شرایط

انعقاد ۰/۲۷ است. با توجه به نتایج تجربی، غشای ساخته‌شده با این شرایط، استحکام کششی ۵ MPa و تخلخل ۸۰/۵۷٪ را نشان داد. همچنین با توجه به پیش‌بینی مدل، در شرایط بهینه استحکام کششی ۵/۷۶ MPa و تخلخل ۸۱/۷۷٪ به‌دست آمد. از آنجا که پیش‌بینی مدل و

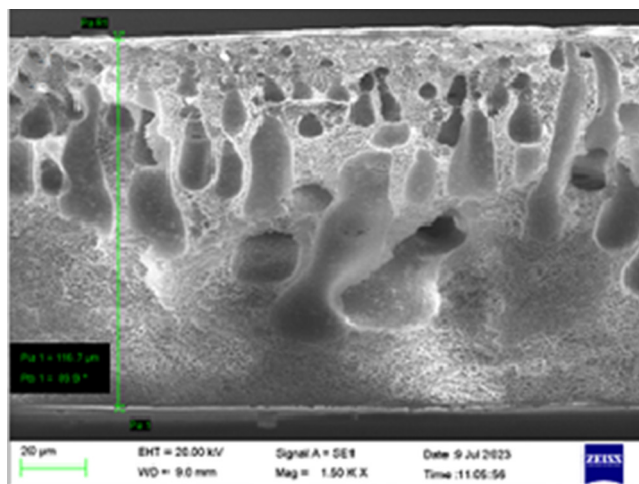


شکل ۴- نمودارهای سطح پاسخ مربوط به اثر (a) ترکیب‌بندی حمام انعقاد و غلظت PEG، (b) غلظت PVC و غلظت PEG و (c) غلظت PVC و ترکیب‌بندی حمام انعقاد بر تخلخل.

Fig. 4. Response surface diagrams related to the effect of (a) coagulation bath composition and PEG concentration, (b) PVC concentration and PEG concentration, and (c) PVC concentration and coagulation bath composition on porosity.



(a)



(b)

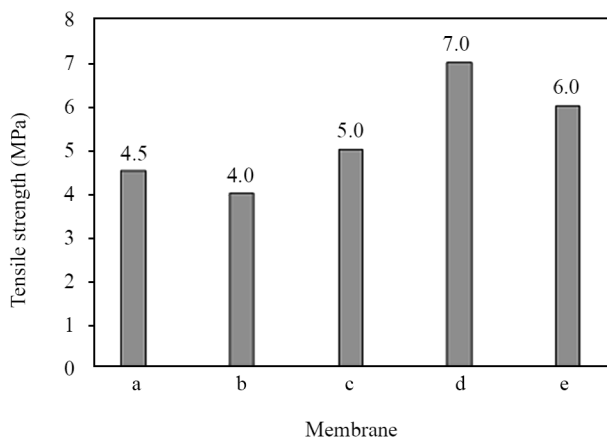
شکل ۵- عکس‌های SEM مربوط به سطح مقطع غشای ساخته‌شده در حمام انعقاد دارای اتانول (a) ۰/۰۶ کسر حجمی و (b) ۰/۷۴ کسر حجمی. Fig. 5. SEM images related to the cross-section of the membrane made in coagulation bath containing ethanol (a) 0.06 (Φ) and (b) 0.74 (Φ).

افزودنی PEG، غشای بهینه بدون نانوذرات و غشای بهینه دارای درصدهای مختلفی از نانوذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. همچنانکه از شکل برمی‌آید، اندازه زاویه تماس غشای بهینه بدون نانوذرات و غشای بهینه دارای نانوذرات TiO_2 در مقایسه با غشای خالص PVC کمتر است. یکی از دلایل اصلی کاهش مقدار زاویه تماس این دو نوع غشا، وجود افزودنی PEG 6000 و نانوذرات TiO_2 در ساختار

بهینه استفاده شد تا عملکرد این غشا با غشای بهینه بدون نانوذرات و غشای خالص PVC بدون افزودنی PEG مقایسه شود. گفتنی است، شرایط حمام انعقاد برای تهیه هر سه نوع غشا، شرایط بهینه در نظر گرفته شد.

آزمون استحکام مکانیکی

شکل ۶ نتایج آزمون استحکام کششی غشای خالص PVC بدون افزودنی PEG، غشای بهینه بدون نانوذرات و نیز غشای بهینه دارای مقادیر مختلفی از نانوذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج می‌توان دریافت، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای کامپوزیتی بهبود محسوسی را در استحکام کششی این غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرده است. به‌طور کلی، می‌توان افزایش استحکام کششی غشاها را به اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات معدنی TiO_2 در شبکه پلیمری PVC نسبت داد. نکته‌ای که باید به آن توجه داشت، اینکه با افزایش مقدار وزنی نانوذرات از ۱٪ تا ۲٪ وزنی، استحکام کششی غشاها افزایش یافته اما با افزایش آن از ۲٪ تا ۳٪ وزنی، کاهش جزئی در مقدار استحکام کششی دیده می‌شود. در توجیه این پدیده می‌توان گفت، با افزایش غلظت نانوذرات از ۲٪ تا ۳٪ وزنی، احتمال کلوخگی آن‌ها در شبکه پلیمری افزایش می‌یابد و برهم‌کنش میان نانوذرات و زنجیرهای پلیمری ضعیف‌تر می‌شود.



شکل ۶- استحکام کششی (a) PVC خالص بدون افزودنی PEG، (b) غشای بهینه بدون نانوذرات و غشای بهینه دارای نانوذرات TiO_2 (c) ۱٪ وزنی، (d) ۲٪ وزنی و (e) ۳٪ وزنی.

Fig. 6. Tensile strength of the (a) pure PVC without PEG, (b) optimum membrane without nanoparticles and optimum membrane containing TiO_2 nanoparticles (c) 1 wt%, (d) 2 wt%, and (e) 3 wt%.

آزمون زاویه تماس

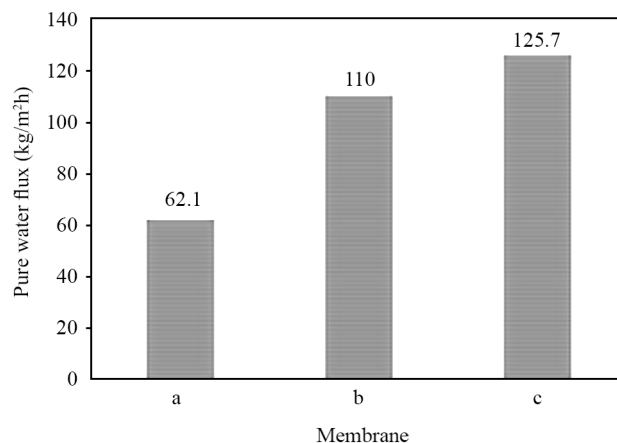
شکل ۷ نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس غشای خالص PVC بدون

در ساختار غشا نسبت داد. در حقیقت، وجود نانوذرات موجب آب‌دوست شدن سطح غشا شده است. گفتنی است، مواد معدنی مانند TiO_2 به‌عنوان جاذب آب رفتار می‌کنند و وجود آن‌ها در سطح غشا مقدار شار آب را افزایش می‌دهد.

جداسازی محلول هیومیک اسید

ارزیابی عملکردی غشای PVC خالص بدون افزودنی PEG، غشای بهینه بدون نانوذرات و غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات TiO_2 با جداسازی محلول هیومیک اسید بررسی شد. هیومیک اسید از درشت‌مولکول‌هایی با وزن مولکولی کم تا متوسط تشکیل شده است که ساختار آن‌ها اجزای آلیفاتیک و آروماتیک با گروه‌های عاملی اغلب فنولی و کربوکسیلی هستند [۳۳]. این مواد در گرفتگی غشاهای به‌کاررفته در فرایندهای صافش غشایی نقش بسیار مهمی دارند. بدین ترتیب، بررسی مقدار حذف یا پس‌زنی این مواد با غشاهای ساخته‌شده معیار مناسبی برای ارزیابی عملکردی غشاها تلقی می‌شود [۳۴].

شکل ۹ مقدار پس‌زنی هیومیک اسید را با هر سه نمونه غشایی نشان می‌دهد. با دقت در شکل می‌توان دریافت، مقدار پس‌زنی هیومیک اسید به‌ازای نمونه (c) بیشتر از نمونه (a) و (b) است. این پدیده را می‌توان براساس نتایج از شعاع متوسط منفذهای سطحی توجیه کرد. شکل ۱۰ شعاع متوسط منفذهای سطحی نمونه‌های غشایی را نشان می‌دهد. شعاع متوسط منفذهای سطحی از نمونه



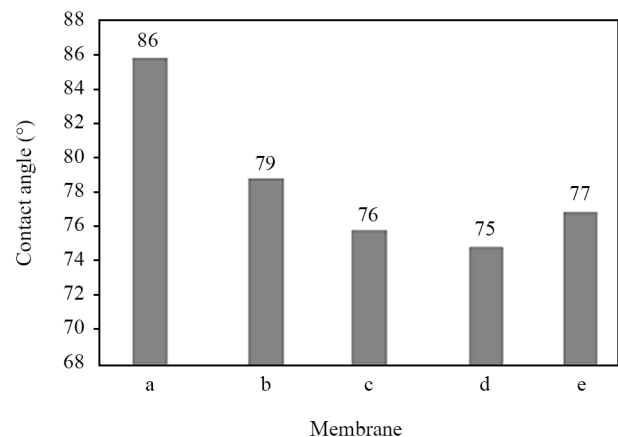
شکل ۸- شار آب خالص مربوط به (a) غشای PVC خالص بدون PEG، (b) غشای بهینه بدون نانوذرات و (c) غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات TiO_2 .

Fig. 8. Pure water flux of (a) pure PVC membrane without PEG, (b) optimum membrane without nanoparticles, and (c) optimum membrane containing 2 wt% of TiO_2 nanoparticles.

آن‌هاست، زیرا که مواد نام‌برده خاصیت آب‌دوستی دارند و باعث کاهش اندازه زاویه تماس غشاها می‌شوند. افزون بر این، اندازه زاویه تماس غشای بهینه دارای نانوذرات کمتر از غشای بهینه بدون نانوذرات است که دلیل این موضوع را می‌توان به وجود نانوذرات TiO_2 در ساختار غشا نسبت داد که باعث افزایش هرچه بیشتر ماهیت آب‌دوستی این نوع غشاها نسبت به نوع دیگر شده است. همچنین نتایج حاکی از این است که ابتدا با افزایش مقدار نانوذرات از ۰ تا ۲٪ وزنی زاویه تماس غشاها کاهش یافته و سپس با افزایش مقدار نانوذرات از ۲٪ تا ۳٪ وزنی، زاویه تماس به دلیل احتمال کلوخگی نانوذرات و افزایش زبری سطح غشا در اثر وجود این نانوذرات، افزایش یافته است. بدین ترتیب، غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی از نانوذرات TiO_2 به‌عنوان غشای بهینه برای انجام آزمون‌های عملکردی و مقایسه با سایر گونه‌های غشایی انتخاب شد.

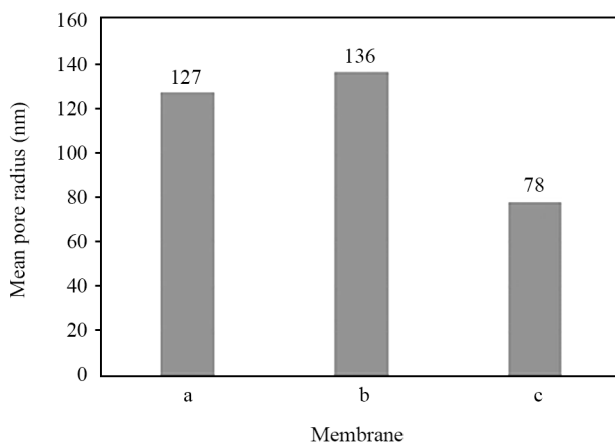
شار آب خالص

نتایج آزمون شار آب خالص مربوط به غشای PVC خالص بدون افزودنی PEG، غشای بهینه بدون نانوذرات و نیز غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات TiO_2 در شکل ۸ نشان داده شده است. براساس نتایج شار آب خالص برای غشای بهینه دارای نانوذرات بیشتر از دو نوع غشای دیگر است که دلیل آن را می‌توان به وجود نانوذرات



شکل ۷- زاویه تماس مربوط به (a) PVC خالص بدون PEG، (b) غشای بهینه بدون نانوذرات و غشای بهینه دارای نانوذرات TiO_2 (c) ۱٪ وزنی، (d) ۲٪ وزنی، (e) ۳٪ وزنی.

Fig. 7. Contact angle of (a) pure PVC without PEG, (b) optimum membrane without nanoparticles and (c) optimum membrane containing TiO_2 nanoparticles, (c) 1 wt%, (d) 2wt%, and (e) 3wt%.



شکل ۱۰- شعاع متوسط منافذهای مربوط به (a) غشای PVC خالص بدون افزودنی PEG، (b) غشای بهینه بدون نانوذرات و (c) غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات TiO_2 .

Fig. 10. The average radius of the pores of (a) pure PVC membrane without PEG, (b) optimum membrane without nanoparticles and (c) optimum membrane containing 2 wt% of TiO_2 nanoparticles.

در شرایط بهینه، بازده جداسازی بهبود شایان توجهی یافت. جدول ۵ مقایسه غشاهای مختلف در زمینه جداسازی هیومیک اسید را نشان می‌دهد. از مقایسه نتایج سایر مطالعات با کار پژوهشی حاضر می‌توان دریافت، غشای تولیدشده در کنار هزینه تولید کم و دسترس پذیری، قابلیت جداسازی خوبی نیز دارد.

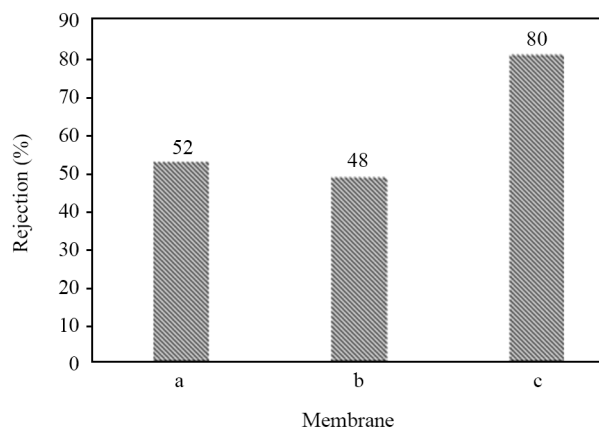
جدول ۵- مقایسه غشاهای در زمینه جداسازی هیومیک اسید.

Table 5. Comparison of membranes in the field of humic acid separation.

Membrane	Humic acid rejection (%)	Ref.
PSF/PVP/ TiO_2	> 90	[5]
PES/GO	94.5	[1]
PEI/PEG	56	[3]
PPSU/PEI	79	[3]
HDPE	89.54	[6]
PVC/PEG/ TiO_2	80	Present work

(a) تا نمونه (b) افزایش و سپس از نمونه (b) تا نمونه (c) کاهش یافت. مطالعات نشان می‌دهد، با کاهش اندازه منافذهای سطحی قابلیت عبور درشت‌مولکول‌های هیومیک اسید از غشاهای کاهش یافته و در نتیجه مقدار حذف یا به عبارت دیگر، بازده جداسازی غشاهای افزایش می‌یابد. نکته حائز اهمیت اینکه افزودن PEG از یک سو باعث افزایش تخلخل و بزرگ‌تر شدن شعاع منافذها شده و از سوی دیگر باعث آب‌دوست‌تر شدن سطح می‌شود. با توجه به کاهش مقدار پس‌زنی هیومیک اسید برای غشای بهینه بدون نانوذرات در مقایسه با غشای خالص PVC می‌توان دریافت، افزایش شعاع منافذها به دلیل وجود PEG با وجود افزایش شار آب خالص، اثر منفی بر پس‌زنی هیومیک اسید داشته به طوری که مقدار پس‌زنی کاهش ۴٪ (از ۵۲٪ تا ۴۸٪) را نشان داد. در این میان، اضافه‌شدن نانوذرات به ساختار غشای بهینه افزایش شعاع منافذها را تعدیل کرده و در کنار PEG باقی‌مانده در ساختار غشا باعث بهبود خاصیت آب‌دوستی و قابلیت جداسازی هیومیک اسید شده است. بدین ترتیب می‌توان گفت، غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی از نانوذرات TiO_2 با داشتن کوچک‌ترین شعاع متوسط منافذهای سطحی دارای بیشترین بازده جداسازی با مقدار ۸۰٪ است.

در نهایت می‌توان ادعا کرد، ابتدا با بهینه‌کردن پارامترهای مؤثر در ساخت غشا و سپس تولید غشای کامپوزیتی دارای نانوذرات TiO_2



شکل ۹- پس‌زنی هیومیک اسید مربوط به (a) غشای PVC خالص بدون افزودنی PEG، (b) غشای بهینه بدون نانوذرات و (c) غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات TiO_2 .

Fig. 9. Humic acid rejection of (a) pure PVC membrane without PEG, (b) optimum membrane without nanoparticles, and (c) optimum membrane containing 2 wt% of TiO_2 nanoparticles.

نتیجه گیری

استحکام کششی و درصد تخلخل نیز نشان داد، برای غشاهای تهیه شده در شرایط بهینه، مقدار وزنی PVC در محلول ۱۷/۵۲٪، مقدار وزنی PEG در محلول ۵/۸۷٪ و کسر حجمی اتانول در حمام انعقاد ۰/۲۷ بود و در این شرایط، استحکام کششی و تخلخل غشاها به ترتیب ۵ MPa و ۸۰/۵۷٪ به دست آمد. در ادامه، از نانوذرات TiO_2 به منظور تولید غشای کامپوزیتی در شرایط بهینه استفاده شد. نتایج نشان داد، اندازه زاویه تماس غشای بهینه بدون نانوذرات و غشای بهینه دارای نانوذرات TiO_2 در مقایسه با غشای خالص PVC کمتر است. یکی از دلایل اصلی کاهش اندازه زاویه تماس این دو نوع غشا، وجود افزودنی PEG 6000 و نانوذرات TiO_2 در ساختار آن‌ها بود. افزون بر این، نتایج نشان داد، غشای بهینه دارای ۲٪ وزنی نانوذرات TiO_2 بیشترین شار آب خالص به مقدار $125/7 \text{ kg/m}^2\text{h}$ را داشته و نیز این غشا با داشتن کوچک‌ترین شعاع متوسط منافذهای سطحی دارای بیشترین بازده در جداسازی هیومیک اسید به مقدار ۸۰٪ بوده است.

غشاهای میکرومتخلخل پلی (وینیل کلرید) به روش جدایی فاز القایی با ضدحلال تهیه شدند. در این میان، از طراحی آزمایش به شیوه RSM برای بررسی اثر سه عامل مهم شامل غلظت PVC، غلظت PEG و ترکیب بندی حمام انعقاد و نیز دستیابی به شرایط بهینه در تولید غشایی با استحکام کششی مناسب و درصد تخلخل زیاد استفاده شد. بر اساس مقادیر به دست آمده از طراحی آزمایش، هر سه عامل غلظت PVC، غلظت PEG و ترکیب بندی حمام انعقاد، به طور خطی بر استحکام کششی و درصد تخلخل غشاها اثرگذار بودند. همچنین با دقت در مقادیر F حاصل از طراحی آزمایش می‌توان دریافت، این عامل به ازای غلظت PVC بیشترین مقدار را دارد. بدین ترتیب می‌توان گفت، اثرگذارترین عامل در اندازه استحکام کششی و درصد تخلخل، غلظت PVC است. افزون بر این، نتایج اندازه‌گیری

علائم اختصاری

CCD	Central composite design	NIPS	Non-solvent induced phase separation
DMF	Dimethylformamide	PEG	Poly(ethylene glycol)
EIPS	Evaporation induced phase separation	PES	Polyethersulfone
HDPE	High-density polyethylene	PSf	Polysulfone
RSM	Response surface methodology	SEM	Scanning electron microscopy
PVC	Poly(vinyl chloride)	TIPS	Thermally induced phase separation
PEI	Polyetherimide	VIPS	Vapor induced phase separation

مراجع

- Algamdi M.S., Alshaimi I.H., Lawler J., Ali H.M., Aldawsari A.M., and Hassan H.M.A., Fabrication of Graphene Oxide Incorporated Polyethersulfone Hybrid Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *Sep. Purif. Technol.*, **223**, 17-23, 2019.
- Bowen W.R., Doneva T.A., and Yin H.-B., Separation of Humic Acid from a Model Surface Water with PSU/SPEEK Blend UF/NF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **206**, 417-429, 2002.
- Hwang L.-L., Tseng H.-H., and Chen J.-C., Fabrication of Polyphenylsulfone/Polyetherimide Blend Membranes for Ultrafiltration Applications: The Effects of Blending Ratio on Membrane Properties and Humic Acid Removal Performance, *J. Membr. Sci.*, **384**, 72-81, 2011.
- Mehrpourvar A., Rahimpour A., and Jahanshahi M., Modified Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *J. Taiwan Inst. Chem.*, **45**, 275-282, 2014.
- Hamid N.A.A., Ismail A.F., Matsuura T., Zularisam A.W., Lau W.J., Yuliwati E., and Abdullah M.S., Morphological and Separation Performance Study of Polysulfone/Titanium Dioxide (PSF/ TiO_2) Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *Desalination*, **273**, 85-92, 2011.
- Akbari A., Yegani R., Pourabbas B., and Behboudi A., Fabrication and Study of Fouling Characteristics of HDPE/PEG Grafted Silica Nanoparticles Composite Membrane for Filtration of Humic Acid, *Chem. Eng. Res. Des.*, **109**, 282-296, 2016.
- Etemadi H. and Qazvini H., Investigation of Alumina Nanoparticles Role on the Critical Flux and Performance of Polyvinyl Chloride Membrane in a Submerged Membrane System for the Removal of Humic Acid, *Polym. Bull.*, **78**, 2645-2662, 2021.
- Matsuyama H., Takida Y., Maki T., and Teramoto M., Preparation

- of Porous Membrane by Combined Use of Thermally Induced Phase Separation and Immersion Precipitation, *Polym. J.*, **43**, 5243-5248, 2002.
9. Guillen G.R., Pan Y., Li M., and Hoek E.M., Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 3798-3817, 2011.
 10. Van de Witte P., Dijkstra P., Van den Berg J., and Feijen J., Phase Separation Processes in Polymer Solutions in Relation to Membrane Formation, *J. Membr. Sci.*, **117**, 1-31, 1996.
 11. Chan K.-Y., Li C.-L., Wang D.-M., and Lai J.-Y., Formation of Porous Structures and Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride) Membranes Prepared with Nonsolvent-Induced Phase Separation-Roles of Solvent Polarity, *Polymers*, **15**, 1314, 2023.
 12. Ahmad T. and Guria C., Progress in the Modification of Polyvinyl Chloride (PVC) Membranes: A Performance Review for Wastewater Treatment, *J. Water Process. Eng.*, **45**, 102-466, 2022.
 13. Behboudi A., Jafarzadeh Y., and Yegani R., Polyvinyl Chloride/ Polycarbonate Blend Ultrafiltration Membranes for Water Treatment, *J. Membr. Sci.*, **534**, 18-24, 2017.
 14. Behboudi A., Jafarzadeh Y., and Yegani R., Enhancement of Antifouling and Antibacterial Properties of PVC Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Using Pristine and Modified Silver Nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 1764-1773, 2018.
 15. Ghazanfari D., Bastani D., and Mousavi S.A., Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride) (PVC) Based Membrane for Wastewater Treatment, *J. Water Process. Eng.*, **16**, 98-107, 2017.
 16. Safarpour M., Safikhani A., and Vatanpour V., Polyvinyl Chloride-Based Membranes: A Review on Fabrication Techniques, Applications and Future Perspectives, *Sep. Purif. Technol.*, **279**, 119-678, 2021.
 17. Zhang Y., Tong X., Zhang B., Zhang C., Zhang H., and Chen Y., Enhanced Permeation and Antifouling Performance of Polyvinyl Chloride (PVC) Blend Pluronic F127 Ultrafiltration Membrane by Using Salt Coagulation Bath (SCB), *J. Membr. Sci.*, **548**, 32-41, 2018.
 18. Vatanpour V., Dehqan A., and Harifi-Mood A.R., Ethaline Deep Eutectic Solvent as a Hydrophilic Additive in Modification of Polyethersulfone Membrane for Antifouling and Separation Improvement, *J. Membr. Sci.*, **614**, 118-528, 2020.
 19. Behboudi A., Jafarzadeh Y., and Yegani R., Incorporation of Silica Grafted Silver Nanoparticles into Polyvinyl Chloride/ Polycarbonate Hollow Fiber Membranes for Pharmaceutical Wastewater Treatment, *Chem. Eng. Res. Des.*, **135**, 153-165, 2018.
 20. Mat Nawi N.I., Chean H.M., Shamsuddin N., Bilal M.R., Narkkun T., Faungnawakij K., and Khan A.L., Development of Hydrophilic PVDF Membrane Using Vapour Induced Phase Separation Method for Produced Water Treatment, *Membranes*, **10**, 121, 2020.
 21. Saeedi-Jurkuyeh A., Jafari A.J., Kalantary R.R., and Esrafil A., A Novel Synthetic Thin-Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane Modified by Graphene Oxide and Polyethylene Glycol for Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions, *React. Funct. Polym.*, **146**, 104397, 2020.
 22. Kargari A. and Rezaeinia S., State-of-the-Art Modification of Polymeric Membranes by PEO and PEG for Carbon Dioxide Separation: A Review of the Current Status and Future Perspectives, *J. Ind. Eng. Chem.*, **84**, 1-22, 2020.
 23. Saljoughi E., Amirilargani M., and Mohammadi T., Effect of PEG Additive and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability and Thermal/Chemical Stability of Asymmetric CA Membranes, *Desalination*, **262**, 72-78, 2010.
 24. Aryanti P., Yustiana R., Purnama R., and Wenten I., Performance and Characterization of PEG400 Modified PVC Ultrafiltration Membrane, *Membr. Water Treat.* **6**, 379-392, 2015.
 25. Pagliero M., Bottino A., Comite A., and Costa C., Novel Hydrophobic PVDF Membranes Prepared by Nonsolvent Induced Phase Separation for Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **596**, 117-575, 2020.
 26. Zhang Y., Ye L., Zhang B., Chen Y., Zhao W., Yang G., Wang J., and Zhang H., Characteristics and Performance of PVDF Membrane Prepared by using NaCl Coagulation Bath: Relationship Between Membrane Polymorphous Structure and Organic Fouling, *J. Membr. Sci.*, **579**, 22-32, 2019.
 27. Amirabedi P., Yegani R., and Razavi Aghjeh M.K., Experimental Design Applied to Fabrication of PSf Membranes via NIPS Method, *J. Text. Polym.*, **1**, 24-30, 2013.
 28. Mansourizadeh A. and Ismail A.F., Effects of Fabrication Parameters on the Morphology of Porous Polysulfone Hollow Fiber Membranes, *J. Teknol.*, **49**, 81-89, 2008.
 29. Amirabedi P., Akbari A., Yegani R., and Raveshiyan S., CO₂ Stripping from Monoethanolamine Through a Polypropylene/

- CH₃SiO₂ Composite Hollow - Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. Technol.*, **45**, 1512-1521, 2022.
30. Li J.-F., Xu Z.-L., Yang H., Yu L.-Y., and Liu M., Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Surface Morphology and Performance of Microporous PES Membrane, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 4725-4732, 2009.
31. Vatanpour V., Madaeni S.S., Khataee A.R., Salehi E., Zinadini S., and Monfared H.A., TiO₂ Embedded Mixed Matrix PES Nanocomposite Membranes: Influence of Different Sizes and Types of Nanoparticles on Antifouling and Performance, *Desalination*, **292**, 19-29, 2012.
32. Kazemi F., Jafarzadeh Y., Masoumi S., and Rostamizadeh M., Oil-in-Water Emulsion Separation by PVC Membranes Embedded with GO-ZnO Nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 104992, 2021.
33. Hong S. and Elimelech M., Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **132**, 159-181, 1997.
34. Song H., Shao J., Wang J., and Zhong X., The Removal of Natural Organic Matter with LiCl-TiO₂-Doped PVDF Membranes by Integration of Ultrafiltration with Photocatalysis, *Desalination*, **344**, 412-421, 2014.