Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 4, 387-402
October-November 2021
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.2932.2084

Polyethersulfone-MIL-53(Al) Nanoparticles Mixed Matrix Membranes for Separation of Aqueous Dye Solutions

Ali Akbar Heidari, Hossein Mahdavi*, and Milad Karami

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Postal Code 1417614411, Tehran, Iran

Received: 4 July 2021, accepted: 8 November 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Nanofiltration (NF) is a very important technique in separation and purification of aqueous and non-aqueous mixtures in several applications, such as the retention of dyes from water, which is the largest application in this field. Nonetheless, it is still a key issue to enhance the rejection performance and improve the flux, the key factors for the performance of the final membrane. Accordingly, MIL-53(Al) nanoparticles were utilized in this research work because of their small pore sizes, significant hydrophilicity and outstanding water stability.
Methods: In this study, the synthesis of the MIL-53(Al) nanoparticles was conducted. Then, the preparation of polyethersulfone (PES)-MIL-53(Al) mixed matrix membranes was done through the VIPS-NIPS method, which is the vapor-induced phase inversion (VIPS) method coupled with non-solvent-induced phase inversion (NIPS) technique, in which the co-solvent of 1,4-dioxane was employed. Finally, the prepared nanoparticles and membranes were characterized using several techniques including attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffractometry (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), and contact angle analyses.
Findings: Different membrane compositions with various MIL-53(Al) contents were prepared so that a membrane with superior performance in dye rejection application and high flux can be achieved. The performance of the fabricated membranes was investigated for rejection of various dyes in aqueous solutions including Methylene Blue (MB), Rhodamine B (RDB), Methyl Green (MG), and Crystal Violet (CV), based on which a great separation performance (dye rejections of 99.4, 99.1, 98.6 and 97.9 for MG, RDB, CV and MB, respectively) and an excellent water flux (6.1 L/m^2.h.bar) were provided by the membrane containing 0.4 wt% MIL-53(Al).

Keywords:
polyethersulfone,
VIPS-NIPS method,
MIL-53(Al) nanoparticles,
mixed matrix membrane,
dye rejection

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hmahdavi@khayam.ut.ac.ir

Please cite this article using:
Heidari A.A., Mahdavi H, and Karami M., Polyethersulfone-MIL-53(Al) Nanoparticles Mixed Matrix Membranes for Separation of Aqueous Dye Solutions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 387-402, 2021.

مقاله پژوهشی

غشاهای ماتریس ترکیبی پلی‌اتر سولفون-نانوذرات MIL-53(Al) در جداسازی رنگینه از محلول‌های آبی

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی وچهارم، شماره ۴
صفحه ۴۰۲-۳۸۷، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.2932.2084

علی اکبر حیدری، حسین مهدوی*، میلاد کرمی

تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، کد پستی ۱۴۱۷۶۱۴۴۱۱

دریافت: ۱۴۰۰/۴/۱۳، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۱۷

چکیده

فرضیه: نانوفیلترکردن روش بسیار مهمی در جداسازی و خالص‌سازی مخلوط‌های آبی و غیرآبی در کاربردهای مختلفی از جمله پس‌زنی رنگینه‌ها از آب بوده که گسترده‌ترین کاربرد این حوزه نیز است. در بهبود عملکرد پس‌زنی و شار غشاها، که دو موضوع بسیار مهم در تعیین عملکرد غشای نهایی هستند، همچنان چالش‌هایی وجود دارد. بر این اساس در پژوهش حاضر، از نانوذرات MIL-53 (Al) به‌دلیل داشتن خواصی همچون آب‌دوستی زیاد، اندازه منفذ کوچک و نیز پایداری زیاد در برابر آب استفاده شده است.

روش‌ها: در این مطالعه، ابتدا نانوذرات MIL-53 (Al) سنتز شد. سپس، غشاهای ماتریس ترکیبی از پلی‌اترسولفون دارای نانوذرات MIL-53 (Al) با روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با بخار و ضدحلال برای جداسازی رنگینه از محلول‌های آبی تهیه شدند که در آن از دی‌اکسان به‌عنوان حلال کمکی استفاده شد. بررسی و شناسایی نانوذرات و غشاهای تهیه‌شده به‌کمک آزمون‌های طیف‌نمایی نشر نوری با پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES)، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR)، پراش‌سنجی پرتو X (XRD)، تعیین زاویه تماس و میکروسکوپی الکترونی پویشی نشر میدانی (FE-SEM) انجام شد.

یافته‌ها: ترکیب درصدهای مختلف از غشا با مقادیر متفاوت MIL-53 (Al) تهیه شدند تا غشایی با عملکرد برتر برای کاربرد در پس‌زنی رنگینه با شار زیاد به‌دست آید. عملکرد غشاهای ساخته‌شده برای پس‌زنی رنگینه‌های مختلف (شامل سبز متیل، رودامین B، بلور بنفش و آبی متیلن) از محلول‌های آبی بررسی و مشخص شد، غشای بهینه دارای عملکرد عالی در پس‌زنی رنگینه‌ها (شامل ۹۹/۴، ۹۹/۱، ۹۸/۶ و ۹۷/۹ به‌ترتیب برای سبز متیل، رودامین B، بلور بنفش و آبی متیلن) و نیز شار زیاد (۶/۱ $L/m^2.h.bar$) است. عملکرد بلندمدت غشای بهینه نیز بررسی شد که بر اساس آن غشا پس‌زنی رنگینه و نیز شار نسبتاً ثابت با گذشت زمان را نشان داد.

واژه‌های کلیدی
پلی‌اتر سولفون،
روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با بخار-القایی با ضدحلال،
نانوذرات MIL-53(Al)،
غشای ماتریس ترکیبی،
پس‌زنی رنگینه

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
hmahdavi@khayam.ut.ac.ir

مقدمه

امروزه، فناوری‌های جداسازی با غشا اهمیت بسیار زیادی در خالص‌سازی محلول‌ها پیدا کرده‌اند و روش‌های مختلفی از آن در کاربردهای تجاری متنوع در حال استفاده هستند [۳-۱]. فرایندهای غشایی برتری‌های مختلفی دارند که عبارت از پساب شیمیایی کم لجن، خاصیت سدی کامل در برابر ذرات و عوامل بیماری‌زا و ویژگی‌های تصفیه آب پایدار [۴] است. به‌دلیل داشتن خواصی همچون آسانی فرایند و نیز مقاومت مناسب، غشاهای پلیمری در مقایسه با غشاهای معدنی عملکرد بهتری دارند [۵].

به‌دلیل پیشرفت‌های بسیار در فناوری غشایی برای ساخت غشاهایی با خواص منحصر به‌فرد و نیز به‌صرفه در مقایسه با سامانه‌های عمل‌آوری آب قدیمی، استفاده از غشاها به‌طور چشمگیری افزایش یافته است [۶]. در میان سامانه‌های جداسازی مختلف، فرایندهای غشایی عملکرد بسیار بهتری را تاکنون نشان داده‌اند. شایان ذکر است، سامانه‌های غشایی در مقایسه با سایر سامانه‌های قدیمی به‌عنوان جایگزین‌های سبزتر شناخته می‌شوند. تاکنون، از مواد پلیمری مختلفی همچون پلی‌سولفون، پلی‌آکریلونیتریل، پلی(وینیلیدن فلوئورید)، پلی‌اترسولفون و پلی‌ایمید، در تهیه انواع غشاها برای عمل‌آوری آب و نیز پساب آب استفاده شده است.

پلی‌سولفون‌ها شامل بیس‌فنول A-پلی‌سولفون (PSf)، تترامتیل بیس‌فنول A-پلی‌سولفون و پلی‌اتر سولفون (PES) به‌طور گسترده در تهیه غشاهای نانوفیلتری، فرافیلتری و میکروفیلتری به‌کار رفته‌اند، که نتیجه آن تولید غشاهایی با خواصی همچون پایداری مکانیکی، گرمایی و هیدرولیتیکی زیاد بوده است [۸-۶].

در سال‌های اخیر، از نانوفیلترکردن برای جداسازی و خالص‌سازی مخلوط‌های آبی و غیرآبی در کاربردهای مختلفی همچون غذایی، دارویی، زیست‌فناوری و پتروشیمی استفاده شده است که دلیل آن داشتن ویژگی‌هایی همچون مصرف انرژی و هزینه کم و نیز عملکرد منحصر به‌فرد است [۹]. همچنین گفتنی است، جداسازی رنگینه از آب یکی از کاربردهای بسیار گسترده‌ای است که در آن از غشاهای نانوفیلتری استفاده می‌شود [۱۰]. گسترش مواد غشایی جدید و نیز یافتن روش‌های آسان ساخت غشا بسیار لازم است که عوامل تعیین‌کننده در عملکرد غشای نهایی هستند [۱۱].

در وارونگی فاز، که به‌طور گسترده در ساخت غشاها کاربرد دارد، از روش‌های مختلفی شامل جدایی فاز القایی با ضدحلال، جدایی فاز گرماالقایی و جدایی فاز القایی با بخار استفاده می‌شود. روش جدایی فاز القایی با بخار روش نسبتاً جدیدی به‌شمار می‌آید که تقریباً مشابه با روش جدایی فاز القایی با ضدحلال است، اما در آن انتقال جرم با سرعت‌های بسیار کمتری انجام می‌شود و بدین دلیل با استفاده از آن می‌توان کنترل بسیار خوبی روی ساختار غشا داشت. این مسئله می‌تواند به‌دلیل سینتیک‌های آهسته‌تر ضدحلال‌های در فاز بخار در مقایسه با ضدحلال‌های مایعی باشد که در وارونگی فاز استفاده می‌شوند [۱۲]. همچنین این روش می‌تواند نقص‌های روش رایج‌تر جدایی فاز القایی با ضدحلال، به‌ویژه ایراد بزرگ این روش در تشکیل حفره‌های بزرگ و نبود کنترل دقیق روی شکل‌شناسی غشا در طول جدایی فاز را تا حد زیادی برطرف کند. در این روش، پیش از غوطه‌وری غشا به داخل حمام انعقاد، محلول پلیمری ریخته‌گری‌شده روی شیشه به‌مدت معینی در معرض محیط دارای بخار ضدحلال (که به‌طور عمومی رطوبت هواست) قرار می‌گیرد. شایان ذکر است، در روش جدایی فاز القایی با بخار، انتقال جرم از فاز بخار به محلول ریخته‌گری‌شده هنگامی که غشا در معرض محیط بخار قرار دارد، آهسته است. این موضوع موجب تشکیل ساختار اسفنجی یکنواخت در غشا می‌شود [۱۳]. همچنین، می‌توان با کنترل شرایط ساخت غشا، شامل زمان و رطوبت نسبی، شکل‌شناسی غشا را کنترل کرد [۱۴].

Dehban و همکاران [۱۵] غشاهای پلی‌فنیل سولفون-پلی‌اترسولفون-نانوسیلیکا را با روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با بخار و ضدحلال تهیه کردند. در این پژوهش، اثر تغییر زمان در روش جدایی فاز القایی با بخار، نسبت آمیزه، غلظت پلیمر و نیز غلظت نانوذرات سیلیکا بررسی شد. مشخص شد، تغییر در زمان جدایی فاز القایی با بخار از ۰ s تا ۳۰ s شار غشا را افزایش می‌دهد، در حالی که خاصیت پس‌زنی تغییری نمی‌کند و افزایش بیشتر آن از ۳۰ s تا ۶۰ s سبب کاهش مقدار پس‌زنی می‌شود. در مطالعه دیگری Venault و همکاران [۱۶] از روش جدایی فاز القایی با بخار به‌عنوان روشی کنترل‌پذیر برای دست‌یابی به غشاهای پلی(وینیلیدن فلوئورید) با تخلخل بسیار زیاد استفاده کردند. آن‌ها در این کار ثابت کردند، جدایی فاز القایی با بخار روش بسیار مناسبی برای انجام جداسازی‌های غشایی مقرون به‌صرفه برای امولسیون‌های مختلف است.

از پلی‌اترسولفون به‌مقدار زیادی به‌عنوان پلیمر پایه برای سنتز غشا استفاده شده است. این پلیمر شفاف و بی‌شکل است و دمای انتقال شیشه‌ای زیاد (۲۲۵°C) و نیز مقاومت مکانیکی، شیمیایی و گرمایی خوبی دارد. تمام این خواص سبب شده‌اند تا این پلیمر به ماده‌ای ایده‌آل برای تهیه غشاهای نامتقارن با اندازه منفذهای مختلف تبدیل شود [۱۷،۱۸]. اما، ماهیت آب‌گریز پلی‌اترسولفون سبب ایجاد گرفتگی منفذها می‌شود و در نهایت، کاربرد آن را در عمل‌آوری پساب‌ها محدود می‌کند [۱۹،۲۰]. این محدودیت با افزودن انواع مختلف از افزودنی‌های آلی و معدنی برطرف شده است. واردکردن افزودنی‌های

معدنی به داخل ماتریس پلی‌اترسولفون می‌تواند آب‌دوستی آن را افزایش دهد و در نتیجه سبب کاهش گرفتگی منفذها شود [۲۱].

غشاهای ماتریس ترکیبی با افزودن پرکننده‌های معدنی، همچون زئولیت‌ها، نانولوله‌های کربن، گرافن اکسید و سیلیکا به داخل ماتریس پلیمر تهیه می‌شوند. این پرکننده‌ها می‌توانند مسیر عبور اضافی را برای عبور گونه‌های هدف به‌همراه داشته باشند [۲۲]. ساختار متخلخل، خواص شیمیایی و نیز اندازه ذرات پرکننده‌های معدنی می‌تواند به‌طور چشمگیری بر خواص نانوفیلتری غشاهای ماتریس ترکیبی اثر بگذارد [۲۳]. سازگاری کم میان این ذرات معدنی و زنجیرهای پلیمری به‌طور کلی موجب ایجاد نقص‌های ساختاری در غشاهای حاصل می‌شود و خواص تضعیف‌شده را به‌همراه دارد.

در سال‌های اخیر، چارچوب‌های آلی-فلزی (metal organic frameworks, MOFs) به‌دلیل سازگاری زیاد با زنجیرهای پلیمری، توجه زیادی را به‌عنوان جایگزینی برای پرکننده‌های معدنی در غشاهای ماتریس ترکیبی جلب کرده‌اند [۲۴،۲۵]. چارچوب‌های آلی-فلزی ترکیبات جامد آلی-معدنی هستند که از اتصال پیوسته فلزات انتقالی و نیز اکسید فلزات انتقالی با لیگاندهای آلی ایجاد می‌شوند [۲۶].

چارچوب‌های آلی-فلزی دارای خواص منحصربه‌فردی همچون ساختار انعطاف‌پذیر، مساحت سطح زیاد، تخلخل‌پذیری کنترل‌شده، پایداری گرمایی، شیمیایی و ساختاری زیاد و نیز تمایل زیاد به برهم‌کنش با برخی از مولکول‌های مشخص هستند [۲۷]. همچنین، اتصال‌های آلی موجود در میان ساختار چارچوب‌های آلی-فلزی می‌توانند برهم‌کنش بسیار زیادی با ماتریس‌های پلیمری برقرار کنند که این مسئله از جدایی فاز میان ماتریس و فاز پراکنده جلوگیری می‌کند و مانع از تشکیل نقص‌های ساختاری می‌شود [۲۸]. در مقاله‌های علمی گزارش شده است، غشای لایه‌نازک نانوکامپوزیتی تهیه‌شده با ٪۰/۰۰۵ وزنی-حجمی از چارچوب‌های آلی-فلزی دارای ۲/۲ برابر شار آب بیشتر در مقایسه با ساختار غشایی مشابه اما بدون چارچوب‌های آلی-فلزی است [۲۹]. همچنین، Bai و همکاران [۲۳] گزارش کردند، پس‌زنی رنگینه را می‌توان با واردکردن چارچوب‌های آلی-فلزی اصلاح‌شده به داخل ماتریس پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان دارای پشتیبان پلی‌ایمیدی، به‌مقدار شایان توجهی بهبود داد، بدون آنکه تغییر چشمگیری در شار رخ دهد.

در این پژوهش، هر دو روش جدایی فاز القایی با ضدحلال و القایی با بخار به‌طور ادغام شده به‌کار گرفته شد تا پلیمری با تخلخل نسبتاً زیاد و ساختاری یک‌دست تشکیل شود. از نانوذرات MIL-53(Al) به‌دلیل پایداری زیاد در برابر آب در دمای محیط و نیز اندازه منفذهای کوچک در این پژوهش استفاده شد تا با ایجاد مسیرهای عبور اضافی در ساختار پلیمر، سبب افزایش در شار غشاها شوند [۲۲]. همچنین، از ترکیب درصدهای مختلف نانوذرات MIL-53(Al) استفاده شد تا غشای بهینه با عملکرد بهتر برای پس‌زنی رنگینه حاصل شود. عملکرد پس‌زنی رنگینه‌های مختلف شامل سبز متیل، رودامین B، بلور بنفش و آبی متیلن به‌وسیله غشاهای تهیه‌شده بررسی و مشخص شد، غشای تهیه‌شده با ٪۰/۴ وزنی نانوذره می‌تواند بیشترین مقدار پس‌زنی را به‌همراه شار آب زیاد نشان دهد. مقدار پس‌زنی حاصل در این پژوهش بسیار زیاد بوده و رقابت‌پذیر با بسیاری از مقاله‌های علمی است. همچنین، خواص ضدگرفتگی و نیز پایداری بلندمدت غشای تهیه‌شده با ٪۰/۴ وزنی نانوذره نیز بررسی و عملکرد بسیار خوبی حاصل شد. بیان این نکته حائز اهمیت است که در این پژوهش برای نخستین مرتبه غشای پلی‌اتر سولفونی دارای نانوذرات MIL-53(Al) تهیه شد. همچنین، تاکنون روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با بخار و با ضدحلال برای سنتز چنین پلیمری گزارش نشده است.

تجربی

مواد

پلی‌اترسولفون (وزن مولکولی ۶۰،۰۰۰ دالتون) از شرکت BASF خریداری شد. دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و دی‌اکسان از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند. رنگینه‌های سبز متیل، رودامین B، بلور بنفش و آبی متیلن و نیز ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید از شرکت PubChem خریداری شدند. پلی‌اتیلن گلیکول (PEG 1000) و $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (با خلوص ٪۹۹/۹۹) از شرکت Merck تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز MIL-53(Al) با روش آب‌گرمایی

نانوذرات MIL-53(Al) مطابق مقاله‌ها با روش آب‌گرمایی تهیه شد [۳۰]. بدین منظور، ابتدا ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، $Al(NO_3)_3.9H_2O$ و آب یون‌زدوده به‌ترتیب با نسبت ۱:۲:۱۵۰ با یکدیگر مخلوط شدند. در مرحله بعد، مخلوط تهیه‌شده درون اتوکلاو از جنس فولاد با روکش تفلونی به‌مدت سه روز در دمای ۲۱۰°C قرار داده شد. پس از اتمام واکنش، اتوکلاو به‌آرامی تا دمای معمولی سرد شده و سپس با جداسازی مرکزگریزی نمونه، محصول سفیدرنگ با بازده ٪۹۸ (بر مبنای لیگاند آلی) تهیه شد. سپس، با استفاده از آب یون‌زدوده، پودر حاصل شست‌وشو داده شده و سپس

جدول ۱- ترکیب درصد محلول‌های ریخته‌گری تهیه‌شده برای ساخت غشاهای خام و ماتریس ترکیبی.

Table 1. The composition of the prepared casting solutions for the fabrication of the neat and mixed matrix membranes.

Membrane sample	PES (wt%)	PEG (wt%)	Dioxane (wt%)	DMF (wt%)	MIL-53(Al) (wt%)
Neat PES*	18	0.5	21.5	60	0
PES -0.1% MIL-53(Al)	18	0.5	21.4	60	0.1
PES -0.4% MIL-53(Al)	18	0.5	21.1	60	0.4
PES -0.8% MIL-53(Al)	18	0.5	20.7	60	0.8

*Polyethersulfone.

درون گرم‌خانه خلأ در دمای معمولی خشک شد. در پایان، عمل‌آوری گرمایی به‌مدت سه روز در دمای ۳۰۰°C انجام شد تا مولکول‌های ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید که درون حفره‌های جذب سطحی شده‌اند، حذف شوند.

تهیه غشاهای پلی‌اترسولفون دارای نانوذرات MIL-53(Al)

در این کار، از روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با بخار و ضدحلال برای تهیه غشاهای ماتریس ترکیبی پلی‌اتر سولفون استفاده شد. طبق نتایج سایر مقاله‌ها، افزودن حلال کمکی فرّار به داخل محلول پلیمر و نیز اعمال یک مرحله تبخیر پیش از غوطه‌ورسازی فیلم‌های ریخته‌گری‌شده به داخل حمام انعقاد می‌تواند روش بسیار سودمندی برای تشکیل موفقیت‌آمیز غشاهای نامتقارن با پوسته یکپارچه (integrally skinned asymmetric, ISA) باشد. بنابراین، مخلوطی از دی‌متیل‌فرمامید (به‌عنوان حلال) و ۴،۱-دی اکسان (به‌عنوان حلال کمکی فرّار) با نسبت وزنی ۳:۱ برای تهیه محلول پلیمری به‌کار گرفته شد. بر همین اساس، مقادیر مشخصی از نانوذرات MIL-53(Al) به داخل مخلوط دی‌متیل‌فرمامید-۴،۱-دی اکسان افزوده شد. سپس، مخلوط حاصل به‌مدت ۳ h صوت‌دهی شد تا مخلوط یکنواختی حاصل شود. در مرحله بعد، پلی‌اتر سولفون با مقدار وزنی ۱۸٪ به داخل این مخلوط اضافه شد و تحت همزدن پیوسته به‌مدت ۴۸ h قرار گرفت تا به‌طور کامل حل شود. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، مقادیر متفاوتی از نانوذرات به داخل محلول پلیمری افزوده شد تا غشایی با بهترین عملکرد حاصل شود. در ادامه، محلول پلیمری با استفاده از خلأ هواگیری شد. سپس، روی سطح شیشه‌ای درون جعبه‌ای با رطوبت نسبی ۵±۶۵٪ و دمای ۴۵°C و با دستگاه Doctor Blade با ضخامت ۱۸۰ µm ریخته‌گری شد. در مرحله بعد، فیلم‌های ریخته‌گری‌شده به داخل حمام انعقاد غوطه‌ور شدند تا غشاهای پلی‌اتر سولفون به‌طور کامل تشکیل شوند. غشاهای تهیه‌شده درون آب یون‌زدوده به‌مدت ۱ روز غوطه‌ور شدند تا مولکول‌های حلال باقی‌مانده به‌طور کامل حذف شوند. پس از آن، غشاها در دمای معمولی خشک شدند. برای مقایسه، غشای پلی‌اتر سولفون خالص بدون نانوذره نیز تهیه شد تا عملکرد آن در پس‌زنی رنگینه مشخص شود.

فرایند فیلترکردن و تعیین شار

در این پژوهش، از دستگاه فیلتر مجهز به سامانه انتهابسته استفاده شد تا عملکرد شار آب و نیز پس‌زنی رنگینه در غشاهای تهیه‌شده بررسی شود. بدین منظور، محلول خوراک شامل محلول آبی دارای ۳۰ ppm رنگینه مدنظر (جدول ۲) به داخل سلول دستگاه فیلتر افزوده شده و با اعمال فشار ۶ bar از غشا (سطح مؤثر ۷ cm^2) عبور داده شد. شار غشا از معادله (۱) به‌دست آمد:

$$F = \frac{V}{A \times t} \qquad (۱)$$

در این معادله، F شار آب ($L/m^2.h$)، A سطح مؤثر غشاهای تهیه‌شده (m^2)، V حجم محلول نفوذی از غشا (L) و t زمان (h) است. همچنین، عملکرد پس‌زنی رنگینه غشاهای تهیه‌شده نیز از معادله (۲) به‌دست آمد:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100\% \qquad (۲)$$

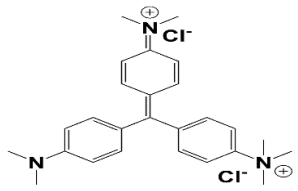
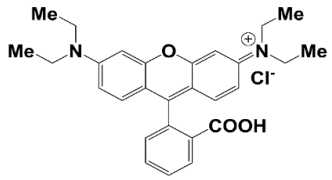
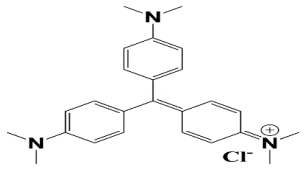
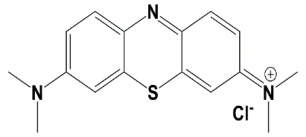
در این معادله، R درصد پس‌زنی و C_P و C_F به‌ترتیب غلظت محلول‌های نفوذی و خوراک هستند که با طیف‌نورسنج فرابنفش-مرئی تعیین شد.

شناسایی

آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی برای بررسی شکل‌شناسی سطح بالایی و سطح مقطع غشاها با میکروسکوپ SIGMA VP ساخت شرکت Zeiss آلمان انجام شد. آزمون پراش‌سنجی پرتو X برای بررسی

جدول ۲- وزن مولکولی و ساختار شیمیایی رنگینه‌های استفاده‌شده در ارزیابی عملکرد غشاها.

Table 2. Molecular weight and chemical structure of the dyes utilized for the evaluation of the membranes performance.

Solute	Molecular weight (g/mol)	Chemical structure
Methyl green	653	
Rhodamine B	479	
Crystal violet	407	
Methylene blue	319	

بلورینگی غشاهای تهیه‌شده با طیف‌سنج Philips PW1730 ساخت هلند انجام شد. مقدار آب‌دوستی سطح غشاها با آزمون زاویه تماس آب به کمک دستگاه Dataphysics, OCA 15 plus تعیین شد. تغییرات شیمیایی پس از هر مرحله با طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR)و Bruker Tensor 27 ساخت آلمان در محدوده عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ بررسی شد. مقدار بارگذاری نانوذرات نیز به‌کمک طیف‌نمایی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES) با اندازه‌گیری مقدار عنصر آلومینیم با دستگاه Varian Vista-MPX بررسی شد. آزمون میکروسکوپی الکترونی عبوری با میکروسکوپ EM 208S, Philips Healthcare و آزمون BET نیز با دستگاه Belsorp mini انجام شد. برای بررسی زبری سطح میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)NTEGRA, NTMDT و برای بررسی رفتار گرمایی نانوذرات گرماوزن‌سنج (TGA)TA Q600 ساخت آمریکا به‌کارگرفته شد.

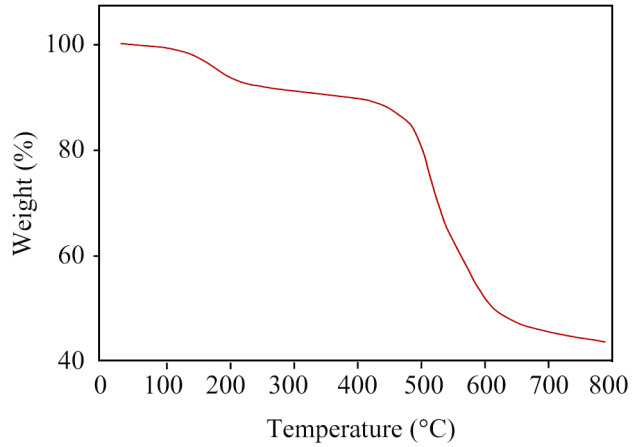
نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات MIL-53(Al)

دمانگاشت نانوذره MIL-53(Al) در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق این شکل، کاهش وزن نانوذره MIL-53(Al) دومرحله‌ای بوده است. پیک دمایی نخست به آزادشدن مولکول‌های حلال به‌دام‌افتاده در داخل حفره‌ها مربوط است (آب ۱۰۰°C و دی‌متیل‌فرمامید ۲۰۰°C)، در حالی که پیک دمایی بیشتر به تجزیه لیگاندهای آمینو-ترفتالیک اسید موجود در ساختار MOF مربوط است [۳۱]. نمودار به‌دست‌آمده مطابقت کامل با نتایج سایر مقاله‌ها دارد و تأییدکننده سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات MIL-53(Al) است [۳۲]. شکل ۲ عکس‌های SEM و TEM نانوذرات MIL-53(Al) تهیه‌شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. مطابق عکس‌ها، نانوذرات تهیه‌شده دارای ساختار نانومیله‌ای منظم هستند. همچنین، با استفاده از آزمون BET مشخص شد، منطقه سطحی BET نانوذرات تهیه‌شده و نیز حجم درشت‌حفره آن‌ها به‌ترتیب m^2/g ۱۰۸۰ و cm^3/g ۰/۴۵ است. نتایج نشان داد، این ساختار می‌تواند نسبت سطح به حجم زیادی را فراهم کند و عملکرد بسیار مؤثری در افزایش شار آب و نیز پس‌زنی داشته باشد.

بررسی غشاهای تهیه‌شده

طیف‌های FTIR نانوذرات MIL-53(Al) و غشاهای تهیه‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در طیف پلی‌اترسولفون خالص مشخص است، دو پیک قوی در نواحی ۱۴۹۰ و cm^{-1} ۱۵۸۰



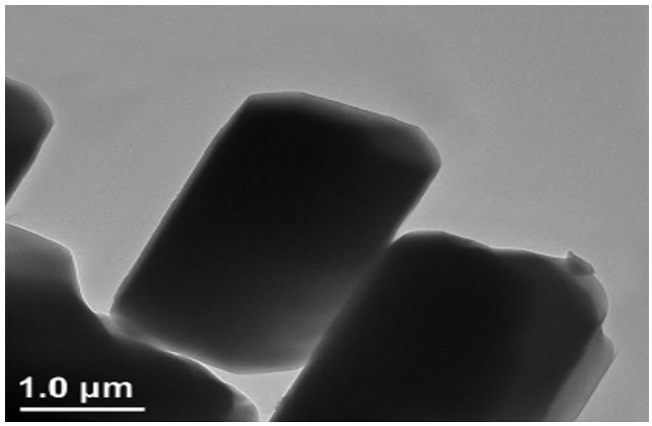
شکل ۱- منحنی TGA نانوذرات MIL-53 (Al) تهیه‌شده.

Fig. 1. TGA curve of the prepared MIL-53(Al) nanoparticles.

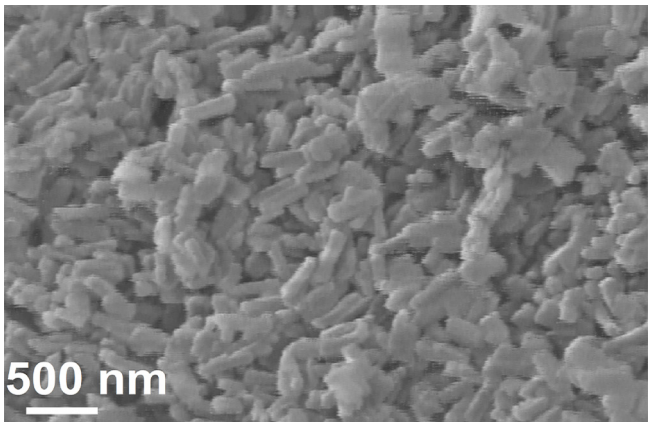
ظاهر شده‌اند که به ارتعاش کششی پیوند C=C آروماتیک پیکره اصلی پلیمر مربوط هستند. پیک جذبی ظاهرشده در ناحیه ۱۲۳۶ cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند C-O-C گروه اتری مربوط است. ارتعاش کششی پیوند O=S=O در پیکره اصلی پلیمر در ناحیه ۱۱۵۱ cm^{-1} ظاهر شد. پیک ظاهرشده در ناحیه ۳۰۴۹ cm^{-1} نیز به ارتعاش کششی C-H= در حلقه آروماتیک پیکره اصلی مربوط بوده و دو پیک قوی ظاهرشده در ۱۲۹۸ و ۱۳۲۲ cm^{-1} نیز به ارتعاش گروه سولفون مربوط است [۳۳]. در غشاهای ماتریس ترکیبی تهیه‌شده افزون بر پیک‌های نام‌برده پیک جدیدی در ناحیه ۱۶۶۵ cm^{-1} ظاهر شد که به ارتعاش گروه‌های عاملی کربوکسیل نسبت داده شد و وجود نانوذرات MIL-53 (Al) را در غشاهای تهیه‌شده تأیید کرد [۳۴].

از آزمون پراش‌سنجی پرتو X برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات MIL-53 (Al) در غشاهای تهیه‌شده استفاده شد (شکل ۴). همان‌طور که دیده می‌شود، پیک‌های مربوط به نانوذرات MIL-53 (Al) در نواحی ۸/۴، ۱۰/۸، ۱۵/۷، ۱۸/۷، ۲۰/۸ و ۲۵/۹° که به‌ترتیب به شاخص‌های Miller (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۰۱۱)، (۲۰۲)، (۳۰۲) و (۰۲۰) مربوط هستند، در طیف مربوط به غشاهای تهیه‌شده نیز دیده می‌شوند که تأییدی بر حفظ شکل‌شناسی بلوری و نیز خلوص فازی نانوذرات در غشاهای تهیه شده است [۳۵]. شدت پیک‌های مربوط به نانوذرات با افزایش مقدار آن در محیط واکنش نیز افزایش یافته است، که به‌معنای افزایش مقدار بارگذاری در ساختار غشاست. این موضوع می‌تواند به افزایش شار و نیز پس‌زنی بیشتر غشاهای تهیه‌شده منجر شود، زیرا نانوذرات بلوری MOF دارای حفره‌هایی هستند که فقط به مولکول‌های آب اجازه عبور می‌دهند و مانع از عبور ذرات بزرگ‌تر می‌شوند. این عامل می‌تواند مسیر اضافی برای عبور آب را به‌همراه داشته باشد و نیز به پوسته سطحی غشا برای پس‌زنی کمک کند [۳۶،۳۷].

مقدار نانوذرات MIL-53 (Al) بارگذاری‌شده در هر یک از غشاها با بررسی مقدار عنصر آلومینیم با طیف‌نمایی پلاسمای جفت‌شده القایی بررسی شد. بر همین اساس مشخص شد، نمونه‌های پلی‌اترسولفون دارای ۰/۱، ۰/۴ و ۰/۸٪ نانوذره هر یک به‌ترتیب دارای ۰/۰۳۸، ۰/۱۸۷ و ۰/۳۴۰ mg/cm^2 نانوذره هستند که تأییدی بر مقدار بارگذاری زیاد نانوذرات در ماتریس غشاهاست. مقدار بارگذاری‌ها متناسب با مقادیر نانوذرات افزوده‌شده حین تهیه غشاهاست. به نمونه‌های پلی‌اترسولفون دارای ۰/۱ و ۰/۸٪ وزنی نانوذره به‌ترتیب کمترین و بیشترین مقدار نانوذره در مرحله تهیه غشا افزوده شد که نتایج طیف‌نمایی پلاسمای جفت‌شده القایی نیز به‌خوبی تأییدکننده این موضوع است.



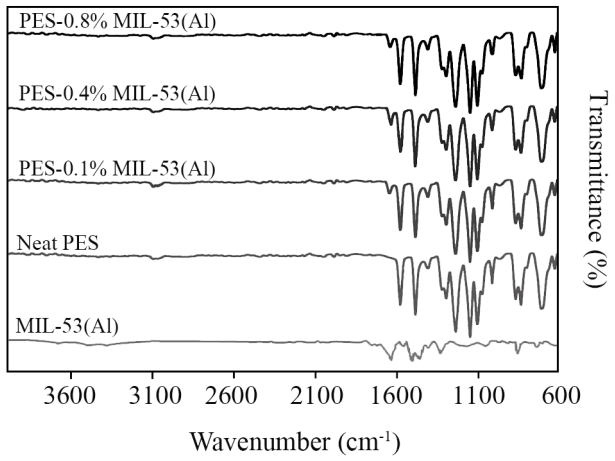
(a)



(b)

شکل ۲- عکس‌های (a) TEM و (b) SEM از نانوذرات MIL-53 (Al) تهیه‌شده.

Fig. 2. (a) TEM and (b) SEM images of the prepared MIL-53(Al) nanoparticles.



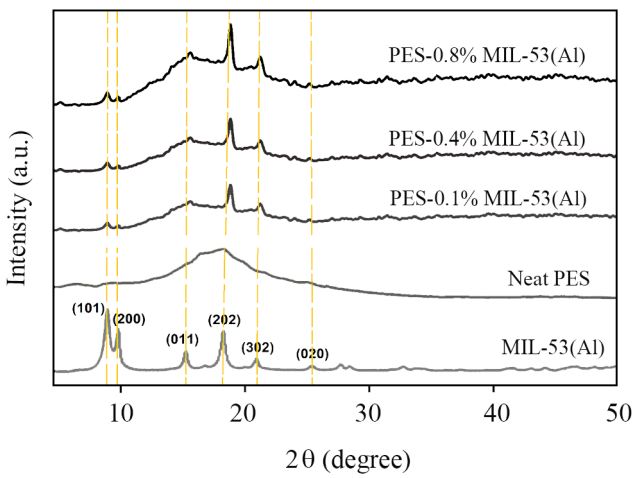
شکل ۳- طیف‌های FTIR نانوذرات MIL-53(Al) و غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 3. FTIR spectra of MIL-53 (Al) nanoparticles and the fabricated membranes.

از مخلوط حمام انعقاد دارای ضدحلال نیز آزمون طیف‌نمایی پلاسمای جفت‌شده القایی گرفته شد تا مقدار خروج نانوذرات در مرحله حمام انعقاد مشخص شود. نتایج نشان داد، هیچ عنصر آلومینیمی در این محلول وجود ندارد که می‌تواند به‌دلیل وجود مقادیر بسیار کم نانوذرات در حمام انعقاد باشد که با دستگاه شناسایی نشده است. این موضوع به‌دلیل سفت‌شدن نسبی غشا در مرحله جدایی فاز القاشده با بخار است که در آن تبخیر حلال کمکی دی‌اکسان پیش از غوطه‌وری غشا در حمام انعقاد رخ می‌دهد. Dehban و همکاران [۱۵] گزارش کردند، در مرحله جدایی فاز القایی با بخار، جذب سطحی بخار آب روی سطح بالایی غشا موجب جدایی فاز در لایه بالایی شده و سفت‌شدن نسبی غشا پیش از غوطه‌وری در حمام انعقاد رخ می‌دهد. همچنین، Soroko و همکاران [۳۸] دریافتند، تبخیر دی‌اکسان پیش از مرحله حمام انعقاد موجب ایجاد لایه سطحی متراکم‌تری می‌شود. تمام این نتایج نشان داد، غشاها به‌کمک جدایی فاز القایی با بخار تا حدودی تشکیل می‌شوند که می‌تواند از خروج نانوذرات از غشا در مرحله حمام انعقاد جلوگیری کند.

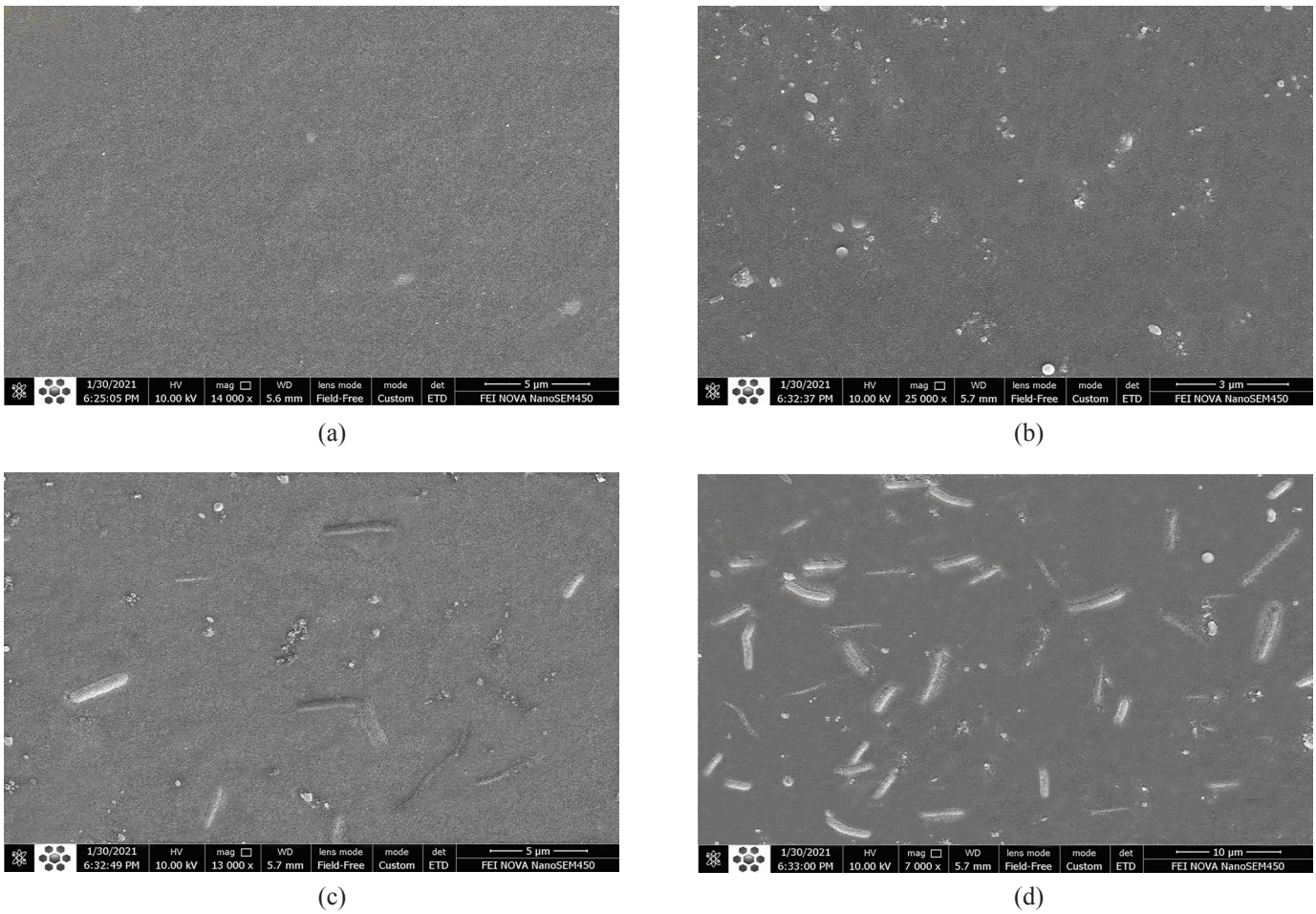
عکس‌های SEM سطح بالایی غشاهای تهیه‌شده در شکل ۵ نشان داده شده است. در این شکل مشخص است، لایه نازک سطحی متراکمی روی سطح بالایی غشاها تشکیل شده است. همچنین، وجود نانوذرات MIL-53(Al) نیز روی سطح غشاهای ماتریس ترکیبی به‌آسانی قابل تشخیص است که با دو ساختار متفاوت کروی و میله‌ای روی سطح غشا پخش شده‌اند. مشخص است، تعداد نانوذرات کروی‌شکل بسیار بیشتر از نانوذرات میله‌ای‌شکل روی سطح غشای با مقادیر کمتر از نانوذره است. می‌توان گفت، هرچقدر مقدار نانوذرات MIL-53(Al) در ترکیب اجزا غشا بیشتر شود، ساختار نانوذرات از حالت کروی به سمت میله‌ای متمایل می‌شود. Ai و همکاران [۳۹] گزارش کردند، هرچقدر غلظت نانوذرات MIL-53(Al) بیشتر شود، نانوذرات کروی‌شکل تمایل دارند که با یکدیگر تجمع کرده و روی سطح ساختارهای میله‌ای‌شکل بزرگ‌تر به یکدیگر متصل شوند. بدین دلیل، پیش‌بینی می‌شود، سازکار مشابهی در این پژوهش رخ داده باشد.

عکس‌های SEM سطح مقطع غشاهای تهیه‌شده در شکل ۶ نشان داده شده است. در عکس‌های با بزرگ‌نمایی زیاد دیده می‌شود، شکل‌شناسی اسفنجی سلول‌باز در ساختار غشاها ایجاد شده است که به‌دلیل استفاده از روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با بخار و با ضدحلال است. در این روش، جذب مولکول‌های آب نسبتاً آهسته انجام شده که سبب تأخیر در فرایند وارونگی فاز و در نتیجه تشکیل ساختار اسفنجی می‌شود [۳۵،۴۰]. مطابق نتایج سایر مقاله‌ها، استفاده از روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با حلال و ضدحلال موجب جدایی فاز تأخیری می‌شود. همچنین، افزودن نانوذرات نیز می‌تواند موجب جدایی فاز تأخیری هرچه بیشتر شود که این مسئله به تشکیل منفذهای کوچک‌تر و لایه فعال متراکم‌تر منجر می‌شود و در نهایت عملکرد پس‌زنی غشا را افزایش می‌دهد [۳۲،۳۳]. در عکس‌ها با بزرگ‌نمایی کم نیز مشخص است، شکل‌شناسی نامتقارن به‌همراه ساختارهای انگشتی در ساختار غشاها تشکیل شده است که نتیجه



شکل ۴- الگوهای XRD نانوذرات MIL-53(Al) و غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 4. XRD patterns of MIL-53(Al) nanoparticles and the fabricated membranes.



شکل ۵- عکس‌های FE-SEM سطح بالایی نمونه‌ها: (a) پلی‌اترسولفون خالص و پلی‌اترسولفون دارای MIL-53 (Al) (b) ٪۰/۱ وزنی، (c) ٪۰/۴ وزنی و (d) ٪۰/۸ وزنی.

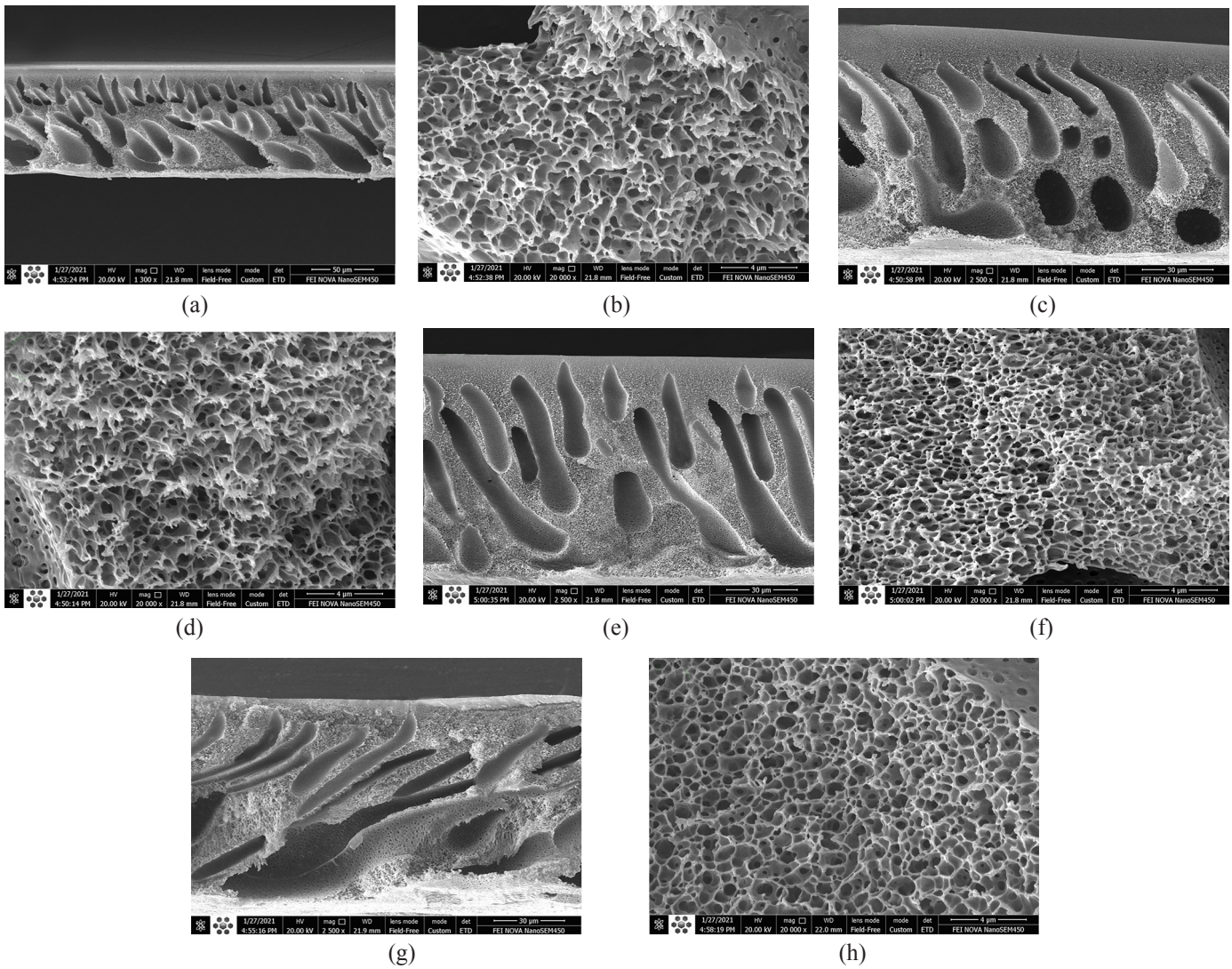
Fig. 5. Top surface FE-SEM images of samples: (a) neat polyethersulfone and polyethersulfone containing MIL-53(Al) (b) 0.1 wt%, (c) 0.4 wt%, and (d) 0.8 wt%.

استفاده از غلظت زیاد دی‌متیل‌فرمامید در محلول پلیمری است [۳۳].

با افزایش مقدار نانوذرات MIL-53(Al) در داخل غشای ماتریس ترکیبی، گرانروی محلول ریخته‌گری افزایش یافته و در نتیجه نفوذ مولکول‌های آب به داخل ماتریس پلیمری آهسته می‌شود. این گرانروی افزایش‌یافته در محلول ریخته‌گری نقش سد معبر فیزیکی را در برابر انتقال جرم میان حلال و ضدحلال ایفا می‌کند و در نهایت موجب اختلاط تأخیری در سرتاسر فرایند تشکیل غشا می‌شود [۴۱].

نتایج مربوط به زبری سطح غشاهای خام و ماتریس ترکیبی تهیه‌شده در این پژوهش با اندازه پویش µm ۵×۵ در شکل ۷ و جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، اندازه بزرگ‌ترین قله در نمونه خام nm ۷۰ است، در حالی که با افزودن نانوذرات این مقدار در نمونه‌های پلی‌اترسولفون دارای ٪۰/۱، ٪۰/۴ و ٪۰/۸ وزنی نانوذره به‌ترتیب به ۹۰، ۱۱۵ و nm ۱۵۵ افزایش یافته است. همچنین، همان‌طور که در جدول ۳ مشخص است، پارامترهای زبری مربوط به سطح غشاها با افزودن نانوذره افزایش یافته است، به‌طوری که هرچقدر مقدارهای بیشتری از نانوذره افزوده شده است، پارامترهای زبری نیز متناسب با آن افزایش یافته‌اند. دره‌های موجود در سطح غشای زبر به افزایش در سطح تماس منجر می‌شود و در نتیجه، شار آب افزایش می‌یابد [۴۲،۴۳]. نتایج در تطابق کامل با شار آب و نیز آب‌دوستی سطح غشاهای تهیه‌شده است. تکرارپذیری مربوط به داده‌های مربوط به این بخش در جدول ۴ آمده است.

از آزمون تعیین زاویه تماس برای بررسی مقدار آب‌دوستی سطح غشاها استفاده شد. مقدار زاویه تماس آب معیاری از تمایل قطره آب به تَرکردن سطح غشاست. هرچقدر زاویه تماس آب با سطح



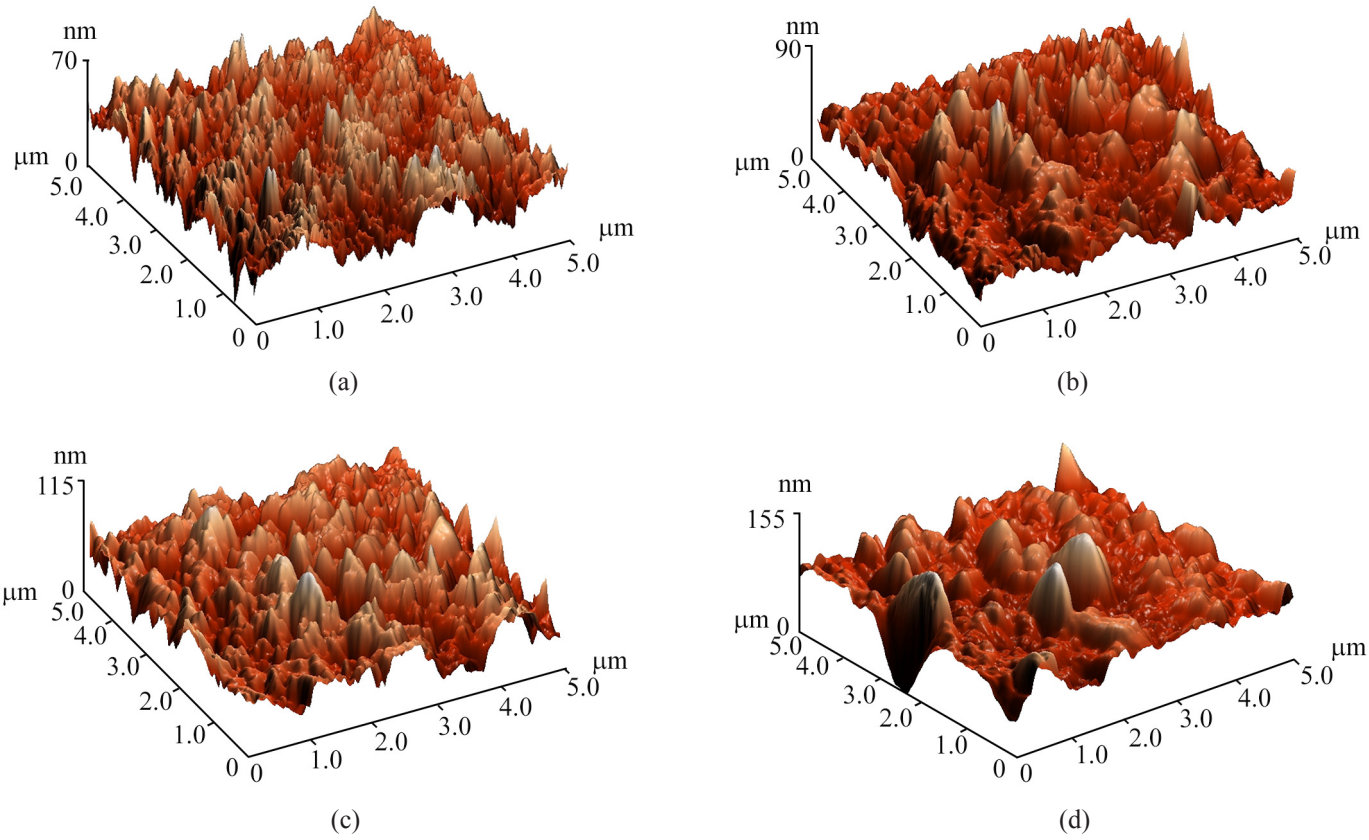
شکل ۶- عکس‌های FE-SEM سطح مقطع نمونه‌ها: (a)، (b) پلی‌اترسولفون خالص و پلی‌اترسولفون دارای ML-53(Al) (c)، (d) ٪۰/۱ وزنی، (e)، (f) ٪۰/۴ وزنی و (g)، (h) ٪۰/۸ وزنی.

Fig. 6. Cross-sectional surface FE-SEM images of samples: (a), (b) neat polyethersulfone, and polyethersulfone containing MIL-53(Al) (c), (d) 0.1 wt% , (e), (f) 0.4 wt%, and (g), (h) 0.8 wt%.

غشا کمتر باشد، مقدار آب‌دوستی سطح غشا بیشتر است [۴۴،۴۵]. همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است، با افزودن نانوذرات به داخل ماتریس پلی‌اترسولفون، مقدار آب‌دوستی سطح غشاها افزایش یافته است. از نتایج زاویه تماس آب مشخص است که هر چقدر نانوذره به مقدار بیشتری اضافه شود، به‌دلیل آب‌دوستی زیاد نانوذرات MIL-53(Al)، مقدار آب‌دوستی غشاها نیز بیشتر افزایش می‌یابد. تکرارپذیری داده‌های مربوط به این بخش در جدول ۴ آمده است.

بررسی عملکرد شار و پس‌زنی رنگینه در غشاهای تهیه‌شده

برای بررسی کارایی غشاها، عملکرد شار و نیز پس‌زنی رنگینه در غشاهای تهیه‌شده ارزیابی شد (شکل ۹). نتایج نشان داد، غشاهای دارای نانوذره عملکرد بسیار بهتری در پس‌زنی رنگینه دارند که این موضوع می‌تواند به‌دلیل حفره‌های موجود در ساختار نانوذرات چارچوب آلی-فلزی باشد که به مولکول‌های آب اجازه عبور می‌دهند و مانع از عبور مولکول‌های رنگینه می‌شوند. همچنین، غشای پلی‌اترسولفون دارای ٪۰/۴ وزنی نانوذره بهترین عملکرد را در جداسازی رنگینه‌های سبز متیل، آبی متیلن، بلور بنفش و نیز رودامین B در میان سایر غشاهای ماتریس ترکیبی نشان داد. این مسئله می‌تواند به‌دلیل بارگذاری مقدار مناسب از نانوذرات بدون تجمع باشد که نسبت سطح به حجم زیادی را فراهم می‌آورد و می‌تواند اثربخشی بسیار



شکل ۷- نتایج آزمون AFM نمونه‌ها: (a) پلی‌اترسولفون خالص و پلی‌اترسولفون دارای MIL-53(Al) (b) ٪۰/۱ وزنی، (c) ٪۰/۴ وزنی و (d) ٪۰/۸ وزنی.

Fig. 7. AFM analysis results of samples: (a) neat polyethersulfone and polyethersulfone containing MIL-53(Al) (b) 0.1 wt%, (c) 0.4 wt%, and (d) 0.8 wt%.

زیادی را نشان دهد. همچنین دیده شد، شار آب غشاها نیز با افزایش مقدار نانوذره افزایش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به‌دلیل آب‌دوستی بسیار زیاد نانوذرات و نیز منفذهای موجود در ساختار آن‌ها باشد که به‌عنوان مسیری اضافی برای عبور مولکول‌های آب عمل می‌کنند.

در جدول ۵ نتایج مقایسه‌ای از عملکرد غشای پلی‌اترسولفون دارای ٪۰/۴ وزنی نانوذره و برخی از غشاهای گزارش‌شده در مقاله‌ها آمده است. می‌توان از نتایج این جدول دریافت، غشای تهیه‌شده عملکرد بسیار خوبی در زمینه پس‌زنی رنگینه و نیز شار آب خالص دارد که این موضوع می‌تواند در استفاده از این غشا در بخش‌های مختلف آزمایشگاهی و نیز صنعتی برای دست‌یابی به عملکردهای بسیار خوب در زمینه‌های مختلف امیدبخش باشد.

عملکرد پایداری بلندمدت غشای پلی‌اترسولفون دارای ٪۰/۴ وزنی

جدول ۳- پارامترهای زبری سطح غشاهای خام و ماتریس ترکیبی (اندازه پویش µm ۵ × ۵).

Table 3. The surface roughness parameters of the neat and mixed matrix membranes (scan size= 5µm×5µm).

Sample	R_a (nm)	R_z (nm)	R_q (nm)	R_y (nm)
Neat PES	4.16±0.43	30.09±0.28	6.14±0.21	69.93±0.55
PES-0.1% MIL-53(Al)	4.98±0.11	36.27±0.24	7.05±0.16	90.08±0.15
PES-0.4% MIL-53(Al)	6.1±0.21	39.25±0.51	8.35±0.66	116.05±0.22
PES-0.8% MIL-53(Al)	10.52±0.28	61.56±0.34	13.01±0.36	156.15±0.43

جدول ۴- تکرارپذیری نتایج آزمون‌های انجام‌شده روی غشاها.

Table 5. Repeatability of analysis results on membranes.

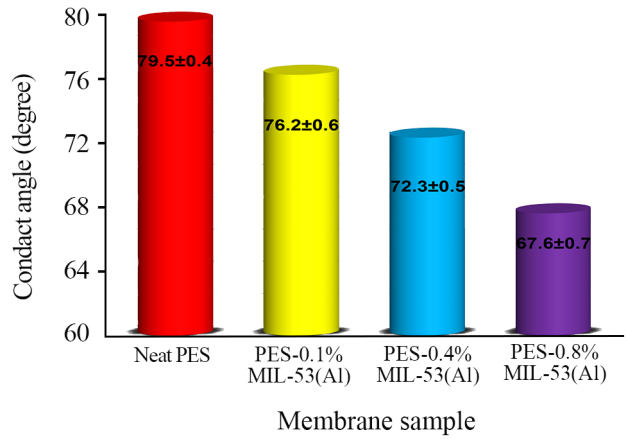
Test	Membrane	Number of membrane batches	Number of samples each batch tested
Water contact angle	Neat PES PES-0.1% MIL-53(Al) PES-0.4% MIL-53(Al) PES-0.8% MIL-53(Al)	2	3
AFM analysis	Neat PES PES-0.1% MIL-53(Al) PES-0.4% MIL-53(Al) PES-0.8% MIL-53(Al)	2	3
Dyes rejection and water permeability Dyes rejection and fluxes after long-term stability	PES-0.4% MIL-53(Al) PES-0.4% MIL-53(Al)	3 2	3 3
Fluxes vs. time	Neat PES PES-0.4% MIL-53(Al)	2	3

نانوذره برای بررسی شار و پس‌زنی رنگینه طی ۷ روز به‌طور پیوسته، ارزیابی شد (شکل ۱۰ (a)). طبق این آزمون مشخص شد، نمونه پلی‌اترسولفون دارای ۰/۴٪ وزنی نانوذره عملکرد بسیار خوبی در پس‌زنی رنگینه به‌صورت بلندمدت دارد، زیرا فقط افت ناچیزی در پس‌زنی تمام رنگینه‌ها دیده شد. همچنین، پس از گذشت ۷ روز، شار غشا نیز با کاهش نسبتاً ناچیزی روبه‌رو شد که این به‌معنای جرم‌گرفتگی بسیار کم در سطح غشا و در نتیجه، عملکرد ضدجرم‌گرفتگی خوب غشاست. بنابراین می‌توان تأیید کرد، عملکرد پس‌زنی غشای تهیه‌شده بسیار زیاد بوده و در نتیجه جرم‌گرفتگی یا جذب سطحی حاصل نشده است.

جدول ۵- مقایسه غشاهای نانوفیلتری گزارش‌شده در مراجع و نمونه پلی‌اترسولفون-۰/۴٪ MIL-53 (Al) تهیه‌شده در این مطالعه.

Table 4. Comparing nanofiltration membranes reported in the literature and the polyethersulfone-0.4% MIL-53(Al) sample fabricated in this study.

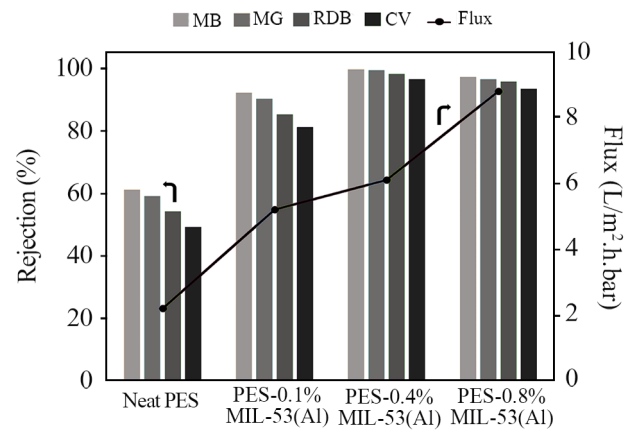
Nanofiltration membrane	Dye (M_w)	Rejection (%)	Flux ($L/m^2.h.bar$), Pressure (bar)	Ref.
PSF/MIL-53 (Al)	MG (653.2 Da) RDB (479 Da) CV (407.9 Da) MB (319 Da)	99.4 99.1 98.6 97.9	6.1 , 6	This study
ZIF-8/Polyethyleneimine	Methyl orange (327 Da) Acid fuschin (585 Da)	81.2 94.4	45, 2 51, 2	29
MIL-53 (Al)/poly(*m*-phenylene isophthalamide)	Nitroso-R salt (356 Da) Xylenol orange (672 Da)	81.3 98.7	4.5, 10	28



شکل ۸- نتایج زاویه تماس آب غشاهای ساخته‌شده.

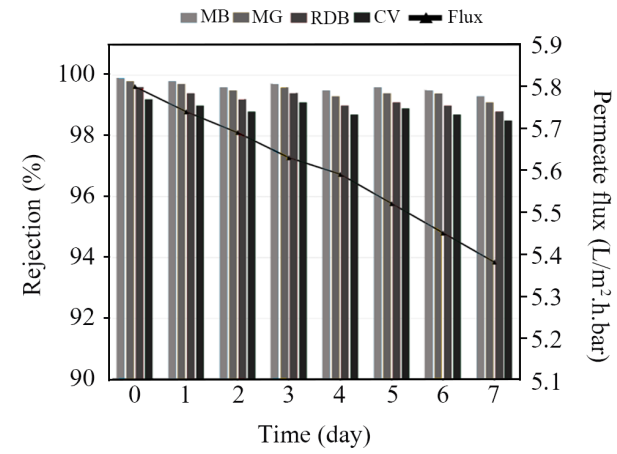
Fig. 8. Water contact angle results of the fabricated membranes.

همچنین، عملکرد ضدجرم‌گرفتگی نیز با بررسی شار آب غشای پلی‌اترسولفون دارای ٪۰/۴ وزنی نانوذره و غشای خام با اندازه‌گیری پیوسته شار آب به‌مدت ۱۰ h ارزیابی شد (شکل ۱۰ (b)). تمام نتایج نشان داد، عملکرد ضدجرم‌گرفتگی غشا با افزودن نانوذره به‌مقدار بسیار زیادی افزایش یافته است، زیرا کاهش بسیار ناچیزی در شار آب نمونه پلی‌اترسولفون دارای ٪۰/۴ وزنی نانوذره در مقایسه با نمونه خام نشان داده شد. این موضوع می‌تواند به‌دلیل منفذهای موجود در نانوذرات MIL-53(Al) باشد که مسیر اضافی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم می‌آورد. همچنین، می‌توان از این آزمون نتیجه‌گیری کرد، جرم‌گرفتگی منفذها در غشاهای تهیه‌شده به‌قدری کم است که

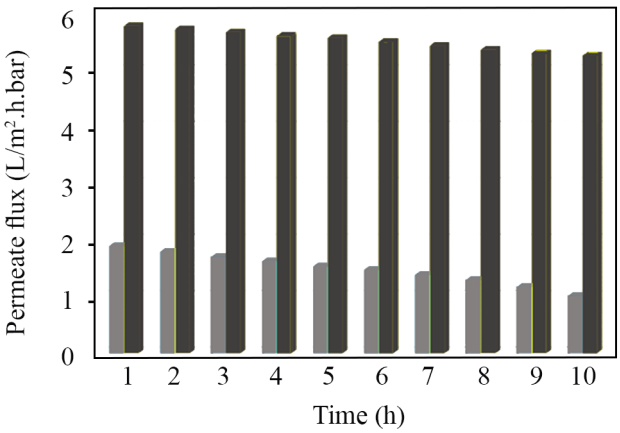


شکل ۹- عملکرد شار آب و پس‌زنی رنگینه‌ها در غشاهای تهیه‌شده.

Fig. 9. Water flux and dyes rejection performance of the prepared membranes.



(a)



(b)

شکل ۱۰- عملکرد غشای پلی‌اترسولفون دارای ٪۰/۴ MIL-53(Al): (a) دوام بلندمدت و (b) ضدجرم‌گرفتگی از نظر شار تراوا برحسب زمان.

Fig. 10. the Performance of polyethersulfone-0.4% MIL-53(Al) membrane: (a) long-term durability and (b) antifouling in terms of permeate flux vs. time.

نمی‌تواند اثر چشمگیری بر عملکرد پس‌زنی داشته باشد. تکرارپذیری داده‌های مربوط به این بخش در جدول ۵ آمده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش ادغام‌شده جدایی فاز القایی با بخار و با ضدحلال برای تهیه غشاهای ماتریس ترکیبی پلی‌اترسولفون-

نانوذرات MIL-53(Al) استفاده شد. به‌دلیل داشتن اندازه منفذهای کوچک، ماهیت آب‌دوست، پایداری زیاد در محیط‌های آبی و نیز قابلیت ایجاد مسیر عبوری اضافی برای مولکول‌های آب، نانوذرات MIL-53(Al) به داخل ماتریس غشاها افزوده شدند. مطابق آزمون شکل‌شناسی سطح بالایی غشاها مشخص شد، هرچقدر مقدار نانوذرات MIL-53(Al) در ترکیب اجزای غشا بیشتر شود، ساختار نانوذرات از حالت کروی به سمت میله‌ای بیشتر متمایل می‌شود. همچنین، بررسی شکل‌شناسی سطح مقطع غشاها نیز نشان داد، شکل‌شناسی اسفنجی، سلول‌باز و نامتقارن به‌همراه ساختارهای انگشتی در ساختار غشاها تشکیل شده‌اند که حاصل استفاده از روش جدایی فاز القایی با بخار، غلظت زیاد دی‌متیل‌فرمامید و نیز استفاده از حلال کمکی دی‌اکسان در محلول پلیمری است. همچنین، اثر غلظت نانوذرات بر عملکرد شار و نیز پس‌زنی رنگینه‌های مختلف بررسی شد. بدین منظور، غشاهای با ترکیب درصدهای مختلف از نانوذره تهیه و مشخص شد، غشای دارای ٪۴ وزنی نانوذره بیشترین عملکرد را در پس‌زنی رنگینه‌های مختلف با شار خوب نشان داد که این موضوع تأییدی بر خواص بسیار خوب این غشا در زمینه جداسازی رنگینه است.

مراجع

1. Celik E., Park H., Choi H., and Choi H., Carbon Nanotube Blended Polyethersulfone Membranes for Fouling Control in Water Treatment, *Water Res*., **45**, 274-282, 2011.
2. Stoller M., Effective Fouling Inhibition by Critical Flux Based Optimization Methods on a NF Membrane Module for Olive Mill Wastewater Treatment, *Chem. Eng. J*., **168**, 1140-1148, 2011.
3. Mousavi G., Bakeri G., and Mirimani S.M., Modification and Performance Enhancement of PVC Ultrafiltration Membrane by Grafting of Sulfonated Polystyrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*. (*Persian*), **33**, 243-254, 2020.
4. Bolong N., Ismail A., Salim M., Rana D., and Matsuura T., Development and Characterization of Novel Charged Surface Modification Macromolecule to Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane with Polyvinylpyrrolidone and Water, *J. Membr. Sci.*, **331**, 40-49, 2009.
5. Zhao C., Xue J., Ran F., and Sun S., Modification of Polyethersulfone Membranes–A Review of Methods, *Prog. Mater. Sci*., **58**, 76-150, 2013.
6. Mosqueda-Jimenez D., Narbaitz R., and Matsuura T., Manufacturing Conditions of Surface-Modified Membranes: Effects on Ultrafiltration Performance, *Sep. Purif. Technol*., **37**, 51-67, 2004.
7. Ahmad A., Abdulkarim A., Ooi B., and Ismail S., Recent Development in Additives Modifications of Polyethersulfone Membrane for Flux Enhancement, *Chem. Eng. J*., **223**, 246-267, 2013.
8. Rambabu K., Bharath G., Monash P., Velu S., Banat F., Naushad M., Arthanareeswaran G., and Show P.L., Effective Treatment of Dye Polluted Wastewater Using Nanoporous $CaCl_2$ Modified Polyethersulfone Membrane, *Process Saf. Env. Prot.*, **124**, 266-278, 2019.
9. Heidari A.A. and Mahdavi H., Polyethylene Coated with MnO_2 Nanoparticles as Thin Film Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration, *ACS Appl. Nano Mater*., **4**, 2768-2782, 2021.
10. Wang N., Liu T., Shen H., Ji S., Li J.R., and Zhang R., Ceramic Tubular MOF Hybrid Membrane Fabricated through In Situ Layer-by-layer self-Assembly for Nanofiltration, *AIChE J*., **62**, 538-546, 2016.
11. Nguyen H.T.V., Ngo T.H.A., Do K.D., Nguyen M.N., Dang N.T.T., Nguyen T.T.H., Vien V., and Vu T.A., Preparation and Characterization of a Hydrophilic Polysulfone Membrane Using Graphene Oxide, *J. Chem*., **2019**, 2019.
12. Ismail N., Venault A., Mikkola J.-P., Bouyer D., Drioli E., and Kiadeh N.T.H., Investigating the Potential of Membranes Formed by the Vapor Induced Phase Separation Process, *J. Membr. Sci*., **597**, 117601, 2020.
13. Bagnato G., Figoli A., Garbe R., Russo F., Galiano F., and Sanna A., Development of Ru-PEEK-WC Catalytic Membrane Using a More Sustainable Solvent for Stable Hydrogenation Reactions, *Fuel Proces. Technol*., **216**, 106766, 2021.
14. Wang M., Huang Y.W., Chen Y., Yan X., Xu W.Y., and Lang W.Z., Poly(vinylidene fluoride) Membranes Fabricated by Vapor-Induced Phase Separation (VIPS) for the Adsorption Removal of VB12 from Aqueous Solution, *J. Appl. Polym. Sci*.,

136, 48179, 2019.

15. Dehban A., Kargari A., and Ashtiani F.Z., Preparation and Optimization of Antifouling PPSU/PES/SiO_2 Nanocomposite Ultrafiltration Membranes by VIPS-NIPS Technique, *J. Ind. Eng. Chem*., **88**, 292-311, 2020.
16. Venault A., Chiang C.H., Chang H.Y., Hung W.S., and Chang Y., Graphene Oxide/ PVDF VIPS Membranes for Switchable, Versatile and Gravity-Driven Separation of Oil and Water, *J. Membr. Sci.,* **565**, 131-144, 2018.
17. Rahimpour A., Jahanshahi M., Khalili S., Mollahosseini A., Zirepour A., and Rajaeian B., Novel Functionalized Carbon Nanotubes for Improving the Surface Properties and Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane, *Desalination*, **286**, 99-107, 2012.
18. Akbari S. and Peyravi M., Structural Modification of Polymeric PES Membrane by SiO_2/ZIF-8 Nanoparticle for Forward Osmosis Process, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*. (*Persian*), **34**, 29-41, 2021.
19. Jimoh O.A., Okoye P.U., Otitoju T.A., and Ariffin K.S., Aragonite Precipitated Calcium Carbonate from Magnesium Rich Carbonate Rock for Polyethersulfone Hollow Fibre Membrane Application, *J. Clean. Prod.*, **195**, 79-92, 2018.
20. Zareei F., Bandehali S., Ebrahimi M., and Hosseini S.M., Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci*. *Technol*. (*Persian*), **33**, 385-400, 2020.
21. Ghaemi N. and Nasirmanesh F., Synthesis of a Hybrid Organic-Inorganic Polyethersulfone Membrane Incorporated with Phosphotungstic Acid: Controversial Performance in Removal of Dinitroaniline Herbicides from Water, *J. Clean. Prod*., **182**, 259-271, 2018.
22. Zhu L., Yu H., Zhang H., Shen J., Xue L., Gao C., and van der Bruggen B., Mixed Matrix Membranes Containing MIL-53 (Al) for Potential Application in Organic Solvent Nanofiltration, *RSC Adv*., **5**, 73068-73076, 2015.
23. Dai J., Li S., Liu J., He J., Li J., Wang L., and Lei J., Fabrication and Characterization of a Defect-Free Mixed Matrix Membrane by Facile Mixing PPSU with ZIF-8 Core-Shell Microspheres for Solvent-Resistant Nanofiltration, *J. Membr. Sci*., **589**, 117261, 2019.
24. Zhang R., Ji S., Wang N., Wang L., Zhang G., Li J.R., Coordination-Driven In Situ self-Assembly Strategy for the Preparation of Metal-Organic Framework Hybrid Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed*., **53**, 9775-9779, 2014.
25. Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., CO_2/CH_4 Separation by a Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentyne/MIL-53 Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*. (*Persian*), **27**, 351-337, 2014.
26. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., and Yaghi O.M., Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework, *Nature*, **402**, 276-279, 1999.
27. Chae H.K., Siberio-Perez D.Y., Kim J., Go Y., Eddaoudi M., Matzger A.J., O'Keeffe M., and Yaghi O.M., A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals, *Nature*, **427**, 523-527, 2004.
28. Ruan H., Guo C., Yu H., Shen J., Gao C., Sotto A., and Van der Bruggen B., Fabrication of a MIL-53 (Al) Nanocomposite Membrane and Potential Application in Desalination of Dye Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 12099-12110, 2016.
29. Yang L., Wang Z., and Zhang J., Zeolite Imidazolate Framework Hybrid Nanofiltration (NF) Membranes with Enhanced Permselectivity for Dye Removal, *J. Membr. Sci.*, **532**, 76-86, 2017.
30. Jiang L.Y., Wang Y., Chung T.-S., Qiao X.Y., And Lai J.-Y., Polyimides Membranes for Pervaporation and Biofuels Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 1135-1160, 2009.
31. Chen X.Y., Hoang V.-T., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Optimization of Continuous Phase in Amino-Functionalized Metal–Organic Framework (MIL-53) Based *co*-Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO_2/CH_4 Separation, *Rsc Adv*., **3**, 24266-24279, 2013.
32. Yang J., Yan X., Xue T., and Liu Y., Enhanced CO_2 Adsorption on Al-MIL-53 by Introducing Hydroxyl Groups into the Framework, *RSC Adv*., **6**, 55266-55271, 2016.
33. Nasirian D., Salahshoori I., Sadeghi M., Rashidi N., and Hassanzadeganroudsari M., Investigation of the Gas Permeability Properties from Polysulfone/Polyethylene Glycol Composite Membrane, *Polym. Bull*., **77**, 5529-5552, 2020.
34. Li J., Wu Y.-n., Li Z., Zhu M., and Li F., Characteristics of Arsenate Removal from Water by Metal-Organic Frameworks (MOFs), *Water Sci. Technol*., **70**, 1391-1397, 2014.
35. Samui A., Pal K., Karmakar P., and Sahu S.K., In Situ Synthesized Lactobionic Acid Conjugated NMOFs, a Smart Material for Imaging and Targeted Drug Delivery in

Hepatocellular Carcinoma, *Mater. Sci. Eng.: C*, **98**, 772-781, 2019.

36. He M., Wang L., Lv Y., Wang X., Zhu J., Zhang Y., and Liu T., Novel Polydopamine/Metal Organic Framework Thin Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane for Salt Rejection and Heavy Metal Removal, *Chem. Eng. J.*, **389**, 124452, 2020.
37. Cheng X., Jiang X., Zhang Y., Lau C.H., Xie Z., Ng D., Smith S.J., Hill M.R., and Shao L., Building Additional Passageways in Polyamide Membranes with Hydrostable Metal Organic Frameworks to Recycle and Remove Organic Solutes from Various Solvents, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 38877-38886, 2017.
38. Soroko I., Makowski M., Spill F., and Livingston A., The Effect of Membrane Formation Parameters on Performance of Polyimide Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (OSN). Part B: Analysis of Evaporation Step and the Role of a Co-solvent, *J. Membr. Sci*., **381**, 163-171, 2011.
39. Ai L., Zhang C., Li L., and Jiang J., Iron Terephthalate Metal–Organic Framework: Revealing the Effective Activation of Hydrogen Peroxide for the Degradation of Organic Dye Under Visible Light Irradiation, *Appl. Catal. B: Environ*mental, **148**, 191-200, 2014.
40. Russo F., Castro-Muñoz R., Galiano F., and Figoli A., Unprecedented Preparation of Porous Matrimid® 5218 Membranes, *J. Membr. Sci*., **585**, 166-174, 2019.
41. Lin J., Zhang R., Ye W., Jullok N., Sotto A., and Van der Bruggen B., Nano-WS_2 Embedded PES Membrane with Improved Fouling and Permselectivity, *J. Colloid Interface Sci*., **396**, 120-128, 2013.
42. Nam Y.T., Kim S.J., Kang K.M., Jung W.-B., Kim D.W., and Jung H.-T., Enhanced Nanofiltration Performance of Graphene-Based Membranes on Wrinkled Polymer Supports, *Carbon*, **148**, 370-377, 2019.
43. Zhu L., Wu M., Van der Bruggen B., Lei L., and Zhu L., Effect of TiO_2 Content on the Properties of Polysulfone Nanofiltration Membranes Modified with a layer of TiO_2–Graphene Oxide, *Sep. Purif. Technol*., **242**, 116770, 2020.
44. Heidari A.A. and Mahdavi H., Thin Film Composite Solvent Resistant Nanofiltration Membrane via Interfacial Polymerization on an Engineered Polyethylene Membrane Support Coated with Polydopamine, *J. Membr. Sci.*, **634**, 119406, 2021.
45. Mahdavi H., Mazinani N., and Heidari A.A., Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)/PVDF-*g*-Polyvinylpyrrolidone (PVP)/TiO_2 Mixed Matrix Nanofiltration Membranes: Preparation and Characterization, *Polym. Int*., **69**, 1187-1195, 2020.