



حذف رنگ RG19 و RR198 با استفاده از غشاء PES اصلاح شده با نانوفیلرهای گرافن اکسایدی

افسانه شهبازی*، مهدیه آقایی، حبیب کولیوند

پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷-۱۱-۱۷
بازنگری: ۱۳۹۷-۱۲-۱۳
پذیرش: ۱۳۹۷-۱۲-۱۴
ارائه آنلاین: ۱۳۹۷-۱۲-۲۷

کلمات کلیدی:

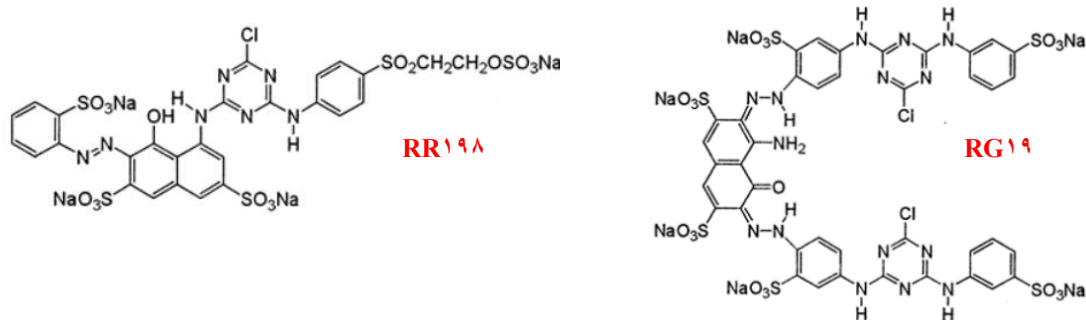
حذف رنگ
گرافن اکساید مغناطیسی
نانوفیلتراسیون
راکتیو قرمز ۱۹۸
راکتیو سبز ۱۹

خلاصه: رنگ‌های راکتیو جزء رنگ‌های محلول در آب هستند. مقدار زیادی یون هیدروکسید (OH-) وارد محیط کرده و سبب تغییر رنگ و pH می‌شوند. این رنگ‌ها سبب ایجاد مشکلاتی برای انسان و گیاهان و جانوران ساکن در محیط می‌شوند. بنابراین حذف رنگ‌های مذکور از محیط آبی امری ضروری است. در پژوهش حاضر ابتدا نانوصفحات گرافن اکساید با استفاده از روش اصلاح شده‌ی هامر سنتز گردید و گرافن اکساید مغناطیسی با روش سولوترمال تهیه شد. ویژگی نانوفیلرها با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM، VSM بررسی شد. غشاء PES با استفاده از نانوفیلرهای GO و mGO طی فرآیند جدایش فاز ساخته و مورفولوژی سطح و آبدوستی غشاء با استفاده از آنالیزهای SEM، تخلخل و زاویه تماس بررسی شد. پس از اندازه‌گیری شار و خواص ضدگرفتگی غشاء، میزان حذف رنگ‌های RG19 و RR198 توسط غشاء بررسی شد. نتایج نشان داد که خاصیت آبدوستی در همه غشاءهای اصلاح شده نسبت به غشاء خالص بهبود یافته. غشاء PES-mGO آبدوستی بیشتری نسبت به غشاء PES-GO دارد؛ غشاء حاوی PES-mGO زاویه تماس آب، ۴/۰۷ درجه نسبت به غشاء PES-GO کاهش یافت. تخلخل غشاء PES-mGO نسبت به PES-GO بیشتر بوده و میزان شار غشاء PES-mGO ۲۰۳٪ نسبت به غشاء PES-GO بیشتر شد. بازیابی شار غشاء PES-mGO به مقدار ۵۷٪ از غشاء PES-GO بیشتر شد. کارایی غشاء PES-mGO در مقابل حذف رنگ RG19 و RR198 به ترتیب ۱٪ و ۴٪ بیشتر از غشاء PES-GO شد. با توجه به نتایج می‌توان گفت که نانوفیلر گرافن اکساید مغناطیسی کارایی بهتری در اصلاح غشاء و حذف رنگ از محلول آبی دارد.

۱- مقدمه

آلاینده‌های مختلف رنگ‌ها یکی از مهم‌ترین آلاینده‌هایی هستند که به رغم اثرات مخربی که بر روی محیط‌های آبی دارند، به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شوند. از مهم‌ترین صنایعی که سبب ورود رنگ‌ها به محیط آبی می‌شوند می‌توان به صنایع رنگرزی، چاپ، صنایع غذایی، نساجی و غیره اشاره کرد. در میان این صنایع، تخلیه پساب‌های رنگی صنایع نساجی، معضلات زیست محیطی شدیدی را به وجود آورده است. صنایع نساجی دارای واحدهای مختلفی مانند نخ ریزی، ریسندگی و غیره هستند و پسماندهایی با کیفیت متفاوت تولید می‌کنند، عمده‌ترین اثر نامطلوب فاضلاب صنایع نساجی مربوط به فرایندهای رنگرزی و تکمیل است. در واقع رنگ‌زاهای نساجی یکی از

آب یکی از مهم‌ترین منابع طبیعی مورد نیاز بشر و در عین حال یکی از تاثیر پذیرترین محیط‌های طبیعی محسوب می‌شود. رشد جمعیت و در پی آن توسعه شهری، توسعه صنایع، کاهش بارندگی و غیره سبب افزایش روزافزون تقاضای آب شده و فشار بر روی منابع آبی را در پی داشته است [۱، ۲]. طی دهه‌های اخیر منابع آبی در معرض انواع آلودگی‌های میکروبی و شیمیایی مختلف قرار گرفته‌اند که در این بین تخلیه پساب صنایع آلاینده به منابع آب سطحی یکی از بحث برانگیزترین چالش‌های زیست محیطی محسوب می‌شود [۳]. در میان * نویسنده عهده‌دار مکاتبات: a_shahbazi@sbu.ac.ir



شکل ۱. ساختار شیمیایی مولکولی RR198 و RG19

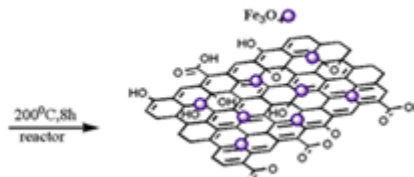
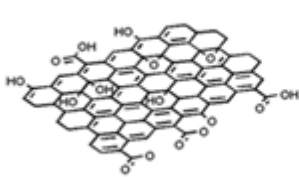
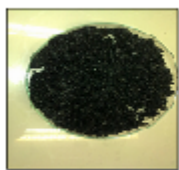
Fig. 1. Molecular structure of RR198 and RG19

رنگ RR198 از جمله رنگ‌های آنیونی و مونوازو با فرمول مولکولی $C_{27}H_{18}C_1N_7Na_4O_{16}S_5$ و جرم مولی $968/21$ گرم بر مول می‌باشد و دارای دو گروه عاملی محکم، در مقایسه با سایر رنگ‌های ری‌اکتیو است [۸]. حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار این رنگ باعث سمیت و سرطان‌زایی آن شده و آن را از لحاظ زیستی غیرقابل تجزیه می‌کند. این رنگ آنیونی به دلیل حضور گروه‌های سولفیت (SO_3) بار منفی دارد. این ترکیب محلول در آب بوده و هنگامی که اکسید می‌شود یک رنگ قرمز پر رنگ ایجاد می‌کند. از این رنگ بیشتر در صنایع نساجی و پلاستیک سازی استفاده می‌شود [۵]. رنگ RG19 از جمله رنگ‌های آنیونی و آزو با فرمول شیمیایی $C_{40}H_{23}C_{12}N_{15}Na_6O_{19}S_6$ و جرم مولی $1418/90$ گرم بر مول بوده و دارای دو گروه عاملی محکم است [۹]. این رنگ آنیونی به دلیل حضور ۶ گروه سولفیت (SO_3) دارای بار منفی است. این ترکیب محلول در آب بوده و هنگامی که اکسید می‌شود یک رنگ سبز پررنگ ایجاد می‌کند. شکل ۱ ساختار شیمیایی مولکول RR198 و RG19 را نشان می‌دهد.

به طور کلی ورود این رنگ‌ها به محیط طبیعی اثرات مخربی بر روی انسان‌ها و موجودات زنده دیگر می‌گذارد. به همین دلیل تصفیه پساب‌های حاوی این رنگ‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد. یکی از موثرترین فناوری‌های مورد استفاده در زمینه تصفیه منابع آب و فاضلاب، استفاده از فناوری‌های غشائی است. مهم‌ترین مزیت فناوری‌های غشائی عملکرد انتخابی آن‌ها می‌باشد. فناوری‌های غشائی شامل روش‌هایی از قبیل میکروفیلتراسیون، الترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون است. نانوفیلتراسیون یکی از جدیدترین فرآیندهای غشائی می‌باشد. این غشاءها با کمک بارسطحی خود و اندازه

متداول‌ترین مواد شیمیایی مصرفی می‌باشند [۴]. برآوردها نشان داده که حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از رنگ‌های استفاده شده در صنایع مختلف توسط پساب آن‌ها وارد محیط‌های آبی می‌شوند. با توجه به منشاء شیمیائی رنگ‌ها و ساختار پیچیده‌ای که دارند؛ به محض ورود به منابع آبی سبب کاهش تجزیه زیستی محیط طبیعی شده و خسارات فراوانی را به محیط زیست وارد می‌کنند. بنابراین تصفیه پساب‌های حاوی چنین رنگ‌هایی به خاطر اثرات سمی و اثرات زیباشناختی آن‌ها بر محیط‌های آبی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است [۵]. با توجه به آمارهای ارائه شده میزان فاضلاب تولیدی توسط صنایع عمده در شهر تهران بیش از ۶۵ میلیون مترمکعب در سال برآورده شده است. از این میان میزان کل فاضلاب تولیدی صنایع نساجی تهران بزرگ طبق برآوردهای صورت گرفته بیش از ۶۸۰۰۰۰۰ مترمکعب در سال است. بر طبق پژوهشی که توسط زهرا رحمانی و همکارانش در سال ۱۳۹۰ بر روی فاضلاب صنایع نساجی واقع در منطقه ۲۱ تهران بزرگ صورت گرفت به طور خلاصه مشاهده شد که پساب اکثر صنایع نساجی واقع در منطقه مورد مطالعه، از حد مجاز استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست فراتر رفته و نیاز به بررسی و نظارت بیشتری دارند [۶]. رنگ‌ها معمولاً به سه دسته کلی رنگ‌های آنیونی، کاتیونی و غیر یونی تقسیم می‌شوند. رنگ‌های آنیونی محلول در آب هستند. بار سطحی آن‌ها منفی می‌باشد و مقدار زیادی یون هیدروکسید ($-OH$) وارد محیط آبی می‌کنند. به دلیل بارسطحی منفی با مواد دارای بار مثبت در محلول واکنش می‌دهند [۷]. از جمله رنگ‌های آنیونی پرکاربرد در صنایع می‌توان به رنگ‌های Reactive Green 19 (RG19) و Reactive Red 198 (RR198) اشاره کرد.

گرافن اکساید (GO)



گرافن اکساید مغناطیسی (mGO)

شکل ۲. نشان دادن نانو ذرات سنتز شده Fe_3O_4 بر روی سطح GO

Fig. 2. Blending Fe_3O_4 nanoparticles onto GO surface

گرم P_2O_5 اضافه شد. مخلوط به رنگ آبی تیره درآمده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم‌زده شد. سپس محصول اولیه فیلتر گردیده و مجدداً در ۱۲ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ حل شد و ۱/۵ گرم پتاسیم پرمنگنات به تدریج به محلول اضافه شد. در طی فرآوری برای جلوگیری از افزایش دما به بیش از ۲۰ درجه سلسیوس، از آب یخ در مخزن دوجداره استفاده گردید. محلول به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵ درجه سلسیوس بر روی هم‌زن قرار گرفت. سپس ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪) به محلول اضافه شد و رنگ محلول از قهوه‌ای به رنگ زرد روشن تغییر یافت. در نهایت محلول تولید شده با محلول اسیدکلریدریک و آب مقطر تا زمانیکه مقدار pH خنثی گردد شسته شد. در نهایت گرافن اکساید تهیه شده در دمای محیط خشک شد. نانو صفحات سنتز شده به رنگ سیاه با لایه‌های بسیار ظریف و نازک درآمدند. سپس نانوذرات مغناطیسی گرافن با استفاده از روش سولوترمال سنتز شد [۱۲]. ابتدا ۱/۰۵ گرم کلرید آهن شش‌آبه به GO پخش‌شده در ۳۰ میلی‌لیتر اتیلن‌گلیکول اضافه گردید. سپس به محلول حاصل ۲/۶۳ گرم سدیم‌استات افزوده شد. محلول به دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد. پس از این مدت محلولی به رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد. محلول حاصل به اتوکلاو دوجداره ۱۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس در آن قرار گرفت. پس از سرد شدن محلول تا دمای محیط، رسوب سیاه رنگ تشکیل شده با استفاده از آهن‌ربایی با میدان ۱/۲ تسلا از محلول جدا شده و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. سپس به مدت ۶ ساعت در آونی با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. شکل ۲ نشان‌دهنده نانو ذرات سنتز شده Fe_3O_4 بر روی سطح GO را

حفره‌هایی که دارند سبب جداسازی یون‌ها از محلول خوراک می‌شوند. نانوفیلتراسیون از نظر هزینه انرژی دفع یون و ابعاد حفره‌ها در بین روش‌های دیگر شرایط بهینه‌ای را ایجاد کرده است. از غشاءهای نانوفیلتراسیون جهت رنگ‌زدایی، تصفیه پساب‌های نساجی و غیره استفاده می‌شود [۱۰].

هدف تحقیق حاضر ساخت غشاء PES با استفاده از نانوفیلترهای مغناطیسی و غیر مغناطیسی گرافن اکساید و بررسی کارایی غشاءهای سنتز شده در حذف دو رنگ RR198 و RG19 با استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پلی‌اتر سولفون (PES، ۵۸۰۰۰ گرم بر مول) از شرکت BASF آلمان، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP، ۶۷۰۰۰ گرم بر مول، دی‌متیل‌استامید (DMAc، ۸۷/۱۲ گرم بر مول)، آلبومین خونابه‌گاو (BSA، ۲۹۰۰۰ گرم بر مول)، گرافیت، راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198)، ۹۸۴/۲ گرم بر مول) و راکتیو سبز ۱۹ (RG19، ۱۴۱۸/۹ گرم بر مول)، پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$)، پتاسیم پر سولفات ($K_2S_2O_8$)، فسفروز پنتوکساید (P_2O_5)، سدیم هیدروکساید (NaOH)، اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

۲-۲- سنتز نانوفیلترهای GO و mGO

نانو صفحات گرافن اکساید (GO) از پودر طبیعی گرافیت با روش اصلاح شده هامر سنتز گردید [۱۱]. پودر گرافیت (۰/۳ گرم) به محلول حاوی ۲ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ، ۰/۳ گرم $S_2O_8K_2$ و ۰/۵

جدول ۱. درصد وزنی ترکیبات درون محلول‌ها در برابر پلیمر (بر حسب گرم)

Table 1. Composition of casting solutions

نمونه	پلیمر (PES)	حلال (DMAC)	متخلخل‌کننده (PVP)	گرافن اکساید
PES	۴/۲	۱۵/۸	۰/۰۴۲	۰
PES-GO ۰/۲۵ wt%	۴/۲	۱۵/۸	۰/۰۴۲	۰/۰۱۰۵
PES-mGO ۰/۲۵ wt%	۴/۲	۱۵/۸	۰/۰۴۲	۰/۰۱۰۵



شکل ۳. الف) تصویر غشاهای سنتز شده (ب) و دستگاه تست غشاء انتها بسته

Fig. 3. Prepared membranes (a) and dead-end filtration system (b)

نشان می‌دهد.

۳-۲- ساخت غشاهای نانوکامپوزیت

غشاهای نانوفیلتراسیون PES اصلاح شده با نانوفیلرهای GO و mGO به روش غوطه‌وری و با مکانیزم جدایش فاز ساخته شد [۱۳]. ابتدا مقدار مواد لازم جهت ساخت غشاء، براساس فرمولاسیون هر غشاء و نسبت وزنی موجود برای هر یک از مواد تشکیل دهنده آن محاسبه شد. جدول ۱ درصد وزنی ترکیبات درون محلول‌ها در برابر پلیمر را نشان می‌دهد. در مرحله دوم تمام شیشه‌های نمونه توزین شده و به مقدار ۱۵/۸ گرم از حلال، داخل آن‌ها ریخته شد. سپس مقادیر نانوفیلر موردنظر را داخل شیشه‌های نمونه ریخته و به مدت ۲ ساعت به کمک روش فراصوت و با دستگاه اولتراسونیک مخلوط شدند. در مرحله بعد ۱٪ وزنی PVP به عنوان ماده متخلخل کننده و ۲۱٪ وزنی PES را در دمای اتاق به آرامی به محلول اضافه کرده و با کمک همزن مکانیکی هم زده شد تا زمانی که یک محلول همگن و شفاف تولید شود. محلول تولید شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و با کمک دستگاه شیکر مخلوط شد. سپس محلول ساخته شده به مدت ۱ ساعت داخل حمام اولتراسونیک قرار داده شد. در مرحله بعد محلول پلیمری با استفاده از فیلم کش دستی به ضخامت ثابت $150 \mu\text{m}$ بر روی صفحات شیشه‌ای مسطح پخش شده و در ادامه داخل حمام آب مقطر غوطه‌ور شد. بعد از جداسازی فازی و شکل‌گیری کامل ساختار، غشاهای ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت درون آب مقطر قرار داده شد. در پایان غشاهای تهیه شده در دمای محیط خشک شده و قبل از استفاده در فرآیند فیلتراسیون به مدت ۲۴ ساعت درون حمام آب خیس‌انده شد. نمونه ایی از غشاء ساخته شده در شکل ۳ الف) نشان داده شده است.

۴-۲- شناسایی نانوفیلر و غشاهای نانوفیلتراسیون

با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) ویژگی‌های ساختار کریستالی و شیمیایی نانوفیلرها بررسی شد و با کمک زاویه پراش صحت ماده سنتز شده اثبات گردید [۱۵]. برای شناسایی نانوذرات گرافن اکساید آنالیز XRD در محدوده زاویه‌ای $2\theta = 10-80$ به

۵-۲- نانوفیلتراسیون رنگ‌های RR198 و RG19 با استفاده از غشاهای PES-GO ۰/ wt%۲۵ و PES-mGO ۰/ wt%۲۵ برای ارزیابی شار غشاهای ساخته‌شده و کارایی فرایند نانوفیلتراسیون، از دستگاه تست غشاء انتها بسته استفاده شد (شکل ۳ (ب)). این دستگاه شامل ۴ عدد مخزن استوانه‌ای از جنس چدن و پلاستیک فشرده با حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر، مساحت سطح موثر ۱۹/۶ سانتی‌مترمربع (شکل ۳) و فشار ۳ bar می‌باشد. برای بدست آوردن شار غشاء، میزان شار آب مقطر به مدت ۱ ساعت و تحت فشار ۳ bar اندازه‌گیری شد. به این صورت که حجم آب عبوری از واحد سطح غشاء در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه‌ای اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس میزان شار غشاء با کمک معادله ۲ محاسبه شد [۱۷].

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

J_w : شار غشاء، M: حجم آب عبوری از غشاء، A: مساحت سطح موثر غشاء و t: مدت زمان عبور آب

برای بدست آوردن نرخ بازیابی غشاء از پودر BSA (آلبومین خونابه گاوی) استفاده گردید. BSA یک نماینده بسیار مناسب برای موادی است که سبب ایجاد گرفتگی در غشاء می‌شوند. برای انجام این آزمایش محلول ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر BSA به مدت ۹۰ دقیقه از غشاء عبور داده شد. سپس غشاء را با آب مقطر شسته و به مدت ۲۰ دقیقه داخل آب مقطر قرار داده تا ترکیبات چسبیده به آن تا حدی در آب حل و اصطلاحاً غشاء بازیابی شود. در ادامه غشاء شسته‌شده مجدداً داخل سل گذاشته و این بار آب مقطر به مدت ۶۰ دقیقه از آن عبور داده شد و میزان شار آب عبوری ثبت گردید. با استفاده از معادله ۳ میزان بازیابی شار غشاء (FRR) محاسبه گردید [۱۷].

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$FRR(\%)$: درصد بازیابی شار غشاء، $J_{w,2}$: شار ثانویه غشاء (شار

۶۰ دقیقه دوم) و $J_{w,1}$: شار اولیه غشاء (شار ۶۰ دقیقه اول)

برای بررسی قابلیت غشاء در حذف رنگ، پساب ساختگی (محلول آبی) از رنگ‌های RG19 و RR198 با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و $pH=7$ تهیه شد و به مدت یک ساعت و تحت فشار ۳ bar از غشاء عبور داده شد. غلظت رنگ در جریان عبوری از غشاء با استفاده از

وسیله دستگاه (Philips-PW 17C diffractometer) مجهز به آند مس انجام شد. همچنین برای بررسی ویژگی ذرات در مقیاس نانو از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی که یکی از روش‌های مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده است استفاده شد. برای انجام این آنالیز از دستگاه Field emission Scanning electron microscopy (FESEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN، کشور جمهوری چک استفاده شد. برای بررسی خاصیت مغناطیسی نانوفیلرها از آنالیز VSM و دستگاه مغناطیس‌سنج (Vibrating-sample magnetometer) نمونه ارتعاش، جهت اندازه‌گیری خواص ماده استفاده شد. همچنین برای بررسی گروه‌های عاملی بر روی سطح گرافن اکساید و گرافن اکساید مغناطیسی از آنالیز FTIR در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} استفاده شد.

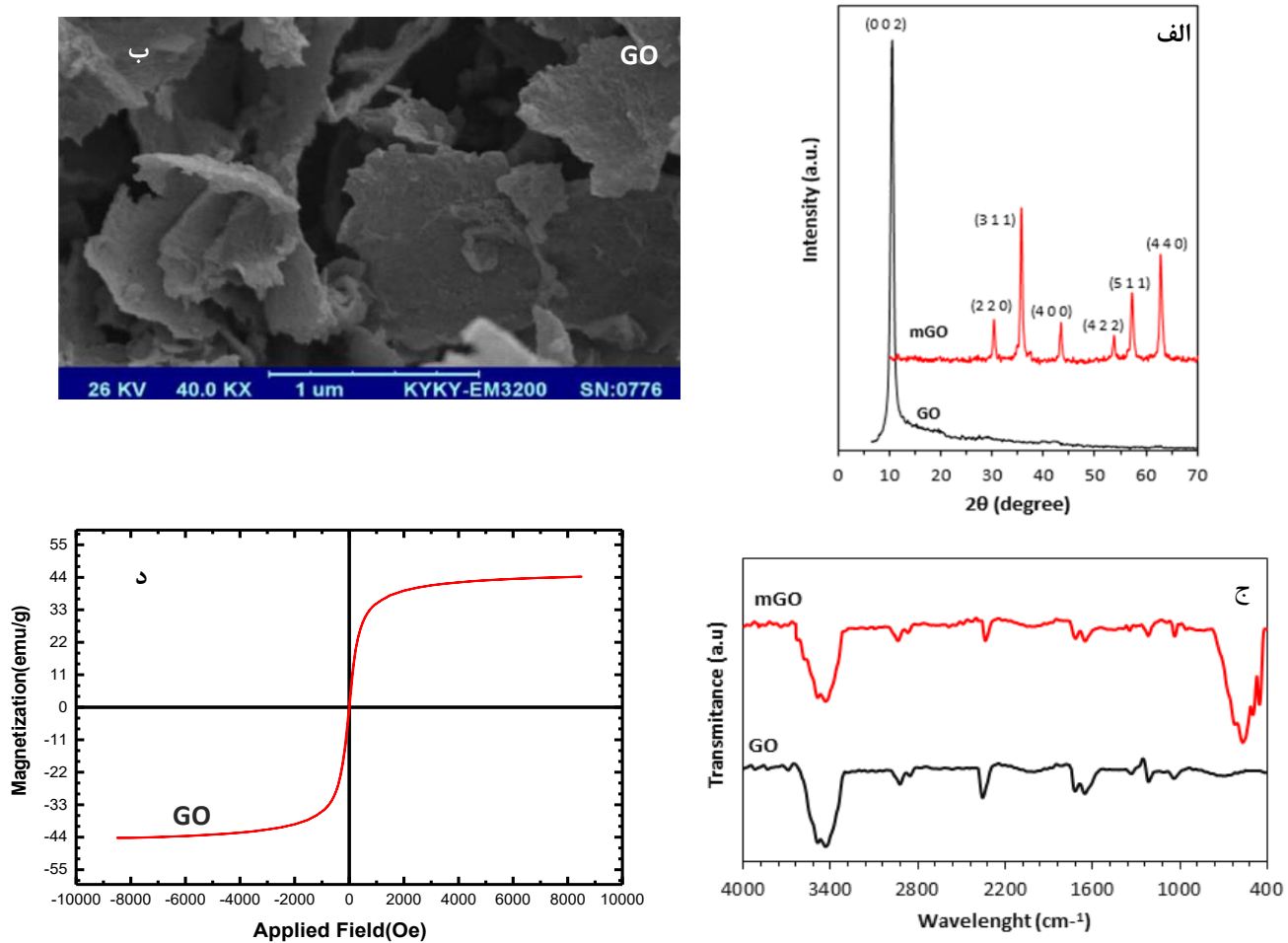
برای شناسایی خاصیت آب‌دوستی غشاهای سنتز شده از آنالیز زاویه تماس استفاده شد هرچه زاویه تماس به صفر نزدیک‌تر باشد نشان دهنده آب‌دوست بودن سطح است؛ اما هرچه بزرگ‌تر باشد آب‌گریز بودن سطح جامد را نشان می‌دهد [۱۶]. برای اندازه‌گیری زاویه تماس یک قطره آب مقطر بر روی سطح غشاء چکانده شده و از فاصله معین از آن عکسبرداری شد. در ادامه تصویر قطره آب بر روی سطح غشاء در نرم‌افزار ImageJ تحلیل شده و زاویه تماس قطره با سطح غشاء اندازه‌گیری شد. برای به حداقل رساندن خطای مربوط به اندازه‌گیری‌ها، زاویه تماس در پنج مکان مختلف از نمونه اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها به عنوان زاویه تماس نهایی گزارش شد.

از آنجا که مورفولوژی غشاء تاثیر بسزایی بر عملکرد آن دارد لذا برای آشکار شدن تاثیر GO و mGO بر روی غشاء، از آنالیز SEM استفاده شد. عکسبرداری از غشاء در دو وضعیت سطحی و مقطعی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. همچنین برای بررسی میزان تخلخل غشاهای ساخته شده از آنالیز تعیین تخلخل با استفاده از روش وزن سنجی و با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد [۱۷].

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times I \times d_w} \quad (1)$$

ε : تخلخل کلی غشاء، ω_1 : وزن خیس غشاء، ω_2 : وزن خشک

غشاء، A: مساحت سطح غشاء، I: ضخامت غشاء و d_w : چگالی آب



شکل ۴. (الف) نتایج آنالیز XRD، (ب) نتایج آنالیز SEM، (ج) نتایج آنالیز FTIR و (د) نتایج آنالیز VSM.

Fig. 4. The results of XRD (a), SEM (b), FTIR (c) and VSM (d) analysis

۱۰ تا ۸۰ درجه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک $\theta = 10/8^\circ$ که مشخصه اصلی GO سنتز شده است، در الگوی XRD نمایان گردیده است. به طور معمول نانوفیلرها دارای شش پیک اصلی در $10/8^\circ$ ، $31/1^\circ$ ، $35/3^\circ$ ، $43/72^\circ$ ، $53/68^\circ$ و $56/8^\circ$ و $62/38^\circ$ هستند که به ترتیب مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است که به خوبی در تمامی نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴ قابل مشاهده است. نتیجه آنالیز با کد (ICSD POWD-12++) مطابقت دارد و حاکی از سنتز نانوذرات می‌باشد. پیک‌ها با قله‌های تیز تأیید کننده ساختار بلورین نانومواد سنتز شده است [۱۸]. نتایج آنالیز SEM در قسمت ب شکل ۴ نشان داده شده و بیانگر ساختار صفحه مانند با

دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شده و میزان حذف آلاینده مورد نظر از طریق معادله ۴ محاسبه گردید.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

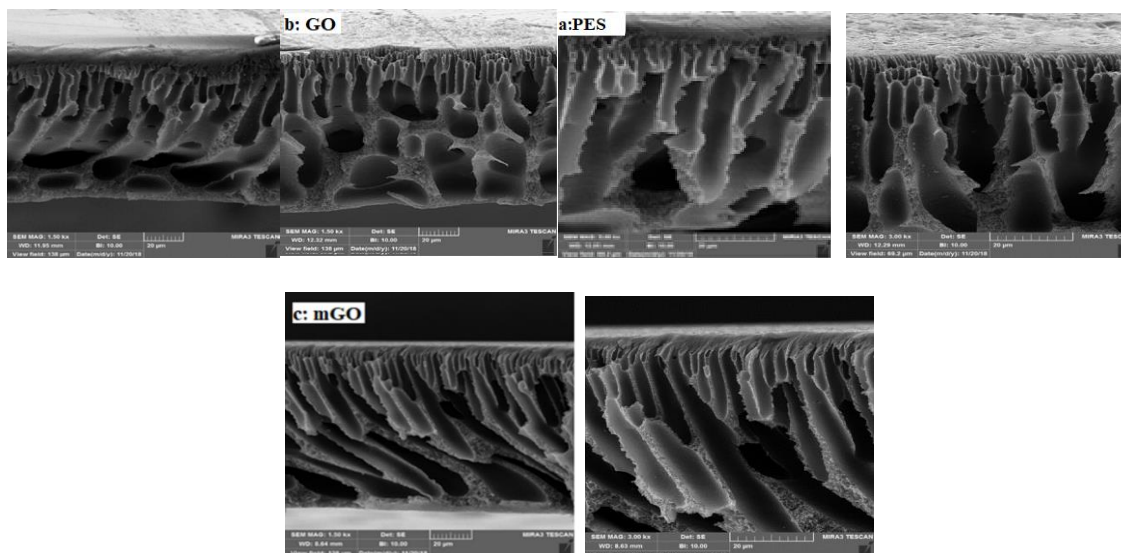
R: درصد حذف رنگ، C_0 : غلظت رنگ در محلول خوراک و C:

غلظت رنگ در جریان عبوری

۳- نتایج آزمایشات و بحث

۳-۱- نتایج آنالیزهای شناسایی نانوفیلر

شکل ۴ قسمت الف الگوی XRD، GO و mGO را در محدوده



شکل ۵ نتایج آنالیز SEM برش عرضی غشاء PES

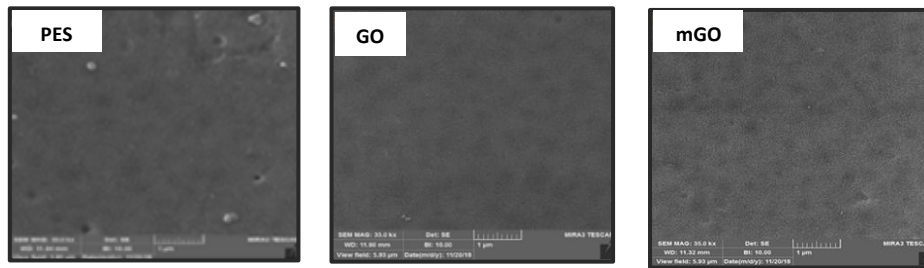
Fig. 5. Cross-sectional SEM images of PES membrane

به وضوح نامتقارن بودن ساختار غشاءها را نشان می‌دهند. همه نمونه‌های غشائی PES ساختاری نامتقارن را نشان می‌دهند که شامل لایه بالایی چگال و لایه زیرین متخلخل و دارای ساختار انگشت مانند است. لایه متراکم بالایی مسئولیت تراوش و پس‌زنی محلول‌ها و لایه‌های زیرین نقش حفاظت و استحکام غشاء را بر عهده دارند [۱۹]. در غشاءهای نانوفیلتراسیون PES خالص تمایل زیاد بین حلال (DMAC) و غیرحلال (آب) و نیز جدایش آبی در حین فرایند جدایش فازی حفره‌های انگشت مانند بزرگی را ایجاد می‌کند. در واقع تمایل زیاد بین حلال و آب موجب افزایش تبادل حلال و آب در فرایند تشکیل غشاء می‌شود و همین امر موجب ایجاد غشاءهایی با تخلخل بالا می‌شود. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود غشاءهای اصلاح شده با نانوفیلرها ساختاری مشابه با غشاءهای بدون اصلاح با نانوفیلرها را نشان می‌دهند. این نکته نشان‌دهنده این است که افزودن نانوفیلرها به محلول پلیمری؛ مکانیزم تشکیل غشاء را دچار دگرگونی نکرده است. با اضافه کردن GO به PES تعداد حفره‌ها در غشاء هیبریدی بیشتر شده و ضخامت لایه متراکم بالایی کاهش پیدا کرده است. در قسمت c شکل ۵ مشاهده می‌شود که تعداد حفره‌های غشاء mGO نسبت به غشاء GO بیشتر بوده و نانوفیلرهای mGO سبب افزایش تخلخل غشاء و افزایش ضخامت غشاء نسبت به غشاء خالص شدند.

سطحی صاف و لبه‌های ضخیم و چین خورده GO می‌باشد. قسمت ج شکل ۴ تصویر آنالیز FTIR، GO و mGO را نشان می‌دهد. پیک مشخصه جذبی $C=O$ ، $C=C$ و $C-O$ در نمونه خالص GO به ترتیب در محدوده 1731 cm^{-1} ، 1626 cm^{-1} و 1073 cm^{-1} قابل مشاهده است. در نمونه mGO پیک مشخصه جذبی Fe-O مربوط به نانوذرات در محدوده 584 cm^{-1} می‌باشد و نشان دهنده قرارگیری نانوذرات Fe_2O_3 در نمونه mGO است. قسمت د شکل ۴ نتایج آنالیز VSM را نشان می‌دهد. خاصیت مغناطیسی نانو ماده mGO با استفاده از آنالیز VSM در دمای محیط و گستره‌ی میدان 10000 Oe تا -10000 Oe اندازه‌گیری و مشخص شد که نانو ذرات mGO دارای خاصیت مغناطیسی قابل توجهی هستند و با ایجاد میدان به راحتی از محلول‌های آبی جدا می‌شود.

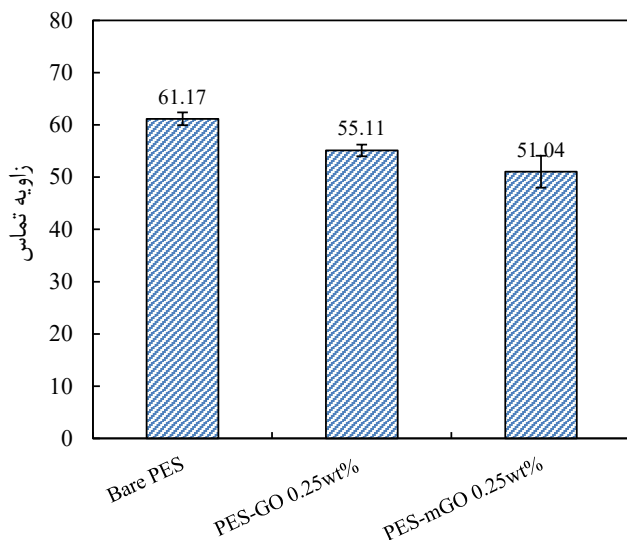
۲-۳- نتایج آنالیز شناسایی غشاء

برای شناسایی ویژگی‌های غشاء، عکسبرداری از غشاء در دو وضعیت سطحی و مقطعی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفت. شکل ۵ تصاویر مقطع عرضی غشاءهای تهیه شده را نشان می‌دهد. در این شکل به ترتیب از قسمت a تا c غشاءهای نانوفیلتراسیون PES بدون اصلاح و غشاءهای 25 wt\% PES-GO و 25 wt\% PES-GO نشان داده شده است. تصاویر



شکل ۶ نتایج آنالیز SEM مقطع سطحی غشاء PES

Fig. 6. Surface SEM images of PES membrane



شکل ۷ نتایج آنالیز زاویه تماس غشاهای نانوفیلتراسیون PES و PES ترکیب شده با GO و mGO

Fig. 7. Water contact angle results of bare, GO blended and mGO blended PES membranes

جدول ۲ نتایج حاصل از محاسبه کلی تخلخل غشاء

Table 2. Overall porosity of the membranes

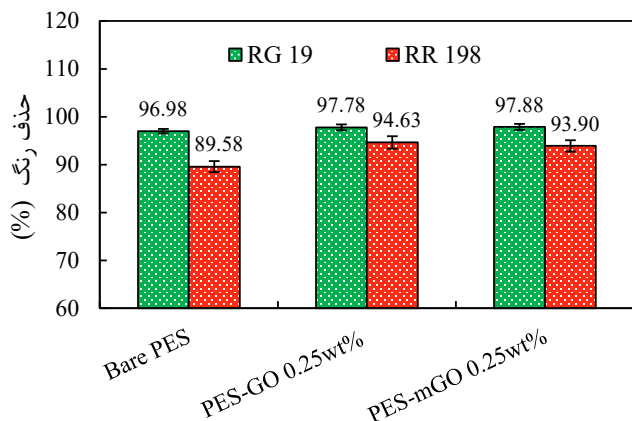
نوع غشاء	درصد تخلخل
PES	۶۸/۵ (± ۰/۷)
PES-GO ۰/۲۵ wt%	۷۳/۹ (± ۱/۰)
PES-mGO ۰/۲۵ wt%	۷۴/۶ (± ۲/۲)

پلیمر تمایل بیشتری برای ورود به فاز آبی دارد و سرعت تبادل حلال و غیرحلال افزایش می‌یابد. همین امر منجر به درشت شدن حفره‌ها

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشاء را نشان می‌دهد. به دلیل انحلال مناسب پلیمر در داخل حلال و ایجاد یک محلول همگن و پخش مناسب نانوفیلرها در محلول غشاء انتظار نمی‌رود که GO در تصاویر SEM مربوط به غشاء مشاهده شود. وجود چین خوردگی بر روی غشاء نشان دهنده پخش نامناسب GO داخل پلیمر می‌باشد. در تصاویر گرفته شده از غشاءهای مورد نظر میزان حفره و چین و چروک بر سطح غشاء عاملدار شده با GO بسیار کمتر از غشاء خالص است.

در شکل ۷ نتایج آنالیز زاویه تماس غشاءهای نانوفیلتراسیون مخلوط شده با GO و mGO نشان داده شده است. برای کاهش خطا از هر نمونه پنج بار تست گرفته شد و میانگین تست‌ها گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود زاویه تماس غشاء با افزودن نانوفیلر GO و mGO کاهش می‌یابد. خاصیت آب‌دوستی بسیار بیشتری نسبت به GO دارد. با افزودن mGO به غشاء میزان آب‌دوستی غشاء افزایش یافته و زاویه تماس غشاء از ۶۱/۲ درجه به ۵۱ درجه کاهش می‌یابد. لذا کاهش زاویه تماس بیانگر این است که غشاء سنتز شده دارای خاصیت آب‌دوستی بیشتری نسبت به غشاء PES است. در حقیقت حضور mGO سبب افزایش تراکم مراکز آب‌دوستی در سطح غشاء شده و باعث جذب و نفوذ سریع‌تر آب در سطح غشاء و کاهش زاویه تماس می‌شود.

نتایج حاصل از محاسبه کلی تخلخل غشاء در جدول ۲ نمایش داده شده است. تخلخل غشاء نانوفیلتراسیون PES با افزودن mGO افزایش یافته است. mGO به واسطه نانوذرات اکسید آهنی که دارد سبب آب‌دوستی بیشتر سطح غشاء شده و محلول پلیمری غشاء را نیز آب‌دوست کرده است. در نتیجه هنگام انعقاد غشاء در ضدحلال آب،



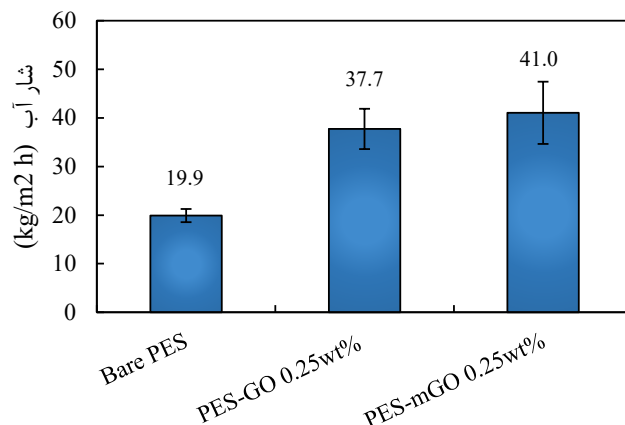
شکل ۱۰ عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون PES و PES ترکیب شده با GO و mGO در حذف دو رنگ RR198 و RG19

Fig. 10. RR198 and RG19 separation performance of bare, GO blended and mGO blended PES membranes

دست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج آزمایش شار آب مقطر غشاهای نشان می‌دهد که غشاهای حاوی GO شار آب مقطر کمتری در مقایسه با غشاهای حاوی mGO دارند. علت این امر افزایش آب دوستی غشاء به واسطه حضور نانوذرات اکسید آهن بر روی غشاء و افزایش نسبی تخلخل غشاهای می‌باشد که سبب افزایش شار غشاء شده است. این نتایج با نتایج آنالیز زاویه تماس و میزان تخلخل غشاهای مطابقت دارد.

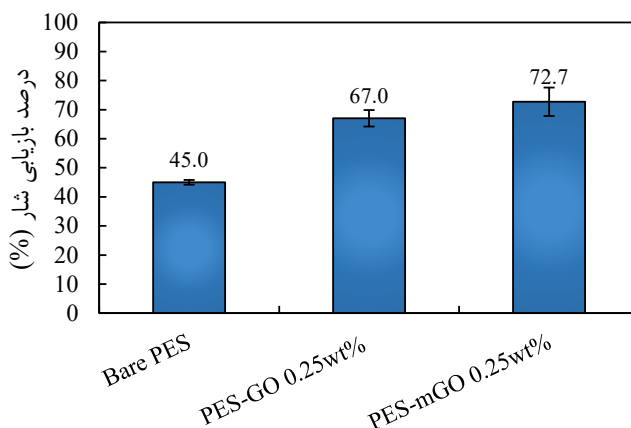
مقاومت در برابر گرفتگی در غشاهای نانوفیلتراسیون ارتباط نزدیکی با آب دوستی غشاء دارد. بهترین شاخص برای توصیف خواص ضد گرفتگی به کارگیری درصد بازیابی شار است. شکل ۹ درصد بازیابی شار غشاهای تهیه شده را نمایش می‌دهد. در این تست از همان غشاهایی که شار آب مقطرشان گرفته شده بود برای فیلتراسیون BSA استفاده می‌شود. سپس دوباره شار آب مقطر محاسبه شد تا میزان گرفتگی مشخص شود. در این مرحله نیز از تمامی غشاهای به تعداد ۴ تا ۶ بار تست گرفته شد. همه نمونه‌های اصلاح شده درصد بازیابی شار (FRR) بهتری در مقایسه با غشاء نانوفیلتراسیون PES خالص نشان دادند. غشاء نانوفیلتراسیون PES خالص دارای درصد بازیابی ۴۵٪ بود که با افزودن mGO به مقدار ۷۲٪ رسیده است. این توانایی ناشی از آب دوستی غشاهای اصلاح شده می‌باشد.

عملکرد غشاء نانوفیلتراسیون PES ترکیب شده با GO و mGO در حذف دو رنگ RR198 و RG19 در شکل ۱۰ نشان داده شده



شکل ۸ نتایج آزمایش شار آب مقطر غشاهای نانوفیلتراسیون PES و PES ترکیب شده با GO و mGO

Fig. 8. Pure water flux of bare, GO blended and mGO blended PES membranes



شکل ۹ درصد بازیابی شار غشاهای نانوفیلتراسیون PES و PES ترکیب شده با GO و mGO

Fig. 9. Flux recovery ratio of bare, GO blended and mGO blended PES membranes

و افزایش تخلخل می‌شود.

۳-۳- نانوفیلتراسیون رنگ

قبل اینکه میزان حذف رنگ توسط غشاهای سنتز شده را تست کنیم دو ویژگی مهم دیگر غشاء که در کارایی غشاء تاثیر بسزایی دارد را مورد بررسی قرار داده و تست می‌کنیم. این دو ویژگی شامل میزان شار غشاء و میزان بازیابی شار غشاء است.

برای بررسی میزان شار غشاء آزمایش شار انجام شد. نتایج به

غشاء PES-mGO نسبت به غشاء PES به میزان ۶٪ بیشتر است که تایید کننده بهبود شار غشاء نیز هست زیرا افزایش تخلخل بر روی شار تاثیر مثبت دارد. بازیابی شار (خواص ضد گرفتگی) غشاء PES-mGO نسبت به غشاء PES به میزان ۲۷٪ بهبود یافته است این میزان بهبود بسیار قابل توجه می‌باشد زیرا بر طول عمر غشاءها تاثیر می‌گذارد و هرچه بیشتر باشد طول عمر غشاء افزایش می‌یابد. کارایی غشاء نیز در حذف رنگ در غشاء حاوی mGO نسبت به غشاء حاوی GO بهبود قابل توجهی یافته است. میزان جذب برای رنگ RR198 در غشاء PES-mGO نسبت به غشاء PES به میزان ۴/۵٪ بهبود پیدا کرده و میزان جذب برای رنگ RG19 در غشاء PES-mGO نسبت به غشاء PES به میزان ۱٪ بهبود یافته است. دلیل اصلی کارایی بهتر غشاء PES-mGO حضور نانوذرات اکسید آهن بر سطح غشاء است که سبب افزایش خاصیت آب‌دوستی غشاء می‌شود که در پی آن شار غشاء افزایش می‌یابد. به طور کلی فرایند تصفیه (حذف رنگ) راندمان خوبی داشته و غشاء PES-mGO به علت خاصیت مغناطیسی و حضور نانوذرات اکسید آهن سبب افزایش بیشتر کارایی غشاء شده است. با توجه به داده‌های به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که دو مورد از مهم‌ترین محدودیت‌های غشاء که شامل عمر محدود و کاهش شار غشاء هستند، تا حدودی بهبود پیدا کرده‌اند.

فهرست علائم

علائم انگلیسی

A	مساحت سطح غشاء، cm^2
I	ضخامت غشاء، μm
d_w	چگالی آب، g/cm^3
J_w	شار غشاء، $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$
M	حجم آب عبوری از غشاء، m^3/h
T	مدت زمان عبور آب، min
FRR	درصد بازیابی شار غشاء، %
R	درصد حذف رنگ، %
C_0	غلظت رنگ در محلول خوراک، ppm
C	غلظت رنگ در جریان عبوری، ppm

علائم یونانی

ε	تخلخل کلی غشاء، %
---------------	-------------------

است. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود کارایی غشاءهای اصلاح شده با نانوفیلر در حذف دو رنگ RR198 و RG19 نسبت به غشاء خالص PES افزایش یافته است. میزان جذب برای رنگ RR198 در غشاء PES-mGO نسبت به غشاء PES به میزان ۴/۵٪ بهبود پیدا کرده و میزان جذب برای رنگ RG19 در غشاء PES-mGO نسبت به غشاء PES به میزان ۱٪ بهبود یافته است. با توجه به تفاوت مقدار پس‌زنی غشاء در هر رنگ می‌توان نتیجه گرفت که غشاء کارایی بیشتری در حذف رنگ RG19 نسبت به رنگ RR198 دارد. علت پس‌زنی بهتر رنگ RG19 اندازه مولکولی این رنگ است زیرا این رنگ اندازه بزرگتری نسبت به رنگ RR198 دارد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که غشاء توانایی کمتری در حذف رنگ‌ها با اندازه کوچکتر دارد که ناشی از اندازه حفرات غشاء است.

در پژوهشی که بر روی غشاء PES اصلاح شده با GO صورت گرفت مشاهده شد که میزان شار غشاء از $8/2 \text{ L}/\text{m}^2 \text{ h}$ در غشاء PES به $13/2 \text{ L}/\text{m}^2 \text{ h}$ در غشاء PES-GO ۰/۱ wt% رسیده است. همچنین میزان زاویه تماس از $65/5$ درجه در غشاء خالص به $58/5$ درجه در غشاء PES-GO ۰/۱ wt% کاهش یافت. میزان بازیابی شار نیز در غشاء PES-GO ۰/۱ wt% بهبود پیدا کرد و از ۳۵٪ به ۷۲٪ رسید [۲۰]. در پژوهش دیگری که توسط همین محقق و همکارانش بر روی غشاء PES عامل‌دار شده با نانوفیلر کیتوزان ترکیب شده با اکسید آهن با هدف حذف رنگ انجام شد، نتایج قابل توجهی به دست آمد که بیانگر بهبود عملکرد غشاء در اثر حضور نانوفیلرهای کیتوزان ترکیب شده با اکسید آهن بود. در این پژوهش شار غشاء از میزان $9/2$ در غشاء خالص به 36 در غشاء PES-GO ۰/۵ wt% رسیده است. همچنین میزان حذف رنگ نیز بسیار بهبود یافته و از ۸۸٪ به ۹۹٪ رسیده و میزان بازیابی شار غشاء نیز افزایش قابل توجهی داشته و از ۳۸٪ به ۹۱/۷٪ رسیده است [۲۱].

۴- نتیجه‌گیری

طبق بررسی‌های صورت گرفته مشاهده شد که غشاء PES-mGO کارایی بیشتری نسبت به غشاء PES دارد. با توجه به آنالیزهای صورت گرفته مشاهده شد که میزان شار غشاء PES-mGO $21/1 \text{ L}/\text{m}^2 \text{ h}$ بیشتر از غشاء PES است که نشان دهنده افزایش آب‌دوستی غشاءهای سنتز شده است. همچنین تخلخل

- [9] E. Petrucci, L. Di Palma, R. Lavecchia, A. Zuorro, Treatment of diazo dye Reactive Green 19 by anodic oxidation on a boron-doped diamond electrode, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 121-116 (2015) 26.
- [10] H. Shon, S. Phuntsho, D. Chaudhary, S. Vigneswaran, J. Cho, Nanofiltration for water and wastewater treatment-a mini review, *Drinking Water Engineering and Science*, (2013).
- [11] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, (6)80 1339-1339 (1958).
- [12] X.-L. Qi, S.-C. Zhang, Topological insulators and superconductors, *Reviews of Modern Physics*, (4)83 1057 (2011).
- [13] R.W. Baker, U.b. Staff, *Membrane technology*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2000).
- [14] J. Y. Ho, T. Matsuura, J. P. Santerre, The effect of fluorinated surface modifying macromolecules on the surface morphology of polyethersulfone membranes, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, (10)11 1104-1085 (2000).
- [15] J. Hong, Y. He, Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photocatalysis self-cleaning, *Desalination*, 75-67 (2014) (1)332.
- [16] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements, *Advances in Colloid and Interface Science*, (1990) (1)32 116-79.
- [17] M. Safarpour, V. Vatanpour, A. Khataee, Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance, *Desalination*, 78-65 (2016) 393.
- [18] H. Yan, X. Tao, Z. Yang, K. Li, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue, *Journal of hazardous materials*, 198-191 (2014) 268.
- [19] R. Boom, I. Wienk, T. Van den Boomgaard, C. Smolders, Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive, *Journal of Membrane Science*, 292-277 (1992) (3-2)73 ,
- ۱ ω وزن خیس غشاء gr
۲ ω وزن خشک غشاء gr
- منابع**
- [1] A. Anand, B. Unnikrishnan, J.-Y. Mao, H.-J. Lin, C.-C. Huang, Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling-A review, *Desalination*, 133-119 (2018) 429.
- [2] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in colloid and interface science*, -172 (2014) 209 184.
- [3] A. Fakhri, Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2017) 21) S-52S57.
- [4] N.M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 66-60 (2006) (1)182.
- [5] S. Dawood, T. Sen, Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents, *Journal of Chemical and Process Engineering*, .11-1 (2014) (104)1
- [6] Z. Rahmani, M. Gholami, Determination of quality and quantity textile industry wastewater located in 21 area (zone) and comparison their effluent with environmental protection organization standards in 1389, *Iran Occupational Health*, 10 (4) (2013) 25-32.
- [7] K. Rahimi, R. Mirzaei, A. Akbari, N. Mirghaffari, Preparation of nanoparticle-modified polymeric adsorbent using wastage fuzzes of mechanized carpet and its application in dye removal from aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*, 383-373 (2018) 178.
- [8] M.A. Zazouli, D. Balarak, Y. Mahdavi, M. Ebrahimi, Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud, *Iran J Health Sci*, 43-36 (2013) (1)1.

[21]S. Zinadini, A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, M. Beygzadeh, Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles, Desalination, 154-145 (2014) 349.

[20]S. Zinadini, A.A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, H. Zangeneh, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates, Journal of Membrane Science, (2014) 453 301-292.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. Shahbazi, M. Aghaei, H. Koulivand, RR198 and RG19 Dye Removal by using PES membrane modified with graphene oxide nanofillers, Amirkabir J. Civil Eng., 52(8) (2020) 1983-1994.

DOI: [10.22060/ceej.2019.15781.6029](https://doi.org/10.22060/ceej.2019.15781.6029)

