

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No.2, pp: 15-27

Preparation and Characterization of a Novel Cellulose Nanocrystals/Polyamide Thin Film Nanocomposite Membrane for Nanofiltration Applications

Y. Rahimi Kashkouli¹, M. Rahbari Sisakht², S. A. Mousavi Parsa³

1. PhD Candidate, Dept. of Chemical Engineering, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
(Corresponding Author) rahbarisisakht@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran

(Received April 30, 2020 Accepted Sep. 29, 2020)

To cite this article:

Rahimi Kashkouli, Y., Rahbari Sisakht, M., Mousavi Parsa, S. A. 2021. "Preparation and characterization of a novel cellulose nanocrystals/polyamide thin film nanocomposite membrane for nanofiltration applications" Journal of Water and Wastewater, 32(2), 15-27. Doi: 10.22093/wwj.2020.229211.3014. (In Persian)

Abstract

Nanocellulose, as an emerging nanoscale material with important physical and chemical properties, is intended for a variety of applications that go beyond the applications seen in industrial composites. The nanocomposite membrane of thin film cellulose nanocrystalline/polyamide film for nanofiltration applications was made by interfacial polymerization. The characteristics of the membrane synthesized by scanning electron microscopy and infrared spectroscopy were analyzed. The function of the membrane made on the solution of sodium sulfate salts (Na_2SO_4) and magnesium chloride (MgCl_2) was investigated using the Central Compound Design method. The correlation coefficient of the computational model ($R\text{-Sq adj}$) for salt excretion of Na_2SO_4 and MgCl_2 was obtained to be equal to 99.67% and 86.89%, respectively, which indicates the good compatibility of computational models with experimental points, and the high accuracy of the models. The results of the statistical analysis showed that, with increasing CNC concentration to intermediate level (0.05 %Wt), fluid flow to intermediate level (2.25 lit/min) and pressure to high level (10 bar), the highest rejection percentage of Na_2SO_4 and MgCl_2 salts was 93.44 and 79.52%, respectively.

Keywords: Membrane, Nanocomposite, Cellulose Nanocrystalline, Nanofiltration, Fouling, Experimental Design.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۲، صفحه: ۱۵-۲۷

ساخت و تعیین مشخصات غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک سلولز نانوکریستال/پلی آمید برای کاربردهای نانوفیلتراسیون

یوسف رحیمی کشکولی^۱، مسعود راهبری سی سخت^۲، سیدابوطالب موسوی پارسا^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران
 ۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران
 (نویسنده مسئول) rahbarisisakht@gmail.com
 ۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران

دریافت ۹۹/۲/۱۱ پذیرش ۹۹/۷/۸

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

رحیمی کشکولی، ی.، راهبری سی سخت، م.، موسوی پارسا، س.، ۱۴۰۰، "ساخت و تعیین مشخصات غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک سلولز نانوکریستال/پلی آمید برای کاربردهای نانوفیلتراسیون" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۲)، ۲۷-۱۵. Doi: 10.22093/wwj.2020.229211.3014

چکیده

نانوسلولز به عنوان یک ماده نانومقیاس در حال ظهور با خواص فیزیکی شیمیایی مهم، برای کاربردهای گوناگونی در نظر گرفته شده است که فراتر از کاربردهای دیده شده آن در کامپوزیت‌های صنعتی هستند. غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک سلولز نانوکریستال/پلی آمید برای کاربردهای نانوفیلتراسیون به وسیله پلیمریزاسیون بین سطحی ساخته شد. مشخصات غشای سنتز شده توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونیکی روبشی، طیف‌سنجی مادون قرمز بررسی شد. عملکرد غشای ساخته شده بر روی محلول نمک‌های سولفات سدیم (Na_2SO_4) و کلرید منیزیم (MgCl_2) با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی بررسی شد. ضریب تعیین مدل محاسباتی (R-Sq adj) برای دفع نمک Na_2SO_4 و MgCl_2 به ترتیب برابر با ۹۹/۶۷ درصد و ۸۶/۸۹ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده تطابق خوب مدل‌های محاسباتی با نقاط آزمایش شده و دقت زیاد مدل‌ها است. نتایج به دست آمده در تحلیل آماری مشخص کرد که با افزایش غلظت CNC تا سطح میانی (۰/۰۵ درصد وزنی)، دبی سیال تا سطح میانی (۲/۲۵ لیتر در دقیقه) و فشار تا سطح بالا (۱۰ بار) بیشترین مقدار دفع نمک‌های Na_2SO_4 و MgCl_2 به ترتیب برابر با ۹۳/۴۴ و ۷۹/۵۲ درصد را داشته‌ایم.

واژه‌های کلیدی: غشا، نانو کامپوزیت، سلولز نانو کریستال، نانوفیلتراسیون، رسوب گذاری، طراحی آزمایش

۱- مقدمه

تنها ۰/۵ درصد از کل منابع آبی کره زمین قابل شرب است، در حالی که ۹۷ درصد از آب‌های سطح زمین را آب‌های شور دریاها و اقیانوس‌ها تشکیل داده‌اند. نمک‌زدایی از این آب‌های شور به یکی از روش‌های مهم تصفیه آب در دنیا مبدل شده است (Kim et al., 2010).

در حال حاضر افزایش سریع رشد جمعیت و پیشرفت استانداردهای زندگی در کنار پیشرفت کشاورزی و صنعت در سراسر جهان باعث افزایش نیاز به منابع تأمین آب آشامیدنی سالم، تازه و با کیفیت شده است و در نتیجه فناوری تصفیه آب در سال‌های اخیر توجهات زیادی را به خود جلب کرده است (Loo et al., 2012).



می‌رسند که برای ساختار غشا و فرایندهای آماده‌سازی و انتخاب‌پذیری و تراوایی مناسب کافی نیستند (Wu et al., 2013). در سال‌های اخیر، استفاده از غشای نانوکامپوزیتی یا غشای ماتریس ترکیبی پلیمر و نانوماده رشد چشمگیری داشته و عملکرد جداسازی را در فناوری غشایی ارتقا داده است. این غشاها ممکن است پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی، همچنین جداسازی، واکنش و ظرفیت جذب بهتری را نشان دهند (Sorribas et al., 2013).

نانولوله‌های کربنی^۲ به دلیل خواص مکانیکی، الکتریکی، حرارتی عالی و به‌ویژه رفتار انتقال سریع جرم، یکی از موضوعات مهم پژوهش‌ها بوده‌اند. پژوهش‌های زیادی در ارتباط با غشاهای ماتریس ترکیبی پلیمر و CNTs انجام شده است (Celik et al., 2011) اما بیشترین توجه به استفاده از CNTها در غشای کامپوزیتی لایه نازک به‌ویژه غشای NF محدود شده است.

پارک و همکاران غشای نانوکامپوزیت MWNTs/PA^۳ را با یک روش متداول با استفاده از پلیمریزاسیون بین سطحی و m-phenylene di amine^۴ و تری مزوئیل کلرید^۵ بر روی غشای نگهدارنده^۶ تهیه کردند. هنگامی که از مقدار مناسبی از MWNTs استفاده شد، مقاومت غشای نانوکامپوزیت MWNTs/PA به کلر در مقایسه با غشای PA خالص به طور چشمگیری افزایش یافت (Park et al., 2010).

سلولز نانوکریستال^۷ یک ماده نانومقیاس میله‌ای شکل با قدرت استثنایی و خواص فیزیکی شیمیایی است که از زیست‌توده تجدیدپذیر کم‌هزینه تهیه می‌شود. علاوه بر کاربرد بالقوه آن، به‌عنوان عامل تقویت‌کننده بیوکامپوزیت‌های صنعتی به‌کار می‌رود و چون طبیعی است سمیت کمتری دارد و نگرانی محیط‌زیستی جدی به بار نمی‌آورد، بنابراین انگیزه استفاده در کاربردهای زیستی را فراهم می‌آورد (Lam et al., 2012).

هدف از انجام این پژوهش ساخت و تعیین مشخصات غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک سلولز نانوکریستال/پلی‌آمید برای

با توجه به مکانیسم‌های جداسازی، فناوری نمک‌زدایی را می‌توان به دو دسته نمک‌زدایی گرمایی و نمک‌زدایی بر پایه غشایی تقسیم کرد. نمک‌زدایی بر پایه غشایی شامل نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، اسمز مستقیم، اولترافیلتراسیون و الکترودیالیز است. این فرایندها به سرعت پیشرفت کرده و تبدیل به فناوری برتر در تصفیه و نمک‌زدایی آب شده است (Klaysom et al., 2011). علی‌الخصوص، فرایندهای مبتنی بر غشای نانوفیلتراسیون^۱ که همواره به‌عنوان یکی از بهترین فرایندها برای تصفیه آب و تولید آب قابل حمل شناخته می‌شوند که خواص مطلوبی از جمله شار نفوذ بالا، قابلیت حذف بزرگ ملکول‌ها و نمک‌های یون‌های چند ظرفیتی، فشار عملیاتی و هزینه نگهداری کم نشان می‌دهند (Wu et al., 2013).

غشاهای نانوفیلتراسیون قابلیت حذف مؤثر نمک‌ها، عوامل تشکیل‌دهنده تری‌هالومتان‌ها، فلزات سنگین، رنگ، ویروس‌ها، باکتری‌ها و انگل‌ها را از آب و فاضلاب دارد. این غشاها در مقایسه با روش اسمز معکوس در فشار کمتر، مقدار آب خروجی بیشتری را تولید کرده و در نتیجه مقرون‌به‌صرفه‌تر بوده و بهره‌برداری از آن نیز آسان‌تر است (Das et al., 2019).

غشاهای نانوفیلتراسیون سختی آب را به جز یون‌های با جرم مولکولی کم که برای بدن انسان مفید است، حذف می‌کند. اندازه حفره‌های فیلترهای نانوفیلتراسیون حدود ۰/۰۰۱ میکرون است (Garud et al., 2011).

سیستم نانوفیلتراسیون در تصفیه آب‌های سطحی و زیرسطحی برای مصارف آشامیدنی، تصفیه پساب‌های صنعتی-کشاورزی، حذف آلاینده‌های آلی از آب، گندزدایی آب‌های سطحی و زیرزمینی و حذف رنگ از آب آشامیدنی کاربردهای وسیع دارد (Mulder, 2012).

بیشتر غشاهای NF، غشاهای کامپوزیتی لایه-نازک هستند که با لایه جداسازی انتخابی بسیار نازک واقع بر روی سوبسترای متخلخل مشخص می‌شوند. تعداد زیادی از غشاهای NF با موفقیت از پلیمرهای مختلف مانند پلی‌آمید و پلی‌استر تولید شده‌اند (Soroush et al., 2012).

با این حال، ظاهراً مواد پلیمری موجود در غشا به حدی

² Carbon Nano Tubes (CNTs)

³ Multi Walled Nano Tubes (MWNTs)

⁴ M-Phenylene Di Amine (MPDA)

⁵ Tri Mesoyl Chloride (TMC)

⁶ Polyester Staple Fiber (PSF)

⁷ Cellulose Nano Crystal (CNC)

¹ Nano Filtration (NF)



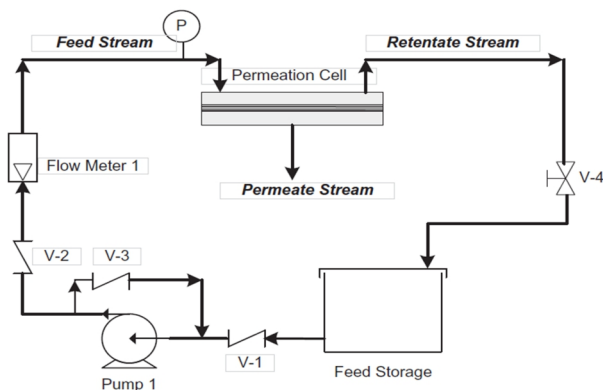


Fig. 1. Nanofiltration system for evaluation of membrane performance

شکل ۱- نمایی از سیستم نانوفیلتراسیون برای ارزیابی عملکرد غشا

جدول ۱- ترکیب غشاهای ساخته شده

Table 1. Combined membranes made

Membrane type	PIP (%W _t)	TMC/n-hexane (%W _t)	CNCs (%W _t)
TFC	2	0.15	0
TFN 0.01	2	0.15	0.01
TFN 0.05	2	0.15	0.05
TFN 0.1	2	0.15	0.1

شرایط عملیاتی ارزیابی عملکرد غشا: شکل ۱ سیستم نانوفیلتراسیون جریان متقابل را برای ارزیابی عملکرد غشا نانوفیلتراسیون پلی آمید نشان می‌دهد. مساحت غشا ۱۴/۶۲ سانتی‌متر مربع است. فرایند نانوفیلتراسیون در شرایط عملیاتی غلظت‌های مختلف CNC، فشارها و دبی‌های مختلف، غلظت نمک محلول در آب ۱ گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و زمان انجام فرایند ۶۰ دقیقه انجام شد. نمک‌های استفاده شده در این پژوهش سولفات سدیم و کلرید منیزیم بودند.

طراحی آزمایش‌ها: ارزیابی عملکرد غشای نانوفیلتراسیون با استفاده از CCD انجام شد. برای بررسی اثر پارامترهای مختلف به‌همراه برهم‌کنش آنها بر یکدیگر روی عملکرد غشای نانوفیلتراسیون، سه پارامتر غلظت CNC، فشار و دبی سیال انتخاب شدند و با توجه به روش CCD برای هر پارامتر سه سطح زیاد، میانی و کم (+۱ و ۰ و -۱) در نظر گرفته شد که در طراحی آزمایش‌ها استفاده شدند. این پارامترها و مقدار تعیین شده به‌عنوان سطوح آنها در جدول ۲ تحت عنوان مقدار کد شده و واقعی ارائه شده است.

کاربردهای نانوفیلتراسیون است. در این پژوهش غشا فیلم نازک کامپوزیتی با استفاده از تکنیک پلیمریزاسیون بین سطحی بر روی زیرلایه پلی سولفونی سنتز شد. عملکرد غشای ساخته شده بر روی محلول‌های نمک $MgCl_2$ و Na_2SO_4 با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی^۱ برای نرم کردن آب سخت، بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

لایه نگهدارنده پلی سولفون ریز متخلخل توسط مرکز توسعه فناوری تصفیه آب تهیه شد. TMC ۹۹ درصد، پپرازین^۲ ۹۹ درصد، ان هگزان ۹۹ درصد و اتانول از شرکت مرک^۳ خریداری شد. CNC با خلوص بیش از ۹۵ درصد با اندازه کمتر از ۲۰ نانومتر از شرکت QC مونترال کانادا خریداری شد. برای تهیه محلول نمک با غلظت ۱ گرم در لیتر، از سولفات سدیم (Na_2SO_4) و کلرید منیزیم ($MgCl_2$) با خلوص ۹۹/۵ درصد ساخت شرکت مرک استفاده شد.

ساخت غشا نانوفیلتراسیون: محلول آلی TMC با غلظت ۰/۱۵ درصد جرمی در آن هگزان بعد از گذشت ۲۴ ساعت تحت هم‌زدن مغناطیسی تهیه شد. غلظت‌های متفاوت ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد جرمی از CNC به محلول آلی TMC اضافه شد و به مدت ۱ ساعت تحت تابش امواج صوتی قرار گرفت. محلول آبی PIP با غلظت ۲ درصد جرمی در آب مقطر بعد از گذشت ۲۴ ساعت تحت هم‌زدن مغناطیسی تهیه شد. زیرلایه پلی سولفون، روی قاب قرار داده شد و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول آبی PIP به آن اضافه شد تا کاملاً در محلول غوطه‌ور شود. زهکشی محلول اضافی بعد از مدت زمان ۲ دقیقه انجام شده و با غلطک صاف شد. ۲۰ میلی‌لیتر از محلول آلی TMC با غلظت مشخص از CNC محلول در آن به قاب اضافه شد (شکل ۱). بعد از مدت زمان یک دقیقه باقیمانده محلول خالی شد و غشا درون آن در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد تا خشک شود. بعد از خشک شدن، غشا در اتانول خالص به مدت ۳ دقیقه قرار داده شد (Ghanbari et al., 2015). ترکیب غشاهای ساخته شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

¹ Central Composite Design (CCD)

² Piperazine (PIP)

³ Merck



جدول ۲- مقدار کد شده و واقعی متغیرهای مستقل در سطوح مختلف

Table 2. Coded and actual levels of independent variables at different levels

Independent variables	Symbol	Coded / Actual levels		
		-1	0	+1
CNC concentration (wt. %)	A	0.01	0.05	0.1
Fluid flow (lit / min)	B	0.5	2.25	4
Pressure (bar)	C	6	8	10

جدول ۳- چیدمان روش CCD برای سه متغیر مستقل استفاده شده در این پژوهش و نتایج دفع نمک سولفات سدیم (Y₁) و دفع نمک کلرید منیزیم (Y₂)Table 3. Arrangement of central composite design for the three independent variables used in this study and the results of rejection percentage of sodium sulfate (Y₁) and magnesium chloride (Y₂)

Exp no.	Independent variables (Coded levels)			Responses (The values of the results obtained)	
	A	B	C	Na ₂ SO ₄ rejection (%) Y ₁	MgCl ₂ rejection (%) Y ₂
1	-1	-1	-1	56.10	36.84
2	+1	-1	-1	66.40	61.20
3	-1	+1	-1	52.50	57.20
4	+1	+1	-1	63.90	66.50
5	-1	-1	+1	72.20	61.67
6	+1	-1	+1	80.20	60.10
7	-1	+1	+1	66.70	63.40
8	+1	+1	+1	75.37	58.70
9	-1	0	0	70.80	64.98
10	+1	0	0	79.20	71.40
11	0	-1	0	82.36	66.80
12	0	+1	0	78.22	72.90
13	0	0	-1	78.00	73.10
14	0	0	+1	93.44	79.52
15	0	0	0	86.30	72.10
16	0	0	0	86.90	74.50
17	0	0	0	86.00	68.31
18	0	0	0	86.50	73.90
19	0	0	0	86.00	72.80
20	0	0	0	85.70	74.60

CCD را با ۶ تکرار در نقطه مرکزی نشان می‌دهد. مدل اولیه پیشنهادی و پیش فرض را به صورت Full quadratic با در نظر گرفتن تمامی ترم‌ها به صورت معادله ۱ در نظر گرفته شده است. داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده با این معادله مطابقت داده می‌شود (Kashkouli et al., 2011)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 \quad (1)$$

با استفاده از روش CCD و با کمک بسته نرم‌افزاری Design Expert (Version 7.0., USA) و سطوح در نظر گرفته شده برای هر یک از متغیرها، آزمایش‌ها طراحی شد و چیدمان آنها و نتایج به دست آمده، برای مقدار پس‌زنی^۱ نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم مطابق جدول ۳ مشخص شده است. جدول ۳ آرایش روش

¹ Rejection



به‌عنوان محلول خوراک استفاده شد که در این محلول BSA به‌عنوان نرم‌کننده عمل می‌کند. به‌منظور تسهیل در تشکیل رسوب دبی محلول خوراک را $1/6$ لیتر بر دقیقه در نظر گرفته و به‌منظور ارزیابی میزان کاهش شار عبوری به‌دلیل تشکیل رسوب، شار آب عبوری از غشا هر ۲۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. پس از گذشت ۱۰ ساعت، آزمایش بازیابی شار عبوری با تمیز کردن غشا انجام شد. به‌این منظور آب مقطر به‌جای محلول خوراک NaCl/BSA در تمام ماژول غشا با سرعت $1/6$ L/min برای مدت زمان ۶۰ دقیقه و بدون اعمال فشار در غشاگردش داده شد. پس از آن شار آب عبوری عملیاتی مشابه فرایند NF اندازه‌گیری شد (Ang et al., 2019).

۳- نتایج و بحث

مورفولوژی غشا و نوع اتم‌های روی سطوح زیرلایه و لایه پوسته‌ای با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی روبشی نشر میدانی^۳ ارزیابی شد. تصاویر SEM ساختار مقطع سطح غشاهای ساخته شده در شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که با اضافه کردن CNC با غلظت‌های مختلف به سطح غشا خاص یک حالت کلوخه‌ای به‌واسطه وجود نانوذرات ایجاد می‌شود. به‌علاوه، وجود لکه‌های سفید رنگ در سطح غشاهای نانوکامپوزیت وجود CNC با غلظت‌های متفاوت در سطح غشا را تأیید می‌کند. تجمع این نانوکریستال در سطح غشا موجب مسدود شدن منافذ غشا و کاهش نرخ نفوذ در غشا می‌شود (Lau et al., 2012).

تحلیل طیف FTIR غشاها؛ شکل ۳ طیف FTIR غشای خالص و غشای نانوکامپوزیت در حضور CNC را نشان می‌دهد. طیف‌سنجی در محدوده 500 تا 4000 cm^{-1} انجام شد. پیک‌های 1150 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن O=S=O و 1300 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن O=S=O و پیک 1530 cm^{-1} مربوط به کشش حلقه آروماتیک C=C که به‌واسطه گروه‌های پلیمر PSF است (Park et al., 2017). پیک بین 3200 و 3600 cm^{-1} به ارتعاشات کششی O-H مربوط می‌شود که نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل است. پیک 2902 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن C-H است. حداکثر مشاهدات در پیک‌های 1643 و

$$\beta_{33}C^2 + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{23}BC + \varepsilon$$

که در آن

Y و ε به ترتیب پاسخ به‌دست آمده و خطای تصادفی است. A، B و C بیان‌کننده متغیرهای مستقل انتخاب شده در مقدار کد شده است. β ها ضرایب معادله هستند و برای برآزش و محاسبه ضرایب معادله لازم است که داده‌های تجربی به‌دست آمده با استفاده از رگرسیون و آنالیز واریانس^۱ تحلیل شود. به‌این منظور رگرسیون و تحلیل واریانس با استفاده از بسته نرم‌افزاری Design Expert 7.0 انجام شد.

مقدار پس‌زنی یا دفع نمک: برای مقدار دفع نمک از معادله ۲ استفاده شد (Rahimpour et al., 2012)

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) * 1000 \quad (2)$$

که در آن

C_p و C_f به ترتیب غلظت نمک نفوذ کرده و غلظت نمک در خوراک است.

میزان شار آب عبوری از غشا نانوفیلتراسیون: برای به‌دست آوردن شار آب عبوری از غشا نانوفیلتراسیون از معادله ۳ و ۴ استفاده شد (Rahimpour et al., 2012)

$$J = \frac{\Delta V}{A_m \Delta t} \quad (3)$$

$$A = \frac{J}{\Delta P} \quad (4)$$

که در آنها

A_m مساحت مؤثر غشا، ΔV حجم آب نفوذ کرده در غشا، Δt زمان و ΔP اختلاف فشار است.

تست رسوب‌گذاری^۲: تمایل به تشکیل رسوب (رسوب‌گذاری) روی سطح غشا ساخته شده به‌مدت ۱۰ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱۰ بار بررسی شد. به‌طور کلی، تشکیل رسوب بر روی سطح غشا به شرایط عملکرد هیدرودینامیکی و ترکیب خوراک بستگی دارد. برای این کار محلول ۱۰ میلی‌مولار کلرید سدیم و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر BSA در آب مقطر تهیه و از آن

¹ Analysis of Variance (ANOVA)

² Fouling

³ Scanning Electron Microscope (SEM)



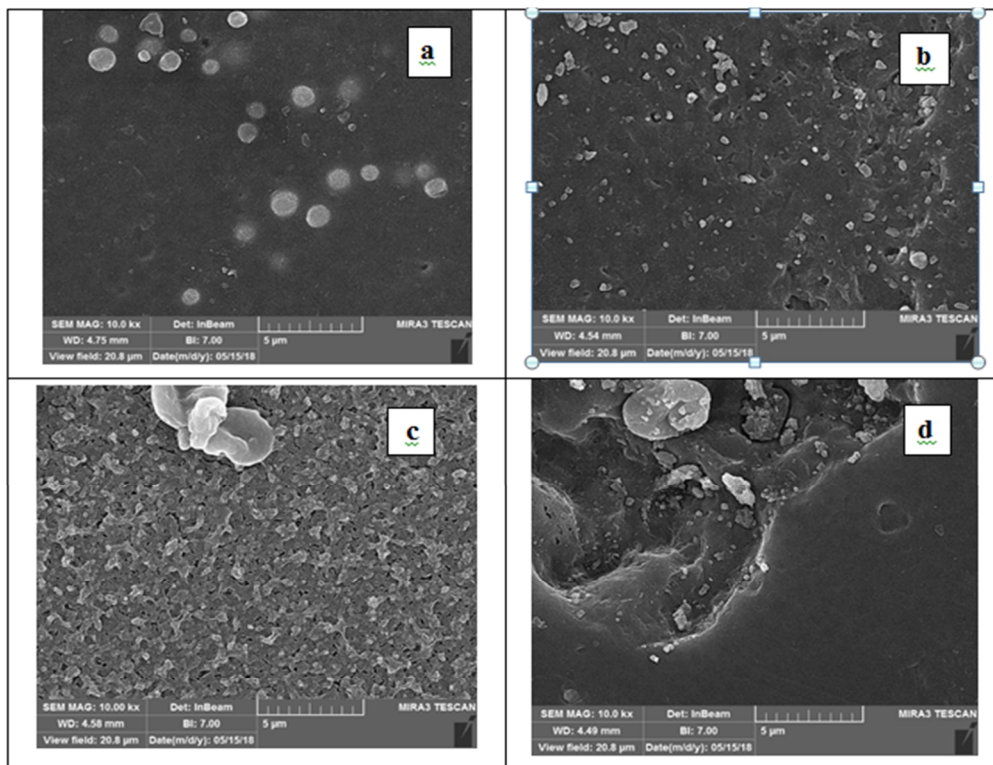


Fig. 2. SEM images of the upper surface of nanocomposite membranes,

a) TFC, b) TFN 0.01, c) TFN 0.05 and d) TFN 0.1

شکل ۲- تصاویر SEM سطح فوقانی غشاهای نانوکامپوزیت، (a) TFC، (b) TFN 0.01، (c) TFN 0.05 و (d) TFN 0.1

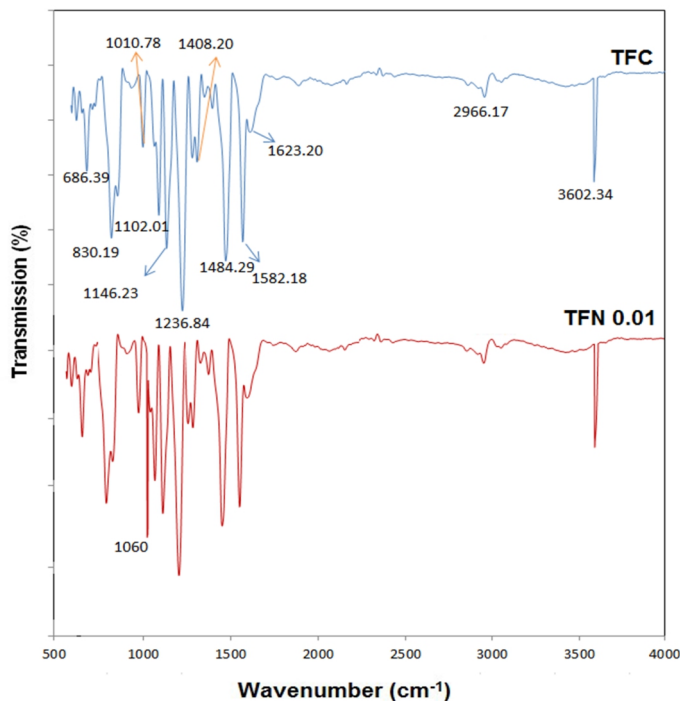


Fig. 3. FTIR spectrum of pure membranes and nanocomposite membranes (TFN 0.01)

شکل ۳- طیف FTIR غشاهای خالص و غشای نانوکامپوزیت (TFN 0.01)



ترمها (متغیرها با توان اول و دوم و اثر متقابل متغیرها) و در نظر گرفتن آنها در مدل بود. ولی در عمل برخی از ترم‌های در نظر گرفته شده در مدل اضافی بوده و باید حذف شوند، بنابراین به یک تحلیل آماری برای مشخص کردن ترم‌های مؤثر از غیر مؤثر احتیاج است. این تحلیل با استفاده از آزمون فرض و پارامتر P-value انجام می‌شود. محاسبات مربوطه توسط نرم‌افزار Design Expert 7.0 انجام داده شد و پس از حذف ترم‌های غیر مؤثر، به جدول تحلیل آماری که در جدول ۴ نشان داده شده است، به دست آمد. معادله ۵ و ۶ به ترتیب مدل محاسباتی برای مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم (Na_2SO_4) و کلرید منیزیم (MgCl_2) را با توجه به ضرایب محاسبه شده نشان می‌دهد

$$Y_1 = 86.50564 + 4.677A - 2.057B + 7.101C - 11.91409A^2 - 6.62409B^2 - 1.19409C^2 - 0.62875AC - 0.52875BC \quad (5)$$

$$Y_2 = 74.22725 + 3.381A + 3.209B + 2.855C - 8.53125A^2 - 6.87125B^2 - 4.99125AC - 3.16625BC \quad (6)$$

1431 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کشش O-H که مربوط به جذب آب و ارتعاش کشش CH_2^- است. پیک 1060 cm^{-1} بر روی ارتعاشات C-O-C مربوط به باند سلولز است (Tarboush et al., 2008).

تحلیل آزمایش‌ها و مدل‌سازی پارامترهای مؤثر بر عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون: مطابق آنچه در قسمت طراحی آزمایش‌ها گفته شد، آزمایش‌ها را طبق جدول طراحی شده روش CCD، با در نظر گرفتن سه متغیر فرض شده غلظت سلولز نانوکریستال، دبی سیال و فشار برابر با ۲۰ آزمایش همراه با ۶ بار تکرار در نقطه مرکزی، برای کاهش خطا انجام شد. جدول آزمایش‌ها طراحی شده با توجه به متغیرهای فرض شده به صورت کد شده و نتایج به دست آمده برای مقدار دفع نمک مطابق جدول ۳ آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده به دنبال ارائه مدلی مناسب بر اساس مدل اولیه (معادله ۱) برای مقدار دفع نمک با توجه به سه متغیر فرض شده غلظت سلولز نانوکریستال، دبی سیال و فشار بودیم. همان‌طور که گفته شد مدل اولیه به صورت Full quadratic در نظر گرفته شد، به عبارت دیگر فرض اولیه و پیشنهادی، مؤکد بر موثر بودن تمامی

جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس برای مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم (Y_1) و کلرید منیزیم (Y_2)

Table 4. ANOVA for the rejection of sodium sulfate (Y_1) and magnesium chloride (Y_2)

Source	Y_1				Y_2			
	SS	df	F-value	P-value	SS	df	F-value	P-value
Model	2313.28	8	725.45	0.0001	1530.00	7	18.98	0.0001
A	218.74	1	548.79	0.0001	114.31	1	9.93	0.0084
B	42.31	1	106.15	0.0001	102.98	1	8.94	0.0113
C	504.24	1	1265.0	0.0001	81.51	1	7.08	0.0208
AB	-----	---	-----	-----	-----	---	-----	-----
AC	3.16	1	7.93	0.0168	199.30	1	17.31	0.0013
BC	2.24	1	5.61	0.0372	80.20	1	6.97	0.0216
A^2	390.35	1	979.32	0.0001	232.90	1	20.23	0.0007
B^2	120.67	1	302.73	0.0001	151.09	1	13.12	0.0035
C^2	3.92	1	9.84	0.0095	-----	---	-----	-----
Residual	4.38	11	-----	-----	138.16	12	-----	-----
Lack of fit	3.47	6	3.17	0.1133	110.23	7	2.82	0.1358
Pure error	0.91	5	-----	-----	27.93	5	-----	-----
Total	2317.67	19	-----	-----	1668.17	19	-----	-----



جدول ۵- پارامترهای آماری به دست آمده برای مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم (Y_1) و کلرید منیزیم (Y_2)

Table 5. Statistical parameters obtained for the rejection of sodium sulfate (Y_1) and magnesium chloride (Y_2)

Statistical parameters	Y_1	Y_2
R^2	0.9981	0.9172
R^2 adjusted	0.9967	0.8689
Std.Dev	0.63	3.39
Mean	76.64	66.53
Coefficient of variance	0.82	5.10
PRESS	17.62	684.39
Predicted R^2	0.9924	0.5897
Adequate precision	93.442	16.710

آزمایش‌ها و در نتیجه افزایش درجه آزادی زیاد می‌شود که این افزایش، غیرواقعی و کاذب است، بنابراین آماردانان به طور معمول R^2 (adj) را که بیانگر مقدار حقیقی هم‌بستگی است مورد استناد قرار داده و گزارش می‌دهند.

نمودارهای سطح سه بعدی^۴ و سطح^۵ این نمودارها مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم را در برابر متغیرها به صورت سه بعدی و سطح نشان می‌دهد. این اشکال فضایی با استفاده از نقاط آزمایش شده و همچنین درون‌یابی سایر نقاط با استفاده از مدل محاسباتی انجام می‌شود. شکل ۴ و شکل ۵ به ترتیب نمودار سطح سه بعدی و سطح مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم را برای اثر متقابل دو فاکتور غلظت CNC (A) و فشار (C) نشان می‌دهد. در این شکل‌ها غلظت CNC و فشار فاکتورهای متغیر هستند و دبی سیال فاکتور ثابت و در سطح میانی یعنی ۲/۲۵ لیتر بر دقیقه ثابت نگه داشته شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در نمودارهای شکل ۴ و ۵ بیشترین دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم در غلظت میانی CNC و مقدار زیاد فشار است.

با توجه به نمودارها، خط تأثیر غلظت CNC به صورت منحنی است که با افزایش غلظت CNC تا غلظت‌های میانی یعنی غلظت ۰/۰۵ درصد جرمی مقدار پس‌زنی و دفع نمک به دلیل یکنواختی نانوذرات بر روی سطح غشا افزایش و پس از آن با افزایش غلظت CNC مقدار پس‌زنی و دفع نمک به دلیل تجمع نانوذرات CNC بر

در جدول ۴، DF^۱ به معنای درجه آزادی، SS^۲ به معنای مجموع مربعات، MS^۳ کمیتی مشابه واریانس است به معنای میانگین مربعات و P-Value، F-Value مقدار عددی تعیین‌کننده در پذیرش و یا رد فرض آماری مورد نظر هستند. مهم‌ترین قسمت در جدول تحلیل آماری در بخش آنالیز واریانس‌ها، پارامتری به نام Lack of fit است. این پارامتر نشان‌دهنده مناسب بودن یا نامناسب بودن مدل است. مقدار کوچک P و بزرگ F بیانگر نامناسب بودن مدل محاسباتی است و چنانچه $P < 0/05$ باشد مدل را باید کنار گذاشت. با توجه به جدول ۴ مقدار P و F پارامتر Lack of fit مدل برای مقدار دفع نمک سولفات سدیم برابر است با $F = 3/17$ و $P = 0/1133$ و برای مقدار دفع نمک کلرید منیزیم برابر با $F = 2/82$ و $P = 0/1358$ است که با توجه به توضیحات داده شده، بیانگر مناسب بودن مدل‌های محاسباتی است. ضریب تعیین مدل محاسباتی یا R^2 (adj) همان طور که در جدول ۵ مشخص است برای مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم به ترتیب برابر ۹۹/۶۷ درصد و ۸۶/۸۹ درصد به دست آمد. به طور معمول Rهای بیش از ۶۰ درصد بیانگر ضریب تعیین نسبتاً خوبی هستند و نشان‌دهنده انطباق داده‌ها و خط محاسباتی حاصل از رگرسیون هستند. که نتایج به دست آمده برای ضرایب تعیین مدل، بیانگر تطابق بسیار خوب و عالی مدل‌های محاسباتی با نقاط آزمایش شده و دقت زیاد مدل‌ها است. مطلبی که باید به آن توجه کرد تفاوت بین R^2 (adj) و R^2 است. مقدار R^2 با افزایش تعداد

¹ Degrees of Freedom (DF)

² Sum of Square (SS)

³ Mean Square (MS)

⁴ Surface Plots

⁵ Contour



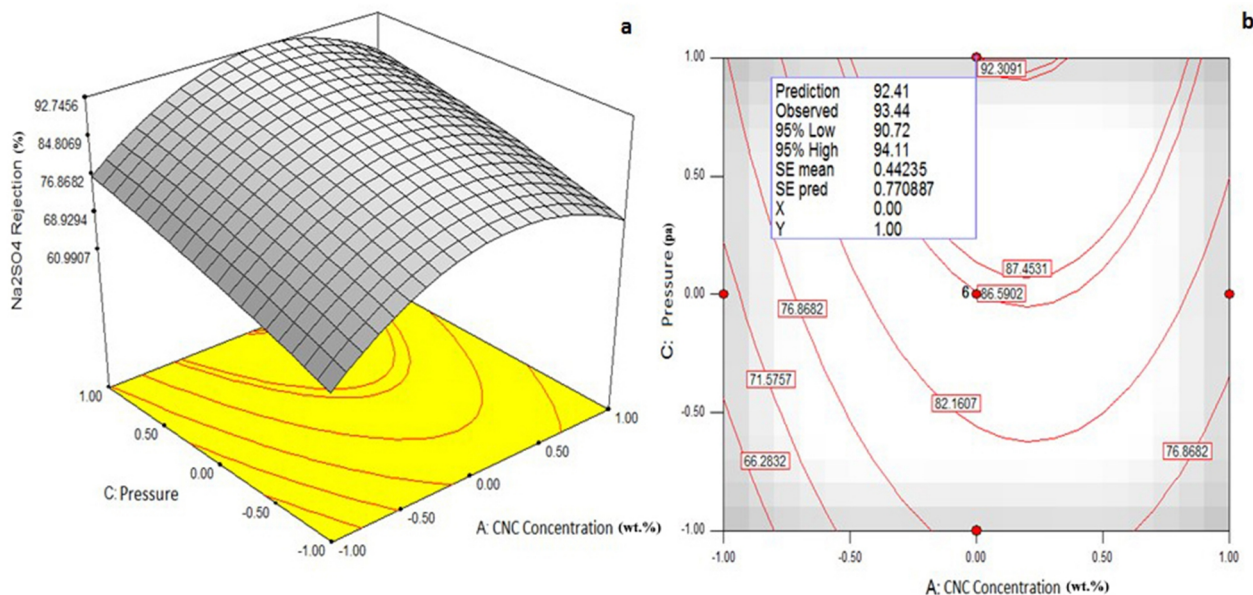


Fig. 4. The amount of sodium sulfate rejected by the membrane produced, the three-dimensional surface plot a) and contour plot b), the CNC (A) concentration, and the pressure C) of the variable factors and the fluid flow (B) was kept constant at zero level

شکل ۴- مقدار دفع نمک سولفات سدیم توسط غشای تولید شده، نمودار سطح سه بعدی (a) و نمودار مسطح (b)، غلظت CNC (A) و فشار (C) فاکتورهای متغیر و دبی سیال (B) در سطح میانی (۰) ثابت نگه داشته شده است

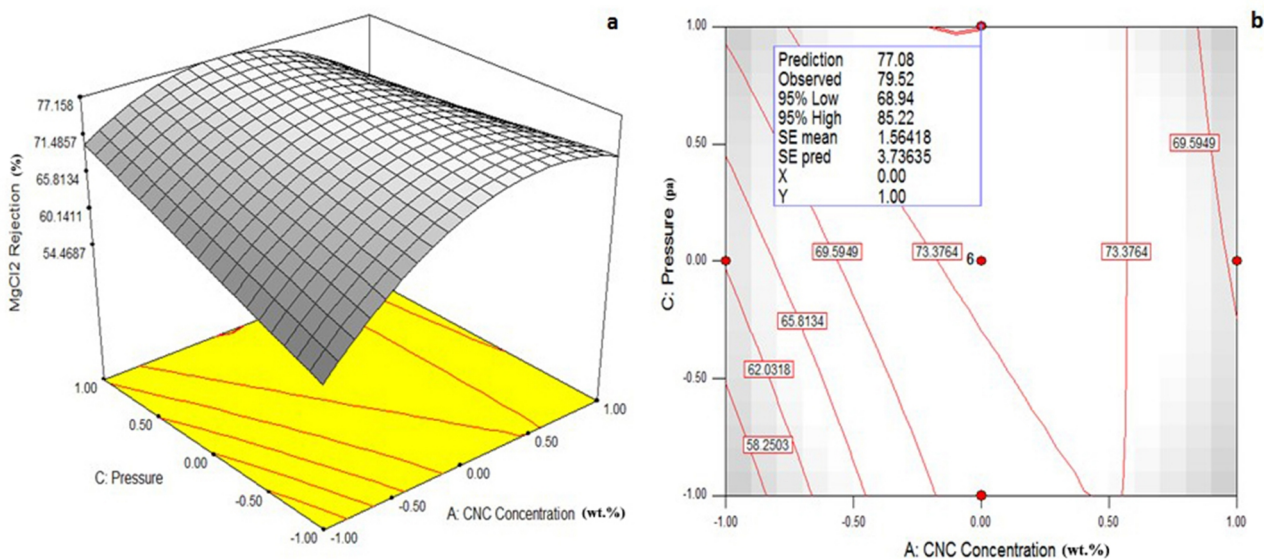


Fig. 5. The amount of Magnesium chloride rejected by the membrane produced, the three-dimensional surface plot a) and contour plot b), the CNC (A) concentration, and the pressure C) of the variable factors and the fluid flow (B) was kept constant at zero level

شکل ۵- مقدار دفع نمک کلرید منیزیم توسط غشای تولید شده، نمودار سطح سه بعدی (a) و نمودار مسطح (b)، غلظت CNC (A) و فشار (C) فاکتورهای متغیر و دبی سیال (B) در سطح میانی (۰) ثابت نگه داشته شده است



مولکول‌های BSA بر روی سطح غشا افزایش می‌دهد، که این عمل با کاهش انرژی آزاد چسپندگی غشا - BSA انجام می‌شود. بنابراین، افزایش ویژگی ضد رسوب غشای TFN 0.05 می‌تواند از طریق افزایش خاصیت آب‌دوستی سطح غشای TFN 0.05 و یا منفی بودن بار سطح ذرات CNC انجام شود (Daraei et al., 2017).

شکل ۷ مقایسه شار غشا TFC و TFN 0.05 قبل و بعد از عملیات شستشوی آب را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که غشای TFN 0.05 می‌تواند حدود ۲۲/۵ درصد مقدار شار آب را در مقایسه با ۷/۵ درصد غشا TFC بازیابی کند و این نشانگر عملکرد بالاتر غشای TFN 0.05 در بهبودی شار آب عبوری از غشا است. خاصیت آب‌دوستی بهبود یافته TFN 0.05، تعامل بین غشا و BSA را تضعیف کرده و در نتیجه BSA از سطح غشا راحت‌تر حذف شده است (Shao et al., 2013).

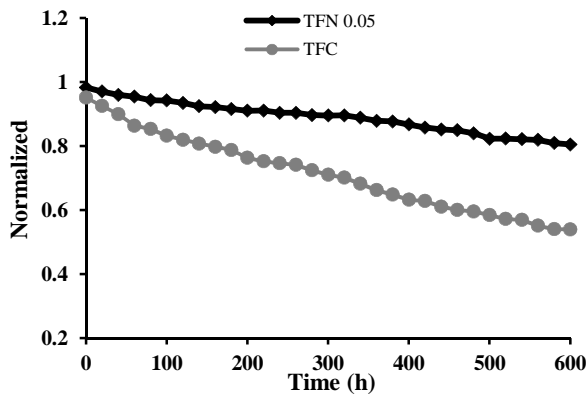


Fig. 6. Organic sedimentation of membranes TFC and TFN

شکل ۶- رسوب آلی غشاهای TFN 0.05 و TFC

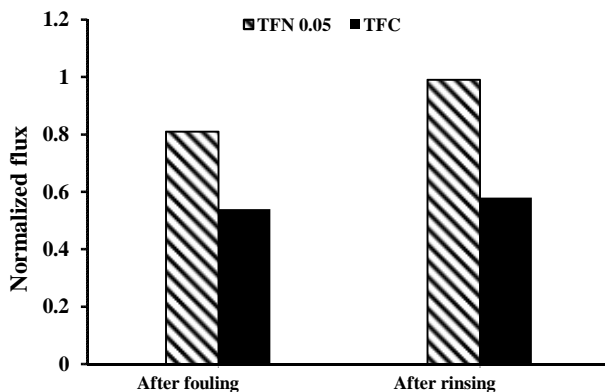


Fig. 7. Comparison of recycling of TFC and TFN 0.05 membrane flux after washing

شکل ۷- مقایسه بازیابی شار غشاهای TFC و TFN 0.05 پس از شستشو

روی سطح غشا و تخریب لایه پلی‌آمیدی و ایجاد حفرات درشت بر روی غشا کاهش می‌یابد. تأثیر فشار به صورت خطی از سطح پایین به سطح بالا افزایش می‌یابد.

با توجه به نتایج به دست آمده از اثر جداگانه و متقابل هر یک از پارامترها بر مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم برای هر یک از متغیرها سطوح بهینه عوامل در نظر گرفته شد، غلظت CNC برابر ۰/۰۵ درصد جرمی، دبی سیال برابر با ۲/۲۵ لیتر بر دقیقه و فشار ۱۰ بار نسبی به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده از اثر جداگانه و متقابل هر یک از پارامترها بر مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم برای هر یک از متغیرها در تحلیل آماری مشخص است که با افزایش غلظت CNC تا سطح میانی ۰/۰۵ wt، دبی سیال تا سطح میانی ۲/۲۵ لیتر بر دقیقه و فشار تا سطح بالا ۱۰ bar بیشترین مقدار دفع نمک سولفات سدیم ۹۳/۴۴ درصد و کلرید منیزیم ۷۹/۵۲ درصد را داریم. این رفتار برای غشاهای NF دارای بار منفی معمول است (Hu et al., 2016). هیدراتاسیون کلرید، سدیم، سولفات و یون منیزیم به ترتیب ۰/۳۳، ۰/۳۶، ۰/۳۸ و ۰/۴۳ نانومتر است. یون‌های کلرید منعکس‌کننده کمترین شعاع هیدراتاسیون هستند. بنابراین پس‌زنی کلرید منیزیم نسبت به سولفات سدیم کمتر است. برای سولفات سدیم فاکتور غالب SO_4^{2-} است که بر مکانیزم پس‌زنی تأثیر می‌گذارد. به همین دلیل پس‌زنی آن بیشتر از کلرید منیزیم است.

رسوب‌گذاری: شکل ۶ وابستگی رسوب غشاهای TFC و TFN 0.05 را در فرایند NF بر حسب زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، روند کاهش شار آب غشای TFC شدیدتر از غشای TFN 0.05 است که این نشان می‌دهد مقاومت غشای TFN 0.05 در مقایسه با TFC در زمینه رسوب‌گذاری بیشتر است. کاهش شار آب را می‌توان به ایجاد یک لایه BSA بر روی سطح غشا نسبت داد. این لایه مقاومت غشا را در برابر عبور آب افزایش می‌دهد (Jiang et al., 2017).

با افزودن CNC به لایه پلی‌آمیدی تجمع BSA در سطح غشای TFN 0.05 کاهش یافته است که نتیجه آن بهبود مقاومت غشا در TFN 0.05 در مقابل رسوب‌گذاری است (Morra, 2000). در حقیقت، لایه هیدراته سطح آب‌دوست غشای TFN 0.05 ویژگی ضد رسوب لایه متراکم پلی‌آمیدی را با جلوگیری از جذب



۴- نتیجه گیری

نشان دهنده تطابق بسیار عالی و خوب مدل‌های محاسباتی با نقاط آزمایش شده و دقت زیاد مدل‌ها است. نتایج به دست آمده در تحلیل آماری مشخص کرد که با افزایش غلظت CNC تا سطح میانی ۰/۵ Wt.%، دبی سیال تا سطح میانی ۲/۲۵ لیتر بر دقیقه و فشار تا سطح بالا ۱۰ bar بیشترین مقدار دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم به دست آمده است.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یاسوج به خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام داده‌اند قدردانی می‌کنند. این پژوهش استخراج شده از پایان‌نامه دکتر باکد ۱۲۰۴۰۲۰۱۹۵۲۰۰۲ است.

CNC به دلیل سطح ویژه بزرگی که دارند در برابر اکسیداسیون و انباشتگی بسیار حساس و همچنین از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش پذیر هستند. در نتیجه ساخت غشاهای نانوکامپوزیت CNC می‌تواند مورد مناسبی برای حذف ناخالصی‌ها و نمک‌زدایی از آب باشد. در این پژوهش ساخت و تعیین مشخصات غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک CNC/ پلی‌آمید برای کاربردهای نانوفیلتراسیون و شیرین‌سازی آب و پس‌زنی و دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم از آب بررسی شد. نتایج تصاویر SEM، طیف FTIR غشای خالص و غشای نانوکامپوزیت در حضور CNC و زاویه تماس سطح غشا با آب، وجود ذرات CNC روی سطح غشا را نشان می‌دهد. ضریب تعیین محاسبه شده مدل‌ها برای دفع نمک‌های سولفات سدیم و کلرید منیزیم

References

- Ang, M. B. M. Y., Pereira, J. M., Trilles, C. A., Aquino, R. R., Huang, S. H., Lee, K. R. et al., 2019. Performance and antifouling behavior of thin-film nanocomposite nanofiltration membranes with embedded silica spheres. *Separation and Purification Technology*, 210, 521-529.
- Celik, E., Liu, L. & Choi, H. 2011. Protein fouling behavior of carbon nanotube/polyethersulfone composite membranes during water filtration. *Water Research*, 45, 5287-5294.
- Daraei, P., Ghaemi, N. & Ghari, H. S. 2017. An ultra-antifouling polyethersulfone membrane embedded with cellulose nanocrystals for improved dye and salt removal from water. *Cellulose*, 24, 915-929.
- Das, S. K., Manchanda, P. & Peinemann, K. V. 2019. Solvent-resistant triazine-piperazine linked porous covalent organic polymer thin-film nanofiltration membrane. *Separation and Purification Technology*, 213, 348-358.
- Garud, R., Kore, S., Kore, V. & Kulkarni, G. 2011. A short review on process and applications of reverse osmosis. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 1(3), 233-238.
- Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W., Matsuura, T., Davoody, M. & Ismail, A. 2015. Super hydrophilic TiO₂/HNT nanocomposites as a new approach for fabrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application. *Desalination*, 371, 104-114.
- Jiang, S., LI, Y. & Ladewig, B. P. 2017. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science of the Total Environment*, 595, 567-583.
- Kashkoui, Y. R., Mogharei, A., Mousavian, S. & Vahabzadeh, F. 2011. Performance of artificial neural network for predicting fermentation characteristics in biosurfactant production by *Bacillus subtilis* ATCC 6633 using sugar cane molasses. *International Journal of Food Engineering*, 7(6), 5.
- Kim, S. J., Ko, S. H., Kang, K. H. & Han, J. 2010. Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nature Nanotechnology*, 5, 297-301.



- Klaysom, C., Moon, S. H., Ladewig, B. P., Lu, G. M. & Wang, L. 2011. The influence of inorganic filler particle size on composite ion-exchange membranes for desalination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 15124-15132.
- Lam, E., Male, K. B., Chong, J. H., Leung, A. C. & Luong, J. H. 2012. Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. *Trends in Biotechnology*, 30, 283-290.
- Lau, W., Ismail, A., Misdan, N. & Kassim, M. 2012. A recent progress in thin film composite membrane: a review. *Desalination*, 287, 190-199.
- Loo, S. L., Fane, A. G., Krantz, W. B. & Lim, T. T. 2012. Emergency water supply: a review of potential technologies and selection criteria. *Water Research*, 46, 3125-3151.
- Morra, M. 2000. On the molecular basis of fouling resistance. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 11, 547-569.
- Mulder, M. 2012. Basic principles of membrane technology, Springer Science and Business Media Pub., Netherlands.
- Park, H. M., Jee, K. Y. & Lee, Y. T. 2017. Preparation and characterization of a thin-film composite reverse osmosis membrane using a polysulfone membrane including metal-organic frameworks. *Journal of Membrane Science*, 541, 510-518.
- Park, J., Choi, W., Kim, S. H., Chun, B. H., Bang, J. & Lee, K. B. 2010. Enhancement of chlorine resistance in carbon nanotube based nanocomposite reverse osmosis membranes. *Desalination and Water Treatment*, 15, 198-204.
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Mollahosseini, A. & Rajaeian, B. 2012. Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nano-composite PVDF/SPES membranes. *Desalination*, 285, 31-38.
- Shao, L., Cheng, X. Q., Liu, Y., Quan, S., Ma, J., Zhao, S. Z. et al. 2013. Newly developed nanofiltration (NF) composite membranes by interfacial polymerization for Safranin O and Aniline blue removal. *Journal of Membrane Science*, 430, 96-105.
- Soroush, A., Barzin, J., Barikani, M. & Fathizadeh, M. 2012. Interfacially polymerized polyamide thin film composite membranes: preparation, characterization and performance evaluation. *Desalination*, 287, 310-316.
- Sorribas, S., Gorgojo, P., Téllez, C., Coronas, J. & Livingston, A. G. 2013. High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 15201-15208.
- Tarboush, B. J. A., Rana, D., Matsuura, T., Arafat, H. & Narbaitz, R. 2008. Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules. *Journal of Membrane Science*, 325, 166-175.
- Wu, H., Tang, B. & WU, P. 2013. Optimization, characterization and nanofiltration properties test of MWNTs/polyester thin film nanocomposite membrane. *Journal of Membrane Science*, 428, 425-433.

