

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 3, pp: 27-43

Development of Ultrafiltration Membrane of Polyvinylidene Fluoride Polymer Composite with Copper (II) Oxide Nanoparticles (PVDF/CuO) Fabrication for Municipal Wastewater Treatment

M. Pakan¹, M. Mirabi², A. R. Valipour³

1. PhD. Student, Dept. of Water, Wastewater and Environmental, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
2. Assist. prof., Dept. of Water, Wastewater and Environmental, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) m_mirabi@sbu.ac.ir
3. Researcher, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute (WRI), Shahid Abbaspour Blvd., Tehran, Iran
(Corresponding Author) alirezavalipour.envi@gmail.com

(Received Nov. 21, 2021 Accepted May 2, 2022)

To cite this article:

Pakan, M., Mirabi, M., Valipour, A. R. 2022. "Development of ultrafiltration membrane of polyvinylidene fluoride polymer composite with copper (II) oxide nanoparticles (PVDF/CuO) fabrication for municipal wastewater treatment" Journal of Water and Wastewater, 33(3), 27-43. Doi:10.22093/wwj.2022.315866.3201. (In Persian)

Abstract

The biological fouling in polymer membranes is one of the main challenges in the membrane processes. Accordingly, CuO nanomaterials with properties such as high resistance to physical, chemical, biological agents, as well as antibacterial properties can be considered as one of the effective additives in the fabrication of composite ultrafiltration membranes, and reduce biological fouling. In this study, PVDF (16wt %), PVP (1wt %), CuO nano-plates (1wt %) were used in fabrication membranes (Phase inversion method) to increase hydrophilic properties, to reduce the membrane fouling and improve the ultrafiltration membrane filtration performance. The physical and chemical characterization of CuO nano-plates (synthesized by hydrothermal method) and fabricated membranes evaluated by XRD and FTIR analysis and also FESEM and TEM were used to study the morphology of the samples. The mixture of CuO nanoparticles with the semi-crystalline polymer structure of PVDF improved the β phase in the membrane structure which improved the hydrophilic properties of the membrane feature. The results showed that the flux and rejection of CuO nanocomposite membranes were 357 and 96% LMH, respectively, and the contact angle was about 59 degrees, which increased the hydrophilic properties of the surface by 25% compared to the control sample. The recovery rate of CuO nanocomposite membrane was about 83%, which indicates the effect of antibacterial properties of these nano-plates. Finally, BSA solution and municipal wastewater were used to evaluate the performance of nanocomposite membrane in filtration and purification. PVDF/CuO composite membrane had high efficiency in disinfection and wastewater treatment; The COD of the treated effluent was less than 5 mg/L and the removal of turbidity and TSS was about 99% and no fecal coliforms were detected.

Keywords: Ultrafiltration, Membrane, CuO, PVDF, Municipal Wastewater Treatment.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۳، صفحه: ۴۳-۲۷

توسعه ساخت غشای اولترافیلتراسیون کامپوزیت پلیمر پلی وینیلیدین فلوراید با نانوذرات مس (II) اکسید (PVDF/CuO) به منظور تصفیه فاضلاب شهری

مهیار پاکان^۱، مریم میرابی^۲، علیرضا ولی پور^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه آب، فاضلاب و محیط زیست، دانشکده عمران، آب و مهندسی محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۲- استادیار، گروه آب، فاضلاب و محیط زیست، دانشکده عمران، آب و مهندسی محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) m_mirabi@sbu.ac.ir
 ۳- کارشناس ارشد پژوهشی، مرکز آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب، تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) alirezavalipour.envi@gmail.com

(دریافت ۱۴۰۰/۸/۳۰ پذیرش ۱۴۰۱/۲/۱۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

پاکان، م، میرابی، م، ولی پور، ع. ر.، ۱۴۰۱، "توسعه ساخت غشای اولترافیلتراسیون کامپوزیت پلیمر پلی وینیلیدین فلوراید با نانوذرات مس (II) اکسید (PVDF/CuO) به منظور تصفیه فاضلاب شهری" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۳)، ۴۳-۲۷. Doi:10.22093/wwj.2022.315866.3201

چکیده

گرفتگی بیولوژیکی در غشاهای اولترافیلتراسیون پلیمری یکی از معضلات اساسی فرایندهای غشایی است. در این راستا، نانوذرات CuO با ویژگی‌هایی مانند مقاومت زیاد در برابر عوامل فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و همچنین خواص ضدباکتریایی می‌تواند به عنوان یکی از افزودنی‌های مؤثر در ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون کامپوزیتی و کاهش پدیده گرفتگی بیولوژیکی محسوب شود. در این پژوهش، به منظور افزایش خواص آبدوستی، عدم تمایل به گرفتگی در سطح غشا و بهبود عملکرد تصفیه‌گیری غشای اولترافیلتراسیون از پلیمر PVDF (۱۶ درصد wt)، نانوذره صفحه‌ای شکل CuO (۱ درصد wt) و پلیمر PVP (۱ درصد wt) در ساخت غشا به روش وارونگی فاز استفاده شد. برای ارزیابی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذره CuO سنتز شده به روش هیدروترومال و غشاهای ساخته شده از آنالیز XRD و FTIR، همچنین برای بررسی مورفولوژی غشا و نانوذره CuO از آنالیز FESEM و TEM استفاده شد. ترکیب نانوذره CuO با ساختار نیمه کریستالی پلیمر PVDF سبب بهبود خواص آبدوستی و فاز β در ساختار غشا شد. نتایج ارزیابی‌ها نشان داد که میزان آبدهی و پس‌زنی غشای نانوکامپوزیت CuO به ترتیب ۳۵۷ LMH و ۹۶ درصد بوده است. زاویه تماس در سطح غشای اصلاح شده ۵۹ درجه بود که نسبت به نمونه شاهد ۲۵ درصد خواص آبدوستی سطح آن افزایش داشته است. همچنین، میزان ریکآوری غشای نانوکامپوزیت CuO در حدود ۸۳ درصد بود که نشان‌دهنده تأثیر خواص ضدباکتری این نانوذره بوده است. در نهایت به منظور بررسی عملکرد غشای نانوکامپوزیت PVDF/CuO از محلول سنتتیک BSA و نمونه فاضلاب شهری در فیلتراسیون استفاده شد. غشای کامپوزیت PVDF/CuO در گندزدایی و تصفیه فاضلاب کارایی عملکردی بالایی داشت؛ به طوری که میزان COD پساب تصفیه شده آن کمتر از ۵ mg/L و میزان حذف کدورت و TSS در حدود ۹۹ درصد بوده است و هیچ کلیفرم مدفوعی در آن شناسایی نشد.

واژه‌های کلیدی: اولترافیلتراسیون، غشا، CuO، PVDF، تصفیه فاضلاب شهری



۱- مقدمه

فرایند غشایی اولترافیلتراسیون^۱ از فناوری‌های نوین در تصفیه آب و فاضلاب محسوب می‌شود. از این فناوری می‌توان در تصفیه آب به‌عنوان گندزدا، زلال‌ساز، پیش تصفیه سیستم‌های اسمز معکوس^۲ و نمک زدایی و در تصفیه فاضلاب می‌توان به‌عنوان سیستم‌های بیوراکتور غشایی استفاده کرد (Ji et al., 2015, Alighardashi et al., 2017).

گرفتگی غشا یکی از مهم‌ترین مشکلات در بحث فرایندهای غشایی است. این پدیده سبب کاهش میزان شار و افزایش فشار در سطح غشا و به‌تبع آن موجب افزایش هزینه‌های بهره‌برداری و کاهش عمر غشا می‌شود (Liu et al., 2011).

از این رو ساخت غشای بادوام مناسب، شار بالا و گرفتگی کم، نیازمند مطالعات و پژوهش‌های بیشتر است. پلی‌وینیلیدین فلوراید^۳، پلیمری است که در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. این پلیمر خواص نیمه‌کریستالی دارد که نسبت به پلیمرهای آمورف خواص مکانیکی مطلوبی دارد (Saxena and Shukla, 2021). همچنین این پلیمر ویژگی مناسبی در ترکیب با سایر مواد اصلاح‌کننده دارد و به‌همین دلیل کارایی بالایی نسبت به سایر پلیمرها از خود نشان می‌دهد (Beygmohammdi et al., 2020).

در این راستا، اصلاح غشاهای پلیمری با نانوذرات اکسیدهای فلزی مانند اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید نقره و اکسید آلومینیوم یکی از تکنیک‌های بهبود ساختار غشا محسوب می‌شود (Alpatova et al., 2015, Zhao et al., 2014, Jhaveri and Murthy, 2016). روش ترکیب نانوذرات با پلیمر نه تنها سطح غشا، بلکه ساختار کلی غشا را بهبود می‌بخشد (Saleh and Gupta, 2016). در حقیقت این گونه نانومواد می‌تواند تعداد پیوندهای هیدروژنی را افزایش داده و خاصیت آبدوستی غشا را افزایش دهند (Zhang et al., 2016).

نانوذرات اکسید فلزی، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی دارند که ناشی از افزایش قابل توجه در نسبت سطح

به حجم، تغییر انرژی سطح، تغییر اندازه کوانتومی و سطح ویژه مؤثر آنها است (Guo et al., 2007).

مس (II) اکسید^۴، ویژگی منحصر به فردی دارد که تاکنون پژوهش‌های جامعی در به‌کارگیری آن در غشای اولترافیلتراسیون PVDF انجام شده است. نانوذره CuO در برابر عوامل فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی، سایش و فرسایش مقاومت زیادی دارد. این اکسید فلزی، ساختار بلوری مونوکلینیک و یک نیمه رسانای نوع P با گاف نواری کوچک است (eV ۱/۲ در حالت توده) و هر اتم مس در یک سطح مربع توسط ۴ اتم اکسیژن احاطه شده است (Su et al., 2014, Zhang et al., 2014).

پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهند که CuO در مقیاس نانو، انعطاف‌پذیری حرارتی، هدایت الکتریکی و مقاومت مکانیکی زیادی دارد و می‌توان از آن برای تهیه نانوکامپوزیت‌های آلی غیرمعدنی مانند ساخت پلیمرهای نانوکامپوزیت استفاده کرد (Zhang et al., 2014).

پژوهش‌هایی توسط پژوهشگران برای افزایش بهبود ساختار غشای PVDF انجام شده که می‌توان به پژوهش‌های یولیواتی و اسماعیل بر روی میزان اثر غلظت افزودنی‌های LiCl و TiO₂ بر روی غشای پلیمری PVDF در تصفیه فاضلاب پالایشگاه اشاره کرد (Yuliwati and Ismail, 2011).

پژوهش‌ها نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات سبب افزایش تراوایی، مقاومت مکانیکی و سطح مؤثر غشا می‌شود (Zhang et al., 2014, Ma et al., 2013, Liu et al., 2011). ژائو و همکاران، غشای ترکیب شده با گرافن در بیوراکتور غشایی را ارزیابی کردند. مدت زمان گرفتگی غشای اصلاح شده نسبت به غشای صنعتی شاهد تا ۳ برابر بیشتر شد که نشان دهنده خاصیت بالای ضدگرفتگی غشا در ترکیب با نانوذرات است (Zhao et al., 2014).

در پژوهش دیگر، ژائو و همکاران با بررسی و ساخت غشای پلیمر PVDF در ترکیب با GO و Cu₂O خواص گرفتگی و ضد میکرب غشا را بهبود دادند (Zhao et al., 2017).

در پژوهش دیگر توسط باغبان‌زاده و همکاران بر روی غشای پلیمر PVDF ترکیب شده با نانوذره CuO در فرایند نمک‌زدایی^۵

¹ Ultrafiltration Filtration (UF)

² Reverse Osmosis (RO)

³ Polyvinylidene Fluoride (PVDF)

⁴ Copper (II) Oxide (CuO)

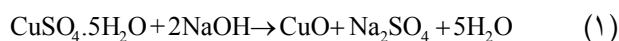
⁵ Vacuum Membrane Distillation (VMD)



فرانسه^۷ و افزودنی پلیمر PVP شرکت سولار بایو ساینس^۸ چین (با خلوص بیش از ۹۹ درصد) و حلال N-متیل-۲-پیرولیدون^۹ شرکت سامچون^{۱۰} کره جنوبی (با خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد) به منظور ساخت غشا استفاده شد. از سولفات مس ۵ آب^{۱۱} و سدیم هیدروکسید^{۱۲} شرکت مرک^{۱۳} (با خلوص آزمایشگاهی بیش از ۹۹ درصد) برای ساخت نانوذرات CuO استفاده شد. همچنین، از آلومین سرم گاوی^{۱۴} شرکت سولار بایو ساینس چین (با خلوص بیش از ۹۸ درصد آزمایشگاهی) به همراه دی سدیم فسفات^{۱۵} و سدیم فسفات^{۱۶} شرکت مرک (با خلوص آزمایشگاهی بیش از ۹۹ درصد) به منظور ساخت محلول سینتیک فسفات بافر (pH معادل ۷/۴) آزمایشگاهی BSA استفاده شد.

۲-۲- روش ساخت نانوذره CuO

در این پژوهش، برای سنتز نانوذرات از روش هیدروترمال استفاده شد. این روش بازدهی زیاد، کنترل پذیری مطلوب، تولید آسان، اندازه ذرات یکنواخت، مصرف انرژی کم و دوستدار محیط زیست است (Rafique et al., 2020). به این منظور، ابتدا ۱ گرم $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته شد. سپس ترکیبات توسط همزن مغناطیسی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. محلول آماده شده از بشر به داخل راکتور هیدروترمال ۵۰ cc تفلون ریخته و سپس به میزان لازم از ۱۰ مولار NaOH به محلول اضافه شد تا pH آن به ۹ برسد (معادله ۱). سپس در تفلون بسته و داخل راکتور هیدروترمال قرار داده شد.



به منظور ایجاد تسریع فرایند ساخت نانوذرات، راکتور به مدت

مشاهده شد که افزایش میزان نانوذرات CuO تا ۲ درصد وزن کل غشا سبب افزایش ۱۵۳/۴ درصدی میزان فلاکس شد (Baghbanzadeh et al., 2015).

در پژوهش دیگر با افزایش مقدار نانوذرات CuO در غشای RO، ساختار فیزیکی و ضد میکروبی غشا بهبود یافت (García et al., 2018).

پژوهش های دیگری از ترکیب نانوذره CuO با دیگر ترکیبات پلیمری مانند پلی اتر سولفون^۱ (Nasrollahi et al., 2019) و یا سایر پلیمرها (Isawi, 2019, Saraswathi et al., 2020) انجام شده است که همگی آنها از نانوذرات تجاری CuO با مورفولوژی تکه ای در ابعاد نانو استفاده کرده اند. مورفولوژی نانوذرات اثر قابل توجهی در عملکرد فیزیکی و شیمیایی آنها در ساختارهای کامپوزیتی دارد (Wang et al., 2016, Hu et al., 2017).

بنابراین در این پژوهش با استفاده از روش هیدروترمال، نانوذرات CuO صفحه ای که سطح ویژه بالاتری به نسبت نانوذرات تکه ای داشتند، سنتز شده و توسط دستگاه های XRD^۲، FTIR^۳، FESEM^۴ و TEM^۵، ارزیابی و آنالیز شدند. همچنین، بررسی سوابق پژوهش نشان داد، استفاده از پلیمر PVDF به همراه پلی وینیل پیرولیدون^۶ و نانوذره CuO در ساخت غشای UF به روش وارونگی فاز تاکنون انجام نشده است. علاوه بر موارد بیان شده، از نوآوری های دیگر این پژوهش، بررسی هم زمان عملکرد غشای PVDF/CuO در شرایط آزمایشگاهی و فرایند تصفیه فاضلاب واقعی بود. در نهایت میزان فلاکس، گرفتگی غشا با محلول سینتیک، ارزیابی شده و عملکرد آن در تصفیه فاضلاب شهری با بررسی پارامترهای کیفی COD₅، BOD₅، NH₄⁺، NO₃⁻، TN، TP و TDS در مقایسه با روش متداول، ارزیابی شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

در این پژوهش، از پلیمر PVDF kynar 761 شرکت آرکما

⁷ Arkema Inc., France

⁸ Solarbio Life Sciences

⁹ N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)

¹⁰ Samchun Pure Chemical

¹¹ CuSO₄·5H₂O

¹² NaOH

¹³ Merck

¹⁴ Bovine Serum Albumin (BSA)

¹⁵ Na₂HPO₄

¹⁶ NaH₂PO₄

¹ Polyether Sulfone (PES)

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Fourier- Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁴ Field- Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

⁵ Transmission Electron Microscopy (TEM)

⁶ Polyvinylpyrrolidone (PVP)



آب مقطر (دمای ۲۵ درجه سلسیوس) گذاشته شد. در نهایت، به منظور ارزیابی‌های بعدی غشاهای ساخته شده در آب مقطر نگهداری شد.

۲-۴- شناسایی و مشخصه‌یابی

در این پژوهش، برای بررسی خواص بلوری غشا و نانوذرات از دستگاه XRD شرکت آلمانی فیلیپس استفاده شد. تمامی نمونه‌ها در بازه زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه، اندازه‌گیری شدند. برای شناسایی ترکیبات و پیوندهای موجود نمونه‌ها به خصوص گروه‌های عاملی از دستگاه FTIR بروکر شرکت آلمانی در بازه ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۰۰ cm⁻¹ استفاده شد. مقطع غشا توسط دستگاه SEM S-4200 شرکت هیتاچی ژاپن شناسایی و بررسی شد. برای ارزیابی مورفولوژی نانوذرات از دستگاه FESEM MIRA3 ساخت شرکت تسکان جمهوری چک و از دستگاه TEM EM 208 شرکت فیلیپس برای بررسی دقیق‌تر بهره گرفته شد. برای انجام آنالیز زاویه تماس در سطح غشا از دستگاه ۱۹۰ ساخت شرکت Rame-Hart استفاده شد. از پراش انرژی پرتو ایکس^۱ متصل به دستگاه SEM به منظور آنالیز عنصری و پخش‌شدگی نانوذرات CuO در ساختار غشا استفاده شد. همچنین برای محاسبه تخلخل غشا از معادله ۲ استفاده شد

$$\varepsilon = \left(\frac{W_1 - W_2}{A \times b \times \rho_w} \right) \times 100\% \quad (2)$$

که در آن

W_1 و W_2 به ترتیب وزن خیس و خشک غشا (g)، A سطح مؤثر غشا (cm²)، b ضخامت (cm) و ρ_w چگالی آب (g/cm³) است. برای اندازه‌گیری میانگین اندازه حفرات غشا از معادله ۳ استفاده شد

$$r_m(\text{nm}) = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta b Q}{\varepsilon \times A \times P}} \quad (3)$$

که در آن

ε درصد تخلخل، A سطح مؤثر غشا بر اساس (m²)، t ضخامت غشا (m)، η ویسکوزیته آب (Pa.S) $10^{-4} \times 8/9$ ، Q دبی (m³/s) و P فشار عملکردی غشا MPa $0/1$ است.

۶ ساعت با دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس داخل کوره گذاشته شد. پس از پایان مدت زمان، چند ساعتی به راکتور هیدروترمال اجازه داده شد تا دمای آن کاهش یابد و به دمای محیطی برسد. سپس راکتور هیدروترمال از کوره خارج شده و به منظور استخراج نانوذرات محتویات داخل راکتور توسط دستگاه سانتیفیوژ طی چند مرحله ابتدا با آب مقطر و سپس با الکل شستشو داده و جداسازی انجام شد. در نهایت، ماده حاصل، به مدت ۲۴ ساعت داخل آون با درجه حرارت ۴۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا رطوبت موجود در ساختار آن خارج شود.

۲-۳- روش ساخت غشا

در این پژوهش، از روش وارونگی فازی به منظور ساخت غشا استفاده شد. ابتدا مواد آزمایشگاهی برای رطوبت‌زدایی به مدت ۲۴ ساعت در آون با حرارت ۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. برای ساخت محلول غشای PVDF/CuO، ابتدا ۸۳ درصد wt حلال NMP در یک ظرف ۱۰۰ cc سربسته ریخته شد. سپس ۱ درصد wt نانوذره CuO به ظرف فوق اضافه شده و به مدت ۱ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار داده تا به صورت کامل در حلال پخش و پراکنده شود. سپس به میزان ۱۶ درصد wt پلیمر PVDF، ۱ درصد wt PVP به محلول فوق اضافه شد (همچنین برای ساخت غشای شاهد تمامی مراحل فوق بدون اضافه کردن نانوذرات انجام شد). ظرف موردنظر به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس با دور همزن ۴۰۰ rpm گذاشته تا کاملاً پلیمر و افزودنی در ساختار حلال NMP حل شوند. بعد از ۲۴ ساعت ظرف حاوی محلول (بدون مگنت) برای یکنواخت‌سازی در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. سپس محلول دوباره بر روی اجاق الکتریکی با دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا حباب‌های موجود در آن خارج شوند.

محلول آماده پردازش بر روی سطح شیشه ریخته و توسط تیغه فیلم‌کش با ضخامت ۳۵۰ μm بر روی سطح غشا کشیده شد تا یک فیلم یکنواخت بر روی شیشه ایجاد شود. فیلم ایجاد شده پس از ۱۰ ثانیه در داخل حمام انعقاد (آب مقطر) گذاشته شد تا فرایند جداسازی فازی انجام شود. سپس غشای ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت برای خروج کامل حلال از ساختار فیلم غشا، داخل حمام

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)



۲-۵-۵- تست عملکردی فیلتراسیون غشا

۲-۵-۱- مشخصات پایلوت

برای ارزیابی عملکرد غشا ساخته شده از پایلوت جریان عرضی شکل ۱ استفاده شد. ماژول غشای از نوع جریان عرضی با سطح مؤثر $28/26 \text{ cm}^2$ بوده و در محدوده ۱ تا ۲ بار، بهره‌برداری شد. همچنین، از این ماژول برای ارزیابی گرفتگی، فیلتراسیون نمونه سینتیک BSA و فاضلاب شهری غشا استفاده شد.

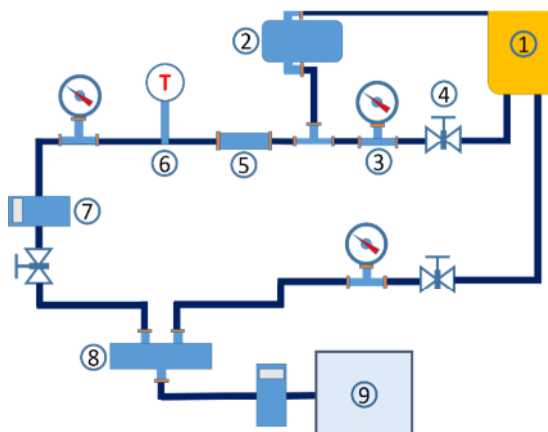


Fig. 1. Cross-flow pilot: 1- feed tank 2- pump 3- pressure gauge 4- control valve 5- heat exchanger 6- thermometer 7- flow meter 8- flat sheet membrane module 9- outlet tank

شکل ۱- پایلوت جریان عرضی: ۱- مخزن خوراک ۲- پمپ ۳- فشارسنج ۴- شیر کنترل ۵- مبدل حرارتی ۶- دماسنج ۷- فلومتر ۸- ماژول صفحه تخت ۹- مخزن خروجی

۲-۵-۲- تعیین آبدهی و پس‌زنی غشا

پس از ساخت غشا، نمونه موردنظر در پایلوت جریان عرضی قرار داده شد. در ابتدا برای دستیابی به فلاکس ثابت و انجام فرایند فشرده‌سازی، غشا به مدت ۱ ساعت تحت فشار ۱ بار راهبری شد. سپس، میزان فلاکس آب طی مدت نیم‌ساعت در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه اندازه‌گیری شد. میزان آبدهی یا همان فلاکس غشا (J) بر اساس میزان جریان عبوری سیال از سطح غشا توسط معادله ۴ محاسبه شد

$$J(\text{LMH}) = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (4)$$

که در آن

V حجم آب تراوا (L)، A ، سطح مؤثر غشا (m^2)، Δt زمان گذر

سیال (h) است. برای اندازه‌گیری میزان گرفتگی غشا، از محلول استاندارد فسفات بافر BSA (1 g/L) دارای pH در حدود ۷/۴ استفاده شد. به این منظور غشا در شرایط پایدار با فشار ۱ بار، بهره‌برداری شد و نمونه‌گیری از تراوه در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه انجام شد. میزان غلظت‌های BSA در نمونه تراوه به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu UV-2401PC ساخت کشور ژاپن در طول موج 290 nm اندازه‌گیری شد. میزان درصد پس‌زنی (R_j) توسط غشا از معادله ۵ محاسبه شد

$$R_j(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (5)$$

که در آن

C_p و C_f میزان غلظت محلول استاندارد BSA در خوراک و محلول تراوه از غشا است.

۲-۵-۳- تست گرفتگی غشا

یکی از مهم‌ترین و در عین حال دقیق‌ترین روش‌های تعیین میزان تمایل غشا به گرفتگی، محاسبه درصد بازیابی شار آب خالص اولیه پس از جداسازی محلول آبی حاوی پروتئین BSA توسط غشا است. پس از تست گرفتگی، غشای موردنظر به مدت ۱۵ دقیقه به وسیله آب داخل راکتور، شستشوی فیزیکی داده شد. پس از انجام فرایند شستشو، برای اندازه‌گیری میزان فلاکس و ریکاوری غشا، دوباره غشا در فشار ۱ بار و طی مدت زمان نیم‌ساعت، بهره‌برداری شد و میزان فلاکس ریکاوری آن در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه‌ای اندازه‌گیری شد. میزان درصد بازیابی شار غشا^۱ از معادله ۶ به دست می‌آید

$$\text{FRR}(\%) = \frac{J_2}{J_1} \times 100 \quad (6)$$

که در آن

J_1 میزان فلاکس اولیه غشا و J_2 میزان فلاکس غشا پس از شستشو است. بزرگتر بودن معادله ۶ نشان‌دهنده آن است که بازیابی شار اولیه خالص بهتر انجام شده و در واقع میزان کمتری از پروتئین‌های موجود در خوراک به صورت برگشت‌ناپذیر بر سطح غشا اتصال

¹ Flux Recovery Ratio (FRR)



دستورالعمل‌های ارائه شده ASTM و APHA بوده و متوسط مقدار آن با حداقل ۳ بار تکرارپذیری گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی و مشخصه‌یابی نانوذره CuO

شکل ۲ نتایج حاصل از بررسی مورفولوژی نانوذره CuO را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲-ا مشاهده می‌شود، ساختار نانوذرات CuO به صورت صفحات تخت مستطیل^۲ بوده که نشان‌دهنده ساختار دوبعدی است. در این حالت دو بُعد آن دارای ابعاد بیش از ۱۰۰ نانومتر و یک بُعد آن ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند. برای بررسی دقیق‌تر مورفولوژی نانوذره از آنالیز TEM در مقیاس نانو استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود، ساختار صفحه‌ای ذرات در فرایند سنتز شکل گرفته‌اند، همچنین سطح روشن نانوذره، ضخامت کمتر ۱۰۰ نانور را نشان می‌دهد. برای ارزیابی دقیق‌تر ضخامت نانوذرات CuO، مقطع عرضی نانوذرات در شکل ۲-ج نشان داده شده است. ضخامت

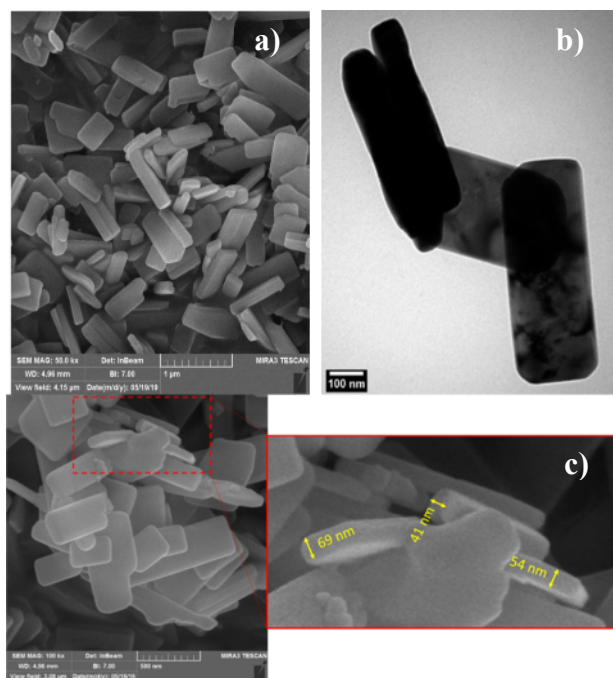


Fig. 2. CuO morphology analysis by (a, c) FESEM and (b) TEM

شکل ۲- آنالیز مورفولوژی CuO توسط (a و c) دستگاه FESEM و (b) دستگاه TEM

یافته‌اند. برای بررسی نوع گرفتگی ایجاد شده در ساختار غشا می‌توان از معادله ۷ استفاده کرد

$$R_T = R_r + R_{ir} \quad (7)$$

$$R_r = \frac{J_2 - J_p}{J_1} \times 100\% \rightarrow R_r = (1 - \frac{J_p}{J_1}) \times 100\%$$

$$R_{ir} = \frac{J_1 - J_2}{J_1} \times 100\%$$

که در آن

R_T میزان درصد کل گرفتگی غشا، R_r میزان درصد گرفتگی برگشت پذیر، R_{ir} میزان درصد گرفتگی برگشت ناپذیر، J_1 میزان فلاکس اولیه غشا، J_2 میزان فلاکس غشا بعد از شستشو و J_p میزان فلاکس غشا در تست محلول BSA است.

۲-۶- اندازه‌گیری میزان رهاسازی یون Cu^{2+}

رهاسازی یون‌های فلزی از ماتریس غشا، یکی از چالش‌های موجود در ساخت کامپوزیت‌های غشایی با نانوذرات اکسید فلزات است. در این پژوهش به منظور بررسی میزان رهاسازی یون Cu^{2+} از ساختار غشای PVDF/CuO از دستگاه طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی^۱ استفاده شد. برای این منظور یک نمونه به ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ در ظرف ۵۰ cc با سرعت ۲۰۰ rpm بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس بعد از ۲۴ ساعت نمونه خارج شده و میزان یون مس محلول توسط دستگاه اندازه‌گیری شد.

۲-۷- ارزیابی عملکرد غشای نانوکامپوزیت CuO با نمونه فاضلاب

در این پژوهش، به منظور بررسی عملکرد غشای PVDF/CuO در تصفیه فاضلاب شهری، پساب خروجی واحد زلال‌ساز یکی از مراکز تصفیه‌خانه استان تهران به عنوان خوراک، بررسی شد. بر این اساس، غشای تحت فشار یک بار به صورت جریان عرضی، بهره‌برداری شد تا عملکرد تصفیه‌پذیری و گندزدایی آن در شرایط واقعی ارزیابی شود. آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش شامل اندازه‌گیری پارامترهای pH، COD، BOD، NO_3^- ، NO_2^- ، NH_4^+ ، TSS، TP، TDS، MPN و کدورت بود. کلیه آزمایش‌ها بر اساس

¹ Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).

² Nano-Plate



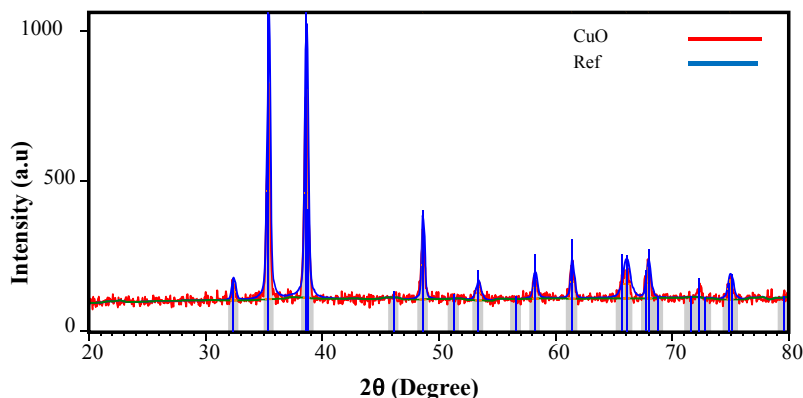


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of CuO nanoparticle

شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره CuO

انتخابگر دارد و عامل انتقال آب از سطح غشا به عمق غشا است. نوع مورفولوژی این لایه به صورت انگشت دانه و دارای مجاری نسبتاً بزرگ است. ج) لایه متخلخل؛ این لایه مانند لایه میانی است، با این تفاوت که ساختار درشت تری نسبت به دو لایه دیگر دارد. این لایه نقش مقاومت مکانیکی غشا را دارد. بنابراین به طور کلی، از سطح غشا به عمق غشا میزان تخلخل افزایش می یابد، دلیل این موضوع مربوط به فرایند وارونگی فاز است که در فرایند ساخت انجام می شود.

در هنگام جدایی فاز، بخش محلول پلیمر دچار تغییرات ترمودینامیکی شده و محیط ناپایدار خواهد شد. در این شرایط حلال و ضدحلال (آب) جایگزین یکدیگر شده و حلال از ساختار پلیمری خارج می شود و آب به درون فیلم پلیمری نفوذ می کند که سبب ایجاد ساختار متخلخل می شود.

با بررسی های انجام شده بر روی غشای اصلاح شده و نانوکامپوزیت میزان تخلخل غشا در حدود ۶۹ و ۶۳ درصد و میانگین حفرات موجود در سطح آن در حدود ۶۶/۲ و ۵۳ نانومتر بود. لازم به ذکر است میزان اندازه حفرات نشان دهنده قرارگیری ساختار غشا در دسته فرایندهای اولترافیلتراسیون است (Yoon, 2015, Hai, 2019, Judd, 2011)

همچنین همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، نانوذرات CuO در ساختار غشا از سطح تا عمق غشا به خوبی پراکنده شده اند که نشان می دهد نه تنها سطح غشا بلکه ساختار کلی پلیمر PVDF اصلاح شده است. عدم تجمع و کلوخه شدن نانوذرات در ساختار غشا از دیگر نکات مهم در فرایند ساخت به روش وارونگی فاز است.

صفحات نانوذرات برای سه نانوذره CuO مختلف به ترتیب ۴۱، ۵۴ و ۶۹ نانومتر است. بنابراین، با توجه به اینکه ابعاد نانوذره در یک بُعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر است، بنابراین این ماده جزء دسته نانوذرات صفحه ای است.

شکل ۳ الگوی XRD ساختار نانوذرات را نشان می دهد. بر اساس ارزیابی های انجام شده توسط نرم افزار X'Pert Panalytical، میزان تطابق ساختار ایجاد شده CuO با بانک اطلاعاتی (JCPDS (file No. 48-1548 در حدود ۹۸ درصد بود. همان طور که مشاهده می شود پیک های آبی رنگ، پیک های اصلی فاز CuO هستند و الگو آبی رنگ، الگوی مرجع CuO بود که توسط نرم افزار رسم شد و الگوی قرمز، الگو نانوذره سنتز شده CuO در این پژوهش بود. بنابراین همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، نانوذره سنتز CuO داری پیک های اصلی ۴/۳۲، ۴/۳۵، ۶/۳۸، ۸/۴۸، ۵/۵۳، ۲/۵۸، ۴/۶۱، ۶/۶۶، ۵/۷۲ و ۷۵ درجه بودند که مطابق با الگوی استاندارد مرجع بود (Zhang et al., 2014).

پیک های غالب ۴/۳۵، ۶/۳۸ و ۸/۴۸ به ترتیب نشان دهنده صفحات ۰۰۲، ۲۰۰ و ۲۰۲ بود که نشان دهنده ساختار مونوکلینک با مشخصات شبکه $a=4/68 \text{ \AA}$ ، $b=3/42 \text{ \AA}$ و $c=5/14 \text{ \AA}$ و با حجم $80/59 \text{ \AA}^3$ نانوذرات CuO بود (Wang et al., 2009).

۳-۲- بررسی مورفولوژی و ساختار غشا

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، غشای ساخته شده ساختار نامتقارن دارد و از سه بخش تشکیل شده است: الف) لایه انتخابگر؛ این لایه ی نازک نقش اساسی در تصفیه گری و مقاومت شار در سطح غشا دارد. ب) لایه میانی؛ این لایه نقش زهکشی از لایه



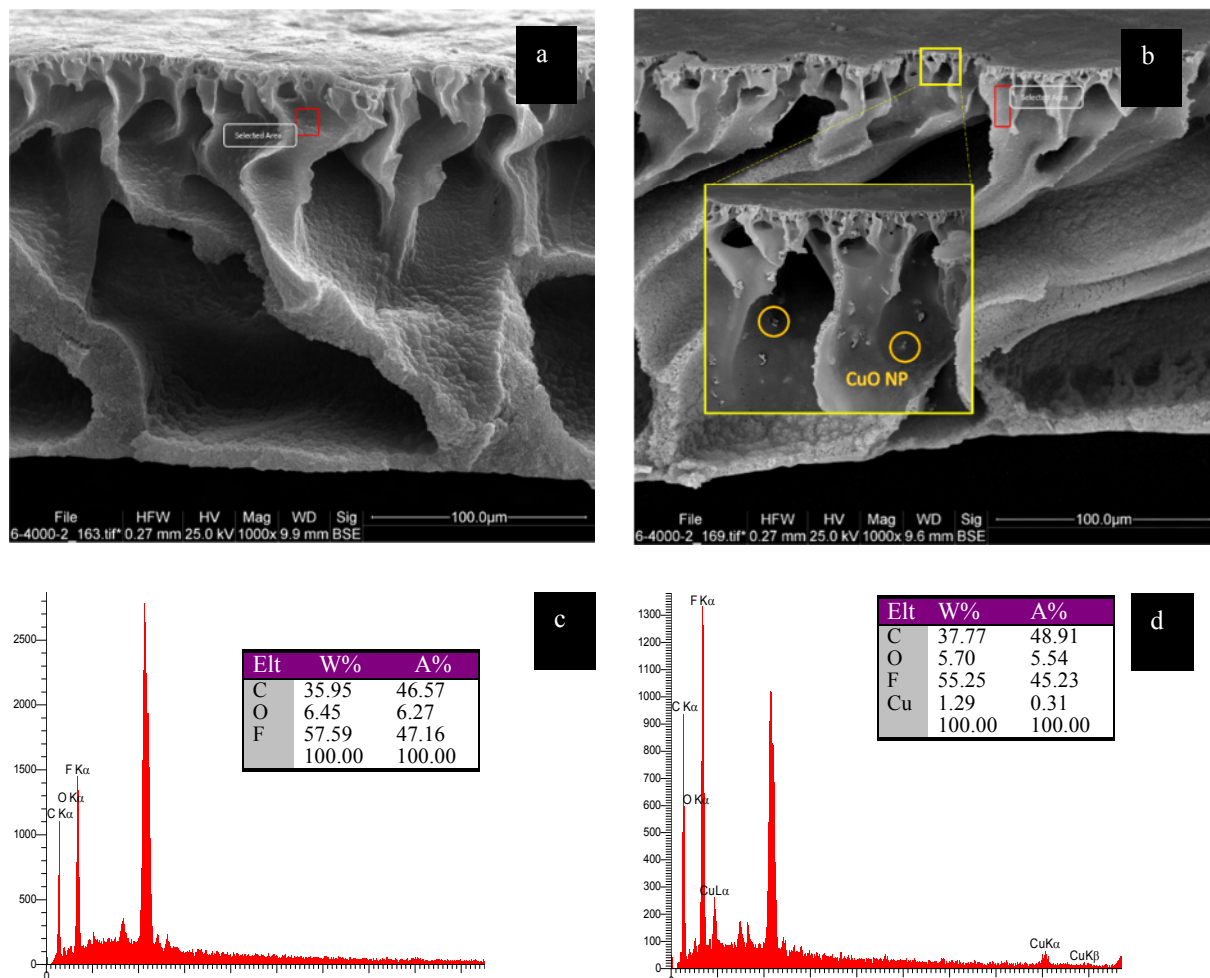


Fig. 4. SEM image and EDX pattern of cross-section of (a and c) control membrane and (b and d) PVDF/CuO composite membrane

شکل ۴- عکس SEM و الگوی EDX برش عرضی (a) و (c) غشای شاهد و (b) و (d) غشای کامپوزیت PVDF/CuO

مختلفی از جمله ساختار C-H، C-F، و C-C نشان‌دهنده ساختار پلیمر PVDF است. اضافه کردن نانوذره CuO می‌تواند در اصلاح ساختار غشا از فاز α به β مؤثر باشد که سبب بهبود خواص ترمودینامیکی، مکانیکی و مقاومتی غشا می‌شود (Dutta et al., 2015, Lai et al., 2014, Terraza et al., 2018). پیک‌های 1182 ، 976 ، 797 ، 762 و 1211 cm^{-1} از جمله پیک‌هایی فاز α هستند که در ساختار غشای کنترلی مشاهده شدند و با افزوده شدن نانوذره CuO این پیک‌ها ضعیف و یا از الگو حذف شده‌اند و در عوض پیک‌های فاز β که شامل 878 ، 840 و 717 ، 1402 و 1275 cm^{-1} بودند که در ساختار غشای اصلاح شده شدت گرفتند. این نتیجه نشان‌دهنده تغییر فاز غشا از حالت α به

شکل ۴ الگوی آنالیز EDX و درصد وزنی اتم‌های مربوط به سطح غشا را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عناصر C، O، F، و Cu در ساختار غشای کامپوزیتی وجود دارند که نشان‌دهنده ترکیب نانوذرات CuO با ساختار غشای پلیمری PVDF است. در واقع آنالیز عنصری نشان می‌دهد که نانوذره CuO در هنگام فرایند ساخت و آرونگی فاز (که از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است) در داخل ماتریس غشا باقی مانده است. دلیل این موضوع وجود انرژی سطحی زیاد نانوذرات CuO است که به خوبی جذب ماتریس غشا شده‌اند. همچنین برای بررسی گروه‌های عاملی غشای شاهد و غشای PVDF/CuO، آنالیز FTIR بر روی غشاها انجام شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، پیوندهای



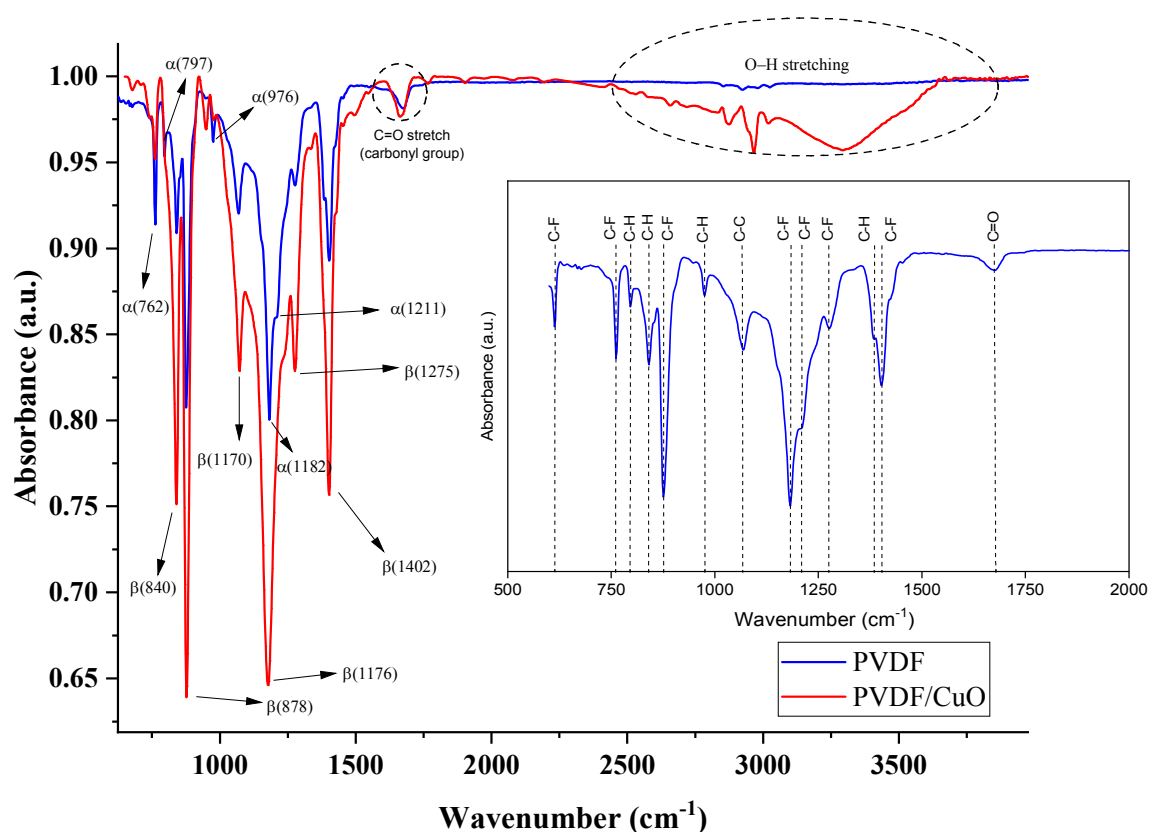


Fig. 5. FTIR analysis of control and composite membranes

شکل ۵- آزمون FTIR غشای شاهد و کامپوزیت

حدود ۵۹ درجه بوده است. بهبود خواص آبدوستی غشای می‌تواند به علت تغییر فاز از حالت α به β باشد و موجب افزایش خواص آبدوستی آن شده است.

شکل ۶ الگوی XRD نمونه شاهد و PVDF/CuO را نشان می‌دهد. نحوه قرارگیری صفحات در فازهای مختلف بر روی الگوی XRD برای هر زاویه به نمایش درآمده است. زوایای $18/4$ و $26/6$ درجه مربوط به ساختار α است، در حالی که زاویه 20 درجه مربوط به ساختار β است. نتایج مربوط به غشای شاهد نشان‌دهنده مطابقت کامل این الگو با ساختار غشای پلیمری PVDF موجود در سوابق پژوهش است (Martins et al., 2014).

همچنین در غشای PVDF/CuO وجود پیک‌های مربوط به نانوذرات CuO (شکل ۴) به همراه پیک‌های PVDF نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختار کریستالی نانوذرات CuO با پلیمر PVDF است. الگوی XRD نشان‌دهنده قرارگیری ساختار CuO در ماتریس غشای است که با نتایج FTIR و EDX مطابقت دارد.

β بود که در نتیجه موجب افزایش خواص آبدوستی آن شده است. از طرفی موج ایجاد شده در محدوده 2500 تا 4000 مشخص‌کننده ساختار O-H و واسط پیک‌های اصلی نانوذره CuO در غشای نانوکامپوزیت بود. وجود ساختار O-H در شکل ۵ نشان‌دهنده وجود ساختار نانوذره CuO در ماتریس غشا است که البته این نتیجه با آنالیز EDX مطابقت دارد. علاوه بر این، همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، پیوند C=O نشان‌دهنده شکل‌گیری پیوند آبدوست در ساختار غشا است که به موجب افزوده شدن پلیمر PVP شکل گرفته است (Bi et al., 2013, Sun et al., 2019).

لازم به ذکر است که در هنگام فرایند ساخت غشای بخشی از پلیمر PVP از ساختار غشا به دلیل خواص آبدوستی آن شسته می‌شود و از ماتریس غشا خارج می‌شود. از تست زاویه تماس، برای اندازه‌گیری میزان آبدوستی سطح غشا استفاده شد. با بررسی به عمل آمده مشخص شد، زاویه تماس آب در سطح غشای شاهد در حدود 76 درجه بوده، این در حالی است در نمونه کامپوزیت



اضافه کردن نانوذره CuO سبب افزایش میزان آبدهی غشا شده است. بر این اساس، میزان آبدهی غشا در ابتدای تست فیلتراسیون ۲۶۵ LMH بود، در حالی که در غشای شاهد در حدود ۳۵۷ LMH بود که نشان دهنده تفاوت ۳۴ درصدی در آبدهی غشا بود. بنابراین این نتیجه نشان دهنده تأثیرگذاری خواص نانوذره CuO در میزان آبدهی غشا بود. همچنین در زمان گرفتگی میزان آبدهی غشای شاهد در حدود ۹۶ LMH بود، این در حالی است که این میزان در غشای PVDF/CuO در حدود ۱۰۵ LMH بود. در واقع در زمان گرفتگی، میزان آبدهی غشای PVDF/CuO در حدود ۹ درصد بیشتر از حالت غشای بدون نانوذره CuO بود. همچنین میزان پس زنی غشای اصلاح شده در حدود ۹۶ درصد بود، در حالی که در غشای شاهد ۸۹ درصد گزارش شده است. بنابراین می توان گفت غشای اصلاح شده با نانوذره CuO در زمینه آبدهی و حذف ترکیبات زائد (پروتئین BSA) عملکرد بهتری داشته است.

شکل ۸ مقاومت غشا در برابر گرفتگی را نشان می دهد. در این بحث، دو نوع گرفتگی برگشت پذیر و برگشت ناپذیر مورد توجه است. گرفتگی برگشت پذیر، گرفتگی است که در آن با شستشوی فیزیکی، سطح غشا شسته شده و میزان مقاومت در برابر گرفتگی در سیکل های بعدی فیلتراسیون کاهش می یابد، این در حالی است که گرفتگی برگشت ناپذیر در ساختار غشا باقی می ماند و سبب کاهش افت هیدرولیکی و به تبع آن کاهش میزان آبدهی غشا می شود. همان طور که در شکل ۸-a مشاهده می شود، با مقایسه میزان گرفتگی برگشت ناپذیر هر دو غشا، تفاوت قابل توجهی در میزان گرفتگی برگشت ناپذیر وجود دارد. در این حالت غشای PVDF/CuO حدود ۱۳ درصد مقاومت گرفتگی برگشت ناپذیر کمتری دارد.

نتایج نشان داد در سیکل های بعدی، میزان مقاومت گرفتگی برگشت ناپذیر کاهش پیدا می کند که نشان دهنده گرفتگی درون حفره ای غشا بود. بنابراین وجود نانوذره CuO سبب ایجاد ساختار ضد میکروبی و باکتریایی شده است که میزان مقاومت برگشت ناپذیر آن کمتر از نمونه شاهد بود. شکل ۸-b میزان ریکاوری هر دو غشا را نشان می دهد، همان طور که مشاهده می شود میزان ریکاوری برگشت پذیر غشای PVDF/CuO در حدود ۴ درصد بیشتر از غشای شاهد (سیکل اول مرحله فیلتراسیون) و در حدود ۱ درصد (سیکل دوم مرحله فیلتراسیون) است. شکل ۸-c میزان آبدهی غشا در فرایند فیلتراسیون در حالت نرمال و گرفتگی نمایش می دهد.

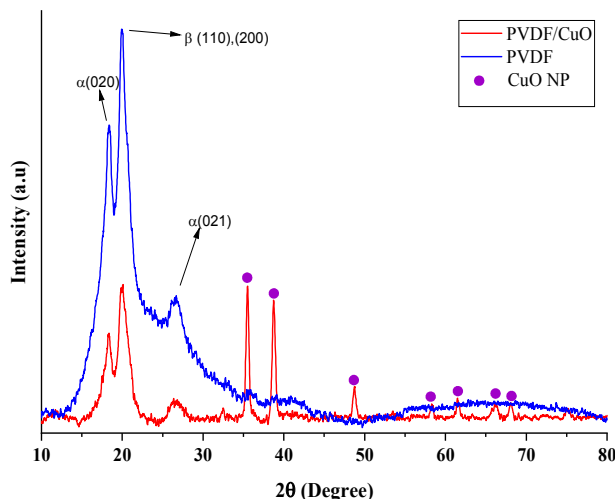


Fig. 6. X-diffraction pattern for control and composite membranes

شکل ۶- الگوی پراش ایکس برای غشای شاهد و کامپوزیت

۳-۳- بررسی عملکرد فیلتراسیون غشا در شرایط آزمایشگاهی

میزان آبدهی غشا در شرایط گرفتگی و همچنین آب تراوا برای میزان تصفیه کنندگی غشا ارزیابی شد. شکل ۷ سیکل های آبدهی و گرفتگی غشا برای دو نوع غشای شاهد و PVDF/CuO را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود، روند انجام آزمایش برای دو سیکل گرفتگی است.

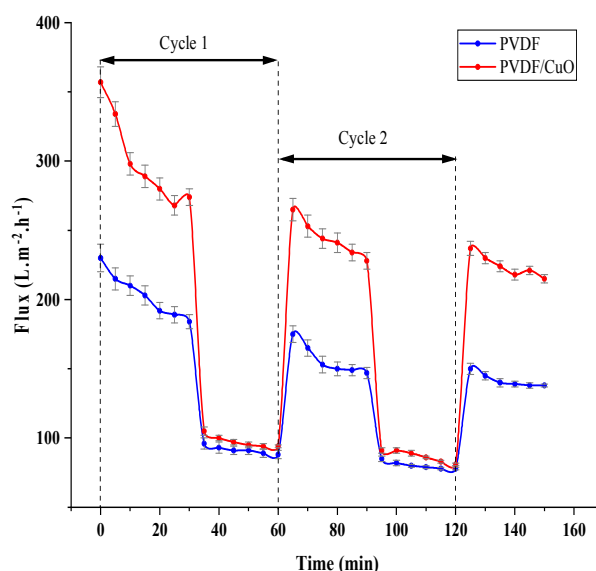


Fig. 7. Control and composite membranes filtration process

شکل ۷- فرایند فیلتراسیون غشای شاهد و کامپوزیت



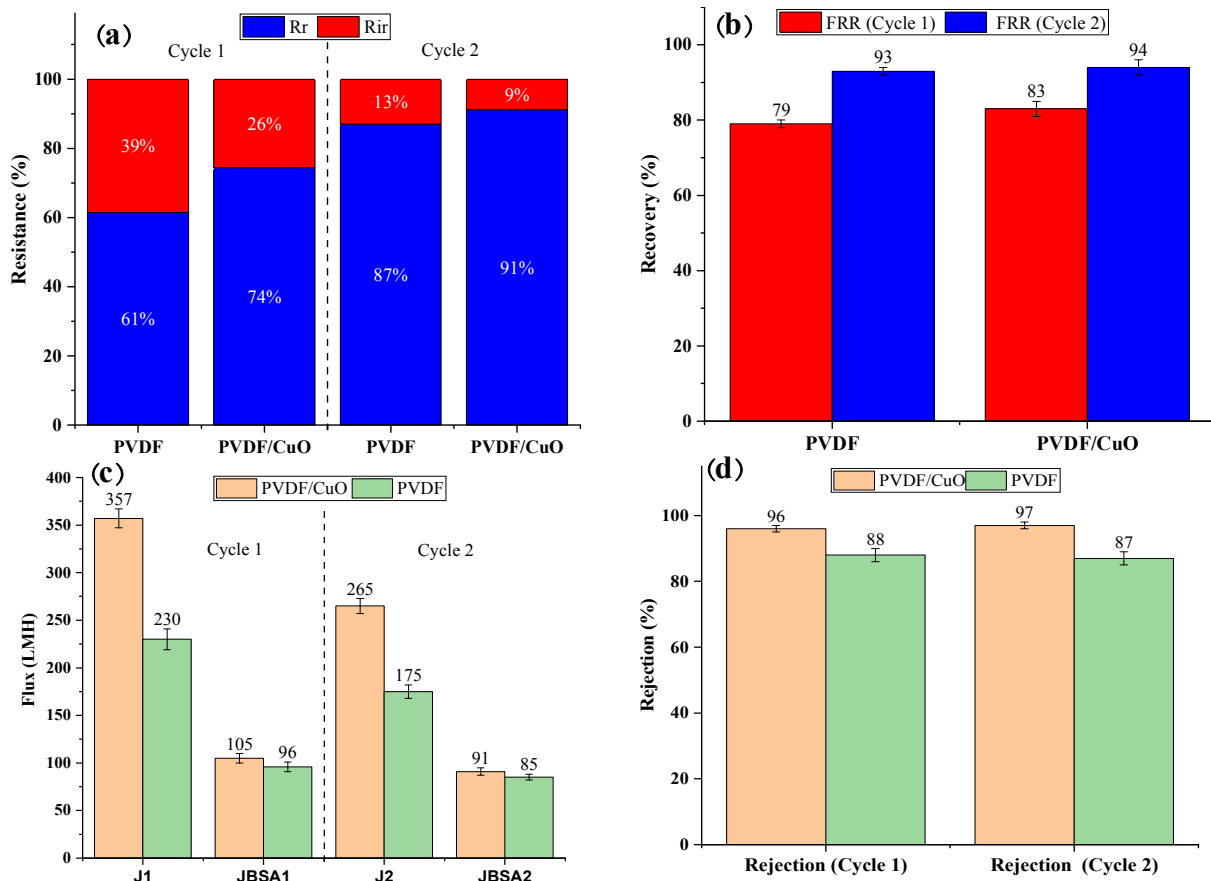


Fig. 8. Study of control and composite membranes fouling a) Resistance of membrane against reversible and irreversible fouling, b) Membrane recovery ratio, c) Flux of membrane in filtration process and d) Membrane rejection ratio

شکل ۸- بررسی گرفتگی غشا (a) مقاومت غشا در برابر گرفتگی های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر، (b) میزان ریکاوری غشای، (c) آبدهی غشا در فرایند فیلتراسیون و (d) میزان پس زنی غشای شاهد و کامپوزیت

است. بنابراین انتظار می رود بتوان از نانوذره CuO به همراه پلیمر PVP برای اصلاح ساختار غشای PVDF استفاده کرد تا به این ترتیب کارایی عملکردی آن شامل کاهش گرفتگی و افزایش آبدهی را بهبود بخشد.

۳-۴- بررسی میزان رهاسازی یون Cu^{2+} از ساختار غشا

به طور کلی، نانوذرات اکسیدهای فلز در ساختار غشاهای پلیمری، پیوند شیمیایی هیدروژنی برقرار می کنند. با این حال پیوند هیدروژنی، پیوند شیمیایی قوی نبوده و امکان رهاسازی یون های فلزی نیز وجود دارد. در این پژوهش نانوذرات CuO در ساختار ماتریس غشا به روش وارونگی فاز ترکیب شده و در داخل ماتریس غشا به صورت فیزیکی نهفته شده اند. برای این منظور، با بررسی

میزان آبدهی زیاد غشا در حالت معمول در غشای PVDF/CuO نشان دهنده اثر مؤثر CuO در بهبود خواص آبدوستی غشا بوده است. همچنین میزان ۹۶ و ۹۷ درصدی پس زنی پروتئین BSA در سیکل های اول و دوم (شکل ۸- d) منعکس کننده عملکرد عالی غشا در تصفیه پذیری با فلاکس بیش از ۱۰۵ LMH و ۹۱ بود.

جدول ۱ مقایسه ای از غشای کامپوزیت در این پژوهش و همچنین سایر مطالعات را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، میزان فلاکس غشا در این پژوهش در مقایسه با سایر مطالعات مشابه با سایر اکسیدهای فلزی در حدود ۲ تا ۵/۱ برابر افزایش داشته است، همچنین عملکرد آن از لحاظ میزان پس زنی نیز با توجه به میزان آبدهی غشا به نسبت سایر مطالعات قابل توجه



جدول ۱- بررسی تطبیقی کاربرد نانوذرات اکسید فلزی در اصلاح ساختار غشای PVDF

Table 1. Comparative study of the application of metal oxide nanoparticles in the modification of PVDF membrane structure

Composite membrane	Flux (LMH/bar)	Additive * (%)	Rejection** (%)	Ref
PVDF/CuO	357	1	96	This Study
PVDF/Al ₂ O ₃	70	3	97	(Yan et al., 2006)
PVDF/SiO ₂	190	1	90	(Cui et al., 2010)
PVDF/TiO ₂	180	5	90	(Wei et al., 2011)
PVDF/LiClO ₄	90	4.8	94.5	(Lin et al., 2003)
PVDF/AgNO ₃	108	2.3	88.1	(Li et al., 2013)
PVDF/ZnO	78	2.5	87	(Wang and Sun, 2020)

* The value of additive is based on the total weight of the solution.

** Rejection rate is based on protein (BSA MW = 68000).

جدول ۲- مشخصات ورودی و خروجی واحد زلال‌ساز و خروجی غشا

Table 2. The influent and effluent specification of the clarifier unit and membrane permeate

Parameter	Unit	Influent	Effluent clarifier	Effluent membrane
Chemical oxygen demand (COD)	mg/L	98±7	39±5 (60.2)	<5 (94.8)
Biochemical oxygen demand (BOD)	mg/L	54±6	20±2 (62.9)	<5 (90.7)
NH ₄	mg/L as N	4.3±0.5	2.4±0.1 (44.1)	2±0.2 (53.4)
NO ₃	mg/L as N	17.3±0.7	13.6±0.6 (21.3)	12.2±0.7 (29.4)
NO ₂	mg/L as N	0.2±0.02	-	-
Total Nitrogen (TN)	mg/L as N	21.8±1.1	16±0.6 (26.6)	14.2±0.7 (34.8)
Total phosphorus (TP)	mg/L as P	2.1±0.3	1.3±0.2 (38.1)	1.1±0.2 (47.6)
Total Suspended Solids (TSS)	mg/L	43.7±1.8	13.3±0.5 (69.5)	<0.1 (99.7)
Total Soluble Solids (TDS)	mg/L	610±25	598±24 (2)	380±13 (37.7)
Turbidity	NTU	7±0.5	3±0.5 (57.1)	<0.1 (99)
pH	s.u.	7.4±0.2	7.4±0.2	7.2±0.2
Temperature	C°	17.2	17	
Total Coliforms (MPN)	No./100mL	224000±10000	700±50 (97)	N.A (99.9)

(): Percentage of removal efficiency

غشای PVDF/CuO به صورت موازی با واحد زلال‌ساز، ارزیابی شد. جدول ۲ مشخصات کیفی پساب ورودی و خروجی واحد زلال‌ساز و غشای PVDF/CuO را نشان داد. نتایج نشان داد که در حذف آلاینده‌ها، غشای PVDF/CuO کارایی بیش از ۹۹ درصد در حذف کدورت و جامدات معلق داشته است. در خصوص پارامترهای COD، BOD₅، NH₄⁺، NO₃⁻، TN، TP و TDS میزان کارایی حذف به ترتیب ۹۴/۸، ۹۰/۷، ۵۳/۴، ۵۳/۴، ۲۹/۴، ۳۴/۸ و ۳۷/۷ درصد بود. این میزان کارایی به ترتیب حدود ۳۴/۶، ۲۷/۸، ۹/۳، ۸/۱، ۸/۲، ۳۵/۷ درصد از فرایند متداول

میزان رهاسازی یون Cu²⁺ مشاهده شد که مقدار یون خارج شده از ساختار غشا، کمتر از ۱۰ میکروگرم در لیتر بوده که از محدوده مجاز ۳۰ میلی‌گرم در لیتر (بهداشت جهانی) کمتر است. بنابراین غشای اصلاح شده PVDF در ترکیب با نانوذرات صفحه‌ای CuO (به روش وارونگی فاز) مخاطرات محیط‌زیستی ندارد.

۳-۵- بررسی عملکرد غشای PVDF/CuO در فرایند تصفیه فاضلاب

برای بررسی عملکرد غشا در تصفیه فاضلاب شهری،



سطح غشای شاهد از ۷۸ به ۵۹ درجه در سطح غشای اصلاح شده رسید. میزان آبدهی و پس زنی غشای اصلاح شده به ترتیب LMH ۳۵۷ و ۹۶ درصد بود که در مقایسه با نمونه شاهد به ترتیب ۳۹ و ۷ درصد افزایش داشت. در فرایند فیلتراسیون میزان ریکاوری غشا حاوی نانو CuO عملکرد بهتری داشته است که نشان دهنده خواص ضد میکروبی غشا بود و میزان گرفتگی غشای نانوکامپوزیت CuO در مقایسه با نمونه شاهد کاهش داشت.

همچنین، میزان رهاسازی یون مس از ساختار غشا کمتر از ۱۰ میکروگرم در لیتر بود که نشان دهنده اندرکنش مناسب نانوذرات با ساختار پلیمری PVDF در ساخت غشا به روش وارونگی فاز بود. در نهایت غشای PVDF/CuO در تصفیه فاضلاب شهری، ارزیابی شد. غشای کامپوزیتی CuO در حذف کدورت، جامدات معلق و کلیرمها کارایی بیش از ۹۹ درصد داشت. همچنین در حذف ترکیبات آلی، شاخص‌های COD و BOD به ترتیب ۹۴/۸ و ۹۰/۷ درصد کارایی حذف در خروجی غشا را نشان دادند. غشای نانوکامپوزیت PVDF/CuO در بحث تصفیه پذیری به نسبت فرایند متداول عملکرد بهتری داشته است که می‌تواند در کاهش هزینه‌های اجرایی، فضای عملیاتی مورد نیاز و مصرف مواد شیمیایی مؤثر باشد و به عنوان جایگزین فرایندهای متداول، استفاده شود.

۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از مجموعه دانشگاه شهید بهشتی، مؤسسه تحقیقات آب، شرکت آب و فاضلاب جنوب شرق استان تهران به منظور حمایت‌های معنوی و مالی تشکر می‌کند. همچنین بخشی از هزینه‌های این پژوهش از گزنت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (۹۷۰۱۵۶۰۶) تأمین شده است.

References

- Alighardashi, A., Pakan, M., Jamshidi, S. & Shariati, F. P. 2017. Performance evaluation of membrane bioreactor (MBR) coupled with activated carbon on tannery wastewater treatment. *Membrane Water Treatment*, 8(6), 517-528.
- Alpatova, A., Meshref, M., Mcphedran, K. N. & Gamal El-Din, M. 2015. Composite polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane impregnated with Fe₂O₃ nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for catalytic degradation of organic contaminants. *Journal of Membrane Science*, 490, 227-235.
- Baghbanzadeh, M., Rana, D., Matsuura, T. & Lan, C. Q. 2015. Effects of hydrophilic CuO nanoparticles on properties and performance of PVDF VMD membranes. *Desalination*, 369, 75-84.

بیشتر بود. لازم به ذکر است که نتایج کیفی تصفیه‌خانه فاضلاب در شرایط ایده‌آل گزارش شده است و در صورتی که تصفیه‌خانه با شوک بیولوژیکی مواجهه شود، انعطاف‌پذیری فرایندهای بیولوژیکی بسیار کمتر از فرایند غشایی بوده و موجب اختلال عملکرد واحدها می‌شود. فرایند غشایی به واسطه جداسازی در سطح غشا، تغییرات بیولوژیکی به مراتب تأثیری کمتری بر کارایی عملکردی آن دارد. همچنین عملکرد غشا در حذف باکتری، ارزیابی شد. نتایج نشان داد در هر ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه تراوه غشا هیچ نوع باکتری مشاهده نشده است، در حالی که این میزان در خروجی واحد زلال‌ساز در حدود 50 ± 70 نوع باکتری بود. طبق این نتایج می‌توان از نمونه غشای ساخته شده بدون نیاز به استفاده از روش‌های گندزایی مرسوم در کاهش میزان مصرف ترکیبات شیمیایی صرفه‌جویی کرد و به عنوان جایگزینی اقتصادی فرایندهای زلال‌ساز و گندزایی معرفی کرد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از نانوذره صفحه‌ای CuO و پلیمر PVP به منظور اصلاح و بهبود خواص پلیمر PVDF استفاده شد. بر این اساس، نانوذرات به صورت فیزیکی به محلول اولیه پلیمری اضافه شدند و غشای PVDF/CuO به روش وارونگی فاز ساخته شد. آنالیز SEM-EDX نشان داد که نانوذره CuO به صورت یکنواخت در ساختار غشا پراکنده شده و پدیده کلوخه شدن نانوذرات در ساختار غشا رخ نداده است. طبق نتایج آزمون FTIR و XRD ساختار غشا PVDF/CuO به نسبت نمونه شاهد، بهبود یافته و تغییر فاز از حالت α به β مشاهده شد. این تغییر فاز، سبب افزایش آبدوستی سطح و به طور کلی، ساختار غشا شد. به طوری که زاویه تماس در



- Beygmohammdi, F., Nourizadeh Kazerouni, H., Jafarzadeh, Y., Hazrati, H. & Yegani, R. 2020. Preparation and characterization of PVDF/PVP-GO membranes to be used in MBR system. *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 232-240.
- Bi, Q., Li, Q., Tian, Y., Lin, Y. & Wang, X. 2013. Hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride) membrane with poly (vinyl pyrrolidone) via a cross-linking reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 394-401.
- Cui, A., Liu, Z., Xiao, C. & Zhang, Y. 2010. Effect of micro-sized SiO₂-particle on the performance of PVDF blend membranes via TIPS. *Journal of Membrane Science*, 360, 259-264.
- Dutta, B., Kar, E., Bose, N. & Mukherjee, S. 2015. Significant enhancement of the electroactive β -phase of PVDF by incorporating hydrothermally synthesized copper oxide nanoparticles. *RSC Advances*, 5, 105422-105434.
- García, A., Rodríguez, B., Oztürk, D., Rosales, M., Diaz, D. I. & Mautner, A. 2018. Incorporation of CuO nanoparticles into thin-film composite reverse osmosis membranes (TFC-RO) for antibiofouling properties. *Polymer Bulletin*, 75, 2053-2069.
- Guo, Z., Liang, X., Pereira, T., Scaffaro, R. & Thomas Hahn, H. 2007. CuO nanoparticle filled vinyl-ester resin nanocomposites: fabrication, characterization and property analysis. *Composites Science and Technology*, 67, 2036-2044.
- Hai, F. I., Yamamoto, K. & Lee, C. H. 2019. *Membrane Biological Reactors: Theory, Modeling, Design, Management and Applications to Wastewater Reuse - 2nd ed.* IWA Publishing, London, UK.
- Hu, M., Zhong, K., Liang, Y., Ehrman, S. H. & Mi, B. 2017. Effects of particle morphology on the antibiofouling performance of silver embedded polysulfone membranes and rate of silver leaching. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56, 2240-2246.
- Isawi, H. 2019. Evaluating the performance of different nano-enhanced ultrafiltration membranes for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100833-100833.
- Jhaveri, J. H. & Murthy, Z. V. P. 2016. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination*, 379, 137-154.
- Ji, J., Liu, F., Hashim, N. A., Abed, M. R. M. & Li, K. 2015. Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation. *Reactive and Functional Polymers*, 86, 134-153.
- Judd, S. 2011. *The MBR Book : Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, 2nd ed.* Elsevier, London, UK.
- Lai, C., Groth, A., Gray, S. & Duke, M. 2014. Nanocomposites for improved physical durability of porous PVDF membranes. *Membranes*, 4, 55-78.
- Li, X., Pang, R., Li, J., Sun, X., Shen, J., Han, W., et al. 2013. In situ formation of Ag nanoparticles in PVDF ultrafiltration membrane to mitigate organic and bacterial fouling. *Desalination*, 324, 48-56.
- Lin, D. J., Chang, C. L., Huang, F. M. & Cheng, L. P. 2003. Effect of salt additive on the formation of microporous poly (vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/Water/DMF/PVDF system. *Polymer*, 44, 413-422.
- Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. R. M. & Li, K. 2011. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 375, 1-27.



- Ma, J., Zhao, Y., Xu, Z., Min, C., Zhou, B., Li, Y., et al. 2013. Role of oxygen-containing groups on MWCNTs in enhanced separation and permeability performance for PVDF hybrid ultrafiltration membranes. *Desalination*, 320, 1-9.
- Martins, P., Lopes, A. C. & Lanceros-Mendez, S. 2014. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39, 683-706.
- Nasrollahi, N., Aber, S., Vatanpour, V. & Mahmoodi, N. M. 2019. Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance. *Materials Chemistry and Physics*, 222, 338-350.
- Rafique, M. Sh., Rafique, M., Tahir, M. B., Hajra, S., Nawaz, T. & Shafiq, F. 2020. Synthesis methods of nanostructures. In: Tahir, M. B., Rafique, M. & Rafique, M. Sh. 2020. *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Application*. Elsevier: San Diego, CA. USA. Ch. 3.
- Saleh, T. A. & Gupta, V. K. 2016. *Nanomaterial and Polymer Membranes*, Elsevier.
- Saxena, P. & Shukla, P. 2021. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 4, 8-26.
- Saraswathi, M. S., S. A., Rana, D., Divya, K., Gowrishankar, S. & Nagendran, A. 2020. Versatility of hydrophilic and antifouling PVDF ultrafiltration membranes tailored with polyhexanide coated copper oxide nanoparticles. *Polymer Testing*, 84, 106367-106367.
- Su, D., Xie, X., Dou, S. & Wang, G. 2014. CuO single crystal with exposed {001} facets-A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications. *Scientific Reports*, 4, 5753-5753.
- Sun, Y., Lin, Y., Fang, L., Zhang, L., Cheng, L., Yoshioka, T., et al. 2019. Facile development of poly (tetrafluoro ethylene-r-vinylpyrrolidone) modified PVDF membrane with comprehensive antifouling property for highly-efficient challenging oil-in-water emulsions separation. *Journal of Membrane Science*, 584, 161-172.
- Terraza, C. A., Martin, R., Saldías, C., González, M., Leiva, Á. & Tundidor-Camba, A. 2018. Preparation of CuONPs@PVDF/Non-Woven polyester composite membrane: structural influence of nanoparticle addition. *Polymers*, 10, 862-862.
- Wang, J., He, S., Li, Z., Jing, X., Zhang, M. & Jiang, Z. 2009. Synthesis of chrysalis-like CuO nanocrystals and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Chemical Sciences*, 121, 1077-1081.
- Wang, W. & Sun, H. 2020. Effect of different forms of nano-ZnO on the properties of PVDF/ZnO hybrid membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 49070-49070.
- Wang, X., Yang, J., Shi, L. & Gao, M. 2016. Surfactant-free synthesis of CuO with controllable morphologies and enhanced photocatalytic property. *Nanoscale Research Letters*, 11, 125.
- Wei, Y., Chu, H. Q., Dong, B. Z., Li, X., Xia, S. J. & Qiang, Z. M. 2011. Effect of TiO₂ nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance. *Desalination*, 272, 90-97.
- Yan, L., Li, Y., Xiang, C. & Xianda, S. 2006. Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance. *Journal of Membrane Science*, 276, 162-167.
- Yoon, S. H. 2015. *Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications*, CRC press.
- Yuliwati, E. & Ismail, A. F. 2011. Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment. *Desalination*, 273, 226-234.



- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., et al. 2014. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, 208-337.
- Zhang, R., Liu, Y., He, M., Su, Y., Zhao, X., Elimelech, M., et al. 2016. Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms. *Chemical Society Reviews*, 45, 5888-5924.
- Zhao, C., Lv, J., Xu, X., Zhang, G., Yang, Y. & Yang, F. 2017. Highly antifouling and antibacterial performance of poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes blending with copper oxide and graphene oxide nanofillers for effective wastewater treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 341-351.
- Zhao, C., Xu, X., Chen, J., Wang, G. & Yang, F. 2014. Highly effective antifouling performance of PVDF/graphene oxide composite membrane in membrane bioreactor (MBR) system. *Desalination*, 340, 59-66.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

