

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 3, pp: 15-26

Modification of Polyamide Nanofiltration Membrane by Coating Graphene Oxide Nanoparticles for Cobalt Heavy Metal Removal from Industrial Wastewater

Sh. Lari¹, D. Emadzadeh², S. A. Mousavi Parsa³, S. Akbari⁴

1. PhD. Candidate, Dept. of Chemical Engineering, Yasuj Branch, Islamic Azad University, Yasuj, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center (MSTRC), Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Yasuj Branch, Islamic Azad University, Yasuj, Iran
(Corresponding Author) aghadami80@gmail.com
4. Assist. Prof., Dept. of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology (Polytechnic Tehran), Tehran, Iran

(Received Dec. 19, 2021 Accepted March 10, 2022)

To cite this article:

Lari, Sh., Emadzadeh, D., Mousavi Parsa, S. A., Akbari, S. 2022. "Modification of polyamide nanofiltration membrane by coating graphene oxide nanoparticles for cobalt heavy metal removal from industrial wastewater" Journal of Water and Wastewater, 33(3), 15-26. Doi:10.22093/wwj.2022.320592.3214. (In Persian)

Abstract

The application of hydrophilic nanoparticles to modify the surface of the membrane is one of the suitable approaches to improve the properties of thin-film composite membranes, particularly for the removal of heavy metals from aqueous environments. In this research, a thin-film polyamide nanofiltration membrane with porous polysulfone substrate was prepared by TMC and PIP interfacial polymerization technique. To modify the surface of TFC membranes and produce new TFN membranes by a nanoparticle coating method, graphene oxide nanoparticles modified with 3-aminopropyltriethoxysilane were dispersed in EDC solution as an activator of functional groups, and then were layered by coating the surface of the polyamide membrane. Physicochemical features using scanning electron microscopy, Fourier Transform Infrared, water contact angle, and hydrophilicity to assess structure, morphology as well as tests of water flux and rejection rate were evaluated to estimate the performance and efficiency of the synthesized membranes in the filtration system. The findings indicated that



increasing the concentration of nanoparticles improves the hydrophilicity nanocomposite membranes compared to neat TFC membranes. Functional results and membrane filtration indicated that the amount of neat water permeability of the fabricated membranes increases with increasing concentration of graphene oxide nanoparticles from about 42 L/m².h for TFC membrane to 95 L/m².h for the membrane containing 0.1 weight percent of graphene oxide. This trend shows the positive effect of nanoparticles on membrane water permeability. Furthermore, the rejection of cobalt heavy metal with increasing pH from 3 to 8 for all membrane samples has an upward trend, so that TFN3 membrane has the highest rate of rejection (98%) of heavy metal compared to other membranes while the amount of flux with changing pH and increasing the concentration of nanoparticles, has a decreasing trend. So, this technique can be applied as a new and effective method for the removal of heavy metals.

Keywords: TFC Membrane, TFN Membrane, Surface Modification, Graphene Oxide.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۳، صفحه: ۲۶-۱۵

اصلاح سطح غشای نانوفیلتراسیون پلی آمید با پوشش نانوذرات اکسید گرافن برای حذف فلز سنگین کبالت از پساب‌های صنعتی

شکرالله لاری^۱، داریوش عمادزاده^۲، سیدابوطالب موسوی پارسا^۳، سمیه اکبری^۴

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی،

یاسوج، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا، واحد گچساران،

دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی،

یاسوج، ایران

(نویسنده مسئول) aghadami80@gmail.com

۴- استادیار، گروه مهندسی نساجی، امیرکبیر دانشگاه صنعتی (پلی تکنیک تهران)،

تهران، ایران

پذیرش ۱۴۰۰/۱۲/۱۹

(دریافت ۱۴۰۰/۹/۲۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

لاری، ش.، عمادزاده، د.، موسوی پارسا، س.ا.، اکبری، س.، ۱۴۰۱، "اصلاح سطح غشای نانوفیلتراسیون پلی آمید با پوشش نانوذرات اکسید گرافن

برای حذف فلز سنگین کبالت از پساب‌های صنعتی" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۳)، ۲۶-۱۵. Doi:10.22093/wwj.2022.320592.3214

چکیده

استفاده از نانوذرات آبدوست برای اصلاح سطح غشا، از جمله روش‌های مناسب به‌منظور بهبود خواص غشاهای فیلم نازک کامپوزیتی به‌ویژه در زمینه حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی است. در این پژوهش غشای نانوفیلتراسیون پلی آمیدی فیلم نازک با زیرلایه متخلخل پلی سولفون به‌روش پلیمریزاسیون بین سطحی تری مسویل کلراید و پیرازین تهیه شد. به منظور اصلاح سطح غشاهای ساخته شده غشای جدید نانوکامپوزیت فیلم نازک به‌روش پوشش‌دهی، نانوذرات اکسید گرافن اصلاح شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان درون محلول ۱- اتیل ۳- (۳- دی متیل آمینو پروپیل کربودی ایمید هیدرو کلراید) به‌عنوان فعال‌کننده گروه‌های عاملی پراکنده و سپس به‌روش پوشش‌دهی بر روی سطح غشای پلی آمیدی لایه نشانی شد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی مادون قرمز، زاویه تماس آب و آبدوستی به‌منظور بررسی ساختار، مورفولوژی و همچنین تست‌های اندازه‌گیری شار آب و میزان پس‌زنی برای بررسی عملکرد و کارایی غشاهای سنتز شده در سیستم فیلتراسیون، ارزیابی شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت نانوذرات منجر به بهبود خاصیت آبدوستی سطح غشاهای نانوکامپوزیت نسبت به غشای خالص می‌شود. نتایج عملکردی و فیلتراسیون غشایی نشان داد که مقدار شار آب خالص غشاهای ساخته شده، با افزایش غلظت نانوذرات اکسید گرافن افزایش می‌یابد، به طوری که مقدار آن از حدود $42 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشای خالص تا $95 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشای محتوی ۱/۰ درصد وزنی اکسید گرافن افزایش یافت. این روند نشان‌دهنده اثر مثبت نانوذرات بر گذردهی آب غشاهای ساخته شده بود. علاوه بر این میزان پس‌زنی فلز سنگین کبالت با تغییر pH از ۳ تا ۸ برای همه نمونه‌های غشایی روند صعودی داشت، به طوری که غشای TFN3، بیشترین میزان پس‌زنی (۹۸ درصد) فلز سنگین را نسبت به غشاهای دیگر داشت. این درحالی است که مقدار شار عبوری با تغییر pH و افزایش غلظت نانوذرات، روند کاهشی داشت. از این رو می‌توان، این روش را به‌عنوان یک روش جدید و مؤثر در زمینه حذف فلزات سنگین، استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: غشای TFC، غشای TFN، اصلاح سطح، اکسید گرافن



۱- مقدمه

در پژوهشی دیگر، برای ساخت غشای نانوفیلتراسیون TFN، از ترکیب نانوذرات GO عامل‌دار شده با آمین استفاده شد. غشاهای نانوکامپوزیت، قابلیت‌های ضد رسوب عالی، مقاومت در برابر کلر و همچنین پایداری مکانیکی را در مقایسه با غشاهای خالص نشان دادند (Shao et al., 2019).

در این پژوهش غشای TFN جدید به روش پوشش‌دهی نانوذرات بر سطح غشای خالص ساخته شد. برای این منظور نانوذرات GO با استفاده از ۳-آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان عامل‌دار و اصلاح شد. در ادامه نانوذرات اصلاح شده GO بر سطح غشای خالص به روش کوتینگ لایه نشانی شد. در نهایت به منظور حذف فلز سنگین کبالت در محیط آبی استفاده شد. بنابراین هدف اصلی این پژوهش، ارائه یک غشای TFN جدید با خواص ارتقا یافته و افزایش ظرفیت جذب توسط نانوذرات GO اصلاح شده به عنوان لایه ترکیبی با خواص آبدوستی و جذب فوق‌العاده بود، به گونه‌ای که کارایی زیادی در جداسازی و حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی داشته باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

برای ساخت زیرلایه و غشای پلی‌آمیدی فیلم نازک، از پلی‌سولفون^۳، ۱ متیل ۲ پیرولیدون^۴ (۹۹/۵ درصد)، پلی‌وینیل پیرولیدون^۵ و آب دیونیزه شده محصول شرکت سیگما آلدریج^۶ و تری‌مسویل کلراید^۷، پپرازین^۸ و n-هگزان، محصول شرکت مرک^۹ استفاده شد. نانوذرات گرافیت (با اندازه متوسط ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر) و ۳-آمینو تری‌اتوکسی سیلان^{۱۰} همچنین پرمنگنات پتاسیم، اتانول (۹۵ درصد)، اسید سولفوریک (۹۸ درصد)، اسید فسفریک (۸۵ درصد) و اسید کلریدریک (۳۷ درصد) که از شرکت مرک خریداری شدند، برای سنتز و اصلاح GO به کار برده

پساب‌های خروجی صنایع متعدد که حاوی یون‌های فلزی سنگین هستند با نفوذ در محیط و آب، تأثیر منفی و زیان‌آوری بر محیط و سلامت انسان دارند (Kumar and Sharma, 2019). بنابراین، یافتن یک فناوری مناسب برای حذف یون‌های فلزات سنگین در آب ضروری است. فرایندهای مناسب برای حذف یون‌های فلزات سنگین در آب عبارت‌اند از: الکترولیز، رسوب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی و جذب. از بین آنها، جداسازی غشا به دلیل کارایی زیاد، صرفه‌جویی در فضا و سازگاری با محیط‌زیست، اهمیت ویژه‌ای دارد (Khaligh and Johan, 2020).

به‌طور خاص، نانوفیلتراسیون به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد جداسازی، روش بسیار امیدوارکننده برای حذف یون‌های فلز سنگین در آب محسوب می‌شود. غشاهای نانوفیلتراسیون در فشار کم، شار نسبتاً زیادی تولید می‌کنند و به مقدار پس‌زنی خیلی خوب نیز می‌رسند. (Saeedi-Jurkuyeh et al., 2020) اخیراً ترکیب نانوذرات در غشاهای فیلم نازک، باعث شکل‌گیری ساختار غشای نانوکامپوزیت فیلم نازک^۱ شده است (Zargar, 2016).

اصلاح سطح لایه فوقانی راهکاری است که امروزه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (Hermans et al., 2014). نانوذراتی که اغلب برای سنتز غشای نانوکامپوزیت استفاده شده است شامل زئولیت، دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید گرافن^۲، نقره، سیلیس و فلزات آلی است (Shukla et al., 2018).

GO نیز از ترکیبات جدیدی است که اخیراً به دلیل پایداری شیمیایی، سطح ویژه بسیار زیاد، خاصیت جذب مناسب و گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل، مورد توجه قرار گرفته است.

در پژوهشی، ساخت غشاهای TFN با جاسازی نانوذرات GO در سطح غشای پلی‌آمیدی بر اساس تکنیک پلیمریزاسیون سطحی ارائه شد. مشخص شد که با حضور GO، به دلیل افزایش گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در لایه پلی‌آمید، آبدوستی سطح بالاتری از خود نشان می‌دهد (Lai et al., 2018).

¹ Thin Film Nanocomposite (TFN)

² Graphene Oxide (GO)

³ Polysulfone (PSF)

⁴ N-Methyle 2 Pyrrolidone (NMP)

⁵ Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP)

⁶ Aldrich

⁷ Trimesoyl Chloride (TMC)

⁸ Piperazine

⁹ Merck

¹⁰ 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES)



شدند. EDC به عنوان فعال کننده سطح غشای پلی آمیدی و برای آماده سازی غشای TFN استفاده شد. کبالت (II) نترات هگزا هیدرات به عنوان نمونه فلز سنگین برای آماده سازی محلول خوراک، بررسی شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات GO

در این پژوهش، نانوذرات GO با استفاده از پودرگرافیت به روش هامر بهبود یافته آماده شد. به این ترتیب که ابتدا ۳ گرم گرافیت به مخلوط سولفوریک اسید ۹۸ درصد با فسفریک اسید (V/V % ۴۰:۳۶۰) با نسبت ۹:۱ اضافه شد، سپس به مدت ۲ ساعت تحت همزن قرار گرفت. در ادامه ۱۸ گرم $KMnO_4$ به مخلوط اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت به طور پیوسته و یکنواخت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و روی همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت، محلول را خنک کرده و دمای محلول تا نزدیک صفر درجه سلسیوس پایین آمد و محلول به آهستگی به ۴۰۰ ml یخ تهیه شده از آب مقطر اضافه شد. برای تکمیل عملیات اکسیداسیون، ۳ ml هیدروژن پراکسید به آن اضافه شد و همچنین ظرف در حمام یخ قرار گرفت تا دما بالا نرود و واکنش کامل انجام شود و در مراحل بعد نیز به ترتیب با آب مقطر، اسید کلریدریک و نیز با اتانول شستشو داده شد. در نهایت پودر GO را در آون خلأ قرار داده تا خشک شد (Marcano et al., 2010).

۲-۳- اصلاح شیمیایی نانوذرات GO به وسیله APTES

اصلاح سطح GO با استفاده از APTES انجام شد. برای این منظور GO اصلاح شده طبق روش زیر سنتز شد: ابتدا ۳۰۰ mg GO با ۱۵۰ ml اتانول به کمک دستگاه فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای محیط پراکنده شد. سپس ۳/۲ ml از ماده APTES در حضور گاز نیتروژن به سوسپانسیون تهیه شده، اضافه شد. مخلوط بیان شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و تحت رفلکس هم زده شد. در نهایت فاز جامد به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شده و سپس ۸ بار با اتانول و ۸ بار با آب شستشو داده شد تا APTES باقیمانده از بین برود. برای استفاده از

¹ 1-Ethyle-3-(3-Dimethylaminopropylcarbodiimide Hydrochloride (EDC)

۲-۴- ساخت غشای کامپوزیت فیلم نازک^۲

مرحله اول شامل آماده سازی زیرلایه پلی سولفونی بود، برای این منظور ابتدا محلول ریخته گری با حل کردن پلیمر پلی سولفون با غلظت ۱۶/۵ درصد وزنی در حلال NMP با غلظت ۸۳ درصد وزنی آماده شد. بعد از آماده کردن محلول ریخته گری، ۱ درصد وزنی افزودنی PVP اضافه کرده و محلول حاصل، به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. محلول پلیمری عاری از هوا بر روی شیشه خشک به صورت فیلم نازک پلیمری با استفاده از یک فیلم کش مخصوص قالب گیری بر روی یک قاب شیشه ای با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر قالب زده شد و بلافاصله درون حمام غیر حلال در دمای اتاق غوطه ور شد. در این مرحله تبادل بین حلال و غیر حلال سبب شکل گیری غشا شد و طی چند ثانیه غشاها از طریق جدایش فازی ساخته شدند. برای ساخت لایه پلی آمیدی فیلم نازک از غشاهای خالص، زیرلایه پلی سولفونی سنتز شده را بر روی یک صفحه شیشه ای قرار داده و با یک واشر لاستیکی ثابت نگه داشته شد. سپس، محلول پپیرازین^۳ با غلظت ۲ درصد وزنی که به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد، طی زمان ۲ دقیقه به زیرلایه پلی سولفونی اضافه شد و پس از مدتی کاملاً خشک شد. سپس محلول ۱۶/۰ درصد وزنی TMC که به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شده، طی مدت زمان ۱ دقیقه به زیرلایه پلی سولفونی اضافه شد. به منظور حذف PIP و TMC واکنش نداده از سطح غشای TFC، غشا با n- هگزان شسته شد. سپس غشای ساخته شده برای مدت ۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس درون آون قرار داده شد (Emadzadeh et al., 2015).

۲-۵- آماده سازی غشای TFN

ساخت و اصلاح سطح غشای پلی آمیدی فیلم نازک TFC بعد از تشکیل لایه نازک سطحی و از طریق پوشش دهی نانوذرات GO بر سطح غشا انجام شد. گروه های عاملی سطح غشای پلی آمیدی، پس از فعال سازی توسط EDC با نانوذرات GO واکنش می دهند و

² Thin Film Composite (TFC)

³ Piperazine (PIP)



$$Q = \frac{V \times (C_1 - C_2)}{W} \quad (3)$$

که در آن

V حجم محلول (L) Co^{+2} ، W وزن غشاها است. C_1 و C_2 به ترتیب غلظت Co^{+2} در محلول تراوش یافته و خوراک هستند.

۲-۷- مشخصه‌یابی غشاها

از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۱ مدل EQUIONIX55 برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی استفاده شد. زاویه تماس با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل (Model CA-VP, Kyowa) اندازه‌گیری و ارزیابی شد. برای مشاهده ساختار غشای عکس‌برداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ از سطح مقطع غشا انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز FTIR غشاهای ساخته شده

به منظور بررسی ایجاد گروه‌های عاملی ایجاد شده در سطح نانوذرات و ساختار شیمیایی آنها از آنالیز FTIR در محدوده 500 تا 4000 cm^{-1} استفاده شد. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب طیف‌های FTIR نمونه‌های GO و غشاهای TFC و TFN را نشان می‌دهند. GO پیک‌های مشخصه‌ای به ترتیب در 3121 ، 1723 ، 1384 و 1041 cm^{-1} نشان داد که به ترتیب به گروه‌های هیدروکسیل، گروه‌های کربونیل و ارتعاش C-O مربوط می‌شوند. یک پیک پهن نیز اطراف 3121 cm^{-1} ، به دلیل وجود گروه هیدروکسیل در ساختمان اصلی GO مشاهده شد (Ren et al., 2010). اما پس از اصلاح توسط APTES، این پیک به طور مشخصی کاهش یافته که نشان‌دهنده کاهش گروه‌های هیدروکسیل است که به علت واکنش بین گروه‌های هیدروکسیل و سیلان (Si-O) اتفاق می‌افتد. پس از قرارگیری گروه سیلان (سیلانیزاسیون) بر روی GO به واسطه واکنش با APTES، یک پیک حدود 1628 cm^{-1} مشاهده شد که نشانگر موفقیت عامل‌دار شدن با APTES و وجود گروه آمین است (Xiao et al., 2016).

غشای TFN را تشکیل می‌دهند. به منظور ترکیب نانوذرات GO با سطح غشاهای TFC، غلظت‌های مختلف نانوذرات ($0/1$ ، $0/05$ ، $0/25 \text{ wt} \%$)، با فعال‌کننده EDC ($0.06 \text{ wt} \%$) ترکیب شده، سپس محلول حاصل را به مدت ۱ ساعت در اولتراسونیک قرار داده تا نانوذرات کاملاً پراکنده شود. سرانجام، سطح هر غشا به مدت ۱ ساعت با محلول GO و EDC پوشش داده شد تا نانوذرات با سطح غشای خالص واکنش دهند. غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده بر اساس غلظت‌های استفاده شده از نانوذرات GO به ترتیب TFN1، TFN2 و TFN3 نام‌گذاری شدند.

۲-۶- ارزیابی عملکرد غشاهای ساخته شده

آزمایش‌های حذف فلزات سنگین (کبالت) در حالت پایدار و با اندازه‌گیری مقدار پس‌زنی فلز سنگین (کبالت) محلول عبوری، در فشار ۸ بار، دمای محیط و غلظت 100 ppm از محلول خوراک انجام شد. برای به دست آوردن شار، حجم آب تراوش شده در مدت زمان مشخص اندازه‌گیری شد. معادله ۱ برای تعیین شار تراوش‌پذیری غشا استفاده شد. مقدار شار حجمی تحت شرایط حالت پایدار در دمای اتاق با استفاده از معادله زیر تعیین می‌شود

$$Jv = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

که در آن

Jv شار حجمی ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)، V دبی حجمی آب تراوش یافته (Lh^{-1})، A سطح مؤثر غشا (m^2) و T زمان (h) است. مقدار پس‌زنی با استفاده از معادله ۲ محاسبه می‌شود

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100 \quad (2)$$

که در آن

C_p غلظت فلز سنگین در جریان تراوش یافته از غشا و C_f غلظت فلز سنگین در جریان خوراک است. غلظت یون‌های فلزات سنگین با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AA-680 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن اندازه‌گیری شد. ظرفیت جذب غشا (Q) از معادله ۳ محاسبه می‌شود (Zeng et al., 2016)

¹ Fourier Transform Infrared (FTIR)

² Scanning Electron Microscopy (SEM)



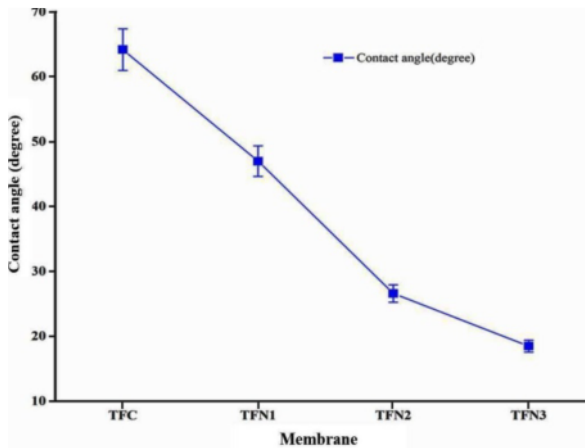


Fig. 3. Water contact angle of TFC and TFN membranes with different concentrations of nanoparticles

شکل ۳- زاویه تماس آب غشاهای TFC و TFN با غلظت‌های مختلف نانوذرات

۲-۳- بررسی آبدوستی غشاهای

آبدوستی سطح غشا که با اندازه‌گیری زاویه تماس^۱ به دست می‌آید نقش مهمی در تراوش پذیری و کارایی غشا ایفا می‌کند. در شکل ۳ زاویه تماس بین قطره آب و سطح غشاهای TFC و TFN را با غلظت‌های مختلف نانوذرات GO نشان می‌دهد. غشاهای پلی‌آمید نسبتاً آبگریز و با زاویه تماس بیشتر هستند، به طوری که مقدار آن در این پژوهش برای غشای TFC، از ۶۵ درجه برای غشای TFC تا ۱۸ درجه برای غشای TFN۳ کاهش می‌یابد. بنابراین، نتایج به دست آمده از آنالیز آبدوستی نشان می‌دهد که زاویه تماس با افزایش محتوای نانوذرات در غشا کاهش یافته و منجر به افزایش آبدوستی غشای TFN در مقایسه با غشای خالص TFC می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به فراوانی گروه‌های عاملی اکسیژنی و قطبی مربوط به نانوذرات GO پراکنده شده بر سطح غشا نسبت داد (Gonçalves et al., 2010).

۳-۳- بررسی مورفولوژی غشا

به منظور مشاهده ساختار غشا، عکس برداری با استفاده از SEM از سطح غشا انجام شد. تصاویر SEM از سطح غشاهای TFC و TFN در شکل ۴ نشان داده شده است. در نمونه ۴-ا برای غشای TFC خالص، یک سطح غشایی نسبتاً صاف و شامل یک لایه پلی‌آمیدی فیلم نازک و فشرده که بر روی زیرلایه پلی‌سولفونی است قابل

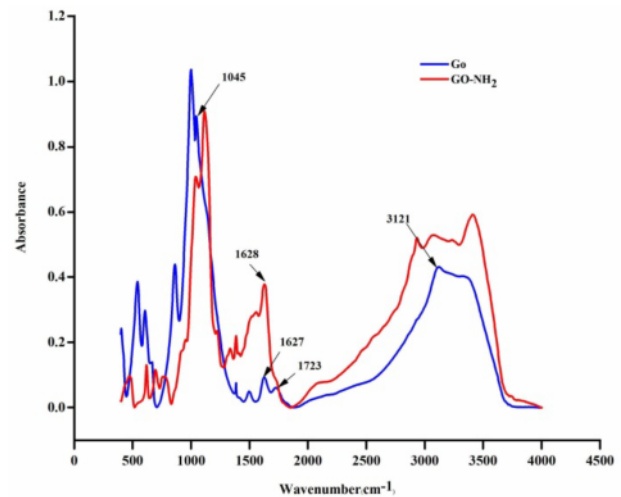


Fig. 1. FTIR spectrum of graphene oxide and graphene oxide nanoparticles modified with APTES

شکل ۱- طیف FTIR نانوذرات GO و اصلاح شده با APTES

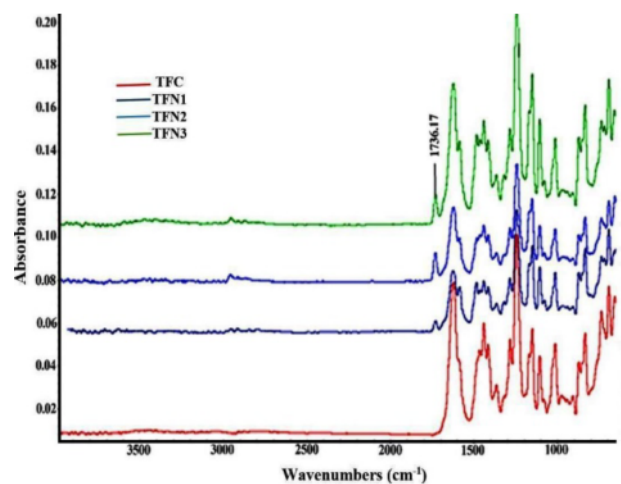


Fig. 2. FTIR spectrum of TFC and TFN membranes
شکل ۲- طیف FTIR غشاهای TFC و TFN

شکل ۳ طیف FTIR مربوط به غشاهای TFC (به عنوان شاهد) و غشاهای TFN مختلف را نشان می‌دهد. پیک‌های نانوذره در 1732 cm^{-1} و همچنین 1626 cm^{-1} در غشاهای کامپوزیت و نانوکامپوزیت مشاهده شد. پیک 1626 cm^{-1} با پیک‌های آمیدی در هر دو غشا هم‌پوشانی دارد. پیک 1732 cm^{-1} در نمونه غشای TFN در غشای TFC وجود ندارد که حضور نانوذرات در غشای نانوکامپوزیت را به خوبی نشان می‌دهد.

¹ Contact Angle



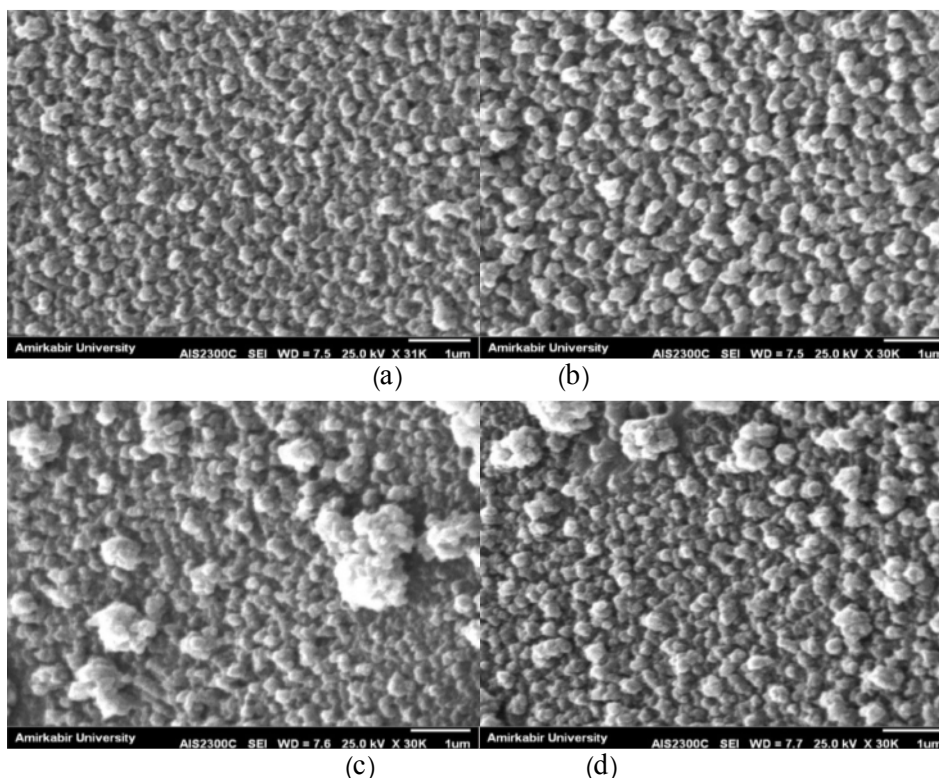


Fig. 4. SEM images of a) TFC and b, c, d) TFN membranes with different concentrations of graphene oxide nanoparticles

شکل ۴- تصاویر SEM غشاهای (a) TFC و (b, c, d) TFN با غلظت‌های مختلف نانوذرات GO

به همراه زاویه تماس در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق شکل با افزودن غلظت‌های مختلف نانوذرات، شار آب خالص عبوری همه غشاهای TFN افزایش می‌یابد و مقدار آنها در مقایسه با غشای خالص TFC بیشتر می‌شود، به طوری که مقدار آن از $42 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشای TFC تا مقدار $95 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشای TFN3 محتوی $0/1$ درصد وزنی نانوذرات، افزایش می‌یابد. این روند نشان‌دهنده اثر مثبت این نانوذرات روی گذردهی آب غشاها است. این پدیده را می‌توان به خاصیت آبدوستی نانوذرات GO نسبت داد (Wu et al., 2013).

از طرف دیگر کاهش شار آب برای غشای TFN3 را به احتمال زیاد می‌توان به جذب بیشتر فلزات سنگین بر روی سطح غشای TFN3 نسبت داد. همچنین افزایش میزان نانوذرات ممکن است موجب کاهش شار آب شوند، اگرچه میزان پس‌زنی را افزایش می‌دهند. این می‌تواند به دلیل ایجاد یک لایه بر روی سطح غشا و زیاد شدن مقاومت غشا باشد.

مشاهده است. در نمونه‌های دیگر با افزایش غلظت نانوذرات GO، ساختار و مورفولوژی سطح دچار تغییراتی می‌شود به نحوی که ساختاری متفاوت از غشای TFC و لایه‌ای نازک از نانوذرات بر سطح غشا مشاهده می‌شود که در بعضی از قسمت‌ها تجمع آنها در سطح مشهودتر و توده‌ای شدن نانوذرات رخ داده است. در واقع لایه نانوکامپوزیت، همان لایه کامپوزیتی همراه با نانوذرات است، بنابراین مقاومت اضافی ایجاد نمی‌کند و از طرفی خواص کلی سطح را تغییر می‌دهد و موجب آبدوست‌تر شدن و افزایش شار می‌شود.

۴- بررسی کارایی غشاهای ساخته شده از لحاظ شار

تراوایی و میزان پس‌زنی

۴-۱- بررسی شار آب خالص و زاویه تماس غشاهای TFC و TFN

نتایج حاصل از شار آب خالص PWF^۱ غشاهای ساخته شده

^۱ Pure Water Flux (PWF)



تقریباً ثابت بود و به حداکثر کارایی حذف ۹۸ درصد در pH برابر ۸ رسید. بهبود کارایی حذف را می‌توان با پارامترهایی چون، گروه‌های عاملی سطح، pH و تشکیل کمپلکس‌های سطحی توصیف کرد. از طرفی pH نیز نقش اساسی در جذب یون‌های Co(II) دارد، به نحوی که تغییر pH محلول بر خواص سطحی نانوذرات GO، هیدرولیز، رسوب و تشکیل کمپلکس Co(II) مؤثر است (Wang et al., 2011)

با توجه به نتایج به دست آمده کمترین میزان پس‌زنی در pH برابر ۳ به دست آمد که این می‌تواند به دلیل رقابتی باشد که در محیط اسیدی بین یون‌های H^+ و کبالت بر سر تصاحب سایت‌های فعال جذب نانوذرات GO روی می‌دهد (Yu et al., 2014). با افزایش pH و غلظت نانوذرات، سایت‌های جذب روی نانوذرات گرافن و جاذبه الکترواستاتیک که نیروی محرکه لازم برای جذب یون‌های فلزی را فراهم می‌کند نیز در pH‌های بازی افزایش و در نتیجه این امر باعث بهبود ظرفیت جذب یون‌های فلزی می‌شود. با توجه به منابع، نوع غالب یون‌های کبالت در pH بیشتر از ۸/۵ به شکل رسوب $Co(OH)_2$ است (Wang et al., 2011). بنابراین در pH بیش از ۸ و محیط بازی به دلیل افزایش یون‌های منفی هیدروکسیل در محلول، تمایل به تشکیل رسوب به دلیل واکنش یون‌های هیدروکسیل و کبالت بیشتر شده پس تغییرات زیادی در مقدار جذب یون‌های کبالت ایجاد نمی‌شود و به مقدار ثابتی می‌رسد (Chen et al., 2012).

۳-۴- تأثیر pH بر میزان تراوش پذیری غشاهای ساخته شده
نتایج حاصل از شار تراوش پذیری محلول خوراک حاوی یون‌های کبالت در pH‌های متفاوت در شکل ۷ نشان داده شده است. مطابق شکل شار تراوش پذیری محلول‌ها برای همه غشاهای TFC و TFN با تغییر pH از ۳ به ۸ کاهش یافت، به طوری که شار تراوش پذیری به ترتیب برای غشای TFC از ۳۲ تا ۲۲ $L/m^2.h$ ، غشای TFN1 از ۷۱ تا ۴۳ $L/m^2.h$ ، غشای TFN2 از ۳۵ تا ۲۴ $L/m^2.h$ و غشای TFN3 از ۶۵ تا ۵۴ $L/m^2.h$ کاهش یافت. دلیل مشاهده این روند را می‌توان به ایجاد بارهای سطحی منفی روی سطح غشا با افزایش pH و افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی ناشی از افزودن نانوذرات GO اصلاح شده

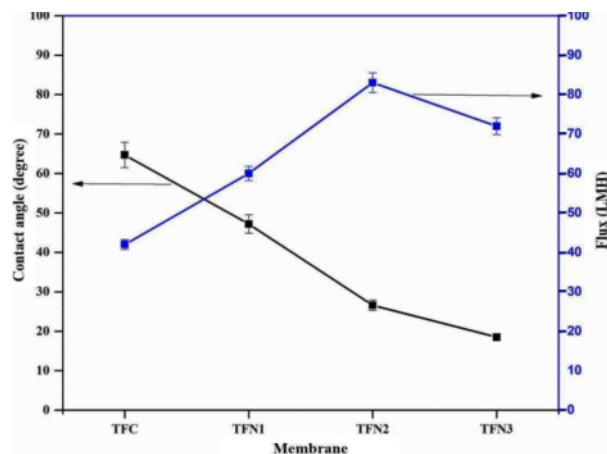


Fig. 5. Pure water flux and contact angle of TFC and TFN membranes

شکل ۵- شار آب خالص و زاویه تماس غشاهای TFC و TFN

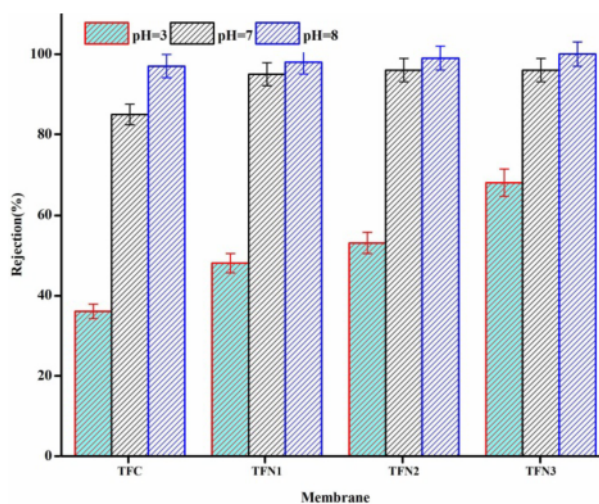


Fig. 6. Comparison of cobalt heavy metal rejection rates of TFC and TFN membranes at different pH

شکل ۶- مقایسه میزان پس‌زنی فلز سنگین کبالت غشاهای TFC و TFN در متفاوت pH

۲-۴- تأثیر pH بر میزان پس‌زنی غشاهای ساخته شده
شکل ۶ میزان پس‌زنی غشاهای TFC و TFN، را برای یون‌های فلزی Co(II) با غلظت ۱۰۰ ppm به عنوان خوراک در مقدار متفاوت pH معادل ۳، ۷ و ۸ نشان می‌دهد. مقدار پس‌زنی برای هر دو غشای TFC و TFN با تغییر غلظت نانوذرات و pH از ۳ تا ۸ افزایش یافت. به طوری که در pH برابر ۸، بیشینه و در pH برابر ۳ کمترین مقدار پس‌زنی مشاهده شد. همچنین در pH‌های معادل ۷ و ۸ مقدار پس‌زنی تغییرات زیادی نسبت به غشای خالص نداشته و



محلوس Co^{+2} ، شار غشاهای TFC، TFN1، TFN2، TFN3 و به ترتیب ۳۲، ۲۲، ۱۹ و ۲۵ درصد کاهش یافت. کاهش شار ناشی از تجمع زیاد مولکول‌های فلزات سنگین کبالت بر روی سطح غشاها پس از مدت زمان طولانی فیلتراسیون بود. این تجمع می‌تواند باعث تشکیل لایه کاتیونی شود که مقاومت غشای فیلتراسیون را افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده میزان کاهش شار خوراک حاوی فلز سنگین کبالت، برای غشای TFC، ۳۲ درصد بود در حالی که میزان کاهش شار برای غشاهای TFN1، TFN2 و TFN3 کمتر از غشای خالص بود. این نشان‌دهنده آن است که توزیع نانوذرات آبدوست GO در غشا به جلوگیری از کاهش شار سریع غشا کمک می‌کند. با توجه به نتایج به دست آمده از فیلتراسیون محلوس Co^{+2} ، میزان کاهش شار برای غشای TFN3 (۲۵ درصد) بود که بیشتر از مقدار به دست آمده برای غشای TFN1 و TFN2 بود. در توجیه آن می‌توان گفت، هنگامی که محلوس Co^{+2} از طریق غشاهای TFN3 نفوذ می‌کند، بسیاری از یون‌های Co^{+2} توسط نانوذرات GO که در ساختار غشا وجود دارند، جذب می‌شوند و به تدریج باعث تجمع یون‌های فلزی بر سطح غشا و کاهش شار می‌شوند. با توجه به مقدار کاهش شار انجام شده در طی مدت زمان ۴۲۰ دقیقه، غشای TFN2 عملکرد بهتری در مقابل کاهش شار نسبت به غشای TFC و سایر غشاهای نانوکامپوزیت دارد و پتانسیل لازم برای کاربردهای عملی دارد.

۴-۵- بررسی ظرفیت جذب Co^{+2} توسط غشاهای ساخته شده در غلظت‌های مختلف نانوذرات GO

شکل ۹ ظرفیت جذب یون‌های کبالت در غشاهای TFC و TFN را نشان می‌دهد. مشاهده شد که نانوذرات GO به افزایش جذب یون‌های فلزی کبالت کمک می‌کنند. با توجه به شکل میزان جذب برای غشاهای TFC، TFN1، TFN2 و TFN3 به ترتیب ۱/۶، ۱/۸، ۲/۲ و ۱/۸۶ میلی‌گرم بر گرم است. کمترین میزان جذب فلز سنگین مربوط به غشای TFC و بیشترین میزان جذب مربوط به غشای TFN2 است. برخی از گروه‌های آمینه پس از اصلاح APTES بر روی سطح GO ایجاد شدند و مکان‌های جذب مؤثرتری را ارائه کردند که واکنش‌های کی‌لیت با یون‌های کاتیونی فلزی داشتند. با این حال، زمانی که محلوس یون Co^{+2} از طریق غشاهای نانوکامپوزیت که از طریق پوشش نانوذرات GO بر سطح

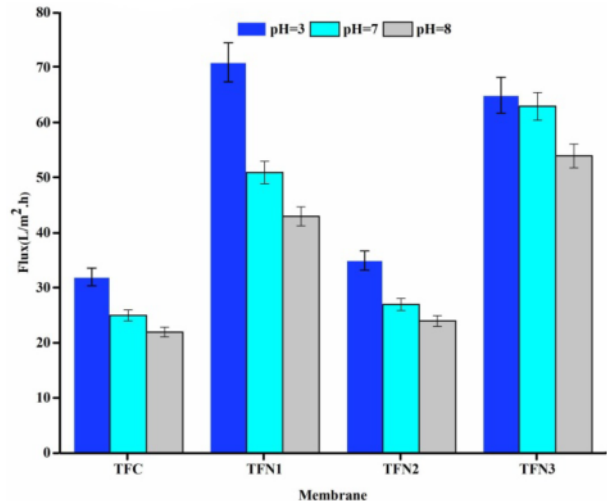


Fig. 7. Comparison of permeability of TFC and TFN membranes at different pH

شکل ۷- مقایسه میزان تراوش پذیری غشاهای TFN و TFC در pH متفاوت

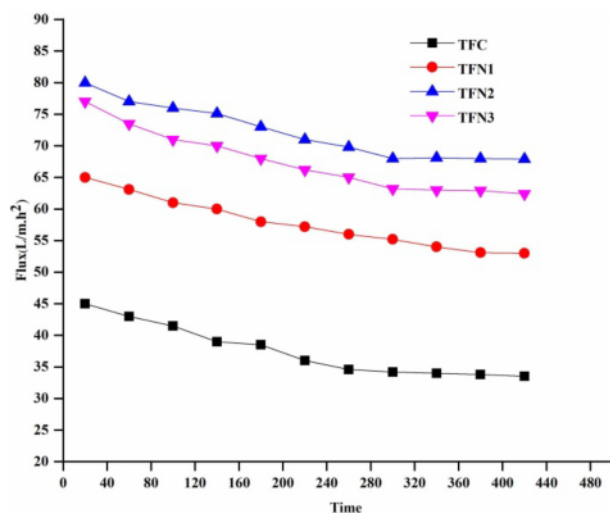


Fig. 8. Evaluated of the flux TFC and TFN membranes with respect to time

شکل ۸- ارزیابی شار غشاهای TFC و TFN نسبت به زمان

نسبت داد (Childress and Elimelech, 2000).

۴-۴- ارزیابی شار غشاهای TFC و TFN نسبت به زمان

آزمایش ارزیابی شار نسبت به زمان، برای غشاهای TFC، TFN1، TFN2 و TFN3 انجام شد و نتایج آن در شکل ۸ ارائه شده است. شار همه غشاها به تدریج در طول فرایند فیلتراسیون محلوس Co^{+2} کاهش یافت. در شکل ۱۱، پس از تصفیه به مدت ۴۲۰ دقیقه



نانوذرات بر سطح غشای TFC، با موفقیت ساخته شد. با هدف اصلاح سطح غشاهای TFC نانوذرات GO اصلاح شده با APTES، پس از ترکیب با فعال‌کننده EDC بر سطح غشای پلی‌آمیدی فیلم نازک لایه‌نشانی شد. اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات GO اصلاح شده بر ویژگی‌های سطحی و عملکرد غشا از جمله شار عبوری، میزان پس‌زنی فلز سنگین کبالت، آزمون‌های FTIR و آبدوستی بررسی شد.

تصاویر SEM نشان‌دهنده تشکیل لایه پوششی نانوذرات GO بر سطح غشای پلی‌آمیدی بودند. تجزیه و تحلیل FTIR وجود نانوذرات GO بر سطح غشا را تأیید و اندازه‌گیری زاویه تماس نیز افزایش خاصیت آبدوستی را با افزایش غلظت نانوذرات نسبت به غشای خالص اولیه نشان داد. مقدار شار آب خالص عبوری از غشا با اصلاح سطح غشای پلی‌آمیدی و تغییر محتوای نانوذرات GO به دلیل طبیعت و خاصیت آبدوستی بالای نانوذرات GO افزایش یافت.

افزون بر این نتایج عملکردی فیلتراسیون غشایی نشان‌دهنده این بود که پارامتر pH نقش مهمی در پس‌زنی و جذب یون‌های کبالت بر سطح غشاهای ساخته شده دارد. به طوری که به دلیل تغییرات سایت‌های جذب غشاها با افزایش pH محلول از ۳ به ۸، میزان حذف یون‌های فلز سنگین کبالت تا ۹۸ درصد افزایش در حالی که میزان شار عبوری از غشاها کاهش می‌یابد. بنابراین غشاهای ساخته شده می‌توانند به‌عنوان یک روش جدید و مؤثر در زمینه حذف فلزات سنگین استفاده شوند. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که غشای TFN2 حالت بهینه است که شار بالایی دارد و میزان پس‌زنی در آن کاهش نیافته است. همچنین در pHها و غلظت‌های متفاوت نتایج خوبی از خود نشان می‌دهد.

۶- قدردانی

نویسندگان پژوهش از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یاسوج به‌خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام داده‌اند، قدردانی می‌کنند.

References

Chen, H., Li, J., Shao, D., Ren, X. & Wang, X. 2012. Poly (acrylic acid) grafted multiwall carbon nanotubes by plasma techniques for Co (II) removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 210, 475-481.

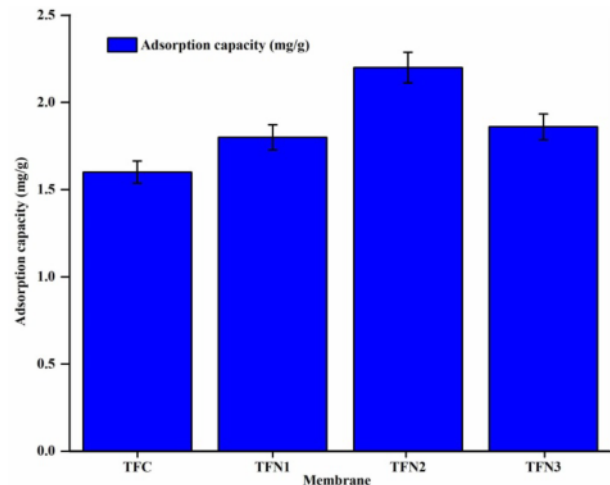


Fig. 9. Diagram adsorption capacity of cobalt ions TFC and TFN membranes at different concentrations of graphene oxide nanoparticles (temperature: 25 °C, pressure: 8 bar, cobalt concentration: 100 ppm, pH=7)

شکل ۹- نمودار جذب یون‌های کبالت غشاهای TFC و TFN در غلظت‌های مختلف نانوذرات GO در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار ۸ بار، غلظت کبالت ۱۰۰ ppm و pH معادل ۷

غشا ساخته شده‌اند نفوذ کرد، وضعیت متفاوت است و حذف بالای یون‌های Co^{+2} نه تنها ناشی از کاهش اندازه منافذ است، بلکه ناشی از جذب یون‌های کبالت توسط مولکول‌های APTES در سطح غشا است که مکان‌های جذب بیشتری را با واکنش کمپلکس بین گروه‌های آمینه و یون‌های Co^{+2} فراهم می‌کند (Zeng et al., 2016).

در واقع نانوذرات پوشش داده شده بر سطح غشا سایت‌های جذب فعال بیشتری بر سطح غشا ایجاد می‌کنند ولی از طرف دیگر، افزایش غلظت نانوذرات باعث تجمع نانوذرات بر سطح غشا و کاهش سطح جذب مؤثر غشا می‌شود که این کاهش میزان جذب برای غلظت بیشتر نانوذرات (TFN3) قابل مشاهده است.

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش غشاهای نانوفیلتراسیون نانوکامپوزیت پلی‌آمیدی فیلم نازک جدید بر پایه GO اصلاح شده به روش پوشش‌دهی



- Childress, A. E. & Elimelech, M. 2000. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environmental Science and Technology*, 34, 3710-3716.
- Emadzadeh, D., Lau, W., Rahbari-Sisakht, M., Daneshfar, A., Ghanbari, M., Mayahi, A., et al. 2015. A novel thin film nanocomposite reverse osmosis membrane with superior anti-organic fouling affinity for water desalination. *Desalination*, 368, 106-113.
- Gonçalves, G., Marques, P. A., Barros-Timmons, A., Bdkin, I., Singh, M. K., Emami, N., et al. 2010. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9927-9934.
- Hermans, S., Mariën, H., Dom, E., Bernstein, R. & Vankelecom, I. F. 2014. Simplified synthesis route for interfacially polymerized polyamide membranes. *Journal of Membrane Science*, 451, 148-156.
- Khaligh, N. G. & Johan, M. R. 2020. Recent advances in water treatment using graphene-based materials. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 17, 74-90.
- Kumar, R. & Sharma, R. K. 2019. Synthesis and characterization of cellulose based adsorbents for removal of Ni (II), Cu (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 140, 82-92.
- Lai, G., Lau, W., Goh, P., Ismail, A., Tan, Y., Chong, C., et al. 2018. Tailor-made thin film nanocomposite membrane incorporated with graphene oxide using novel interfacial polymerization technique for enhanced water separation. *Chemical Engineering Journal*, 344, 524-534.
- Li, Z., Wang, R., Young, R. J., Deng, L., Yang, F., Hao, L., et al. 2013. Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites. *Polymer*, 54, 6437-6446.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., et al. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4, 4806-4814.
- Ren, P. G., Yan, D. X., Ji, X., Chen, T. & Li, Z. M. 2010. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. *Nanotechnology*, 22, 055705.
- Saeedi-Jurkuyeh, A., Jafari, A. J., Kalantary, R. R. & Esrafil, A. 2020. A novel synthetic thin-film nanocomposite forward osmosis membrane modified by graphene oxide and polyethylene glycol for heavy metals removal from aqueous solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 146, 104397.
- Shao, W., Liu, C., Ma, H., Hong, Z., Xie, Q. & Lu, Y. 2019. Fabrication of pH-sensitive thin-film nanocomposite nanofiltration membranes with enhanced performance by incorporating amine-functionalized graphene oxide. *Applied Surface Science*, 487, 1209-1221.
- Shukla, A. K., Alam, J., Alhoshan, M., Dass, L. A., Ali, F. a. A., Mishra, U., et al. 2018. Removal of heavy metal ions using a carboxylated graphene oxide-incorporated polyphenylsulfone nanofiltration membrane. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 4, 438-448.
- Wang, Q., Li, J., Chen, C., Ren, X., Hu, J. & Wang, X. 2011. Removal of cobalt from aqueous solution by magnetic multiwalled carbon nanotube/iron oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 174, 126-133.
- Wu, H., Tang, B. & Wu, P. 2013. Optimizing polyamide thin film composite membrane covalently bonded with modified mesoporous silica nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 428, 341-348.
- Xiao, W., Yan, B., Zeng, H. & Liu, Q. 2016. Dendrimer functionalized graphene oxide for selenium removal. *Carbon*, 105, 655-664.
- Yu, J. G., Zhao, X. H., Yu, L. Y., Jiao, F. P., Jiang, J. H. & Chen, X. Q. 2014. Removal, recovery and enrichment of metals from aqueous solutions using carbon nanotubes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, 1155-1163.
- Zargar, M. 2016. Novel thin film nanocomposite membranes with improved properties for enhanced desalination performance. *School of Chemical Engineering*, University of Adelaide, South Australia.
- Zeng, G., He, Y., Zhan, Y., Zhang, L., Pan, Y., Zhang, C., et al. 2016. Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 60-72.



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

