

Journal of Water and Wastewater, Vol. 34, No. 3, pp: 72-88

Effect of Incorporation of Zirconia Nanoparticles on Microstructure and Filtration Performance of Nylon 6 Nanomembrane to Remove the Arsenic from the Water Resources

H. Esfahani^{1*}, S. Afza², S. Azartakin³, H. Mozafarnia², F. Bakhtiar Gonbadi², A. Ahadi Iman⁴

1. Assoc. Prof., Dept. of Materials Engineering, Engineering Faculty, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran
(Corresponding Author) h.esfahani@basu.ac.ir
2. MSc., Dept. of Materials Engineering, Engineering Faculty, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran
3. Bachelor of Science, Dept. of Mechanical Engineering, Engineering Faculty, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran
4. MSc., Vice President of Water Development and Operation of Malayer Water and Wastewater Company, Malayer, Iran

(Received Jan. 2, 2023 Accepted March 17, 2023)

To cite this article:

Esfahani, H., Afza, S., Azartakin, S., Mozafarnia, H., Bakhtiar Gonbadi, F., Ahadi Iman, A. 2023. "Effect of incorporation of zirconia nanoparticles on microstructure and filtration performance of nylon 6 nanomembrane to remove the arsenic from the water resources" Journal of Water and Wastewater, 34(3), 72-88.
Doi: 10.22093/wwj.2023.379344.3312. (In Persian)

Abstract

Supplying safe drinking water is one of the necessary actions of today's human societies because of the lack of water resources and successive droughts. Arsenic is a toxic element that can cause serious problems such as cancer if its amount was higher than the allowed limit, and it is used for the long term. In this study, the removal of arsenic by monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia nanomembrane was investigated. The monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia NMs were synthesized using a novel electrospinning method. The microstructure and presence of zirconia nanoparticles were evaluated by means of scanning electron microscope, X-ray energy dissipation spectrometer and Fourier transform infrared spectrometer. The mechanical properties of NMs were investigated. The value of zeta potential (ζ) was measured as an important factor in arsenic absorption. The filtration process was performed with a constant pressure of 0.82 bar and with an initial concentration of arsenic equal to 0.05 mg/L. Characterization of monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia nanomembrane (NMs) showed that the average fiber diameter was 163 ± 15 nm and 180 ± 38 nm, respectively. Also, the presence of zirconia nanoparticles within the hybrid NMs was confirmed by infrared spectroscopy analysis. The zeta potential of zirconia NPs was measured as a key factor to create the driving force for arsenic adsorption. The value of zeta potential was calculated as -14 mV at the neutral pH. The results of the stress-strain test showed



that the tensile strength of monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia NMs is equal to 6.9 and 3.1 MPa, respectively. The filtration performance of both membranes was evaluated and it was found that the efficiency coefficient of monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia NMs is 25.01% and 31.61%, respectively. The fitting of blockage models on the experimental data showed that the intermediate blockage model was the dominant model. According to the 31.61% performance of arsenic removal, and also due to the findings of this research it is confirmed that the incorporation of zirconia NPs into the nylon 6 NFs can enhance the filtration ability to remove arsenic from the water sources.

Keywords: Arsenic, Electrospinning, Filtration, Hybrid Nanomembrane, Zeta Potential, Zirconia.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۳، صفحه: ۷۲-۸۸

اثر افزودن نانوذرات زیر کونیا بر ریز ساختار و عملکرد فیلتراسیون نانوغشای نایلون ۶ به منظور حذف آرسنیک از منابع آب

حمید اصفهانی^{۱*}، صبا افزا^۲، سروش آذر تکین^۳، حنا مظفر نیا^۲، فاطمه بختیار گنبدی^۲، احد احدی ایمان^۴

۱- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

(نویسنده مسئول) h.esfahani@basu.ac.ir

۲- کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۳- کارشناسی، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی،

دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۴- کارشناس ارشد، معاون بهره‌برداری و توسعه آب شرکت آب و فاضلاب ملایر

شهرستان ملایر، ملایر، ایران

پذیرش ۱۴۰۱/۱۲/۲۶

(دریافت ۱۴۰۱/۱۰/۱۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

اصفهانی، ح.، افزا، ص.، آذر تکین، س.، مظفر نیا، ح.، بختیار گنبدی، ف.، احدی ایمان، ا.، ۱۴۰۲. اثر افزودن نانوذرات زیر کونیا بر ریز ساختار و عملکرد فیلتراسیون نانوغشای نایلون ۶ به منظور حذف آرسنیک از منابع آب. مجله آب و فاضلاب، ۳۴(۳): ۷۲-۸۸. Doi: 10.22093/wwj.2023.379344.3312

چکیده

با توجه به کمبود منابع آب و خشک‌سالی‌های پیاپی، تأمین آب آشامیدنی سالم یکی از ضرورت‌های جوامع امروز بشری است. آرسنیک عنصری سمی است که در مقدار بیش از حد مجاز در آب آشامیدنی و با مصرف درازمدت آن، عارضه‌های جدی همچون سرطان بروز می‌کند. در این پژوهش، به بررسی حذف آرسنیک به کمک نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و هیبرید نایلون ۶/ زیر کونیا پرداخته شد. به کمک روش نوین الکتروریسی نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و هیبرید نایلون ۶/ زیر کونیا سنتز شدند. به کمک میکروسوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج افت انرژی پرتو ایکس و طیف‌سنج فرسوخ فوریه ریزساختار و حضور نانوذرات زیر کونیا در غشا بررسی شد. همچنین خواص مکانیکی نانوغشاها نیز بررسی شد. مقدار پتانسیل زتا (ζ) به‌عنوان عامل مهم در جذب آرسنیک اندازه‌گیری شد. فرایند فیلتراسیون با فشار ثابت ۰/۸۲ بار و با غلظت اولیه آرسنیک برابر ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. مشخصه‌یابی نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبرید نایلون ۶/ زیر کونیا نشان داد که متوسط قطر الیاف در دو نانوغشای فوق به ترتیب برابر 15 ± 163 nm و 38 ± 180 nm است. همچنین حضور نانوذرات زیر کونیا در نانوغشای هیبرید به‌کمک نتایج طیف‌سنجی فرسوخ تأیید شد. پتانسیل زتا نانوذرات زیر کونیا به‌عنوان عامل کلیدی در ایجاد نیروی محرکه برای جذب آرسنیک اندازه‌گیری شد. مقدار پتانسیل زتا برابر 14 mV- در محیط آب با pH خنثی محاسبه شد. نتایج آزمون تنش-کرنش نشان داد استحکام کشش نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبرید نایلون ۶/ زیر کونیا به ترتیب برابر ۹/۶ و ۳/۱ MPa است. عملکرد فیلتراسیون هر دو غشا ارزیابی و مشخص شد که ضریب بهره‌وری نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ برابر ۲۵/۰۱ درصد و نانوغشای نایلون ۶/ زیر کونیا ۳۱/۶۱ درصد است. برازش مدل‌های انسداد روی نتایج آزمایشگاهی نشان داد که مدل انسداد میانی مدل حاکم است. با توجه به ضریب بهره‌وری بهینه ۳۱/۶۱ درصد برای حذف آرسنیک و با توجه به یافته‌های این پژوهش مشخص شد که افزودن نانوذرات زیر کونیا به دیواره‌های نانوالیاف نایلون ۶ می‌تواند باعث تقویت فرایند فیلتراسیون برای حذف آرسنیک از منابع آب شود.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک، الکتروریسی، پتانسیل زتا، زیر کونیا، نانوغشای هیبریدی، فیلتراسیون



۱- مقدمه

آب سالم و عاری از هرگونه مواد شیمیایی، میکروبی، سمی و فلزات سنگین به عنوان یک ماده حیاتی برای سلامت انسان و بسیاری از صنایع از جمله صنایع داروسازی و مواد غذایی ضروری است. با توجه به کمبود منابع آب شیرین و بحران جهانی آب روش‌های جلوگیری از هدر رفتن آب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از روش‌های مهم تأمین آب، بازیافت و تصفیه فاضلاب و پساب‌های شهری است.

یکی از آلاینده‌های مهم آب شرب، آرسنیک است که احتمال ورود آن به منابع آب از طریق آلاینده‌های محیطی و پساب‌های صنعتی وجود دارد. آلودگی منابع آب به آرسنیک اغلب به علت عبور جریان آب از بسترهای خاکی حاوی آرسنیک بالا و یا ورود فاضلاب‌های صنعتی با میزان آرسنیک بالا به آبهای سطحی یا زیرزمینی است. آرسنیک یک عنصر طبیعی است که همچون فلزات رفتار می‌کند. این عنصر به صورت طبیعی و هم به صورت سنتز ناشی از فعالیت‌های انسان در منابع آبی یافت می‌شود. آرسنیک به دو گونه معدنی و آلی یافت می‌شود که گونه معدنی رفتار سمیت بیشتری دارد. این عنصر از طریق خوردن، آشامیدن، تنفس و تماس پوستی وارد بدن انسان می‌شود. قابل بیان است که آرسنیک به عنوان یکی از عوامل سرطان‌زا توسط سازمان بهداشت جهانی معرفی شده است. اولین علائم حضور آرسنیک در بدن عارضه‌های پوستی است. با مصرف ناخواسته درازمدت آرسنیک (بیش از ۵ سال) سلول‌های سرطانی فعال می‌شوند. استفراغ، درد شکم و اسهال، بی‌حسی اندام‌ها، گرفتگی عضلات و حتی مرگ از علائم حاد مسمومیت به آرسنیک است (Rahmani and Amini, 2016).

حد مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی مطابق استاندارد ۱۰۵۳ ایران، کمتر از ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر است که مطابق با آخرین نگارش استاندارد سازمان بهداشت جهانی حد است (Torabian and Zamani, 2020) و میزان حد مجاز آرسنیک موجود در فاضلاب‌ها، چاه جاذب و همچنین مصارف کشاورزی و آبیاری ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر اعلام شده است.

روش‌های رایج تصفیه آب قادر به حذف آرسنیک از منابع آب نیستند و نیاز به روش‌های پیشرفته است. طیف گسترده‌ای از فناوری‌های پیشرفته برای حذف فلزات سنگین در چند دهه گذشته

توسعه یافته‌اند. به‌طور کلی روش‌های حذف فلزات سنگین را می‌توان به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم کرد: روش‌های فیزیکی مثل فیلتراسیون، جداسازی غشایی، رسوب‌گذاری و غربالگری. روش‌های شیمیایی مثل ته‌نشینی، انعقاد، تبادل یونی، جذب، استخراج با حلال و خنثی‌سازی. روش‌های زیستی شامل روش‌های هوازی و بی‌هوازی (Jawaid et al., 2021) از میان روش‌های پیشرفته (Uppal et al., 2019)، توجه ویژه‌ای را در زمینه تصفیه آب و پساب به خود جلب کرده است. فرایندهای غشایی دارای مزیت‌های بی‌شماری از جمله: کیفیت زیاد آب تصفیه شده، بازده بالای جداسازی آلاینده‌ها، پساب لجن شیمیایی کم، قابلیت پیشرفت و ارتقا با توجه به کاربرد و آلاینده مدنظر و کاهش هزینه‌های کلی است (Lee et al., 2016). غشا در واقع یک رابط فیزیکی نازک است که مولکول‌ها را از نظر مشخصات و یا اندازه آنها تفکیک می‌کند و نیرو محرکه برای جداسازی مولکول‌ها از یکدیگر، اختلاف فشار دو سمت یک غشا است. غشاهای نانوفیلتراسیون یکی از مهم‌ترین فرایندهای شناخته شده در زمینه تصفیه آب و فاضلاب است. فرایند نانوفیلتراسیون شامل دو نوع سازوکار جداسازی است. اولین سازوکار جداسازی مولکول‌ها بر اساس بار آنها است که جداسازی یونی نامیده می‌شود و دومین سازوکار غربالگری بر اساس وزن مولکولی املاح بدون بار (غیریونی) است (Abdel-Fatah, 2018).

اگرچه نانو غشا برای فرایند فیلتراسیون چندین ویژگی منحصر به فرد برای حذف آرسنیک ارائه می‌دهند، اما به منظور کاربرد در مقیاس صنعتی به دلیل متعددی مانند کمبود دانش برای مواد سازنده غشا، دوام کم غشا و کاهش شار آب با گذشت زمان همچنان فاصله دارند. همچنین بیشتر گروه‌های پژوهشی به جای سنتز غشای جدید قادر به حذف آرسنیک، بر استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون موجود در بازار تمرکز داشتند. به علاوه اگرچه آرسنیت نسبت به آرسنات سمی‌تر است، اما بیشتر گزارش‌های پژوهشی در مورد حذف آرسنات متمرکز بوده، زیرا فرایند حذف به دلیل اثر انحنای دونان^۱ غشاها آسان‌تر است. مانع دیگر کاهش امکان اطمینان از اندازه و توزیع منافذ مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ و

^۱Donnan Exclusion Effect

پلیمر/سرامیک به روش الکترورسی، ابتدا نیازمند ساخت یک محلول پلیمری و سپس اضافه کردن نانوذرات سرامیکی به آن است. به کمک اعمال ولتاژ بالا نانوالیاف روی صفحه جمع کننده تشکیل می شود. طرح واره ای از نانوغشای هیبریدی پلیمر-سرامیک مفروض برای بررسی عملکرد فیلتراسیون حذف آرسنیک در شکل ۱- a نشان داده شده است. با قرارگیری نانوذرات در سطح الیاف سایت های مناسبی برای جذب آلاینده های موجود در منابع آب ایجاد خواهد کرد. ساخت الیاف زمینه پلیمری و نانوذرات سرامیکی به کمک نایلون ۶ به عنوان رکن اصلی پلیمر و از میان انواع نانوذرات سرامیکی اکسیدی، نانوذرات زیرکونیا ZrO_2 به دلیل پتانسیل زتا منفی در pH آب شهری به عنوان گزینه مطلوب سرامیکی انتخاب شدند.

در پژوهشی مشابه نانوغشاهای تولید شده به روش الکترورسی را برای جذب فلزات سنگین بررسی کردند. مشاهده شد که نانوغشاهای الکترورسی توانایی جذب فلزات سنگین از طریق جذب سطحی را دارند (Zhu et al., 2021).

گیبرو و داس، با استفاده از نانوالیاف الکترورسی شده سلولز استات/نانواکسید تیتانیوم حذف سرب و مس از پساب های صنعتی را بررسی کردند. آنها گزارش دادند که جذب سطحی، روشی رایج برای حذف فلزات سنگین است (Gebru and Das, 2017). ویژگی های جاذب از جمله سطح مخصوص زیاد، تخلخل و ظرفیت جذب در نوع انتخاب جاذب بسیار قابل توجه است. نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم باعث افزایش مساحت سطح جاذب از $2.30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ به $47.48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ می شود (Wadhawan et al., 2020).

در پژوهشی دیگر، شهیدالاسلام و همکاران، غشای کامپوزیتی نایلون ۶/اکسید سیلیسیم پوشش داده شده با پلی وینیل استات برای جداسازی روغن از آب را بررسی کردند. آنها ملاحظه کردند که نایلون ۶ به دلیل مقاومت مکانیکی مناسب و پایداری مناسب شیمیایی برای کاربردهای فیلتراسیون قابل استفاده هستند. همچنین غشای معرفی شده، کارایی مؤثری در حذف روغن با غلظت 250 تا 1000 mg/L در محلول آبی داشته است (Shahidul Islam et al., 2017).

فرایند جدایش آلاینده ها به کمک انواع نانوغشا به روش های گوناگونی انجام می شود. دو روش جدایش سطحی استاتیک و روش

محدودیت مدت زمان کاربرد غشا است (Rahaman et al., 2008).

گروهی از پژوهشگران نشان داده اند که اندازه ذرات آرسنیک (معلق، کلوئیدی و محلول) در آب های سطحی و زیرزمینی در انتخاب نوع فرایندهای غشایی تأثیرگذار است و غشاهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون، اندازه منافذ مناسب برای حذف آرسنیک محلول دارند (Abdel-Fatah, 2018, Rahaman et al., 2008, Geucke et al., 2009, Elimelech et al., 1994).

فرایندهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون آرسنیک پنج ظرفیتی را تا بیش از ۹۵ درصد حذف می کنند، در حالی که آرسنیک سه ظرفیتی را تا حدود ۹۰ درصد حذف می کنند (Shih, 2005).

چانگ و همکاران در پژوهشی، با مقایسه نانوفیلتراسیون پلی آمید و غشاهای اسمز معکوس فشار پایین، در حذف آرسنیک سه ظرفیتی تحت شرایط مختلف عملیاتی نشان دادند که نسبت حذف آرسنیت توسط هر دو غشای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس فشار پایین، به طور قابل توجهی با افزایش pH از ۵ به ۸، افزایش یافته است (Chang et al., 2014).

روش های متعدد و نوینی برای ساخت غشاهای سرامیکی-پلیمری گزارش شده است که از آن جمله می توان به روش های تولید به کمک اسفنج پلیمری، ریخته گری ژله ای^۱، تولید به کمک تقویت با نشاسته^۲، میکروویو^۳، ریخته گری دوغابی^۴، رسوب گذاری نیروی الکتریکی^۵، ریخته گری تبریدی^۶، به کمک نمونه الگوی کلوئیدی^۷ و الکترورسی^۸ اشاره کرد (Chen et al., 2021, Hubadillah et al., 2018, Zhang et al., 2022, Li et al., 2020, Wang et al., 2006, Zhang et al., 2010, Atiq Ur Rehman et al., 2021, Chadha et al., 2022, Zha et al., 2021).

در میان روش های مذکور روش الکترورسی روشی مناسب و کارآمد در تولید غشاهای کامپوزیتی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی است (Emo et al., 2017). ساخت نانوغشای کامپوزیتی

¹ Gel Cast of Foams

² Starch Consolidation

³ Microwave Processing

⁴ Slip Casting

⁵ Electrophoretic Deposition

⁶ Freeze Casting

⁷ Colloidal Templating

⁸ Electrospinning



به تدریج اضافه شدند. برای دستیابی به محلول همگن، محلول به مدت ۵ ساعت به کمک همزن مغناطیسی، هم زده شد. محلول پایدار به سرنگ با سوزن با گیج (18 G) دستگاه الکترورسی منتقل شد. فرایند الکترورسی به کمک پمپ با قابلیت کنترل سرعت تزریق و دستگاه ولتاژ بالا، در فاصله ۲۰ سانتی متر بین نوک سوزن تا صفحه جمع کننده، ۲۰ kV جریان DC و سرعت تزریق ml/h ۰/۵ انجام شد. تصویر دستگاه الکترورسی استفاده شده در این پژوهش و طرح‌واره فرایند الکترورسی برای تولید نانوغشای هیبریدی پلیمر/سرامیک در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۲- مشخصه‌یابی نانوغشا

برای بررسی مورفولوژی نانوذرات زیرکونیا، ۰/۱ گرم از نانوذرات زیرکونیا در ۵ میلی‌لیتر اتانول خالص به کمک روش فراصوتی پراکنده شد. سپس یک قطره از محلول سوسپانسیون روی جا نمونه‌ای ریخته شد. پس از تبخیر اتانول، ذرات سرامیکی به کمک طلا برای افزایش رسانش پوشش‌دهی شدند. تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (T-Scan) انجام شد. تصاویر گرفته شده، توسط نرم‌افزار ImageJ 1.38x NIH, USA تجزیه و تحلیل آماری شد. از طیف‌سنجی EDS^۲ برای اطمینان از ترکیب شیمیایی نانوذرات زیرکونیا خریداری شده استفاده شد. برای این منظور از میکروسکوپ الکترونی روبشی (T-Scan) مجهز به EDS برای بررسی ترکیب نانوذرات خریداری شده استفاده شد.

مقدار پتانسیل زتا نانوذرات زیرکونیا در محلول اسیدی (pH برابر ۷) به کمک دستگاه مدل Zeta sizer 3000 HAS Malvern (UK) اندازه‌گیری شد. برای انجام محاسبه پتانسیل زتا، ۰/۰۱ گرم از نانوذرات زیرکونیا در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر که در pH معادل ۷/۴ تنظیم شده بود، اضافه شد. به منظور توزیع همگن، شکسته شدن آگلومره‌ها و پراکنده شدن ذرات، سوسپانسیون آماده شده به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوتی قرار گرفت. سپس پتانسیل زتا نانوذرات سرامیکی در دمای ۲۰ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از صحت نتایج، ۶ بار تست انجام شد و نتیجه ارائه شده میانگین ۶ بار تکرار بود.

به منظور بررسی ریزساختار و قطر یاف الکترورسی شده

فیلتراسیون نقش پررنگی دارند. قابل توجه است که این دو روش اساس تصفیه منابع آب را نیز شامل خواهند شد. در روش اول، سطح خارجی یعنی سطحی از نانوغشا که در تماس با سیال است، عامل جدایش آلاینده است. روش دوم، روش فیلتراسیون حفرات ریز داخل نانوغشا، عامل جدایش و تصفیه آلاینده‌ها از منابع آب است. نوآوری این پژوهش، بهبود بهره‌وری فرایند فیلتراسیون در اثر تقویت مواضع درونی نانوغشا بود. نانوذرات زیرکونیا با ایجاد بار الکتریکی مخالف با آلاینده‌ها، شرایط برای جذب بیشتر آنها را فراهم می‌سازد.

آرسنیک، یکی از آلاینده‌های پرخطر در منابع آب شناخته می‌شود که تلاش‌های اخیر پژوهشگران بر کاهش غلظت و حذف آن متمرکز شده است. در این پژوهش، به بررسی اثر افزودن نانوذرات زیرکونیا به نانوغشای نایلون ۶ و تأثیر آن بر عملکرد فیلتراسیون برای حذف آرسنیک پرداخته شد. برای این منظور دو نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/۶ زیرکونیا به روش الکترورسی سنتز شدند. ریزساختار، بنیان‌های مولکولی و خواص مکانیکی نانوغشاها بررسی شدند. مقدار پتانسیل زتا (Zeta) نانوذرات زیرکونیا به عنوان عامل کلیدی در جذب آرسنیک اندازه‌گیری شد. در نهایت عملکرد فیلتراسیون و مدل سازگار بر اساس نانوغشا بررسی شد.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- ساخت نانوغشا

نانوغشای تک‌فاز و هیبریدی نایلون ۶/۶ زیرکونیا به کمک روش الکترورسی و به کمک اسید فرمیک (CH_2O_2)، نانوذرات زیرکونیا ZrO_2 (ساخت شرکت Plasma Chem) و نایلون ۶ (پلی کاپرولاکتام، $\text{CO}(\text{CH}_3)_5\text{NH}$) به ترتیب به عنوان حلال، جاذب سرامیکی و زمینه اصلی نانویاف تولید شدند. برای ساخت نانوغشای هیبریدی، ابتدا محلول پلیمری طی دو مرحله تهیه شد. در مرحله اول، ۱/۳۲ گرم نانوذرات زیرکونیا به ۵ میلی‌لیتر اسید فرمیک اضافه شد. برای پراکنده‌سازی نانوذرات در حلال و شکسته شدن آگلومره‌های پودر سرامیکی، ابتدا محلول به مدت ۱۰ دقیقه با دستگاه فراصوتی (اولتراسونیک) و سپس به مدت ۲۴ ساعت به کمک همزن مغناطیسی، هم زده شدند. در مرحله دوم، ۱/۵ گرم گرانول‌های نایلون ۶ به نسبت وزنی ۲۰ درصد وزنی، به محلول

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)

² Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)



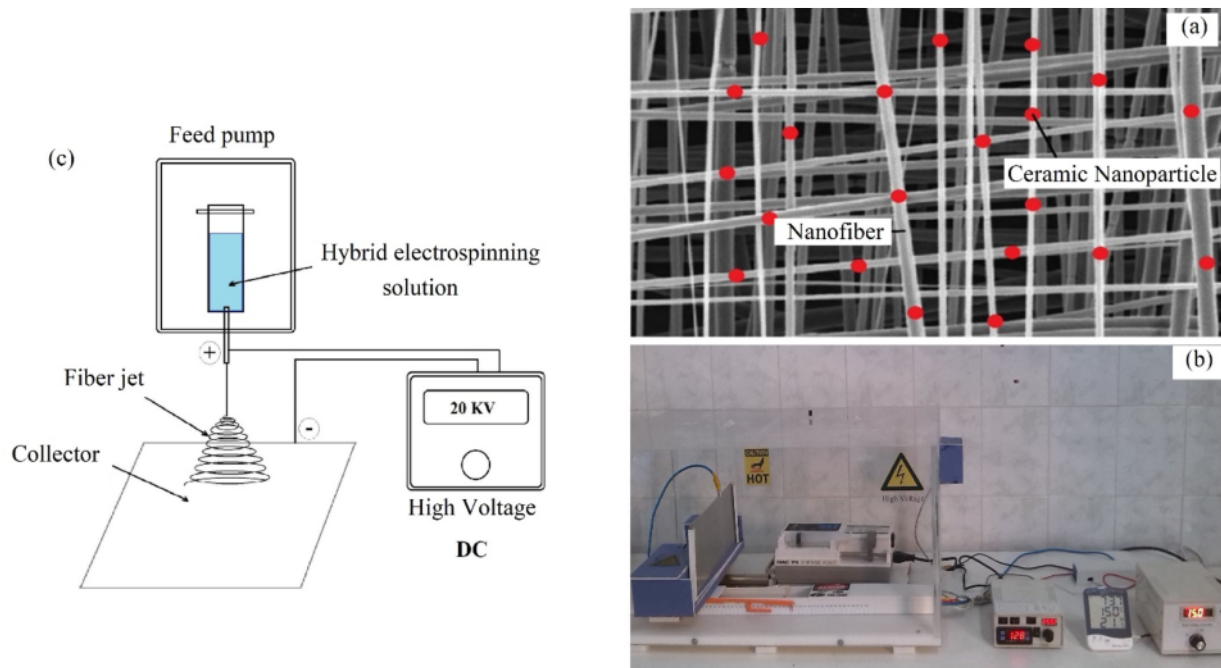


Fig. 1. a) Schematic presentation of a hybrid polymer/ceramic nanomembrane for Arsenic filtration, b) electrospinning device used in this study, c) schematic presentation of electrospinning process
 شکل ۱- (a) طرح‌واره‌ای از نانوغشای هیبریدی پلیمر-سرامیک مفروض برای بررسی عملکرد فیلتراسیون حذف آرسنیک، (b) تصویر دستگاه الکترورسی استفاده شده، (c) طرح‌واره فرایند الکترورسی

۲-۳- آزمون فیلتراسیون نانوغشا به‌منظور حذف آرسنیک
 بررسی عملکرد نانوغشا به‌کمک آزمون فیلتراسیون انجام شد. طرح‌واره فرایند فیلتراسیون در شکل ۲ نشان داده شده است. در این فرایند از یک فرمان‌دهنده پمپ که با تغییر ولتاژ امکان تغییر فشار سیال ورودی به محفظه غشا وجود دارد، فشار ورودی سیال (پساب حاوی آرسنیک) برابر 0.82 bar تنظیم شد. فرایند فیلتراسیون در دمای اتاق انجام شد. برای ساخت پساب مصنوعی و همچنین تنظیم مقدار غلظت اولیه آرسنیک ۵ ظرفیتی برابر 0.05 ppm در آب (معادل $0.05 \text{ میلی‌گرم در لیتر}$)، $0.104 \text{ گرم پنتا سولفید آرسنیک (As}_2\text{S}_5)$ در ۱ لیتر آب دی‌یونیزه حل شد و به‌مدت ۱ ساعت به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد تا پساب همگن و پایدار ایجاد شود. به‌منظور تعیین ضریب بهره‌وری (E) هر نانوغشا برای حذف آرسنیک از معادله ۱ استفاده شد

$$E = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

به‌کمک SEM مدل (JEOL-JSM-840A Japan) از نمونه‌های تک‌فاز و هیبریدی تولید شده تصویربرداری شد. به‌منظور شناسایی پیوندهای موجود، بررسی حضور نانوذرات سرامیکی و شناسایی گروه‌های مولکولی در غشای کامپوزیتی، از دستگاه طیف‌سنج فرورسرخ^۱ مدل (Perkin Elmer Spectrum .65) استفاده شد. ضخامت غشاهای سنتز شده به‌کمک میکرومتر اندازه‌گیری شد. برای این منظور پس از خشک شدن، تکه‌ای از غشا از زیرلایه فویل آلومینیم جدا و ضخامت‌سنجی شد. نتایج ارائه شده میانگین ۳ بار اندازه‌گیری برای هر نمونه است. ضخامت غشاهای سنتز شده به‌کمک ضخامت‌سنج با دقت ۱۰ میکرومتر انجام شد. آزمون کشش نانوغشای نایلون و هیبریدی به‌کمک دستگاه مدل (Instron 5943, Canton, MA) انجام شد. نمونه‌های آزمون کشش از غشاهای الکترورسی شده با ابعاد $1 \times 2 \text{ cm}^2$ آماده شدند. آزمون‌های کشش با ظرفیت ۱۰ N و سرعت کشش 5 mm/min انجام شد. برای اطمینان از صحت نتایج، هر آزمون ۳ بار تکرار شد.

¹ Fourier Transform Infra-Red (FTIR)



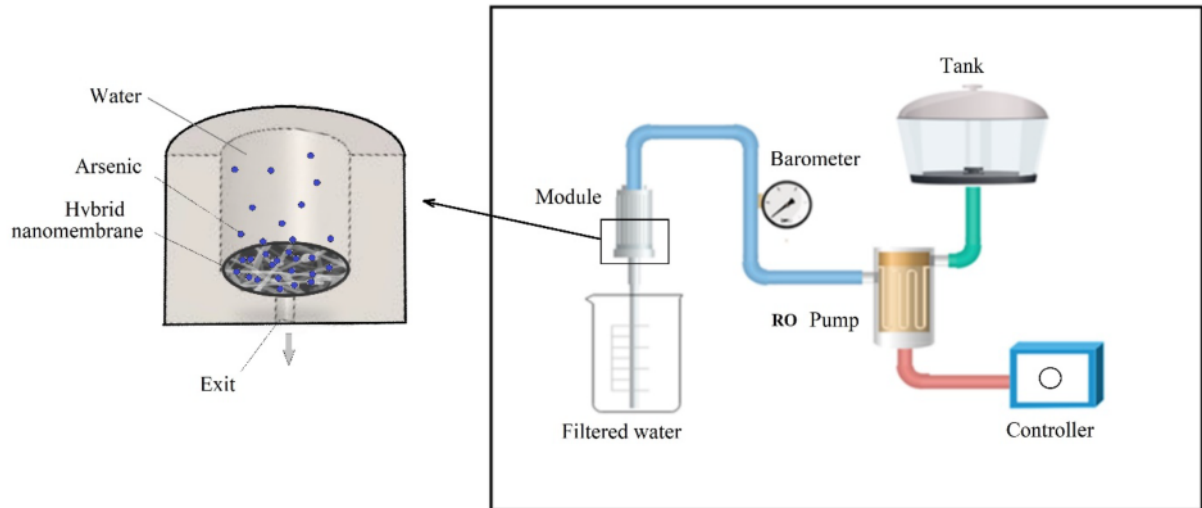


Fig. 2. Schematic presentation of performance of nanomembrane (filtration test), arrangement of nanomembrane inside the filtration module

شکل ۲- طرح‌واره فرایند بررسی عملکرد نانوغشا (آزمون فیلتراسیون) به همراه چیدمان نانوغشا در محفظه غشا

مناسب است. متوسط قطر نانوذرات اندازه‌گیری و برابر 45 ± 5 nm مشخص شد. به منظور بررسی خلوص، طیف EDS نیز از توده ذرات تهیه شد (شکل ۳-ب). حضور پیک زیرکونیم و اکسیژن ماهیت ترکیب اکسید زیرکونیوم پودرهای استفاده شده را تأیید می‌کنند. لازم به ذکر است عدم مشاهده سایر عناصر نشان‌دهنده خلوص بالای پودر مصرف شده است. بنابراین انتظار می‌رود مواضع سرمایی ایجاد شده در نانوغشای هیبریدی صرفاً توسط اکسید زیرکونیوم باشد.

پیش از بررسی ریزساختار نانوغشای تک‌فاز و هیبریدی، طیف فروسرخ از نانوغشای تک‌فاز و هیبریدی به منظور بررسی حضور نانوذرات زیرکونیا تهیه شد تا علاوه بر حضور ذرات زیرکونیا، اثر آنها بر بنیان‌های مولکولی نایلون ۶ نیز بررسی شود.

شکل ۴، طیف FTIR از نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و هیبریدی نایلون ۶/ زیرکونیا را نشان می‌دهد. نایلون ۶، دو پیوند کربوکسیل و آمیدی در ساختار مونومر خود دارد. بر این اساس، باند مربوط به پیوند دوگانه C=O در عدد موج 1660 cm^{-1} ، پیوند N-H در 1440 و 1350 cm^{-1} ، پیوند C-H در محدوده 1310 تا 1440 تا 1490 در طیف FTIR نمونه نایلونی شناسایی شدند (Porubská et al., 2012)

با شناسایی پیوندهای CH، CO و NH پلی‌آمید بودن ساختار زمینه در کلیه نمونه‌ها تأیید شد. علاوه بر باندهای مشخصه نایلون

در جایی که C_i و C_f به ترتیب غلظت آرسنیک در ابتدا و زمان نهایی (۱ ساعت بعد از فیلتراسیون) است. برای اندازه‌گیری شار عبوری آب حاوی آرسنیک از نانوغشا در هر یک زمان‌های مدنظر، حجم آب عبور کرده از نانوغشا (mL) در مدت زمان ۱۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. مقدار غلظت آرسنیک در آب در ابتدا و زمان نهایی به کمک دستگاه طیف‌سنج جرمی - پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) مدل (Perkine 9000 DRCE) اندازه‌گیری شد. به منظور مقایسه معنادار بین نانوغشاها، ابعاد هر دو غشا یکسان در نظر گرفته شد. به طوری که، نمونه‌های فیلتراسیون به صورت دایره به قطر ۱ اینچ و ضخامت ۱۰۰ میکرومتر در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار و خواص نانوغشا

اندازه و توزیع اندازه ذرات زیرکونیا نقش بسیار مهمی در قرارگیری در نانوغشا هیبریدی دارد، چون نانوذرات سرمایی مواضع لازم برای جذب انتخابی آرسنیک را روی دیواره نانوالیاف نایلون ۶ فراهم می‌سازند. ریزساختار نانوذرات زیرکونیا به کمک تصویر SEM نشان داده شده در شکل ۳-ا بررسی شد. نتایج حاکی از توده‌ای از ذرات به هم فشرده نانوذرات زیرکونیا است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مورفولوژی ذرات تقریباً گروی است که برای اهداف فرایند الکتروروسی یعنی کامپوزیت‌سازی با زمینه نایلون ۶



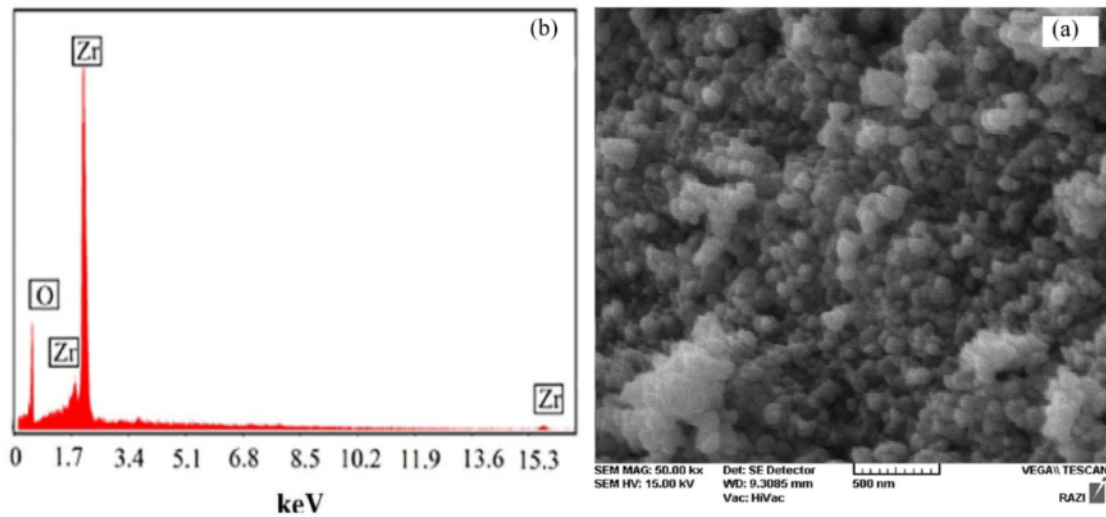


Fig. 3. a) SEM image and b) EDS spectrum of zirconia nanoparticles
 شکل ۳- a) تصویر SEM و b) طیف EDS از ریزساختار نانوذرات زیرکونیا

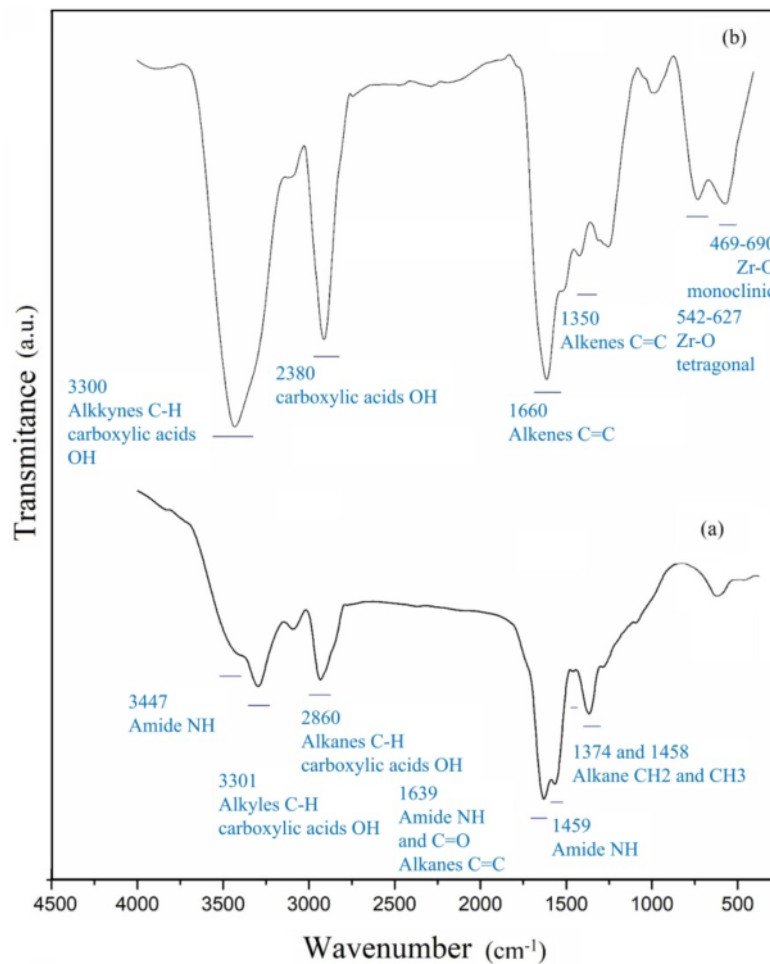


Fig. 4. FTIR spectra of a) monolithic nylon 6 and b) hybrid nylon 6/zirconia nanomembranes
 شکل ۴- طیف FTIR از a) نانوغشای نایلون ۶ و b) نانوغشای هیبرید نایلون ۶/ زیرکونیا



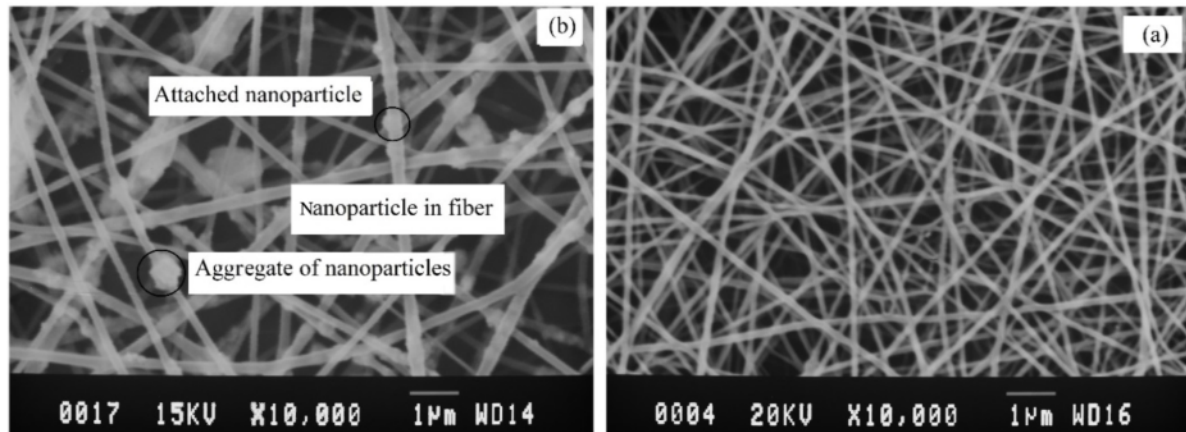


Fig. 5. SEM images of a) monolithic nylon 6 and b) hybrid nylon 6-zirconia nanomembrane

شکل ۵- تصاویر SEM از سطح (a) نانوغشای تک فاز نایلون ۶ و (b) نانوغشای هیبرید نایلون ۶/ زیرکونیا

جهت گیری تصادفی از مهم ترین تغییرات ریزساختاری در نمونه نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/ زیرکونیا نسبت به نانوغشای تک فاز نایلون ۶ بود. همچنین مشخص شد که توزیع، قرارگیری و نحوه اتصال نانوذرات در میان الیاف نایلون ۶ به صورت همگن انجام شده است. علت این رفتار به ماهیت اکسید فلز در قرارگیری با پلیمر قابل بررسی است. نتایج نشان داد که نانوذرات سرامیکی زیرکونیا به صورت متصل به الیاف، درون الیاف و یا به صورت آگلومره های درشت در داخل غشا روی الیاف توزیع شده اند. این نتایج با دستاوردهای سایر پژوهشگران نیز در انطباق است (Nirmala et al., 2012). با توجه به نتایج، نه تنها نانوذرات سرامیکی روی نانوالیاف قرار گرفته اند بلکه با توزیع مناسب در الیاف و حتی ایجاد مواضع تجمع شریط مناسبی را برای فیلتراسیون پساب حاوی آرسنیک فراهم خواهد کرد.

یکی از ویژگی های مکانیکی مهم و اثرگذار بر عملکرد غشای فیلتراسیون، استحکام کششی غشا است. استحکام کششی یک غشای سنتز شده به روش الکتروریسی، به عوامل گوناگونی مانند ثابت کشسان پلیمر (زمینه)، آرایش گیری الیاف به صورت تصادفی یا موازی، نوع و درصد حلال در محلول پلیمری، اندازه و توزیع اندازه قطر الیاف، عیوب، نقاط گره خوردگی و نوع و آرایش فاز دوم بستگی دارد (Laiva et al., 2014).

نمودار تغییرات تنش- کرنش نانوغشاهای تک فاز نایلونی و هیبریدی در شکل ۶ ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که استحکام کششی غشای تک فاز نایلونی (۶/۹ MPa)، بیشتر از نمونه

در نمونه هیبریدی، باند Zr-O در طول موج های ۴۶۹ تا 690 cm^{-1} مربوط به فاز مونوکلینیک زیرکونیا و طول موج های ۵۴۲ تا 627 cm^{-1} مربوط به فاز تتراگونال زیرکونیا شناسایی شدند که نشان دهنده حضور نانوذرات زیرکونیا در ساختار نانوغشا بود.

نتایج نشان داد با افزودن نانوذرات زیرکونیا به نایلون ۶ طی فرایند الکتروریسی، پیوندهای مولکولی جدیدی شکل نگرفت و در ضمن پیوندهای اصلی نایلون ۶ تغییر نکرد. بنابراین حضور نانوذره سرامیکی بر ساختار مولکولی غشا اثرگذار نیست. از این رو از لحاظ شیمیایی انتظار می رود تا آنچه در فرایند فیلتراسیون آرسنیک برای نانوغشای تولید شده حائز اهمیت باشد، ریزساختار، اندازه قطر الیاف و تخلخل ها، چیدمان نانوذرات در الیاف و از همه مهم تر بار سطحی ایجاد شده بر سطح غشا در اثر حضور ذرات زیرکونیا باشد. یکی از عوامل مهم در فرایند جدایش و فیلتراسیون، حضور مکان های مناسب در غشا است. با تولید نانوغشا به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، امکان اضافه کردن نانوذرات روی نانوالیاف فراهم می شود. به این منظور از سطح نانوغشای تک فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/ زیرکونیا تصاویر SEM تهیه شد. بررسی تصویر از سطح نانوغشای تک فاز نایلون ۶ (شکل ۵- a) نشان داد که الیاف مستقیم در جهت گیری تصادفی و با متوسط قطر الیاف $15 \pm 163 \text{ nm}$ سنتز شد. همچنین بررسی تصویر از سطح نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/ زیرکونیا (شکل ۵- b) نشان داد که نانوذرات زیرکونیا در میان الیاف نایلون ۶ توزیع یافته اند. سنتز الیاف پیوسته با متوسط قطر الیاف $38 \pm 180 \text{ nm}$ و حفظ الیاف با



تنش-کرنش تا نقطه پارگی محاسبه می‌شود. پس با افزودن نانوذرات زیرکونیا چقرمگی نانوغشا کاهش یافت.

۳-۲- بررسی عملکرد فیلتراسیون نانوغشا به منظور حذف آرسنیک

عوامل متعددی بر فرایند حذف آلاینده به کمک غشای فیلتراسیون وجود دارد (Karimi and Emadzadeh, 2019). یکی از عوامل اثرگذار بر جذب ذرات کلوییدی، مانند کاتیون فلزات سنگین، اختلاف بار الکتریکی ذخیره شده در سطوح تماس است. از این رو، پتانسیل زتا نانوذرات زیرکونیا به عنوان یک پارامتر بسیار مهم، پیش از آزمون فیلتراسیون اندازه‌گیری و بررسی شد. با تعیین پتانسیل زتا می‌توان مقدار نیروی الکترواستاتیکی ذخیره شده در سطح ذرات را به دست آورد (Weiner et al., 1993).

نمودار توزیع پتانسیل زتا برای نانوذرات زیرکونیا در pH برابر ۷ در شکل ۷ رسم شده است. بر اساس نتایج مقدار پتانسیل زتا نانوذرات زیرکونیا در محیط آب با pH خنثی برابر -14 mV محاسبه شد. بنابراین می‌توان گفت که نانوذرات زیرکونیا با داشتن بار الکترواستاتیکی منفی در سطح در pH خنثی امکان جذب کاتیون‌های فلزات سنگین با بار مثبت مانند آرسنیک را روی مواضع ایجاد شده در نانوالیاف نایلون ۶ خواهند داشت.

بررسی عملکرد فیلتراسیون نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا با بررسی تغییرات دبی (جریان عبوری) از نانوغشای ۶۰ دقیقه فیلتراسیون انجام شد. برای بررسی رفتار فیلتراسیون آرسنیک از پساب حاوی آرسنیک با غلظت ثابت و مشخص ($50/100 \text{ ppb}$) استفاده شد. تغییرات شار عبوری از نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا طی ۶۰ دقیقه فیلتراسیون در شکل ۸ آمده است. نتایج نشان داد که با گذر زمان فیلتراسیون، کاهش شار رخ داده است. جذب کاتیون فلزات روی سطح نانوغشای فرایند فیلتراسیون در عرض چند ثانیه تا چند دقیقه انجام می‌شود که منجر به کاهش جریان عبوری سیال از غشا می‌شود، صرف‌نظر از جنس غشا، کاهش شار سیال طی سه مرحله رخ داده است (Winans et al., 2016).

کاهش شار در مرحله اول به خاطر قطبش‌پذیری غلظتی است. این مرحله به دلیل شیب غلظتی به وجود آمده در سطح غشا رخ داده

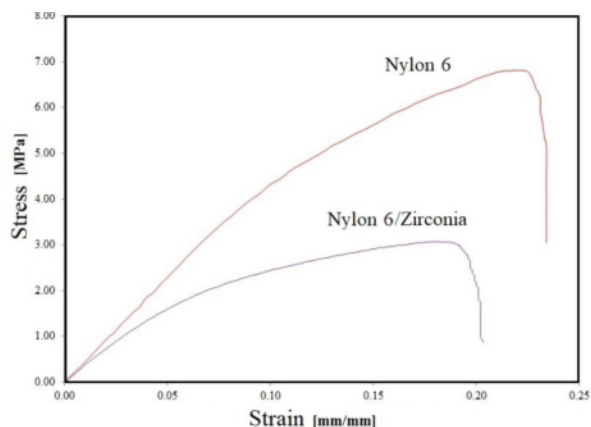


Fig. 6. Stress-strain curves of monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6-zirconia nanomembrane

شکل ۶- نمودار تغییرات تنش-کرنش نانوغشاهای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا

هیبریدی است ($3/1 \text{ MPa}$). حضور فاز دوم سرامیکی به صورت نقاط منفصل در درون و میان الیاف، با ایجاد نقاط تمرکز تنش، موجب کاهش استحکام کششی غشا شده است. توزیع غیریکنواخت و غیرهمگن ذرات زیرکونیا موجب شده تا کرنش کمتری تا قبل از پارگی تحمل کند. به هر حال، این مقدار برای فرایند فیلتر کردن قابل قبول است.

بررسی پژوهش‌های وان و همکاران در فرایند فیلتر کردن هوا توسط غشای الکتروروسی شده پلی سولفان/تیتانیا در جریان زیاد که نیاز به غشا با استحکام کششی بالا است، استحکام کششی غشای به کار رفته کمتر از 4 MPa گزارش شده است (Wan et al., 2014). همچنین در نمودار تنش-کرنش غشا، رفتار خطی کشسان در نیروهای اعمالی کم دیده شد، سپس با بیشتر شدن نیروی فک کشش، رفتار غیرخطی مومسان تا رسیدن به نقطه پارگی پیدا شد. سازوکار این رفتار به این گونه است که در نیروهای اعمالی کم، پیوند و نقاط جوش خوردگی بین الیاف مانع از کش آمدن غشا در جهت کشش می‌شود. اما در نیروهای کششی بالاتر، نقاط اتصال شکسته می‌شود و عملاً الیافی که در جهت محور کشش قرار دارند، در برابر ازدیاد طول مقاومت می‌کنند. از این رو با کاهش مقاومت غشا در برابر ازدیاد طول، کرنش بیشتری در نمونه ثبت می‌شود (Baker et al., 2012).

یکی دیگر از ویژگی‌های مکانیکی که بر عملکرد فیلتر کردن غشا اثر می‌گذارد، چقرمگی غشا است که برابر مساحت زیر منحنی



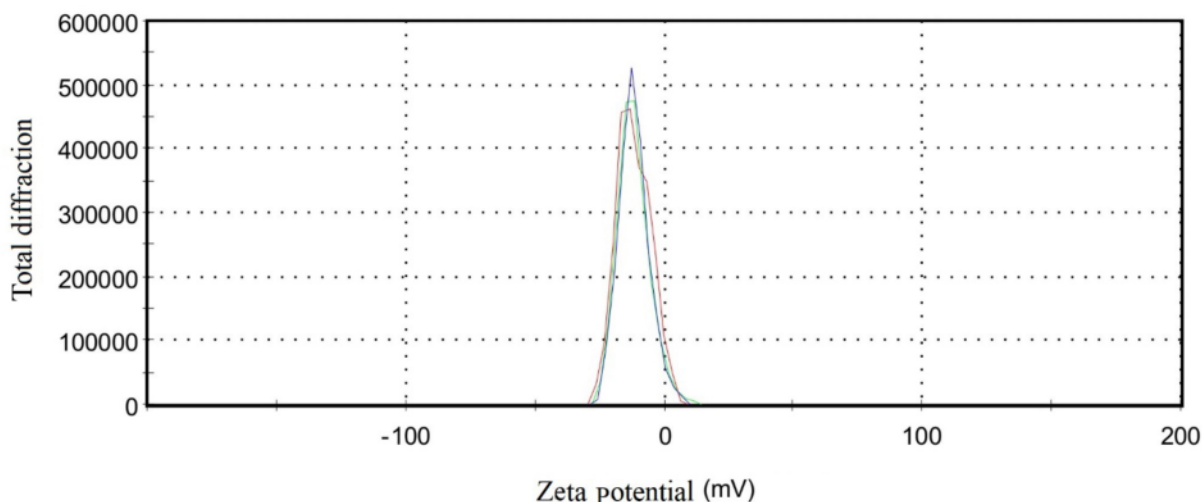


Fig. 7. Distribution of zeta potential of zirconia nanoparticles at pH=7

شکل ۷- نمودار توزیع پتانسیل زتا نانوذرات زیرکونیا در pH برابر ۷

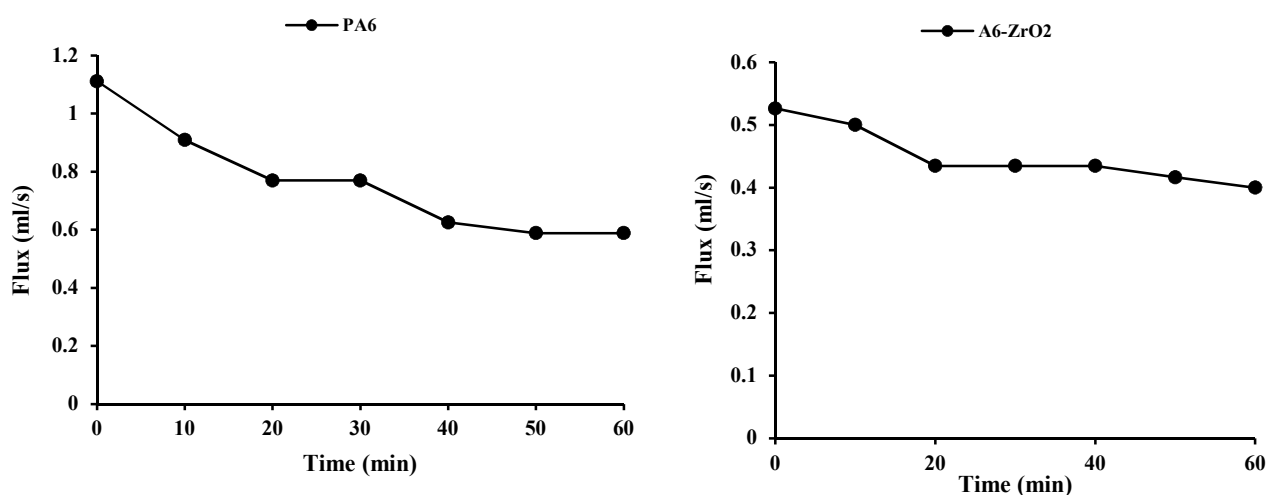


Fig. 8. Variation of flux as containing a) monolithic nylon 6 and b) hybrid nylon 6/zirconia nanomembrane during 60 min of filtration

شکل ۸- تغییرات شار عبوری سیال حاوی آرسنیک از (a) نانوغشای تک فاز نایلون ۶ و (b) نانوغشای هیبرید

نایلون ۶/زیرکونیا طی ۶۰ دقیقه فیلتراسیون

دوم و سوم که برگشت ناپذیر هستند مربوط به جذب و رسوب آرسنیک در دیواره‌های نانوغشا هستند.

مقدار ضریب بهره‌وری طبق معادله ۱ برای نانوغشای تک فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا محاسبه شد و در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج فیلتراسیون آرسنیک به کمک هر دو نانوغشای مذکور بسیار امیدبخش بود، به نحوی که نانوغشای نایلون با ضریب بهره‌وری ۰۱/۲۵ درصد و نانوغشای نایلون/زیرکونیا با

و ذاتاً برگشت پذیر است. قطبش پذیری غلظتی به دلیل محدودیت در انتقال ماده در لایه مرزی همیشه در فرایند فیلتراسیون وجود داشته و با ایجاد مقاومت هیدرولیکی مانع از عبور سیال از غشا می‌شود. قابل بیان است که اندازه حفرات غشا نمی‌توانند بر سازوکار این مرحله از کاهش شار اثرگذار باشند. کاهش ناگهانی شار در مراحل اولیه در اثر حضور نانوذرات زیرکونیا در نانوغشا، به دلیل افزایش قطبش غلظتی در سطح غشا و سیال است. مرحله



جدول ۱- مقدار غلظت اولیه و نهایی آرسنیک در پساب و ضریب بهره‌وری نانو غشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانو غشای هیبرید نایلون ۶/زیرکونیا

Table 1. Initial and final concentration of As in the wastewater, and efficiency coefficient of monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia nanomembrane

Nanomembrane	Initial concentration	Final concentration	Efficiency coefficient
	ppb	ppb	%
Nylon 6	50	37.49	25.01
Hybrid nylon 6-zirconia	50	34.19	31.61

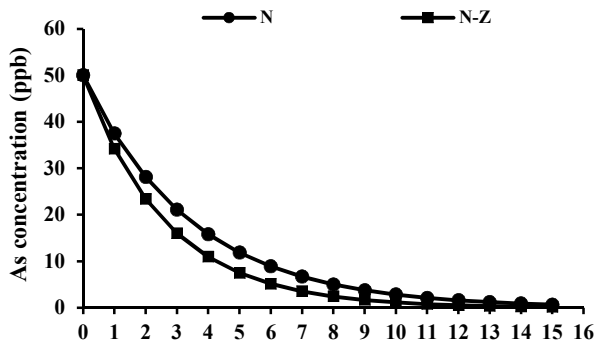


Fig. 9. Predicted reduction of As in the wastewater after each filtration cycle by monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia nanomembrane

شکل ۹- پیش‌بینی کاهش غلظت آرسنیک در پساب در هر مرتبه از فیلتراسیون به کمک نانو غشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانو غشای هیبرید نایلون ۶/زیرکونیا

۳-۳- تعیین مدل فیلتراسیون

روابط تجربی و نیمه تجربی بسیاری برای ارائه رفتار انسداد غشاها ارائه شده است. بر اساس نظریه هر میا^۱ و مک‌کب^۲ فرایند انسداد غشاهای میکروفیلتر و اولترافیلتر توسط چهار مدل کلی انسداد کامل^۳، انسداد میانی^۴، انسداد استاندارد^۵ و یک فیلتر قابل توضیح است. معادلات برای هر یک از حالات فوق در معادلات ۲ و ۳ بیان شده است. معادله ۲ حالت انسداد کامل را مشخص می‌کند و معادله ۳ حالات استاندارد، میانی و یک را شرح می‌دهد

$$J = -K_b t + \ln(J_0) \quad (2)$$

$$\frac{J_0}{J} = (1 + kt)^n \quad (3)$$

¹ Hermia

² McCabe

³ Complete Blocking

⁴ Intermediate Blocking

⁵ Standard Blocking

⁶ Cake Filtration

ضریب بهره‌وری ۳۱/۶۱ درصد تنها با یک مرتبه چرخه فیلتراسیون بسیار مؤثر واقع شدند. بر اساس ضریب بهره‌وری می‌توان پیش‌بینی نسبتاً دقیقی از عملکرد فیلتراسیون در واقعیت داشت. پیش‌بینی کاهش غلظت آرسنیک در پساب در هر مرتبه از فیلتراسیون به کمک نانو غشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانو غشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا طبق شرایط فوق در شکل ۹ نشان داده شده برای این منظور فرض شده که در هر مرحله از فیلتراسیون، ضریب کاهش غلظت آلاینده مشخص و برابر ضریب بهره‌وری تعیین شده است. بر اساس آن تعداد مرتبه‌های لازم برای تکرار فیلتراسیون محاسبه شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، تعداد سیکل لازم برای کاهش آرسنیک به زیر حد مجاز (طبق استاندارد ۱۰۵۳ مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران برابر ۰/۰۱ ppm است)، برای نانو غشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانو غشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا متفاوت است. نتایج نشان داد که نانو غشای تک‌فاز نایلون ۶ با ۶ مرتبه فیلتراسیون به زیر حد مجاز خواهد رسید، در حالی که نانو غشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا با ۴ مرتبه فیلتراسیون به زیر حد مجاز خواهد رسید. به بیان دیگر با عبور پساب از ۴ نانو غشا به‌طور متوالی طی ۱ ساعت فیلتراسیون می‌توان به آب با کیفیت استاندارد آب آشامیدنی رسید.

در نهایت می‌توان این‌گونه محاسبه کرد که برای کاهش غلظت آرسنیک در آب آشامیدنی با غلظت اولیه ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل آب آشامیدنی (نزدیک خنثی) به کمک نانو غشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا با مساحت ۴/۹ سانتی‌متر مربع، به حدود ۳۲ دقیقه زمان لازم است. بهبود عملکرد فیلتراسیون توسط نانو غشای هیبریدی نایلون ۶/زیرکونیا به حضور مواضع سرامیکی با بار الکتریکی مخالف آرسنیک روی نانوالیاف نایلون ۶ مرتبط است.



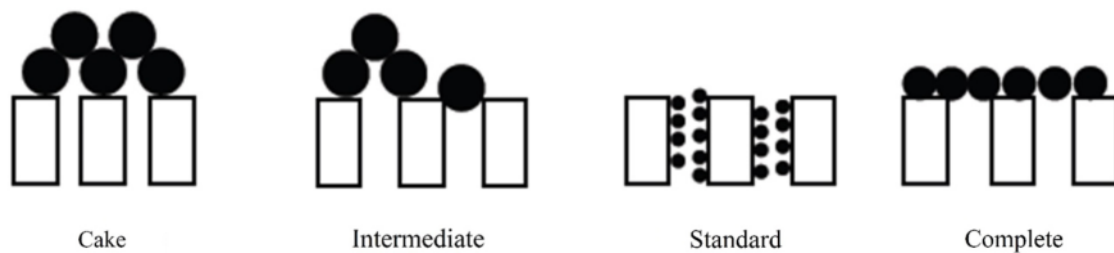


Fig. 10. Schematic presentation of blocking mechanisms of a filter (completes; intermediate; standard and cake)
 شکل ۱۰- طرح‌واره سازوکارهای انسداد فیلتر (کامل، میانی، استاندارد و کیک)

جدول ۲- نتایج برازش مدل‌های انسداد روی داده‌های تجربی فیلتراسیون به کمک نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبرید نایلون ۶/ زیرکونیا

Table 2. Results of fitting of blocking models on the experimental data for filtration by monolithic nylon 6 and hybrid nylon 6/zirconia nanomembrane

Nanomembrane	Blocking models								Dominate model
	Cake		Standard		Intermediate		Complete		
	kb	R ²	k	R ²	k	R ²	k	R ²	
Nylon 6	0.0066	0.9007	0.0176	0.9786	0.0075	0.9429	0.0472	0.9767	Intermediate
Hybrid nylon 6-zirconia	0.0016	0.7237	0.0059	0.8825	0.0027	0.8358	0.0014	0.8797	Intermediate

نایلون ۶/ زیرکونیا باعث شده که مرحله دوم با حداقل تغییرات فلاکس همراه شود. البته باید اشاره کرد که این پیچیدگی می‌تواند منجر به حذف مرحله دوم و گذر از مرحله نخست (قطبش غلظتی) به مرحله سوم (رسوب) شود. نتایج برازش نشان می‌دهد که اولاً مدل انسداد کامل در هیچ یک از نانوغشا حاکم نیست، ثانیاً انسداد میانی برای هر دو نانوغشای مدل حاکم است. بنابراین می‌توان متصور شد که آرسنیک به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم باعث انسداد دهانه حفرات نانوغشا شده‌اند. با توجه به اختلاف نیروی الکتریکی بین نانوذرات زیرکونیا و آرسنیک در پساب، نیروی محرکه بیشتری برای جذب آرسنیک روی دیواره نانوغشا فراهم شده است. از این رو نتایج برازش مقدار k کمتری برای نانوغشای هیبرید نایلون ۶/ زیرکونیا پیش‌بینی کرده است.

۴- نتیجه‌گیری

نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبرید نایلون ۶/ زیرکونیا به‌کمک روش الکتروروسی با موفقیت سنتز شد. نانوذرات زیرکونیا با متوسط قطر 45 ± 5 nm و مقدار پتانسیل زتا برابر -14 mV در محیط آب با pH خنثی محاسبه شد. متوسط قطر الیاف در دو نانوغشای فوق به ترتیب برابر 163 ± 15 nm و 180 ± 38 nm

که در آنها

J_0 و J به ترتیب شار اولیه و شار در زمان مشخص، k و k_b ثابت‌های مدل انسداد کامل و n نیز برای مدل‌های انسداد میانی، استاندارد و کیک به ترتیب ۰/۵، ۱ و ۲ است (Sun et al., 2003, Affandy et al., 2013).

طرح‌واره‌ای از هر یک از سازوکارهای انسداد فیلتر در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در انسداد کامل فرض می‌شود که ذرات مستقیماً روی سطح فیلتر یا دهانه حفرات می‌نشینند. در حالت انسداد میانی فرض می‌شود که ذرات به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم باعث انسداد دهانه حفرات می‌شوند. در حالت استاندارد ذرات با اتصال به دیواره حفره موجب انسداد فیلتر می‌شوند و در حالت کیک فیلتر ذرات با رسوب کردن در سطح غشا مانع از عبور ذرات بعدی می‌شوند. در کیک فیلتر لایه رسوب کرده خود مانند یک لایه متخلخل عمل کرده و موجب فیلتر ذرات کوچکتر می‌شود.

نتایج برازش هر یک از مدل‌های فوق بر نتایج تجربی در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که مرحله اول تا سوم دقیقاً طبق الگوی فیلتراسیون نیست. مرحله دوم (جذب آرسنیک) برای هر دو غشا، دارای انحراف از الگوی فیلتراسیون است. پیچیدگی رفتار جذب آرسنیک روی الیاف نایلون و الیاف



نایلون ۶/زیرکونیا به ترتیب پس از ۶ و ۴ مرتبه تکرار چرخه فیلتراسیون، مقدار آرسنیک را به کمتر از حد مجاز (کمتر از ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر) کاهش خواهند داد. برازش مدل‌های انسداد نشان داد که مدل انسداد میانی مدل حاکم است. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اختلاف بار الکتریکی بین نانوذرات زیرکونیا و آرسنیک عامل مهم در جذب بیشتر آلاینده آرسنیک از منبع آب بود.

۵- قدردانی

نویسندگان این پژوهش، از شرکت آب و فاضلاب شهر ملایر بابت حمایت از این پژوهش تحت طرح با شماره ج/۱۶۱/۱۴۰۰ قدردانی می‌کنند.

محاسبه شد. حضور نانوذرات زیرکونیا در نانوغشای هیبرید به کمک نتایج طیف‌سنجی FTIR تایید شد. استحکام کشش نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبرید نایلون ۶/زیرکونیا به ترتیب برابر ۶/۹ MPa و ۳/۱ بود که برای فرایند فیلتراسیون قابل تایید است.

نتایج ضریب بهره‌وری برای فیلتراسیون آرسنیک بسیار امیدبخش بود، به نحوی که نانوغشای نایلون با ضریب بهره‌وری ۲۵/۰۱ درصد و نانوغشای نایلون ۶/زیرکونیا با ضریب بهره‌وری ۳۱/۶۱ درصد بسیار مؤثر واقع شده‌اند. نتایج، پیش‌بینی کردند که برای حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با غلظت اولیه برابر ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر و pH معادل آب آشامیدنی و دبی حدود ۰/۵ تا ۱ میلی‌لیتر در ثانیه، نانوغشای تک‌فاز نایلون ۶ و نانوغشای هیبرید

References

- Abdel-Fatah, M. A. 2018. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment. *Ain Shams Engineering Journal*, 9, 3077-3092. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>.
- Affandy, A., Keshavarz-Moore, E. & Versteeg, H. K. 2013. Application of filtration blocking models to describe fouling and transmission of large plasmids DNA in sterile filtration. *Journal of Membrane Science*, 437, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.055>.
- Atiq Ur Rehman, M., Chen, Q., Braem, A., Shaffer, M. S. P. & Boccaccini, A. R. 2021. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes: recent progress and remaining challenges. *International Materials Reviews*, 66, 533–562. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1831299>.
- Baker, S., Sigley, J., Helms, C. C., Stitzel, J., Berry, J., Bonin, K., et al. 2012. The mechanical properties of dry, electrospun fibrinogen fibers. *Materials Science and Engineering: C*, 32, 215-221. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.10.021>.
- Chadha, U., Selvaraj, S. K., Ravinuthala, A. K., Maddini, Y., Arasu, K., Yadav, S., et al. 2022. Bioinspired techniques in freeze casting: a survey of processes, current advances, and future directions. *International Journal of Polymer Science*, 2022, 1-22. <https://doi.org/10.1155/2022/9169046>.
- Chang, F. F., Liu, W. J. & Wang, X. M. 2014. Comparison of polyamide nanofiltration and low-pressure reverse osmosis membranes on As(III) rejection under various operational conditions. *Desalination*, 334, 10-16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.002>.
- Chen, K., Pan, H., Yan, Z., Li, Y., Ji, D., Yun, K., et al. 2021. A novel alginate/gelatin sponge combined with curcumin-loaded electrospun fibers for postoperative rapid hemostasis and prevention of tumor recurrence. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1339-1350. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.074>.
- Elimelech, M., Chen, W. H. & Waypa, J. J. 1994. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. *Desalination*, 95, 269–286. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(94\)00064-6](https://doi.org/10.1016/0011-9164(94)00064-6).



- Emo, B., Eberlin, C. T., Hixon, K. R., Kalaf, E. A. G., Laktas, J. M. & Sell, S. A. 2017. A study on the potential of doped electrospun polystyrene fibers in arsenic filtration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.039>.
- Gebbru, K. A. & Das, C. 2017. Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using composite electrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO₂) adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.11.008>.
- Geucke, T., Deowan, S. A., Hoinkis, J. & Pätzold, C. 2009. Performance of a small-scale RO desalinator for arsenic removal. *Desalination*, 239, 198-206. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.018>.
- Hubadillah, S. K., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rahman, M. A., Harun, Z., et al. 2018. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: a comprehensive review. *Ceramics International*, 44, 4538-4560. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.215>.
- Shahidul Islam, M. S., McCutcheon, J. R. & Rahaman, M. S. 2017. A high flux polyvinyl acetate-coated electrospun nylon 6/SiO₂ composite microfiltration membrane for the separation of oil-in-water emulsion with improved antifouling performance. *Journal of Membrane Science*, 537, 297-309. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.019>.
- Jawaid, M., Ahmad, A., Ismail, N. & Rafatullah, M., eds. 2021. *Environmental Remediation Through Carbon Based Nano Composites*. Springer Nature Pub., Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-6699-8>.
- Karimi, L. & Emadzadeh, D. 2019. Optimizing operating conditions to reduce the effect of concentration polarization on the performance of the direct osmosis process. *Journal of Water and Wastewater*, 30(2), 36-47. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2018.102582.2521>.
- Lee, A., Elam, J. W. & Darling, S. B. 2016. Membrane materials for water purification: design, development, and application. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2, 17-42. <https://doi.org/10.1039/C5EW00159E>.
- Li, Q., Tian, X., Yang, W., Hou, L., Li, Y., Jiang, B., et al. 2020. Fabrication of porous graphene-like carbon nanosheets with rich doped-nitrogen for high-performance electromagnetic microwave absorption. *Applied Surface Science*, 530, 147298. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147298>.
- Laiva, A. L., Venugopal, J. R., Sridhar, S., Rangarajan, B., Navaneethan, B. & Ramakrishna, S. 2014. Novel and simple methodology to fabricate porous and buckled fibrous structures for biomedical applications. *Polymer (Guildf)*, 55, 5837-5842. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.012>.
- Malakootian, M., Golpayegani, A. & Rajabizadeh, A. 2015. Survey of nanofiltration process efficiency in Pb, Cd, Cr⁺⁶ and Cu Ions removal from sulfate-containing waters. *Journal of Water and Wastewater*, 25(5), 13-20. (In Persian)
- Nirmala, R., Navamathavan, R., Won, J. J., Jeon, K., Afeesh, R. & Yong Kim, H. 2012. Electrical characterization of nylon-6 composite nanofibers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, 1326-1330. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2012.06.002>.
- Porubská, M., Szöllös, O., Kóňová, A., Janigová, I., Jašková, M., Jomová, K., et al. 2012. FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 523-531. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.017>.
- Rahaman, M. S., Basu, A. & Islam, M. R. 2008. The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource Technology*, 99, 2815-2823. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.038>.



- Rahmani, A. R. & Amini, S. 2016. Arsenic removal from aqueous solutions using modified and unmodified oak sawdust. *Journal of Water and Wastewater*, 26(6), 42-49. (In Persian)
- Shih, M. C. 2005. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, 172, 85-97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031>.
- Sun, S., Yue, Y., Huang, X. & Meng, D. 2003. Protein adsorption on blood-contact membranes. *Journal of Membrane Science*, 222, 3-18. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00313-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00313-2).
- Torabian, A. & Zamani, M. 2020. Drinking water - physical and chemical specifications. *Institute of Standards and Industrial Research of Iran*. 5th Ed. Tehran, Iran. (In Persian)
- Uppal, J. S., Zheng, Q. & Le, X. C. 2019. Arsenic in drinking water-recent examples and updates from Southeast Asia. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 7, 126-135. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.01.004>.
- Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J. & Mehta, S. K. 2020. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: a review. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101038. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>.
- Wan, H., Wang, N., Yang, J., Si, Y., Chen, K., Ding, B., et al. 2014. Hierarchically structured polysulfone/titania fibrous membranes with enhanced air filtration performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 417, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.009>.
- Wang, X., Fan, H., Xiao, Y. & Zhang, X. 2006. Fabrication and characterization of porous hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ceramics by microwave sintering. *Materials Letters*, 60(4), 455-458. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.010>.
- Weiner, B. B., Tscharnuter, W. W. & Fairhurst, D. 1993. *Zeta Potential: A New Approach*. In Canadian Mineral Analysts Meeting. Brookhaven Instruments Corporation, Winnipeg, Canada.
- Winans, J. D., Smith, K. J. P., Gaborski, T. R., Roussie, J. A. & McGrath, J. L. 2016. Membrane capacity and fouling mechanisms for ultrathin nanomembranes in dead-end filtration. *Journal of Membrane Science*, 499, 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.053>.
- Zha, W., Li, W., Ruan, Y., Wang, J. & Wen, Z. 2021. In situ fabricated ceramic/polymer hybrid electrolyte with vertically aligned structure for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 36, 171-178. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.028>.
- Zhang, F., Li, Z., Xu, M., Wang, S., Li, N. & Yang, J. 2022. A review of 3D printed porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(8), 3351-3373. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.039>.
- Zhang, Y., Yokogawa, Y., Feng, X., Tao, Y. & Li, Y. 2010. Preparation and properties of bimodal porous apatite ceramics through slip casting using different hydroxyapatite powders. *Ceramics International*, 36(1), 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.008>.
- Zhu, F., Zheng, Y. M., Zhang, B. G. & Dai, Y. R. 2021. A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123608. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123608>.



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