

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.5, pp: 73-90

Separation of Reactive Red 120 Dye from Aqueous Solution by NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF Nanocomposite Membranes

S. M. Hosseini¹, B. Dahrazma², M. A. Aroon³

1. PhD Candidate, Dept. of Civil and Environment Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
(Corresponding Author) hosseini_mehdi88@yahoo.com
2. Assoc. Prof., Dept. of Civil and Environment Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
3. Assoc. Prof., Membrane Research Laboratory, Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

(Received March 12, 2020 Accepted May 4, 2020)

To cite this article:

Hosseini¹, S. M., Dahrazma, B., Aroon, M. A. 2020. "Separation of reactive red 120 dye from aqueous solution by NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF nanocomposite membranes". Journal of Water and Wastewater, 31(5), 73-90. Doi: 10.22093/wwj.2020.223293.3001. (In Persian)

Abstract

The discharge of dye-containing wastes by the dye-consuming industry causes irreparable damage to the environment and humans. Nowadays, the use of membrane separation technology is a new and applicable technology in dyes separation. However, membranes used in water and wastewater treatment suffer from problems such as permeability-selectivity trade-off as well as short life due to fouling. Therefore, in this study, we tried to improve the hydrophilicity and antifouling properties of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by adding NiFe₂O₄-SiO₂ nanocomposite and improve its performance in reactive dye separation from aqueous solution. For this purpose, first NiFe₂O₄-SiO₂ nanoparticles were prepared by sol-gel method and then pure and NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF nanocomposite membranes were fabricated by wet phase inversion method and their performance was evaluated. The synthesized nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) methods. Membranes morphology, surface roughness, hydrophilicity of the membrane surface, separation performance, pure water flux, porosity and pore radius were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), contact angle tests (CA), pure water flux test (PWF) and gravimetric methods, respectively. Aqueous solution containing 10-30 ppm reactive red 120 was used as test wastewater. The results of the



contact angle analysis showed that by addition of 0.3 wt.% NiFe₂O₄-SiO₂ nanoparticles to the polymer matrix, the membrane contact angle decreased from 77.5° in the pure membrane to 51.7° in the nanocomposite membrane. It showed an increase in membrane hydrophilicity. AFM results showed that the surface roughness decreased as NiFe₂O₄-SiO₂ content increased in PVDF matrix. It was also found that nanocomposite membrane containing 0.3 wt.% NiFe₂O₄-SiO₂ nanoparticles has the best separation performance among the other fabricated membranes and this membrane can reject reactive red 120 dye from aqueous solution completely (99.5%).

Keywords: Nanofiltration Membrane, Polyvinylidene Fluoride, Reactive Red 120 Dye, NiFe₂O₄-SiO₂.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۹۰-۷۳

جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی توسط غشاهای نانوکامپوزیتی NiFe₂O₄-SiO₂/ PVDF

سید مهدی حسینی فرد^۱، بهناز دهر آزما^۲، محمدعلی آرون^۳

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست،

دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(نویسنده مسئول) hosseini_mehdi88@yahoo.com

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست،

دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۳- دانشیار، آزمایشگاه تحقیقاتی غشا، دانشکده فنی کاسپین، پردیس فنی،

دانشگاه تهران، تهران، ایران

پذیرش ۹۹/۲/۱۵

(دریافت ۹۸/۱۲/۲۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

حسینی فرد، س.م.، دهر آزما، ب.، آرون، م.ع.، ۱۳۹۹، "جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی توسط غشاهای نانوکامپوزیتی

NiFe₂O₄-SiO₂/ PVDF" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۹۰-۷۳. Doi: 10.22093/wwj.2020.223293.3001

چکیده

تخلیه پساب‌های حاوی رنگ‌زاهای از سوی صنایع مصرف‌کننده رنگ‌زاهای، صدمات جبران‌ناپذیری را به محیط‌زیست و انسان وارد می‌کند. امروزه استفاده از فناوری جداسازی غشایی به‌عنوان یک فناوری نوین و کاربردی در جداسازی رنگ‌زاهای مطرح است. با این حال غشاهایی که در تصفیه آب و پساب استفاده می‌شوند از مشکلات رقابت‌تراوایی و انتخاب‌پذیری و نیز عمر کوتاه به‌دلیل گرفتگی رنج می‌برند. از این‌رو در این پژوهش تلاش شد تا با افزودن نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ خواص آبدوستی و ضدگرفتگی غشاهای پلی‌وینیلیدن‌فلوراید (PVDF) بهبود و عملکرد آن در جداسازی رنگزای راکتیو از محلول آبی ارتقا یابد. به این منظور ابتدا نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ به روش سل-ژل تهیه و سپس غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی NiFe₂O₄-SiO₂/PVDF به روش وارونگی فازی مرطوب ساخته شد و عملکرد آنها بررسی شد. نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ با استفاده از طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مشخصه‌یابی شدند. مورفولوژی غشا، زبری سطح، آبدوستی سطح، عملکرد جداسازی، تراوایی آب خالص، تخلخل و شعاع متوسط منافذ غشاها به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، آنالیز زاویه تماس (CA) و آزمایش اندازه‌گیری تراوایی آب خالص (PWF) و روش وزن‌سنجی بررسی شد. محلول آبی حاوی 10-30 ppm رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ به‌عنوان پساب سنتزی استفاده شد. نتایج آنالیز زاویه تماس نشان داد که افزودن نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ به مقدار ۰/۳ درصد وزنی به ماتریس پلیمری زاویه تماس غشا از ۷۷/۵ درجه در غشای خالص به ۵۱/۷ درجه در غشای نانوکامپوزیتی رسید که نشان از افزایش آبدوستی غشا داشت. نتایج حاصل از AFM نشان داد که با افزودن نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ در ماتریس PVDF، زبری سطح غشاها کاهش یافت. همچنین نتایج نشان داد که غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳ درصد وزنی نانوذرات NiFe₂O₄-SiO₂ در مقایسه با سایر غشاهای ساخته شده، با کارایی جداسازی بیش از ۹۹/۵ درصد دارای بهترین عملکرد در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی است.

واژه‌های کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، پلی‌وینیلیدن‌فلوراید، رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰، NiFe₂O₄-SiO₂



۱- مقدمه

رنگ‌زاهای^۱ یکی از مهم‌ترین و مخرب‌ترین آلاینده‌ها هستند که در صنایع مختلف نساجی و کاغذسازی استفاده می‌شوند و در صورت تخلیه پساب‌های حاوی این آلاینده‌ها به آبها، به دلیل سمی و جهش‌زا بودن سلامت انسان‌ها را به خطر می‌اندازند و صدمات جبران‌ناپذیری را در اکوسیستم‌های آبی ایجاد می‌کنند (Zeng et al., 2017, Kajekar et al., 2015, Zheng et al., 2013). روش‌های مختلفی برای حذف رنگ‌زاهای از آب استفاده می‌شود که از آن جمله، به روش‌های شامل جذب، فتوکاتالیز، اکسیداسیون شیمیایی، انعقاد، ترسیب شیمیایی و سیستم غشایی اشاره می‌شود (Muthuraman and Ibrahim, 2013, Van de Voorde et al., 2014, Nikooe and Saljoughi, 2017). فناوری غشایی به دلیل عملکرد خوب، کاربرد آسان، مصرف انرژی کم، دوست‌دار محیط‌زیست بودن و عدم تولید آلاینده ثانویه به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر در حذف آلاینده‌ها محسوب می‌شوند (Liu et al., 2011, Pendergast and Hoek, 2011, Ji et al., 2017).

غشاهای نانوفیلتراسیون به دلیل ویژگی‌هایی مانند کاربرد فشار کمتر از فرایند اسمز معکوس^۲ و مقرون‌به‌صرفه بودن، اندازه مناسب منافذ و شار تراویده بیشتر از RO، داشتن بار سطحی و همچنین کارایی جداسازی بهتر در قیاس با اولترافیلتراسیون^۳ به‌عنوان یک فناوری مؤثر در جداسازی رنگ‌زاهای و آلاینده‌های آلی استفاده می‌شوند (Sun et al., 2014, Koulivand et al., 2019, Cartwright, 2013, Zeng et al., 2017).

مکانیسم‌های جداسازی مواد در فرایند نانوفیلتراسیون شامل غربالگری بر اساس اندازه منافذ و نیروهای الکترواستاتیکی است (Kotrapanavar et al., 2011, Nikooe and Saljoughi, 2017).

یکی از موادی که به‌طور وسیع در ساخت غشاهای پلیمری استفاده می‌شود پلی وینیلیدن فلوراید^۴ است. این پلیمر دارای ویژگی‌هایی مانند پایداری شیمیایی، حرارتی و مقاومت مکانیکی

زیاد است. با این وجود، به دلیل اینکه این پلیمر دارای ماهیت آبدوستی ضعیف و آب‌گریزی زیاد است، باعث جذب مواد آلی موجود در محلول خوراک می‌شود و در نتیجه منجر به گرفتگی غشا^۵ و کاهش شار تراویده می‌شود. از آنجا که گرفتگی غشا ارتباط مستقیم با آبدوستی و ساختار غشا دارد، بنابراین نیاز به اصلاح خواص غشا است (Rajabi et al., 2014, Zhu et al., 2017, Hosseinifard et al., 2020, Dalida et al., 2011, Sun et al., 2020).

پژوهش‌های گسترده‌ای به منظور افزایش آبدوستی سطح غشا و بهبود عملکرد غشاهای پلیمری انجام شده است که از آن جمله به پیوند شیمیایی^۶، اختلاط فیزیکی^۷ و اصلاح سطح^۸ اشاره می‌شود. در میان این روش‌ها، افزودن مواد غیر آلی (معدنی) به‌ویژه نانوذرات به ماتریس پلیمری به دلیل کاربرد آسان و کارایی زیاد مورد توجه قرار گرفته است.

معمولاً از نانوذرات معدنی پراکنده شده در ماتریس پلیمری به منظور اصلاح غشاهای پلیمری با هدف بهبود عملکرد جداسازی غشا و افزایش مقاومت در برابر گرفتگی استفاده می‌شود (Yan et al., 2006, Ahmad et al., 2013, Zhang et al., 2020, Hosseinifard et al., 2020).

در پژوهش‌های گوناگونی که تاکنون انجام شده است، از نانوذراتی مانند نانوذرات اکسید زیرکونیوم (ZrO₂) (Bottino et al., 2002)، اکسید آهن (Fe₃O₄) (Daraei et al., 2013)، اکسید سیلیس (SiO₂) (Cui et al., 2010)، اکسید آلومینیوم (Al₂O₃) (Rahimpour et al., 2009)، اکسید تیتانیوم (TiO₂) (Yan et al., 2011) و نانولوله‌های کربنی (CNTs) (Maphutha et al., 2013) استفاده شده است. معمولاً با افزودن نانوذرات دارای گروه‌های هیدروکسیل (همچون سیلیکا)، آبدوستی غشا بهبود و پایداری و دوام غشا افزایش می‌یابد (Yan et al., 2006, Zhong et al., 2002).

همچنین افزودن نانوذرات فلزی/اکسید فلزی در ماتریس پلیمری با تأثیر بر روی خصوصیات غشا از جمله شار تراویده، آبدوستی، گزینش‌پذیری، پایداری مکانیکی و حرارتی و خصوصیات آنتی‌باکتریال غشا، سبب بهبود عملکرد غشا

⁵ Membrane Fouling
⁶ Chemical Grafting
⁷ Physical Blending
⁸ Surface Modifying

¹ Dyes
² Reverse Osmosis (RO)
³ Ultrafiltration (UF)
⁴ Polyvinylidene Fluoride (PVDF)



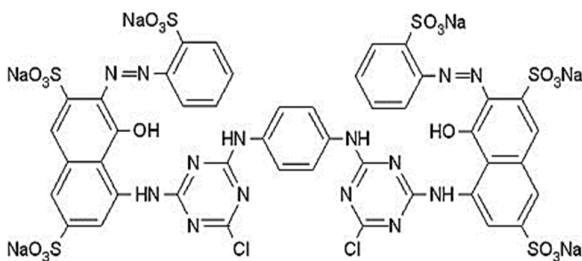


Fig. 1. Chemical structure of reactive red 120 dye

شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰

پساب سنتزی استفاده شد. این رنگزا دارای ماهیت آنیونی است و از شرکت دیکاس^{۱۰} تهیه شد. ساختار شیمیایی رنگزای آزو RR120 در شکل ۱ نشان داده شده است (Ovando-Medina et al., 2015).

۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

برای تهیه نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ از روش سل ژل استفاده شد (Fu et al., 2017). به این منظور از TEOS به عنوان پیش ساز سیلیکا و نیترات های فلزی Fe:Ni به عنوان پیش سازهای فریت در نسبت های مولی به ترتیب ۲:۱ و حلال $\text{TEOS:EtOH:H}_2\text{O}$ با نسبت ۱:۴:۸ استفاده شد. ابتدا نیترات های فلزی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در آب دیونیزه حل و سپس محلول الکلی TEOS به آن اضافه شد. پس از ۱ ساعت تکان دادن شدید، به منظور تولید سل ژل، محلول مذکور (سل) به مدت ۴ روز در مخزن شیشه ای بسته در دمای اتاق قرار گرفت. سپس سل تشکیل شده برای خشک کردن در آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند تا آئروژل به دست آید. سپس آئروژل تولیدی در دمای ۸۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت در کوره پخته شد تا نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ به دست آید.

۳-۲- ساخت غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی

به منظور ساخت غشاهای پلیمری خالص (A) و غشاهای حاوی مقدار مختلف نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (B-D) از روش وارونگی فاز^{۱۱} استفاده شد (Kang and Cao, 2014). به این منظور ابتدا محلول پلیمری حاوی حلال DMAC و PVDF به مدت

می شود (Ng et al., 2013, Amini et al., 2019, Zhang et al., 2020).

در این میان کاربرد نانوکامپوزیت های $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$ در ماتریس پلیمری، با توجه به گروه های عاملی هیدروکسیل موجود در سطح آنها می تواند به منظور بهبود خواص آب دوستی و ضد گرفتگی و همچنین به عنوان یک پرکننده غیر آلی در بهبود عملکرد جداسازی غشاها انجام شود.

این پژوهش با هدف اصلاح غشای پلیمری PVDF توسط نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$ و بررسی اثر افزودن این نانوکامپوزیت ها بر روی عملکرد جداسازی غشای پلیمری PVDF انجام شد. همچنین آزمایش های مربوط به تعیین زبری سطح، تخلخل و اندازه منافذ، آب دوستی و تراوایی آب خالص، جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ و خواص ضد گرفتگی غشای نانوکامپوزیتی PVDF/ $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$ انجام شد. ساختار و گروه های عاملی نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$ با استفاده از آنالیزهای XRD^۲ و FTIR^۳ تعیین شد. همچنین از آنالیزهای FESEM^۴ و AFM^۵ برای شناسایی ساختار، مورفولوژی و زبری سطح غشاها استفاده شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

از پلیمر PVDF (Kynar 761) ساخت شرکت آرکما فرانسه^۶ به عنوان ماتریس پلیمری برای ساخت غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی، حلال دی متیل استامید^۷ با درجه خلوص بیش از ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک^۸، آب مقطر به عنوان غیرحلال، اتانول، تترا اتیل اورتوسیلیکات^۹، نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات نیکل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ساخت شرکت مرک برای سنتز نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$ و از رنگزای آزو RR120 با جرم مولکولی ۱۴۶۹/۰۲ گرم بر مول به منظور تهیه محلول

¹ Reactive Red 120 (RR120)

² X-Ray Powder Diffraction (XRD)

³ Fourier Transform Infrared (FTIR)

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

⁵ Atomic Force Microscopy (AFM)

⁶ Arkema France

⁷ Dimethyl Acetamide (DMAC)

⁸ Merck

⁹ Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)

¹⁰ Dycos

¹¹ Phase Inversion

زبری سطح^۳ غشاهای تهیه شده با استفاده از AFM (DME دانمارک،^۴ مدل Dual Scope C-26) بررسی شد. گروه‌های عاملی موجود در غشاها با استفاده از FTIR (پرکین امریکا^۵، مدل Spectrum one elmer) تعیین شد. همچنین مورفولوژی سطح و سطح مقطع غشاها با استفاده از FESEM (تسکن چک^۶، مدل MIRA3, TESCAN, Czech) بررسی شد. به این منظور ابتدا نمونه‌های غشا در دمای محیط خشک و با نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس با هدف افزایش قابلیت هدایت الکتریکی، به وسیله یک لایه نازک از پلاتین، لایه‌نشانی شدند و از سطح و سطح مقطع آنها تصاویر لازم تهیه شد. همچنین عناصر موجود در غشا توسط EDX^۷ بررسی و شناسایی شد.

۲-۵- اندازه‌گیری تخلخل و شعاع متوسط منافذ غشا

با استفاده از روش وزن سنجی (معادله ۱) تخلخل کلی^۸ غشاها (ϵ) محاسبه شد (Cui et al., 2013). شعاع متوسط منافذ^۹ (r_m) توسط آزمایش اندازه‌گیری تراوایی آب خالص و با استفاده از معادله گروت-الفورت-فری (معادله ۲) تعیین شد (Zinadini et al., 2014)

$$\epsilon = \frac{(w_1 - w_2) / \rho_w}{(w_1 - w_2) / \rho_w + w_2 / \rho_p} \quad (1)$$

که در آن

w_1 وزن غشای تر (g) و w_2 وزن خشک غشا (g)، ρ_w و ρ_p به ترتیب دانسیته آب (0.998 g/cm^3) و پلیمر PVDF (1.78 g/cm^3) است

$$r_m = \sqrt{\frac{((2.9 - 1.75\epsilon)8\eta l Q)}{(\epsilon \Delta P)}} \quad (2)$$

که در آن

معادله η ویسکوزیته آب (10^{-4} Pa.s)، l ضخامت غشا (m)، Q حجم آب تراویده بر واحد زمان (m^3/s)، A سطح مؤثر غشا (m^2) و ΔP فشار عملیاتی غشا (Pa) است. با هدف کاهش خطای

³ Surface Roughness

⁴ DME, Denmark

⁵ Perkin, USA

⁶ Tescan, Czech

⁷ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

⁸ Porosity

⁹ Mean Pore Radius

۲۴ ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی Ika Werke RCT Basic هم زده شد. پس از آن برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ به محلول پلیمری اضافه شد و توسط اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه صوت دهی شد. محلول یکنواخت پلیمری حاصل به منظور حباب‌زدایی به مدت ۱۰ دقیقه به صورت ثابت در دمای محیط قرار گرفت. سپس با استفاده از این محلول، فیلمی بر روی بستر شیشه‌ای توسط فیلم‌کش (ZOA 2000.100, ZEHNTNER) با ضخامت ۱۸۰ میکرون تهیه شد و بلافاصله درون حمام آب مقطر قرار گرفت. پس از انجام وارونگی فاز، غشای حاصل به منظور خروج حلال‌های باقیمانده و تا زمان استفاده از آن درون آب مقطر تازه نگهداری شد. لازم به ذکر است غشاهای خالص با روشی دقیقاً مشابه غشاهای کامپوزیتی ساخته می‌شوند، با این تفاوت که در غشاهای خالص، پلیمر به تدریج به حلال خالص افزوده و تا انحلال کامل توسط همزن مکانیکی در دمای محیط هم زده شد. جدول ۱ ترکیب محلول پلیمری غشاهای ساخته شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱- ترکیب محلول پلیمری غشاهای PVDF خالص (A) و

نانوکامپوزیتی (B-D)

Table 1. Composition of polymer solution of neat PVDF (B-D) membranes (A) and nanocomposite

Membrane	PVDF polymer (% wt.)	NiFe ₂ O ₄ /SiO ₂ nanocomposite (% wt.)	DMAC solvent (% wt.)
A	18	0	82
B	18	0.1	81.9
C	18	0.2	81.8
D	18	0.3	81.7

۲-۴- تکنیک‌های شناسایی نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ و غشاها

ساختار کریستالی کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ با استفاده از XRD (فیلیپس هلند^۱ مدل PW1730) شناسایی شد. همچنین FTIR (ترمو امریکا^۲، مدل AVATAR) برای شناسایی گروه‌های عاملی کامپوزیت استفاده شد.

¹ Philips, Netherlands

² Thermo, America

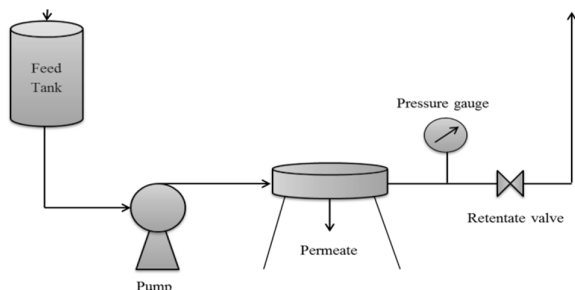


Fig. 2. Schematic representation of the pseudo-steady tangential cross flow permeation system used to determine the separation properties of the fabricated membranes

شکل ۲- شکل نمادین از سامانه غشایی جریان مماسی متقاطع شبه پایا استفاده شده در تعیین خواص جداسازی غشاهای تولید شده

که در آن

R کارایی جداسازی و C_f و C_p به ترتیب غلظت رنگ‌زا در محلول خوراک و محصول تراویده هستند.

۲-۸- بررسی گرفتگی غشا

به منظور بررسی فاکتورهای گرفتگی غشا شامل گرفتگی کل (R_t)، گرفتگی برگشت پذیر (R_f) و گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{ir})، به ترتیب از معادلات (۵) و (۶) و (۷) استفاده شد (Koulivand et al., 2019)

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (5)$$

$$R_f = \left(\frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (6)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (7)$$

همچنین نسبت بازیابی شار آب غشاهای ساخته شده با هدف بررسی خصوصیات ضدگرفتگی و بازیابی شار غشا تعیین شد. به این منظور تراوایی آب خالص قبل و بعد از عملیات جداسازی رنگ‌زا اندازه‌گیری شد. غشاها بعد از جداسازی رنگ‌زا، توسط محلول

⁶ Flux Recovery Ratio (FRR)

آزمایشی، برای هر غشا سه نمونه تهیه شد و میانگین نتایج استفاده و گزارش شد.

۲-۶- تعیین زاویه تماس غشا

مقدار آب دوستی سطح غشا با استفاده از پارامتر زاویه تماس^۱ آب با سطح غشا تعیین شد. داده‌ها و تصاویر CA با قرار دادن ۴ میکرولیتر آب مقطر بر روی سطح غشا برداشت و بررسی شد. به طور کلی هرچه زاویه تماس کوچک تر باشد، نشان‌دهنده مواد با آب دوستی بیشتر است.

۲-۷- تعیین تراوایی آب خالص و بررسی عملکرد جداسازی غشا

برای اندازه‌گیری تراوایی آب خالص^۲ و عملکرد جداسازی رنگ‌زا از سیستم جریان متقاطع^۳ استفاده شد (شکل ۲). سطح مؤثر غشا در ماژول غشایی ۵۰/۲۴ سانتی متر مربع و به منظور رسیدن به حالت تعادل غشا به مدت ۳۰ دقیقه تحت فشار ۱ بار قرار گرفت. با استفاده از غشاهای ساخته شده کارایی جداسازی رنگ‌زای^۴ RR120 در غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین شد. غلظت این رنگ‌زا در محلول خوراک و در آب تراوش یافته از غشا توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Perkin Elmer, UV-Vis Lambda 25, USA) در بیشینه طول موج جذب^۵ ۵۱۲ نانومتر اندازه‌گیری شد. تراوایی آب خالص و درصد جداسازی رنگ‌زا با استفاده از معادلات (۳) و (۴) تعیین شد

$$J = \frac{V}{At} \quad (3)$$

که در آن

J، V، t و A به ترتیب تراوایی آب خالص ($L/m^2.h$)، حجم آب تراوش یافته (L)، مدت زمان نفوذپذیری (h) و سطح مؤثر غشا (m^2) است.

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (4)$$

¹ Contact Angle (CA)

² Pure Water Flux

³ Cross Flow

⁴ Dye Removal

⁵ Wavelength of Maximum Absorption



توسط غشاهای نانوکامپوزیتی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ دارد. پیک‌های مشاهده شده در ۴۸۹، ۶۱۱، ۷۶۲ و ۸۰۰ مربوط به فاز α پلیمر PVDF است. پیک‌های مشاهده شده در ۲۹۷۹ و ۳۰۲۲ مربوط به CH_2 هستند. پیک‌های مشاهده شده در ۱۰۷۳، ۱۱۸۴ و 1404 cm^{-1} مربوط به C-O، C-C، CH_2 هستند. پیک مشاهده شده در 1626 cm^{-1} مربوط به H-O-H است. همچنین پیک‌های مشاهده شده در ۲۹۲۳ و ۸۴۱ و 881 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-H، C-F، C-C است (Rahimpour et al., 2009, Gu et al., 2010). در ادامه نیز تصاویر آنالیز EDX حضور نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در ساختار غشاهای نانوکامپوزیتی را تأیید می‌کند.

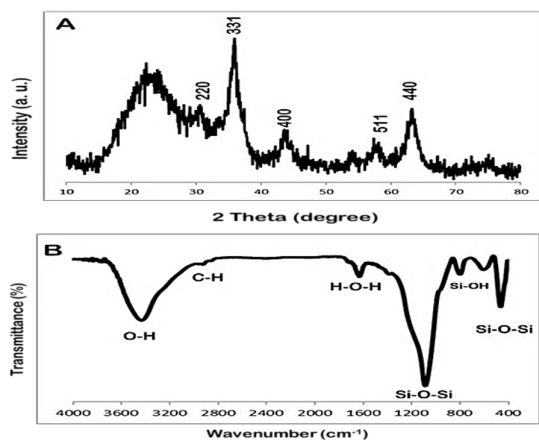


Fig. 3. A-pattern XRD and B-spectrum FTIR composite $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$
شکل ۳- A- الگوی XRD و B- طیف FTIR کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

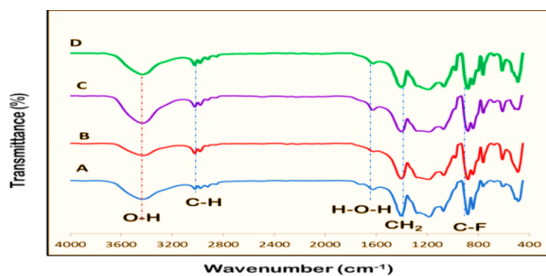


Fig. 4. FTIR spectra of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes
شکل ۴- طیف FTIR مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

HCl (pH=۳) شستشو داده شدند. نسبت FRR و مقدار گرفتگی غشاها با استفاده از معادله (۸) تعیین شد

$$\%FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (8)$$

که در آن

J_{w1} و J_{w2} تراوایی آب خالص قبل و بعد از عملیات جداسازی رنگزا، و J_p فلاکس تراویده محلول حاوی رنگزای RR120 است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمون XRD و FTIR نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$

الگوی XRD نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ حرارت داده شده در دمای 850°C درجه سلسیوس در شکل ۳-A نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود هیچ‌گونه پیک ناخالصی در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود و تمام پیک‌ها، تشکیل نانوکامپوزیت خالص $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ با ساختار مکعبی و گروه فضایی fcc را تأیید می‌کند. همچنین پیک در محدوده $2\theta=23^\circ$ مشخصه ماتریس SiO_2 آمورف است (Fu et al., 2017, Mohallem and Seara, 2003, Chaudhuri et al., 2009)

طیف FTIR نانوکامپوزیت خالص $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ در شکل ۳-B نشان داده شده است. باند جذبی در محدود 1090 cm^{-1} و 467 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی Si-O-Si است. باند جذبی مشاهده شده در محدوده 956 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی Si-OH است. باندهای جذبی در محدوده 1640 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی H-O-H و OH هستند. همچنین باند جذبی در محدوده 2918 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-H است که با آنچه در سایر مراجع گزارش شده است، تطابق دارد (Fu et al., 2017).

۳-۲- نتایج آزمون FTIR:

نتایج آزمون FTIR مربوط به غشاهای خالص (A) و غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (B-D) در محدوده 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک شارپ مشاهده شده در 3434 cm^{-1} به دلیل حضور مقدار زیاد گروه عاملی O-H است که نشان از بهبود جذب و نگهداری آب

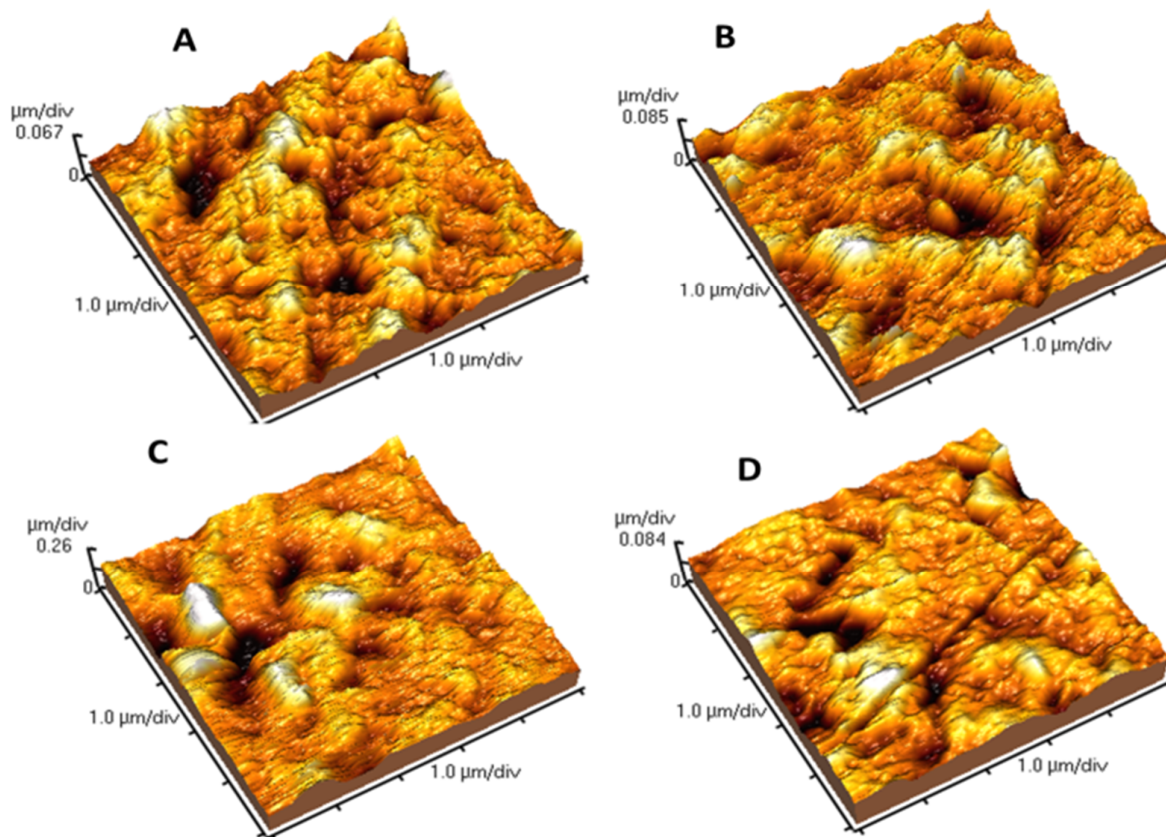


Fig. 5. AFM images of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes
 شکل ۵- تصاویر AFM مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

۳-۳- نتایج آزمون AFM:

سطح نسبت داد که ممکن است با افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری حاصل شود. خواص ضدگرفتگی غشاهایی که دارای سطوح صاف‌تری هستند، بیشتر از غشاهای با سطوح زبرتر است و غشاهای با زبری سطح بیشتر با جذب ناخالصی‌های موجود در پساب، سبب کاهش انرژی سطح غشا و افزایش گرفتگی آن و کاهش تراوایی می‌شوند. به‌طور کلی با کاهش زبری متوسط، باعث دو تغییر عمده در غشاها از جمله کاهش سطوح دسترس برای تصفیه و افزایش عملکرد و بهبود خصوصیات ضدگرفتگی غشا می‌شود (Yan et al., 2006).

ژو و همکاران نیز در پژوهشی اثر نانوذرات بر کاهش زبری سطحی و در نتیجه بهبود خصوصیات ضدگرفتگی غشا را گزارش کردند (Zhu et al., 2011). زنگ و همکاران نیز در پژوهش خود، نتایج مشابهی به‌دست آوردند (Zeng et al., 2017).

در شکل ۵ آنالیز AFM مربوط به اثر افزودن نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ بر روی مورفولوژی و زبری سطح غشاهای پلیمری ساخته شده نشان داده شده است.

از عوامل مهم و مؤثر بر مقدار گرفتگی غشا، آب‌دوستی و زبری سطح غشا هستند. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ زبری سطح غشا کاهش می‌یابد و زبری متوسط غشا (R_a) از $18/27$ نانومتر در غشای خالص (A) به $11/27$ نانومتر در غشای حاوی $0/3$ درصد نانوکامپوزیت (D) رسید و در نتیجه انتظار می‌رود که مقدار گرفتگی غشا کاهش یابد. این اثر می‌تواند به این دلیل باشد که نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در فرایند وارونگی فازی بین آب و غشاها حرکت کردند و بخشی از آنها به سطح غشا منتقل شدند و پستی‌های سطح غشا را پر کردند. همچنین کاهش زبری متوسط غشاها را می‌توان به کاهش منافذ



مشکل از یک لایه بالایی با پوسته نازک و مترامک و لایه‌های زیرین با ساختار انگشت مانند و اسفنجی هستند. به دلیل اینکه و یسکوزیته محلول پلیمری حاوی نانوکامپوزیت‌های NiFe_2O_4 - SiO_2 در SiO_2 در مقایسه با محلول پلیمری خالص افزایش یافته است، در نتیجه سرعت تبادل حلال و غیرحلال در طی فرایند وارونگی فازی

۴-۳- آنالیز FESEM

در شکل ۶ تصاویر FESEM سطح و سطح مقطع غشاهای PVDF خالص (A) و غشاهای نانوکامپوزیتی NiFe_2O_4 - SiO_2 (B-D) نشان داده شده است. تصاویر حاصل از سطح مقطع غشاهای نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد که این غشاها دارای ساختار نامتقارن

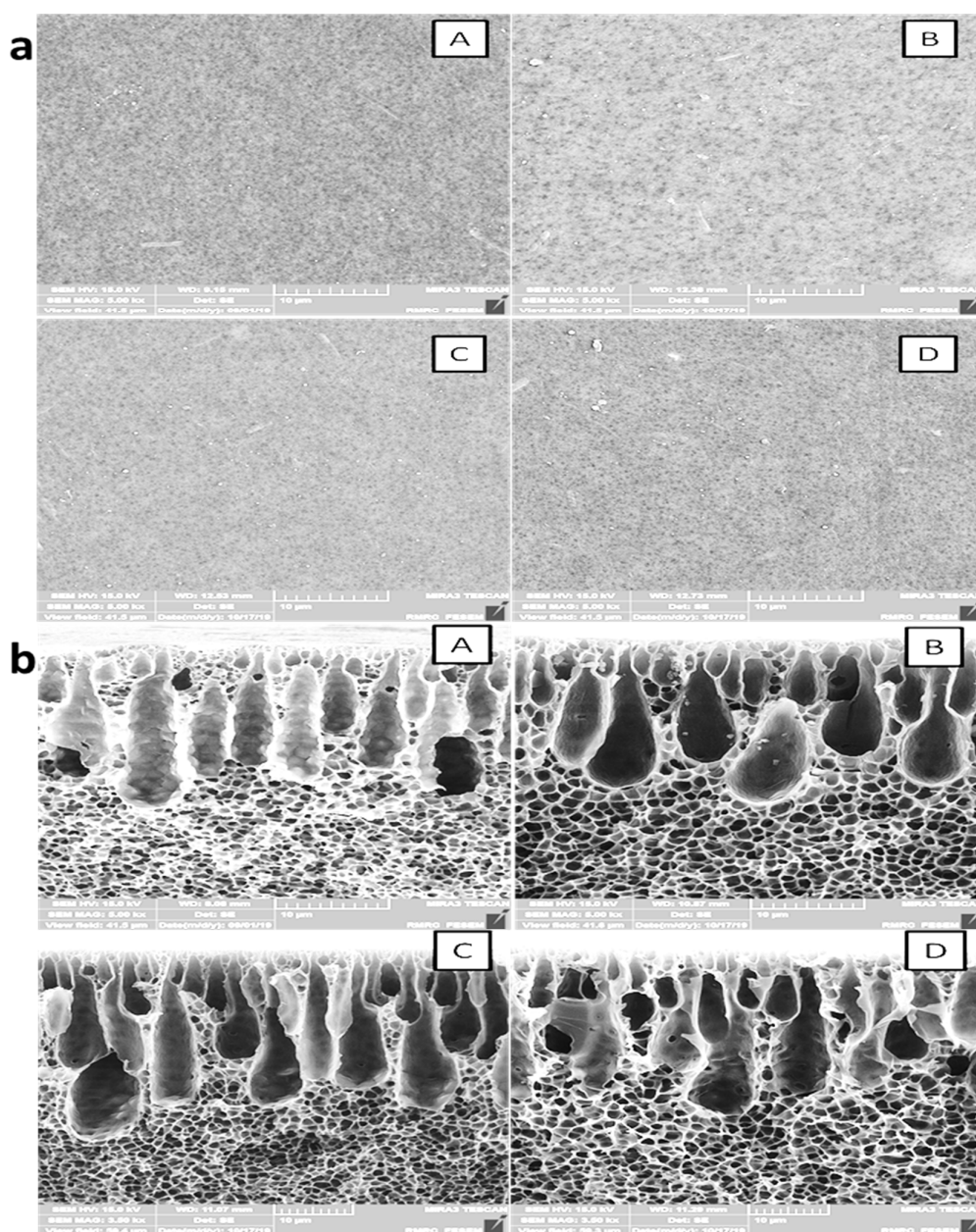


Fig. 6. FE-SEM images of a) surface and b) cross-section of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes
 شکل ۶- تصاویر FE-SEM از سطح (a) و سطح مقطع (b) مربوط به غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)



عناصر آهن، نیکل و سیلیس مشخص است که نشان از حضور و توزیع نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در ساختار این غشاها دارد.

۳-۵- نتایج آزمون وزن‌سنجی و تعیین تخلخل و شعاع متوسط منافذ غشا

تخلخل کلی و میانگین شعاع منافذ غشا در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ مقدار تخلخل سطحی غشاها به تدریج کاهش یافته و از ۸۰ درصد به حدود ۶۷ درصد رسیده است. با افزودن نانوکامپوزیت‌ها ویسکوزیته محلول پلیمری افزایش یافته و باعث تأخیر در فرایند وارونگی فاز و نفوذ حلال و ضدحلال می‌شود که در نتیجه منجر به کاهش اندازه منافذ سطحی غشا شده و مقدار تراوایی آب نیز کاهش می‌یابد. به‌علاوه حضور نانوکامپوزیت‌ها در ساختار غشا برخی از فضاهای درون منافذ را پر کرده و مسیر عبور را باریک‌تر می‌کند. همچنین می‌توان غشاها را در رده نانوفیلتراسیون (با قطر متوسط منافذ ۱۰-۱ نانومتر) طبقه‌بندی کرد (Mahdavi and Bagherifar, 2018, Roy and Warsinger, 2017).

کاهش می‌یابد و سبب تشکیل لایه نازک سطحی متراکم با اندازه منافذ کوچکتر شده است (Zhao et al., 2013, Lee et al., 2013).

بنابراین با افزودن نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به محلول پلیمری اندازه منافذ موجود در سطح غشا در مقایسه با غشاهاى خالص کاهش می‌یابد و همان‌طور که در تصاویر سطح مقطع غشاها مشاهده می‌شود، پهنای کانال‌های انگشتی موجود در نزدیکی سطح غشاهاى حاوی نانوکامپوزیت‌ها به تدریج کاهش یافت.

ساختار غشاها نقش مهمی در مقدار تراوایی غشاها دارند و وجود لایه متراکم در سطح باعث بهبود مقاومت مکانیکی غشا می‌شود ولی مقدار تراوایی آب را کاهش می‌دهد. در غلظت‌های بیشتر این نانوذرات به دلیل تجمع و توده‌ای شدن، ساختار غشاها تغییر می‌کند. پنگ و همکاران نیز در پژوهش خود به چنین نتایج مشابهی رسیدند (Peng et al., 2018).

طیف‌سنجی EDX مربوط به غشاهاى خالص و نانوکامپوزیتی در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج حضور نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در ساختار غشای نانوکامپوزیتی را تأیید می‌کند. در نمونه خالص (A) عناصر کربن، هیدروژن و فلورین نشان داده می‌شود و در غشای نانوکامپوزیتی (B) علاوه بر این عنصر، وجود

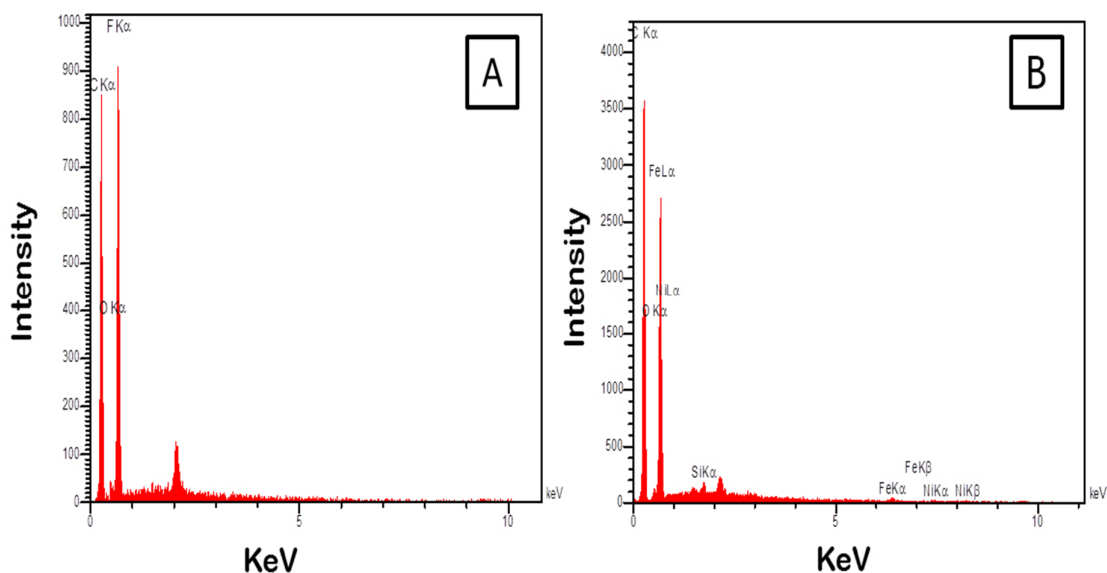


Fig. 7. EDX analysis of neat PVDF (A) and nanocomposite (B) membranes
شکل ۷- طیف‌سنجی EDX مربوط به غشاهاى PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B)



جدول ۲- تخلخل کلی و میانگین شعاع منافذ غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

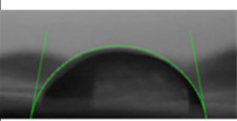
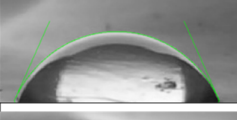
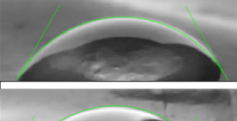
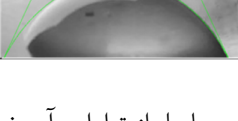
Table 2. Overall porosity and mean pore radius of neat PVDF (A) and nanocomposite membranes (B-D)

Membrane	Q/A ($m^3/m^2 \cdot s$)($\times 10^{-6}$)	Membrane thickness (m)	Porosity (%)	Average pore radius (nm)
A	4.7770	52	80	5.72
B	2.3885	57	71	4.72
C	1.7250	63	67	4.43
D	1.5923	67	67	4.39

جدول ۳- زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی

(B-D)

Table 3. Contact angle of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes

Membrane	Contact angle	Contact angle (CA)
A		CA=77.5°
B		CA=58.5°
C		CA=53.5°
D		CA=51.7°

در شکل ۹ نتایج حاصل از تراوایی آب خالص (PWF) نشان داده شده است. یافته‌ها نشان می‌دهد که در غشاهای نانوکامپوزیتی (B-D)، با افزودن نانو مواد، تراوایی آب خالص کاهش می‌یابد و از حدود $18 L/m^2 \cdot h$ در غشای خالص (A) به $6 L/m^2 \cdot h$ در غشای حاوی $0/3$ درصد وزنی نانوکامپوزیت می‌رسد. چون با افزایش نانوکامپوزیت‌های $NiFe_2O_4-SiO_2$ اندازه منافذ سطح غشا کاهش یافته و در نتیجه تراوایی آب خالص نیز کاهش می‌یابد. زیرا اثر کاهش اندازه متوسط منافذ سطحی (حاصل از افزایش ویسکوزیته) بر اثر افزایش آب دوستی غلبه کرده و در نهایت موجب کاهش تراوایی آب شده است. در پژوهشی مشابه پنگ و همکاران گزارش کردند که افزودن نانوذرات در ماتریس پلیمری سبب کاهش مقدار

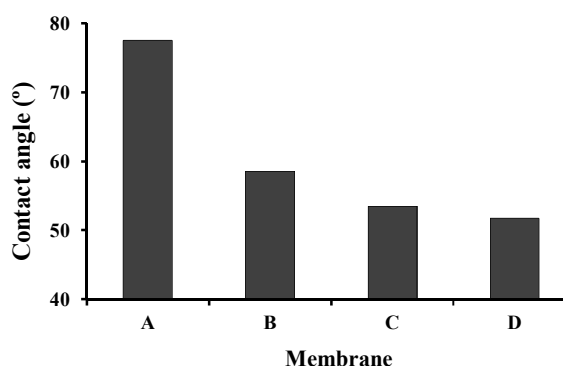


Fig. 8. Effect of addition of modified clinoptilolite nanoparticles on the contact angle of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes

شکل ۸- اثر افزودن نانوکامپوزیت $NiFe_2O_4-SiO_2$ بر زاویه تماس غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

۳-۶- آب دوستی و تراوایی آب خالص غشا:

آب دوستی سطح غشاها با اندازه‌گیری زاویه تماس آب با سطح رویی غشا تعیین شد. نتایج و تصاویر زاویه تماس به ترتیب در جدول ۳ و شکل ۸ نشان داده شده است. به‌طور کلی آب دوستی سطح غشا با کاهش زاویه تماس، افزایش می‌یابد.

نتایج نشان می‌دهد که زاویه تماس غشای خالص با مقدار $77/5$ درجه دارای ماهیت با آب دوستی ضعیف است. در اثر افزودن نانوکامپوزیت‌های $NiFe_2O_4-SiO_2$ زاویه تماس غشاها به تدریج کاهش یافت و در غشای حاوی $0/3$ درصد نانوکامپوزیت به $51/7$ درجه رسید که دلیل آن حضور نانوکامپوزیت‌های $NiFe_2O_4-SiO_2$ حامل گروه‌های عاملی آب دوست در سطح و ساختار غشا است. پژوهش‌های دیگر نیز اثر افزودن نانوذرات را بر بهبود خصوصیات آب دوستی غشاهای پلیمری PVDF گزارش کردند (Semblante et al., 2013, Lu et al., 2016).



حضور نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در ساختار غشا، یک لایه متراکم در سطح غشا ایجاد کرده است و می‌تواند مقاومت غشاها را افزایش دهد (Peng et al., 2018, Purkait et al., 2004).

۳-۷- جداسازی رنگ‌زا توسط غشا

عملکرد جداسازی رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۲۰ در غلظت‌های مختلف ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر توسط غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D) ساخته شده، بررسی شد. مقدار جداسازی رنگ‌زا توسط غشاهای مختلف تهیه شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

نتایج نشان داد که با افزایش نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ کارایی جداسازی افزایش یافت و کارایی جداسازی برای غلظت متوسط ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از ۸۷ درصد در غشای خالص به حدود ۹۹/۵ درصد در غشای حاوی ۰/۳ درصد نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ افزایش یافت. همان‌گونه که در نتایج حاصل از بررسی تخلخل و اندازه منافذ غشا بیان شد، با افزودن این نانو مواد اندازه منافذ سطحی غشا کاهش می‌یابد و در نتیجه سبب افزایش کارایی جداسازی رنگ‌زا می‌شود. پدیده جذب نیز می‌تواند به‌عنوان پارامتر دیگری برای مکانیسم جداسازی رنگ‌زا توسط این غشاهای نانوکامپوزیتی مطرح شود. به دلیل جاذبه الکترواستاتیک بین بار منفی رنگ‌زای راکتیو و بار مثبت ناشی از حضور نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در سطح غشا، کارایی جداسازی افزایش می‌یابد. در غشاهای نانوفیلتراسیون جداسازی مواد بر اساس مکانیسم‌های غربالگری (اندازه منافذ) و نیروهای الکترواستاتیکی انجام می‌شود (Liu et al., 2015, Zhu et al., 2015).

همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رنگ‌زا در محلول حاوی رنگ‌زا کارایی جداسازی کاهش می‌یابد. می‌توان این‌گونه استدلال کرد که با افزایش غلظت محلول رنگ‌زا احتمال نفوذ این ماده هنگام عبور از روی سطح غشا بیشتر و در نتیجه تعداد بیشتری عبور کنند. به بیان دیگر افزایش غلظت رنگ‌زا نیروی محرکه اختلاف غلظت را افزایش داده و شار انتقال جرم این‌گونه بیشتر می‌شود. پس مقدار بیشتری رنگ‌زا از غشا عبور کرده و در واقع غلظت آن در سمت تراویده بیشتر و بازده جداسازی کاهش می‌یابد.

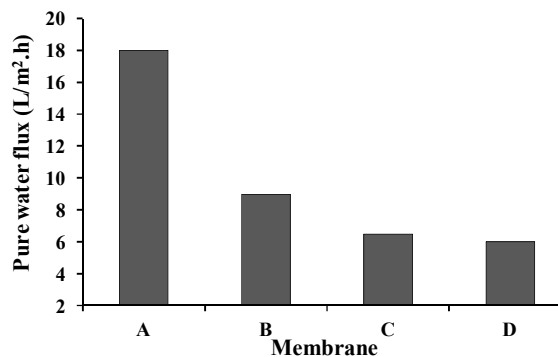


Fig. 9. Pure water flux of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes

شکل ۹- تراوایی آب خالص غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

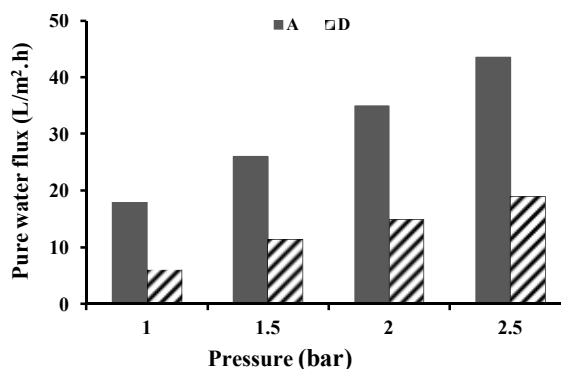


Fig. 10. Influence of operating pressure on pure water flux of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes

شکل ۱۰- تأثیر فشارهای مختلف بر مقدار تراوایی آب خالص غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (D)

شار تراویده آب ناشی از کاهش اندازه منافذ غشا شد (Peng et al., 2018).

یافته‌های حاصل از مقدار تراوایی آب خالص در فشارهای عملیاتی مختلف در شکل ۱۰ ارائه شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش فشار و در نتیجه افزایش نیروی محرکه، تراوایی آب خالص برای غشای خالص و غشای حاوی ۰/۳ درصد نانوکامپوزیت، افزایش یافت که به دلیل افزایش نیروی محرکه انتقال جرم است. به عبارتی با افزایش فشار، نیروی محرکه انتقال جرم برای عبور آب از منافذ غشا افزایش یافته و با توجه به اینکه مقاومت غشا ثابت است، تراوایی آب افزایش می‌یابد. همچنین



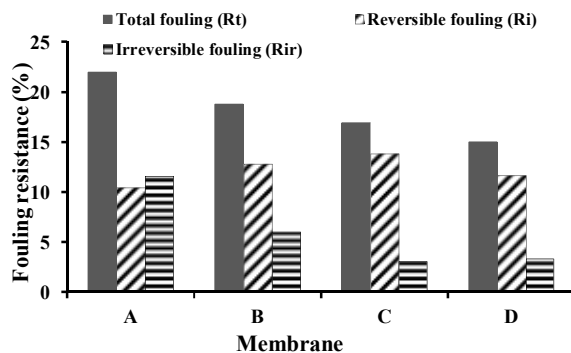


Fig. 12. Fouling parameters of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes

شکل ۱۲- پارامترهای گرفتگی غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

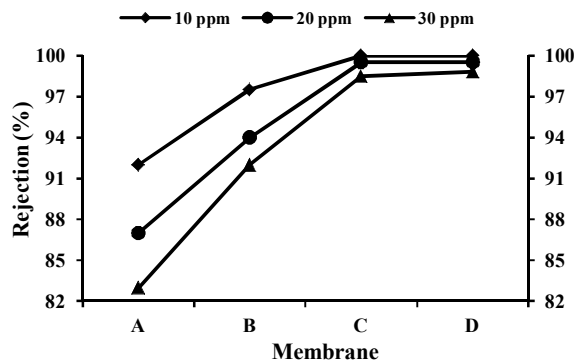


Fig. 11. Reactive red 120 dye separation at concentrations of 10, 20 and 30 mg/l by neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes

شکل ۱۱- مقدار جداسازی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ در غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر توسط غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

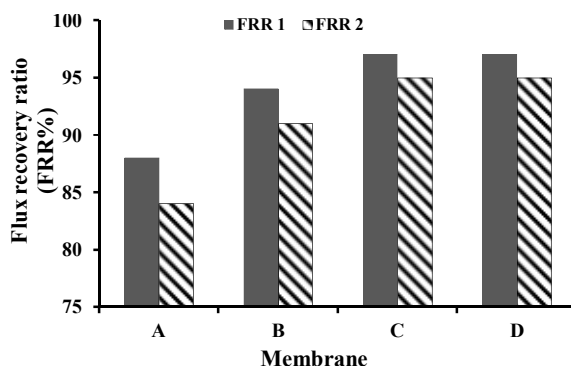


Fig. 13. Flux recovery rate (FRR) of neat PVDF (A) and nanocomposite (B-D) membranes

شکل ۱۳- مقدار بازیابی شار (FRR) غشاهای PVDF خالص (A) و نانوکامپوزیتی (B-D)

نانوکامپوزیتی (B-D) افزایش یافته و از ۸۸ درصد در غشای خالص به حدود ۹۷ درصد در غشاهای حاوی نانوکامپوزیت رسید. زیرا این نانوکامپوزیت‌ها دارای ماهیت آب‌دوست بوده و سبب بهبود خصوصیات آب‌دوستی سطح غشا می‌شوند و در نتیجه مقدار تجمع مواد در سطح غشا کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده خصوصیات ضدگرفتگی زیاد غشا است. این مشاهدات با توجه به نتایج حاصل از AFM نیز قابل توضیح است. با توجه به اینکه زبری متوسط سطح در غشاهای نانوکامپوزیتی کمتر از غشای خالص است، در نتیجه دارای سطوح نرم و صاف‌تر بوده و نسبت به غشای خالص با سطح زبرتر، استعداد کمتری برای رسوب‌گذاری توسط مواد آلی را

۸-۳- خصوصیات ضدگرفتگی غشاها

در طول فرایند جداسازی، تجمع مواد آلی و رنگ‌زها بر روی منافذ و سطح غشاها سبب گرفتگی غشا و کاهش شار تراویده می‌شوند. در نتیجه طول عمر غشاها کاهش می‌یابد و عملکرد آنها مختل می‌شود. در این پژوهش به منظور افزایش آب‌دوستی سطح و کاهش گرفتگی غشا از نانوکامپوزیت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ استفاده شد. پارامترهای گرفتگی غشا شامل گرفتگی کل (R_t)، گرفتگی برگشت پذیر (R_f) و گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{ir}) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج بیانگر کاهش مقاومت کلی و برگشت ناپذیر غشاهای خالص (A) و نانوکامپوزیتی (D) به ترتیب از ۲۲ و ۱۱/۶ به ۱۵ و ۳/۳۴ است. همچنین گرفتگی برگشت پذیر غشاها از ۱۰/۵ در غشای خالص (A) به ۱۱/۶۶ در غشای حاوی ۰/۳ درصد نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (D) افزایش یافت و این نشان از سهولت حذف پلاریزاسیون غلظتی تشکیل شده بر روی سطح غشاهای نانوکامپوزیتی دارد و این در حالی است که گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{ir}) ماهیت سطح غشاها را در جذب و نگهداری آلاینده‌ها نشان می‌دهد. به طوری که با افزایش آن مقدار جذب و نگهداری مواد در سطح غشا افزایش می‌یابد. در شکل ۱۳ نتایج حاصل از تعیین FRR غشا را در دو چرخه متوالی نشان داده شده است. غشاها بعد از جداسازی رنگ‌زها توسط محلول HCl شستشو شدند. نتایج نشان می‌دهد که نسبت بازیابی شار غشاهای

دارند (Oh et al., 2009). اسکویی و همکاران نیز چنین نتایج مشابهی را در خصوص افزودن نانوذرات به غشاهای PVDF یافتند (Arefi-Oskoui et al., 2016).

۴- نتیجه گیری

هدف از این پژوهش اصلاح غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید با نانوکامپوزیت های $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ بود. به این منظور غشاهای نانوکامپوزیتی $\text{PVDF}/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ با روش وارونگی فازی مرطوب ساخته شد و اثر غلظت های مختلف این نانوکامپوزیت بر ساختار و عملکرد غشا از جمله تراوایی آب خالص، آب دوستی، زبری سطح، جداسازی رنگزای راکتیو، نسبت بازیابی شار و تخلخل و اندازه منافذ غشا بررسی شد.

نتایج نشان داد که با افزودن نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به ماتریس پلیمری، زاویه تماس غشا از $77/5$ درجه در غشای خالص به $51/7$ درجه در غشای حاوی $0/3$ درصد نانوذرات NiFe_2O_4

SiO_2 کاهش یافت که نشان از افزایش آب دوستی غشا داشت. نتایج نشان داد که با افزودن نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ به غشای خالص، اندازه منافذ سطح غشا (که در در محدوده $4/72$ تا $4/39$ نانومتر تعیین شد و می توان آنها را در گروه نانوفیلتراسیون طبقه بندی کرد) کاهش می یابد. یافته های حاصل از بررسی پارامترهای گرفتگی و نسبت بازیابی شار نشان از خصوصیات ضد گرفتگی زیاد غشا ($\text{FRR} = 97\%$) داشت. همچنین غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی $0/3$ درصد وزنی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ در مقایسه با سایر غشاهای ساخته شده، با کارایی جداسازی بیش از $99/5$ درصد دارای بهترین عملکرد در جداسازی رنگزای راکتیو قرمز 120 از محلول آبی است.

۵- قدردانی

نویسندگان این پژوهش از دانشگاه صنعتی شاهرود به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر می کنند.

References

- Ahmad, A., Abdulkarim, A., Ooi, B. & Ismail, S. 2013. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chemical Engineering Journal*, 223, 246-267.
- Amini, M., Shekari, Z., Hosseinfard, M. & Seidi, F. 2019. Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membrane incorporated with MoO_3 nanoparticles with high flux performance for forward osmosis. *Chemistry Select*, 4, 7832-7837.
- Arefi-Oskoui, S., Vatanpour, V. & Khataee, A. 2016. Development of a novel high-flux PVDF-based ultrafiltration membrane by embedding Mg-Al nanolayered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 23-32.
- Bottino, A., Capannelli, G. & Comite, A. 2002. Preparation and characterization of novel porous PVDF- ZrO_2 composite membranes. *Desalination*, 146, 35-40.
- Cartwright, P. S. 2013. The role of membrane technologies in water reuse applications. *Desalination and Water Treatment*, 51, 4806-4816.
- Chaudhuri, A., Mandal, M. & Mandal, K. 2009. Preparation and study of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core-shell nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 698-702.
- Cui, A., Liu, Z., Xiao, C. & Zhang, Y. 2010. Effect of micro-sized SiO_2 -particle on the performance of PVDF blend membranes via TIPS. *Journal of Membrane Science*, 360, 259-264.
- Cui, Z., Hassankiadeh, N. T., Lee, S. Y., Lee, J. M., Woo, K. T., Sanguineti, A., et al. 2013. Poly (vinylidene fluoride) membrane preparation with an environmental diluent via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, 444, 223-236.
- Dalida, M. L. P., Mariano, A. F. V., Futralan, C. M., Kan, C. C., Tsai, W. C. & Wan, M. W. 2011. Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination*, 275, 154-159.



- Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Khadivi, M. A., Astinchap, B. & Moradian, R. 2013. Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: study of magnetic field induced casting. *Separation and Purification Technology*, 109, 111-121.
- Fu, H., Ding, X., Ren, C., Li, W., Wu, H. & Yang, H. 2017. Preparation of magnetic porous NiFe₂O₄/SiO₂ composite xerogels for potential application in adsorption of Ce (iv) ions from aqueous solution. *RSC Advances*, 7, 16513-16523.
- Gu, S., He, G., Wu, X., Hu, Z., Wang, L., Xiao, G., et al. 2010. Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)/sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) blends for proton exchange membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 852-860.
- Hosseinifard, S. M., Aroon, M. A. & Dahrazma, B. 2020. Application of PVDF/HDTMA-modified clinoptilolite nanocomposite membranes in removal of reactive dye from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 251, 117294.
- Ji, Y., Qian, W., Yu, Y., An, Q., Liu, L., Zhou, Y., et al. 2017. Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 1639-1652.
- Kajekar, A. J., Dodamani, B., Isloor, A. M., Karim, Z. A., Cheer, N. B., Ismail, A., et al. 2015. Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection. *Desalination*, 365, 117-125.
- Kang, G. D. & Cao, Y. M. 2014. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review. *Journal of Membrane Science*, 463, 145-165.
- Kotrappanavar, N. S., Hussain, A., Abashar, M., Al-Mutaz, I. S., Aminabhavi, T. M. & Nadagouda, M. N. 2011. Prediction of physical properties of nanofiltration membranes for neutral and charged solutes. *Desalination*, 280, 174-182.
- Koulivand, H., Shahbazi, A. & Vatanpour, V. 2019. Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 64-75.
- Lee, J., Chae, H. R., Won, Y. J., Lee, K., Lee, C. H., Lee, H. H., et al. 2013. Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 448, 223-230.
- Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. M. & Li, K. 2011. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 375, 1-27.
- Liu, T. Y., Bian, L. X., Yuan, H. G., Pang, B., Lin, Y. K., Tong, Y., et al. 2015. Fabrication of a high-flux thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 478, 25-36.
- Lu, X., Peng, Y., Ge, L., Lin, R., Zhu, Z. & Liu, S. 2016. Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 505, 61-69.
- Mahdavi, H. & Bagherifar, R. 2018. Cellulose acetate/SiO₂-poly (2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) hybrid nanofiltration membrane: application in removal of ceftriaxone sodium. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15, 2839-2849.
- Maphutha, S., Moothi, K., Meyyappan, M. & Iyuke, S. E. 2013. A carbon nanotube-infused polysulfone membrane with polyvinyl alcohol layer for treating oil-containing waste water. *Scientific Reports*, 3, 1509.
- Mohallem, N. D. & Seara, L. M. 2003. Magnetic nanocomposite thin films of NiFe₂O₄/SiO₂ prepared by sol-gel process. *Applied Surface Science*, 214, 143-150.

- Muthuraman, G. & Ibrahim, M. 2013. Use of bulk liquid membrane for the removal of cibacron red FN-R from aqueous solution using TBAB as a carrier. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 444-449.
- Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P. & Hilal, N. 2013. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination*, 308, 15-33.
- Nikooe, N. & Saljoughi, E. 2017. Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution. *Applied Surface Science*, 413, 41-49.
- Oh, S. J., Kim, N. & Lee, Y. T. 2009. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement. *Journal of Membrane Science*, 345, 13-20.
- Ovando-Medina, V. M., Vizcaino-Mercado, J., González-Ortega, O., Rodríguez De La Garza, J. A. & Martínez-Gutiérrez, H. 2015. Synthesis of α -cellulose/polypyrrole composite for the removal of reactive red dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium modeling. *Polymer Composites*, 36, 312-321.
- Pendergast, M. M. & Hoek, E. M. 2011. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy and Environmental Science*, 4, 1946-1971.
- Peng, Y., Yu, Z., Pan, Y. & Zeng, G. 2018. Antibacterial photocatalytic self-cleaning poly (vinylidene fluoride) membrane for dye wastewater treatment. *Polymers for Advanced Technologies*, 29, 254-262.
- Purkait, M., Dasgupta, S. & De, S. 2004. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. *Separation and Purification Technology*, 37, 81-92.
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Rajaeian, B. & Rahimnejad, M. 2011. TiO₂ entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties. *Desalination*, 278, 343-353.
- Rahimpour, A., Madaeni, S., Zeresghi, S. & Mansourpanah, Y. 2009. Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting. *Applied Surface Science*, 255, 7455-7461.
- Rajabi, H., Ghaemi, N., Madaeni, S. S., Daraei, P., Khadivi, M. A. & Falsafi, M. 2014. Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: preparation, characterization and biofouling resistance. *Applied Surface Science*, 313, 207-214.
- Roy, Y. & Warsinger, D. M. 2017. Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration. *Desalination*, 420, 241-257.
- Semblante, G. U., Tampubolon, S. D. R., You, S. J., Lin, Y. F., Chang, T. C. & Yen, F. C. 2013. Fouling reduction in membrane reactor through magnetic particles. *Journal of Membrane Science*, 435, 62-70.
- Sun, S. P., Chung, T. S., Lu, K. J. & Chan, S. Y. 2014. Enhancement of flux and solvent stability of Matrimid® thin-film composite membranes for organic solvent nanofiltration. *AIChE Journal*, 60, 3623-3633.
- Sun, Y., Zong, Y., Yang, N., Zhang, N., Jiang, B., Zhang, L., et al. 2020. Surface hydrophilic modification of PVDF membranes based on tannin and zwitterionic substance towards effective oil-in-water emulsion separation. *Separation and Purification Technology*, 234, 116015.
- Van De Voorde, B., Bueken, B., Denayer, J. & De Vos, D. 2014. Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase. *Chemical Society Reviews*, 43, 5766-5788.
- Yan, L., Hong, S., Li, M. L. & Li, Y. S. 2009. Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research. *Separation and Purification Technology*, 66, 347-352.
- Yan, L., Li, Y. S., Xiang, C. B. & Xianda, S. 2006. Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance. *Journal of Membrane Science*, 276, 162-167.



- Zeng, G., Ye, Z., He, Y., Yang, X., Ma, J., Shi, H., et al. 2017. Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 323, 572-583.
- Zhang, Y., Hu, Y., Zhang, L., Wang, Y., Liu, W., Ma, C., et al. 2020. Porous SiO₂ coated Al_xFeyZr_{1-x-y}O₂ solid superacid nanoparticles with negative charge for polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane: cleaning and partial desalinating seawater. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121471.
- Zhao, Y., Xu, Z., Shan, M., Min, C., Zhou, B., Li, Y., et al. 2013. Effect of graphite oxide and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and performance of PVDF membranes. *Separation and Purification Technology*, 103, 78-83.
- Zheng, Y., Yu, S., Shuai, S., Zhou, Q., Cheng, Q., Liu, M., et al. 2013. Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane. *Desalination*, 314, 89-95.
- Zhong, S.-H., Li, C.-F. & Xiao, X.-F. 2002. Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports. *Journal of membrane science*, 199, 53-58.
- Zhu, B., Hu, Y., Kennedy, S., Milne, N., Morris, G., Jin, W., et al. 2011. Dual function filtration and catalytic breakdown of organic pollutants in wastewater using ozonation with titania and alumina membranes. *Journal of Membrane Science*, 378, 61-72.
- Zhu, J., Tian, M., Zhang, Y., Zhang, H. & Liu, J. 2015. Fabrication of a novel "loose" nanofiltration membrane by facile blending with chitosan-montmorillonite nanosheets for dyes purification. *Chemical Engineering Journal*, 265, 184-193.
- Zhu, Z., Wang, L., Xu, Y., Li, Q., Jiang, J. & Wang, X. 2017. Preparation and characteristics of graphene oxide-blending PVDF nanohybrid membranes and their applications for hazardous dye adsorption and rejection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 429-439.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H. & Beygzadeh, M. 2014. Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Desalination*, 349, 145-154.

