

Improvement in Polyamide Thin Film Nanofiltration Membrane Performance with Modified Titanium Oxide Nanotubes

Zeinab Fallahnejad¹, Gholamreza Bakeri Jafarkolaei^{1,2*}, and Ahmad Fauzi Ismail³

1. Faculty of Chemical Engineering, 2. Advanced Membrane Research Laboratory, Babol Noshirvani University of Technology, P.O. Box 484, Babol, Iran

3. Advanced Membrane Technology Research Centre (AMTEC), Universiti Teknologi Malaysia, 81310 Skudai, Johor Darul Takzim, Malaysia

Received: 16 February 2020, accepted: 15 July 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Nowadays, nanofiltration membranes are used extensively in desalination and water treatment, but some major drawbacks in the desalination such as low flux and rejection should be handled through application of modified nanomaterials. A number of research works have been done in this field but the importance of the subject makes more studies in this field indispensable.

Methods: Thin film nanocomposite membranes containing titanium oxide nanotubes and modified titanium oxide nanotubes were evaluated in this study which after synthesis of the nanotubes, their inner surface was modified and after synthesizing the membranes, the membranes' water permeability and rejection of the monovalent and divalent ions were measured. Furthermore, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) tests were used to study the neat and modified nanotubes. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) analysis was used to study the morphology and structure of these thin film membranes.

Findings: The performance of polyamide thin film membranes was evaluated by pure water permeation test, contact angle test, permeation flux of the feed and rejection of sodium and copper ions. Due to the hydrophilicity of the nanotubes and formation of small pores on the membrane surface, the maximum pure water flux (26.5 L/m²h) was obtained for the membrane containing 0.05 wt% unmodified nanotube; an increase of 73.2% compared to its neat membrane. Due to the reduced diameter of the modified nanotubes and providing sufficient energy barrier for the salts to be rejected, the maximum sodium ion rejection (93.11%) was obtained for the membrane containing 0.2 wt% modified nanotubes.

Keywords:

nanofiltration membrane,
nanotube,
titanium oxide,
permeation,
rejection

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bakeri@nit.ac.ir

Please cite this article using:

Fallahnejad Z., Bakeri Jafarkolaei G., and Fauzi Ismail A., Improvement in Polyamide Thin Film Nanofiltration Membrane Performance with Modified Titanium Oxide Nanotubes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 33, 291-304, 2020.

بهبود عملکرد غشای نانوفیلتری لایه نازک پلی آمیدی با نانولوله‌های اصلاح شده تیتانیم اکسید

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

زینب فلاح‌نژاد^۱، غلامرضا باکری جعفرکلائی^{۱*}، احمد فوزی اسماعیل^۳

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، صندوق پستی ۴۸۴:

۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- آزمایشگاه تحقیقاتی فناوری‌های نوین غشایی

۳- اسکودای، جوهور، دانشگاه صنعتی مالزی، مرکز تحقیقاتی فناوری‌های نوین غشایی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۴،

صفحه ۳۰۴-۲۹۱، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1748

دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۲۵

چکیده

فرضیه: امروزه غشاهای نانوفیلتری به‌طور گسترده در زمینه نمک‌زدایی و تصفیه آب به‌کار گرفته می‌شوند. اما، باید برخی مشکلات شایان توجه در زمینه نمک‌زدایی از قبیل شار و پس‌زنی کم را با کاربرد نانومواد اصلاح‌شده کنترل کرد. پژوهش‌های مختلفی در این زمینه انجام شده است، اما اهمیت موضوع، انجام پژوهش‌های بیشتر را در این زمینه ضروری می‌کند.

روش‌ها: غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک دارای نانولوله‌های تیتانیم اکسید و نیز نانولوله‌های تیتانیم اکسید اصلاح‌شده بررسی شدند. بدین ترتیب که پس از تهیه نانولوله‌ها، سطح داخلی آن‌ها اصلاح و پس از تهیه غشا، مقدار تراوایی (عبوردهی) آب و پس‌زنی یون‌های تک و دوظرفیتی به‌وسیله غشا اندازه‌گیری شد. همچنین، نانولوله‌های اولیه و اصلاح‌شده با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و آزمون اندازه‌گیری سطح ویژه (Brunauer-Emmett-Teller, BET) بررسی شدند. شکل‌شناسی و ساختار غشاهای لایه نازک با میکروسکوپی الکترونی پویایی نشر میدانی (FE-SEM) ارزیابی شد.

یافته‌ها: عملکرد غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی با آزمون‌های تراوایی آب خالص، زاویه تماس، شار تراوایی خوراک و مقدار پس‌زنی یون‌های سدیم و مس ارزیابی شد. بیشینه مقدار شار آب خالص ($26/5 \text{ L/m}^2 \text{ h}$) برای غشای دارای $0/05\%$ وزنی نانولوله اصلاح‌نشده، با $73/2\%$ افزایش در مقایسه با غشای خالص به‌دلیل آب‌دوستی نانولوله‌ها و ایجاد منافذهای کوچک در سطح غشا به‌دست آمد. بیشینه پس‌زنی یون سدیم ($93/11\%$) برای غشای دارای $0/2\%$ وزنی نانولوله اصلاح‌شده به‌دلیل کاهش قطر نانولوله‌های اصلاح‌شده و تأمین سد انرژي لازم برای پس‌زنی نمک‌ها به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی

غشای نانوفیلتری،

نانولوله،

تیتانیم اکسید،

تراوایی،

پس‌زنی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

bakeri@nit.ac.ir

مقدمه

غشاهای نانوفیلتری (nanofiltration, NF) و فرافیلتری (ultrafiltration, UF) کاربردهای گسترده‌ای در فرایندهای جداسازی و زمین‌های گوناگون صنعتی دارند. از میان کاربردهای صنعتی این غشاهای حذف نفت-روغن، جامدات معلق و ترکیبات آلی و تصفیه آب و پساب بسیار جالب توجه است [۱]. آب، از منابع مهم برای ادامه حیات است، به‌گونه‌ای که پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۳۰، ۳/۹ میلیارد نفر در جهان با مشکل کم‌آبی مواجه می‌شوند. کاهش منابع آب و آلودگی زیست‌محیطی بسیار شایان توجه یکی دیگر از مشکلات پیش روی بشر است [۲]. پساب تولیدی صنایع شامل مقدار زیادی هیدروکربن‌های نفتی، نمک‌ها و مواد خطرناک بوده که همواره برای محیط زیست زیان‌بار هستند. بنابراین لازم است، این پساب‌ها پیش از تخلیه یا استفاده دوباره، تصفیه شوند.

در طول این سال‌ها، پژوهشگران زیادی در زمینه تصفیه پساب میدان‌های نفتی مطالعه کرده‌اند و دریافته‌اند، غشاهای میکروفیلتری (microfiltration, MF) و UF می‌توانند به‌عنوان روش‌های پیش‌تصفیه پساب تولیدی در نظر گرفته شوند، در حالی‌که غشاهای اسمز معکوس (reverse osmosis, OR) و NF برای کاهش محتوای نمک و تصفیه نهایی آب مناسب هستند. امروزه فناوری‌های گوناگونی برای نمک‌زدایی آب و تصفیه پساب و استفاده دوباره وجود دارند و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. از اوایل دهه ۱۹۸۰، غشاهای NF با داشتن خواصی بین غشاهای UF و OR، کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند.

اندازه منفذ غشاهای NF در محدوده ۱۰-۱ nm است که این اندازه منفذ به حد جداسازی غشا بر اساس وزن مولکولی (cut off) برابر با ۳۰۰-۵۰۰ دالتون نسبت داده می‌شود. غشاهای UF، میان درشت‌مولکول‌های با اندازه مختلف تفاوت قائل می‌شوند و معمولاً با وزن مولکولی cut-off شناخته می‌شوند. وزن مولکولی cut-off غشا، معادل وزن مولکولی پروتئین کروی در نظر گرفته می‌شود که ۹۰٪ آن به‌وسیله غشا پس‌زده شود. پس می‌توان گفت، جداسازی اجزا با این وزن مولکولی یا بیشتر با غشاهای NF امکان‌پذیر است. اندازه منفذ غشاهای NF اندکی بزرگ‌تر از اندازه یون‌های تک‌ظرفیتی است. از این‌رو، برهم‌کنش‌های میان یون‌ها در جداسازی با غشاهای NF نقش مهمی ایفا می‌کند [۳]. کارایی این غشا با برهم‌کنش‌های میکروهیدرودینامیکی و بین‌سطحی واقع در سطح و درون غشا مرتبط است. پس‌زنی غشاهای NF ممکن است، ناشی از ترکیب اثرهای عبور و انتقال، استقرار فضایی اجزای اتم‌ها، Donnan و دی‌الکترونیک باشد. شواهد حاکی از آن است که لایه فعال متخلخلی در غشاهای

NF وجود دارد. تاکنون پدیده غیرفضایی حاضر در سطح غشا یا داخل لایه فعال به‌خوبی درک نشده است. این فرض وجود دارد که یون‌ها در ورودی و خروجی منفذهای غشاهای NF به‌طور متعادل توزیع می‌شوند. حرکت حل‌شدنی‌ها در این محدوده فضایی به‌شدت تحت تأثیر موقعیت مکانی قرار دارد و انتقال حل‌شدنی با عنوان انتقال محدود (hindered) ارائه می‌شود. انتقال میان منفذهای پر شده از مایع نقش مهمی را در جداسازی غشایی ایفا می‌کند. به‌طور مؤثر برای منفذها با اندازه یکسان، سد انرژی ایجادشده برای منفذهای کروی بیشتر از انواع استوانه‌ای و کمتر از منفذهای شکاف‌مانند (slit-like pores) است. مطالعات مختلف نشان می‌دهد، اگر اندازه منفذهای غشا مشابه اندازه مولکول‌های حل‌شدنی باشد، ضریب نفوذ ظاهری حل‌شدنی بسیار کمتر از محلول توده می‌شود. مشابه آن، سرعت انتقال جابه‌جایی حل‌شدنی‌ها معمولاً کمتر از غلظت توده است. از این‌رو، انتقال حل‌شدنی‌ها محدود می‌شود [۴].

اگرچه فرایندهای جداسازی غشایی در تصفیه آب کاربرد گسترده‌ای دارند. اما، برخی مشکلات برای رشد بهتر فناوری غشایی در صنعت هنوز مورد توجه قرار نگرفته است. یکی از مشکلات شایان توجه نمک‌زدایی آب با استفاده از غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک پلی‌آمیدی آروماتیکی، عملکرد نامناسب، شار و پس‌زنی نمک کم، گرفتگی غشا و تحمل کم نسبت به کلر است [۵]. با استفاده از نانوذرات و نانولوله‌ها می‌توان عملکرد و خواص فیزیکی-شیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک را بهبود بخشید. با افزایش نانوذرات آب‌دوست، ترش‌دگی سطحی لایه پلی‌آمیدی افزایش می‌یابد و در نتیجه به بهبود شار آب و خاصیت ضدگرفتگی غشاها منجر می‌شود [۶]. غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک، غشاهای نامتقارنی هستند که از زیرلایه‌های نگه‌دارنده و متخلخل از جنس پلی‌سولفون، پلی‌اتر‌سولفون و لایه بسیار نازک متراکم برای عبوردهی و پس‌زنی نمک تشکیل شده‌اند [۷]. برای بهبود عملکرد غشا، برخی نانوذرات اکسید فلزی مانند زئولیت‌ها، سیلیکا (SiO₂)، تیتانیوم اکسید (TiO₂) و نانوذرات نقره را درون ماتریس پلیمری به‌کار می‌گیرند. زیرا، به افزایش شار و پس‌زنی، پایداری مکانیکی و گرمایی، خواص ضدباکتریایی و ضدگرفتگی در غشا منجر می‌شوند. Jeong و همکاران [۸] غشای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک پلی‌آمیدی-زئولیتی را با پلی‌مرشدن بین‌سطحی تهیه کردند. نتایج نشان داد، نفوذپذیری آب در غشاهای اصلاح‌شده در مقایسه با غشاهای پلی‌آمیدی خالص تقریباً دو برابر شد. غشاهای نانوکامپوزیتی حاصل بسیار آب‌دوست و با بار منفی شدند. منفذهای بزرگ زئولیت‌ها نیز مسیری را برای عبور مولکول‌های آب از میان غشا ایجاد می‌کنند.

استفاده از نانولوله‌ها به‌عنوان مسیری برای عبور آب و حذف یون‌ها با اندازه مشخص است. به‌عبارت دیگر فرض شده است، در این غشاهای نانولوله‌ها به‌عنوان مسیری برای عبور آب عمل می‌کنند. مطابق پیش‌بینی‌های انجام شده انتظار می‌رود، افزایش نانولوله‌ها در ماتریس غشایی به بهبود عملکرد و کنترل عبوردهی یونی غشاهای منجر شود. نانولوله‌ها به‌دلیل داشتن نسبت سطح به حجم زیاد، کاربردهای گسترده‌ای در بهبود عملکرد غشاهای نانوساختار دارند. در این پژوهش، ابتدا نانولوله تیتانیم اکسید تهیه شد. سپس، سطح داخلی نانولوله با پلی‌دوپامین پوشش یافت تا افزون بر افزایش آب‌دوستی، قطر داخلی نانولوله کاهش یابد و عبوردهی یون‌ها از میان آن کنترل شود. پس از تهیه نانولوله و اصلاح آن، غشاهای لایه‌نازک با استفاده از نانوذرات اصلاح شده تهیه شدند و مقدار پس‌زنی یون‌های تک و دو ظرفیتی و عبوردهی آب از آن‌ها بررسی شد.

تجربی

مواد

از پلی‌سولفون P-1700، حلال N-متیل پیرولیدون (NMP)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) تهیه شده از Sigma با وزن مولکولی ۱۰,۰۰۰ (به‌عنوان تشکیل دهنده حفره) و عامل سطح فعال Triton x-100 برای تهیه غشاهای زیرلایه استفاده شد. برای تهیه نانولوله‌های تیتانیم اکسید، نانوذرات TiO_2 با نام تجاری P-25 از شرکت Degussa و سدیم هیدروکسید (ایرانی) به‌کار گرفته شد. برای پوشش دهی سطح داخلی نانولوله‌های تیتانیم اکسید محلول دوپامین هیدروکلرید (غلظت ۴۰ g/L) از شرکت کاسپین تهیه و به‌کار گرفته شد. به‌منظور تهیه محلول خوراک برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده از نمک‌های سدیم کلرید (ایرانی) و مس سولفات (II) پنج آبه محصول Merck استفاده شد. برای تهیه غشاهای لایه‌نازک از متافنیلن دی‌آمین (MPD) و تری‌مزوبیل کلرید (TMC) هر دو از Sigma و حلال نرمال هگزان (ایرانی) استفاده شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج FTIR مدل Spectrum ساخت Perkin Elmer، دستگاه Belsorp mini ساخت ژاپن برای آزمون BET، میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips 208S و نشر میدانی (FE-SEM) مدل SEISS Sigma، میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل Tescan VEGA III و دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس Sharif Solar مدل CA500 به کار گرفته شدند.

تیتانیم اکسید به‌عنوان ماده نورکاتالیزگر، ترکیبات آلی آب را تجزیه می‌کند. از این‌رو، کاربرد گسترده‌ای برای تهیه غشا با خاصیت ضد گرفتگی دارد. با تجمع نانوذرات تیتانیم اکسید روی لایه سطحی غشاهای پلی‌آمید اصلاح شده با TiO_2 ، پیوند هیدروژنی میان TiO_2 و گروه‌های کربوکسیل لایه پلی‌آمید ایجاد می‌شود. در آزمون ضد گرفتگی، غشای پیوندی کاهش شار و پس‌زنی نمک کمتری نشان داده است (برای محلول‌های آبی در معرض پرتو UV) [۸].

نانومواد کربنی مانند نانولوله‌های کربن و گرافن‌ها، نیز کاربردهای گسترده‌ای در غشاهای نانوفیلتری دارند. نانولوله‌های کربن به‌عنوان نانومواد تک‌بعدی آب‌گریز هستند و با داشتن دیواره‌های صاف داخلی، کاربرد ویژه‌ای در عبوردهی مولکول‌های آب دارند [۹]. به‌دلیل سطح پایداری شیمیایی و فعالیت کاتالیزگری زیاد، برهم‌کنش شایان توجه در محیط‌های واکنش و عملکرد بسیار عالی در محیط‌های اسیدی و بازی، این نانولوله‌ها کاربرد ویژه‌ای در فرایندهای غشایی پیدا کرده‌اند [۱۰]. Rajaeian و همکاران [۱۱] با استفاده از نانوذرات TiO_2 آمینوسیلان‌دار شده درون غشاهای پلی‌آمیدی، عملکرد و گزینش‌پذیری غشا را افزایش داده و پایداری گرمایی آن را بهبود دادند. آن‌ها، شار بهینه آب را $12/3 \text{ L/m}^2\text{h}$ گزارش کردند. در این پژوهش، غشای پلی‌آمیدی با پلیمر شدن بین‌سطحی تهیه شده است. فناوری‌های غشایی نقش مهمی را در فرایند جداسازی ایفا می‌کنند. غشاهای NF برای جداسازی یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و SO_4^{2-} از آب دریا، بسیار مؤثر هستند [۱۲]. با افزایش غلظت نانوذرات در لایه پلی‌آمیدی، شار عبوری از غشاهای لایه نازک کاهش می‌یابد که این موضوع می‌تواند ناشی از اثرهای انسداد منفذهای غشا در غلظت‌های زیاد نانوذرات باشد. از سوی دیگر، افزایش غلظت نانوذرات به کاهش مقاومت مکانیکی غشا منجر می‌شود که به اتصال عرضی گسترده در لایه پلی‌آمیدی نسبت داده می‌شود [۱۳]. با مقدارهای اندک نانوذرات در لایه نازک پلیمری می‌توان پایداری مکانیکی غشاهای لایه‌نازک را بهبود بخشید. در بسیاری از موارد افزایش آب‌دوستی و تخلخل غشاها به‌دلیل تبادل و توازن (trade off) میان پس‌زنی و نفوذپذیری است. برهم‌کنش الکتروستاتیکی میان نانومواد در غلظت کم بسیار اندک است. بنابراین، آن‌ها به‌طور کاملاً منظم بر سطح غشا قرار می‌گیرند و غشاهایی با سطح‌های صاف و هموار حاصل می‌شوند. آب‌دوستی سطح غشاها با افزایش غلظت نانومواد کاهش و برهم‌کنش سطحی افزایش می‌یابد [۱۴].

هدف از این پژوهش، بهبود عملکرد غشاهای NF با استفاده از نانولوله سنتزی و سنتزی اصلاح شده در ساختار غشاهای NF و

روش‌ها

تهیه نانولوله‌های تیتانیوم اکسید

یکی از فرایندهای متداول برای ساخت نانولوله‌های TiO_2 روش آب‌گرمایی (hydrothermal) است. با توجه به پژوهش Dong و همکاران [۱۵] روش آب‌گرمایی فرایند ساده‌ای است که می‌توان با آن درون اتوکلاو و زیر فشار با دمای زیاد، نانولوله‌های مناسبی با خواص گوناگون تهیه کرد. از میان روش‌های گوناگون، آب‌گرمایی به دلیل نیاز به تجهیزات ساده، سازگاری با محیط‌زیست، واکنش‌پذیری بسیار زیاد و کم‌هزینه بودن روش سنتزی بسیار مناسبی است. براساس این روش، نانولوله‌های TiO_2 با اختلاط پودر TiO_2 و محلول سدیم هیدروکسید غلیظ (۱۱-۱۰ مولار) تهیه شدند. مخلوط حاصل درون اتوکلاو با دمای زیاد ($160^\circ C$) به مدت ۱۲ h قرار گرفت [۱۶،۱۷]. در پژوهش Subramaniam و همکاران [۱۸] نیز ساخت نانولوله‌های TiO_2 با روش آب‌گرمایی به مدت ۱۲ h بررسی شد [۱۸].

در این پژوهش، ابتدا ۵ g تیتانیوم اکسید (P-25) به ۲۵۰ mL سدیم هیدروکسید ۱۰ مولار اضافه و به مدت ۴ h مخلوط شد. سپس، تعلیق حاصل با فراصوت‌دهی به مدت ۱ h پراکنده شد و درون اتوکلاو و گرم‌خانه به مدت ۱۲ h با دمای $160^\circ C$ قرار گرفت. پس از اتمام سنتز، رسوب حاصل جدا شد. برای دستیابی به pH خنثی و خنثی‌سازی نانولوله به دست آمده، جامد حاصل چند مرتبه با آب یون‌زدوده شسته و در دمای $60^\circ C$ خشک شد تا ذراتی کاملاً پودری شکل و ریز به دست آید. نانولوله تهیه شده با شناسه TNT12 نام‌گذاری شد.

اصلاح نانولوله‌های تیتانیوم اکسید تهیه شده

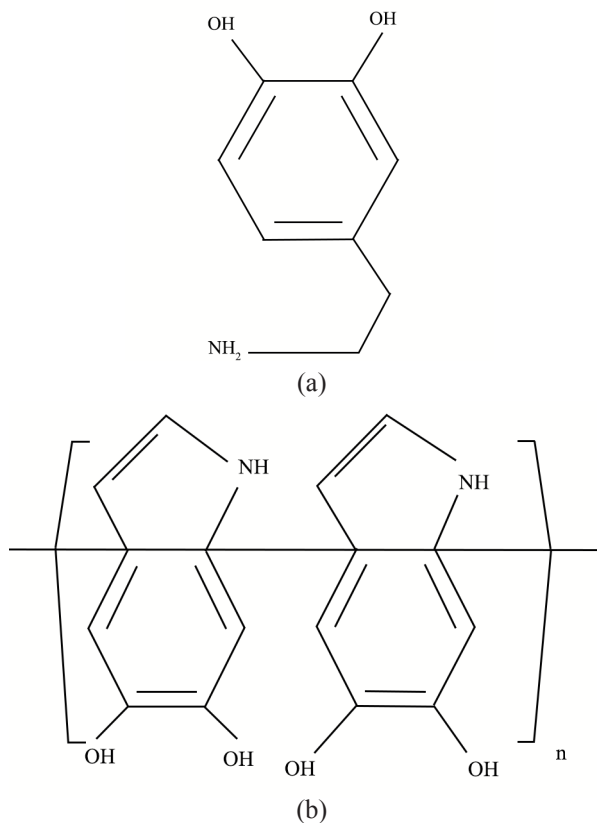
در شکل ۱ ساختار شیمیایی دوپامین (شکل ۱ (a)) و پلی‌دوپامین (شکل ۱ (b)) نشان داده شده است. سازوکارهای گوناگونی برای تهیه پلی‌دوپامین پیشنهاد شده است که سازوکار پلیمرشدن اکسایشی دوپامین در محیط قلیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پروتون‌های حاصل از فرایند اکسایش در محیط قلیایی مصرف می‌شوند و تعادل واکنش به سمت محصول پیش می‌رود. پلی‌دوپامین نیز به عنوان پلیمر کاهنده بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ترکیب بسیار پایدار است و قابلیت جذب و کاهش بسیاری از مولکول‌های آلی، غیرآلی و یون‌های محلول در آب را دارد [۱۹].

برای اصلاح سطح داخلی نانولوله‌های تیتانیوم اکسید با پلی‌دوپامین، ابتدا نانولوله‌ها درون آب با فراصوت‌دهی پخش شدند. سپس، ۵ mL محلول دوپامین هیدروکلرید به تعلیق نانولوله‌ها در آب اضافه شد. تعلیق حاصل به مخزن فلزی دارای خروجی گاز منتقل شد و با پمپ خلا، فشار داخل مخزن به مدت ۱ h تا مقدار ۵۴۰ mLHg کاهش داده

شد. این فرایند سبب خروج هوا از داخل نانولوله‌ها و ورود محلول دوپامین به داخل آن‌ها می‌شود. سپس، نانولوله‌ها از تعلیق به کمک صافی جدا و چند مرتبه با آب یون‌زدوده شسته شدند. سپس، با همین روش محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید به داخل نانولوله‌ها وارد شد تا فرایند پلیمرشدن دوپامین داخل نانولوله و نشست آن روی سطح داخلی نانولوله انجام شود. بدین ترتیب، پلی‌دوپامین داخل مجرا یا روی دیواره داخلی نانولوله‌ها قرار گرفت [۲۰]. نانولوله TNT12 پوشش یافته با پلی‌دوپامین با شناسه PTNT12 نام‌گذاری شد.

تهیه غشاهای زیرلایه

غشاهای زیرلایه با روش وارونگی فاز تهیه شدند [۲۱،۲۲]. غشاهای زیرلایه خالص با حل شدن پلی‌سولفون با غلظت ۱۴٪ وزنی و Triton x-100 + PVP با غلظت ۳٪ وزنی در حلال NMP تهیه شدند. محلول حاصل به مدت ۲۴ h با همزن مغناطیسی همزده شد تا پلیمر کاملاً حل شود. سپس، به مدت ۲-۱ h در دمای محیط حباب‌زدایی شد تا حباب‌های ایجاد شده در محلول خارج شوند. محلول حاصل با میله شیشه‌ای روی سطح شیشه‌ای تمیز به شکل فیلم درآمد و بلافاصله درون



شکل ۱- ساختار شیمیایی: (a) دوپامین و (b) پلی‌دوپامین.

Fig. 1. The chemical structure of: (a) dopamine and (b) polydopamine.

آزمون‌های مربوط به تعیین شار و پس‌زنی غشا در فشار ۵ bar انجام شد. تمام آزمون‌ها برای سه غشای تازه تهیه‌شده به‌منظور تعیین شار و پس‌زنی با سه مرتبه نمونه‌گیری انجام شد. در نهایت، میانگین نتایج به‌دست‌آمده گزارش شد. مدت زمان نمونه‌گیری از هر غشا حدود ۴ h بود.

نتایج و بحث

آزمون BET نانولوله‌های تهیه‌شده

در جدول ۱ نتایج آزمون BET نانولوله‌های تیتانیم اکسید و نانولوله‌های تیتانیم اکسید پوشش‌یافته با پلی‌دوپامین آمده است. مطابق با نتایج این آزمون، V_m حجم گازی است که به‌شکل تک‌لایه روی سطح حفره‌های داخلی ذرات جذب می‌شود. حجم کل حفره یا تخلخل نانوذرات با مقدار گاز جذب‌شده مرتبط است. با توجه به نتایج آزمون BET، کاهش V_m در جدول ۱ نشانگر بارگذاری و تشکیل پلی‌دوپامین روی سطح داخلی نانولوله‌های تهیه‌شده است. طبق پژوهش‌های انجام‌شده انتظار می‌رود، قطر داخلی نانولوله TNT12 حدود ۵-۱۵ nm و قطر خارجی آن ۱۱-۱۸ nm باشد [۱۰].

طیف‌سنجی FTIR نانولوله‌های تهیه‌شده

برای بررسی پوشش‌دهی داخلی نانولوله‌های TNT، طیف‌سنجی FTIR به‌کار گرفته شد. با مقایسه نتایج FTIR نانولوله‌های خالص و اصلاح‌شده مشخص شد، اصولاً پیک‌های نانولوله‌های اصلاح‌شده ممکن است، به مقادیر کمتر انتقال یابند که نشانگر ارتعاش محدود گروه‌های عاملی در فضای بسته درون نانولوله‌هاست [۲۶-۲۴]. مطابق طیف FTIR در شکل ۲، محدوده $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل است. ظاهرشدن پیک‌ها در $3398/47$ و $3420/7 \text{ cm}^{-1}$ نشانگر پیوند قوی هیدروکسیل در نانولوله‌های TNT و پیک‌های پهن در $488/8$ ، $693/47$ و $921/7 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای O-Ti و Ti-O-Ti است. پیک‌های پهن $1627/3$ و $1417/6 \text{ cm}^{-1}$ به‌ترتیب به ارتعاش‌های گروه H-O-H و ارتعاش‌های قوی N-H در نانولوله‌های اصلاح‌شده PTNT12 نسبت داد شد که نشانگر لایه پلی‌دوپامین تشکیل‌شده در نانولوله‌های اصلاح‌شده است [۲۷، ۲۸]. پیک در محدوده $650-750 \text{ cm}^{-1}$ حاکی از وجود حلقه آروماتیکی C-H و C-C است. از این‌رو، پیک پهن در $693/47 \text{ cm}^{-1}$ به حلقه آروماتیکی ساختار پلی‌دوپامین نسبت داده شد [۲۹].

حمام انعقاد دارای آب یون‌زدوده قرار داده شد. پس از چند دقیقه، لایه پلی‌سولفون تشکیل‌شده از سطح شیشه جدا و به حمام آب دیگری انتقال داده شد و به‌مدت یک‌روز درون آن باقی ماند تا از خروج حلال باقی‌مانده در ساختار غشا پلی‌سولفون اطمینان حاصل شود.

تهیه غشاهای لایه نازک پلی آمیدی

غشاهای زیرلایه روی سطح شیشه‌ای قرار گرفتند، سپس به‌مدت ۱۲۰ s درون ۵۰ mL محلول آبی دارای متافینیلن دی‌آمین (MPD) و نانولوله و پس از آن به‌مدت ۱۰ s درون ۱۰۰ mL محلول آلی ۰/۱٪ وزنی تری‌مزوییل کلرید (TMC) غوطه‌ور شدند. غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی حاصل به‌مدت ۱۵ min درون گرم‌خانه قرار داده شدند تا لایه‌نازک تشکیل‌شده پخت شود [۲۳].

تهیه محلول خوراک

برای تهیه محلول‌های خوراک با غلظت ثابت، ۲۰۰ mg نمک سدیم کلرید در ۱ L محلول (معادل $78/6 \text{ mg/L}$ یون سدیم) و ۵۰۰ mg نمک مس سولفات (II) پنج‌آبه در ۱ L محلول (معادل 128 mg/L یون مس) حل شد.

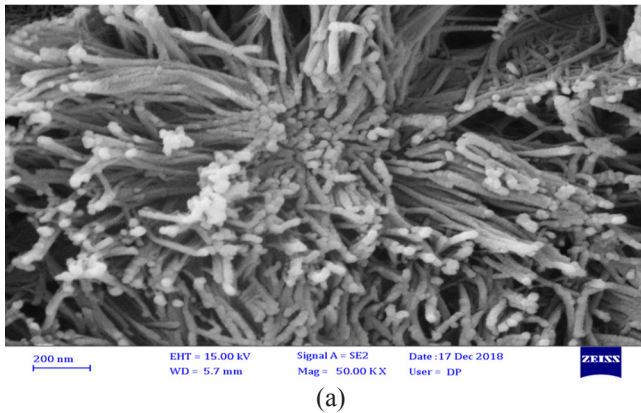
بررسی عملکرد غشاهای نانوفیلتری

شار عبوری و پس‌زنی غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی با تجهیزات آزمایشگاهی نانوفیلتری جریان متقاطع برای غلظت ثابت خوراک‌های سنتزی دارای یون‌های Na^+ و Cu^{2+} در فشار ۵ bar اندازه‌گیری شد. تمام آزمون‌ها در pH خنثی و دمای محیط ($25-27^\circ\text{C}$) انجام شد. خوراک‌های سنتزی (دارای نمک سدیم کلرید و مس سولفات) استفاده‌شده کاملاً پایدار و بدون هر نوع رسوب و ذرات معلق بودند. تمام غشاها به‌مدت ۱ h زیر فشار ۵ bar قرار گرفتند تا شار عبوری از آن‌ها به‌حالت پایدار برسد. سپس، با افزایش فشار تا ۷ bar و سپس کاهش آن تا ۵ bar به‌طور متناوب، فرایند فشردگی انجام شد تا شار عبوری از غشاها به پایدارترین حالت آن برسد. پس از آن،

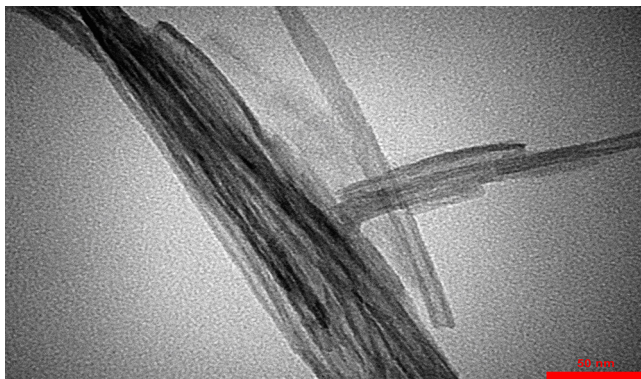
جدول ۱- نتایج آزمون BET نانولوله تیتانیم اکسید (TNT12) و نانولوله تیتانیم اکسید اصلاح‌شده (PTNT12).

Table 1. BET analysis results of titanium oxide nanotube (TNT12) and modified titanium oxide nanotube (PTNT12).

Nanotube	v_m (cm^3/g)	Specific surface (cm^2/g)
TNT12	48.82	190.74
PTNT12	17.99	78.33



(a)

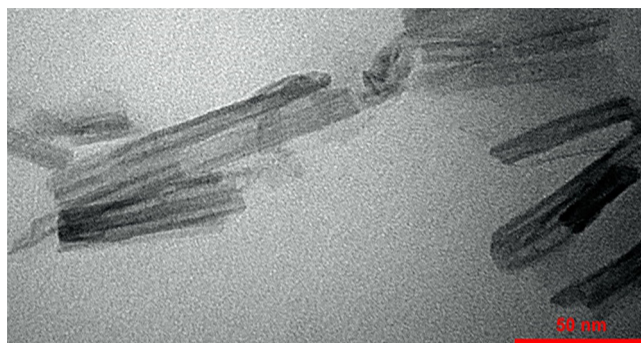


(b)

شکل ۳- عکس‌های نانولوله تیتانیوم اکسید تهیه‌شده: (a) FE-SEM و (b) TEM.

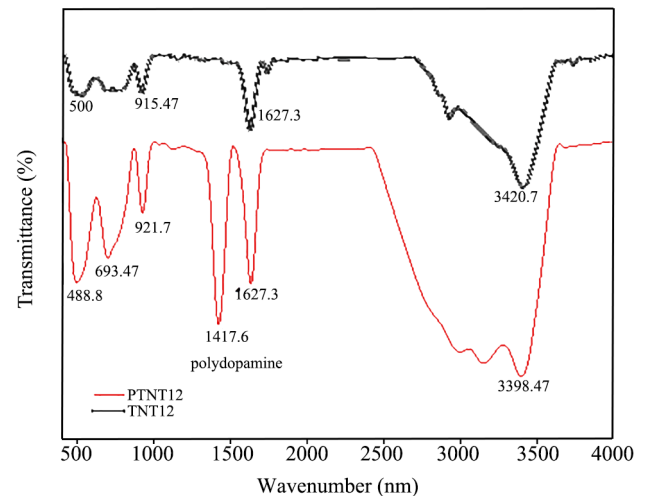
Fig. 3. Images of the prepared titanium oxide nanotube: (a) FE-SEM and (b) TEM.

پلی‌آمیدی به‌دلیل واکنش میان مونومرهای TMC و MPD در فرایند پلیمرشدن سطحی، امری نمایان است [۳۰-۳۲]. حل‌پذیری زیاد MPD در نرمال هگزان در مقایسه با حل‌پذیری کم TMC در آب به نفوذ مولکول‌های MPD از فاز آبی به سمت فاز آلی منجر



شکل ۴- عکس TEM نانولوله‌های اصلاح‌شده PTNT12.

Fig. 4. TEM image of modified PTNT12 nanotubes.



شکل ۲- طیف‌های FTIR نانولوله اصلاح‌نشده TNT12 و نانولوله اصلاح‌شده PTNT12.

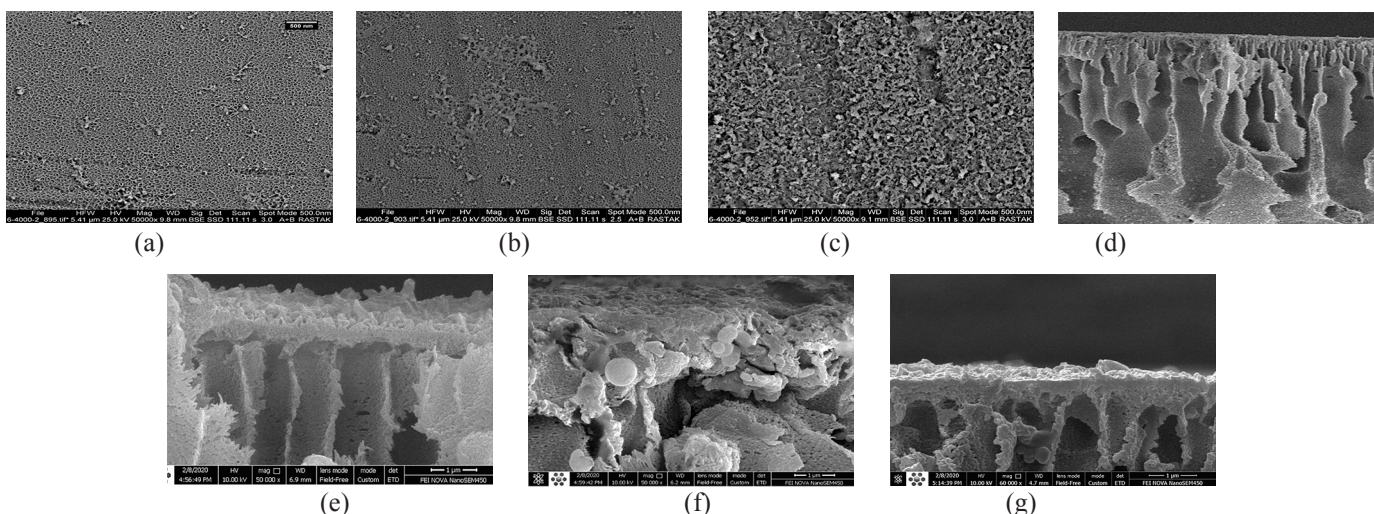
Fig. 2. FTIR spectra of unmodified TNT12 nanotube and modified PTNT12 nanotube.

بررسی میکروسکوپی نانولوله‌های تهیه‌شده

برای بررسی شکل‌شناسی نانولوله‌های تهیه‌شده، میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری (TEM) و نشر میدانی (FE-SEM) به‌کار گرفته شدند. شکل ۳ (a) و (b) به‌ترتیب عکس‌های FE-SEM و TEM نانولوله‌های TNT تهیه‌شده را نشان می‌دهد که در آن‌ها ساختار لوله‌ای و کاملاً یکنواخت نانولوله‌ها مشخص است. شکل ۴ عکس TEM نانولوله‌های اصلاح‌شده PTNT12 را نشان می‌دهد. با مقایسه شکل‌های ۳ و ۴ دیده می‌شود، دیواره داخلی نانولوله‌های PTNT12 اندکی ضخیم‌تر از نانولوله‌های TNT12 است. نتیجه مزبور مؤید این مطلب بوده که پلی‌دوپامین روی سطح داخلی نانولوله‌های TNT12 تشکیل شده است. خطوط خاکستری روشن در سطح داخلی نانولوله‌ها نشانگر پوشش‌دهی داخلی آن‌هاست. همچنین، هیچ نوع تغییرشکل و پوشش‌دهی پلی‌دوپامین روی سطح خارجی نانولوله‌ها دیده نمی‌شود و ساختار لوله‌ای آن‌ها تغییری نکرده است.

بررسی غشاهای لایه‌نازک با میکروسکوپی الکترونی پوشی

شکل‌شناسی و ساختار غشاهای لایه‌نازک با میکروسکوپ الکترونی پوشی بررسی شد. عکس‌های سطح (شکل ۵ (a) تا (c)) و مقطع غشاهای لایه‌نازک خالص (شکل ۵ (d) تا (e)) و لایه‌نازک دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله TNT12 و PTNT12 (شکل ۵ (f) و (g)) با وضوح زیاد نشان داده شده است. طبق عکس‌ها، سطح غشاها پستی و بلندی‌هایی (ridge valley) دارد که در تمام غشاهای لایه‌نازک



شکل ۵- عکس‌های سطح غشای لایه‌نازک: (a) خالص و دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله (b) TNT12، (c) PTNT12 و عکس‌های مقطع عرضی (d) لایه‌نازک و غشای لایه‌نازک (e) خالص و دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله (f) TNT12 و (g) PTNT12.

افزایش ناهمواری در غشاهای دارای نانوذرات اصلاح‌شده بیشتر است. با افزودن نانولوله، تجمع ذرات روی سطح غشا به افزایش زبری سطح منجر شده که این زبری می‌تواند سبب افزایش زاویه تماس شود، درحالی‌که وجود نانوذرات در سطح موجب افزایش گروه‌های عاملی و در پی آن کاهش زاویه تماس می‌شود، ضمن اینکه مسی‌های کوچک ایجادشده روی سطح غشا، شار را افزایش می‌دهد. این عامل‌ها می‌توانند توجه‌کننده روند تغییرات زاویه تماس غشاها باشند. قرارگیری تصادفی نانولوله‌های اصلاح‌شده درون ساختار غشاهای لایه‌نازک، زبری سطح غشاها را افزایش داده که به افزایش زاویه تماس منجر شده است. همچنین، گروه‌های هیدروکسیل سطحی و ماهیت آب‌دوست نانولوله‌ها می‌تواند زاویه تماس غشاها را کاهش دهد.

قطره‌های آب با افزایش غلظت نانولوله‌ها در لایه پلی‌آمیدی روی سطح غشاهای لایه نازک پخش می‌شوند. به عبارت دیگر، با افزایش غلظت نانولوله‌های تیتانیم اکسید تا ۰/۰۵٪ وزنی، آب‌دوستی غشاهای لایه‌نازک به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد. با توجه به مطالعات گوناگون، با اصلاح نانولوله‌ها باید زبری سطح کاهش یابد، اما قرارگیری تصادفی نانولوله‌های اصلاح‌شده درون ساختار غشاهای لایه‌نازک، زبری سطح غشاها را افزایش داده و به افزایش زاویه تماس منجر شده است که این موضوع در آزمون‌ها، اجتناب‌ناپذیر است. با اصلاح سطح داخلی نانولوله‌های TNT و مراحل پیش‌گفته در پوشش‌دهی داخلی، احتمال تشکیل پلی‌دوپامین روی سطح خارجی

می‌شود و سپس واکنش با مونومر اسیدی در فصل مشترک دو فاز اتفاق می‌افتد [۳۳]. با توجه به شکل‌های ۵ (a) تا (c) زبری سطح و وجود نانولوله‌ها در سطح غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی حاکی از این است که با افزایش نانولوله PTNT12، زبری سطح غشاها و پس‌زنی نمک‌ها افزایش می‌یابد که موجب عبور آسان مولکول‌های آب از میان حفره‌های نانومتری غشاها می‌شود. از اثرهای ازدیاد زبری سطح غشاها می‌توان به افزایش تجمع یون روی سطح و کاهش پس‌زنی غشا اشاره کرد. با توجه به نتایج عملکردی غشاهای تهیه‌شده، با افزودن نانولوله‌ها ابتدا به دلیل تغییر زبری سطح، پس‌زنی یون‌ها کاهش و سپس با افزایش غلظت نانولوله‌ها و افزایش بار سطحی، پس‌زنی غشاها افزایش می‌یابد. همچنین، با توجه به شکل ۵ (d) زیرلایه با ۱۴٪ پلی‌سولفون دارای ساختاری با منفذهای انگشتی است که این ساختار زیرلایه غشاها به کاهش مقاومت آن در برابر عبور مولکول‌های آب منجر می‌شود.

بررسی زاویه تماس سطح غشا

آب‌دوستی سطح از عامل‌های مهمی است که می‌تواند بر شار عبوری و خاصیت ضدگرفتگی غشاها اثرگذار باشد. اندازه‌گیری زاویه تماس آب، روشی کاربردی برای تعیین آب‌دوستی سطح است [۳۰]. زاویه تماس غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌شده و نشده در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در عکس‌های SEM (شکل ۵) دیده می‌شود، با ازدیاد مقدار نانولوله، ناهمواری سطح غشاها افزایش می‌یابد که این

خالص غشاهای دارای نانولوله نسبت به غشای خالص شده است که این افزایش در غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌نشده بیشتر است. در حالی‌که در غلظت‌های بیشتر نانولوله، روند عکس است. بدین ترتیب که کاهش نسبی در شار آب خالص نسبت به غشای خالص دیده می‌شود و شار غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌شده بیشتر است. نانولوله‌ها پیش از پلیمرشدن در محلول واکنش‌دهنده MPD مخلوط شدند و در ساختار غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک قرار گرفتند. با افزودن نانولوله‌های TNT12 و PTNT12 به لایه پلی‌آمیدی، مسیرهای نانومتری به‌کمک نانولوله‌ها و نیز سطح مشترک میان نانولوله و ماتریس پلیمر به‌وجود می‌آیند که این موضوع به افزایش شار آب خالص منجر می‌شود. این مسیرها می‌توانند فاصله‌های کم مقاومتی باشند که اجازه می‌دهند، آب سریع‌تر در فاصله‌ها نفوذ کند و انتقال آن افزایش یابد. ضمن اینکه اضافه‌کردن نانولوله، افزایش آب‌دوستی سطحی غشا را نیز موجب می‌شود. با افزودن مقدار زیادی نانولوله به لایه پلی‌آمیدی، کاهش در شار دیده می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت، در غلظت‌های زیاد، نانولوله‌ها تجمع یافته و مسیرهای میان سطوح نانوذرات و ماتریس پلیمری کاهش می‌یابد که سبب کاهش شار می‌شود. جالب اینکه غشاهای دارای نانولوله‌های اصلاح‌شده شار بهتری را نشان می‌دهند. به‌عبارت دیگر، مسیرهای درون نانولوله‌ها عملکرد خود را حفظ می‌کنند. مسیر عبور آب تحت تأثیر موقعیت قرارگیری نانولوله‌ها درون لایه پلی‌آمیدی قرار دارد [۳۴]. حداکثر مقدار شار آب خالص عبوری (۲۶/۵ L/m² h) برای غشای دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله اصلاح‌نشده، با ۷۳/۲٪ افزایش در مقایسه با غشای خالص به‌دلیل آب‌دوست‌بودن نانولوله‌ها و ایجاد حفره‌های کوچک در سطح غشا به‌دست آمد.

ارزیابی عملکرد غشاهای خالص و اصلاح‌شده در فیلترکردن

خوراک‌های سنتزی دارای یون‌های Na⁺ و Cu²⁺

در غلظت ثابت نمک در خوراک، شار عبوری از غشاهای مختلف در شکل‌های ۷ و ۸ به‌ترتیب برای یون‌های مس و سدیم نشان داده شده است. نتایج بیانگر این است که در غلظت‌های کم نانولوله، شار غشاهای دارای نانولوله نسبت به غشای خالص افزایش یافته که این افزایش در غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌نشده بیشتر است، در حالی‌که در غلظت‌های بیشتر نانولوله، روند عکس است، بدین ترتیب که کاهش نسبی شار بیشتری نسبت به غشای خالص و غشای دارای نانولوله اصلاح‌شده دارند.

سرعت انتقال آب و یون‌ها به‌شدت تحت تأثیر قطر و آب‌دوستی نانولوله‌هاست. اندازه کوچک حفره‌های نانولوله‌ها می‌تواند سد انرژی

جدول ۲- نتایج زاویه تماس غشای خالص و غشاهای دارای نانولوله‌های اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده.

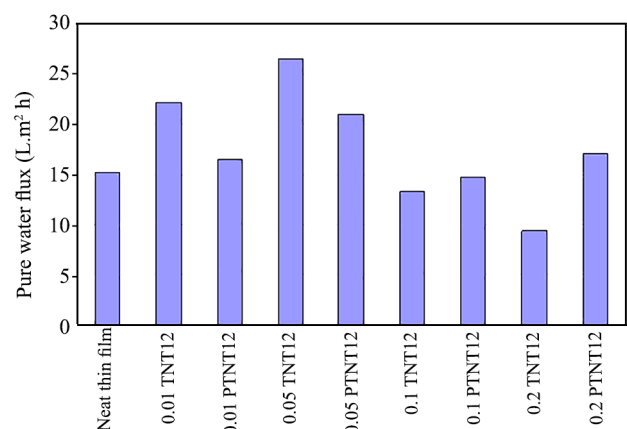
Table 2. Results of contact angle of neat membrane and membranes containing modified and unmodified nanotubes.

Membrane	Nanotubes in MPD solution (wt %)	Water contact angle (°)
Neat	0	74.19
Containing TNT12 (unmodified nanotubes)	0.01	82.87
	0.05	62.96
	0.10	63.95
	0.20	77.71
Containing PTNT12 (modified nanotubes)	0.01	86.37
	0.05	87.72
	0.10	87.64
	0.20	85.14

نانولوله‌ها بسیار ناچیز است. بنابراین، اصلاح سطح داخلی موجب ایجاد گروه‌های آب‌دوست بر سطح خارجی نانوذره نمی‌شود و مطابق با نتایج جدول ۲، تغییر در زاویه تماس ناشی از این موضوع نیز مورد انتظار نیست.

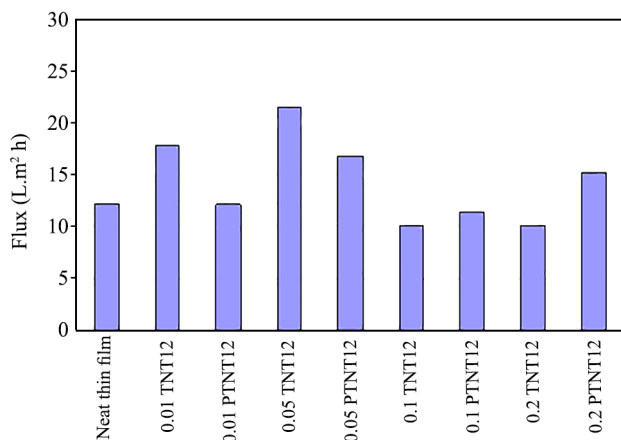
شار عبوری آب خالص در غشاهای لایه‌نازک خالص و اصلاح‌شده

شار عبوری آب خالص در فشار ۵ bar برای غشاهای خالص و نیز اصلاح‌شده با نانولوله‌ها در غلظت‌های مختلف نانولوله اندازه‌گیری شد و نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزودن نانولوله با مقدارهای کم، باعث افزایش شار آب



شکل ۶- شار آب خالص در غشاهای سنتز شده.

Fig. 6. Pure water flux of synthesized membranes.



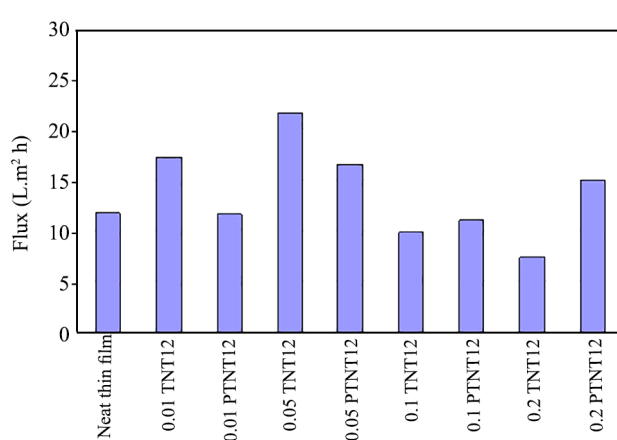
شکل ۸- شار تراوایی محلول دارای یون سدیم در فشار ثابت ۵ bar برای غشاها با غلظت های مختلف نانولوله ها.

Fig. 8. Permeation flux of solution containing sodium ion at constant pressure of 5 bars for membranes with different concentrations of nanotubes.

پس زنی یون های سدیم و مس در غشاهای لایه نازک پلی آمیدی

با توجه به شار عبوری و پس زنی غشاهای لایه نازک پلی آمیدی، مولکول های آب از میان نانولوله های قرار گرفته درون لایه پلی آمیدی نفوذ می کنند. شار آب تمام غشاها تابعی از فشار خوراک است. در غشاهای نمک زدایی پلیمری، با افزایش فشار، شار نرمال شده بر حسب فشار به دلیل فشردگی منافذهای غشاها کاهش می یابد [۳۸]. پژوهش ها نشان می دهد، با افزایش فشار خوراک، عبور آب از میان نانولوله ها به دلیل اختلاف فشار شدت می یابد. بدین ترتیب که مولکول های آب از میان نانولوله های قرار گرفته درون لایه پلی آمیدی نفوذ می کنند. اگر نانولوله ها به خوبی درون ماتریس پلیمری توزیع شوند و دو فاز با هم سازگار باشند (هیچ گونه فاصله بین سطحی وجود نداشته باشد)، مولکول های آب ترجیح می دهند که از میان ماتریس پلی آمیدی و نیز از میان نانولوله های قرار گرفته درون ماتریس پلی آمیدی نفوذ کنند. البته یادآور می شود، نانولوله های قرار گرفته در مسیلهای مخالف، مانعی بر سر راه نفوذ هستند [۳۹]. نانولوله های آب دوست می توانند آب را جذب کنند و به عبوردهی و جذب آن و بنابراین کاهش زاویه تماس میان قطره آب و نانولوله های موجود در لایه پلی آمیدی منجر شوند [۴۰].

شکل های ۹ و ۱۰ مقدار پس زنی یون های مس و سدیم غشاهای تهیه شده را در فشار ثابت ۵ bar و غلظت ثابت نشان می دهند. همان طور که دیده می شود، درصد پس زنی مس در غشاهای دارای درصد های کم نانولوله نسبت به غشای خالص کاهش یافته اما در

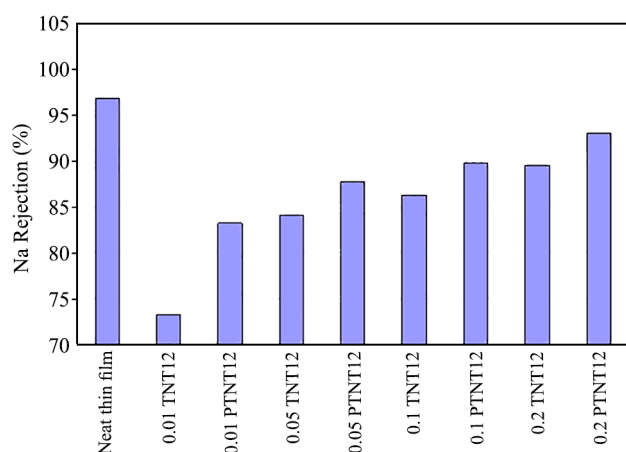


شکل ۷- شار تراوایی محلول دارای یون مس در فشار ثابت ۵ bar برای غشاها با غلظت های مختلف نانولوله ها.

Fig. 7. Permeation flux of solution containing copper ion at constant pressure of 5 bars for membranes with different concentrations of nanotubes.

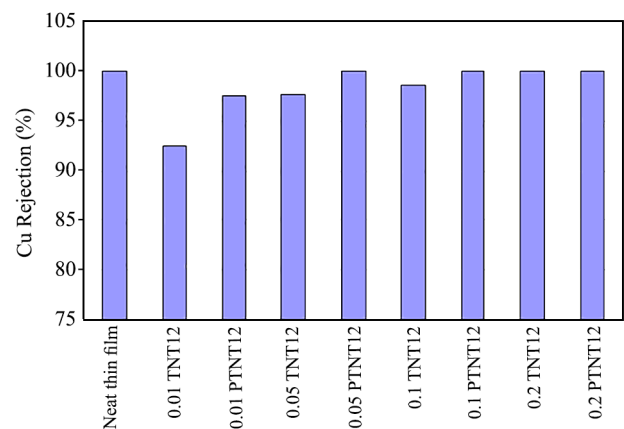
لازم برای پس زنی نمک ها را تأمین کند. به همین دلیل ابعاد نانولوله ها عامل مهمی برای تعیین عبورکردن یا نکردن یون های حل شده در آب است. افزایش نانولوله ها به افزایش ناهمواری سطح و افزایش مساحت مؤثر سطح تماس با آب منجر می شود و آب دوستی سطح و بار سطحی را بهبود می بخشد. با این تحلیل، آب روی سطح بهتر جذب می شود و تراوایی بهبود می یابد، به گونه ای که شار عبوری بیشتر به همراه دفع نمک بیشتر دیده می شود [۳۴]. ارتباط مستقیمی میان موقعیت قرارگیری نانولوله ها و افزایش شار عبوری آب در غشاهای پلیمری وجود دارد. شار عبوری از غشاها تحت تأثیر قرارگیری منظم نانولوله ها درون لایه پلی آمیدی است [۳۵]. شکل لوله های نانولوله ها می تواند حفره های کوچک زیادی را در ساختار غشا ایجاد کند که موجب افزایش شار عبوری آب می شود [۳۶]. با توجه به شکل های ۷ و ۸، در غلظت های بیشتر نانولوله ها، شار آب به دلیل گرفتگی حفره های غشا در اثر تجمع نانولوله ها در مقدارهای بیشتر کاهش می یابد [۳۷]. بدین ترتیب که با افزایش غلظت به بیش از مقدار بهینه ۰/۰۵٪ وزنی، نانولوله ها با قرارگرفتن در مسیلهای میان ماتریس پلی آمیدی به کاهش شار عبوری از غشاها منجر می شوند. شار عبوری از غشاها تابع قرارگیری تصادفی نانولوله ها درون لایه پلی آمیدی است. با افزایش غلظت نانولوله ها (از ۰/۰۱٪ تا غلظت بهینه ۰/۰۵٪) امکان ایجاد حفره های بزرگ تر و افزایش شار عبوری از منافذهای غشاها فراهم شد.

کاهش پس‌زنی نمک به دلیل توازن و تبادل میان نفوذپذیری و پس‌زنی نمک است و در غلظت‌های بیشتر نانولوله‌های اصلاح‌شده، پس‌زنی افزایش می‌یابد. در غلظت بهینه $0/05\%$ وزنی نانولوله، شار بهبود یافته اما در غلظت‌های بیشتر نانولوله‌های اصلاح‌شده، به دلیل وجود گروه‌های عاملی در سطح لایه پلی‌آمیدی، بار سطحی افزایش یافته (اثر Donnan) و در نتیجه پس‌زنی یون سدیم بهبود می‌یابد [۴۲]. غشاهای لایه‌نازک نانوفیلتری خالص کاهش شار بیشتری در مقایسه با غشاهای اصلاح‌شده دارند. مقاومت بیشتر غشاهای اصلاح‌شده نسبت به گرفتگی به دلیل آب‌دوستی بیشتر آن‌هاست [۴۳]. با افزایش آب‌دوستی غشاها، گرفتگی سطح غشاها کاهش می‌یابد. پس‌زنی نمک در غشاهای دارای نانولوله‌های اصلاح‌شده بیشتر از غشاهای حاوی نانولوله‌های اصلاح‌نشده است که آن هم به دلیل کاهش دافعه گروه‌های عاملی نانولوله‌های اصلاح‌شده است. با توجه به پوشش‌دهی داخلی نانولوله‌های TNT با پلی‌دوپامین، قطر داخلی نانولوله‌های TNT و نیز شار عبوری از غشا کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، دفع یون‌ها از مسیر نانولوله‌ها افزایش می‌یابد [۴۰]. با افزایش نانولوله‌های اصلاح‌شده به درون لایه پلی‌آمیدی، گروه‌های عاملی موجود در سطح غشاهای لایه‌نازک و بار سطحی افزایش می‌یابد. در نتیجه در غلظت‌های بیشتر نانولوله‌های اصلاح‌شده، پس‌زنی بیشتری برای یون سدیم دیده می‌شود. با بررسی نتایج شکل‌های ۶ تا ۱۰، غشای لایه‌نازک دارای $0/05\%$ وزنی نانولوله اصلاح‌شده دارای عملکردی مطابق با نتایج نشان داده‌شده در جدول ۳ است. مشاهده می‌شود، کاهش شار غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌شده به دلیل



شکل ۱۰- پس‌زنی متوسط یون سدیم در غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی با غلظت‌های مختلف نانولوله‌ها.

Fig. 10. Average rejection of sodium ion for polyamide thin film membranes with different concentrations of nanotubes.



شکل ۹- پس‌زنی متوسط یون مس در غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی با غلظت‌های مختلف نانولوله‌ها.

Fig. 9. Average rejection of copper ion for polyamide thin film membranes with different concentrations of nanotubes.

درصد‌های بیشتر به حد غشای خالص رسیده است. درصد پس‌زنی غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌شده نیز در مجموع بیشتر است. این روند درباره مقدار پس‌زنی سدیم نیز دیده می‌شود، با این تفاوت که درصد پس‌زنی سدیم غشای خالص نسبت به تمام غشاهای تهیه‌شده بیشتر است. سازوکار حذف فلزات سنگین از غشاهای لایه‌نازک تحت تأثیر ضریب نفوذ، اثر Donnan و اثر آب‌زدایی (dehydration) است. با افزایش غلظت نانولوله‌ها در لایه‌نازک، بار سطحی غشاها افزایش می‌یابد که می‌تواند به تقویت دافعه الکتروستاتیکی (دافعه Donnan) میان یون‌ها و سطح غشاهای لایه‌نازک منجر شود و مقدار پس‌زنی یون‌ها را افزایش دهد [۴۱]. پس‌زنی سدیم کلرید به وسیله غشاهای پلی‌آمیدی لایه‌نازک به دلیل اثر دافعه Donnan است، به گونه‌ای که لایه پلی‌آمیدی با بار منفی می‌تواند آنیون کلرید را دفع کند. مطابق شکل‌های ۹ و ۱۰، کمتر بودن پس‌زنی یون سدیم نسبت به یون مس می‌تواند دلیل‌های متعددی داشته باشد که از آن جمله می‌توان به اندازه کوچک‌تر یون سدیم اشاره کرد. این موضوع می‌تواند به عبور آسان آن از غشا منجر شود، ضمن اینکه با ایجاد لایه قطبش غلظتی، یون‌های مخالف (Na^+) تا حدودی بار سطحی غشا را تغییر می‌دهند که موجب عبور آسان‌تر یون کلرید (Cl^-) و در نتیجه کاهش پس‌زنی می‌شود [۱۳].

اگر نانولوله‌ها به خوبی توزیع نشوند یا اینکه مقدار زیادی از آن‌ها به ماتریس پلی‌آمیدی اضافه شوند، عبور آب افزایش یافته و پس‌زنی نمک ممکن است، به دلیل تشکیل فضاهای خالی درشت ایجاد شده حاصل از تجمع زیاد نانولوله‌ها کاهش یابد. مطابق شکل‌های ۹ و ۱۰،

جدول ۳- نتایج عملکردی غشای خالص و غشاهای لایه نازک دارای ۰/۰۵٪ وزنی PTNT12 و TNT12.

Table 3. Performance results of neat membrane and thin film membranes containing 0.05 wt% TNT12 and PTNT12.

Performance	Neat membrane	Membrane containing 0.05 wt% nanotube	
		Unmodified	Modified
Pure water flux (L/m ² h)	15.3	26.5	20.9
Solution flux containing copper ion	11.8	21.6	16.5
Copper ion rejection (%)	100	100	100
Solution flux containing sodium ion	12.2	16.7	16.7
Sodium ion rejection (%)	96.9	84.2	87.8

توازن و تبادل میان نفوذپذیری و پس زنی نمک است. در غلظت های بیشتر نانولوله های اصلاح شده، پس زنی افزایش می یابد. در غلظت بهینه ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله، شار بهبود یافته اما در غلظت های بیشتر نانولوله های اصلاح شده، به دلیل وجود گروه های عاملی در سطح لایه پلی آمیدی، بار سطحی افزایش (اثر Donnan) و در نتیجه پس زنی یون سدیم بهبود می یابد. شار آب خالص عبوری ۲۶/۵ L/m²h برای غشای دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله اصلاح نشده در مقایسه با غشای خالص به دلیل آب دوستی نانولوله ها و ایجاد منفذ های کوچک در ساختار غشا ۷۳/۲٪ افزایش یافت. حداکثر پس زنی برای غشای دارای ۰/۲٪ وزنی نانولوله PTNT12 به دلیل اندازه کم نانولوله ها و تأمین سد انرژی لازم برای پس زنی نمک ها ایجاد شد. حداکثر پس زنی یون سدیم برای غشای دارای ۰/۲٪ وزنی نانولوله PTNT12 حدود ۹۳/۱۱٪ به دست آمد که می تواند به دلیل کاهش قطر نانولوله ها و تأمین سد انرژی لازم برای پس زنی نمک ها باشد.

قدردانی

از حمایت مالی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل با اعتبارات پژوهشی به شماره های BNUT/389081/97 و BNUT/955150012/97 تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Jamaly S., Giwa A., and Hasan S.W., Recent Improvements in Oily Wastewater Treatment: Progress, Challenges, and Future Opportunities, *Int. J. Environ. Sci.*, **37**, 15-30, 2015.
- Ji Y., Qian W., Yu Y., An Q., Liu L., Zhou Y., and Gao C., Recent Developments in Nanofiltration Membranes Based on Nanomaterials, *Chin. J. Chem. Eng.*, **25**, 1639-1652, 2017.
- Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohamma A.W., and Abu Arabi M., A Comprehensive Review of Nanofiltration Membranes: Treatment, Pretreatment, Modelling, and Atomic Force Microscopy, *Desalination*, **170**, 281-308, 2004.

4. Oatley D.L., Llenas L., Pérez R., Williams P.M., Martínez-Lladó X., and Rovira M., Review of the Dielectric Properties of Nanofiltration Membranes and Verification of the Single Oriented Layer Approximation, *Adv. Colloid Interfac.*, **173**, 1-11, 2012.
5. Lau W.J., Gray S., Matsuura T., Emadzadeh D., Paul Chen J., and Ismail A.F., A Review on Polyamide Thin Film Nanocomposite (TFN) Membranes: History, Applications, Challenges and Approaches, *Water Res.*, **80**, 306-324, 2015.
6. Hoek E.M.V., Pendergast M.T.M., and Ghosh A.K., Nanotechnology-Based Membranes for Water Purification, Sustich R., Duncan J., and Savage N. (Eds.), *Nanotechnology Applications for Clean Water*, 2th ed., William Andrew, 2014.
7. Abu Tarboush B., Arafat H., Matsuura T., and Rana D., Recent Advances in Thin Film Composite (TFC) Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Desalination, *J. Appl. Member. Sci. Technol.*, **10**, 41-50, 2009.
8. Jeong B.H., Hoek E.M.V., Yan Y., Subramani A., Huang X., Hurwitz G., Ghosh A.K., and Jawor A., Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes, *J. Membr. Sci.*, **294**, 1-7, 2007.
9. Majumder M., Chopra N., Andrews R., and Hinds B.J., Enhanced Flow in Carbon Nanotubes, *Nature*, **438**, 44, 2005.
10. Abdullah M. and Kamarudin S.K., Titanium Dioxide Nanotubes (TNT) in Energy and Environmental Applications: An Overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **76**, 212-225, 2017.
11. Rajaeian B., Rahimpour A., Tade M.O., and Liu S., Fabrication and Characterization of Polyamide Thin Film Nanocomposite (TFN) Nanofiltration Membrane Impregnated with TiO₂ Nanoparticles, *Desalination*, **313**, 176-188, 2013.
12. Nativ P., Lahav O., and Gendel Y., Separation of Divalent and Monovalent Ions Using Flow-Electrode Capacitive Deionization with Nanofiltration Membranes, *Desalination*, **425**, 123-129, 2018.
13. Nambikkattu J., Kaleekkal N.J., and Jacob J.P., Metal Ferrite Incorporated Polysulfone Thin-Film Nanocomposite Membranes for Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020. DOI:org/10.1007/s11356-020-08024-8
14. Valamohammadi E., Behdarvand F., Tofighy M.A., and Mohammadi T., Preparation of Positively Charged Thin-Film Nanocomposite Membranes Based on the Reaction Between Hydrolyzed Polyacrylonitrile Containing Carbon Nanomaterials and HPEI for Water Treatment Application, *Sep. Purif. Technol.*, **242**, 116826, 2020.
15. Dong B., He B.L., Chai Y.M., and Liu C.G., Novel Pt Nanoclusters/Titanium Dioxide Nanotubes Composites for Hydrazine Oxidation, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 404-408, 2010.
16. Abdallah H., Moustafa A.F., AlAnezi A.A., and El-Sayed H.E.M., Performance of a Newly Developed Titanium Oxide Nanotubes/Polyethersulfone Blend Membrane for Water Desalination Using Vacuum Membrane Distillation, *Desalination*, **346**, 30-36, 2014.
17. Arruda L.B., Santos C.M., Orlandi M.O., Schreiner W.H., and Lisboa-Filho P.N., Formation and Evolution of TiO₂ Nanotubes in Alkaline Synthesis, *Ceram. Int.*, **41**, 2884-2891, 2015.
18. Subramaniam M.N., Goh P.S., Abdullah N., Lau W.J., Ng B.C., and Ismail A.F., Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using High Surface Area Titanate Nanotubes (TNT) Synthesized via Hydrothermal Method, *J. Nanopart. Res.*, **19**, 220-232, 2017.
19. Kang X., Cai W., Zhang S., and Cui S., Revealing the Formation Mechanism of Insoluble Polydopamine by Using a Simplified Model System, *Polym. Chem.*, **8**, 860-864, 2017.
20. Ouyang J., Guo B., Fu L., Yang H., Hu Y., Tang A., Long H., Jin Y., Chen J., and Jiang J., Radical Guided Selective Loading of Silver Nanoparticles at Interior Lumen and Out Surface of Halloysite Nanotubes, *Mater. Des.*, **110**, 169-178, 2016.
21. Aziz A.A., Wong K.C., Goh P.S., Ismail A.F., and Azelee I.W., Tailoring the Surface Properties of Carbon Nitride Incorporated Thin Film Nanocomposite Membrane for Forward Osmosis Desalination, *J. Water Process Eng.*, **33**, 101005, 2020.
22. Zhou Z., Lee J.Y., and Chung T.S., Thin Film Composite Forward-Osmosis Membranes with Enhanced Internal Osmotic Pressure for Internal Concentration Polarization Reduction, *Chem. Eng. J.*, **249**, 236-245, 2014.
23. Rahimpour A., Seyedpour S.F., Aghapour Aktij S., Dadashi Firouzjaei M., Zirehpour A., Arabi Shamsabadi A., Khoshhal Salestan S., Jabbari M., and Soroush M., Simultaneous Improvement of Antimicrobial, Antifouling, and Transport Properties of Forward Osmosis Membranes with Immobilized Highly-Compatible Polyrhodanine Nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 5246-5258, 2018.
24. Yah W.O., Takahara A., and Lvov Y.M., Selective Modification of Halloysite Lumen with Octadecylphosphonic Acid: New Inorganic Tubular Micelle, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1853-1859,

- 2012.
25. Wang D., Xuan L., Han G., Wong A.H.H., Wang Q., and Cheng W., Preparation and Characterization of Foamed Wheat Straw Fiber/Polypropylene Composites Based on Modified Nano-TiO₂ Particles, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **128**, 105674, 2020.
 26. Shah L.A., Malik T., Siddiq M., Haleem A., Sayed M., and Naeem A., TiO₂ Nanotubes Doped Poly(vinylidene fluoride) Polymer Membranes (PVDF/TNT) for Efficient Photocatalytic Degradation of Brilliant Green Dye, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 103291, 2019.
 27. Budiman H., Wibowo R., Zuas O., and Gunlazuardi J., Photo-electrochemical Properties of TiO₂ Nanotube Arrays: Effect of Different Polishing Method of Ti Substrate Prior to Anodization in Fluoride-H₂O₂-Containing Electrolyte, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1153**, 012073, 2019.
 28. Wang Z., Zhao S., Zhang W., Qi C., Zhang S., and Li J., Bio-inspired Cellulose Nanofiber-Reinforced Soy Protein Resin Adhesives with Dopamine-Induced Codeposition of "Water-Resistant" Interphases, *Appl. Surf. Sci.*, **478**, 441-450, 2019.
 29. Subramaniam M.N., Goh P.S., Lau W.J., Ismail A.F., Gürsoy M., and Karaman M., Synthesis of Titania Nanotubes/Polyaniline via Rotating Bed-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Enhanced Visible Light Photodegradation, *Appl. Surf. Sci.*, **484**, 740-750, 2019.
 30. Amini M., Seifi M., Akbari A., and Hosseinfard M., Polyamide-Zinc Oxide-Based Thin Film Nanocomposite Membranes: Towards Improved Performance for Forward Osmosis, *Polyhedron*, **179**, 114362, 2020.
 31. Tang C.Y., Fu Q.S., Criddle C.S., and Leckie J.O., Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2008-2014, 2007.
 32. Seyyed Shahabi S., Azizi N., Vatanpour V., and Yousefimehr N., Novel Functionalized Graphitic Carbon Nitride Incorporated Thin Film Nanocomposite Membranes for High-Performance Reverse Osmosis Desalination, *Sep. Purif. Technol.*, **235**, 116134, 2020.
 33. Rezaeian M.S., Mousavi S.M., Saljoughi E., and Akhlaghi Amiri H.A., Evaluation of Thin Film Composite Membrane in Production of Ionically Modified Water Applied for Enhanced Oil Recovery, *Desalination*, **474**, 114194, 2020.
 34. Lee H.D., Kim H.W., Cho Y.H., and Park H.B., Experimental Evidence of Rapid Water Transport Through Carbon Nanotubes Embedded in Polymeric Desalination Membranes, *Small*, **10**, 2653-2660, 2014.
 35. Gusev A.A. and Guseva O., Rapid Mass Transport in Mixed Matrix Nanotube/Polymer Membranes, *Adv. Mater.*, **19**, 2672-2676, 2007.
 36. Park J., Choi W., Kim S.H., Chun B.H., Bang J., and Lee K.B., Enhancement of Chlorine Resistance in Carbon Nanotube Based Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes, *Desalin. Water Treat.*, **15**, 198-204, 2010.
 37. Zhao X., Ma J., Wang Z., Wen G., Jiang J., Shi F., and Sheng L., Hyperbranched-Polymer Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes for Poly(vinylidene fluoride) Membranes: From Dispersion to Blended Fouling-Control Membrane, *Desalination*, **303**, 29-38, 2012.
 38. Matsuura T. and Sourirajan S., Reverse Osmosis Transport Through Capillary Pores under the Influence of Surface Forces, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 273-282, 1981.
 39. Yu M., Funke H.H., Falconer J.L., and Noble R.D., High Density, Vertically-Aligned Carbon Nanotube Membranes, *Nano Lett.*, **9**, 225-229, 2009.
 40. Zarrabi H., Yekavalangi M.E., Vatanpour V., Shockravi A., and Safarpour M., Improvement in Desalination Performance of Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane Using Amine-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube, *Desalination*, **394**, 83-90, 2016.
 41. Saeedi-Jurkueh A., Jafari A.J., Kalantary R.R., and Esrafil A., A Novel Synthetic Thin-Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane Modified by Graphene Oxide and Polyethylene Glycol for Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions, *React. Funct. Polym.*, **146**, 104397, 2020.
 42. Wu H., Tang B., and Wu P., MWNTS/Polyester Thin Film Nanocomposite Membrane: An Approach to Overcome the Trade-Off Effect Between Permeability and Selectivity, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16395-16400, 2010.
 43. Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Hinai H., Al-Obeidani S., Al-Belushi R., and Jackson D., Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes: A Critical Review, *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 2261-2296, 2005.