

# ساخت و ارزیابی غشای ترکیبی نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون / پلی وینیلیدن فلوراید به منظور تصفیه پساب

فهیمة پرویزیان\*، مهدیه سادات موسوی مطهر، سیدمحسن حسینی و احسان باقری پور

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۵

تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۱۳

## چکیده

در این پژوهش غشای ترکیبی نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون (PES) / پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) به روش وارونگی فازی تهیه گردید. از آنجا که پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید نسبت به سایر پلیمرها دارای خاصیت پیزوالکتریکی بالایی بوده می‌تواند در ترکیب با سایر پلیمرها منجر به تولید غشاهایی با ساختاری متفاوت و مقاوم در برابر گرفتگی گردد که قابلیت کاربرد در تصفیه پساب صنایع مختلف را دارا است. اثر افزودن غلظت‌های مختلف از پلی وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری بر عملکرد غشا بررسی شد. غشاهای تهیه‌شده توسط آنالیزهای فلاکس عبوری از غشا، انتخاب‌پذیری، درصد محتوای آب و عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) و FTIR مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید تا حدود ۲ درصد وزنی، محتوای آب و تخلخل غشا در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین فلاکس غشاهای بر پایه پلی اترسولفون / پلی وینیلیدن فلوراید در مقایسه با فلاکس غشای خالص بر پایه پلی اتر سولفون بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است. همچنین با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید تا حدود ۰/۵ درصد وزنی میزان پس‌دهی (انتخاب‌پذیری) حدود ۲۰٪ بهبود یافت.

**کلمات کلیدی:** تصفیه پساب، پلی اتر سولفون، پلی وینیلیدن فلوراید، غشا ترکیبی، نانوفیلتراسیون

## مقدمه

بسیار مهم است [۱]. به این منظور سیستم‌های گوناگونی طراحی شده‌اند که یکی از مهم‌ترین آنها استفاده از تکنولوژی غشایی است. سیستم‌های غشایی با توجه به سطح پایین مصرف انرژی، عدم ایجاد آلاینده‌گی و سهولت تبدیل به مقیاس‌های بزرگ‌تر جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند [۲-۴]. در این میان غشا به‌عنوان قلب یک فرآیند غشایی از عوامل تاثیرگذار بر بومی‌سازی و اقتصادی نمودن این‌گونه از سیستم‌ها به منظور بازیافت

در حال حاضر استفاده مجدد از آب مصرفی به منظور جبران بحران آب یکی از راه‌هایی است که به‌صورت تصفیه فاضلاب‌های تولید شده در بخش‌های مختلف انجام می‌شود. بنابراین فراهم کردن آب باکیفیت برای صنایع و جوامع مختلف و همچنین حذف و بازیافت اجزای سمی از فاضلاب‌های صنعتی

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: F-Parvizian@araku.ac.ir  
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3022.2402)

شده<sup>۲</sup> [۱۰]، پلی بنزوازیمیدازول<sup>۲</sup> [۱۱]، پلی اتر اترکتون سولفون<sup>۴</sup> [۱۲]، آکریلات آلوموکسان<sup>۵</sup> [۱۳ و ۱۴] جهت ساخت نوع خاصی غشا انجام گرفته است. اما اطلاعاتی در خصوص استفاده از پلی وینیلیدن فلوراید<sup>۶</sup> به عنوان افزودنی در غشا پایه بر مبنای پلی اتر سولفون به منظور ساخت غشا نانوفیلتراسیون در دسترس نیست. پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید دارای ساختاری نیمه کریستالی است که سبب شده مقاومت خوبی در حلال داشته باشد که استفاده از آن می تواند سبب شکل گیری غشایی با مورفولوژی متفاوت گردد. با توجه به مطالعات انجام گرفته در این پژوهش، سعی بر آن است تا نوعی غشای ترکیبی نانوفیلتراسیون بهبود یافته بر پایه پلیمر پلی اتر سولفون در ترکیب با پلی وینیلیدن فلوراید به عنوان افزودنی ساخته شود و عملکرد آن مورد ارزیابی قرار گیرد. هر چند که این پلیمر نیز دارای ماهیت آبگریز است اما به دلیل وجود تفاوت میان پارامتران حلال PVDF و PES، ترکیب این دو می تواند در ساختار و عملکرد غشا تأثیرگذار باشد. با توجه به ویژگی های ذاتی پلی وینیلیدن فلوراید غشا ترکیبی ساخته شده می تواند پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی مطلوبی در محیط های اسیدی و بازی داشته باشد [۱۶-۱۴]. همچنین می توان از PVDF به دلیل داشتن بالاترین ضریب پیروالکترونیک در میان سایر انواع پلیمرها در راستای ساخت و اصلاح غشاهایی با گرفتگی پایین به ویژه به منظور کاربردهای صنعتی بهره گرفت [۱۷]. غشاها با استفاده از روش وارونگی فازی و رسوبدهی توسط غوطه وری سازی ساخته شده و عملکرد آنها از نظر شار عبوری، میزان پس دهی و مورفولوژی به کمک آنالیزهایی مانند FTIR و عکس برداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است.

فلزات با ارزش از پسابها، تصفیه پساب های صنایع شیمیایی و بیولوژیکی، نمک زدایی و تغلیظ آب های شور و تولید نمک خوراکی محسوب می شود. از میان فرآیندهای غشایی نانو فیلتراسیون یک فرآیند نسبتاً جدید می باشد که توانایی جداسازی ذرات در مقیاس نانو و تصفیه آب در حجم انبوه را دارد [۵]. یکی از مشکلات غشاهای نانوفیلتراسیون جهت استفاده های صنعتی، جنس آنها است. به منظور رفع محدودیت های موجود در زمینه استفاده از غشاهای نانو فیلتراسیون در صنعت روش های مختلفی به کار گرفته شده است که از آن جمله می توان به استفاده از غشاهای نامتخلخل (چگال) موسوم به غشاهای پوسته پوسته که در آنها از موادی نظیر پلی سولفون، پلی اتر سولفون، پلی آمید، پلی وینیل کلراید و پلی وینیلیدن فلوراید استفاده می گردد، اشاره نمود. با اختراع غشاهای ترکیبی پیشرفت مهمی در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون حاصل شد [۶]. پلیمر پلی اتر سولفون به دلیل داشتن خواصی از قبیل پایداری حرارتی، مقاومت مکانیکی و مقاومت شیمیایی یکی از مهم ترین مواد پلیمری است که به طور وسیع در ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون به کار گرفته می شود. غشاهای بر پایه پلی اتر سولفون معمولاً به روش وارونگی فاز تهیه می شوند که ساختار غیرمتقارنی دارند. از معایب این نوع غشا می توان به آبگریزی نسبی آن اشاره کرد که ارتباط مستقیمی با گرفتگی غشا دارد [۷]. گرفتگی غشا یک ایراد مهم در فرآیند جداسازی است که در نتیجه سبب افزایش مصرف انرژی، کاهش طول عمر غشا و همچنین سبب عملکرد جداسازی غیرقابل پیش بینی غشا می شود. اصلاح ترکیبی، یکی از ساده ترین و کارآمدترین روش ها جهت بهبود عملکرد غشا است. تاکنون، پژوهش های متعددی در مورد ترکیب پلی اتر سولفون با سایر مواد پلیمری و نانو ذرات معدنی از جمله نانو تیوب های پیوند داده شده با سدیم ۴- استایرن سولفونات [۸]، پلی وینیل الکل<sup>۱</sup> [۹]، پلی اریلن اتر سولفون سولفون

1. PES/PVA
2. PES/SAPES
3. PES/polybenzimidazole
4. PES/SPEEK
5. PES/acrylate-alumoxane
6. PES/PVDF

## مواد و روش انجام آزمایش‌ها

## مواد و ترکیبات مورد استفاده

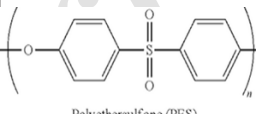
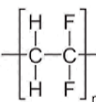
در این تحقیق پلی‌اتر سولفون (PES) به‌عنوان پلیمر پایه غشا، پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF)، پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدن (PVP) با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ g/mol تولید شرکت مرک آلمان به‌عنوان حفره‌ساز و دی‌متیل‌استامید (DMAC) از مرک آلمان به‌عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفته است. در تمام آزمایش‌ها از آب بدون یون به‌عنوان ضد حلال (حمام انعقاد) استفاده گردید. ساختار شیمیایی PES و PVDF در جدول ۱ نشان داده شده است. از محلول نمک سدیم سولفات در آب بدون یون به‌عنوان خوراک در تمام آزمایش‌ها استفاده شد.

## روش ساخت غشا نانوفیلتراسیون PES/PVDF

همه غشاها به روش وارونگی فاز تهیه گردیدند. به این منظور در ابتدا محلول‌های همگن با غلظت‌های مختلف از پلی‌اتر سولفون/ پلی‌وینیلیدن فلوراید و پلی‌وینیل‌پیرولیدن به‌عنوان حفره‌ساز در حلال

دی‌متیل‌استامید با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تهیه گردیدند. نسبت اجزای محلول پلیمری در نمونه غشاهای  $M_1$  تا  $M_5$  در جدول ۲ نشان داده شده است. بعد از به‌دست آمدن محلول‌های پلیمری یکنواخت، جهت حذف حباب‌های حل‌شده در آنها به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار گرفتند. سپس با استفاده از یک فیلم‌کش دستی محلول‌های پلیمری با ضخامت ثابت  $150\ \mu$  بر روی شیشه‌های صاف قالب‌گیری شدند و فوراً در دمای اتاق به داخل حمام غیر حلال (آب بدون یون) انتقال داده شدند و به مدت ۵ min در آن قرار گرفتند. در این مرحله تبادل فاز بین حلال و غیر حلال باعث شکل‌گیری غشا گردید. بعد از جداسازی فازی و شکل‌گیری کامل غشاها، نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آب بدون یون شسته شده و به منظور استخراج کامل حلال باقی‌مانده به مدت ۲۴ h درون یک ظرف محتوی آب بدون یون قرار داده شدند.

جدول ۱ مشخصات پلیمرهای پایه غشا

| ماده                        | شرکت سازنده  | جرم مولکولی (g/mol) | ساختار شیمیایی  | پارامتر انحلال $(\text{Cal}/\text{cm}^3)^{(0.5)}$ |
|-----------------------------|--------------|---------------------|---|---|
| پلی‌اتر سولفون (PES)        | مرک آلمان    | ۵۸۰۰۰               | <br>Polyethersulfone (PES) | ۱۱/۹  |
| پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) | سیگما آلدريج | ۵۳۴۰۰۰              |                            | ۱۵/۱  |

جدول ۲ نسبت اجزا در محلول پلیمری مورد استفاده در ساخت نمونه غشا

| شماره غشا | دی‌متیل‌استامید (%) (DMAC) | پلی‌وینیل‌پیرولیدن (%) (PVP) | پلی‌وینیلیدن فلوراید (%) (PVDF) | پلی‌اتر سولفون (%) (PES) | درصد وزنی (PVDF) در فاز پلیمر |
|-----------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| $M_1$     | ۸۱                         | ۱                            | ۰                               | ۱۸                       | ۰/۰                           |
| $M_2$     | ۸۱                         | ۱                            | ۰/۰۹                            | ۱۷/۹۱                    | ۰/۵                           |
| $M_3$     | ۸۱                         | ۱                            | ۰/۱۸                            | ۱۷/۸۲                    | ۱/۰                           |
| $M_4$     | ۸۱                         | ۱                            | ۰/۲۷                            | ۱۷/۷۳                    | ۱/۵                           |
| $M_5$     | ۸۱                         | ۱                            | ۰/۳۶                            | ۱۷/۶۴                    | ۲/۰                           |

نیروی محرکه فشاری لازم گاز نیتروژن به درون محفظه سل تزریق شد. نمایی از سیستم فیلتراسیون انتها بسته در شکل ۱ نشان داده شده است.

ابتدا غشاها را به مدت ۱۰ min و در فشار ۵ bar بار در تماس با آب بدون یون قرار داده شد تا علاوه بر فشرده شدن غشا، ساختار آن در زیر فشار یکپارچه گردد. سپس فشار به ۴ bar کاهش یافته تا میزان شار یکنواخت تری هنگام انجام فرآیند جداسازی به دست آید. میزان شار آب خالص عبوری از غشا به کمک رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۱۷]:

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

که در این رابطه  $J_v$  شار آب خالص برحسب  $L/m^2 \cdot h \cdot V$ ، حجم فلاکس نفوذ کرده برحسب لیتر،  $A$  مساحت سطح فعال غشا برحسب مترمربع و  $\Delta t$  زمان فرآیند جداسازی برحسب ساعت است. در این هنگام، مخزن سل خالی شده و با محلول نمک سولفات سدیم تهیه شده پر گردیده و در فشار ۴ bar و هر ۱۰ min میزان فلاکس عبوری محاسبه می‌گردد. انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده (مقدار پس‌دهی نمک) بدین صورت محاسبه می‌گردد [۱۸]:

$$\% \text{Rejection} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

به طوری که  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب مقادیر غلظت محلول نمک سدیم سولفات در محلول عبوری از غشا و محلول خوراک ورودی هستند که برای آنالیز آن‌ها از دستگاه هدایت سنج (مدل Ohaus ساخت آمریکا) استفاده گردیده است.

## روش‌های ارزیابی غشا

### تحلیل FT-IR

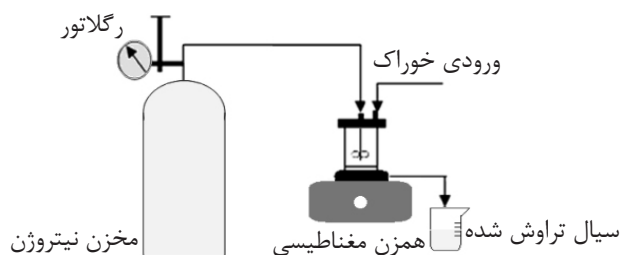
ساختار مولکولی و پیوند شیمیایی غشاهای پلی‌اتر سولفون خالص و پلی اتر سولفون/پلی وینیلیدن فلوراید (PES/PVDF)، با استفاده از آنالیز FTIR توسط دستگاه تبدیل فوریه طیف مادون قرمز مدل (Galaxy series 5000) بین محدوده عدد موج ۴۰۰ تا  $1800 \text{ cm}^{-1}$  مورد ارزیابی قرار گرفتند.

### عکس میکروسکوپ الکترونی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی، برای ارزیابی سطح غشاها و مقطع عرضی آن‌ها به کار گرفته شد. برای آماده‌سازی غشاها جهت تهیه عکس‌های میکروسکوپ الکترونی، ابتدا غشاها درون نیتروژن مایع به مدت ۶۰ تا ۹۰ s، قرار داده شد. قطعات کوچک یخ‌زده شده غشاها شکسته و در محیط جهت خشک شدن، نگهداشته شدند. نمونه‌های خشک شده جهت هدایت الکتریکی، توسط طلا لایه‌نشینی شدند و در شرایط خلأ بالا در ۲۰ kV با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (مدل Philips، Model XL30) عکس‌برداری گردیدند.

### فلاکس و پس‌دهی غشاها

از ماژول انتها بسته با قطر داخلی ۴/۵ cm و مساحت سطح فعال غشا برابر با  $11/94 \text{ cm}^2$  به منظور اندازه‌گیری میزان فلاکس عبوری و پس‌دهی (انتخاب‌پذیری) غشاهای تهیه شده استفاده گردید. همچنین در طول انجام آزمایش‌ها جهت ایجاد



شکل ۱ نمایی از نحوه اتصال تجهیزات سل نانوفیلتراسیون

## محتوای آب

محتوای آب، با توجه به تفاوت وزن غشای خشک ( $W_d$ ) و غشای تر ( $W_w$ ) با استفاده از رابطه ۳ محاسبه می‌گردد [۱۹].

$$\% \text{water content} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \quad (3)$$

درصد تخلخل غشاها و میانگین اندازه حفرات سطحی

تخلخل کلی غشا با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\% \text{porosity}(\varepsilon) = \frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \times 100 \quad (4)$$

که در رابطه بالا  $V_m$  و  $f_p$  به ترتیب دانسیته آب ( $\text{g/cm}^3$ ) و حجم قطعات کوچک غشا ( $\text{cm}^3$ ) است. به منظور حداقل سازی خطای آزمایش، اندازه گیری‌ها برای هر غشا سه بار تکرار و سپس مقدار میانگین آن‌ها گزارش شده است. میانگین اندازه حفرات سطحی با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود که بر مبنای فلاکس آب خالص است [۲۰]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)\delta\eta LQ}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (5)$$

که در رابطه بالا  $\varepsilon$  تخلخل غشاها،  $\eta$  ویسکوزیته آب ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )،  $L$  ضخامت غشا (m)،  $Q$  شار آب خالص نفوذ کرده ( $\text{m}^3/\text{s}$ )،  $A$  سطح مقطع مؤثر غشا و  $\Delta P$  فشار عملیاتی ۴ bar است.

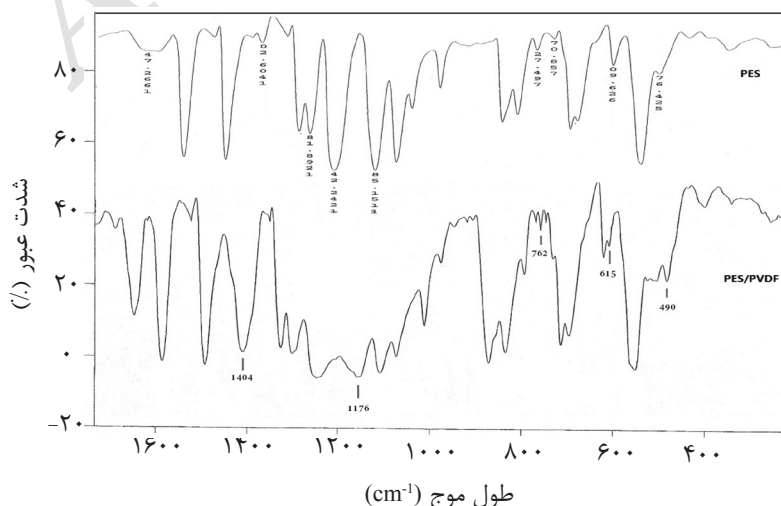
## ارزیابی و تحلیل نتایج عملکرد غشاهای تهیه شده

## ارزیابی تست FT-IR

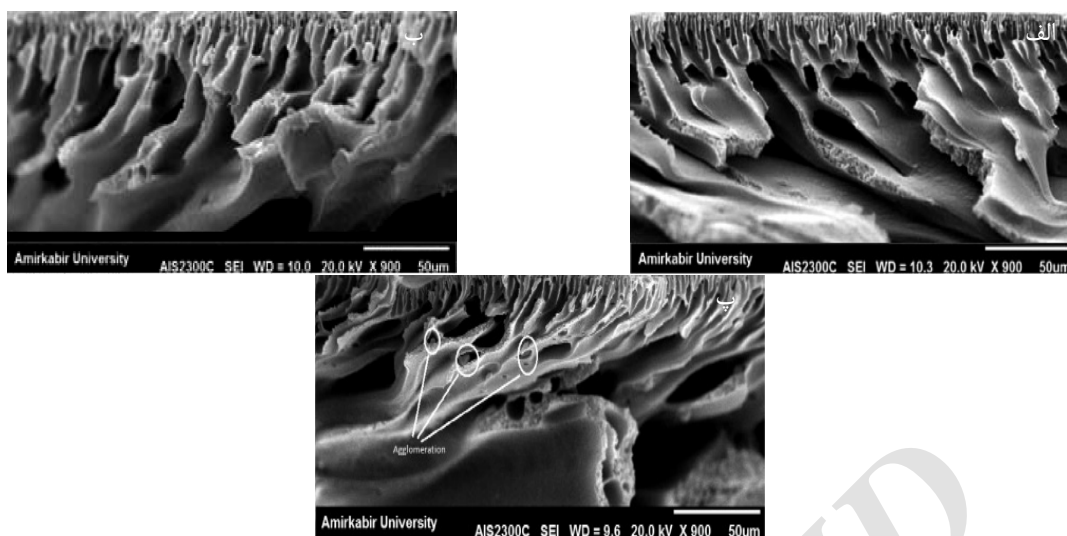
طیف‌های FT-IR غشاهای پلی‌اترسولفون خالص و پلی‌اترسولفون/پلی‌وینیلیدن فلوراید در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۱، گروه‌های عاملی پلی‌وینیلیدن فلوراید،  $\text{CH}_2$  و  $\text{CF}_2$  است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک موجود در محدوده  $1404$  تا  $1485 \text{ cm}^{-1}$  وجود گروه عاملی  $\text{CH}_2$ - را تأیید می‌کند. همچنین ارتعاش در عددهای موج  $275$  و  $1178 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به کشش متقارن و غیرمتقارن  $\text{CH}_2$ - مربوط می‌شود [۱۵]. تغییر ارتعاش در طول موج‌های بین  $615$  -  $626$  و  $762$  -  $796 \text{ cm}^{-1}$  به‌عنوان یکی از مشخصه‌های پیک پلی‌وینیلیدن فلوراید در نظر گرفته شده است. نتایج به‌دست‌آمده، وجود پلی‌وینیلیدن فلوراید را در ساختار غشا به اثبات می‌رساند [۱۵ و ۲۱].

## نتایج عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (مورفولوژی غشا)

تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی (SEM) از مقطع عرضی دو نمونه از غشاهای  $M_1$ ،  $M_2$  و  $M_4$  در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، با افزودن پلی‌وینیلیدن فلوراید به محلول پلیمری، ساختار غشا در مقایسه با غشای خالص به‌وضوح تغییر کرده است.



شکل ۲ نتایج آنالیز FTIR برای نمونه غشای پلی‌اترسولفون خالص و پلی‌اترسولفون/پلی‌وینیلیدن فلوراید



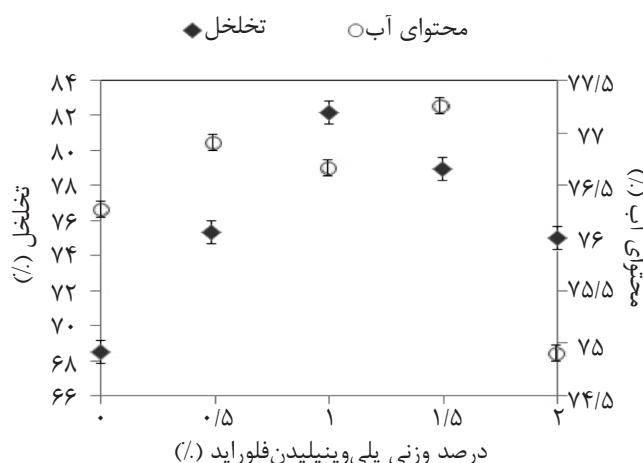
شکل ۳ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشاهای پلی‌اتر سولفون / پلی‌وینیلیدن فلوراید (الف) پلی‌وینیلیدن فلوراید صفر درصد وزنی، (ب) پلی‌وینیلیدن فلوراید ۵٪ و (پ) پلی‌وینیلیدن فلوراید ۱۵٪

است. به همین سبب با افزایش پلی‌وینیلیدن فلوراید تا غلظت ۱۵٪، شار و تخلخل غشاها کاهش یافته است.

#### بررسی محتوای آب و تخلخل غشا

درصد محتوای آب، مستقیماً به آب‌گریز بودن غشا مربوط می‌شود [۲۳]. تأثیر غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید افزوده شده به محلول پلیمری بر محتوای آب و همچنین تخلخل غشا در شکل ۴ ارائه شده است. به‌طور کلی با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید به محلول پلیمری، محتوای آب کمتر شده است. اما همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید تا ۵٪ منجر به افزایش محتوای آب شده است. این افزایش ممکن است به‌دلیل ناسازگار بودن دو پلیمر پلی‌اتر سولفون و پلی‌وینیلیدن فلوراید باشد که منجر به افزایش نرخ وارونگی فاز هنگام شکل‌گیری غشا و تشکیل فضاهای خالی بزرگ (افزایش تخلخل) در زیر لایه شده که سبب افزایش بیش‌تر جذب آب گردیده است [۲۲ و ۱۴]. در ادامه با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید به محلول پلیمری از ۵٪ تا ۲۰٪، محتوای آب کاسته شده است.

غشای پلی‌اتر سولفون خالص دارای لایه‌جداساز ضخیم، حفرات متوسط و مویین مانند در زیر لایه است. چنین ساختاری سبب شار (فلاکس) کم و عملکرد انتخاب‌گری بالاتر می‌گردد [۱۴]. با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری تا حدود ۵٪ (غشای  $M_2$ )، اندازه حفرات سطحی و تعدادشان تا حدی افزایش یافته است که در نتیجه منجر به بهبود شار نسبت غشای بر پایه پلی‌اتر سولفون شده است. افزایش نسبی تخلخل غشا می‌تواند به‌دلیل تأخیر در جدایش فازی باشد. همچنین با توجه به اینکه امتزاج‌پذیری مخلوط پلیمرها به اختلاف پارامتر انحلال آنها بستگی دارد، وجود اختلاف  $(\text{Cal}/\text{cm}^2)^{1/2}$  ۳/۹۱ بین پارامتر انحلال این دو پلیمر سبب ناسازگاری و برهم‌کنش ضعیف بین آنها می‌گردد. بنابراین مولکول‌های حلال و غیرحلال ممکن است به‌آسانی از میان دو فاز عبور کنند که در نتیجه سبب به‌وجود آمدن لایه جداساز نازک‌تر و تشکیل حفرات بزرگ‌تر در لایه جداساز می‌گردد [۲۲ و ۱۴]. در درصدهای بالاتر PVDF با توجه به ناسازگاری دو پلیمر کلوخه‌هایی از آن در ساختار مشاهده می‌گردد که بعضاً سبب انسداد برخی از حفرات موجود در ساختار نیز شده



شکل ۴ تأثیر غلظت پلی وینیلیدن فلوراید بر محتوای آب و تخلخل غشاها

این کاهش ممکن است به دلیل خواص طبیعی آب‌گریزی پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید باشد که با افزایش مقدار آن در محلول پلیمری، سبب شده که غشای بر پایه پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید، آب‌گریزتر شود و منجر به کاهش محتوای آب شده است [۱۴ و ۱۵].

به‌طور کلی، تخلخل غشاهای بر پایه پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید نیز در مقایسه با تخلخل غشای بر پایه پلی اترسولفون خالص افزایش یافته است که عکس‌های میکروسکوپ الکترونی این افزایش تخلخل را اثبات می‌کند. این احتمال وجود دارد که افزایش نرخ تبادل بین حلال و غیرحلال (جدایش آنی) موجب ایجاد غشایی با ساختار متخلخل و تأخیر در جدایش سبب کاهش تخلخل گردد [۲۴ و ۲۵]. بنابراین اثر متقابل ضعیف بین زنجیره‌های پلیمری بین پلی اترسولفون و پلی وینیلیدن فلوراید منجر به افزایش فاصله بین این دو زنجیره می‌شود که در نتیجه آن سبب افزایش فاصله بین دو فاز می‌شود که در نتیجه غشا را متخلخل‌تر می‌سازد [۱۴].

نتایج تخلخل و محتوای آب در شکل ۴ این فرضیه را تایید می‌کند که اضافه نمودن PVDF تا غلظت ۰/۵٪ سبب بروز ناسازگاری میان ترکیب پلیمرها شده که در نتیجه افزایش ناپایداری ترمودینامیکی ناشی از آن، ساختاری بازتر ایجاد گردیده است. در غلظت‌های بالاتر از ۰/۵٪ وزنی از PVDF تخلخل و معکوس دارد.

محتوای آب، هر دو کاهش یافته‌اند. افزایش جرم مولکولی در پلیمرها به منزله افزایش تعداد مونومرها در هر زنجیره از پلیمر است. در مقدار ثابت از پلیمر در محلول‌های پلیمری هر چه غلظت پلیمر PVDF بیشتر شود، تعداد زنجیره‌های بلند PVDF که دارای جرم مولکولی ۵۳۴۰۰۰ دالتون است افزایش می‌باید و تعداد زنجیره‌های نسبتاً کوتاه PES که دارای جرم مولکولی ۵۳۰۰۰ دالتون است کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل ثابت بودن مقدار حلال، تحرک زنجیره‌های پلیمری را کاهش و ویسکوزیته را افزایش دهد. افزایش ویسکوزیته در این دسته از غلظت‌ها توانسته است به‌عنوان عامل غالب، نرخ وارونگی فازی را کاهش و ساختاری متراکم‌تر را ایجاد نماید. همچنین به منظور تعیین میزان آب‌دوستی سطح غشاهای ساخته‌شده، آنالیز زاویه تماس انجام شده است. در شکل ۵ نمونه تصاویر انجام تست آب‌دوستی ارائه شده است. همچنین مقادیر زاویه تماس سطح غشاهای پلی اترسولفون خالص و آمیخته پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید، در جدول ۳ بیان شده است. با توجه به مقادیر موجود در جدول، با افزایش محتوای پلی وینیلیدن فلوراید در ساختار غشاها، زاویه تماس افزایش یافته است. زاویه تماس با خاصیت آب‌دوستی غشا یک رابطه معکوس دارد.



شکل ۵ نمونه تست تعیین زاویه تماس

گریز بودن پلیمر پلی‌وینیلیدن‌فلوراید باشد، که سبب شده است غشاهای بر پایه پلی‌اترسولفون/ پلی‌وینیلیدن‌فلوراید آب‌گریز شوند [۱۵]. کاهش شار در غلظت ۰/۵ تا ۱/۵٪ از PVDF فرضیه ارائه شده برای تغییرات تخلخل و محتوای آب را تایید می‌کند. همچنین این احتمال نیز وجود دارد که ناسازگاری باعث شود پلیمر پلی‌وینیلیدن‌فلوراید درون حفرات تجمع کند و سبب گرفتگی شود و منجر به کاهش فلاکس آب‌خالص گردد که در تصویر SEM (شکل ۳) نیز برخی از این کلوگی‌ها مشاهده می‌گردد. روند تغییرات داده‌های مربوط به شار آب خالص شبیه به روند نتایج نمودار اندازه حفرات سطحی است؛ که جهت مقایسه در یک شکل گزارش شده است. اثر غلظت پلی‌وینیلیدن‌فلوراید بر روی شار عبوری از نمونه‌های ساخته‌شده در شکل ۷ گزارش شده است. فاکتورهای مؤثر در روند شار عبوری از غشا، معمولاً شامل تخلخل غشا، ضخامت لایه جداساز، اندازه حفرات سطحی و آب‌دوست بودن ساختار غشا هستند [۲۶]. کاهش ضخامت لایه جداساز، افزایش در تخلخل و افزایش اندازه حفرات سطحی سبب افزایش میزان شار عبوری از غشا می‌شوند. با توجه به نمودار، شار عبوری از غشاهای آمیخته به پلی‌وینیلیدن‌فلوراید در مقایسه با غشای بر پایه پلی‌اترسولفون خالص افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل افزایش در تخلخل و افزایش اندازه حفرات سطحی باشد. در محدوده غلظت ۱/۵٪ پلی‌وینیلیدن‌فلوراید، شار عبوری کاسته شد. این کاهش برای نمونه‌های  $M_3$  و  $M_4$  ممکن است به علت کاهش در محتوای آب ناشی از افزایش آب‌گریزی غشا باشد [۱۵].

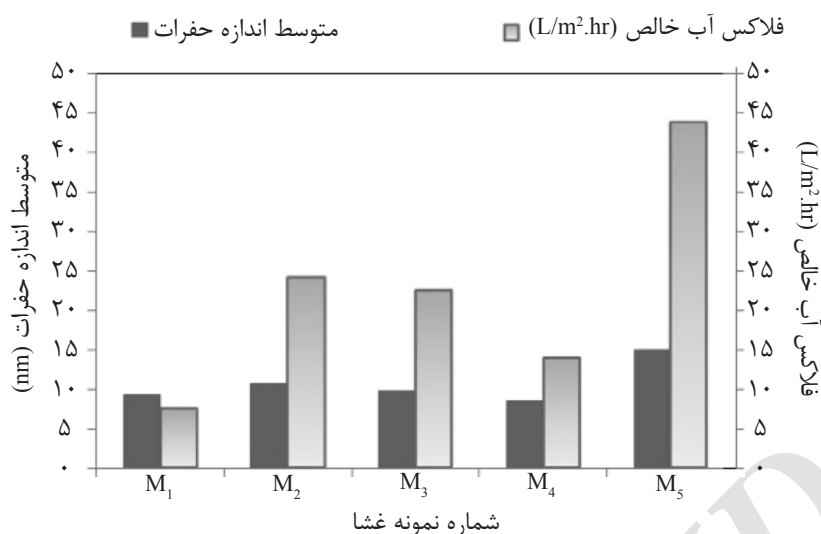
جدول ۳ زاویه تماس سطح نمونه غشای ساخته شده

| زاویه تماس سطح (درجه) | غلظت پلی‌وینیلیدن‌افزوده شده (%) |
|-----------------------|----------------------------------|
| ۶۶/۷۷                 | ۰                                |
| ۶۶/۴۹                 | ۰/۵                              |
| ۷۵/۵۲                 | ۱                                |
| ۷۶/۲۵                 | ۱/۵                              |
| ۷۸/۴۶                 | ۲                                |

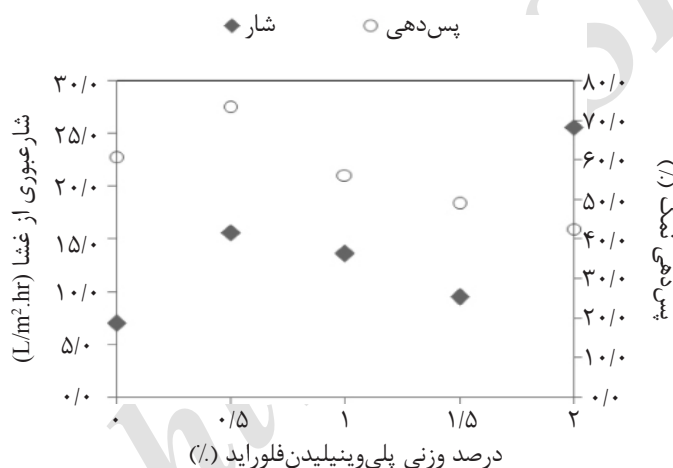
این بدین معناست که هر چه زاویه تماس سطح غشا کوچک‌تر باشد، غشا آب‌دوست‌تر است و هر چه زاویه تماس سطح غشا بزرگ‌تر باشد، غشا آب‌گریزتر است. بنابراین، به‌طور کلی آب‌دوستی غشاهای ترکیبی شده با افزایش درصدوزنی پلی‌وینیلیدن‌فلوراید کاهش یافته است.

بررسی اندازه حفرات سطحی، فلاکس آب خالص، شار عبوری از غشا و پس‌دهی نمک سولفات‌سدیم اثر غلظت پلی‌وینیلیدن‌فلوراید، در ساختار غشاها بر روی فلاکس آب خالص و اندازه حفرات سطحی غشاهای ( $M_1-M_3$ )، در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، به‌طور کلی فلاکس آب خالص نسبت به نمونه  $M_1$  افزایش یافته است. این افزایش می‌تواند به علت افزایش فضاهای خالی (تخلخل) و افزایش اندازه حفرات سطحی باشد که در عکس میکروسکوپ الکترونی شکل ۳ این افزایش تخلخل مشاهده می‌شود و همچنین افزایش اندازه حفرات در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ در محدوده ۰/۵٪ تا ۱/۵٪ پلی‌وینیلیدن‌فلوراید، فلاکس آب خالص دچار کاهش شده است. این کاهش فلاکس ممکن است به علت خاصیت آب





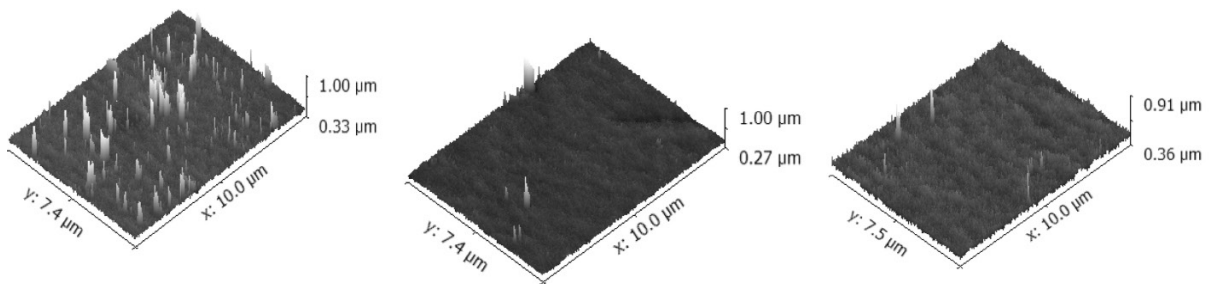
شکل ۶ مقایسه روند تغییرات فلاکس آب خالص و میانگین اندازه حفرات سطحی



شکل ۷ اثر غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید بر شار عبوری و پس‌دهی نمک (انتخاب پذیری)

منجر به جذب بیشتر آب گردیده است. شکل ۸ نشان‌دهنده عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح غشاهای ساخته‌شده است که به منظور نشان دادن زبری و صافی سطح، سه‌بعدی شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود در غلظت‌های بالای پلی‌وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری، به دلیل کاهش حلالیت پلی‌وینیلیدن فلوراید، سطح زبرتر و چروکیده‌تری ایجاد شده است. افزایش پس‌دهی غشای M<sub>2</sub> را می‌توان به صاف‌تر بودن سطح این غشا اشاره کرد که در شکل ۸ (ب) نشان داده شده است. در ادامه، با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید از ۰/۵٪ به ۲٪، پس‌دهی نمک کاسته شد.

هم‌چنین می‌توان پیش‌بینی کرد به علت ناسازگار بودن دو پلیمر، کلوخه‌هایی در ساختار غشا ایجاد شده که سبب گرفتگی در حفرات غشا شده است. اثر افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید در غشاهای ساخته‌شده بر پایه پلی‌اتر سولفون، بر روی پس‌دهی نمک در شکل ۷ گزارش شده است. در ابتدا با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید در حدود ۰/۵٪ به محلول پلیمری، پس‌دهی نمک افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شد، در این محدوده از غلظت، محتوای آب غشای M<sub>2</sub> افزایش یافته است. در واقع می‌توان گفت که افزایش در محتوای آب برای غشای M<sub>2</sub> نسبت به حالت اول یعنی پلی‌اتر سولفون خالص،



شکل ۸ تصاویر سه بعدی سطح از غشای آمیخته پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید الف) ۰٪ PVDF ب) ۵٪ درصد وزنی PVDF و ج) ۲٪ PVDF

به کارگیری دی متیل استامید به عنوان حلال، به روش وارونگی فاز ساخته شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید، تخلخل به طور عمده افزایش یافت که با توجه به عکس های میکروسکوپ الکترونی تأیید می گردد. طیف فوریه مادون قرمز (FT-IR)، حضور پلی وینیلیدن فلوراید را در ساختار غشای بر پایه پلی اتر سولفون نشان می دهد. بررسی محتوای آب نشان داد که به طور کلی با افزایش پلی وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری، آب دوستی غشا کاسته شد و در واقع به دلیل خاصیت طبیعی آب گریز بودن دو پلیمر پلی اترسولفون و پلی وینیلیدن فلوراید، غشاها آب گریز تر شدند. نتایج نشان داد که حضور پلی وینیلیدن فلوراید به عنوان افزودنی، سبب افزایش فلاکس آب خالص و افزایش شار عبوری از غشاهای آمیخته پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید در مقایسه با غشای بر پایه پلی اترسولفون شد. به علاوه نتایج نشان داد، انتخاب پذیری نمک (پس دهی) با افزایش پلی وینیلیدن فلوراید در حدود ۵٪ افزایش یافت و سپس با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید، پس دهی کاهش یافت. با توجه به نتایج به دست آمده از تست های شار و پس دهی نمک، غشای آمیخته پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید که حاوی ۵٪ پلی وینیلیدن فلوراید است، دارای عملکردی مطلوب و بهینه است.

این کاهش در پس دهی نمک، می تواند به علت تشکیل فضاهای خالی بزرگ باشد که در نتیجه انتقال محلول نمک سولفات سدیم از درون غشا را آسان می کند. همچنین این کاهش در پس دهی نمک در غشاهای  $M_3$ ،  $M_4$ ،  $M_5$  می تواند به سبب خاصیت آب گریز بودن پلی وینیلیدن فلوراید و آب گریز شدن غشای بر پایه پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید باشد. کاهش در پس دهی نمک، ممکن است به علت زبری در سطوح این غشاها باشد که در شکل (۸ ج) نشان داده شده است. با توجه به شکل های ۶ و (۸ ج)، اندازه حفرات سطحی و زبری سطح برای غشای  $M_3$  افزایش یافته است؛ در نتیجه موجب کاهش پس دهی نمک (انتخاب پذیری) و افزایش شار عبوری شده است. از مقایسه عملکرد غشاهای آمیخته پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید و غشای بر پایه پلی اترسولفون خالص؛ می توان نتیجه گیری کرد که غشای شماره ۲ حاوی ۵٪ پلی وینیلیدن فلوراید با پس دهی نمک بالا و شار عبوری مناسب، عملکرد مناسبی نسبت به سایر غشاها داشته است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای آمیخته نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون و با استفاده از پلی وینیلیدن فلوراید به عنوان افزودنی به پایه غشا و نیز با

مراجع

- [1]. Nat K., "Membrane separation processes," Prentice Hall of India Private Limited, New Delhi-110001, GH Patel College of Engineering and Technology Eastern Economy Edition, 2008.
- [2]. Baker R. W., "Membrane technology and application," John Wiley & Sons, Ltd, Membrane Technology and Research, Inc. Menlo Park, California, 2<sup>ed</sup>, 2004.
- [3]. Lonsdale H. K., "Membrane separation processes", Membrane Science, Vol. 12, pp. 132-133, 1982.
- [4]. Bollinger W. A. and Maclean D. L., "Separation systems for oil refining and production," Chemical Engineering Progress, Vol. 78, pp. 27-32, 1982.
- [5]. Srikanth G., "Membrane Separation Processes," Technology and Business Opportunities, Water Conditioning and Purification, pp. 1- 4, 2008.
- [6]. Helakorpi P., Mikkonen H., Myllykoski L. and Keiski R., "Nanofiltration in the dairy industry: case study: effect of nanofiltration on lactose crystallization," Proceedings World filtration Congress 8, Brighton, pp. 914-917, 2000.
- [7]. Zhao C., Xue J., Ran F. and Sun S., "Modification of polyethersulfone membranes –A review of methods," Progress in Materials Science, Vol. 58, pp. 76–150, 2013.
- [8]. Zhu J., Guo N., Zhang Y., Yu L. and Liu J., "Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP," Journal of Membrane Science, Vol. 465, pp. 91–99, 2014.
- [9]. Pourjafar S., Rahimpour A. and Jahanshahi M., "Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for better performance and surface properties," Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, pp. 1398–1405, 2012.
- [10]. Hwang H. Y., Kim D. J., Yim W. J. and Nam S. Y., "PES/SPAES blend membranes for nanofiltration: The effects of sulfonic acid groups and thermal treatment," Desalination, Vol. 289, pp. 72–80, 2012.
- [11]. Zhu W. P., Sun S. P., Gao J., Fu F. J. and Chung T. S., "Dual-layer polybenzimidazole /polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater," Journal of Membrane Science, Vol. 456, pp. 117–127, 2014.
- [12]. Lau W.J. and Ismail A. F., "Theoretical studies on the morphological and electrical properties of blended PES/SPEEK nanofiltration membranes using different sulfonation degree of SPEEK," Journal of Membrane Science, Vol. 334, pp. 30–42, 2009.
- [13]. Daraei P., Madaeni S. S., Ghaemi N. , Khadivi M. A., Rajabi L., Derakhshan A. A. and Seyedpour F., "PAA grafting onto new acrylate-alumoxane/PES mixed matrix nano-enhanced membrane: Preparation, characterization and performance in dye removal," Chemical Engineering Journal, Vol. 221, pp. 111–123, 2013.
- [14]. Wu L., Sun J. and Wang Q., "Poly (vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology," Journal of Membrane Science, Vol. 285, pp. 290–298, 2006.
- [15]. Zhang J., Wang Q., Wang Z., Zhu C. and Wu Z., "Modification of poly (vinylidene- fluoride)/polyethersulfone blend membrane with polyvinyl alcohol for improving antifouling ability," Journal of Membrane Science, Vol. 466,

- pp. 293–301, 2014.
- [16]. Rahimpour A., Jahanshahi M., Rajaeian B. and Rahimnejad M., "TiO<sub>2</sub> entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties," *Desalination*, Vol. 278, pp. 343–353, 2011.
- [17]. Ansari S., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Fabrication of novel poly (phenylene ether ether sulfone) based nanocomposite membrane modified by Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> nanoparticles and ethanol as organic modifier," *Desalination*, Vol. 357, pp. 189–196, 2015.
- [18]. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S. S., Daraei P., Astinchap B., Zinadini S. and Razavizadeh S. H., "Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance," *Applied Surface Science*, Vol. 349, pp. 66–77, 2015.
- [19]. Mobarakabad P., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Fabrication and characterization of poly (phenylene ether-ether sulfone) based nanofiltration membranes modified by titanium dioxide nanoparticles for water desalination," *Desalination*, Vol. 365, pp. 227–233, 2015.
- [20]. Hamid N. A. A., Ismail A. F., Matsuura T., Zularisam A. W., Lau W. J., Yuliwati E. and Abdullah M. S., "Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO<sub>2</sub>) ultrafiltration membranes for humic acid removal," *Desalination*, Vol. 273, pp. 85–92, 2011.
- [21]. Boributh S., Chanachai A. and Jiratananon R., "Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling," *Journal of Membrane Science*, Vol. 342, pp. 97–104, 2009.
- [22]. Madaeni S. S. and Pourghorbani R., "Preparation of PVDF/PES Blend Membranes for Cold Sterilization of Water and Milk," *Advances in Polymer Technology*, Vol. 32, pp. 141–152, 2013.
- [23]. Boricha A. G. and Murthy Z. V. P., "Preparation of N,O-carboxymethyl chitosan/cellulose acetate blend nanofiltration membrane and testing its performance in treating industrial wastewater," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 157, pp. 393–400, 2010.
- [24]. Madaeni S. S. and Rahimpour A., "Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 16, pp. 717-724, 2005.
- [25]. Shen L., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z. and Fan K., "Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes," *Desalination*, Vol. 293, pp. 21–29, 2012.
- [26]. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S. S. Daraei, P., Khadivi M. A. and Falsafi M., "Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: Preparation, characterization and biofouling resistance," *Applied Surface Science*, Vol. 313, pp. 207–214, 2014.