

ساخت و ارزیابی ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن پلی وینیل کلرید/پلی اتیلن گلایکول برای استفاده در فرایند الکترودیالیز

سید محسن حسینی*⁺، علیرضا حمیدی، فهیمه پرویزیان، عبدالرضا مقدسی

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

چکیده: در این پژوهش اثر اختلاط پلیمرهای (پلی وینیل کلرید/پلی اتیلن گلایکول) بر ویژگی‌های شیمی/فیزیکی و جداسازی غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن مورد مطالعه قرار گرفت. غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از روش تغییر فاز و روش قالب گیری محلول پلیمری تهیه شدند. نتیجه‌ها نشان داد که میزان محتوای آب و میزان آب‌دوستی سطحی غشاها با افزایش نسبت پلی اتیلن گلایکول به کار گرفته شده در پایه غشا، افزایش می‌یابد. ظرفیت تبادل یونی، دانسیته بار، پتانسیل، عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاها در ابتدا با افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول تا ۴ درصد وزنی در پایه غشا افزایش یافت و مجدداً با افزایش بیش‌تر میزان آن از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی روند کاهشی نشان داد. تراوش پذیری و شار یونی غشاها نخست با افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول در بدنه غشا تا ۲ درصد وزنی، به صورت چشمگیری افزایش یافته و با افزایش بیش‌تر آن از ۲ تا ۸ درصد وزنی روندی کاهشی نشان داد. سرانجام میزان تراوش پذیری و شار یونی غشاها با افزایش بیش‌تر میزان پلی اتیلن گلایکول تا ۱۶ درصد وزنی، دوباره روند افزایشی نشان داد. مقاومت الکتریکی سطحی غشاها، در اثر استفاده از پلی اتیلن گلایکول در ساختمان غشا، به صورت چشمگیری کاهش یافت. عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاها با افزایش میزان غلظت محلول الکتروولیت افزایش یافت. غشاهای تهیه شده عدد انتقال و انتخاب پذیری بالاتری در محیط خنثی در مقایسه با سایر محیط‌ها اسیدی/بازی دارند. نتیجه‌ها نشان داد که نمونه‌های اصلاح شده قابل مقایسه با نمونه‌های تجاری می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: الکترودیالیز؛ غشای تبادل یونی ناهمگن؛ اختلاط پلیمرها؛ اصلاح ویژگی‌های شیمی/فیزیکی؛ ویژگی‌های الکتروشیمیایی.

KEYWORDS: Electrodialysis; Heterogeneous ion exchange membrane; Polymers blending; Physico-chemical properties modification; Electrochemical properties.

مقدمه

تبادل یونی ابزارهای کارآمدی در فرایندهایی چون نمک زدایی و تغلیظ آب‌های شور، بازیافت فلزها با ارزش از پساب صنایع، صنایع دارویی و غذایی مانند صنایع لبنی و نیز تولید مواد شیمیایی محسوب می‌شوند. افزون بر این غشاهای تبادل یون نقش گسترده‌ای در فرایندهای زیست محیطی، تصفیه پساب‌ها و صنایع زیستی بر عهده دارند [۲، ۳].

در غشاهای تبادل یون گروه‌های باردار به بدنه غشا اتصال یافته‌اند و عبور و مرور یون‌ها را در یک میدان الکتریکی معین در کنترل خود دارند. به علت دفع هم یون‌ها، غشای تبادل کاتیونی تنها اجازه عبور به کاتیون‌ها را می‌دهد و در مقابل غشای تبادل آنیونی آنیون‌ها را از خود عبور می‌دهد [۶]. غشاهای

*E-mail: Sayedmohsen_Hosseini@Yahoo.com , S-Hosseini@Araku.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

جدول ۱ - ساختار شیمیایی پلیمرهای مورد استفاده.

ساختار شیمیایی	پلیمر
$n \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \right] \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	پلی وینیل کلراید
$\text{H} \left[\text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \right]_n \text{O} \text{---} \text{H}$	پلی اتیلن گلیکول

اثر اختلاط پلیمرهای (پلی وینیل کلراید/پلی اتیلن گلیکول) بر ویژگی‌های شیمی/فیزیکی و جداسازی غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در فرایند ساخت و ارزیابی غشاها

پلی وینیل کلراید، گرید ۷۰۵۴ (تهیه شده به وسیله شرکت پتروشیمی سپاران، ایران) و پلی اتیلن گلیکول با جرم ملکولی متوسط ۳۰۰، ساخت شرکت مرک، به عنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا مورد استفاده قرار گرفتند. تتراهیدروفوران، ساخت شرکت مرک، به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. رزین تبادل کاتیونی اسیدی قوی با ظرفیت تبادل یونی ۱/۷ میلی اکی والان بر گرم، ساخت شرکت مرک، برای ایجاد گروه‌های عامل یونی غشا استفاده شد. دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها، ساخت شرکت مرک بودند. ساختار شیمیایی پلیمرهای مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

ساخت غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن

غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از روش قالب گیری محلول پلیمری تهیه شد. نخست ذره‌های رزین پودر گشته و با مش ۳۰۰+۴۰۰- غربال‌گری شد. سپس پلیمر پایه در حلال تتراهیدروفوران حل شد. فرایند با استفاده از یک همزن مکانیکی و به مدت ۵ ساعت صورت پذیرفت. سپس پودر ذره‌های رزین به این محلول افزوده شد. برای پراکندگی بهتر ذره‌های رزین محلول تهیه شده به مدت ۱ ساعت در دستگاه حمام فراصوت قرار داده شد. همگنی و پراکندگی یکنواخت ذره‌های رزین، بخش‌های فعال بیش‌تری را فراهم کرده و انتقال یونی را بهبود می‌بخشد [۱۲، ۳]. سپس محلول بر روی یک صفحه شیشه‌ای با ضخامت ۴۰۰ میکرون قالب گیری شد.

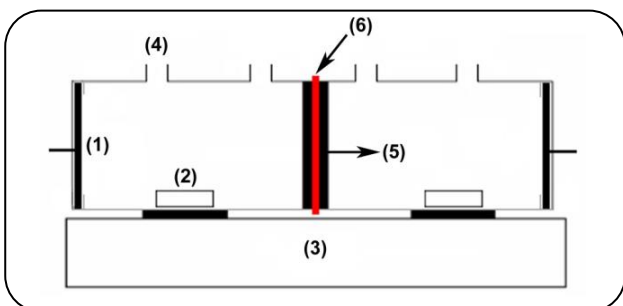
در فرایند الکترودیالیز برخورد یون‌ها با غشا، ملکول‌های آب و یون‌ها به صورت پیچیده ای اتفاق می‌افتد. اطلاع از ویژگی‌های الکتروسینتیکی و ساختاری غشاهای تبادل یون عامل مهمی در تعیین کاربرد این نوع از غشاها در فرایندهای جداسازی گوناگون محسوب می‌شود [۴، ۵]. انتخاب گری بالا، مقاومت الکتریکی پائین، مقاومت مکانیکی و پایداری شیمیایی مناسب از دلخواه‌ترین ویژگی‌ها برای غشاهای تبادل یونی می‌باشند [۶، ۷]. این نوع از غشاها با استفاده از روش‌های چون کلندرینگ، مولدینگ و روش قالب گیری محلول پلیمری تولید شوند [۸، ۹]. تغییر گروه‌های عامل غشا [۱۰]، انتخاب پلیمر پایه متفاوت [۱۱]، اختلاط پلیمرها [۱۲]، استفاده از افزودنی‌های ساختاری مناسب [۳، ۲]، ایجاد پیوندهای عرضی [۸]، اصلاح سطحی غشا به کمک پلاسما [۱۳]، پوشش دهی [۱۴]، استفاده از حلال‌های مناسب [۱۵] و پراکندگی یکنواخت گروه‌های عامل در بدنه غشا [۱۲] از جمله راهکارهایی می‌باشند که تا به حال برای بهبود ویژگی‌های غشاهای تبادل یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که کوچک‌ترین تغییری بر عملکرد غشاها تاثیرگذار است [۱۶]. ساخت غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن با ویژگی‌های شیمی - فیزیکی مناسب، برای استفاده در فرایند الکترودیالیز و به منظور بازیابی و نمک زدایی آب و پساب‌های صنعتی، هدف اصلی این پژوهش می‌باشد. بدین منظور غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه (پلی وینیل کلراید/پلی اتیلن گلیکول) به کمک روش قالب گیری محلول پلیمری و با استفاده از پودر ذره‌های رزین و حلال تتراهیدروفوران تهیه شد. پلی وینیل کلراید پلیمری با دوام و دارای ساختاری متراکم بوده و مقاومت شیمیایی و زیستی مناسبی نیز دارد [۱۷]. پلی اتیلن گلیکول دارای ساختاری قطبی، زنجیره‌های نرم، متحرک و انعطاف پذیر بوده و خاصیت آب‌دوستی بالایی دارد [۱۸-۲۱]. استفاده از این پلیمرها و اختلاط آن‌ها، می‌تواند افزون بر بهبود ویژگی‌های ساختاری غشاها، ویژگی‌های انتخابی و عملکرد جداسازی آن‌ها را نیز بهبود بخشد. اثر اختلاط پلیمرها بر راندمان جداسازی و ساختمان غشاها در موارد بسیاری مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته است [۲۱، ۲۰، ۱۲]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که استفاده از پلی اتیلن گلیکول در زمینه غشا، تغییرهای زیادی در ساختار و رفتار جداسازی آن‌ها ایجاد می‌نماید [۱۸-۲۱]. تاکنون پژوهش‌های بسیار کمی در زمینه ساخت و اصلاح ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه پلی وینیل کلراید/پلی اتیلن گلیکول برای استفاده در فرایند الکترودیالیز صورت گرفته است. در این پژوهش

جدول ۲- ترکیب محلول پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاهای

میزان پلی اتیلن گلاکول (درصد وزنی)	غشا
۰.۰	نمونه ۱
۱.۰	نمونه ۲
۲.۰	نمونه ۳
۴.۰	نمونه ۴
۸.۰	نمونه ۵
۱۶.۰	نمونه ۶

جدول ۳- مرحله‌های ساخت غشای تبادل کاتیونی ناهمگن.

مرحله	شرح
۱	خشک کردن و آسیاب کردن ذره‌های رزین و سایز بندی آن‌ها با مش ۳۰۰+۴۰۰-
۲	حل کردن پلیمر پایه در تتراهیدروفوران به مدت ۵ ساعت (حلال: پلیمر پایه) (V/W) (۱:۲۰)
۳	اضافه کردن ذره‌های رزین به محلول پلیمری (رزین: پلیمر) (W/W) (۱:۱)
۴	قرار دادن محلول در دستگاه التراسونیک جهت پراکندگی بهتر ذره‌ها
۵	قالب گیری فیلم پلیمری و خشک کردن آن در دمای محیط
۶	شستشو و قرار دادن غشاهای در محلول کلرید سدیم



شکل ۱- شمایی از سل مورد استفاده در اندازه گیری ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشای تبادل یون در مقیاس آزمایشگاهی؛ (۱) الکترودهای پلاتین، (۲) مگنت، (۳) همزن، (۴) روزنه، (۵) واشر لاستیکی، (۶) غشا.

بررسی ساختار غشاهای

عملکرد غشاهای ارتباط نزدیکی با ساختار آن‌ها دارد. برای بررسی ساختار غشاهای از عکس برداری میکروسکوپ نوری استفاده شد. برای تهیه تصاویر، نمونه‌های غشا در قطعه‌های کوچک مهیا شده، سپس بین دو صفحه لامل قرار گرفته و در دستگاه عکس برداری قرار می‌گیرند.

ضخامت غشاهای تهیه شده، ۸۰ تا ۹۰ میکرون تعیین شد. ترکیب محلول پلیمری مورد استفاده و مرحله‌های ساخت غشاهای در جدول‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

سل مورد استفاده در ارزیابی الکتروشیمیایی غشاهای

برای اندازه گیری ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده از سل آزمون غشایی نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شد. این سل شامل دو بخش می‌باشد که ظرفیت هر بخش ۱۸۰ سانتی‌متر مکعب است و از شیشه پیرکس تهیه شده است. این دو بخش به کمک غشایی با مساحتی حدود ۲۰ سانتی متر مربع که بین دو واشر لاستیکی قرار می‌گیرد از یکدیگر جدا شده‌اند. در انتهای هر بخش یک الکترود پلاتینی وجود دارد که توسط یک نگهدارنده تفلونی ثابت شده است. در بالای هر بخش دو سوراخ برای ورود و خروج نمونه‌ها تعبیه شده است. به علت کاهش پدیده پلاریزاسیون غلظتی در هر دو بخش و روی سطح غشا، در طی آزمایش‌ها، هر دو بخش دارای کنترلیت مدام به کمک هم زن مکانیکی هم زده شده و به گردش در می‌آیند.

محتوای آب غشا

محتوای آب غشاها با استفاده از تفاوت وزنی مابین نمونه خیس و خشک محاسبه می‌شود. برای خشک کردن نمونه ها، غشاها در آن گرما داده می‌شوند. معادله زیر برای محاسبه محتوای آب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱، ۸، ۱]:

$$\text{Water content \%} = \left(\frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله W_{wet} وزن غشای خیس و W_{dry} وزن نمونه خشک می‌باشد.

آزمایش اندازه گیری زاویه تماس

میزان آب دوستی سطحی غشاها با استفاده از اندازه گیری زاویه تماس آب با سطح غشاها اندازه گیری می‌شود. برای کاهش میزان خطا، اندازه گیری زاویه تماس در پنج نقطه متفاوت از سطح صورت می‌پذیرد و سرانجام میانگین آن گزارش می‌شود.

ظرفیت تبادل یونی غشا

برای اندازه گیری ظرفیت تبادل یونی غشاها، نمونه های غشایی که فرم هیدروژنی دارند در محلول یک مولار سدیم کلرید قرار گرفتند تا به فرم سدیمی درآیند و یون های هیدروژن آزاد شود. سپس محلول با استفاده از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم هیدروکسید در حضور فنل فتالین تیترا شد. ظرفیت تبادل یونی غشا با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۱۳، ۶، ۱]:

$$\text{IEC} = \left(\frac{a}{W_{\text{dry}}} \right) \quad (2)$$

در این معادله a معادل میلی اکی والان گروه‌های تبادل یونی غشا و W_{dry} وزن نمونه غشای خشک می‌باشد.

پتانسیل، عدد انتقال و انتخابگری غشای تبادل کاتیونی

پتانسیل غشا حاصل جمع جبری پتانسیل نفوذی و پتانسیل دونان می‌باشد [۱۴، ۱۰]. این پارامتر با استفاده از محلول سدیم کلرید و با دو غلظت متفاوت در دو سمت غشا اندازه گیری می‌شود. اختلاف پتانسیل به وجود آمده در غشا به کمک اتصال هر دو بخش دارای

محلول الکترولیت به همراه الکترودهای کالومل اشباع به یک مولتی متر دیجیتال، اندازه گیری می‌شود (E measure). پتانسیل غشا به کمک معادله‌ی نرنست به شکل زیر محاسبه می‌شود [۸، ۷، ۳]:

$$E_{\text{Measure}} = (2t_i^m - 1) \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (3)$$

در معادله بالا t_{im} عدد انتقال یون، R ثابت جهانی گازها، T دما، n ظرفیت الکتریکی یون‌های با بار مخالف و a_1 ، a_2 فعالیت الکترولیت های در تماس با غشا می‌باشند. انتخاب پذیری یونی غشا نیز بر اساس میزان اختلاف مهاجرت یون‌های با بار مخالف و یون‌های موافق از طریق غشا به صورت زیر بیان می‌شود [۲۳، ۲۲]:

$$P_s = \frac{t_i^m - t_0}{1 - t_0} \quad (4)$$

در این معادله P_s انتخاب پذیری یونی غشا، t_0 عدد انتقالی یون‌های با بار مخالف در محلول و t_i^m عدد انتقالی غشا می‌باشد [۲۴].

دانسیته بار غشا

وجود بارهای زیادتر و پراکندگی یکنواخت تر آن‌ها در بدنه و روی سطح غشاهای تبادل یونی، بخش‌های فعال بیش‌تری را برای آن‌ها رقم زده و ویژگی‌های الکتروشیمیایی آن‌ها را بهبود می‌دهد. همچنین این عامل شدت میدان الکتریکی را در نزدیکی سطح غشا تقویت کرده و پدیده پلاریزاسیون غلظتی را کاهش می‌دهد [۱۴]. دانسیته بار های ثابت غشا (Y) با استفاده از عدد انتخاب پذیری غشا (P_s) و غلظت متوسط محلول الکترولیت (C_{Mean}) در طرفین غشا به کمک معادله‌ی زیر قابل محاسبه می‌باشد [۳ و ۲۵]:

$$Y = \frac{2C_{\text{Mean}} P_s}{\sqrt{1 - P_s^2}} \quad (5)$$

تراوش پذیری و شار یونی

برای اندازه‌گیری تراوش پذیری و فلاکس یونی غشا، محلول ۰/۱ مولار سدیم کلرید در یک سمت سل و محلول ۰/۰۱ مولار در سمت دیگر آن قرار داده می‌شود. سپس پتانسیل الکتریکی مستقیم به کمک الکترودهای پایدار پلاتین برقرار می‌شود. در مدت آزمایش، به علت واقع شدن واکنش های آندی و کاتدی، یون‌های مخالف

اندازه‌گیری می‌شود. در ابتدا غشا در سل نصب می‌شود. سپس محلول الکترولیت مورد نظر در سل ریخته می‌شود. مقاومت الکتریکی مجموعه با استفاده از پل جریان متناوب با فرکانس ۱۵۰۰ هرتز اندازه‌گیری می‌شود (R1). سپس غشا خارج گشته و مقاومت مجموعه دوباره بدون حضور غشا اندازه‌گیری می‌شود (R2). مقاومت الکتریکی غشای مورد نظر با استفاده از تفاضل مقاومت‌های به‌دست آمده قابل محاسبه می‌باشد [۸، ۱]. مقاومت الکتریکی سطحی غشا (r) به صورت زیر است:

$$r = (R_m A) \quad (12)$$

که در این معادله A سطح غشا مورد آزمایش و R_m مقاومت الکتریکی غشا می‌باشند.

نتیجه‌ها و بحث

به منظور بررسی ساختار غشاهای تهیه شده و چگونگی توزیع ذره‌های رزین (گروه‌های عاملی غشا)، عکس‌برداری میکروسکوپ نوری صورت پذیرفت. عکس‌های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. نواحی فعال (ذره‌های رزین) و پلیمر پایه در شکل مشخص می‌باشد. ذره‌های رزین به صورت نقاط تیره مشخص می‌باشند. عکس‌های تهیه شده سطح به نسبت یکنواختی را برای غشاها نشان می‌دهد. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ذره‌ها به صورت یکنواختی در غشاها پراکنده شده‌اند. همگنی بیش‌تر و توزیع مناسب‌تر ذره‌ها در بدنه غشا سبب ایجاد بخش‌های فعال بیش‌تری شده و با بهبود میزان تطبیق پذیری شاخه‌های پلیمری با سطح ذره‌های رزین ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاها را تقویت می‌نماید. همان‌گونه که در شکل ۳ نمایش داده شده است، افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول در پایه غشا سبب افزایش میزان محتوای آب غشاها به طور چشمگیری گشته است. این مسئله ناشی از ماهیت آبدوست پلی اتیلن گلایکول می‌باشد که سبب بهبود میزان خاصیت آبدوستی غشاها شده است [۲۱-۱۸]. همچنین همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول در پایه غشا سبب کاهش زاویه تماس سطحی و در نتیجه افزایش میزان آبدوستی سطحی غشاها نیز شده است. این مسئله به علت وجود گروه‌های عاملی آبدوست پلی اتیلن گلایکول در سطح غشاهای تهیه شده بوده است که به وسیله ملکول‌های آب هیدراته شده و آب‌دوستی سطحی را افزایش می‌دهند.

با عبور از غشا از بخش رقیق به غلیظ مهاجرت می‌کنند. به منظور کاهش پدیده پلاریزاسیون غلظتی در هر دو بخش در طی آزمایش، هر دو محلول به شدت هم زده شده می‌شوند.



یون‌های سدیم با عبور از غشا و وارد شدن به بخش غلیظ سبب افزایش pH این بخش می‌گردند. مقدار کاتیون‌های عبوری از غشای تبادل کاتیونی به سمت بخش غلیظ برابر با هیدروکسید تولیدی در بخش کاتدی می‌باشد که سبب افزایش pH این منطقه می‌شود. تغییرهای pH با استفاده از یک متر دیجیتالی اندازه‌گیری می‌شود. بر اساس قانون فیک داریم [۲۳، ۲۲]:

$$N = -P \frac{dC}{dx} = P \frac{C_1 - C_2}{d} \quad (8)$$

در این معادله P ضریب تراوش پذیری یون‌ها، d ضخامت غشا، N شار یونی و C₁ و C₂ غلظت کاتیون‌های هر بخش می‌باشد. با توجه به شرایط مرزی خواهیم داشت:

$$C_1^0 = 0.1M, \quad C_2^0 = 0.01M \quad (9)$$

$$C_1 + C_2 = C_1^0 + C_2^0 = 0.11M$$

$$N = -\frac{V}{A} \times \frac{dC_1}{dt} = P \frac{C_1 - C_2}{d} \quad (10)$$

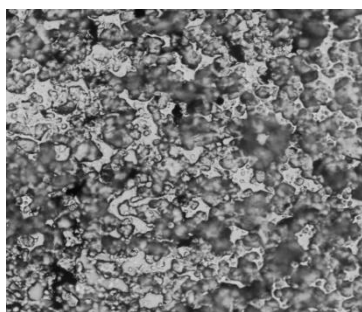
A سطح غشا، V حجم هر بخش سل و t زمان می‌باشد. با انتگرال‌گیری از معادله‌ی بالا و اعمال شرایط مرزی خواهیم داشت:

$$\ln = \frac{(C_1^0 + C_2^0 - 2C_2)}{(C_1^0 - C_2^0)} \times \frac{2PA t}{Vd} \quad (11)$$

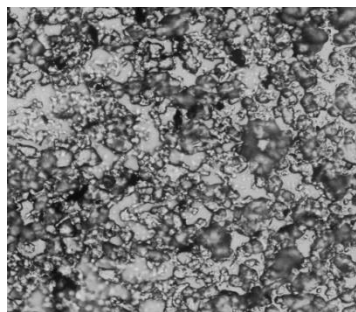
با استفاده از معادله‌ی (۱۱) و به کمک اندازه‌گیری تغییرهای pH ضریب تراوش پذیری و شار یونی قابل محاسبه می‌باشد [۱۴].

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی غشا

مقاومت الکتریکی غشاهای تبادل یونی به واسطه رابطه مستقیمی که با مصرف انرژی فرایند الکترودیالیز دارد از فاکتورهای مهم به حساب می‌آید. مقاومت الکتریکی غشاها در سل غشایی دارای دو الکتروود پلاتینی و با استفاده از محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید

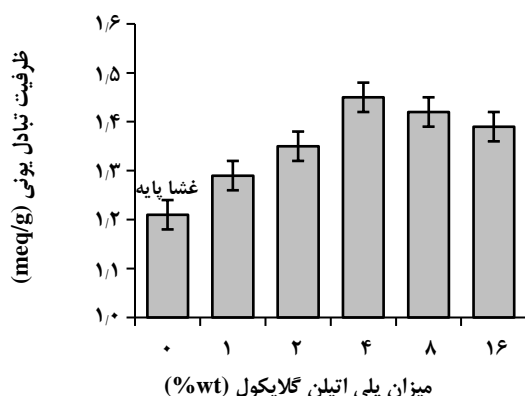


غشای اصلاح شده حاوی پلی اتیلن گلیکول

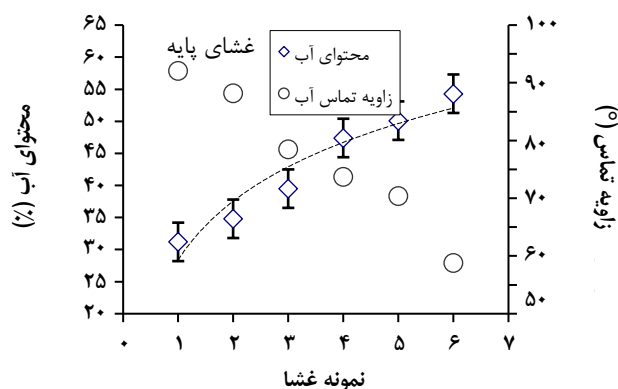


غشای پایه

شکل ۲- عکس های میکروسکوپ نوری از غشا: غشای پایه و غشای اصلاح شده دارای پلی اتیلن گلیکول.



شکل ۴- ظرفیت تبادل یونی غشاهای تبادل کاتیونی: بررسی اثر میزان پلی اتیلن گلیکول در ساختار غشا.

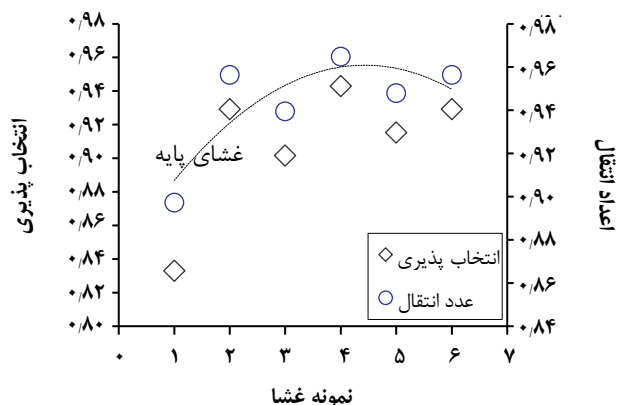


شکل ۳- اثر افزایش میزان پلی اتیلن گلیکول بر محتوای آب و زاویه تماس سطحی غشاهای تهیه شده.

میزان پلی اتیلن گلیکول از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی یک روند کاهشی ملایم نشان داد و از ۱/۴۵ به ۱/۳۹ میلی اکی والان بر گرم رسید. این مسئله می تواند به سبب محدود شدن تحرک شاخه‌ها و زنجیره‌های پلیمری در درصدهای بالای پلی اتیلن گلیکول باشد [۱۹] که در اثر آن عملکرد ساختاری غشا را مختل می نماید. ساختار قطبی زنجیره‌های پلی اتیلن گلیکول و امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌ها، عامل کاهش میزان تحرک زنجیره‌ها در درصدهای بالای پلی اتیلن گلیکول می باشد. نتیجه‌ها نشان می دهد که غشاهای اصلاح شده، ظرفیت تبادل یونی بیشتری، در مقایسه با نمونه اصلاح نشده (نمونه یک) دارند.

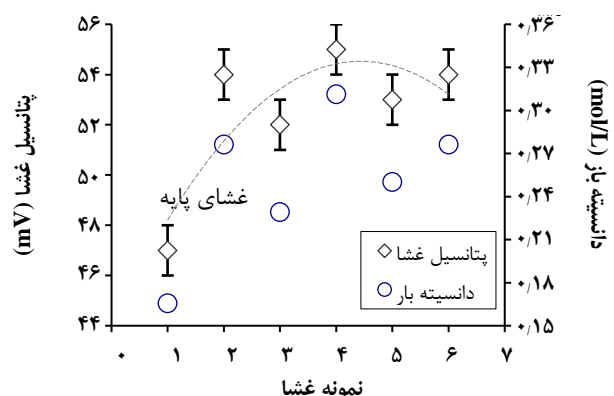
همان گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، به صورت کلی، پتانسیل غشاهای تهیه شده در ابتدا با افزایش میزان نسبت پلی اتیلن گلیکول تا ۴ درصد وزنی در ساختار غشا افزایش می یابد که این مسئله ناشی از افزایش میزان ظرفیت تبادل یونی غشاها و بهبود میزان دانسیته بار آنها (شکل ۵) بوده که تعداد برخورد یون‌های با

نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۴ نشان می دهد که افزایش میزان پلی اتیلن گلیکول در بدنه غشاهای تهیه شده تا ۴ درصد وزنی، نخست سبب افزایش میزان ظرفیت تبادل یونی غشاها از ۱/۲۱ تا ۱/۴۵ میلی اکی والان بر گرم شده است. این مسئله به سبب بهبود ویژگی الکترونگاتیوی، افزایش میزان بخش‌های قطبی و نیز افزایش میزان ویژگی آب دوستی غشاها [۱۹]، در اثر وجود زنجیره‌های پلی اتیلن گلیکول می باشد که انتقال یون مابین محلول و غشا را تسهیل می نماید و امکان تبادل یون را افزایش می دهد. همچنین وجود زنجیره‌های نرم، متحرک و انعطاف پذیر پلی اتیلن گلیکول در بدنه غشاها سبب بهبود میزان انعطاف پذیری ساختاری غشا شده [۱۸، ۱۹] که در نتیجه آن آزادی عمل ذره‌های رزین برای تبادل یون افزایش می یابد. به علاوه کاهش میزان دانسیته محلول پلیمری در اثر افزودن پلی اتیلن گلیکول، سبب افزایش میزان فضاهای خالی در بدنه غشا شده و دسترسی ذره‌های رزین را بهبود می بخشد. میزان ظرفیت تبادل یونی غشاها دوباره با افزایش



شکل ۶- انتخاب پذیری و عدد انتقال غشاهای تبادل کاتیونی تهیه شده با نسبت های گوناگونی از اختلاط پلیمرهای پایه پلی وینیل کلراید/پلی اتیلن گلايکول.

پلی اتیلن گلايکول با ایجاد کانال‌های عریض عبور یونی در بدنه غشا، تسلط گروه های عاملی را بر عبور و مرور یون‌ها کاهش داده که در نتیجه آن انتخاب پذیری و عدد انتقال کاهش می‌یابد. نتیجه‌های به دست آمده عدد انتقال و انتخاب پذیری بهتری را برای غشاهای دارای پلی اتیلن گلايکول در مقایسه با نمونه اولیه نشان می‌دهد. همچنین نتیجه‌های به دست آمده (شکل ۷) نشان می‌دهند که میزان تراوش پذیری و فلاکس یونی غشاهای نخست با افزایش میزان پلی اتیلن گلايکول بکار گرفته شده در بدنه غشا تا ۲ درصد وزنی، به صورت چشمگیری افزایش می‌یابد. این مسئله به علت افزایش الکترون‌گاتیوی و میزان نواحی قطبی [۲۱، ۱۹، ۱۸] بر روی سطح و نیز درون بدنه غشا می‌باشد که بر اثر وجود زنجیره‌های پلی اتیلن گلايکول در ساختار غشا ایجاد می‌شود و با تقویت فرایند جذب، بر همکنش یون‌ها با غشا را افزایش داده و انتقال آن‌ها را به وسیله غشا آسان می‌کند. همچنین افزایش میزان ظرفیت تبادل یون و دانسیته بارهای غشا، امکان انتقال یونی را تقویت می‌نماید. میزان تراوش پذیری و فلاکس یونی غشاهای دوباره با افزایش میزان پلی اتیلن گلايکول از ۲ تا ۸ درصد وزنی یک روند کاهشی نشان داد. این مسئله می‌تواند ناشی از کاهش تحرک شاخه‌ها و زنجیره‌های پلی اتیلن گلايکول در درصدهای بالاتر آن باشد [۲۱-۱۸] که بر اثرهای مثبت افزایش ظرفیت تبادل یون و دانسیته بارهای غشا غلبه کرده و تراوش پذیری و فلاکس یونی را کاهش می‌دهد. میزان تراوش پذیری و فلاکس یونی غشاهای دیگر با افزایش بیش‌تر میزان پلی اتیلن گلايکول تا ۱۶ درصد وزنی یک روند افزایشی نشان داد که این پدیده ناشی از مقدار بالای محتوای آب غشا



شکل ۵- اثر پلی اتیلن گلايکول در ساختار غشاهای بر پتانسیل و دانسیته بار.

بر مخالف را با سطح غشا افزایش می‌دهد. این مسئله سبب افزایش پدیده دفع دونان و بهبود پتانسیل در سراسر غشا شده که در نتیجه آن پتانسیل غشا افزایش می‌یابد [۲۳، ۱۴]. تقویت بخش‌هایی فعال در سطح و بدنه غشا شدت میدان الکتریکی را نیز در اطراف غشا افزایش داده و با کاهش پدیده پلاریزاسیون غلظتی [۲۶] سبب افزایش پتانسیل غشا می‌شود. پتانسیل غشاهای دوباره با افزایش بیش‌تر میزان پلی اتیلن گلايکول از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی در بدنه غشاها، روند کاهشی ملایمی از خود نشان داد. این مسئله ناشی از کاهش میزان ظرفیت تبادل یونی و دانسیته بار غشا می‌باشد. همچنین نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که همه غشاهای ساخته شده (اصلاح شده) دارای پلی اتیلن گلايکول، پتانسیل و دانسیته بار بیش‌تری در مقایسه با نمونه اصلاح نشده دارند ناشی از بالاتر بودن میزان ظرفیت تبادل یونی غشاهای اصلاح شده است. انتخاب پذیری و عدد انتقال غشاهای نیز در شکل ۶ نمایش داده شده است. هر دو پارامتر با افزایش میزان پلی اتیلن گلايکول به کار گرفته شده در بدنه غشا تا ۴ درصد وزنی افزایش می‌یابد. این مسئله ناشی از افزایش میزان غلظت گروه های عاملی غشا و دانسیته بار آن‌ها می‌باشد که میزان تسلط کانال‌های یونی را بر عبور و مرور یون‌ها تقویت نموده و کانال‌های انتقال مناسبی را در بدنه غشا فراهم می‌آورد. انتخاب پذیری و عدد انتقال غشاهای دوباره با افزایش میزان نسبت پلی اتیلن گلايکول در ساختار غشاهای از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی کاهش می‌یابد که به علت کاهش میزان غلظت گروه‌های عاملی و دانسیته بار غشا می‌باشد. علاوه بر آن افزایش چشمگیر و زیاد میزان محتوای آب غشاهای در درصدهای بالای

بررسی اثر تغییرهای غلظت/pH محلول الکترولیت بر عدد انتقال و انتخاب پذیری

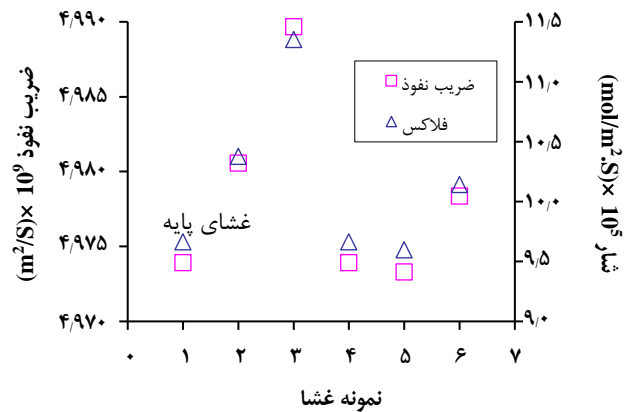
نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۴ نشان می‌دهد که عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاها با افزایش میزان غلظت محلول الکترولیت افزایش یافته است. این مسئله به علت تعداد زیاد یون‌های غیر هم بار در غلظت بالای محلول الکترولیت بوده که امکان برخورد آن‌ها را با سطح غشا افزایش داده و پدیده دفع دوانان را تقویت می‌نماید [۸، ۴]. همچنین تغییرهای ناچیز ابعادی غشا، به ویژه در غلظت‌های بالای محلول الکترولیت، تسلط گروه‌های عامل غشا بر عبور و مرور یون‌ها را کنترل می‌نماید.

همچنین نتیجه‌های موجود در جدول ۵ نشان می‌دهد که غشاهای تهیه شده عدد انتقال و انتخاب پذیری بالاتری در محیط خنثی در مقایسه با سایر محیط‌های اسیدی یا بازی دارند. این مسئله به علت تفاوت در میزان تفکیک پذیری گروه‌های عامل غشا در محیط‌های گوناگون بوده که بر میزان بار طبیعی بدنه غشا تأثیر گذار است [۱۰]. تفکیک پذیری بیش‌تر و فعالیت بالاتر گروه‌های عامل تبادل یونی در بدنه غشا، در محیط خنثی، سبب افزایش دانسیته بار غشا شده و تسلط سایت‌های یونی بر عبور و مرور یون‌ها را افزایش می‌دهد که در نتیجه ی آن عدد انتقال و انتخاب پذیری غشا افزایش می‌یابد.

مقایسه میان ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده در این پژوهش و برخی غشاهای تجاری [۲۸، ۲۷] در جدول ۶ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نمونه اصلاح شده قابل مقایسه با نمونه‌های تجاری می‌باشد.

نتیجه گیری

ساخت غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن با ویژگی‌های الکتروشیمیایی و شیمی/فیزیکی مناسب، برای استفاده در فرایند الکترودیالیز و به منظور بازیابی و نمک زدایی آب و پساب‌های صنعتی هدف اصلی این پژوهش می‌باشد. بدین منظور غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن به کمک روش قالب‌گیری محلول پلیمری و با استفاده از پودر ذره‌های رزین و حلال تتراهیدروفوران تهیه شد و اثر اختلاط پلیمرهای (پلی وینیل کلرید/پلی اتیلن گلایکول) بر ویژگی‌های شیمی/فیزیکی و جداسازی غشاها مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که میزان محتوای آب غشاها و میزان آب‌دوستی سطحی آن‌ها با افزایش



شکل ۷ - اثر میزان پلی اتیلن گلایکول در پایه غشا بر میزان تراوش پذیری و شار یونی غشاها.

در ۱۶ درصد وزنی بوده و با ایجاد کانال‌های عبور و مرور عریض یونی در ساختمان غشا، تراوش پذیری و فلاکس یونی را افزایش داده است. در میان غشاهای اصلاح شده نمونه شماره سه، دارای دو درصد وزنی پلی اتیلن گلایکول، با داشتن عدد انتقال و انتخاب پذیری دلخواه و بیش‌ترین مقدار شار یونی، عملکرد مناسبی را در مقایسه با سایر نمونه‌های اصلاح شده و نمونه اولیه (غشای پایه) از خود نشان داد. بر این اساس غشای پایه و نمونه غشای اصلاح شده دارای دو درصد وزنی پلی اتیلن گلایکول، مورد ارزیابی مقاومت الکتریکی قرار گرفتند. مقاومت الکتریکی غشا اثر مهمی بر میزان مصرف انرژی در سامانه‌های الکترودیالیز دارد [۱].

نتیجه‌های بررسی مقاومت الکتریکی سطحی غشاها نشان می‌دهد که استفاده از پلی اتیلن گلایکول در ساختار غشا سبب کاهش این پارامتر به صورت قابل ملاحظه ای شده است. مقاومت الکتریکی سطحی غشای بهینه دارای ۲ درصد وزنی پلی اتیلن گلایکول $4.5 \Omega.cm^2$ و غشای پایه $10.8 \Omega.cm^2$ اندازه گیری شد. وجود زنجیره‌های پلی اتیلن گلایکول در ساختار علاوه بر افزایش میزان محتوای آب غشا، با بهبود ظرفیت تبادل یونی و دانسیته بار غشا، پدیده جذب را نیز در غشا تقویت نموده و با تسهیل انتقال یون، مقاومت الکتریکی غشا را کاهش می‌دهد. میزان هدایت یونی نمونه غشای بهینه نیز $2.2 \times 10^{-3} S/cm$ و غشای پایه $9.2 \times 10^{-4} S/cm$ محاسبه شد.

جدول ۴ - اثر میزان غلظت محلول کترولیت بر عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاهای

نمونه ۳ (۲٪ وزنی PEG)		نمونه ۱ (غشای پایه)		غلظت محلول کترولیت (مولار)
انتخاب پذیری	عدد انتقال	انتخاب پذیری	عدد انتقال	
۰/۵۷	۰/۷۴	۰/۵۰	۰/۶۹	۰.۰۰۱/۰.۰۱
۰/۹۰	۰/۹۴	۰/۸۳	۰/۹۰	۰.۰۱/۰.۱
۱	۱	۰/۹۹	۰/۹۹	۰.۰۵/۰.۵

جدول ۵ - اثر میزان pH محلول کترولیت بر عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاهای

نمونه ۳ (۲٪ وزنی PEG)		نمونه ۱ (غشای پایه)		pH محلول کترولیت
انتخاب پذیری	عدد انتقال	انتخاب پذیری	عدد انتقال	
۰/۵۳	۰/۷۱	۰/۴۶	۰/۶۷	۴
۰/۹۰	۰/۹۴	۰/۸۳	۰/۹۰	۷
۰/۵۶	۰/۷۳	۰/۵۳	۰/۷۱	۱۰

اندازه گیری در غلظت (۰.۰۱/۰.۱) مولار صورت پذیرفته است.

جدول ۶ - مقایسه ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده در این پژوهش و برخی غشاهای تجاری [۲۷، ۲۸].

مقاومت سطحی (اهم.سانتی متر مربع)	ظرفیت تبادل یونی (میلی اکی والان/گرم)	انتخاب پذیری (درصد)	غشا
< ۱۰/۸	۱/۲۱	> ۸۳	نمونه ۱ (غشای پایه)
< ۴/۵	۱/۳۵	> ۹۰	نمونه ۳ (۲٪ وزنی PEG)
۶ - ۴	۰/۶۷ - ۰/۷۷	۸۷	CSMCRI, India (HGC)
< ۱۰	۲/۲	> ۹۲	Ralex® CMH-PES
۱۲ - ۸	۰/۹	۹۵	RAI R. Corp., USA R-5010-H
۳/۸ - ۱/۸	۱/۸ - ۱/۵	> ۹۶	Neosepta® CMX
۲ - ۱/۲	۲/۵ - ۲	> ۹۶	Neosepta® CM-1
< ۳	> ۱	> ۹۸	Fumasep® FKE
< ۳	> ۱	> ۹۵	Fumasep® FKD
۳/۸ - ۱/۸	۱/۸ - ۱/۵	۹۷	Tokuyama Soda (Neosepta CMX)
۹	۲/۶	-	Ionics Inc., USA (61CZL386)

از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی به صورت ملایمی کاهش یافت. دانسیته بار، پتانسیل، عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاهای نیز نخست با افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول تا ۴ درصد وزنی در پایه غشا افزایش یافت و با افزایش بیش تر میزان پلی اتیلن گلایکول

میزان نسبت پلی اتیلن گلایکول به کار گرفته شده در پایه غشاهای تهیه شده، افزایش می یابد. همچنین ظرفیت تبادل یونی غشاهای با افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول تا ۴ درصد وزنی در پایه غشا افزایش یافت و سپس با افزایش بیش تر میزان پلی اتیلن گلایکول

خنتی در مقایسه با سایر محیط‌های اسیدی/بازی دارند. مقایسه نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های اصلاح شده قابل مقایسه با نمونه‌های تجاری می‌باشند. نتیجه‌های به دست آمده برای صنایع الکتروغشایی به ویژه الکترودیالیز کاربرد داشته و می‌تواند برای بهبود و افزایش عملکرد سامانه‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک برای حمایت مالی از این کار پژوهشی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۴/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۳

از ۴ تا ۱۶ درصد وزنی روند کاهشی نشان داد. میزان تراوش پذیری و شار یونی غشاها نخست با افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول به کار گرفته شده در بدنه غشا تا ۲ درصد وزنی، به صورت چشمگیری افزایش یافته و دوباره با افزایش بیش تر میزان پلی اتیلن گلایکول از ۲ تا ۸ درصد وزنی روندی کاهشی نشان داد. سرانجام میزان تراوش پذیری و شار یونی غشاها با افزایش بیش تر میزان پلی اتیلن گلایکول تا ۱۶ درصد وزنی، دوباره روند افزایشی نشان داد. مقاومت الکتریکی سطحی غشاها نیز، در اثر استفاده از پلی اتیلن گلایکول در ساختمان غشا، به صورت چشمگیری کاهش یافت. همچنین عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاها با افزایش میزان غلظت محلول الکترولیت افزایش یافت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که غشاها تهیه شده عدد انتقال و انتخاب پذیری بالاتری در محیط

مراجع

- [1] Tanaka Y. "Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications", 2nd ed., Membrane Science and Technology Series Elsevier, Netherlands (2015).
- [2] Nemati M., Hosseini S. M., Shabanian M., Novel Electrodialysis Cation Exchange 2-acrylamido-2-methylpropane Membrane Prepared by Sulfonic Acid; Heavy Metal Ions Removal, *J. Hazard. Mater.*, **337**: 90-104 (2017).
- [3] Hosseini S.M., Jashni E., Habibi M., Van der Bruggen B., Fabrication of Novel Electrodialysis Heterogeneous Ion Exchange Membranes by Incorporating PANI/GO Functionalized Composite Nanoplates, *IONICS.*, **24**:1789-1801 (2018).
- [4] Dlugolecki P, Anet B, Metz S.J, Nijmeijer K, Wessling M., Transport Limitations in Ion Exchange Membranes at Low Salt Concentrations, *J. Membr. Sci.*, **346**:163-171 (2010).
- [5] Nagarale R.K, Shahi V.K, Schubert R, Rangarajan R, Mehnert R., Development of Urethane Acrylate Composite Ion-Exchange Membranes and their Electrochemical Characterization, *J. Colloid Interface Sci.*, **270**: 446-454 (2004).
- [6] Hosseini S.M., Jashni E., Habibi M., Nemati M., Van der Bruggen B., Evaluating the Ion Transport Characteristics of Novel Graphene Oxide Nanoplates Entrapped Mixed Matrix Cation Exchange Membranes in Water Deionization, *J. Membr. Sci.*, **541**:641-652 (2017).
- [7] Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., Kulkarni S. S., Ion-Exchange Membranes: Preparative Methods for Electro-Dialysis and Fuel Cell Application, *Desalination*; **197**: 225-46 (2006).
- [8] Sata T., "Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application", Cambridge/United Kingdom: The Royal Society of Chemistry (2004).

- [9] Xu T., [Ion Exchange Membrane: State of their Development and Perspective](#), *J. Membr. Sci.*, **263**:1-29 (2005).
- [10] Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., Rangarajan R., [Preparation and Electrochemical Characterization of Cation-Exchange Membranes with Different Functional Groups](#), *Colloids Surf.*, **251**: 133-140 (2004).
- [11] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R., [Preparation and Characterization of Heterogeneous Cation Exchange Membranes Based on S-Poly Vinyl Chloride and Polycarbonate](#), *Sep. Sci. Technol.*, **46**:794-808 (2011).
- [12] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R., [Preparation and Characterization of ABS/HIPS Heterogeneous Cation Exchange Membranes with Various Blend Ratios of Polymer Binder](#), *J. Membr. Sci.*, **351**: 178–188 (2010).
- [13] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R., [Preparation and Surface Modification of PVC/SBR Heterogeneous Cation Exchange Membrane with Silver Nanoparticles by Plasma Treatment](#), *J. Membr. Sci.*, **365**: 438-446 (2010).
- [14] Nemati M., Hosseini S.M., Bagheripour E., Madaeni S.S., [Surface Modification of Cation Exchange Membranes by Graft Polymerization of PAA-co-PANI/MWCNTs Nanoparticles](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **34**:1813-1821 (2017).
- [15] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Heidari A.R., Khodabakhshi A.R., [Preparation and Characterization of Poly \(vinyl chloride\)-blend-poly \(carbonate\) Heterogeneous Cation Exchange Membrane: Investigation of Solvent Type and Ratio Effects](#), *Desalination.*, **285**: 253-262 (2012).
- [16] Khodabakhshi A.R., Madaeni S.S., Hosseini S.M., [Investigation of Electrochemical and Morphological Properties of S-PVC Based Heterogeneous Cation-Exchange Membranes Modified by Sodium Dodecyl Sulphate](#), *Sep. Purif. Technol.*, **77**: 220-229 (2011).
- [17] S. Wiks E. "Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Application", WILEY-VCH Press, Germany, (2001).
- [18] Sadeghi M., Pourafshari Chenar M., Rahimian M., Moradi S., Saeedi Dehaghani A. H., [Gas Permeation Properties of Polyvinylchloride/Polyethylene glycol Blend Membranes](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**: 1093-1098 (2008).
- [19] Ebadi A., Sanaeepur H., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., Sheikhi Mehrabadi Z., [Modification of ABS Membrane by PEG for Capturing Carbon Dioxide from CO₂/N₂ Streams](#), *Sep. Sci. Technol.*, **45**: 1385-1394 (2010).
- [20] Tavakolmoghadam M., Rekabdar F., Hemmati M., Mohammadi T., [Poly \(Vinylidene Fluoride\) Membrane Preparation and Characterization: Effects of Mixed Solvents and PEG Molecular Weight](#), *J. Pet. Sci. Technol.*, **6(2)**: 11-21 (2016).
- [21] Bagheripour E., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., [Preparation of Polyvinylchloride Nanofiltration Membrane: Investigation of the Effect of Thickness, Prior Evaporation Time and Addition of Polyethylenglchol as Additive on Membrane Performance and Properties](#), *International Journal of Engineering*, **29**:280-287 (2016).

- [22] Nagarale R.K., Shahi V.K., Thampy S.K., Rangarajan R., [Studies on Electrochemical Characterization of Polycarbonate and Polysulfone Based Heterogeneous Cation-Exchange Membranes](#), *React. Funct. Polym.*, **61**:131-8 (2004).
- [23] Gohil G.S., Binsu V.V., Shahi V.K., [Preparation and Characterization of Mono-Valent Ion Selective Polypyrrole Composite Ion-Exchange Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **280**:210-218 (2006).
- [24] Lide D.R. "Handbook of Chemistry and Physics", 99th ed., CRC Press; (2018).
- [25] Nagarale R.K., Shahi V.K., Rangarajan R., [Preparation of PVA-Silica Hybrid Heterogeneous Anion-Exchange Membranes by Sol-Gel Method and their Characterization](#), *J. Membr. Sci.*, **248**: 37-44 (2005).
- [26] Nemati M., Hosseini S.M., Madaeni S.S., Koranian P., Jeddi F., [Investigation on the Effect of Polymer Binder Sulfonation on Electrochemical Properties of Nanocomposite Heterogeneous Cation Exchange Membranes](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**(1): 99-110 (2016).
- [27] Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., [Recent Developments on Ion-Exchange Membranes and Electro-Membrane Processes](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **119**:97-130 (2006).
- [28] Długolecki P., Nymeijer K., Metz S., Wessling M., [Current Status of Ion Exchange Membranes for Power Generation from Salinity Gradients](#), *J. Membr. Sci.*, **319**: 214-222 (2008).