

بهبود عملکرد جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترایمید توسط نانوذرات عامل دار دی اکسید تیتانیوم

سمانه بنده‌علی، عبدالرضا مقدسی*، فهیمه پرویزبان و سید محسن حسینی
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۱۰

چکیده

در این مطالعه، ابتدا نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با استفاده از ترکیب ال-سیستین/گلیسیدیل پاس اصلاح گردیده و سپس نانوذرات ترکیبی تهیه شده جهت ساخت و اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترایمید به کار گرفته شد. نتایج ارزیابی طیف سنجی مادون قرمز حاکی از شکل‌گیری موفقیت‌آمیز نانو ذرات ترکیبی می‌باشد. همچنین، جهت ارزیابی ساختار و سطح غشاها از آنالیز عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. میزان ترواش پذیری و عملکرد جداسازی غشاهای ساخته شده، توسط شار آب خالص عبوری و پس‌دهی میزان نمک ارزیابی شد. نتایج به دست آمده حاکی از افزایش قابل توجه میزان شار آب خالص تا $22/03 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ در غشای حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات ترکیبی می‌باشد که به دلیل حضور گروه‌های آب‌دوست در سطح غشا نسبت داده می‌شود. به علاوه، میزان پس‌دهی نمک سدیم سولفات در غشاهای اصلاح شده به ۷۸٪ رسید که نسبت به غشای پایه پلی اتر-ایمید خالص افزایش یافت. غشای اصلاح شده حاوی نانوذرات ترکیبی کارایی بالاتری در مقایسه با نمونه غشای حاوی ترکیب ال-سیستین/گلیسیدیل پاس و نیز غشای پایه نشان داد. نتایج به دست آمده حاکی از بهبود خواص ضد گرفتگی غشاهای اصلاح شده محتوی نانوذرات ترکیبی در مقایسه با نمونه پایه می‌باشد.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، پلی اتر-ایمید، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، ال-سیستین/گلیسیدیل پاس، خواص جداسازی

مقدمه

بالا، سادگی در عملیات، هزینه عملیاتی مؤثر برای واحدهای کوچک، تراکم و بهم پیوستگی تجهیزات و قابلیت حمل و نقل، سادگی تجهیزات و سازگاری با محیط زیست از جمله عوامل توسعه آن نسبت به دیگر فرآیندهای جداسازی است [۳ و ۴].

امروزه تکنولوژی غشایی به عنوان یکی از روش‌های مناسب در فرآیندهای جداسازی جایگاه ویژه‌ای یافته است [۱ و ۲]. ویژگی‌هایی مانند بازده انرژی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: a-moghadassi@araku.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3784.2727)

تیتانیوم جهت اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده کرده و اثر وجود این نانوذرات را بر خواص جداسازی، ضد گرفتگی و ضدباکتریایی غشاها بررسی نمودند. نتایج به دست آمده حاکی از بهبود قابل توجه عملکرد غشاها بوده است. همچنین، حسینی و همکارانش [۱۶] اثر وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را بر خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل یونی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که این نانوذرات سبب کاهش میزان مصرف انرژی و بهبود عملکرد جداسازی غشاها گشته است. از سوی دیگر، تعدادی از مطالعات نیز به حذف نمک‌ها از محلول‌های آبی توسط پاس معطوف شده است [۱۷ و ۱۸]. یو و همکارانش [۱۹] از پاس عامل‌دار شده در تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون برمبنای پلی‌آمید استفاده کردند. نتایج نشان داد آب‌دوستی سطحی غشاها به میزان قابل توجهی افزایش پیدا کرده و کانال‌های تشکیل شده در ساختار غشاء، شار آب عبوری را افزایش می‌دهد بدون اینکه جداسازی نمک کاهش یابد. در تحقیقی دیگر، هی و همکارانش [۱۴] غشاهای نانوفیلتراسیون کامپوزیتی را از پلی‌آمید و پاس تهیه کردند و از آن برای جداسازی آرسنیک و سلنیوم استفاده کردند. از مطالعات دیگر در زمینه استفاده از پاس، می‌توان به کاربرد آن در غشاهای اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و تقطیر غشایی نیز اشاره کرد [۲۰-۲۳].

در این مطالعه، ابتدا نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از ترکیب ال-سیستین/گلیسیدیل پاس اصلاح گردیده و سپس نانوذرات ترکیبی تهیه شده جهت ساخت و اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی‌اتر ایمید به کار گرفته شد. انتظار می‌رود عامل‌دار کردن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با این ترکیب با ایجاد گروه‌های عاملی فراوان سبب بهبود میزان پراکندگی و بهبود خاصیت نانوذرات گردد. بدین منظور، ابتدا نانوذرات پاس با ال-سیستین

در این میان، غشاهای نانوفیلتراسیون از جمله اولین فرآیندهای غشایی محسوب می‌شوند که برای شیرین‌سازی آب مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵]. این نوع غشاها با استفاده از نیروی محرکه فشار قادر به جداسازی املاح با وزن مولکولی پایین و نمک‌های چندظرفیتی هستند [۶]. اما از جمله محدودیت‌های آنها ایجاد گرفتگی در سطح غشاء است که به دلیل تجمع آلاینده‌ها در سطح غشاء ایجاد می‌شود و باعث کاهش عملکرد جداسازی غشایی می‌شود [۷]. روش‌های متعددی برای کاهش گرفتگی و افزایش عملکرد جداسازی غشاها بکار گرفته شده است. در این میان، استفاده از نانوذرات پراکنده در ساختار غشاها یکی از متداول‌ترین و ساده‌ترین مسیرها در راستای تحقق این اهداف می‌باشد [۸]. گستره زیادی از نانوذرات از قبیل آلومینیوم اکساید، دی‌اکسید تیتانیوم، کربن نانوتیوب، نانوذرات آهن و گرافن اکساید با هدف بهبود عملکرد جداسازی و کاهش گرفتگی غشاهای نانوفیلتراسیون به کار گرفته شده است [۹-۱۲]. همچنین، مطالعات نشان می‌دهد که ایجاد گروه‌های عاملی بر سطح نانو ساختارها می‌تواند با تقویت خواص سطحی، سبب بهبود پراکندگی آنها در ساختار غشا گردد. امروزه، نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید با داشتن خواصی چون سطح ویژه و آب‌دوستی بالا و نیز خاصیت خودتمیز شونده و ضد گرفتگی مناسب، بسیار مورد توجه صنایع غشایی قرار گرفته است. از طرفی، اکتا گلیسیدیل اکسی پروپیل سیلیکسان با نام تجاری پاس^۱ نیز به عنوان یک مولکول آلی- معدنی دارای انعطاف‌پذیری بالایی جهت ایجاد گروه‌های عاملی بر سطح نانوذرات و نیز سازگاری مناسب با مواد آلی و غیر آلی با خواص خوب مکانیکی و حرارتی می‌باشد که توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۳ و ۱۴]. مطالعات زیادی در خصوص به کارگیری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در جهت بهبود عملکرد غشاها صورت گرفته است [۱۵ و ۱۶]. رحیم‌پور و همکارانش [۱۵] از نانوذرات دی‌اکسید

1. Octaglycidyoxypropyl-silsesquioxane

زمان واکنش، حلال به مدت ۲۴ h در دمای اتاق و سپس، به مدت ۱۲ h در دمای ۵۰ °C در آن نگه داشته شد. در مرحله بعد، پاس اصلاح شده توزین شده و به همراه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در تتراهیدروفوران به مدت ۱۲ h در دمای ۵۰ °C توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه پس از تبخیر تتراهیدروفوران در دمای اتاق، نانوذرات ترکیبی سنتز شده به مدت ۱۲ h در آن تحت دمای ۵۰ °C - ۶۰ خشک شدند.

روش ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون

غشاهای نانوفیلتراسیون به روش کستینگ محلول پلیمری و تغییر فاز توسط تکنیک غوطه‌ورسازی در حمام آب تهیه شدند. در ابتدا، پلی اتر-ایمید و پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل از یاد تداخل در دی متیل استامید به عنوان حلال توسط همزن مغناطیسی به مدت ۵ h در دمای ۴۰ °C حل شدند. سپس غلظت‌های مشخصی از نانوذرات کامپوزیتی سنتز شده به محلول به‌دست آمده در مرحله قبل اضافه شد. عمل همزدن به مدت ۱۲ h دیگر ادامه پیدا کرد. برای حذف حباب‌های حل شده در محلول پلیمری به مدت ۲۴ h در محیط قرار داده شدند. سپس، محلول پلیمری به‌دست آمده به کمک یک فیلم‌کش با ضخامت ۱۵۰ μm روی شیشه صاف پخش و فوراً درون حمام آب قرار داده شدند. غشاهای تهیه شده به مدت ۲۴ h درون ظرف حاوی آب بدون یون برای تکمیل فرایند تبادل بین حلال و غیرحلال نگهداشته شدند. در جدول ۱ ترکیب درصد محلول‌های پلیمری استفاده شده آورده شده است.

روش‌های ارزیابی غشا و نانوذرات

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز جهت بررسی گروه‌های عاملی و پیوندهای تشکیل شده انجام شد. همچنین، ساختار غشاء و مورفولوژی سطح آنها توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی انجام شد.

به عنوان یک آمینو اسید، ترکیب شد و سپس، ماده حاصل به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم متصل گردید. در گام بعد، غلظت‌های مختلفی از نانو ذرات ترکیبی تهیه شده در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر-ایمید به‌کار گرفته شد. پلی اتر-ایمید به دلیل قابلیت تشکیل فیلم به آسانی و مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالای آن در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت [۲۴ و ۲۵]. عملکرد جداسازی غشاها توسط تراوایی آب خالص، میزان پس‌دهی نمک‌ها و گرفتگی غشاء ارزیابی شد. همچنین ساختار غشا و مورفولوژی سطح آنها توسط FESEM و AFM بررسی شد.

مواد و روش انجام آزمایش‌ها

مواد مورد استفاده

گلیسیدیل پاس از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی خریداری شد. پلی اترایمید با وزن مولکولی (۳۵۰۰ دالتون) از شرکت آلدریچ تهیه شد. دی متیل استامید و تتراهیدروفوران به عنوان حلال از شرکت دایجونگ کره تهیه شدند. همچنین پلی وینیل پیرولیدون و ال-سیستین از شرکت مرک خریداری شدند. محلول سولفات سدیم با غلظت ۱۰۰۰ ppm به عنوان خوراک در بررسی عملکرد غشا استفاده شد. نمایی آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام شدند. روش سنتز نانوذرات عام‌دار ترکیبی دی اکسید تیتانیوم

در ابتدا ذرات پاس توسط ال-سیستین مطابق با روش چانگ و همکارانش اصلاح شد [۲۶]. بدین منظور، ۱ mmol از پاس در ۱۰ ml از تتراهیدروفوران تحت گاز نیتروژن توسط یک همزن مغناطیسی به مدت ۱ h در دمای ۵۰ °C همزده شد. در ادامه، ۱ g ال-سیستین به محلول قبلی اضافه شد و عمل همزدن به مدت ۵ h در دمای ۵۰ °C، برای تکمیل واکنش میان گروه اپوکسی در پاس و گروه عاملی تیول در آمینو اسید، ادامه پیدا کرد. بعد از پایان

جدول ۱ ترکیب محلول‌های پلیمری جهت استفاده در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون

نمونه غشاء	دی متیل استامید (درصد وزنی)	پلی اتر-ایمید (درصد وزنی)	پلی وینیل پیرولیدون (درصد وزنی)	نانو ذرات عاملدار (درصد وزنی)
۱	۸۱/۰۰۰	۱۸	۱	۰/۰۰۰
۲	۸۰/۹۹۹	۱۸	۱	۰/۰۰۱
۳	۸۰/۹۹۰	۱۸	۱	۰/۰۱۰
۴	۸۸۰/۹۰۰	۱۸	۱	۰/۱۰۰
۵	۸۰/۰۰۰	۱۸	۱	۱/۰۰۰

مقاومت غشاها در برابر گرفتگی توسط رابطه نسبت بازیابی شار (FRR) تعیین شد:

$$FRR\% = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

ارزیابی و تحلیل نتایج عملکرد غشاهای تهیه شده ارزیابی آنالیز طیف سنجی مادون قرمز

برای تأیید تشکیل نانوذرات ترکیبی و حضور آنها در غشاهای ساخته شده از طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، پیک جذب قوی در طول موج تقریباً 1100 cm^{-1} ، حضور گروه Si-O-Si را در ساختار پاس تأیید می‌کند. همچنین جذب پیک‌های قوی در گستره $13000-3500 \text{ cm}^{-1}$ در همه طیف‌ها به جز گلیسیدیل پاس نشان دهنده حضور گروه‌های هیدروکسی و یا آمین است. وجود پیک در 1640 cm^{-1} ارزیابی مورفولوژی غشاء

شکل ۲ تصاویر عکس‌های میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از مقاطع عرضی غشاها را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصاویر مشخص است، غشاها دارای ساختاری نامتقارن هستند که از یک لایه گزینشی در سطح غشاء و یک لایه متخلخل به عنوان لایه نگه دارنده تشکیل شده‌اند. همچنین، با افزودن نانوذرات به محلول پلیمری، ساختار غشاء در مقایسه با غشای بدون نانوذره تغییر پیدا کرده است.

دلیلی بر حضور پیوند Ti-OH و پیک نشان داده شده در بازه $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Ti-O در دی اکسید تیتانیوم است [۳۰].

تخلخل و متوسط اندازه حفرات غشاء نیز توسط معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد [۲۷-۲۹]:

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon A \Delta p}} \quad (2)$$

که W_w (g)، W_d (g)، V_m (g/cm^3) و ρ_f (g/cm^3) وزن خشک و وزن خیس غشاء، حجم غشاء و دانسیته آب هستند. همچنین ε ، A (m^2)، L (m) و Q (m^3/s) میزان تخلخل، مساحت سطح، ضخامت غشاء و فلاکس آب خالص عبوری از غشاء می‌باشد. مقدار η و Δp به ترتیب 10^{-4} Pa.s و 0.45 MPa می‌باشند.

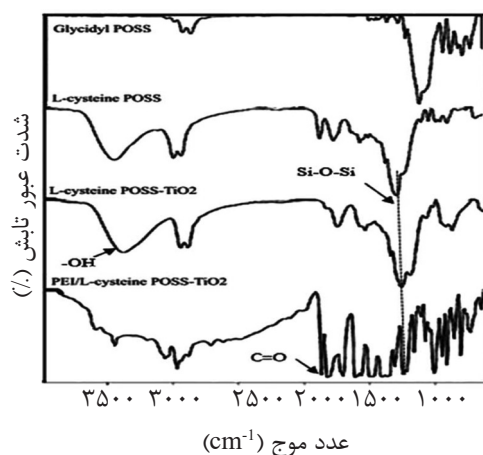
عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده شامل مقدار فلاکس آب عبوری و میزان پس دهی نمک توسط معادلات ۳ و ۴ تعیین شد:

$$J_{w,1} = \frac{V}{A \times t} \quad (3)$$

$$R(\%) = f \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (4)$$

که V حجم آب خالص عبوری از غشاء، A (m^2) و t (h)، سطح مقطع مؤثر غشاء و زمان فرایند جداسازی می‌باشند. همچنین، C_p (g/L) و C_f (g/L) به ترتیب غلظت محلول خوراک ورودی و محلول نمک عبور کرده از غشاء می‌باشد.

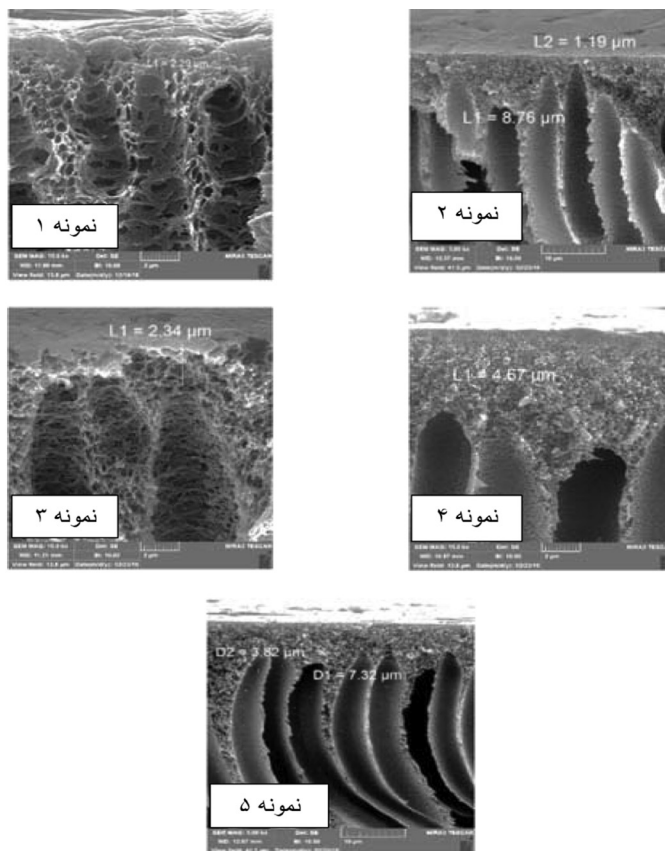
سپس برای اندازه‌گیری مقاومت غشاها در برابر گرفتگی، غشاهای دارای گرفتگی به مدت ۲ h در آب دی‌یونیزه قرار گرفته شدند و پس از آن دوباره تست آب مقطر گرفته شد ($J_{w,2}$ ($\text{L/m}^2\text{h}$)). در نهایت، میزان



شکل ۱ نتایج آنالیز طیف سنجی مادون قرمز برای پاس، ال-سیستین/پاس، نانو ذرات اصلاح شده دی اکسید تیتانیوم و غشای نانو کامپوزیتی حاوی نانو ذرات ترکیبی تهیه شده

گروه‌های آب‌دوست در نانوذرات می‌باشد بنابراین، برهمکنش میان گروه‌های آب‌دوست در سطح غشاء با مولکول‌های آب افزایش می‌یابد که نتیجه آن تشکیل حفرات طویل‌تر است.

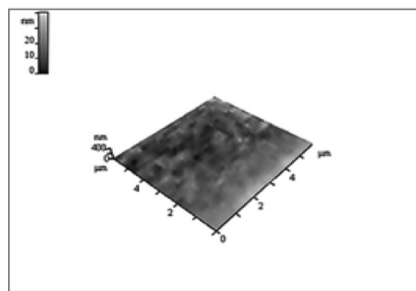
در مقایسه با غشای پایه ضخامت لایه جداساز متراکم‌تر و ضخیم‌تر شده است که نقش مهمی را در پس‌دهی نمک ایفا می‌کند. در واقع، با افزودن نانوذرات سرعت تبادل میان حلال و غیرحلال (آب) افزایش می‌یابد که ناشی از حضور



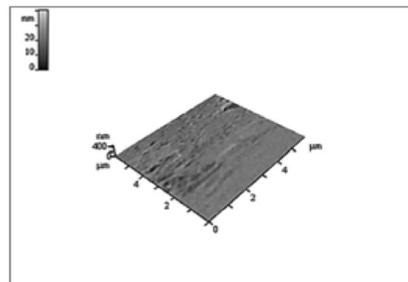
شکل ۲ تصاویر FESEM از مقطع عرضی غشاهای تهیه شده

متوسط زبری سطح از $19/49 \text{ nm}$ در غشای خالص به مقدار 1 nm در غشای نمونه ۴ کاهش پیدا کرد که به دلیل پر شدن حفرات در سطح غشاء با نانوذرات است. سپس، با افزایش بیشتر نانوذرات میزان زبری سطح به دلیل تجمع نانوذرات روی سطح غشاء افزایش یافت. غشاهای با سطوح صافتر عملکرد بهتری در دفع آلاینده‌ها نشان می‌دهند [۳۱-۳۳].

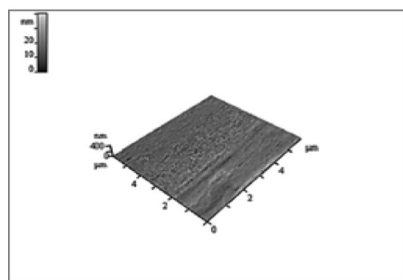
مورفولوژی سطح غشاها توسط تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. شکل ۳ تصاویر AFM را برای غشاها نشان می‌دهد. همچنین تغییرات زبری سطح غشاها در جدول ۲ گزارش شده است. با حضور نانوذرات، زبری سطح غشاها کاهش پیدا کرده و سطح غشاها صافتر از غشای خالص شد.



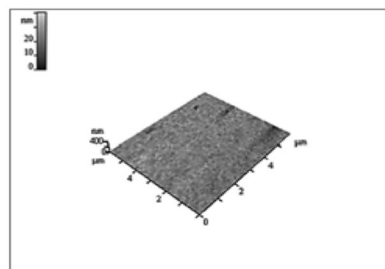
نمونه ۱



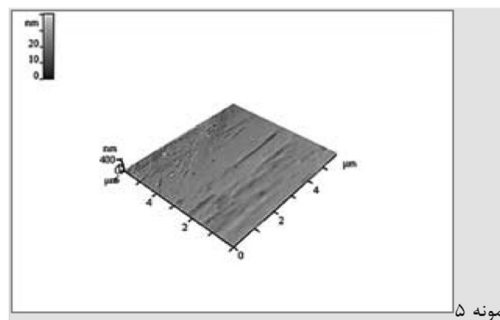
نمونه ۲



نمونه ۳



نمونه ۴



نمونه ۵

شکل ۳. تصاویر AFM از غشاهای تهیه شده

جدول ۲ مقدار متوسط زبری سطح غشاهای تهیه شده

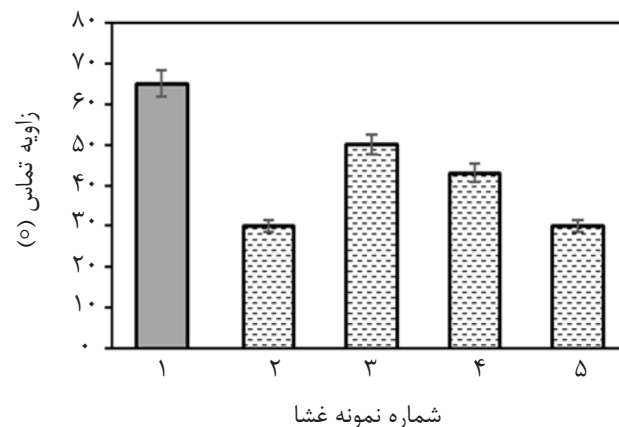
زبری سطح (nm)	نمونه غشاء
۱۹/۴۹	۱
۲/۷۰	۲
۲/۶۲	۳
۱/۰۰	۴
۳/۲۰	۵

بررسی عملکرد جداسازی غشاهای

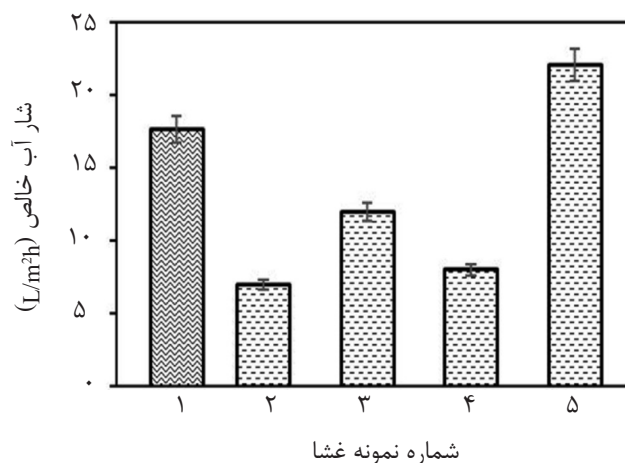
مشخص است در ابتدا میزان فلاکس آب عبوری از غشاء با به‌کارگیری نانوذرات ترکیبی تا ۰/۱ درصد وزنی کاهش می‌یابد. این مسئله ناشی از امکان انسداد حفرات و نیز، کاهش متوسط اندازه حفرات (جدول ۳) در نمونه‌های تهیه شده می‌باشد که در نتیجه آن فلاکس کاهش یافته است. با افزایش بیشتر میزان نانوذرات ترکیبی در ساختار غشاء مجدداً شار آب خالص عبوری برای غشای نمونه ۵ افزایش می‌یابد. این مسئله به دلیل افزایش ناهمگنی ساختار در غلظت‌های بالای نانوذرات است که کانال‌های عبور بیشتری را فراهم آورده و فلاکس را افزایش می‌دهد.

افزایش میزان آب‌دوستی غشاء، پارامتر مهمی جهت افزایش میزان خاصیت ضدگرفتگی در آن خواهد بود. شکل ۴ تغییرات زاویه تماس غشاهای را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود غشاهای حاوی نانوذرات ترکیبی زاویه تماس کمتری در مقایسه با غشای بدون نانوذره دارند که به دلیل حضور گروه‌های آب‌دوست نانوذرات ترکیبی است. در نتیجه آن زاویه تماس از 65° در غشای پایه تا $30-50^\circ$ درجه در غشاهای اصلاح شده کاهش می‌یابد.

همچنین تغییرات شار آب خالص عبوری از غشاهای در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که



شکل ۴ بررسی تغییرات زاویه تماس با افزودن نانوذرات ترکیبی در پلی اتر-ایمید



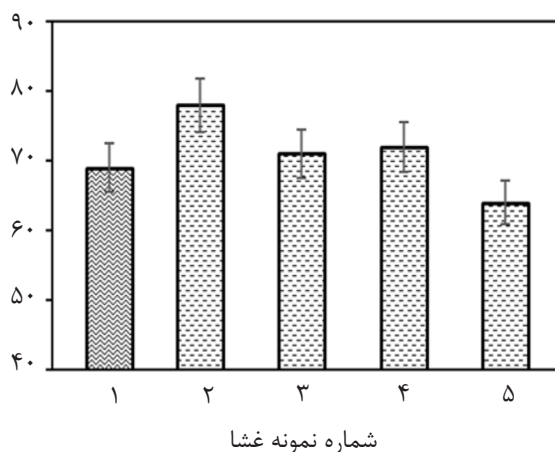
شکل ۵ شار آب خالص عبوری از غشاهای تهیه شده

جدول ۳ تغییرات متوسط اندازه حفرات در غشاء با افزودن نانوذرات

اندازه متوسط حفرات (nm)	نمونه غشاء
۴/۲۰	۱
۰/۹۵	۲
۱/۵۱	۳
۱/۲۲	۴
۱/۸۸	۵

به عنوان گروه‌های آب‌دوست روی سطح غشاء، با حرکت مولکول‌های آب روی سطح غشاء، مانع از تجمع نمک و به دنبال آن عبور مولکول‌های سدیم سولفات می‌شود و بنابراین، پس‌دهی نمک افزایش می‌یابد. تشکیل گروه‌های عاملی هیدروکسیل از باز شدن حلقه اپوکسی در نتیجه واکنش میان گروه‌های آمین با اپوکسی نتیجه می‌شود. همچنین، آمینو اسید دارای گروه کربوکسیل است. علاوه بر آن، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بار منفی سطح را افزایش می‌دهند. با افزایش بیشتر میزان نانوذرات ترکیبی تا ۱ درصد وزنی میزان پس‌دهی نمک شروع به کاهش می‌نماید. کاهش پس‌دهی نمک در غلظت‌های بالاتر نانوذرات را می‌توان به تجمع نانوذرات در سطح و ساختار غشاء نسبت داد که به تدریج سبب کاهش سطح فعال آنها می‌گردد [۳۴-۳۷].

شکل ۶ میزان تغییرات پس‌دهی نمک سدیم سولفات را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در ابتدا با به‌کارگیری نانوذرات ترکیبی تا ۱/۰۰۱ درصد وزنی در ساختار غشاء، میزان پس‌دهی نمک تا ۷۸٪ افزایش می‌یابد که می‌تواند به حضور گروه‌های با بار منفی روی سطح غشاء نسبت داده شود. وجود گروه‌های منفی روی سطح غشاء، یون‌های سولفات را پس می‌زنند. بنابراین، نیروهای دافعه الکترواستاتیک میان سطح غشاء و یون‌های موجود در محلول یکی از مهم‌ترین عوامل جهت افزایش انتخاب‌پذیری یون‌ها توسط غشاء می‌باشد. همچنین، حضور گروه‌های آب‌دوست در سطح غشاء، تجمع و رسوب ذرات محلول در آب را روی سطح غشاء کاهش می‌دهد که همین امر یکی دیگر از عوامل مهم برای افزایش انتخاب‌پذیری غشاء می‌باشد. حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل



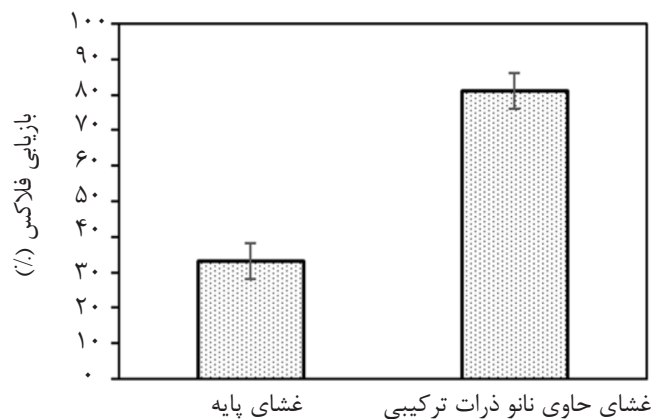
شکل ۶ میزان پس‌دهی غشاها

ارزیابی عملکرد گرفتگی غشاهای تهیه شده

مهمترین فاکتور برای کاهش گرفتگی غشاء، بهبود خواص سطحی به ویژه آب‌دوستی آن است. با افزایش گروه‌های آب‌دوست در سطح غشاء می‌توان تا حدود زیادی خواص ضدگرفتگی غشاها را بهبود داد. شکل ۷ تغییرات درصد نسبت بازیابی شار غشای ساخته شده را با به‌کارگیری نانوذرات ترکیبی نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، غشای نانوکامپوزیتی، میزان بالایی از درصد بازیابی فلاکس را نشان می‌دهد. وجود گروه‌های آب‌دوست در نانوذرات و سطح غشاء، میزان خواص ضد گرفتگی غشاها را بهبود می‌بخشد. همچنین،

با شرکت نانوذرات ترکیبی، فضاهای خالی در سطح غشاء توسط نانوذرات پر شده و بنابراین، باعث ایجاد سطح صافتر در غشا شده که منجر به جذب کمتر آلاینده‌ها در سطح و در نتیجه، بهبود خواص ضدگرفتگی می‌شوند.

همچنین، مقایسه عملکرد غشاهای حاوی نانوذرات ترکیبی عامل دار دی اکسید تیتانیوم، غشای پایه و نیز، غشای حاوی ترکیب ال-سیستن/پاس در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غشای حاوی نانوذرات ترکیبی عملکرد بالاتری در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارند که ناشی از پدیده هم‌افزایی در این غشاها بوده است.



شکل ۷ درصد نسبت بازیابی شار برای غشاهای اصلاح نشده و غشاهای محتوی ۰/۱ درصد وزنی نانو ذرات ترکیبی

جدول ۴ مقایسه عملکرد غشاهای حاوی نانوذرات ترکیبی عامل دار دی اکسید تیتانیوم، غشای پایه و غشای حاوی ترکیب ال-سیستن/پاس

نمونه غشاء	میزان پس‌دهی (%)	نسبت بازیابی شار (%)
غشای پایه پلی اتر ایمید	۶۹	۳۳
غشای حاوی نانو ذرات ترکیبی عامل‌دار دی اکسید تیتانیوم	۷۲	۸۱
غشای حاوی ترکیب ال-سیستن/پاس	۵۸	۷۲

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از ترکیب ال-سیستن/گلیسیدیل پاس اصلاح گردیده و جهت ساخت و اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اتر ایمید به‌کار گرفته شد. نتایج ارزیابی طیف سنجی مادون قرمز نشان از شکل‌گیری موفقیت‌آمیز نانو ذرات ترکیبی می‌باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که غشاها دارای ساختاری نامتقارن بوده و از یک لایه گزینشی در سطح غشا و یک لایه متخلخل به عنوان لایه نگه‌دارنده تشکیل شده‌اند. همچنین، در مقایسه با غشای پایه، ضخامت لایه جداساز متراکم‌تر و ضخیم‌تر شده است. نتایج به‌دست آمده حاکی از افزایش قابل توجه میزان شار آب خالص تا L/

نانوذرات ترکیبی کارآیی بالاتری در مقایسه با نمونه غشای حاوی ترکیب ال-سیستین/گلیسیدیل پاس و نیز غشای پایه نشان داد. به علاوه، نتایج حاکی از بهبود خواص ضد گرفتگی غشاهای اصلاح شده محتوی نانوذرات در مقایسه با نمونه پایه می باشد.

$22/03 \text{ m}^2\text{h}$ در غشای حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات ترکیبی می باشد که به دلیل حضور گروه های آب دوست در سطح غشاء نسبت داده می شود. همچنین، میزان پس دهی نمک سدیم سولفات در غشاهای اصلاح شده به ۷۸٪ رسید که نسبت به غشای پایه افزایش یافت. غشای اصلاح شده حاوی

مراجع

- [1]. Mulder M., "Basic principles of membrane technology," Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.
- [2]. Fane A. G., Tang C. Y. and Wang R., "Membrane technology for water: Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis," in: P. Wilderer (Ed.) Treatise on water science, Elsevier Science, Amsterdam; Hackensack, NJ, pp. 301-335, 2011.
- [3]. Zareei F. and Hosseini S. M., "A new type of polyethersulfone based composite nanofiltration membrane decorated by Cobalt ferrite-Copper oxide nanoparticles with enhanced performance and antifouling property," Separation and Purification Technology, Vol. 226, pp. 48-58, 2019.
- [4]. Rana D. and T. Matsuura, "Surface modifications for antifouling membranes," Chemical reviews, Vol. 110, Issue 4, pp. 2448-2471, 2010.
- [5]. Gullinkala T., "Evaluation of poly (ethylene glycol) grafting as a tool for improving membrane performance," in: The University of Toledo, 2010.
- [6]. Baker R. W., "Membrane technology and applications," John Wiley & Sons Ltd., England, 2004.
- [7]. See Toh Y. H., "Green asymmetric molecule manufacture using organic solvent nanofiltration and homogeneous catalyst recycle," in: Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College - London, London SW7 2BY, UK, 2005.
- [8]. Ying Y., Ying W., Li Q., Meng D., Ren G., Yan R. and Peng X.J.A.M.T., "Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification," Vol. 7, pp. 144-158, 2017.
- [9]. Zhang M., Guan K., Ji Y., Liu G., Jin W. and Xu N., "Controllable ion transport by surface-charged graphene oxide membrane," Nature communications, Vol. 10, Issue 1, pp. 1253-1261, 2019.
- [10]. Sianipar M., Kim S.H., Iskandar F. and Wenten I. G., "Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges," RSC Advances, Vol. 7, Issue 81, pp. 51175-51198, 2017.
- [11]. Madhura L., Singh S., Kanchi S., Sabela M. and Bisetty K., "Inamuddin, Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment," Environmental Chemistry Letters, Vol. 17, Issue 1, pp. 65-121, 2015.
- [12]. Lingamdinne L. P., Koduru J. R. and Karri R. R., "A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification," Journal of Environmental Management, Vol. 231, pp. 622-634, 2019.
- [13]. You X., Wu H., Su Y., Yuan J., Zhang R., Yu Q., Wu M., Jiang Z. and Cao X.-Z., "Precise nanopore tuning

- for high-throughput desalination membrane via codeposition of dopamine and multifunctional POSS," Journal of Materials Chemistry A, Vol. 6, pp. 13191-13202, 2018.
- [14]. He Y., Tang Y. P. and Chung T. S., "Concurrent removal of selenium and arsenic from water using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polyamide thin-film nanocomposite nanofiltration membranes," Industrial Engineering Chemistry Research, Vol. 55, Issue 50, pp. 12929-12938, 2016.
- [15]. Rahimpour A., Jahanshahi M., Rajaeian B. and Rahimnejad M., "TiO₂ entrapped nanocomposite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties," Desalination, Vol. 278, Issue 10-3, pp. 343-353, 2011.
- [16]. Hosseini S. M., Nemati M., Jeddi F., Salehi E., Khodabakhshi A. R. and Madaeni S. S., "Fabrication of mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane modified by titanium dioxide nanoparticles: mono/bivalent ionic transport property in desalination," Desalination, Vol. 359, pp. 167-175, 2015.
- [17]. Dias Filho N. L., Marangoni F., Costa R. M. J. J. o. c. and science i., "Preparation, characterization, and CuX₂ and CoX₂ (X= Cl⁻, Br⁻, ClO⁻⁴) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base," Vol. 313, Issue 1, pp. 34-40, 2007.
- [18]. Xie K., Jing L., Zhao W. and Zhang Y., "Adsorption removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from waste water using nano cellulose hybrids containing reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 122, Issue 5, pp. 2864-2868, 2011.
- [19]. You X., Ma T., Su Y., Wu H., Wu M., Cai H., Sun G. and Jiang Z., "Enhancing the permeation flux and anti-fouling performance of polyamide nanofiltration membrane by incorporation of PEG-POSS nanoparticles," Journal of Membrane Science, Vol. 540, pp. 454-463, 2017.
- [20]. Dalwani M., Zheng J., Hempenius M., Raaijmakers M. J., Doherty C. M., Hill A. J., Wessling M. and Benes N. E., "Ultra-thin hybrid polyhedral silsesquioxane-polyamide films with potentially unlimited 2D dimensions," Journal of Materials Chemistry A, Vol. 22, Issue 30, pp. 14835-14838, 2012.
- [21]. Chen S. C., Fu X. Z. and Chung T. S., "Fouling behaviors of polybenzimidazole (PBI)-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber membranes for engineering osmosis processes," Desalination, Vol. 335, Issue 1, pp. 17-26, 2014.
- [22]. Duan J., Litwiller E. and Pinnau I., "Preparation and water desalination properties of POSS-polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes," Journal of Membrane Science, Vol. 473, pp. 157-167, 2015.
- [23]. Lu C., Su C., Cao H., Ma X., Duan F., Chang J. and Li Y., "F-POSS based omniphobic membrane for robust membrane distillation," Materials Letters, Vol. 228, pp. 85-88, 2018.
- [24]. Jansen J. C., Darvishmanesh S., Tasselli F., Bazzarelli F., Bernardo P., Tocci E., Friess K., Randova A., Drioli E., Van der Bruggen B., "Influence of the blend composition on the properties and separation performance of novel solvent resistant polyphenylsulfone/polyimide nanofiltration membranes," Journal of Membrane Science, Vol. 447, pp. 107-118, 2013.
- [25]. McKeen L. W., "Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers," 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

- [26]. Chang Y. W., Wang E., Shin G., Han J. E. and Mather P. T., "Poly (vinyl alcohol)(PVA)/sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (sPOSS) hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 18, Issue 7, pp. 535-534, 2007.
- [27]. Rahimpour A., Madaeni S. S., Taheri A. H. and Mansourpanah Y., "Coupling TiO_2 nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 313, Issue 1-2, pp. 158-169, 2008.
- [28]. Mansourpanah Y., Madaeni S., Rahimpour A., Farhadian A. and Taheri A., "Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO_2 photo-catalyst: performance, characterization and fouling-resistant capability," *Journal of Membrane Science*, Vol. 330, Issue 1-2, pp. 297-306, 2009.
- [29]. Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Van der Bruggen B. and Parvizian F., "Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: Chromium removal and antifouling enhancement," *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 62, pp. 311-320, 2018.
- [30]. León A., Reuquen P., Garín C., Segura R., Vargas P., Zapata P. and Orihuela P. A., "FTIR and raman characterization of TiO_2 nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol," *Applied Sciences*, Vol. 7, Issue 1, pp. 49-58, 2017.
- [31]. Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Ray M., Parvizian F. and Van der Bruggen B., "Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles," *Chemical Engineering Research Design*, Vol. 132, pp. 812-821, 2018.
- [32]. Farjami M., Moghadassi A., Vatanpour V., Hosseini S. M. and Parvizian F., "Preparation and characterization of a novel high-flux emulsion polyvinyl chloride (EPVC) ultrafiltration membrane incorporated with boehmite nanoparticles," *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 72, pp. 144-156, 2019.
- [33]. Mehrnia M. R., Mojtahedi Y. M. and Homayoonfal M., "What is the concentration threshold of nanoparticles within the membrane structure? A case study of Al_2O_3 /PSf nanocomposite membrane," *Desalination*, Vol. 372, pp. 75-88, 2015.
- [34]. Mobarakabad P., Moghadassi A. and Hosseini S., "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.
- [35]. Moghadassi A., Bagheripour E. and Hosseini S., "Investigation of the effect of tetrahydrofuran and acetone as cosolvents in acrylonitrile-butadiene-styrene-based nanofiltration membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134, pp. 44993-44999, 2018.
- [36]. Bagheripour E., Moghadassi A. and Hosseini S. M., "Incorporated Poly Acrylic Acid-co- Fe_3O_4 Nanoparticles Mixed Matrix Polyethersulfone based Nanofiltration Membrane in Desalination Process," *International Journal of Engineering*, Vol. 30, Issue 6, pp. 821-829, 2017.
- [37]. He H. B., Li B., Dong J. P., Lei Y. Y., Wang T. L., Yu Q. W., Feng Y. Q. and Sun Y. B., "Mesoporous nano-magnetic polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) incorporated with dithiol organic anchors for multiple pollutants capturing in wastewater," *ACS Applied Materials Interfaces*, Vol. 5, Issue 16, pp. 8058-8066, 2013.



Improvement in Separation Performance of PEI-Based Nanofiltration Membrane by Using Functionalized Titanium Dioxide Nanoparticles

Samaneh Bandehali, Abdolreza Moghadassi*, Fahime Parvzian and Sayed Mohsen Hosseini

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

a-moghadassi@araku.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3784.2727

Received: May/19/2019

Accepted: August/1/2019

INTRODUCTION

Nanofiltration membranes are attractive to wastewater treatment, and they show high separation performance for monovalent and multivalent salts. The most challenges for enhancement of NF membranes are achievement to high pure water flux without salt rejection and good anti-fouling properties [1-3]. The methods for overcoming these challenges are surface modifications of membrane, grafting, cross-linking, coating and incorporation of organic and inorganic materials [4]. Among these methods, incorporation of hydrophilic nanomaterial into the polymer structure has been applied [5, 6]. Titanium dioxide nanoparticles with interesting features such as good hydrophilicity, adsorption property and high surface area gained much attention in membrane area. In addition, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with its unique structure is also used for modification of nanomaterials and have been considered in membrane

applications. POSS materials exhibit high flexibility for functionalization. Moreover, POSS materials have good mechanical and thermal stabilities [7-9]. In this study, titanium dioxide nanoparticles were functionalized by L-cysteine/POSS and then utilized in fabrication and modification of PEI-base nanofiltration membranes. The prepared membranes were characterized by FTIR, FESEM and AFM analyses. The separation performance of fabricated membrane was examined by using pure water flux and rejection of Na_2SO_4 .

EXPERIMENTAL PROCEDURE MATERIALS AND METHODS

The Glycidyl POSS was supplied by Iran Polymer and Petrochemical Institute. Polyetherimide (PEI) (Mw: 35,000 Da) was obtained from Sigma Aldrich. Tetrahydrofuran (THF), N, N-dimethylacetamide (DMAc) was purchased from DAEJUNG, Korea. The polyvinylpyrrolidone (PVP) as pore forming and L-cysteine were purchased from Merck.

Aqueous solution of Na_2SO_4 was applied as feed solutions for studies of membrane separation.

MEMBRANE PREPARATION

The nanofiltration membranes were prepared by phase inversion method. The 18 wt.% and 1 wt.% PEI and PVP dissolved into the DMAc and was stirred for 6 h. The different concentration of composite nanoparticles was added to the polymeric solution in prior section, and stirring was continued for another 4 h. Then the casting solution was sonicated for 1h for better dispersion of nanoparticles. After removing air bubbles from the homogeneous solution during the 6 h, prepared solution was casted on a glass plate by applicator. Then the casted membranes were soaked into the deionized water for complete

phase inversion process.

RESULTS AND DISCUSSION

MEMBRANE ANALYSIS

The FTIR analysis of composite nanoparticles and fabricated membranes is shown in Figure 1. The strongly peak at 1100 cm^{-1} and $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ attributed to present Si-O-Si bonds. Moreover, the adsorption peak in 1640 and $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ are due to Ti-OH and Ti-O bonds [10]. The stretching vibration of 1730 and 1777 cm^{-1} is attributed to C=O symmetric and asymmetric carbonyl groups in to the imide ring of PEI [11]. The FESEM images of fabricated membranes showed the asymmetric structure of membranes including selective layer and a porous layer as membrane supporter (see Figure 2).

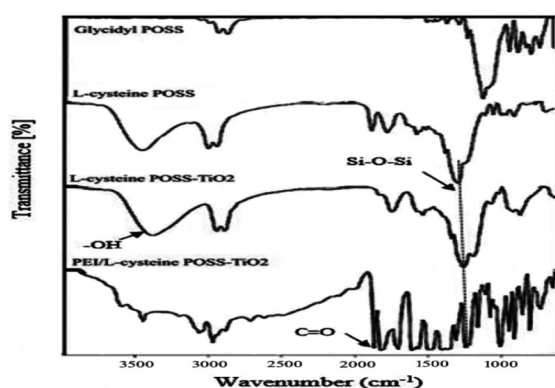
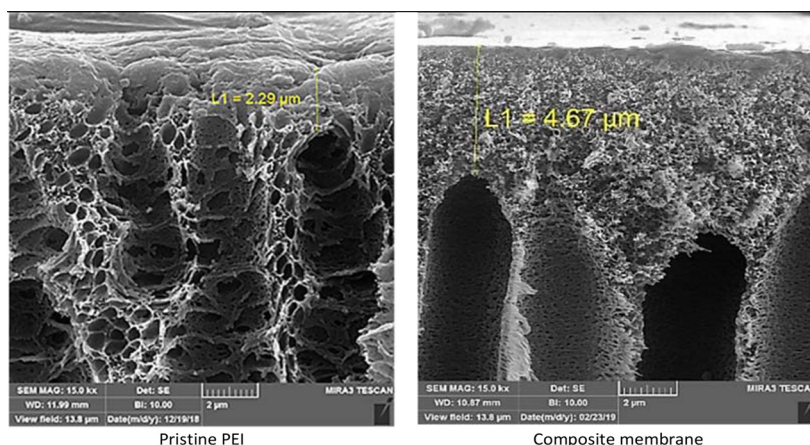


Figure 1: The FTIR analysis of composite nanoparticles and fabricated composite membranes



Pristine PEI Composite membrane

Figure 2: The FESEM image of membranes

By incorporation of nanoparticles, membrane porosity increased due to present hydrophilic groups on the membrane surface and more interaction with water molecules. Also, the selective layer thickness enhanced by increasing nanoparticles that is desirable for salt separation [12-14].

The surface morphology of fabricated membranes was investigated by AFM analysis. By incorporation of nanoparticles, average roughness of membranes decreased in comparison with pure PEI due to fill cavities with hydrophilic composite nanoparticles.

SEPARATION PERFORMANCE

As shown in Figure 3, the highest pure water flux (22.03 L/m²h) was observed for M4 in 1wt.% nanoparticles. Moreover, the Na₂SO₄ rejection (Figure 4) improved from 69% in pure PEI to 78% in M1 due to present negative charges on the membrane surface and electrostatic repulsion of sulfate ions [9].

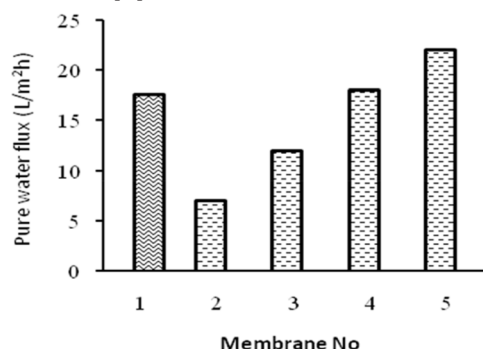


Figure 3: Pure water flux of prepared membranes.

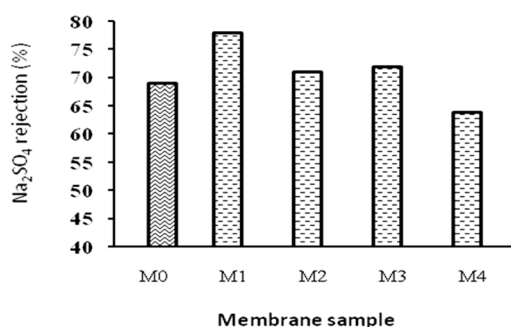


Figure 4: The Na₂SO₄ rejection of membranes.

In Figure 5, the flux recovery ratios (FRR %) of pristine membrane and modified membrane are illustrated. The FRR% of nanocomposite membrane increased in comparison with pure PEI membrane, and the highest FRR% was obtained 81% in 0.1 wt.% composite nanoparticles. The improvement of FRR% was related to present functional groups –OH, –COOH on the membrane surface and decreasing membrane roughness.

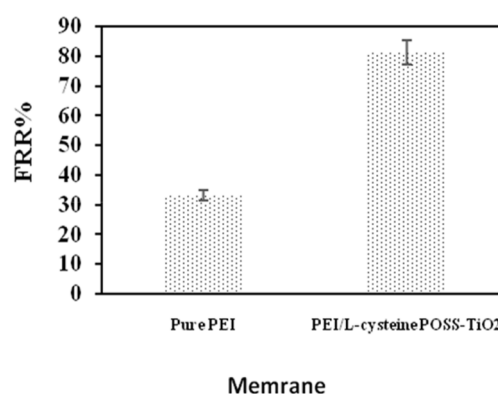


Figure 5: The anti-fouling properties of pure PEI and PEI/modified TiO₂ NPs

CONCLUSIONS

This study showed the potential of functionalized TiO₂ nanoparticles incorporation into the PEI NF membranes for enhancement of pure water flux and separation performance. PWF increased up to 22.03 (L/m².h) by applying 0.1 wt.% composite nanoparticles. The Na₂SO₄ rejection reached to 78% in modified membranes in comparison with

CONCLUSIONS

This study showed the potential of functionalized TiO₂ nanoparticles incorporation into the PEI NF membranes for enhancement of pure water flux and separation performance. PWF increased up to 22.03 (L/m².h) by applying 0.1 wt.% composite nanoparticles. The Na₂SO₄ rejection reached to 78% in modified membranes in comparison with pristine membrane. Moreover, the hydrophilic

groups in composite nanoparticles enhanced anti-fouling properties of prepared membranes.

REFERENCES

- [1]. Rahimpour A., Jahanshahi M., Rajaeian B. and Rahimnejad M., "*TiO₂ entrapped nanocomposite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties,*" *Desalination*, Vol. 278, Issue 10-3, pp. 343-353, 2011.
- [2]. Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Van der Bruggen B. and Parvizian F., "*Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: Chromium removal and antifouling enhancement,*" *Journal of industrial engineering chemistry*, Vol. 62, pp. 311-320, 2018.
- [3]. Rana D. and T. Matsuura, "*Surface modifications for antifouling membranes,*" *Chemical reviews*, Vol. 110, pp. 2448-2471, 2010.
- [4]. Baker R. W., "*Membrane technology and applications,*" John Wiley & Sons Ltd., England, 2004.
- [5]. Zhang M., Guan K., Ji Y., Liu G., Jin W. and Xu N., "*Controllable ion transport by surface-charged graphene oxide membrane,*" *Nature communications*, Vol. 10, pp. 1253-1261, 2019.
- [6]. Sianipar M., Kim S.H., Iskandar F. and Wenten I. G., "*Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges,*" *RSC Advances*, Vol. 7, Issue 81, pp. 51175-51198, 2017.
- [7]. You X., Wu H., Su Y., Yuan J., Zhang R., Yu Q., Wu M., Jiang Z. and Cao X.-Z., "*Precise nanopore tuning for high-throughput desalination membrane via codeposition of dopamine and multifunctional POSS,*" *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 6, pp. 13191-13202, 2018.
- [8]. He Y., Tang Y. P. and Chung T. S., "*Concurrent removal of selenium and arsenic from water using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polyamide thin-film nanocomposite nanofiltration membranes,*" *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 55, pp. 12929-12938, 2016.
- [9]. León A., Reuquen P., Garín C., Segura R., Vargas P., Zapata P. and Orihuela P. A., "*FTIR and raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol,*" *Applied Sciences*, Vol. 7 pp. 49-58, 2017.
- [10]. You X., Ma T., Su Y., Wu H., Wu M., Cai H., Sun G. and Jiang Z., "*Enhancing the permeation flux and antifouling performance of polyamide nanofiltration membrane by incorporation of PEG-POSS nanoparticles,*" *Journal of Membrane Science*, Vol. 540, pp. 454-463, 2017.
- [11]. Lingamdinne L. P., Koduru J. R. and Karri R. R., "*A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification,*" *Journal of Environmental Management*, Vol. 231, pp. 622-634, 2019.
- [12]. Zareei F. and Hosseini S. M., "*A new type of polyethersulfone based composite nanofiltration membrane decorated by Cobalt ferrite-Copper oxide nanoparticles with enhanced performance and antifouling property,*" *Separation and Purification Technology*, Vol. 226, pp. 48-58, 2019.
- [31]. Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Ray M., Parvizian F. and Van der Bruggen B., "*Highly hydrophilic and antifouling nanofiltra-*

tion membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles,” Chemical Engineering Research Design, Vol. 132, pp. 812-821, 2018.

[36]. Bagheripour E., Moghadassi A. and Hosseini S. M., “*Incorporated Poly Acrylic Acid-co-Fe₃O₄ Nanoparticles Mixed Matrix Polyether-sulfone based Nanofiltration Membrane in Desalination Process,”* International Journal of Engineering, Vol. 30, pp. 821-829, 2017.