

بررسی تأثیر تابش پلاسمای آرگون- هوا بر عملکرد جداسازی غشای نانوفیلتراسیون: اثر زمان، توان و ترکیب پلازما

زینب کیامهر^۱، سمانه کودزری فراهانی^۲، بیژن فرخی^{۱*} و سیدمحسن حسینی^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۸/۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۷/۲۶

چکیده

در این پژوهش غشاهای نانوفیلتراسیون لایه نازک با استفاده از پلاسماهای آرگون و هوا اصلاح گردید. اثر تغییرات زمان، توان و ترکیب گازی پلاسمای استفاده شده بر خواص شیمی- فیزیکی و جداسازی غشاها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اصلاح پلاسمایی به‌طور چشم‌گیری موجب افزایش آب‌دوستی سطحی غشاها گردید. اصلاح سطح غشاها به‌روش درمان پلازما سبب افزایش قابل توجه فلاکس آب عبوری از غشا شد. راندمان جداسازی غشاها نیز در اثر اصلاح سطحی، در مقایسه با نمونه اصلاح نشده، دچار تغییرات گسترده‌ای گردید. میزان انتخاب‌پذیری غشاهای اصلاح شده در توان ۳۵ W و زمان ۱۸۰ s تابش پلازما در حدود ۳۰٪، در توان ۲۵ W و پس از ۱۲۰ s تابش در محدوده ۷۶ تا ۹۲٪ و در ۱۵ و پس از ۶۰ s تابش در محدوده ۷۷ تا ۸۹٪ اندازه‌گیری گردید. میزان انتخاب‌پذیری نمونه غشا اصلاح نشده نیز ۹۰٪ اندازه‌گیری گردید. در بین تمامی نمونه‌های مورد ارزیابی، نمونه اصلاح شده با استفاده از ترکیب پلاسمای ۵۰-۵۰ آرگون و هوا، در ۲۵ W و پس از ۱۲۰ s تابش با افزایش چشم‌گیر فلاکس آب نسبت به غشای اولیه به‌عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون؛ اصلاح سطح؛ ترکیب پلازما؛ توان و زمان پلازما

مقدمه

اساسی در نظر گرفته می‌شود: (۱) خواص سطح مدنظر (۲) ساختار شیمیایی آن و (۳) هندسه سطح شامل تخلخل و یا سایر ناهمگنی‌های ساختاری. در این میان، روش‌های مختلفی جهت اصلاح سطوح غشاهای پلیمری و به‌منظور تغییر ماهیت آب‌دوستی/آب‌گریزی آن و یا ایجاد گروه‌های عاملی بر سطح آنها صورت پذیرفته است [۱].

امروزه اصلاح سطح مواد به‌منظور بهبود ویژگی‌های سطحی آن صورت می‌پذیرد. معمولاً جهت انتخاب روش مناسب، به‌منظور اصلاح سطح مواد، سه عامل

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

B-Farokhi@Araku.ac.ir
S-Hosseini@Araku.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2021.4330.2959)

سطح غشا به‌عنوان عامل آب‌دوست‌کننده سطح شناخته می‌شود [۵]. گزارشات نشان می‌دهد که استفاده از محیط پلاسما با ترکیبات گازی حاوی اکسیژن مانند دی‌اکسید کربن، آب و حتی اکسیژن خالص می‌تواند سبب ایجاد گروه‌های کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل بر روی سطوح غشاهای پلیمری گردد [۱۰]. همچنین تابش پلاسمای حاوی نیتروژن مانند آمونیاک و نیتروژن خالص بر سطوح پلیمری می‌تواند به ایجاد گروه‌های عاملی آب‌دوست آمین و آمید بیانجامد. تابش پلاسما بر سطح غشا می‌تواند با تغییر مورفولوژی سطح مانند اندازه روزه‌ها، تراوایی آنها را نیز تغییر دهد [۱۱]. علاوه بر آن تحقیقات صورت گرفته نشان می‌دهند که استفاده از تابش‌های پلاسمایی با استفاده از گازهای خنثی مانند هلیوم و آرگون می‌تواند به تغییر ساختار سطحی غشا منجر شود [۱۲-۱۴]. در تحقیقی که توسط فرخی و همکارانش [۱۵] صورت پذیرفت، استفاده از پلاسمای هوا بر سطح غشای پلی اترسولفون نانوفیلتراسیون سبب افزایش قابل توجه میزان شار آب و کاهش ملایم میزان پس‌دهی نمک گردید. در مطالعه‌ای دیگر، محققان پلاسمای آرگون-اکسیژن را با درصدهای مختلف اکسیژن بر سطح غشاهای پلی اترسولفون اعمال کردند که در نتیجه آن زاویه تماس آب در سطح غشا کاهش قابل توجهی را تجربه کرد به‌طوری که افزایشی معادل ۴۴٪ در تراوایی غشا مشاهده گردید [۱۴]. در تحقیقی که توسط محمد و همکارانش صورت پذیرفت [۱۶] اثر پلاسمای اکسیژن بر عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون کامپوزیتی سلولز-گرافن اکساید مورد مطالعه قرار گرفت. در نتیجه این اصلاح، شار غشاهادر حدود دو برابر افزایش یافت همچنان‌که غشاهای اصلاح شده پس‌دهی بالای ۹۰٪ در حذف رنگ از پساب از خود نشان دادند. پژوهش دیگری که بر روی غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه گرافن اکساید کاهش یافته، با استفاده از

در این بین، روش‌های شامل تخلیه الکتریکی، کرونا، تابش فرابنفش یا پرتو گاما، پرتو دهی یونی و یا الکترونی، لیزر و پلاسما به‌جهت ایجاد آلاینده‌گی کمتر و تأثیرات مضاعف، توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند [۲]. پلاسما یک روش قابل کنترل و تولید مجدد است که قابلیت پاک کردن، فعال‌سازی و جلوگیری از خوردگی سطوح مختلف را دارا بوده و می‌تواند باعث ایجاد تغییر در خصوصیات سطحی، سطوح مختلفی از جمله سطوح فلزی، پلیمری و نساجی گردد. این فرآیند به‌دلیل سازگاری با محیط زیست نیز بسیار مورد توجه است [۳]. اصلاح سطح توسط پلاسما شامل چهار اثر اصلی بر سطح مواد مختلف می‌شود: فرسایش فیزیکی یا شیمیایی سطح مواد، رسوب یک لایه نازک بهم پیوسته روی سطح، واکنش اتم‌ها یا جداسازی گروه‌های شیمیایی روی سطح و پاک‌سازی و فعال‌سازی سطوح [۴ و ۵]. گزینه‌های نوع گاز و یا ترکیب گازی، مشخص‌کننده نوع واکنش‌ها و اثرات گوناگون پلاسما بر ویژگی‌های سطح است؛ چراکه هر گاز، پلاسمایی با شیمی منحصر به فرد تولید می‌کند [۶ و ۷]. در سالیان اخیر تکنولوژی غشایی به‌دلیل مصرف انرژی پایین و بازدهی بالا بسیار مورد توجه بوده است. در این میان، فرآیند نانوفیلتراسیون جهت پاک‌سازی آب، درمان پساب و تولید آب نرم به‌کار گرفته می‌شود. لذا تحقیقات گسترده‌ای در جهت بهبود عملکرد جداسازی، پایداری و احیای آنها در حال انجام است. عمدتاً مشکل اصلی اکثر غشاهای به‌کار رفته در فرآیند نانوفیلتراسیون آب‌گریز بودن آنها است که منجر به گرفتگی غشا و در نتیجه مصرف انرژی بالاتر، طول عمر کوتاه‌تر و عملکرد غیرقابل پیش‌بینی غشا می‌شود. اصلاح سطح غشا توسط پلاسما از روش‌های نوینی است که عمدتاً برای تغییر خواص سطحی غشا و بالاخص افزایش آب‌دوستی سطحی آن انجام می‌شود [۸ و ۹]. تابش پلاسما با گازهای مختلف با ایجاد گروه‌های عاملی آب‌دوست بر

شرکت ساتیا را نشان می‌دهد که برای این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. این نوع دستگاه پلازما به گاز بسیار کمتری نیاز دارد که برای گازهای گران‌قیمت مانند آرگون و هلیوم، یک امتیاز به‌شمار می‌آید. پلاسمای تولیدی به این روش یکنواخت‌تر و کنترل شده‌تر است. در این دستگاه، ابتدا هوای محفظه پلازما با پمپ خلأ تخلیه شده و فشار محفظه در محدوده کمتر از ۵۰ mtorr رسانده می‌شود. سپس گاز مورد نظر از راه ورودی‌های گاز با سرعت جریان معین وارد محفظه شده و پس از رسیدن جریان گاز به حالت پایدار، ولتاژ بالای ۱۳/۵۶ MHz از نوع فرکانس رادیویی به الکترودها متصل شده و سپس پلازما برای مدت زمان معین در بین الکترودها تشکیل می‌شود. در این مدت، غشا مورد نظر که در محل مشخصی قرار داده شده تحت تأثیر پلازما قرار می‌گیرد. پس از اتمام زمان مشخص شده و قطع ولتاژ، هوا وارد محفظه شده و فشار آن به فشار محیط رسانده می‌شود. در این حالت، می‌توان نمونه را از محفظه دستگاه خارج کرد. فرآیند پلازما به‌وسیله گاز مصرفی و سایر عوامل عملیاتی نظیر فشار، توان و زمان، قابل کنترل است.

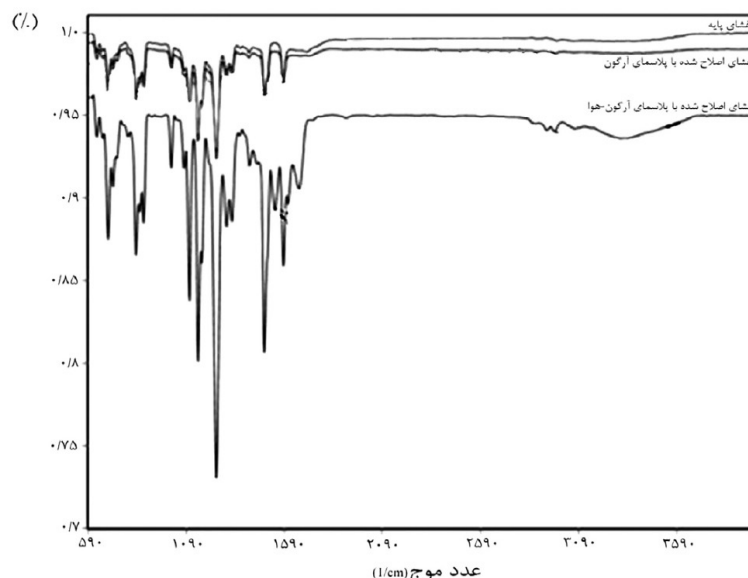
پلاسمای اکسیژن صورت گرفت، نشان داد که اصلاح پلاسمایی غشاها سبب بهبود میزان آبدوستی آنها و نیز کنترل سایز حفرات غشا گردیده است. غشاهای اصلاح شده شار آب بالا و نیز پس‌دهی خوبی در برابر متیلن بلو از خود نشان دادند [۱۷]. در مطالعه دیگری که توسط کیم و همکارانش انجام پذیرفت سطح غشای لایه نازک نانوفیلتراسیون جهت بهبود خاصیت ضدگرفتگی آن توسط پلاسمای آمونیاک مورد اصلاح قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده حاکی از بهبود خاصیت آبدوستی سطحی غشا، تقویت خاصیت ضدگرفتگی آنها در برابر پروتئین و در نهایت افزایش میزان عملکرد جداسازی آنها بود [۱۸].

مواد و روش تحقیق

غشای تجاری لایه نازک پلی آمیدی نانوفیلتراسیون سه لایه تجاری ساخت آمریکا در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. مابقی مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایشات از شرکت مرک، آلمان تهیه گردید. همچنین آب مقطر در سراسر آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

تابش پلازما

شکل ۱، دستگاه پلازما کلینر تحت خلأ ساخت



شکل ۱ طیف‌سنجی مادون قرمز از غشای اولیه و نمونه‌های اصلاح شده با پلاسمای آرگون و پلاسمای آرگون-هوا (۵۰-۵۰)

با استفاده از سل غشایی انتها بسته (Dead end) مورد ارزیابی قرار گرفت. برای انجام آزمایشات ابتدا غشاها با آب مقطر به مدت ۱۵ min مورد عملیات فشرده سازی قرار می گیرند. تست فیلتراسیون در فشار ۶ bar و در شرایط محیطی صورت پذیرفت. میزان شار عبوری از غشا با جمع آوری سیال عبور کرده از غشا و با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردیده است [۱۹]:

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

در رابطه بالا $J_{w,1}$ شار عبوری (L/m².h)، V حجم سیال عبوری (L)، A مساحت سطح فعال غشاء (m²) و t زمان انجام فرآیند (h) است. همچنین جهت ارزیابی میزان انتخاب پذیری غشا از محلول سدیم سولفات استفاده گردید. انتخاب پذیری غشاها با کمک رابطه ۲ محاسبه شد [۲۰ و ۲۱]:

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

C_f و C_p به ترتیب مقادیر غلظت محلول نمک در محلول تراوش کرده از غشا و محلول خوراک ورودی است که برای اندازه گیری آنها از دستگاه هدایت سنج استفاده گردید.

خواص و ترکیب شیمیایی ماده مورد اصلاح، مسئله چسبندگی و هرگونه تغییرات مناسب احتمالی است. پلاسمای آرگون-هوا با ترکیب درصدهای مختلف و در سه سطح از توان و زمان پلاسمای در فشار ۵۰ mtorr جهت اصلاح سطح غشاها مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب درصد گاز و توان و زمان پلاسمای به کار رفته در **جدول ۱ و ۲** آورده شده است.

اندازه گیری زاویه تماس

به منظور بررسی رفتار آب دوستی سطحی غشاها، آزمون اندازه گیری زاویه تماس آب بر سطح نمونه ها انجام شد. به جهت کاهش میزان خطا، اندازه گیری ها در ۵ نقطه متفاوت تکرار گردید و در نهایت میانگین آنها گزارش شد.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی و آنالیز طیفسنجی فوریه مادون قرمز

برای مطالعه مورفولوژی سطح غشاها، از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. همچنین آنالیز طیفسنجی فوریه مادون قرمز (FTIR) جهت بررسی ساختار شیمیایی غشاها مورد استفاده قرار گرفت.

عملکرد جداسازی غشا

میزان شار عبوری و پس دهی غشاهای اصلاح شده

جدول ۱ درصد گازهای به کار رفته در تولید پلاسمای

نمونه غشا	ترکیب گاز (درصد حجمی)
نمونه ۱	(M1) ۱۰۰٪ آرگون
نمونه ۲	(M2) ۱۰۰٪ هوا
نمونه ۳	(M3) ۲۰٪ آرگون - ۸۰٪ هوا
نمونه ۴	(M4) ۸۰٪ آرگون - ۲۰٪ هوا
نمونه ۵	(M5) ۵۰٪ آرگون - ۵۰٪ هوا
غشا اولیه	(M0) نمونه کنترل

جدول ۲ توان و زمان پلاسمای به کار رفته در آزمایشات

آزمایش	توان (W)	زمان (s)	فشار (mtorr)
سری اول (S1)	۳۵	۱۸۰	۵۰
سری دوم (S2)	۲۵	۱۲۰	۵۰
سری سوم (S3)	۱۵	۶۰	۵۰

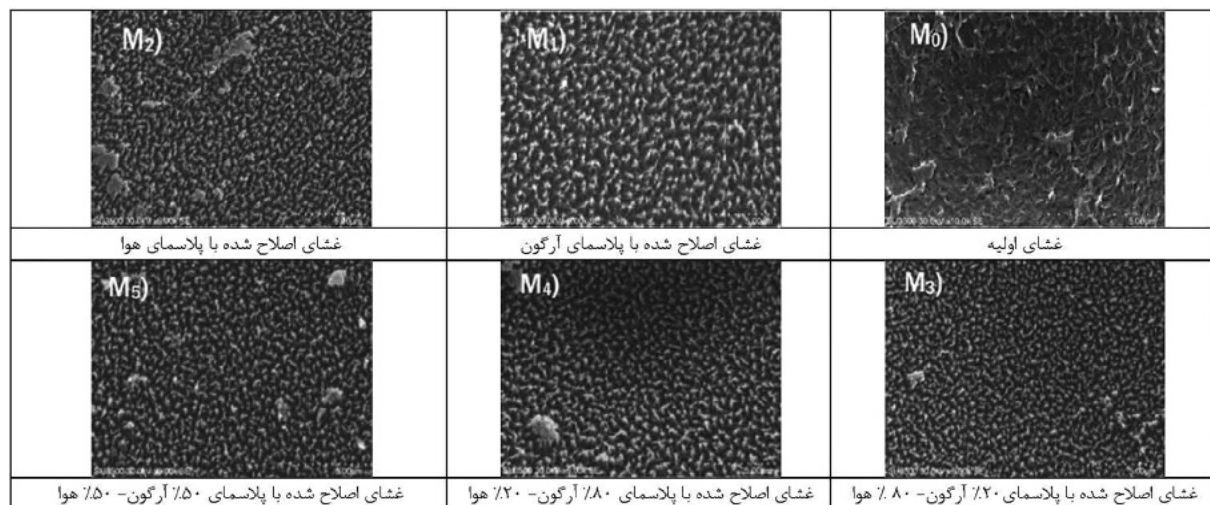
نتایج و بحث

طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی و زاویه تماس

نتایج به‌دست آمده از طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز در **شکل ۱** نشان داده شده است. نتایج نشان داد استفاده از درصد بالای آرگون (۸۰٪ و ۱۰۰٪) در پلاσμα، تأثیر چندانی بر شکل‌گیری پیوندهای شیمیایی جدید نداشته و صرفاً به تغییرات فیزیکی در اثر ضربات متعدد گاز آرگون انجامیده است. این مسئله می‌تواند به ماهیت خنثی گاز آرگون نسبت داده شود. این تغییرات در تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از سطح غشا در **شکل ۲** قابل مشاهده است. همچنین، نتایج حاکی از آن است که استفاده از درصد بالای هوا (۵۰٪، ۸۰٪ و ۱۰۰٪) در محیط پلاσμα سبب شکل‌گیری پیوندهای

گروه‌های آب‌دوست آمید، آمین و هیدروکسیل بر سطح غشا گردیده است. این مسئله ناشی از واکنش مولکول‌های یونیزه شده اکسیژن و نیتروژن در محیط پلاσμα با سایت‌های موجود در سطح غشا است. پیک‌های مشاهده شده در نواحی ۳۰۹۰، ۳۰۲۸ و 1440 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های C-H و N-H در آمین نسبت داده می‌شوند. همچنین، پیک مشاهده شده در ناحیه 1540 cm^{-1} متعلق به ارتعاش خمشی گروه‌های N-H است. به‌علاوه، نوارهای جذبی در 3610 و 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O و N-H امید هستند [۱۵ و ۱۶].

جدول ۳ نتایج زاویه تماس آب بر روی غشای اولیه و نمونه‌های اصلاح شده آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های اصلاح شده با پلاσμα، زاویه تماس کمتری در مقایسه با نمونه اولیه دارند.



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از غشای اولیه و نمونه‌های اصلاح شده با پلاسمای آرگون، هوا و آرگون-هوا

جدول ۳ زاویه تماس آب (°) بر روی سطح غشای اولیه و نمونه‌های اصلاح شده با پلاσμα

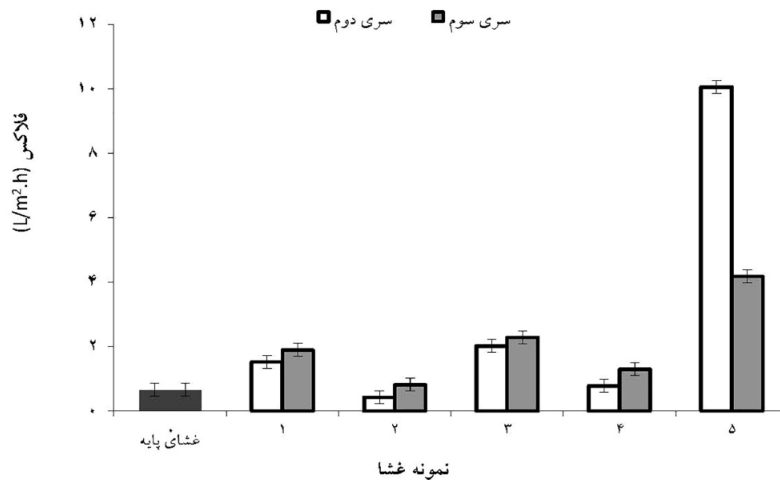
غشا/آزمایش	سری اول	سری دوم	سری سوم
نمونه ۱	۲۶/۳	۱۲/۱	۳۵/۴
نمونه ۲	۲۳/۵	۱۰/۱	۲۹/۹
نمونه ۳	۲۲/۶	۱۰	۲۸/۶
نمونه ۴	۲۵/۸	۱۳/۵	۳۳/۸
نمونه ۵	۱۹/۳	۶/۵	۲۳/۷
غشای اولیه	نمونه کنترل		۸۰/۴

در توان 35 W و زمان 180 s تابش پلاسما اصلاح شده بودند، کمتر از 30% اندازه‌گیری گردید. در این نمونه‌ها به علت استفاده از توان بالاتر و زمان بیشتر در محیط پلاسما امکان ایجاد عیوب ساختاری ناشی از برخورد شدید مولکول‌ها با غشا تقویت شده که به دنبال آن سبب کاهش قابل توجه میزان پس‌دهی نمک می‌گردد. از این رو سری اول غشاهای اصلاح شده به علت داشتن عملکرد جداسازی پایین کنار گذاشته شد. نتایج شار عبوری و میزان پس‌دهی نمک برای سری دوم و سوم غشاهای اصلاح شده در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح شده شار بالاتری نسبت به نمونه اولیه دارند. همچنین، فلاکس بالای آب برای نمونه ۵ در مقایسه با سایر نمونه‌های اصلاح شده به سبب سطح آبدوست‌تر این نمونه است. در غشاهایی با سطح آبدوست‌تر، مولکول‌های آب با امکان حرکت بر سطح غشا، قطبش غلظتی را کاهش داده که در نتیجه آن میزان شار افزایش و امکان عبور نمک کاهش می‌یابد. همچنین تشکیل گروه‌های عاملی بر سطح غشاهای اصلاح شده و نیز آبدوستی بیشتر آنها سبب انتخاب‌پذیری مناسب و روندی تقریباً ثابت برای آنها شد. بالاتر بودن فلاکس نمونه ۵ در سری دوم نسبت به سری سوم می‌تواند ناشی از اثر مطلوب تر تابش پلاسما در نسبت 50% آرگون/هوا باشد که در توان و زمان بالاتری از پلاسما (سری دوم) نمود کرده است. همچنین بالاتر بودن میزان فلاکس نمونه ۱ در مقایسه با نمونه‌های ۲ و ۴ می‌تواند ناشی از تشکیل ساختاری متراکم تر برای این نمونه‌ها در اثر برخورد مولکول‌های کوچکتر و سریع‌تر هوا نسبت به آرگون باشد که به دنبال آن ساختاری متراکم تر ایجاد می‌نماید. انتخاب‌پذیری نمونه‌های اصلاح شده در توان 25 W و پس از 120 s تابش (سری دوم) در محدوده 76% تا 92% و در توان 15 W و پس از 60 s تابش (سری سوم) در محدوده 77% تا 89% اندازه‌گیری گردید.

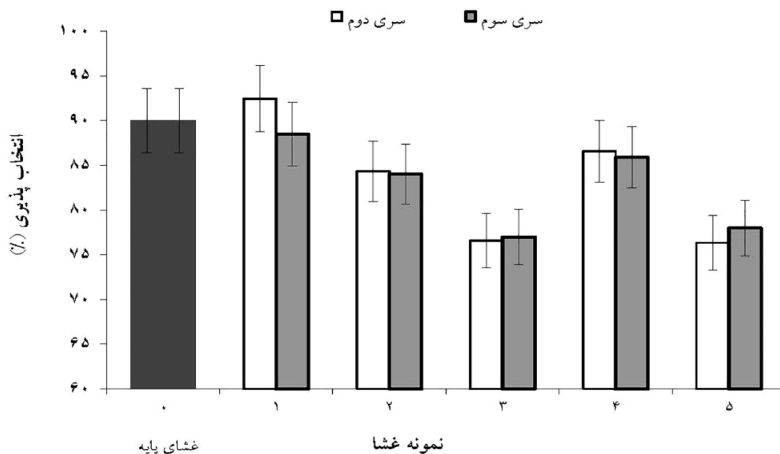
که حاکی از سطح آبدوست‌تر نمونه‌های اصلاح شده است. وجود سطحی هموارتر و تشکیل گروه‌های عاملی آبدوست بر سطح نمونه‌های اصلاح شده سبب بهبود آبدوستی سطحی آنها گردیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های سری دوم زاویه تماس کمتری در مقایسه با نمونه‌های سری اول دارند. این مسئله ناشی از بالاتر بودن زبری سطح نمونه‌های سری اول در مقایسه با نمونه‌های سری دوم است که سبب افزایش میزان زاویه تماس آنها می‌گردد. بالاتر بودن قابل توجه توان و زمان پلاسما در نمونه‌های سری اول، با فراهم آوردن امکان برخورد بیشتر مولکول‌ها و یون‌ها با سطح غشا، سبب افزایش میزان ناهمواری‌های سطحی و به دنبال آن زبری غشا می‌گردد. این پدیده بر اثر ایجاد گروه‌های عامل آبدوست غلبه نموده و سبب افزایش میزان زاویه تماس نمونه‌های سری اول در مقایسه با نمونه‌های سری دوم خواهد گردید. با توجه به اینکه یکی از عوامل تأثیرگذار بر میزان آبدوستی سطحی غشا میزان زبری سطح است، ارزیابی تغییرات میزان زبری سطح غشاهای اصلاح شده با پلاسما در سری دوم نمونه‌ها، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان از کاهش زبری سطح در تمامی نمونه‌های پلاسما شده در مقایسه با نمونه اصلاح نشده است. محدوده تغییرات زبری سطح در بین نمونه‌های اصلاح شده از $28/33\text{ nm}$ تا $52/11\text{ nm}$ اندازه‌گیری گردید؛ در حالی که این مقدار برای نمونه اولیه اصلاح نشده معادل $55/85\text{ nm}$ تعیین شد. برخورد اتم‌های گاز با سطح غشا و کوبش سطح به همراه حذف برخی از قله‌ها در اثر لایه‌برداری می‌تواند از علل این پدیده باشد.

عملکرد جداسازی غشا

نتایج به دست آمده از عملکرد جداسازی غشاها، شار عبوری بسیار بالا و میزان پس‌دهی پایینی از نمک را برای نمونه‌های اصلاح شده در سری اول نشان داد. میزان انتخاب‌پذیری این غشاها که



شکل ۳ میزان شار آب برای غشای پایه و نمونه‌های اصلاح شده با پلاسما



شکل ۴ میزان پس‌دهی نمک برای غشای پایه و نمونه‌های اصلاح شده

در این کار تحقیقاتی غشاهای نانوفیلتراسیون لایه نازک با استفاده از پلاسمای آرگون- هوا و به‌منظور افزایش عملکرد جداسازی آنها مورد اصلاح قرار گرفت. برای دستیابی به یک وضعیت بهینه اثر زمان، توان و ترکیب گازی پلاسما بررسی شد. آنالیزهای زاویه تماس آب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی، طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز، میزان شار آب و پس‌دهی نمک جهت ارزیابی غشاهای مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که اصلاح پلاسمایی غشاهای به‌طور قابل توجهی سبب افزایش آب‌دوستی سطحی آنها شده که نتیجه این امر کاهش میزان گرفتگی غشا در طول فرآیند جداسازی است. همچنین اصلاح سطح غشاهای به‌روش تابش پلاسما

همچنین میزان انتخاب‌پذیری نمونه‌های اصلاح شده نیز ۹۰٪ اندازه‌گیری گردید. نمونه‌های سری دوم با داشتن شار و راندمان بهتر به‌عنوان سری مطلوب در نظر گرفته شد و در بین نمونه‌های اصلاح شده در این سری، نمونه ۵ به‌عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد. تغییرات انتخاب‌پذیری نمونه‌های اصلاح شده در محدوده ۲/۷٪ تا ۱۵/۱۱٪- در مقایسه با نمونه اصلاح نشده مشاهده گردید؛ در حالی که افزایش چشم‌گیر فلاکس برای نمونه شماره ۵ بیش از ۱۴۰۰٪ در مقایسه با نمونه اولیه مشاهده شد.

نتیجه‌گیری

مطلوب در نظر گرفته شد. در بین تمامی نمونه‌ها، نمونه اصلاح شده با استفاده از ترکیب پلاسمای ۵۰-۵۰ آرگون و هوا، در ۲۵ W و پس از ۱۲۰ s تابش با افزایش بیش از ۱۴ برابری فلاکس آب نسبت به غشای اولیه به‌عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد.

تشکر و قدردانی

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

سبب افزایش قابل توجه فلاکس آب عبوری از غشا گردید. تشکیل گروه‌های عاملی بر سطح غشاهای اصلاح شده و نیز آب‌دوستی بیشتر آنها سبب انتخاب‌پذیری مناسب و روندی تقریباً ثابت برای آنها شد. نتایج به‌دست آمده از عملکرد جداسازی غشاها، شار عبوری بسیار بالا و میزان پس‌دهی پایینی از نمک (> ۳۰٪) را برای نمونه‌های اصلاح شده در سری اول نشان داد. همچنین غشاهای اصلاح شده سری دوم و سوم انتخاب‌پذیری در محدوده ۷۶ تا ۹۲٪ نشان دادند درحالی‌که انتخاب‌پذیری نمونه پایه ۹۰٪ اندازه‌گیری گردید. نمونه‌های سری دوم با داشتن شار و راندمان بهتر به‌عنوان سری

مراجع

- [1]. Adamson A W, Alice A P, Gast P (1997) Physical chemistry of surfaces, Wiley-Interscience, New York, USA.
- [2]. Khoee S, Bageri Y (2014) Surface modification of magnetite nanoparticles via click reaction for biomedical application, Polymerization, 5: 16-26.
- [3]. Egitto F D (1990) Plasma etching and modification of organic polymers, Pure and applied Chemistry, 62: 1699-1708.
- [4]. Inagaki N (1996) Plasma surface modification and plasma polymerization, CRC press, Boca Raton FL, USA.
- [5]. Wolf R A (2012) Atmospheric pressure plasma for surface modification, 3rd edition, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, N J, USA, 1-264.
- [6]. Chapman B N (1980) Glow discharge processes: sputtering and plasma etching, Wiley-Interscience, New York, USA.
- [7]. Chan C M, Ko T M, Hiraoka H (1996) Polymer surface modification by plasmas and photons, Surface Science Reports, 24: 1-54.
- [8]. Zhao C, Xue J, Ran F, Sun S (2013) Modification of polyethersulfone membranes- a review of methods, Progress in Materials Science, 58: 76-150.
- [9]. Luo M L, Zhao J Q, Tang W, Pu C S (2005) Hydrophilic modification of poly(ethersulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles, Applied Surface Science, 249: 76-84.
- [10]. Pinnau I, Freeman B D (2004) Advanced materials for membrane separations, American Chemical Society, Washington DC, USA, 947-951.
- [11]. Kim S M (2013) Surface nanostructuring of polysulfone membranes by atmospheric pressure plasma-induced graft polymerization, University of California, Los Angeles, USA.
- [12]. Hosseini S M, Madaeni S S, Khodabakhshi A R, Zendehnam A (2010) Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment, Journal of Membrane Science, 365: 438-446.
- [13]. Sadeghi I, Aroujalian A, Raisi A, Dabir B (2013) Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions, Journal of Membrane Science, 430: 24-36.
- [14]. Sexena N, Prabhavathy C, De S, DasGupta S (2009) Flux enhancement by argon-oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes, Separation and Purification Technology, 70: 160-165.
- [15]. Farokhi B, Rezaei M, Kiamehr Z, Hosseini S M (2019) A new approach to provide high water permeable polyethersulfone based nanofiltration membrane by Air plasma treatment, International Journal of Engineering (IJE), 32: 354-359.
- [16]. Mohammed S, Hegab H M, Ou R, Liu S, Ma H, Chen X, Sridhar T, Wang H (2021) Effect of oxygen plasma treatment on the nanofiltration performance of reduced graphene oxide/cellulose nanofiber composite membranes, Green Chemical Engineering, 2: 122-131.

- [17]. Xu W L, Zhou F, Yu M (2018) Tuning water nanofiltration performance of few-layered, reduced graphene oxide membranes by oxygen plasma, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57: 16103-16109.
- [18]. Kim E S, Yu Q, Deng B (2011) Plasma surface modification of nanofiltration (NF) thin-film composite (TFC) membranes to improve anti organic fouling, *Applied Surface Science*, 257: 9863-9871.
- [19]. Han R, Zhang S, Liu C, Wang Y, Jian X (2009) Effect of NaA zeolite particle addition on poly (phthalazine ether sulfone ketone) composite ultrafiltration (UF) membrane performance, *Journal of Membrane Science*, 345: 3455-3462.
- [20]. Lee H S, Im S J, Kim J H, Kim H J, Kim J P, Min B R (2008) Polyamide thin-film NF membranes containing TiO₂ nanoparticles, *Desalination*, 219: 48-56.
- [21]. Hegde C, Isloor A M, Padaki M, Fun H K (2013) Synthesis and performance characterization of PS-PPEES nanoporous membranes with nonwoven porous support, *Arabian Journal of Chemistry*, 6: 319-326.



Investigation the Effect of Ar-Air plasma Treatment on Separation Performance of Nanofiltration Membrane: Influence of Time, Power and Composition of Plasma

Zeynab Kiamehr ¹, Samaneh Koudzari Farahani ², Bijan Farokhi ^{1*} and Sayed Mohsen Hosseini ^{2*}

1- Department of Physics, Faculty of Sciences, Arak University, Iran

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

B-Farokhi@Araku.ac.ir,

S-Hosseini@Araku.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2021.4330.2959

Received: October/28/2020

Accepted: October/18/2021

Introduction

Nowadays, membrane separation processes have gained much attention in different industries and human life due to low energy consumption and high separation efficiency as well as their environmental advantages. Nanofiltration membranes with special properties and performance have particular role for producing clean water, water treatment and recycling. Earlier reports provide useful methods for providing membranes with high efficiency, productivity, and optimal performance [1]. The main problem faced during the process is the polarization and fouling phenomenon [2, 3]. Different techniques are used to increase in membrane permeation, reducing of fouling and preventing contaminant deposition to enhance the separation efficiency. Among these, surface modification by plasma treatment has been recognized as a new and effective way to change the surface properties of materials in various industries [4]. As recent studies shown, surface modification of membranes by plasma treatment generally caused an increase in water flux, whereas the selectivity decreased. Therefore, providing high water permeable membrane in addition to acceptable selectivity was the main goal of the current study. For the purpose, surface modification of thin-film NF membranes was carried out by Air-Ar plasma treatment through a

cleaner plasma device. It is tried to find the optimum condition to promote permeability and selectivity simultaneously. The effect of various combinations of Air-Ar, with different percentages was also studied. This would enhance the surface charge density along with surface hydrophilicity.

Combination of these two gases would provide unexpected characteristics based on synergism effects between physical and chemical actions.

Materials and Methods

A commercial three layers PA thin-film composite nanofiltration membrane was used in this study. This type of plasma device requires much less gas, which it is an advantage for expensive gases. First, the existing air in the plasma chamber is discharged by a vacuum pump up to reach a pressure lower than 50 mtorr. Then, the selected gas enters the chamber to reach a steady-state gas stream. A high voltage with 13.56 MHz radio frequency is connected to the electrodes, and plasma is formed between the electrodes for a certain period of time. During this period, the membrane is placed in the desired location and affected by the produced plasma. Finally, the voltage is terminated, and chamber pressure increased up to atmospheric level. Afterwards, the modified sample can be removed from the device chamber. Modifications

were done in three levels (Table 1). The water contact angle measurement, SEM and FTIR analysis and separation performance experiment were carried out in membranes' characterization.

Table 1 Power, time and pressure of used plasma.

Experiment(Level)	Power (W)	Time (s)	Pressure (mtorr)
1	35	180	50
2	25	120	50
3	15	60	50

Results and Discussion

SEM images (Fig. 1) obtained from membranes surface show that surface morphology was changed due to plasma treatment.

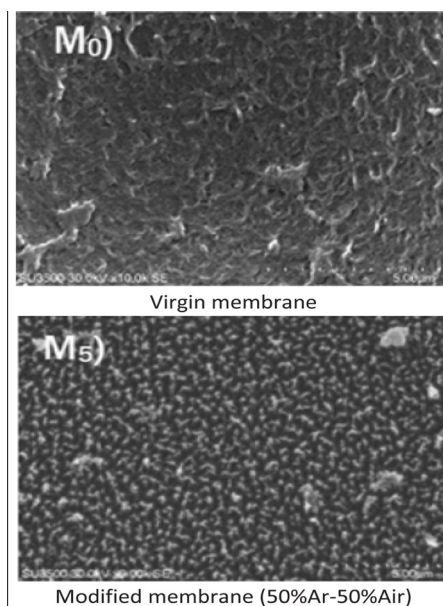


Fig. 1 SEM images of membranes

Also, the results exhibit more hydrophilic surface for the plasma treated membranes compared to virgin ones. A significant decrease in water contact angle is obtained (Table 2).

Table 2 Water contact angle for the membranes.

Level	100% Ar	100% Air	20% Ar-80% Air	80% Ar-20% Air	50% Ar-50% Air
1	26.3	23.5	22.6	25.8	19.3
2	12.1	10.1	10	13.5	6.5
3	35.4	29.9	28.6	33.8	23.7
Pristine membrane: 80.4					

The modified membranes at level one showed very low separation efficiency that may be due to defect formation at this state. All other modified membranes

(levels 2 and 3) showed higher flux compared to virgin membrane relatively (Fig. 2). Also, the high water flux for sample 5 may be assigned to more hydrophilic surface and formation of abundant functional groups on this sample.

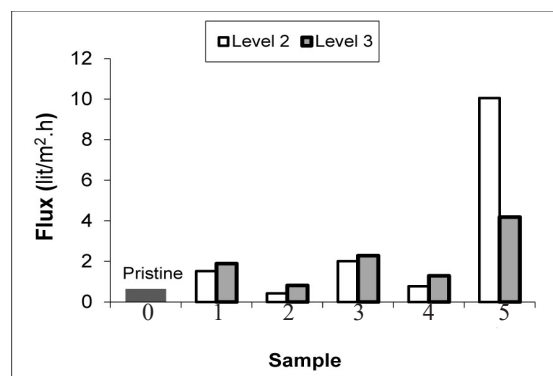


Fig. 2 The water flux for the membranes

Conclusions

Thin film nanofiltration membranes were modified by using Ar-Air plasma. The effect of plasma time, power and the composition of plasma on properties and separation performance of membranes were investigated. The plasma treatment caused to increase in surface hydrophilicity and water flux considerably. The salt rejection was also changed broadly compared to unmodified membrane. The salt rejection for modified membranes at 35 W and 180 s, 25 W and 120 s, and 15 W and 60 s plasma treatment measured ~30%, 76%-92% and 77%-89% respectively whereas as that was ~90% for virgin membrane.

Acknowledgment

Authors gratefully acknowledge Arak University for the financial support during this research.

References

- Bandehali S, Parvizian F, Ruan H, Moghadassi A R, Shen J N, Figoli A, Adeleye A S, Hilal N, Matsuura T, Drioli E, Hosseini S M (2021) A planned review on designing of high-performance nanocomposite nanofiltration membranes for pollutants removal from water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 101: 78-125.
- Khosravi M J, Hosseini S M, Vatanpour V (2022) Performance improvement of PES membrane decorated by Mil-125(Ti) / Chitosan nanocomposite for removal of organic pollutants and heavy metal, *Chemosphere*, 290: 1-14.
- Bandehali S, Moghadassi A R, Parvizian F, Zhang Y, Hosseini S M, Shen J N (2020) New mixed matrix PEI nanofiltration membrane decorated by glycidyl-POSS functionalized graphene oxide nanoplates with enhanced separation and antifouling behaviour: heavy metal ions removal, *Separation and Purification Technology*, 242: 1-12.

4. Hosseini S M, Madaeni S S, Khodabakhshi A R, Zendehtnam A (2010) Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment, *Journal of Membrane Science*, 365: 438-446.