

# اصلاح خواص جداسازی و ساختاری غشای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی‌اترسولفون با استفاده از نانوذرات سولفون‌شده اکسیدسیلیس

عبدالرضا مقدسی\*، محبوبه احمری‌نژاد، فهیمه پرویزیان، سیدمحسن حسینی و احسان باقری‌پور  
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۱۸

## چکیده

در این پژوهش، غشاهای نانوکامپوزیتی بر پایه پلی‌اترسولفون و با استفاده از نانوذرات سولفون‌شده اکسیدسیلیس ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ) به کمک روش تغییر فاز ساخته شد. از پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدین به عنوان حفره ساز و از دی‌متیل‌استامید به عنوان حلال، در ساخت محلول پلیمری استفاده شد. اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات در محلول پلیمری بر عملکرد جداسازی غشاها مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت ارزیابی ساختار غشاها از عکس‌برداری الکترونی میکروسکوپی و میکروسکوپ نوری استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد با افزایش نانوذره سیلیکای سولفون‌شده میزان بهبود قابل توجهی در میزان شار عبوری و پس‌دهی غشاهای اصلاح شده حاصل گردید و مقاومت مکانیکی غشاهای اصلاح شده بین ۱۵ تا ۲۵٪ نیز افزایش یافت. عملکرد بهینه برای غشا حاوی ۰/۱٪ نانو ذره با افزایش شار ۲۰۰٪ نسبت به غشای اصلاح نشده و میزان پس‌دهی ۷۰٪ به دست آمد. همچنین نسبت کاهش شار این نمونه که بیانگر خاصیت ضد گرفتگی آن است حدود ۷/۱۴ بود که در مقایسه با نمونه فاقد نانو ذره ۷۵٪ کاهش داشته است.

**کلمات کلیدی:** غشا، نانوفیلتراسیون، پلی‌اترسولفون، نانوذرات سولفون‌شده اکسیدسیلیس، نمک‌زدایی

## مقدمه

به توسعه روش‌های قدیمی و یافتن روش‌های جدید با صرف هزینه و انرژی کمتر برای خالص‌سازی آب، بیشتر احساس می‌شود [۱-۳]. در این زمینه، فرآیندهای غشایی یکی از تکنولوژی‌های صنعتی پر کاربرد هستند که تحت خواص فیزیکی-شیمیایی غشا عمل می‌کنند [۴-۶]. برای مثال، غشای نانوفیلتراسیون یکی از فرآیندهایی است که با نیرو محرکه فشار و براساس پدیده غربال‌گری (جداسازی براساس اندازه) یا بار سطحی عمل می‌کند [۶-۱۰].

کمیود آب آشامیدنی در آینده‌ای نزدیک به یک نگرانی جهانی تبدیل خواهد شد. علاوه بر این، با رشد آلایندها و حضور مقادیر بالایی از سولفات، کلراید، باکتری‌ها و ... در منابع آب‌های زیرزمینی، نیاز

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی  
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2018.2769.2281)  
a-moghadassi@araku.ac.ir

از آن به منظور بهبود کارایی انواع غشاهای تبادل کاتیونی پژوهش‌هایی صورت گرفته است [۲۰ و ۲۱] اما به کارگیری نانوذرات سیلیکون دی اکساید سولفون‌شده در ساختار غشای نانوکامپوزیتی PES، تاکنون گزارش نشده است. در این پژوهش سعی بر آن است که با افزودن مقادیر مختلف از نانوذرات سیلیکون دی اکساید سولفون‌شده به ساختار غشاهای نانو فیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون، عملکرد آنها مورد ارزیابی قرار گیرد. به این منظور میزان شار آب خالص عبوری از غشا، مقدار شار تراوشی آب نمک از غشا و مقدار پس‌زنی نمک اندازه‌گیری شده و همچنین سایز حفرات، میزان تخلخل، میزان محتوای آب و مقاومت مکانیکی غشا محاسبه و ساختار آنها با استفاده از عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) و عکس‌برداری میکروسکوپ نوری (SOM) به‌طور کیفی بررسی گردیده است.

### تجربی

#### مواد مورد استفاده

در ساخت غشا از پلی اترسولفون (PES) به‌عنوان پلیمر پایه غشا، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به‌عنوان عامل حفره‌زا، دی‌متیل‌استامید (DMAc) به‌عنوان حلال و آب دی‌یونیزه شده به‌ترتیب به‌عنوان غیر حلال استفاده گردید. نانوذرات سیلیکون دی اکساید با اندازه ذرات حدود ۴۰ nm ساخت شرکت Degussa تهیه شده و سولفوناسیون آن به‌روش ارائه شده توسط Sivasankaran انجام گرفت [۱۵]. در جدول ۱ مشخصات و ساختار شیمیایی ترکیبات مورد استفاده ارائه گردیده است. همچنین به منظور بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده محلول آبی نمک سولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) با وزن ملکولی ۱۰۰۰ mg/L به‌عنوان خوراک استفاده شد. همه آزمایشات در دمای اتاق و با غلظت ثابت نمک انجام شد تا اثر غلظت‌های مختلف از نانوذرات سیلیکون دی اکساید سولفون‌شده بر عملکرد غشاهای تهیه شده در جداسازی نمک سدیم سولفات بررسی شود.

استفاده از غشا نانوفیلتراسیون در مقایسه با روش اسمز معکوس نیاز به هزینه و انرژی کمتری دارد ضمن اینکه نرخ تصفیه آب در آن بیشتر و میزان گرفتگی آن کمتر است و می‌تواند ترکیبات را به‌صورت انتخابی از پساب جدا نماید. اگرچه فشار عملیاتی مورد استفاده در فرآیند نانوفیلتراسیون نسبت به الترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون بیشتر بوده اما غشاهای نانوفیلتراسیون با میانگین اندازه حفرات بین ۰/۱ تا ۱ nm قابلیت حذف یون‌ها را دارند [۱۳-۹، ۷]. به سبب ویژگی‌های ذکر شده، این غشا به‌طور گسترده در صنایع مهمی چون سبک‌سازی آب و تصفیه آب آشامیدنی با هدف حذف سختی و آلاینده‌های آلی مثل سولفات، نیترات، ویروس‌ها، باکتری و آلاینده‌های غیر آلی، استفاده می‌شود [۲، ۷، ۸ و ۱۲]. معمولاً پلی اترسولفون بدلیل داشتن خواصی از قبیل پایداری حرارتی، مقاومت مکانیکی و مقاومت شیمیایی در ساخت انواع غشاهای نانوفیلتراسیون به‌روش تغییر فاز به‌کار برده می‌شود، اما به‌دلیل آب‌گریزی نسبی استفاده از آن دارای محدودیت‌هایی چون گرفتگی و کاهش شار تراوشی می‌باشد [۱۴]. برای بهبود و اصلاح عملکرد غشاهای پلیمری، استفاده از افزودنی‌های غیر آلی مثل نانوذرات، رایج است. برای بهبود کیفیت عملکرد نانوذرات می‌توان با استفاده از پلیمریزاسیون سطحی یا سولفوناسیون، ساختار و عملکرد آنها را اصلاح کرد. استفاده از نانوذرات اکسیدهای فلزی در ساختار غشا مسیریایی برای عبور پروتون‌ها فراهم می‌آورد در حالی که سولفون‌کردن نانوذرات اکسیدهای فلزی به‌دلیل داشتن بار منفی به‌طور کلی می‌تواند به‌عنوان یک حامل عمل کند [۱۵]. سیلیکون دی اکساید ( $\text{SiO}_2$ ) به سبب آب‌دوستی، غیرسمی بودن، در دسترس بودن، سهولت ساخت و پایداری آن، دارای کاربردهای گسترده‌ای است [۱-۱۲]. از نانوذرات سیلیکون دی اکساید جهت افزایش کارایی در انواع غشاها استفاده شده است [۱۶-۱۹] در زمینه سولفون‌کردن نانوذره سیلیکا و استفاده

جدول ۱ مشخصات مواد مورد استفاده در ساخت غشا

ساختار شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	شرکت سازنده	ماده
	۵۸۰۰۰	مرک آلمان	پلی اترسولفون (PES)
	۲۵۰۰۰	مرک آلمان	پلی وینیل پیرولیدون (PVP)
	۸۷/۱۲	مرک آلمان	دی‌متیل استامید (DMAc)
			نانوذره سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده (SiO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H)

### روش ساخت غشای نانوفیلتراسیون

غشاها از طریق روش تغییر فاز با تکنیک تهیه محلول پلیمری به صورت قالب‌هایی به شکل فیلم نازک و غوطه‌ورسازی آن‌ها در حمام آب بدون یون، تهیه گردیدند. در اولین مرحله به منظور تولید محلول‌های پلیمری یکنواخت برای تهیه غشا، محلول پلیمری مورد نظر شامل غلظت‌های مختلف از نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده (SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H) و مقادیر ثابت از پلی‌اترسولفون، پلی وینیل پیرولیدون و حلال دی‌متیل استامید در شیشه‌های آزمایشگاهی با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت یکسان ۷۰۰۰ rpm (مدل ولپ ساینترفیک ساخت اروپا) طی مدت زمان ۳ hr تهیه گردیدند. ترکیب این محلول‌ها در جدول ۲ آمده است. به منظور توزیع هر چه بهتر نانوذرات در محلول پلیمری و جلوگیری از تجمع آن‌ها در ساختار غشا و برای حذف حباب‌های حل شده در محلول‌ها، شیشه‌های حاوی محلول پلیمری به مدت ۶۰ min در دمای ۲۰°C داخل دستگاه التراسونیک (مدل پارسونیک ساخت ایران) قرار داده شدند. در مرحله بعد محلول‌های پلیمری یکنواخت به دست آمده با استفاده از یک فیلم کش دستی به ضخامت ثابت

۱۵۰ μm بر روی صفحات شیشه‌ای مسطح پخش شدند و سریعاً داخل حمام غیر حلال آب بدون یون غوطه‌ور شدند. در این مرحله تبادل بین حلال و غیر حلال سبب شکل‌گیری غشای می‌گردد. بعد از جداسازی فازی و شکل‌گیری کامل ساختار، به منظور استخراج حلال باقی‌مانده و مواد محلول در آب و تکامل فرآیند جداسازی فازی، غشاهای ساخته‌شده به مدت ۲۴ hr درون آب بدون یون تازه قرار داده شدند. بعد از آن غشاها به مدت ۲۴ hr دیگر، میان کاغذ صافی قرار داده می‌شود تا کاملاً خشک شوند. پس از این مراحل، غشاهای ساخته شده آماده انجام آزمون‌ها است.

### ارزیابی غشاها

#### مورفولوژی

آنالیز و بررسی ساختار و شکل حفرات غشاهای ساخته شده، توسط عکس میکروسکوپی الکترونی (SEM) انجام می‌گردد. به منظور آماده‌سازی غشاها برای عکس‌برداری میکروسکوپی الکترونی، نمونه‌های غشای ساخته شده پس از قرارگیری در نیتروژن مایع به مدت ۵ min، شکسته و سپس با هدف افزایش قابلیت هدایت الکتریکی، به وسیله یک لایه نازک از طلا، لایه نشانی شدند.

جدول ۲ ترکیب محلول‌های پلیمری مختلف استفاده شده در آماده‌سازی غشا

شماره غشا	دی‌متیل استامید (wt.%)	پلی‌اتر سولفون (wt.%)	پلی‌وینیل‌پیرولیدون (wt.%)	نسبت وزن نانو ذره به مجموع وزن اجزای جامد (w/w)
M <sub>1</sub>	۸۱	۱۸	۱	۰
M <sub>2</sub>	۸۱	۱۸	۱	۱۰۰ : ۰/۰۵
M <sub>3</sub>	۸۱	۱۸	۱	۱۰۰ : ۰/۱
M <sub>4</sub>	۸۱	۱۸	۱	۱۰۰ : ۰/۵
M <sub>5</sub>	۸۱	۱۸	۱	۱۰۰ : ۱

### شار عبوری و انتخاب‌پذیری غشا

جهت اندازه‌گیری میزان شار عبوری و انتخاب‌پذیری غشاهای نانوفیلتراسیون تهیه شده از یک ماژول انتها بسته با قطر ۴/۵ cm و مساحت سطح فعال ۱۱/۲۹۴ cm<sup>2</sup> استفاده شد. شماتیک فرآیند جداسازی به کار گرفته شده در این پژوهش در شکل ۱ قابل مشاهده می‌باشد. غشاها به صورت نمونه‌های دایره‌ای شکل با قطری برابر قطر خارجی ماژول، بریده شده و به طوری که سطح جداساز آن در تماس با خوراک باشد در سیستم قرار می‌گیرد. در مرحله اول، غشاها به مدت ۱۰ min تحت فشار عملیاتی ۴ bar، در حالی که خوراک آب مقطر خالص می‌باشد، به منظور دستیابی به فلاکسی یکنواخت، تحت عمل فشرده‌سازی قرار می‌گیرد. در مرحله دوم، ماژول با محلول آبی سدیم سولفات ۱۰۰۰ mg/L به عنوان خوراک پر شده و تحت همان فشار عملیاتی قبل، شار عبوری از غشا هر ۱۰ min یک بار اندازه‌گیری می‌شود. شار آب خالص عبوری و شار تراوشی از غشا، براساس معادله زیر محاسبه می‌گردد [۱]:

$$J_v = \left( \frac{V}{A \Delta t} \right) \quad (2)$$

که در آن  $J_v$ ،  $V$ ،  $A$  و  $\Delta t$  به ترتیب شار تراوشی از غشا (L/m<sup>2</sup>.hr)، حجم آب تراوش شده (L)، مساحت سطح فعال غشا (m<sup>2</sup>) و مدت زمان جداسازی (hr) می‌باشد. علاوه بر این، برای تعیین انتخاب‌پذیری غشاهای تهیه شده از معادله زیر استفاده شده است [۲۴ و ۲۵]:

$$Rejection \% = \left( \frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (3)$$

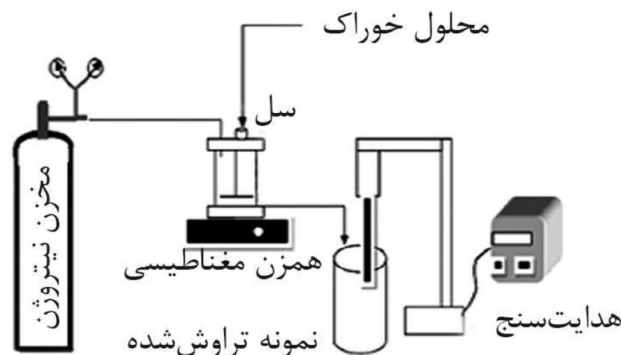
عکس‌های میکروسکوپی الکترونی، در دو مقطع عرضی و سطحی گرفته شدند. علاوه بر این، برای بررسی میزان زبری و حفرات سطح غشا، از عکس‌برداری میکروسکوپی نوری (SOM) استفاده گردید. نمونه‌ها در ابعاد یکسان بریده شده و به ترتیب بین لامل‌های آزمایشگاهی قرار گرفته و عکس‌برداری انجام گردید. عکس‌های SOM، به منظور بررسی و وضوح بهتر با نرم‌افزار Image J به صورت سه‌بعدی تهیه شده و مورد بررسی قرار گرفتند.

### درصد محتوای آب و آب‌دوستی سطحی

برای اندازه‌گیری درصد محتوای آب غشاهای تهیه شده، با هدف بررسی و تخمین میزان تخلخل آن‌ها، وزن خیس غشاها پس از غوطه‌وری در آب بدون یون به مدت ۲۴ hr، توسط ترازوی دیجیتال (OHAUS, Pioneer™, USA) اندازه‌گیری شد. سپس، وزن خشک غشاها، پس از خشک شدن در آن در دمای ۷۰ °C به مدت ۴ hr، اندازه گرفته شد. پارامتر محتوای آب غشاها با اندازه‌گیری وزن غشای خشک و غشای خیس و براساس معادله زیر به دست می‌آید [۲۲ و ۲۳]:

$$Water \ content \% = \left( \frac{W_w - W_d}{W_d} \right) \quad (1)$$

که در آن  $w_w$  و  $w_d$  به ترتیب وزن خیس و وزن خشک برحسب گرم هستند. تمایل قطرات آب برای گسترش روی سطح غشا، مستقیماً از میزان آب‌دوستی آن تأثیر می‌پذیرد. در این مطالعه، زاویه تماس بین قطره و سطح غشا، پس از عکس‌برداری، توسط نرم‌افزار تخمین زده شد.



شکل ۱ نمایی از فرآیند جداسازی استفاده شده در این پژوهش به صورت شماتیک [۱]

در این رابطه  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب مقادیر غلظت محلول سدیم سولفات در محلول تراوش کرده از غشا و محلول خوراک ورودی است که توسط دستگاه هدایت سنج (OHAUS, S/N B143385306, USA) اندازه گیری شده است. همچنین برای تخمین میزان خاصیت ضد گرفتگی غشاهای آماده شده، نسبت شار کاهشی در طول زمان فیلتراسیون از طریق معادله زیر محاسبه می گردد [۲۶]:

در این رابطه  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب مقادیر غلظت محلول سدیم سولفات در محلول تراوش کرده از غشا و محلول خوراک ورودی است که توسط دستگاه هدایت سنج (OHAUS, S/N B143385306, USA) اندازه گیری شده است. همچنین برای تخمین میزان خاصیت ضد گرفتگی غشاهای آماده شده، نسبت شار کاهشی در طول زمان فیلتراسیون از طریق معادله زیر محاسبه می گردد [۲۶]:

$$M \% = \left( \frac{J_0 - J_1}{J_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

مقاومت مکانیکی

تست مقاومت کششی غشا، معیار مناسبی برای تخمین خواص مکانیکی غشای اصلاح شده می باشد که در این مطالعه براساس استاندارد ASTM1922-03 انجام شده است [۱۰]. به منظور کاهش خطای عمیاتی، کلیه نمونه ها در سه مرحله برای هر غشا تکرار شد و در نهایت، میانگین محاسبات برای هر غشا گزارش گردید.

در این معادله  $J_0$  شار اولیه و  $J_1$  شار غشا پس از گذشت مدت زمان ۹۰ min از شروع فیلتراسیون می باشد. درصد تخلخل غشا و میانگین اندازه حفرات سطحی در این پژوهش، میزان تخلخل متوسط غشا براساس معادله زیر تخمین زده شد [۲۷]:

$$\% Porosity (\varepsilon) = \left( \frac{W - W_d}{\rho_f V_m} \right) \times 100 \quad (5)$$

بحث و نتایج

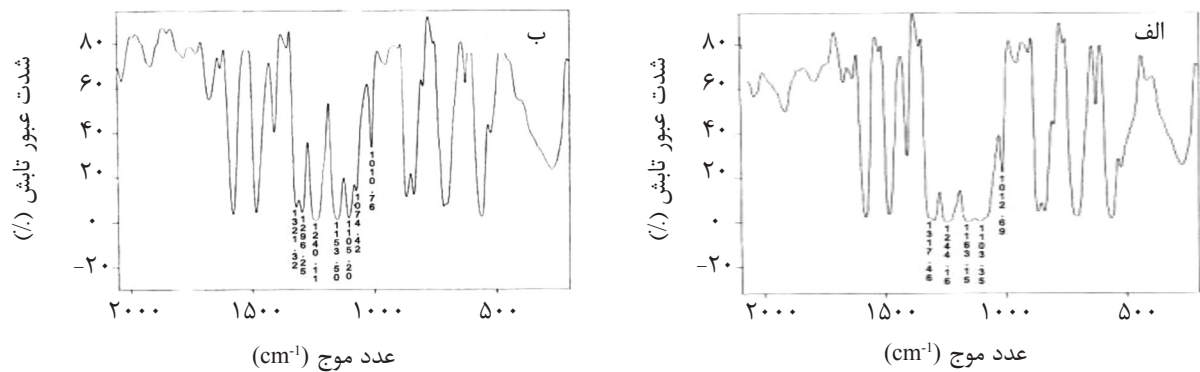
آزمون های مختلفی جهت بررسی خواص غشا پس از افزودن نانوذرات سیلیکون دی اکساید سولفون شده، انجام شد. قبل از انجام آزمون ها، به منظور تأیید حضور نانوذرات مذکور در ساختار غشا، تست FT-IR انجام گردید. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می گردد پیک جذب قوی در طول موج  $1074 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر حضور نانوذرات سیلیکون دی اکساید سولفون شده در ساختار غشا است. تغییر ارتعاش نشان داده شده، به دلیل حضور گروه های عاملی Si-O-SO<sub>3</sub>H در ساختار نانوذره سولفون شده (SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H) بوده است، که این پیوندها در نانوذرات سیلیکون دی اکساید خالص مشاهده نشده است.

در این معادله  $J_0$  شار اولیه و  $J_1$  شار غشا پس از گذشت مدت زمان ۹۰ min از شروع فیلتراسیون می باشد. درصد تخلخل غشا و میانگین اندازه حفرات سطحی در این پژوهش، میزان تخلخل متوسط غشا براساس معادله زیر تخمین زده شد [۲۷]:

که در آن  $\rho_f$  و  $V_m$  به ترتیب دانسیته آب ( $\text{g/cm}^3$ ) و حجم نمونه غشا ( $\text{cm}^3$ ) است. به منظور حداقل سازی خطای آزمایش، اندازه گیری ها برای هر غشا سه بار تکرار و سپس مقدار میانگین آن ها گزارش شده است. میانگین اندازه حفرات سطحی با استفاده از فرمول زیر محاسبه می شود که بر مبنای فلاکس آب خالص است [۲۷]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (6)$$

که در رابطه بالا  $\varepsilon$  تخلخل غشاها و  $\eta$  ویسکوزیته آب



شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون FT-IR مربوط به الف) نمونه حاوی نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید و ب) نمونه حاوی نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفونه‌شده

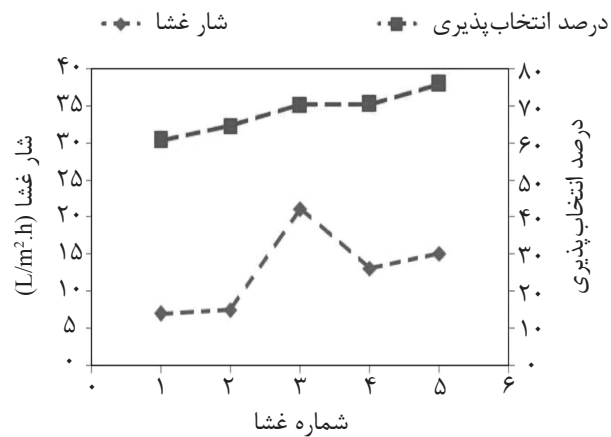
۴، خاصیت آب‌دوستی و جذب آب روی سطح غشا، بهبود یافته و در نتیجه، همان‌طور که گفته شد با افزایش جذب آب، میزان شار عبوری هم افزایش می‌یابد. همچنین سازگاری بیشتر نانوذرات با آب (غیر حلال) در مقایسه با پلیمر PES، که منجر به شکل‌گیری ساختار متخلخل تری برای غشا شده است، می‌تواند دلایلی بر این روند افزایشی باشند [۲۷ و ۲۹]. سپس شار تراوشی غشاها به دلیل پر شدن حفرات با نانوذرات باقی‌مانده و تجمع و توزیع ناموزون آن‌ها در ساختار غشا، با افزایش میزان نانوذرات، کاهش می‌یابد.

نتایج ارائه شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذرات شار آب خالص عبوری از غشا دارای روندی کاهشی است که می‌تواند به دلیل کوچک‌تر شدن سایز و کم شدن ظرفیت حفرات غشا برای عبور مولکول‌های آب از درون غشا باشد. چراکه حضور نانوذرات در ساختار غشا برخی از فضاهای داخلی حفرات را پر کرده و مسیر برای عبور تنگ‌تر گردیده است. میزان انتخاب‌پذیری مواد محلول در آب توسط غشای نانوفیلتراسیون، براساس سایز ذرات، نیروی دافعه الکترواستاتیکی و میزان جذب ذرات مختلف بر سطح غشا (که به خواص سطح غشا، ذرات موجود در محلول و شرایط عملیاتی بستگی دارد) متفاوت است.

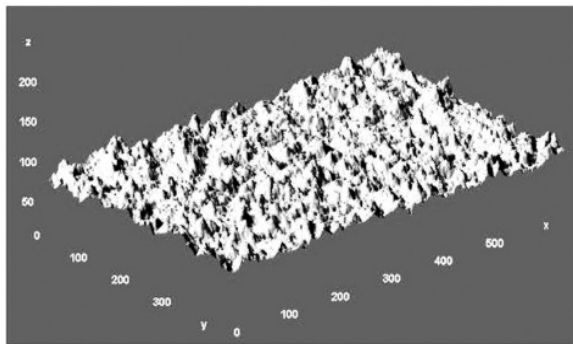
این تغییر، حاکی از انجام موفقیت‌آمیز عمل سولفوناسیون به منظور اصلاح نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید، است. علاوه‌براین، در طول موج  $952/9 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل حضور پیوندهای Si-O-Si در ساختار  $(\text{Si}(\text{SiO})_4)$  تغییراتی مشاهده می‌شود، که این پیک جذب در نانوذرات سولفونه شده، ضعیف‌تر است [۲۸].

نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری نمک، دو پارامتر مهم برای تخمین عملکرد غشاست. نتایج ارائه شده در شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفونه‌شده در ساختار غشا، شار عبوری از غشاهای ساخته شده در ابتدا روند صعودی دارد که می‌تواند به دلیل افزایش آب‌دوستی، کاهش زبری سطح و ساختار متخلخل‌تر غشاها باشد [۲۷ و ۲۹]. با توجه به اینکه نانو ذره مورد استفاده دارای خاصیت آب‌دوستی است افزایش آن به ساختار غشا سبب جذب راحت‌تر آب و در نتیجه افزایش شده است. این در حالی است که در نتیجه افزایش نانو ذره از زبری سطح کاسته شده و تجمع یون‌ها و مواد محلول بر سطح غشا کاهش می‌یابد. در نتیجه اختلاف غلظت در دو طرف غشا کاهش می‌یابد و منجر به کاهش نفوذ یعنی کاهش عبور نمک و افزایش پس‌دهی (انتخاب‌پذیری) نمک می‌گردد. از طرف دیگر، با توجه به کاهش زبری سطحی دیده شده در عکس‌های SOM سه‌بعدی شکل

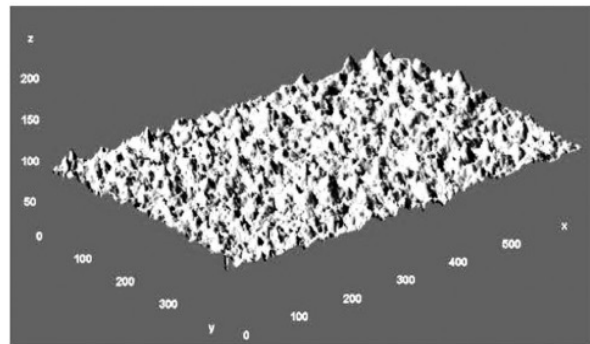




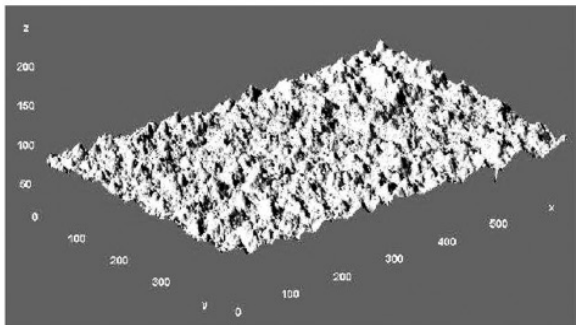
شکل ۳ اثر افزودن نانوذرات سیلیکون دی اکساید سولفونه شده بر میزان انتخاب پذیری و شار غشاهای تهیه شده



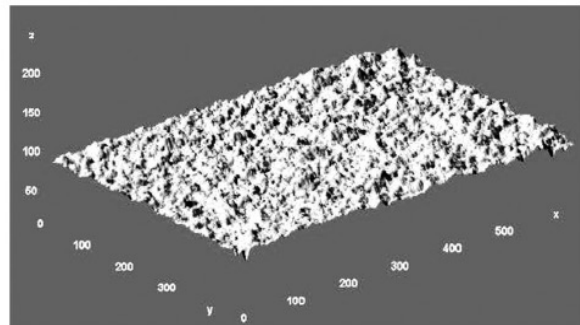
(ب)



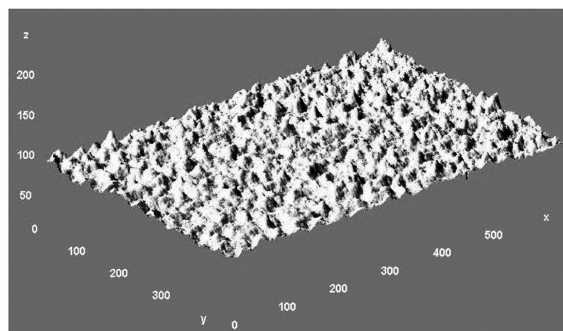
(الف)



(د)

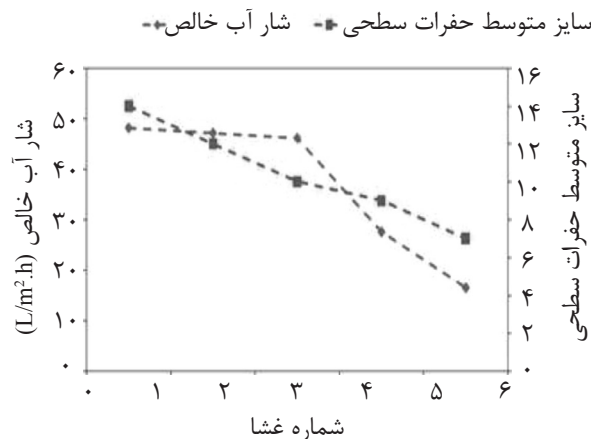


(ج)



(ه)

شکل ۴ عکس‌های SOM سه‌بعدی غشاهای تهیه شده: (الف) غشای فاقد نانوذره، (ب) حاوی ۰/۰۵٪ نانوذره، (ج) حاوی ۰/۱٪ نانوذره، (د) حاوی ۰/۵٪ نانوذره، (ه) حاوی ۰/۱٪ نانوذره

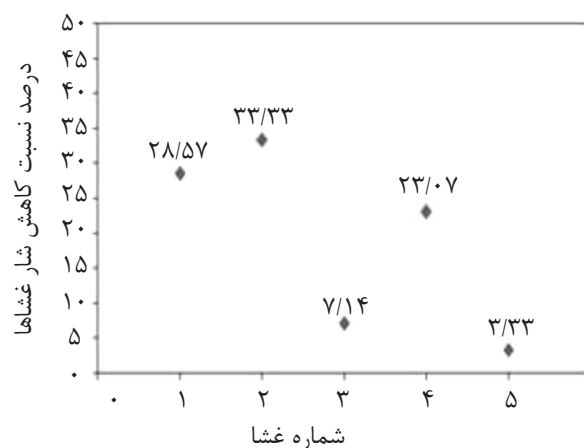


شکل ۵ اثر افزودن نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده بر میزان سایز حفرات سطحی و شار آب خالص عبوری از غشاهای تهیه شده

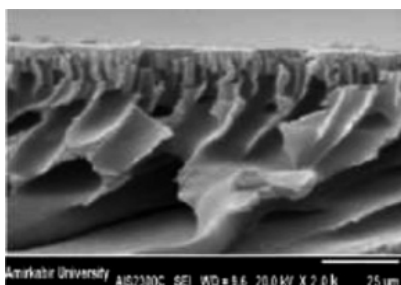
شده متراکم‌تر شده و تخلخل در لایه نگهدارنده که معیاری از مقاومت مکانیکی غشاست، افزایش یافته و حفرات بزرگ و انگشتی در ساختار غشا به وجود آمده و سایز حفرات سطحی کاهش یافته است. افزودن نانوذرات آب‌دوست سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده با خواصی مشابه غیرحلال (آب) به محلول پلیمری، به دلیل سازگاری افزودنی (نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده) و غیر حلال (آب) و تشکیل پیوندهای واندروالسی پلیمر- نانوذره و کاهش برهم‌کنش‌های پلیمر- پلیمر، منجر به ناپایداری محلول پلیمری خواهد شد. به دنبال این تغییر، در نهایت تغییر فاز آبی اتفاق خواهد افتاد، که نتیجه آن تشکیل حفرات بزرگ و انگشتی در ساختار غشا است، که در تصاویر SEM کاملاً قابل مشاهده است. لازم به ذکر است، غلظت‌های بالای نانوذرات (نمونه M.4 و M.5)، می‌تواند سبب افزایش فعل و انفعالات آنها شود. بنابراین، نانوذرات به صورت همگن پخش نشده و تجمع پیدا می‌کنند. مقادیر باقی‌مانده و تجمع یافته نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده روی سطح غشا، می‌تواند منجر به پر شدن حفرات سطحی شود و شار عبوری از غشا را کاهش دهد [۳۲]. مطابق عکس‌های SOM سه‌بعدی غشاهای تهیه شده (شکل ۴)، ناهم‌واری‌های تیزی در سطح غشای فاقد نانوذره دیده می‌شود، که حاکی از خاصیت آبریزی این نمونه است.

یافته‌ها نشان می‌دهند که با افزایش غلظت نانوذرات در ساختار غشا، میزان انتخاب‌پذیری نمک هم افزایش می‌یابد. که در نتیجه کاهش سایز حفرات در مقایسه با غشای فاقد نانوذره و افزایش خاصیت آب‌دوستی غشا به دلیل اصلاح ساختار آن با نانوذره، است. افزایش آب‌دوستی سطحی منجر به کاهش میزان تجمع و رسوب روی سطح غشا شده و انتخاب‌پذیری را افزایش می‌دهد. وجود بار منفی ناشی از گروه‌های عاملی ( $-SO_3H$ ) روی سطح نانوذرات اصلاح شده، که سبب ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین سطح غشا و یون‌های موجود در محلول می‌شود، می‌تواند دلیل دیگری بر این تغییر باشد [۳۰]. در ضمن، نتایج حاصل از محاسبه نسبت کاهش شار غشاها (شکل ۶)، نشان‌دهنده خواص ضد گرفتگی بهتر غشای اصلاح شده در مقایسه با غشا فاقد نانوذرات است. در نتیجه می‌توان گفت، حضور نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده در ساختار غشا، سبب بهبود خاصیت ضد گرفتگی غشای PES شده است [۳۱]. مطابق عکس‌های میکروسکوپی الکترونی تهیه شده از غشاهای ساخته شده (شکل ۷)، همه غشاها دارای ساختار نامتقارن با لایه جداساز متراکم و حفره‌های لوله‌ای شکل در لایه نگهدارنده هستند. آنچه که از عکس‌ها می‌توان برداشت کرد این است، که با افزودن نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده به محلول پلیمری، لایه جداساز در غشاهای اصلاح

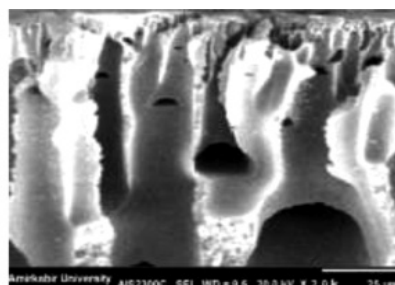




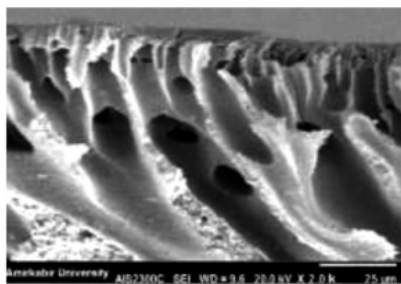
شکل ۶ تغییرات نسبت کاهش شار غشاها با افزودن نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده



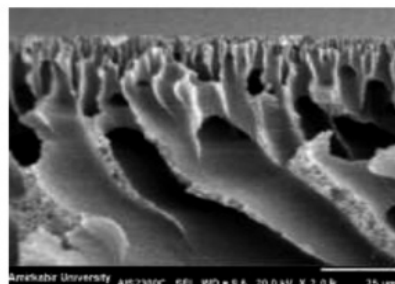
(ب)



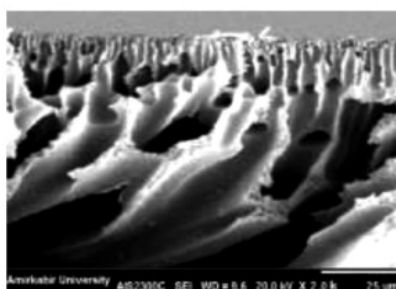
(الف)



(د)



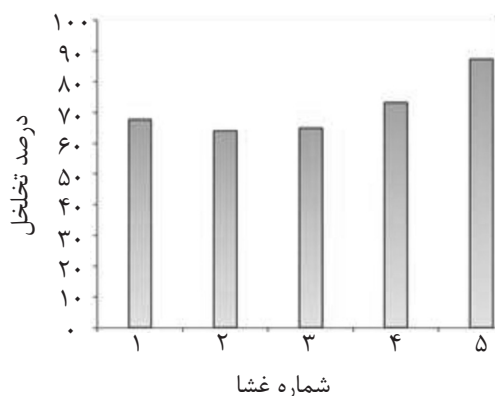
(ج)



(ه)

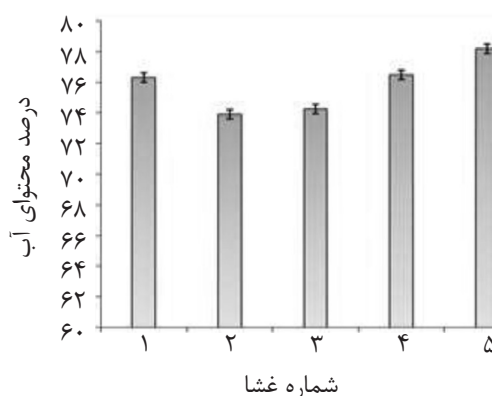
شکل ۷ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از مقاطع عرضی غشاهای تهیه شده: (الف) غشای فاقد نانوذره، (ب) حاوی ۰/۰۵٪ نانوذره، (ج) حاوی ۰/۱٪ نانوذره، (د) حاوی ۰/۵٪ نانوذره، (ه) حاوی ۱٪ نانوذره

از آن با افزایش غلظت نانوذرات از ۰/۱ تا ۱٪ جرمی، میزان محتوای آب بهبود می‌یابد، که بخشی از آن می‌تواند به دلیل آب‌دوست بودن ماهیت نانوذرات مورد استفاده و بخش دیگر به دلیل افزایش سایز و تعداد حفرات غشا، باشد [۱۰]. لازم به ذکر است که با افزایش خاصیت آب‌دوستی غشاها، همان‌طور که در توجیهات شار عبوری گفته شد، تمایل سطحی غشا برای جذب و نگهداری آب در ساختارش، افزایش می‌یابد و بدین ترتیب میزان آب بیشتری را در خود نگه می‌دارد و محتوای آب افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش سایز و تعداد حفرات هم ظرفیت غشا برای نگهداری و جذب آب روی سطح و درون حفرات غشا، افزایش و میزان محتوای آب غشا بهبود پیدا می‌کند. بیشترین میزان محتوای آب مربوط به نمونه ۵ حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات است. این بدین معناست، که این نمونه دارای تخلخل و آب‌دوستی بیشتری نسبت به غشاهای دیگر است. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی SEM و نتایج جداسازی و عملکرد غشا، تأییدکننده این یافته‌ها هستند. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی SEM گرفته شده در مقطع عرضی شکل ۷ و میزان تخلخل‌های حاصل از محاسبات شکل ۹، نشان‌دهنده تخلخل بالاتر و حفرات انگشتی در ساختار غشا با افزایش غلظت نانوذرات هستند، که بهبوددهنده فضای کافی برای جذب آب و ذخیره آن است.



شکل ۹ تغییرات میزان تخلخل غشاهای آماده شده با افزودن نانوذرات سیلیکون‌دی‌اکساید سولفون‌شده

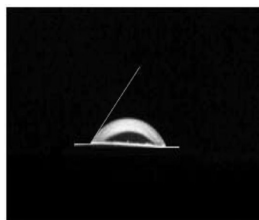
پس از افزودن نانوذرات آب‌دوست سیلیکون‌دی‌اکساید سولفون‌شده به ساختار غشا، میزان ناهمواری یا سختی سطح غشاها همان‌طور که مشهود است، بهبود می‌یابد. این تغییر در نتیجه ماهیت آب‌دوست نانوذراتی است که به ساختار غشا اضافه شده و غشا را آب‌دوست کرده‌اند. کاهش سختی و ناهمواری سطح غشا، میزان برخورددها و در نتیجه فعل و انفعالات یون‌ها با سطح غشا را کاهش داده و بدین ترتیب شار افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، هرچه ناهمواری سطح غشا بیشتر باشد، تمایل غشا برای به دام انداختن یون‌ها و جذب آن‌ها توسط غشا، افزایش می‌یابد. به دنبال آن، میزان رسوب ذرات روی سطح غشا افزایش یافته و بنابراین خاصیت پس‌زنی هم دچار کاهش می‌شود [۳۳]. محتوای آب غشا، معیاری از میزان آب‌دوستی، رطوبت‌پذیری، متورم شدن و میزان تخلخل آن است [۱۰]. تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف از نانوذرات سیلیکای سولفون‌شده روی میزان محتوای آب غشاهای آماده شده، در شکل ۸ نمایش داده شده است. مطابق شکل، با افزایش غلظت نانوذرات سیلیکای سولفون‌شده در محلول پلیمری، میزان محتوای آب غشا کاهش می‌یابد. این تغییر می‌تواند به دلیل پر شدن حفرات سطحی غشا با نانوذرات باشد، که منجر به کاهش ظرفیت غشا برای نگهداری و جذب آب روی سطح و درون حفرات غشا می‌شود [۳۲]. (شکل‌های ۵ و ۹). پس



شکل ۸ اثر افزودن نانوذرات سیلیکون‌دی‌اکساید سولفون‌شده بر میزان محتوای آب غشاهای ساخته شده

نتایج مشهود است، میزان آب دوستی نمونه‌های ۴ و ۵ در مقایسه با نمونه ۳ دارای کمی کاهش بوده، که می‌تواند در نتیجه تجمع نانوذرات در لایه فعال غشا باشد که سبب کاهش مساحت سطح فعال غشا شده است [۳۲]. همچنین، حفرات سطحی غشا توسط نانوذرات اشغال شده و کاهش جذب آب روی سطح غشا را در پی دارد. به هر حال، دو نمونه ذکر شده دارای زاویه تماس کمتری نسبت به نمونه فاقد نانوذره است، بنابراین در حالت کلی می‌توان بهبود خاصیت آب دوستی غشا را با افزودن نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون شده، نتیجه گرفت. اثر حضور نانوذرات اصلاح شده روی مقاومت مکانیکی غشاهای ساخته شده، در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشهود است، افزایش غلظت نانوذرات تا ۰/۰۵٪ وزنی در ابتدا به خاطر پیوندهای قوی بین پلیمر و نانوذرات، سبب بهبود مقاومت مکانیکی شده است [۳۵ و ۳۶]. سپس با افزایش مقدار نانوذرات از ۰/۱ تا ۱٪ وزنی، بر اثر تجمع در ساختار غشا و همچنین افزایش میزان تخلخل و ساختار انگشتی، مقاومت مکانیکی کمی کاهش می‌یابد، اما به دلیل عملکرد نانوذرات به عنوان عامل اتصال دهنده مقاطع عرضی فیزیکی بین زنجیره‌های پلیمری، استحکام ساختار غشای اصلاح شده در مقایسه با غشای پلی‌اتر سولفون خالص بیشتر است [۳ و ۱۰].

میزان آب دوستی سطح غشاهای آماده شده، با اندازه‌گیری زاویه تماس به دست می‌آید. به‌طور کلی هر چه زاویه تماس کمتر باشد، میزان آب دوستی سطحی بیشتر خواهد بود، که سبب افزایش شار عبوری از غشا و بهبود خاصیت ضد گرفتگی غشا می‌شود [۳۴]. نتایج ارائه شده در جدول ۳ و شکل ۱۰، حاکی از کاهش زاویه تماس و بهبود آب دوستی سطح غشاست، که می‌تواند به دلیل ماهیت آب دوست و وجود بار منفی روی سطح نانوذرات و کاهش زبری سطح غشاها باشد [۱]. با افزایش نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون شده، به دلیل ماهیت آب دوست این نانوذرات، میزان رسوب و تجمع روی سطح کاهش و در نتیجه میزان تمایل سطحی غشا برای جذب آب افزایش یافته و در نهایت خاصیت آب دوستی سطحی غشاها بهبود می‌یابد. وجود بار منفی ناشی از گروه‌های عاملی ( $-SO_3H$ ) روی سطح نانوذرات اصلاح شده نیز، با ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین سطح غشا و یون‌های موجود در محلول سبب افزایش تمایل و ظرفیت سطحی غشا برای جذب آب شده و می‌تواند دلیل دیگری بر این تغییر باشد [۳۰]. عکس‌های سه بعدی سطح (شکل ۴)، نشان دهنده سطح صاف تری برای غشاهای حاوی نانوذرات در مقایسه با غشای فاقد نانوذره است. به‌طور کلی، هر چه سطح صاف تر و بدون پستی و بلندی باشد، آب دوستی سطحی بیشتر است. همان‌طور که در



(ب)

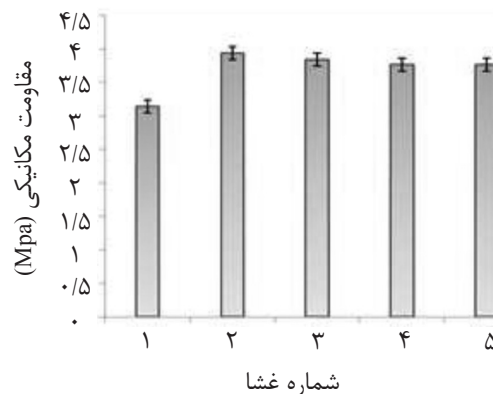


(الف)

شکل ۱۰ مقایسه عکس‌های آب دوستی (الف) غشای اصلاح نشده و (ب) نمونه غشا با ۰/۱٪ نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون شده

جدول ۳ اثر غلظت‌های مختلف از نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون شده روی زاویه تماس

زاویه تماس (°)	غلظت نانوذرات $SiO_2-SO_3H$ (wt.%)
۵۴	۰
۴۵	۰/۰۵
۴۴	۰/۱
۴۶	۰/۵
۴۶	۱



شکل ۱۱ اثر افزودن نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده بر میزان مقاومت مکانیکی غشاهای آماده شده

### نتیجه‌گیری

۳- شار آب خالص عبوری از غشا و سایز متوسط حفرات، هر دو دارای روند تغییرات مشابهی، ضمن افزایش غلظت نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده در ساختار غشا، هستند. عکس‌های SEM و SOM این موضوع را تأیید می‌کنند.

۴- نتایج حاصل از محاسبه نسبت کاهش شار غشاها، نشان‌دهنده خواص ضد گرفتگی بهتر غشای اصلاح شده در مقایسه با غشای فاقد نانوذرات است.

۵- یافته‌ها نشان می‌دهد، محتوای آب غشاها در ابتدا با افزودن نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده تا ۰/۱٪ وزنی کاهش یافته و سپس بهبود می‌یابد. روندی کاملاً مشابهی برای تغییرات تخلخل با غلظت نانوذره، مشاهده می‌شود، که خود توجیهی بر تغییرات میزان محتوای آب غشاهاست. علاوه‌براین، نتایج آزمون زاویه تماس، به‌طور کلی نشان‌دهنده بهبود خاصیت آب‌دوستی غشا پس از اصلاح با نانوذرات است.

۶- با افزایش میزان نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده در محلول پلیمری، مقاومت مکانیکی غشاهای آماده شده در مقایسه با غشای PES بین ۱۵ تا ۲۵٪ بهبود یافته است. نانوذرات مذکور به‌عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی با زنجیره‌های پلیمری موجود در ساختار غشا، عمل کرده و سبب استحکام این زنجیره‌ها می‌گردد.

غشای PES اصلاح شده با غلظت‌های مختلف نانوذره سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده، از طریق روش تغییر فاز با استفاده از تکنیک غوطه‌ورسازی، تهیه شد. در طی این پژوهش، اثر غلظت‌های مختلف نانوذره سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده بر ساختار و عملکرد غشا از جمله شار آب عبوری، میزان پس‌زنی نمک، محتوای آب، آب‌دوستی و خواص مکانیکی، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج به‌صورت خلاصه در ذیل آمده است:

۱- یافته‌ها نشان می‌دهد که کاربرد نانوذره سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده در ساختار غشا، سبب بهبود میزان شار عبوری و خاصیت پس‌زنی نمک یا انتخاب‌پذیری غشا شده است. با افزایش ۰/۱٪ از نانوذره میزان شار عبوری تا ۲۰۰٪ نسبت به غشای اصلاح نشده افزایش داشته است و بیشترین میزان پس‌دهی غشاهای اصلاح شده حدود ۷۵٪ می‌باشد که با توجه به افزایش شار مطلوبی که داشته‌اند قابل قبول است.

۲- افزایش نانوذرات سیلیکون دی‌اکساید سولفون‌شده در ساختار غشا، سبب افزایش میزان تخلخل و حضور بزرگ حفره‌ها در لایه نگهدارنده شده است. همچنین در غلظت‌های بالای نانوذره، تجمع و انباشتگی دیده می‌شود. این نتایج در عکس‌های SEM و SOM قابل مشاهده است.

## تشکر و قدردانی

مالی از این کار تحقیقاتی، کمال تشکر را دارند.

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به‌دلیل حمایت

## مراجع

- [1]. Jin L., Shi W., Yu S., Yi X., Sun N., Ma C. and Liu Y., "Preparation and characterization of a novel PA-SiO<sub>2</sub> nanofiltration membrane for raw water treatment," *Desalination*, Vol. 298, pp. 34–41, 2012.
- [2]. Bagheripour E., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Novel nanofiltration membrane with low concentration of polyvinylchloride: Investigation of solvents' mixing ratio effect (Dimethyl acetamide/Tetrahydrofuran)," *Arabian J. Chem.*, Vol. 10, pp. S3375-S3380, 2017.
- [3]. Saleh T. A. and Gupta V. K., "Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance," *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 89, pp. 245–251, 2012.
- [4]. Saljoughi E., Amirilargani M. and Mohammadi T., "Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes," *Desalination*, Vol. 262, pp. 72–78, 2010.
- [5]. Mansourpanah Y., Madaeni S. S., Rahimpour A., Adeli M., Hashemi M. Y. and Moradian M. R., "Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: Property changes and morphological studies," *Desalination*, Vol. 277, pp. 171–177, 2011.
- [6]. Hedge C., Isloor A. M., Padaki M. and Fun H. K., "Synthesis and performance characterization of PS-PPEES nanoporous membrane with nonwoven porous support," *Arabian J. Chem*, Vol. 6, pp. 319-326, 2013.
- [7]. Zhu J., Tian M., Zhang Y., Zhang H. and Liu J., "Fabrication of a novel "loose" nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan–Montmorillonite nanosheets for dyes purification," *Chem. Eng. J.*, Vol. 265, pp. 184–193, 2015.
- [8]. Liu T. Y., Bian L. X., Yuan H. G., Pang B., Lin Y. K., Tong Y., VanderBruggen B. and Wang X. L., "Fabrication-of a high-flux thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for wastewater treatment," *J. Membr. Sci.*, Vol. 478, pp. 25–36, 2015.
- [9]. Boricha A. G. and Murthy Z. V. P., "Preparation of N,O-carboxymethyl chitosan/cellulose acetate blend nanofiltration membrane and testing its performance in treating industrial wastewater," *Chem. Eng. J.*, Vol. 157, pp. 393–400, 2010.
- [10]. Mobarakabad P., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Fabrication and characterization of poly(phenylene ether-ether sulfone) based nanofiltration membranes modified by titanium dioxide nanoparticles for water desalination," *Desalination*, Vol. 365, pp. 227–233, 2015.
- [11]. Ghaemi N., Madaeni S. S., Alizadeh A., Daraei P., Zinatizadeh A. A. and Rahimpour Fa., "Separation of nitrophenols using cellulose acetate nanofiltration membrane: Influence of surfactant additives," *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 85, pp. 147–156, 2012.
- [12]. Jin L. M., Yu S. L., Shi W. X., Yi X. S., Sun N., Ge Y. L. and Ma C., "Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO<sub>2</sub> nanoparticles for oily wastewater desalination," *Polymer*, Vol. 53, pp. 5295-5303, 2012.

- [13]. Daraei P., Madaeni S. S., Ghaemi N., Monfared H. A. and Khadivi M. A., "Fabrication of PES nanofiltration membrane by simultaneous use of multi-walled carbon nanotube and surface graft polymerization method: Comparison of MWCNT and PAA modified MWCNT," *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 104, pp. 32–44, 2013.
- [14]. Zhao C., Xue J., Ran F. and Sun S., "Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods," *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 58, pp. 76–150, 2013.
- [15]. Sivasankaran A., Sangeetha D., "Influence of sulfonated SiO<sub>2</sub> in sulfonated polyether ether ketone nanocomposite membrane in microbial fuel cell," *Fuel*, Vol. 159, pp. 689–696, 2015.
- [16]. Jin L. M., Yu S. L., Shi W. X., Yi X. S., Sun N., Ge Y. L. and Ma C., "Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO<sub>2</sub> nanoparticles for oily wastewater desalination," *Polymer*, Vol. 53, pp. 5295-5303, 2012.
- [17]. Liu C., Lee J., Small C., Ma J. and Elimelech M., "Comparison of organic fouling resistance of thin-film composite membranes modified by hydrophilic silica nanoparticles and zwitterionic polymer brushes," *J. Membr. Sci.*, Vol. 544, pp. 135-142, 2017.
- [18]. Zargar M., Hartanto Y., Jin B. and Dai S., "Polyethylenimine modified silica nanoparticles enhance interfacial interactions and desalination performance of thin film nanocomposite membranes," *J. Membr. Sci.*, Vol. 541, pp. 19-28, 2017.
- [19]. Jullok N., Hooghten R. V., Luis P., Volodin A., Haesendonck C. V., Vermant J. and Van der Bruggen B., "Effect of silica nanoparticles in mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of acetic acid aqueous solution: plant-inspired dewatering systems," *J. Clean. Prod.*, Vol. 112, pp. 4879-4889, 2016.
- [20]. Su Y. H., Liu Y. L., Sun Y. M., Lai J.Y., Wang D. M., Gao Y., Liu B. and Guiver M. D., "Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells," *J. Membr. Sci.*, Vol. 296, pp. 21–28, 2007.
- [21]. Suryani A. and Liu Y. L., "Preparation and properties of nanocomposite membranes of polybenzimidazole/sulfonated silica nanoparticles for proton exchange membranes," *J. Membr. Sci.*, Vol. 332, pp. 121–128, 2009.
- [22]. Li X., Wang Z., Lu H., Zhao C., Na H. and Zhao C., "Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes," *J. Membr. Sci.* Vol. 254, pp. 147–155, 2005.
- [23]. Hosseini S. M., Madaeni S. S. and Khodabakhshi A. R., "Heterogeneous cation exchange membrane: preparation, characterization and comparison of transport properties of mono and bivalent cations," *Sep. Sci. Technol.*, Vol. 45, pp. 2308–2321, 2010.
- [24]. Van der Bruggen B., "Chemical modification of polyethersulfonenanofiltration membranes: A review," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 114, pp. 630–642, 2009.
- [25]. Mandal M. K., Dutta S. and Bhattacharya P. K., "Characterization of Blended Polymeric Membranes for Pervaporation of Hydrazine Hydrate," *Chem. Eng. J.*, Vol. 138, pp. 10-19, 2008.
- [26]. Shen I., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z. and Fan K., "preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes," *Desalination*, Vol. 293, pp. 21–29, 2012.
- [27]. Bagheripour E., Moghadassi A. R., Hosseini S. M. and Ansari S., "Fabrication of polyvinylchloride based nano filtration membrane filled with SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Performance and physico-chemical characterization," *Chem. Xpress.*, Vol. 9, pp. 011-019, 2016.



- [28] Oueiny C., Berlioz S. and Perrin F. X., "Carbon nanotube-polyaniline composite," *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 39, pp. 707–748, 2014.
- [29] Madaeni S. S. and Pourghorbani R., "Preparation of PVDF/PES Blend Membranes for Cold Sterilization of Water and Milk," *Advanc. Polym. Technol.*, Vol. 32, pp. E141–E152, 2013.
- [30] Bagheripour E., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Fabrication of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration membrane: investigation of SDS/ $Al_2O_3$  nanoparticle concentration and solvent ratio effects," *Asia Pacif. J. Chem. Eng.*, Vol. 10, pp. 791–798, 2015.
- [31] Liao C. J., Zhao J. Q., Yu P., Tong H. and Luo Y. B., "Synthesis and characterization of SBA-15/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hybrid membrane," *Desalination*, Vol. 260, pp. 147–152, 2010.
- [32] Hosseini S. M., Nemati M., Jeddi F., Salehi E., Khodabakhshi A. R. and Madaeni S. S., "Fabrication of mixed matrix heterogeneous cation exchange membranemodified by titanium dioxide nanoparticles: Mono/bivalent iontransport property in desalination," *Desalination*, Vol. 359, pp. 167–175, 2015.
- [33] Hosseini S. M., Madaeni S. S. and Khodabakhshi A. R., "The electrochemical characterization of ion exchange membranes in different electrolytic environments: investigation of concentration and pH effects," *Sep. Sci. Technol.*, Vol. 47, pp. 455–462, 2012.
- [34] Chang X., Wang Z., Quan S., Xu Y., Jiang Z. and Shao L., "Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) andpolyvinylpyrrodione (PVP) on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 316, pp. 537–548, 2014.
- [35] Hosseini S. M., Madaeni S. S. and Khodabakhshi A. R., "Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous anion exchange membrane filled with activated carbon," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 118, pp. 3371–3383, 2010.
- [36] Hosseini S. M., Koranian P., Gholami A., Madaeni S. S., Moghadassi A. R., Sakinejad P. and Khodabakhshi A. R., "Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multiwalled carbon nanotubes: Electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations," *Desalination*, Vol. 329, pp. 62-67, 2013.



# Modifying the Separation and Structural Properties of PES Based Nanofiltration Membrane Using Sulfonated Silicon Dioxide Nanoparticles

Abdolreza Moghadassi\*, Mahboubeh Ahmarinejad, Fahime Parvizian, Sayed Mohsen Hosseini and Ehsan Bagheripour

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

a-moghadassi@araku.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.2769.2281

Received: June/27/2017

Accepted: February/07/2018

## Abstract

In this study, nanocomposite PES based membranes were prepared by using sulfonated silicon dioxide ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ) nanoparticles through phase inversion method. PVP and N-N-dimethylacetamide were used as pore former and solvent respectively. The effect of nanoparticles' concentration on the separation performance of prepared membranes was studied. The structures of membranes were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and scanning optical microscopy (SOM). Obtained results showed modified membranes had significant improvements in flux and rejection with increasing sulfonated silicon dioxide nanoparticles. Also, the tensile strength increased in the range of 15 to 25% for prepared membranes containing nanoparticles. Results showed that nanocomposite membrane containing 0.1 wt.%  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles has an increase in the flux of 200% compared to the unmodified membrane and salt rejection of 75%. Also, the flux decreased the ratio of the optimum sample was 7.14 that showed better antifouling properties with a decrease to of 75% relative to the PES one.

**Keywords:** Membrane, Nanofiltration, Polyether Sulfone, Sulfonated Silicon Dioxide Nanoparticles, Desalination.

## Introduction

Scarcity of the drinking water soon is a global concern. So, there is a need to find new methods with lower cost, less energy and minimizing the use of chemicals to purify water and to improve the efficiency of existing water purification technologies [1-3]. In this field, the membrane process is an attractive industrial technology that operates under physico-chemical specifications of the membranes. Compared with the other membranes, NF membrane with low operating pressure, high permeate flux, high rejection of multivalent salts and organic solutes gained much attentions. Recently some efforts aiming membranes modification/improvement of structure and performance was performed. In most cases the organic/inorganic composite membranes showed better performance. In the present work,  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles with various amounts were incorporated into the PES NF matrix. One of the most hydrophilic, non-toxicity, wide resource and low-price nanoparticles used for membrane modification is silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ). It was tried to modify firstly  $\text{SiO}_2$  surface with sulfonating process to upgrade its properties with negative charge.

## Experimental

The  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles were prepared according to the reported literature [4]. Moreover, the composite membranes were fabricated by phase inversion method through immersion precipitation technique. For the purpose, different concentrations of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles were combined with PES-DMAC solutions. Gained homogeneous solutions were then sonicated to ensure removing air bubbles. Fabrication was followed by casting of solutions

onto clean and smooth glass plates with the constant film thickness of  $150\ \mu\text{m}$  by a homemade applicator. Dipping of polymeric films immediately after casing into the deionized water as coagulation bath was as the next step. Scanning electron microscopy (SEM), pure water flux, permeability flux, salt rejection, water content, porosity, pore size, water contact angle and tensile strength were applied to study the prepared membranes performance and properties. Also Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the sulfonated  $\text{SiO}_2$  nanoparticles for ensuring the successful sulfonating process.

## Results and Discussion

The FTIR spectra of composite membranes filled with  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles (Figure 1) showed a new absorption peak at  $1171\ \text{cm}^{-1}$  which is attributed to the stretching vibration of  $\text{Si-O-SO}_3\text{H}$ .

SEM images of membranes are shown in Figure 2. All membranes have asymmetric shape, dens-top layer and porous-sub layer. A thinner top-layer observed by using  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles. There are some big pores in to sublayer in mixed matrix membranes which can not be seen in bare PES. Higher affinity between hydrophilic  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles and water make faster phase inversion relative to bare PES [2].

Table 1 exhibited that contact angle of membrane was decreased from  $54^\circ$  to  $46^\circ$  by addition of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles into the membrane matrix leading to the higher surface hydrophilicity. Improvement of hydrophilicity can be attributed to the hydrophilic nature of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles.

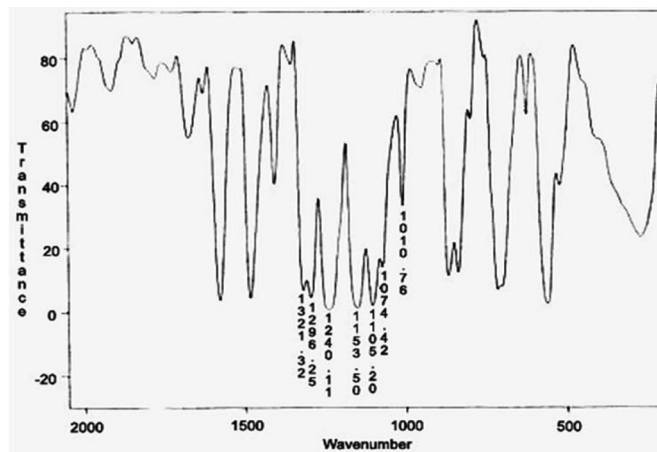


Figure 1: FTIR spectra of composite membranes filled with  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles

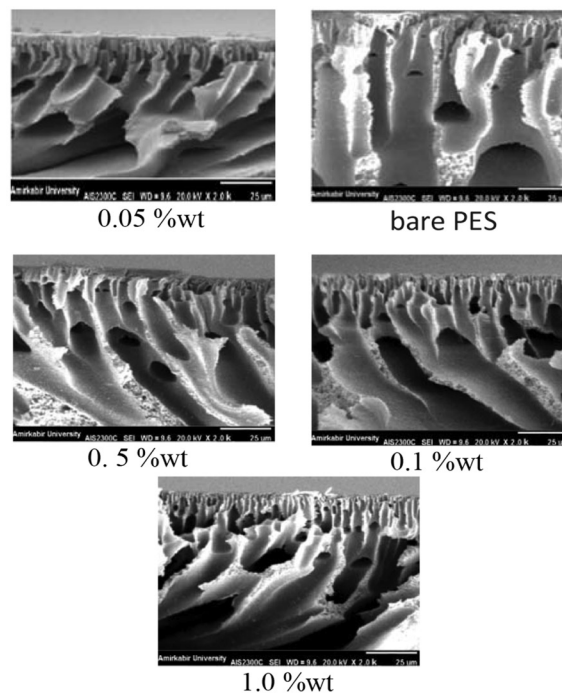


Figure 2: Cross-section SEM images of membranes with different concentrations of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles

Table 1: Effect of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticle dosages on contact angle

$\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (wt %)	contact angle (°)
0	54
0.05	45
0.1	44
0.5	46
1	46

The results of membranes performance were shown in Figure 3. The results revealed that permeability flux was improved by using  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles. The flux of bare PES membrane is the lowest compared with the composite ones. Enhancement of flux can be attributed hydrophilicity improvement. The membrane rejection was also improved from ~60 % to ~75% by addition of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  in the membrane structure. The migration of used nanoparticles to the skin surface during phase inversion process reduces the surface pore size. In this condition, the number of ions and salt molecules traffic through the membrane will reduce which lead to the enhancement of rejection. Furthermore, it is widely accepted that aggregation of foulants molecules on to the hydrophilic surface is lower than hydrophobic

ones and improves rejection.

The determined values for decreased flux ratio were shown in Figure 4. As can be seen, decreased flux ratio of membranes filled with  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles greatly are smaller than that of unfilled PES membrane. This phenomenon indicates that a higher antifouling property can be expected for the prepared mixed matrix membranes. Thus,  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles incorporated into the PES nanofiltration membrane enhanced antifouling performance with improvement of membrane hydrophilicity. The results (Figure 5) also revealed that tensile strength was enhancement by addition of nanoparticles in to the matrix due to strong interfacial bonding formed between the polymers and nanoparticles [5].

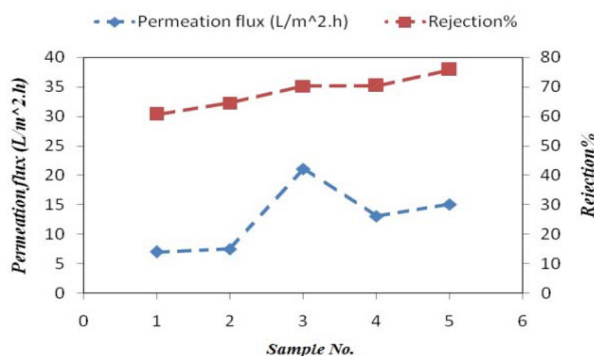


Figure 3: The effect of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles concentrations on water flux and rejection

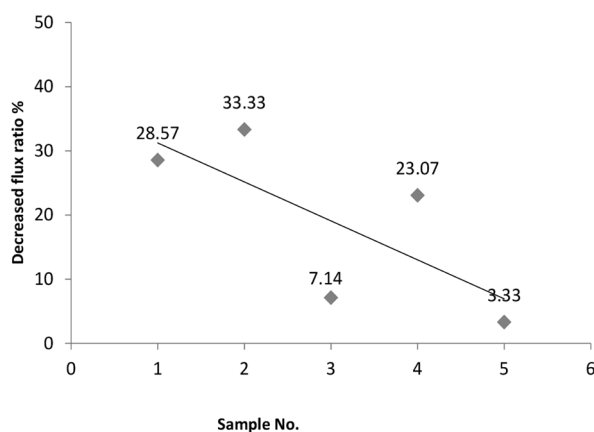


Figure 4: Decreased flux ratio after filtering for the prepared membranes

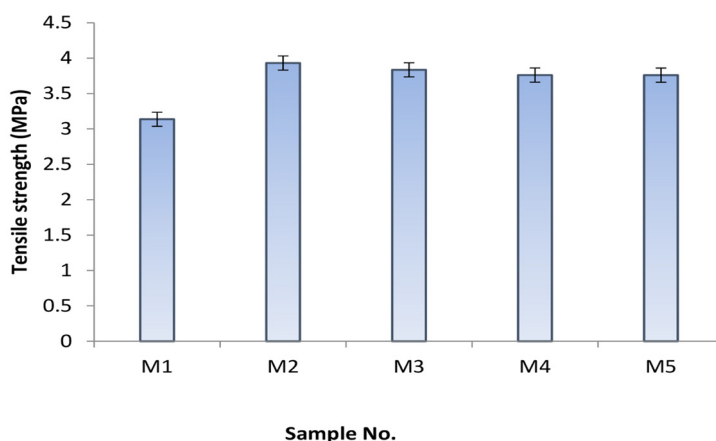


Figure 5: The effect of  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  nanoparticles on tensile strength

## Conclusions

PES membranes with various concentrations of sulfonated  $\text{SiO}_2$  nanoparticles were prepared through phase inversion method. The effects of sulfonated on the membrane performance and morphology such as water flux, salt rejection, contact angle, FTIR, and SEM images and mechanical properties were investigated. Utilizing of nanoparticles in the membrane matrix improved salt rejection and permeability flux. Addition of sulfonated  $\text{SiO}_2$  led to the higher porosity and bigger macrovoids in the sub layer. The flux which decreased the ratio of the prepared membranes was also estimated and showed that mixed matrix PES/  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  membranes had better antifouling properties relative to the bare PES one. The contact angle experiment showed that the membrane hydrophilicity generally was improved by the addition of sulfonated  $\text{SiO}_2$ . With the increase of sulfonated  $\text{SiO}_2$  nanoparticle dosage in casting solution, the tensile strength of prepared membranes improved in comparison with bare PES membrane.

## References

- [1]. Jin L., Shi W., Yu S., Yi X., Sun N., Ma C. and Liu Y., "Preparation and characterization of a novel PA- $\text{SiO}_2$  nanofiltration membrane for raw water treatment," *Desalination*, Vol. 298, pp. 34–41, 2012.
- [2]. Bagheripour E., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Novel nanofiltration membrane with low concentration of polyvinylchloride: Investigation of solvents' mixing ratio effect (Dimethyl acetamide/ Tetrahydrofuran)," *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 10, pp. S3375-S3380, 2017.
- [3]. Saleh T. A. and Gupta V. K., "Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance," *Journal of Separation and Purification Technology*, Vol. 89, pp. 245–251, 2012.
- [20]. Su Y. H., Liu Y. L., Sun Y. M., Lai J.Y., Wang D. M., Gao Y., Liu B. and Guiver M. D., "Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells," *Journal of Membrane Science*, Vol. 296, pp. 21–28, 2007.
- [5]. Hosseini S. M., Madaeni S. S. and Khodabakhshi A. R., "Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous anion exchange membrane filled with activated carbon," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, pp. 3371–3383, 2010.