



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



1089P-NWWCE

## تصفیه پساب رنگی با استفاده از غشای نانوکامپوزیت پلی اترسولفون اصلاح شده با نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان

حامد جهانگیریان<sup>۱\*</sup>، مهدی امیری نژاد<sup>۲</sup>، لاله رجبی<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات غشا، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

۲- استادیار، مرکز تحقیقات غشا، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

۳- دانشیار، مرکز تحقیقات پلیمر، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه

Jahangirian.hamed@gmail.com\*

### چکیده

این پژوهش، با هدف اصلاح و بهبود عملکرد غشای پلی اترسولفون<sup>۱</sup> (PES) برای تصفیه پساب‌های صنعتی انجام شده است. تأثیر استفاده از نانوذرات بوهمیت ( $\gamma$ -AlOOH) و بوهمیت اصلاح شده (فومارات آلوموکسان) در ساخت غشای نانوکامپوزیت پلی اترسولفون، بر مبنای میزان حذف رنگ بررسی می‌شود. نانوذرات به محلول اولیه غشایی اضافه شده و روش تغییر فاز سریع<sup>۲</sup> برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته استفاده می‌گردد. آنالیزهای FTIR<sup>۳</sup> و XRD<sup>۴</sup> برای بررسی ساختار نانوذرات و فیلتراسیون پساب رنگی راکتیو آبی ۱۹ جهت ارزیابی عملکرد غشاهای ساخته شده، انجام می‌شود. نتایج تصفیه پساب رنگی، عملکرد مطلوب غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده را همراه با افزایش شار خروجی تأیید می‌کند. حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح نانوذرات عامل بهبود عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت می‌باشد. غشای ۲٪ وزنی فومارات آلوموکسان به علت ساختار آلوموکسان، اتصالات عرضی گروه‌های فومارات در سطح غشا و احتمالاً وجود پدیده دونان در مقادیر بالای نانوذرات، دارای بالاترین میزان حذف رنگ (۹۹/۲٪) با شار خروجی مناسب می‌باشد.

کلمات کلیدی: تصفیه پساب رنگی، نانوذرات بوهمیت، غشای پلی اترسولفون، فومارات آلوموکسان، نانوفیلتراسیون

### ۱. مقدمه

در پی جهش بزرگ در پیشرفت فناوری، آلودگی محیط‌زیست به یکی از مهم‌ترین مسائل روز تبدیل شده است. افزایش آگاهی‌های زیست‌محیطی در سراسر جهان حکم می‌کند که کنترل آلودگی باید به عنوان نگرانی اصلی و بالاتر از دیگر اولویت‌ها قرار گیرد. در میان تمام پساب‌های صنعتی، فاضلاب تولید شده توسط صنعت نساجی یکی از آلوده‌ترین پساب‌ها، با در نظر گرفتن دو مشکل اساسی یعنی حجم بالای پساب و ترکیب آن می‌باشد [۱]. رنگ

<sup>۱</sup> Polyethersulfone

<sup>۲</sup> Phase inversion

<sup>۳</sup> Fourier Transform Infrared spectrophotometer

<sup>۴</sup> X-ray diffraction

اولین آلاینده‌ای است که در پساب‌های صنعتی شناخته می‌شود و مقدار کم آن در آب بسیار نمایان (قابل رویت) و نامطلوب می‌باشد. اکثر رنگ‌ها شامل مولکول‌های آلی پیچیده بوده که در برابر خیلی از مواد مانند شوینده‌ها مقاوم می‌باشند [۲]. به طور کلی رنگ‌های پیچیده و مرکب، سرطان زا هستند. رنگ‌ها می‌توانند بر فعالیت فتوسنتزی آبزیان تأثیر گذاشته و به دلیل حضور فلزات، آروماتیک‌ها و دیگر ترکیبات در ساختارشان، برای زندگی برخی از آن‌ها سمی و مضر باشند. هم‌چنین، رنگ‌ها ممکن است سبب آسیب جدی به انسان مانند اختلال عملکرد کلیه، دستگاه تولید مثل، کبد و سیستم عصبی مرکزی شوند. باید مطلع بود که جهش زایی، سرطان زایی، شکستگی کروموزوم و مشکلات تنفسی از اثرات حضور بی‌رویه رنگ‌ها در محیط می‌باشد. داده‌ها، بیش از ۱۰۰,۰۰۰ نوع رنگ تجاری با تولید بالای  $7 \times 10^5$  تن در سال را نشان می‌دهند. اساساً اطلاعات دقیقی از مقدار رنگ ره‌اشده به محیط زیست در دسترس نیست؛ با این حال، انتشار مقدار قابل توجه رنگ مصنوعی به محیط، به عنوان چالشی زیست محیطی مطرح است [۱].

تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌ها سخت و دشوار است؛ زیرا رنگ‌ها دارای مولکول‌هایی پایدار، مقاوم در برابر هضم هوازی و با ثبات در مقابل عوامل اکسیدکننده می‌باشند. مشکل دیگر غلظت پایین مولکول‌های رنگ در پساب‌های صنعتی است که در این مورد، روش‌های معمول حذف رنگ از لحاظ اقتصادی نامطلوب و یا از لحاظ فنی پیچیده می‌شوند [۲]. روش‌های مختلفی مانند جذب، انعقاد (لخته‌شدن)، اکسیداسیون پیشرفته، جداسازی غشایی و... برای حذف رنگ‌ها به کار می‌رود [۳]. از آن‌جایی که هزینه‌های مربوط به برنامه‌های تحقیقاتی روش‌های گوناگون برای حذف ردیابی شده‌ی ناخالصی‌ها زیاد می‌باشد، معمولاً بسیاری از این روش‌ها در مقیاس صنعتی جهت تصفیه پساب و حذف رنگ استفاده نمی‌شوند. بنابراین، نیاز به توسعه رنگ زدایی جدید و ترکیب روش‌ها برای رسیدن به نتایج قابل قبول در کاربردهای صنعتی احساس می‌شود [۴]. یکی از فرآیندهای نوین و روبه‌رشد در حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی، فیلتراسیون غشایی است. در این فرآیند نیازی به تغییر فاز و صرف انرژی زیاد نمی‌باشد و راندمان بالاتری نسبت به سایر روش‌های جداسازی دارد. هم‌چنین، جدا نمودن ذرات از محلول‌های بسیار رقیق به راحتی توسط آن انجام می‌شود. در فرآیندهای غشایی، جداسازی رنگ غالباً با روش اسمز معکوس (RO) و نانوفیلتراسیون (NF) می‌باشد. از مزایای سیستم NF در مقایسه با RO می‌توان به فشار عملیاتی پایین‌تر همراه با بازده قابل قبول در جداسازی رنگ اشاره کرد [۵].

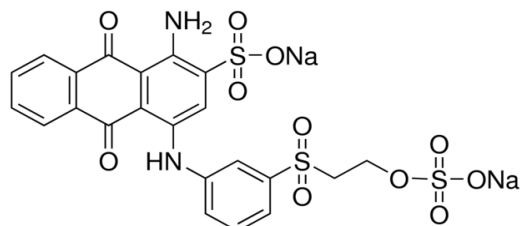
حذف قابل قبول آلاینده‌ها در کنار افزایش عمر مفید غشا و بهبود خواص ضد گرفتگی از اهمیت بالایی برخوردار است. غشاهای نانوکامپوزیت آمیخته معدنی-آلی، نویددهنده‌ی سیستم‌هایی نوین جهت کاربردهای مختلف بر مبنای خواص با ارزشی است که در اثر برهم‌کنش ویژگی‌های اجزای آن‌ها ظاهر می‌شود [۶]. نانوذرات آلومینا (آلومینیوم اکسید) و بوهیمیت (آلومینیوم اکسید هیدروکسید) از جمله مواد معدنی به کار رفته در ساخت غشاهای پلیمری آلی هستند که نتایج قابل قبولی در تغییر عملکرد و خواص غشا داشته‌اند. بهبود خواص ضد گرفتگی و افزایش نفوذپذیری غشاهای اصلاح شده با نانوساختار فومارات آلوموکسان (نانوذرات بوهیمیت اصلاح شده) بر مبنای حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی سطح نانوذرات در پژوهش گذشته ارائه شده است [۷]. در این مطالعه عملکرد غشای پلی‌اتر سولفون اصلاح شده با نانوذرات بوهیمیت و فومارات آلوموکسان در فرآیند تصفیه پساب رنگی ارزیابی می‌شود.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. مواد

پلی‌اتر سولفون به عنوان ماده اصلی به کار رفته در ساخت غشاهای پلیمری از شرکت BASF (Ultrason E6020P, MW=58,000 g/mol) می‌باشد. آلومینیوم نیترات ۹ آب  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، از شرکت Scharlau، اسپانیا و سدیم هیدروکسید [NaOH]، از شرکت Merck، آلمان برای تهیه نانوذرات بوهیمیت استفاده می‌شود. فوماریک اسید و اتانول مورد نیاز برای سنتز فومارات آلوموکسان، پلی‌وینیل‌پرولیدن (PVP)، عامل حفزه‌زا) با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ g/mol و دی‌متیل استامید (DMAc، حلال) از شرکت Merck تهیه شده‌اند. رنگ مورد استفاده در آزمایش جداسازی، راکتیو آبی ۱۹ تهیه شده از شرکت الوان ثابت (ایران) و از خانواده رنگ‌های آنتراکینون (R-NH-R') می‌باشد (جدول ۱). راکتیو آبی ۱۹ غالباً برای رنگ‌رزی الیاف سلولزی و ویسکوز، پنبه، رنگ رول و رنگ‌دهی سطوح پیوسته استفاده می‌شود. رنگ‌های راکتیو تنها گروهی از رنگ‌ها هستند که با الیاف پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند [۸]. پیوندهای کووالانسی، باعث قرار گرفتن رنگ‌های راکتیو در میان پایدارترین رنگ‌ها شده است. علاوه بر این، رنگ‌های راکتیو از لحاظ شیمیایی پایدار بوده و زیست تخریب‌پذیری پایینی دارند.

جدول ۱- مشخصات اصلی راکتیو آبی ۱۹

|                                                                                                         |                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
|  <p>ساختار شیمیایی</p> |                                |
| فرمول مولکولی                                                                                           | $C_{21}H_{16}O_{11}N_7S_7Na_7$ |
| وزن مولکولی                                                                                             | ۶۲۶/۵۴ g/mol                   |
| رنگ و شکل                                                                                               | پودر آبی تیره                  |
| نام تجاری                                                                                               | Remazol Brilliant Blue 19      |
| حلالیت در آب (۲۰°C)                                                                                     | ۱۵۰ g/Lit                      |
| $\lambda_{max}$                                                                                         | ۵۸۴ nm                         |

## ۲.۲. سنتز نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان

نانوذرات بوهمیت (Boehmite) با روشی که قبلاً گزارش شده است [۹]، و توسط محلول سدیم هیدروکسید و آلومینیوم نترات در آزمایشگاه سنتز گردید. برای تهیه فومارات آلوموکسان (FUM)، ۷/۸ گرم از نانوذرات بوهمیت، ۵ گرم فوماریک اسید و ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر در بالن ۵۰۰ میلی لیتری مخلوط می شوند. مخلوط سوسپانسیون به دست آمده، به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک (مافوق صوت) قرار گرفته و سپس ۱۸/۵ ساعت در دمای جوش خود رفلکس می شود. بعد از سرد شدن، با ۲۰۰ میلی لیتر اتانول برای حل کردن فوماریک اسید واکنش نداده، مخلوط شده و از فیلتر عبور داده می شود. جامد حاصله در آون و در دمای ۸۰°C خشک می شود [۷، ۱۰].

## ۳.۲. ساخت غشاهای نانوکامپوزیت ماتریس آمیخته غیرمتقارن

روش تغییر فاز سریع برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته شامل ترکیب ساده ای از پرکن ها در محلول اولیه به کار گرفته می شود [۵، ۱۱]. مقدار PES (۲۰٪ وزنی) و PVP (۲٪ وزنی) در همه غشاهای خالص و کامپوزیت استفاده شده است. جدول ۲ ترکیب محلول اولیه و کد هر یک از غشاهای ساخته شده را نشان می دهد. مراحل ساخت غشاهای نانوکامپوزیت ماتریس آمیخته به طور خلاصه در شکل ۱ مشخص شده است [۷].

جدول ۲- ترکیب محلول اولیه غشاهای ساخته شده

| Code | PES | PVP | Boehmite | FUM | DMAc |
|------|-----|-----|----------|-----|------|
| SA۱  | ۲۰  | ۲   | -        | -   | ۷۸   |
| SA۲  | ۲۰  | ۲   | ۰/۵      | -   | ۷۷/۵ |
| SA۳  | ۲۰  | ۲   | ۱        | -   | ۷۷   |
| SA۴  | ۲۰  | ۲   | ۲        | -   | ۷۶   |
| SA۵  | ۲۰  | ۲   | -        | ۰/۵ | ۷۷/۵ |
| SA۶  | ۲۰  | ۲   | -        | ۱   | ۷۷   |
| SA۷  | ۲۰  | ۲   | -        | ۲   | ۷۶   |
| SA۸  | ۲۰  | ۲   | -        | ۳   | ۷۵   |



شکل ۱- طرح کلی روش ساخت غشاهای نانوکامپوزیت

## ۴.۲. بررسی ساختار نانوذرات سنتز شده

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای ارزیابی ساختار نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان توسط دستگاه طیف‌سنج مدل ALPHA (شرکت Bruker، آلمان) انجام می‌گیرد. آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) نیز برای بررسی بیش‌تر ساختار نانوذرات بوهمیت و محاسبه اندازه متوسط ذرات به کار می‌رود. این آنالیز با دستگاه طیف‌سنج پرتوی ایکس مدل EQUINOX3000 (شرکت Inel، فرانسه) و مشخصات (Step size: 0.030, data range: 0-180) انجام می‌شود. اشعه X در طول موج ۱/۵۴۰۶ انگستروم (Å) توسط منبع (CuKα) اعمال می‌گردد و معادله شرر<sup>۱</sup>، برای محاسبه اندازه متوسط ذرات به کار می‌رود:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$D$  اندازه متوسط ذرات (Å)،  $K$  ضریب شکل (بدون بعد)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (Å)،  $\beta$  عرض پیک در نصف ارتفاع آن (رادیان) و  $\theta$  زاویه براگ<sup>۲</sup> (درجه) می‌باشد.

## ۵.۲. ارزیابی عملکرد غشاهای ساخته شده در آزمایش تصفیه پساب رنگی

عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده، با استفاده از محلول رنگی راکتیو آبی ۱۹ بررسی می‌شود. برای انجام آزمایش، مدول به شکل استوانه‌ای از نوع جریان عمودی و بسته<sup>۳</sup> به کار می‌رود. حجم مدول ۱۲۵ میلی‌لیتر، شعاع داخلی ۴ سانتی‌متر و همزن مغناطیسی در درون آن با روکش تفلون می‌باشد. یک قطعه دایره‌ای از هر یک از غشاهای به قطر ۵ سانتی‌متر بریده شده و به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر غوطه‌ور می‌شود و سپس در مدول قرار می‌گیرد. برای جلوگیری از نشت خوراک و ثابت نگهداشتن غشا، از یک واشر برای پوشاندن کامل اطراف غشا استفاده می‌شود. ابتدا مدول با آب مقطر پر شده و به مخزن نیتروژن مجهز به شیر و فشارسنج، متصل می‌گردد. همزن مغناطیسی با شدت ۵۰۰ دور در دقیقه، برای کاهش پلاریزاسیون غلظتی و یکنواخت شدن خوراک استفاده می‌شود. جهت رسیدن به شار خروجی پایدار و تثبیت ساختار غشا، ۳۰ دقیقه در فشار ۵ bar عمل کرده و سپس فشار به ۴ bar (فشار عملیاتی) رسانده می‌شود. بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه (بعد از آزمایش سنجش نفوذپذیری غشاها با استفاده از آب خالص [۷]) بلافاصله مدول با پساب رنگی که از حل کردن ۱۰۰ میلی گرم رنگ در یک لیتر آب مقطر آماده شده است، پر می‌شود. از طیف سنج مرئی فرابنفش<sup>۴</sup> (UNICO، مدل: UV-2100، آمریکا) برای تعیین غلظت خوراک و نمونه خروجی (تراوش کرده) در طول موج ۵۸۴ nm استفاده می‌شود. عملکرد غشاهای بر حسب شار خروجی خوراک رنگی و درصد حذف (پس‌دهی) رنگ، به مدت ۶۰ دقیقه ارزیابی می‌شود [۱۲]. شار خروجی و درصد حذف رنگ از رابطه‌های زیر محاسبه می‌گردند:

$$PF = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (2)$$

$PF$  شار خروجی (kg/m<sup>2</sup>h)،  $V$  وزن نمونه خروجی جمع‌آوری شده (kg)،  $A$  مساحت مؤثر غشا (۱۲/۵۶ cm<sup>۲</sup>)، دایره‌ای به قطر ۴ سانتی‌متر) و  $\Delta t$  واحد زمانی (h) می‌باشد. همه آزمایش‌ها در دمای اتاق (دمای تقریباً ثابت) انجام شده و میانگین سه بار تکرار گزارش می‌شود.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

$R$  درصد حذف رنگ،  $C_p$  غلظت رنگ در محلول تراوش کرده و  $C_f$  غلظت رنگ در خوراک ورودی می‌باشد. از تغییر غلظت خوراک و افزایش مقدار آن در طول فرآیند، نمی‌توان صرف نظر کرد؛ بنابراین، برای رسیدن به نتایج دقیق‌تر، مدول به مخزنی با حجم سه لیتر متصل شده و دائماً با خوراک تازه پر می‌شود. به علاوه، غلظت رنگ در خوراک پایانی (انتهای فرآیند و گذشت ۶۰ دقیقه) اندازه‌گیری شده و با غلظت اولیه مقایسه می‌شود و درصد حذف رنگ با در نظر گرفتن هر دو غلظت ابتدا و انتهای خوراک، محاسبه می‌گردد [۵].

<sup>1</sup> Sherer equation

<sup>2</sup> Bragg angle

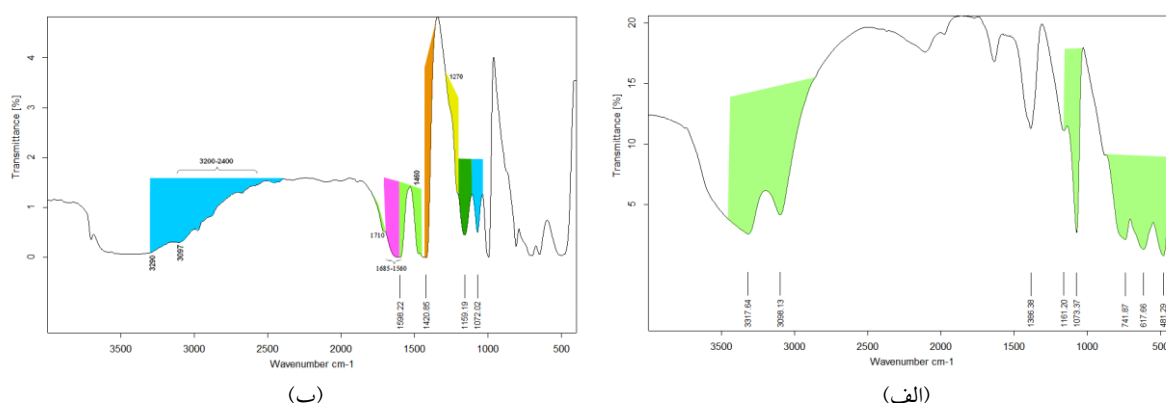
<sup>3</sup> Batch type, dead end cell

<sup>4</sup> Ultraviolet-visible spectroscopy

### ۳. نتایج و یافته‌ها

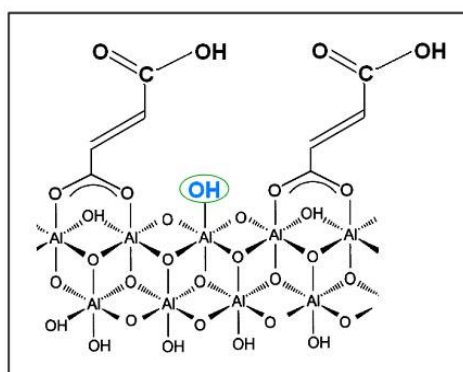
#### ۳.۱. ساختار نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان

شکل ۲ طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) از نانوذرات بوهمیت سنتز شده را نشان می‌دهد که به خوبی با طیف‌های مشابه در دیگر مقالات هماهنگ و یکسان است [۹، ۱۳]. دو باریکه قوی دیده شده در  $3098$  و  $3317 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی اتصال OH به Al مربوط است. هرچه عمق این باریکه‌ها بیش تر باشد، نظم ساختاری بوهمیت بیش تر است. پیک موجود در فرکانس  $1386 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نیترات می‌باشد که به حضور ناخالصی ناشی از ماده اولیه آلومینیوم نیترات (در تهیه نانوذرات) مربوط می‌شود [۹]. فرکانس‌های  $1073$  و  $1161 \text{ cm}^{-1}$  نیز به ارتعاشات خمشی متقارن پیوندهای هیدروژنی OH...OH و فرکانس‌های  $741$ ،  $746$ ،  $617$  و  $481 \text{ cm}^{-1}$  به نوع ارتعاش Al-O اشاره دارد [۱۳]. دیگر پیک‌های فرعی موجود در طیف سنجی به یکی از دو مسأله ناخالصی نیترات و یا ساختار نانوذرات مربوط می‌شوند [۹].

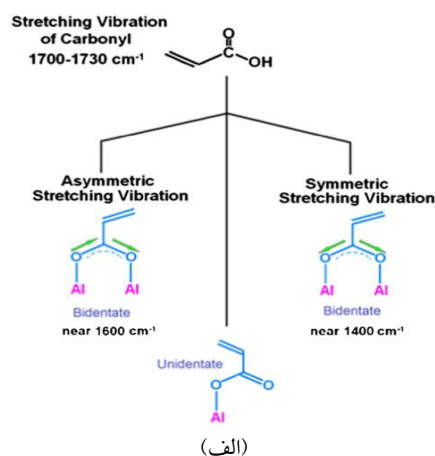


شکل ۲- طیف سنجی FTIR (الف) نانوذرات بوهمیت (ب) نانو ساختار فومارات آلوموکسان

در مورد فومارات آلوموکسان، پیک مربوط به ارتعاش کششی لیگندهای تک‌دندانه گروه کربونیل در فرکانس  $1710 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. دو پیک بزرگ‌تر در فرکانس‌های  $1460$  و  $1598 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن لیگندهای دودندانه گروه‌های کربونیل کربوکسیلات تعلق دارند. شدت بالاتر در پیک لیگندهای دودندانه نشان می‌دهد که گروه‌های کربوکسیلات غالباً به صورت دودندانه به سطح بوهمیت متصل شده‌اند [۵]. شکل ۳ نحوه اتصال گروه‌های کربوکسیلات به اتم‌های آلومینیوم نانوذرات بوهمیت در آلوموکسان را نشان می‌دهد. آنالیز FTIR وجود نانوذرات بوهمیت آزاد را در ترکیب آلوموکسان ثابت می‌کند. فرکانس جذبی در  $3097$  و  $3290 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی گروه‌های OH بوهمیت و فرکانس  $1072 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی پیوندهای هیدروژنی OH...OH بوهمیت تعلق دارد [۱۰]. هم‌چنین، به نظر می‌رسد که تعدادی از گروه‌های OH در سطح آلوموکسان، شانس ورود به واکنش سنتز را به علت ممانعت فضایی گروه‌های فومارات ندارند (شکل ۳).



(ب)

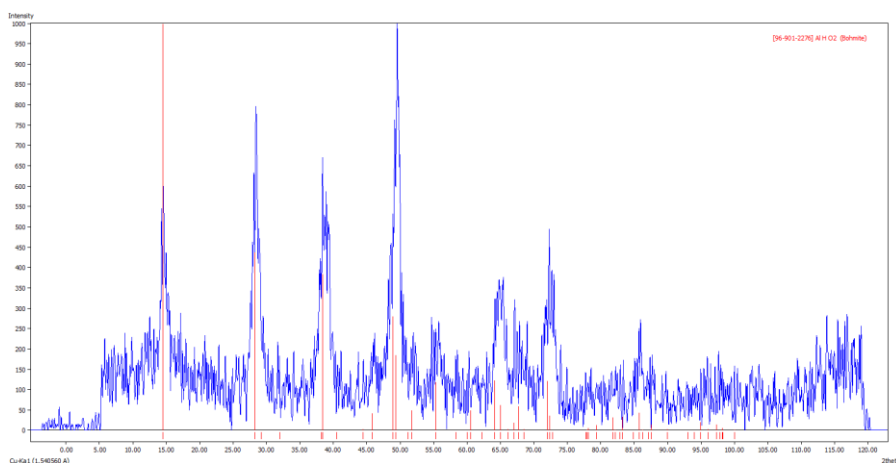


(الف)

شکل ۳- (الف) ارتعاشات کششی لیگندهای تک‌دندانه و دودندانه در اتصال گروه‌های کربونیل به اتم آلومینیوم [۵]  
(ب) ممانعت فضایی گروه‌های فومارات در آلوموکسان

پیک پهن ظاهر شده در  $1159\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به ارتعاش کششی کربوکسیلات C-O و فرکانس  $1420\text{ cm}^{-1}$ ، به ارتعاش خمشی گروه‌های آلکن C-H مرتبط است. علاوه بر این، پیک پهن و ضعیف در فرکانس  $1270\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش کششی کربوکسیلیک اسید C-O در فومارات آلوموکسان می‌باشد و به این نکته اشاره دارد که اغلب مولکول‌های فوماریک اسید از دو طرف خود (دو انتها) با بوهیمیت برای تشکیل گروه‌های کربوکسیلات واکنش داده‌اند. ارتعاش کششی OH اسیدی نیز در پیکی عریض در ناحیه  $2400-3400\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده که دارای هم‌پوشی با ارتعاشات کششی پیوندهای آلکن C-H و گروه‌های OH بوهیمیت می‌باشد. ناحیه  $1685-1560\text{ cm}^{-1}$  غالباً به ارتعاشات کششی پیوندهای آلکن C=C و کربونیل‌های کربوکسیلات آلوموکسان اشاره دارد که عریض بوده و با دیگر پیک‌ها هم‌پوشی دارد [۱۰].

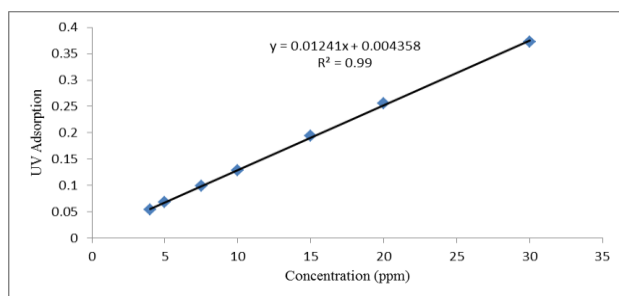
شکل ۴ پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات بوهیمیت را نشان می‌دهد. تطابق پیک‌های مربوط به ساختار بوهیمیت ( $\text{AlOOH}$ ) با نانوذرات بوهیمیت سنتز شده به خوبی مشاهده می‌شود. همانطور که در آنالیز مشخص است، فاز غالب نانوذرات بوهیمیت سنتز شده به صورت هشت وجهی (مکعبی اورتوهمبیک) می‌باشد. همچنین، با استفاده از رابطه شرر، اندازه متوسط ذرات ۲۵ نانومتر محاسبه گردید. تصاویر FE-SEM نیز ساختاری مکعبی با ابعاد حدوداً ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر و سطحی حفره‌دار را برای فومارات آلوموکسان نشان دادند [۷] که در سطح مکعب، نانوساختارهای الیاف ماندی با ابعاد حدودی ۱۰ الی ۳۰ نانومتر گزارش شده است.



شکل ۴- آنالیز XRD نانوذرات بوهیمیت سنتز شده

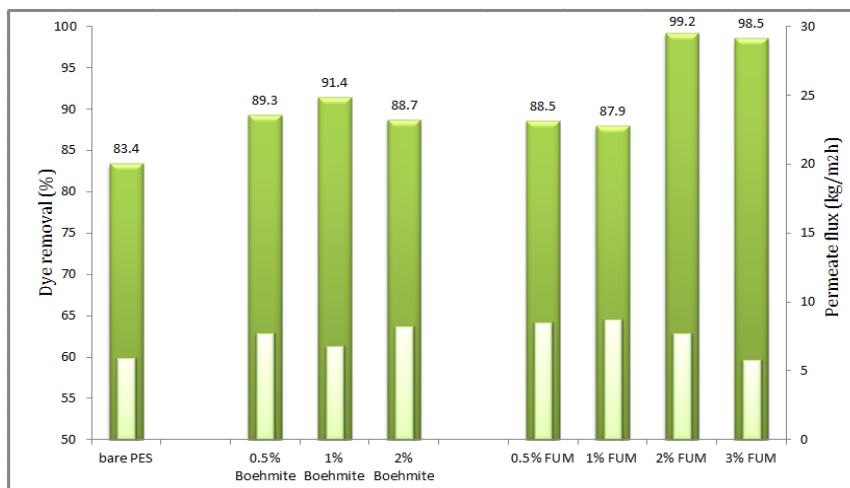
### ۲.۳. عملکرد نانوفیلتراسیون در حذف رنگ

بهبود عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون با روش اصلاحی انجام شده باید از جهات مختلف مورد بررسی قرار گیرد. همانطور که قبلاً گزارش شد [۷]، استفاده از فومارات آلوموکسان در محلول اولیه، افزایش شار آب خالص و ارتقای خواص ضد گرفتگی غشای پلی‌اتر سولفون را میسر می‌کند. لازم است حالت بهینه در کنار جداسازی مناسب آلوده کننده‌ها با وزن مولکولی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ دالتون (مانند رنگ‌ها) در نظر گرفته شود. در این مقاله، برای بررسی عملکرد جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون، آزمایش فیلتراسیون خوراک رنگی و با هدف حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ انجام می‌شود. در شکل ۵ نمودار استاندارد جذب برای محلول رنگی راکتیو آبی ۱۹ ارائه شده است.



شکل ۵- نمودار استاندارد جذب برای محلول رنگی راکتیو آبی ۱۹

شکل ۶ نتایج حالت پایدار شار خروجی و درصد پس‌دهی رنگ راکتیو آبی ۱۹ را برای همه غشاهای ساخته شده نشان می‌دهد. غلظت خوراک و تراوش کرده، با استفاده از نمودار استاندارد در  $584 \text{ nm}$  تعیین می‌شوند. برای تهیه منحنی استاندارد درجه بندی شده<sup>۱</sup>، مقدار جذب چندین محلول رنگی با غلظت‌های مشخص در طول موج  $584 \text{ nm}$  اندازه‌گیری می‌گردد (شکل ۵).



شکل ۶- درصد حذف رنگ و شار خروجی غشاهای ساخته شده در فشار  $4 \text{ bar}$  (میانگین سه بار تکرار)

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، تمام غشاهای اصلاح شده با نانوذرات دارای شار خروجی بیش‌تری نسبت به پلی‌اتر سولفون خالص هستند که می‌تواند به علت حضور نانوذرات آب‌دوست در سطح غشا و حفره‌دار شدن سطح بالایی و دیواره آن باشد [۵، ۷ و ۱۱]. تمامی غشاهای، درصد مناسبی از حذف رنگ را، با توجه به اندازه حفره‌های کوچک و لایه بالایی نسبتاً ضخیم و فشرده دارند و می‌توان نتیجه گرفت که محدودیت اندازه، مکانیسم احتمالی حاکم بر حذف رنگ در غشاهای ساخته شده می‌باشد [۵]. اضافه شدن نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان به ماتریس غشا، سبب افزایش درصد حذف رنگ شده است. هر چه درصد نانوذرات در محلول اولیه افزایش می‌یابد، درصد حذف رنگ نیز بیش‌تر می‌شود. اندک کاهش در میزان حذف رنگ غشای ۲٪ وزنی بوهمیت، احتمالاً به وجود شکاف در لایه بالایی و افزایش شار خروجی به دلیل کلوخه شدن (تجمع) نانوذرات بر روی سطح غشا مربوط می‌شود [۵، ۱۱].

درصد بالای حذف رنگ در غشای ۲ و ۳٪ وزنی نانو ساختار فومارات آلوموکسان، وجود اتصالات عرضی بین گروه‌های فومارات در سطح غشا را (در مقادیر بالای آلوموکسان) نشان می‌دهد [۷] که همانند مانعی اضافی در برابر مولکول‌های رنگ عمل می‌کند. به عبارت دیگر، اتصال و پلیمریزاسیون گروه‌های فومارات در سطح غشا می‌تواند شکاف‌های احتمالی بین نانوذرات را پر کند که کاهش اندک در شار خروجی را سبب می‌شود. هم‌چنین، رفتار غشاهای ماتریس آمیخته اصلاح شده با نانوذرات می‌تواند در دسته مکانیسم دفع دونان<sup>۲</sup> با بار منفی قرار گیرد [۱۴]. غشا با محلول آبی در تماس بوده و بار الکتریکی با جدایی گروه‌های عاملی در سطح آن ایجاد می‌شود که باعث دفع الکترواستاتیک رنگ می‌گردد [۱۵]. در pH خنثی، ماده راکتیو آبی ۱۹ با از دست دادن  $\text{Na}^+$  بار منفی دارد (جدول ۱). به علاوه، ممکن است به علت وجود گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل بر روی ساختار نانوذرات، سطح غشای اصلاح شده با جدایش گروه کربوکسیل و یا  $\text{H}^+$  دارای بار منفی شده و رنگ را دفع کند که حذف بالای آن را سبب می‌شود. عملکردی مشابه نیز برای غشای PES اصلاح شده با نانوذرات  $\text{CC-Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$  با قابلیت حذف بالای رنگ گزارش شده است [۱۲]. بالاترین میزان حذف رنگ در بین غشاهای نانوکامپوزیت، متعلق به نمونه ۲٪ وزنی آلوموکسان می‌باشد که از بالاترین نسبت جریان بازیافتی (FRR%)، خاصیت ضد گرفتگی (نیز برخوردار بود [۷]. وجود گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل بر روی سطح نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان، در کنار محدودیت اندازه حفره‌ها، سبب وقوع شار خروجی مناسب و حذف بالای مولکول‌های رنگ می‌شود. بنابراین، بهبود خواص ضد گرفتگی [۷]، افزایش شار خروجی و درصد بالای حذف رنگ توأم با هم امکان می‌یابد که تأییدی بر روش اصلاحی به کار رفته می‌باشد.

<sup>1</sup> Standard calibration curve

<sup>2</sup> Donnan exclusion mechanism



#### ۴. نتیجه گیری

بوهمیت ماده‌ای در دسترس، غیرسمی، نسبتاً ارزان و دارای مقاومتی خوب در برابر عوامل شیمیایی است. آنالیزها، سنتز مطلوب نانوذرات بوهمیت و فومارات آلوموکسان را در این پژوهش تأیید می‌کند. قرار گرفتن این مواد در ماتریس غشای پلیمری می‌تواند سبب بهبود خواص و عملکرد غشا شود و بر خلاف روش‌هایی نظیر فرآیند تعادلی جذب، از رها شدن نانوذرات توسط سیال تصفیه شده به محیط جلوگیری کرده و هزینه لازم برای جداسازی آن‌ها از آب را از بین می‌برد. همچنین، مقدار نانوذرات به کار رفته در اصلاح غشاهای پلیمری به مراتب کم‌تر از مواد مورد نیاز در دیگر روش‌های جداسازی است. آزمایش فیلتراسیون خوراک رنگی، افزایش درصد حذف (پس‌دهی) رنگ را با اضافه شدن نانوذرات به ماتریس غشا نشان می‌دهد. در غشای ۲٪ وزنی فومارات آلوموکسان، ساختار ویژه ذرات، اتصالات عرضی گروه‌های فومارات در سطح غشا و وجود پدیده دونان، رسیدن به درصد بالای حذف رنگ (۹۹/۲٪) همراه با شار خروجی مناسب را فراهم می‌کند. با در نظر گرفتن مزایای فیلتراسیون غشایی، روش اصلاحی به کار رفته در این پژوهش می‌تواند در توسعه و بهبود راندمان فرآیندهای غشایی جهت تصفیه فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی مؤثر باشد.

#### ۵. مراجع

1. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
2. Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33(4), 399-447.
3. Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
4. Dawood, S., Sen, T. K., & Phan, C. (2014). Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(1), 1-16.
5. Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Khadivi, M. A., Rajabi, L., Derakhshan, A. A., & Seyedpour, F. (2013). PAA grafting onto new acrylate-alumoxane/PES mixed matrix nano-enhanced membrane: Preparation, characterization and performance in dye removal. *Chemical engineering journal*, 221, 111-123.
6. Kim, J., & Van der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158(7), 2335-2349.
7. جهانگیریان، ح. امیری‌نژاد، م. رجبی، ل. (۱۳۹۳)، تأثیر بوهمیت اصلاح شده در خواص غشای نانوکامپوزیت پلی‌اتر سولفون، پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه تهران.
8. Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
9. Rajabi, L., & Derakhshan, A. A. (2010). Room temperature synthesis of boehmite and crystallization of nanoparticles: effect of concentration and ultrasound. *Science of Advanced Materials*, 2(2), 163-172.
10. Derakhshan, A. A., Rajabi, L., & Karimnezhad, H. (2012). Morphology and production mechanism of the functionalized carboxylate alumoxane micro and nanostructures. *Powder technology*, 225, 156-166.
11. Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Rajabi, L., Zinadini, S., & Derakhshan, A. A. (2012). Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. *Journal of membrane science*, 401, 132-143.
12. Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., & Beygzadeh, M. (2014). Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe 3 O 4 nanoparticles. *Desalination*, 349, 145-154.
13. Bocchini, S., Morlat-Théris, S., Gardette, J. L., & Camino, G. (2007). Influence of nanodispersed boehmite on polypropylene photooxidation. *Polymer Degradation and stability*, 92(10), 1847-1856.
14. Sarkar, S., SenGupta, A. K., & Prakash, P. (2010). The Donnan membrane principle: opportunities for sustainable engineered processes and materials. *Environmental science & technology*, 44(4), 1161-1166.
15. Nilsson, M., Trägårdh, G., & Östergren, K. (2008). The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*, 312(1), 97-106.