Journal of Water and Wastewater Science and Engineering (JWWSE)
Vol. 8, No. 4, PP. 22-34, Winter 2024
DOI: 10.22112/jwwse.2023.381620.1349

نشریه علمی
علوم و مهندسی آب و فاضلاب
سال هشتم، شماره ۴، صفحات ۲۲-۳۴، زمستان ۱۴۰۲

Research Paper

Investigating the Effect of the Sizes of CuO Nanomaterials on Improving the Water Flux and Antifouling Properties of PVDF Nanocomposite Ultrafiltration Membrane in Urban Wastewater Treatment

Mahyar Pakan[1], Maryam Mirabi[2]* and Alireza Valipour[3]
1- Ph.D. Student, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.
2- Assistant Professor, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.
3- Senior Research Expert, and Head of the Treatment Proceses Department, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute (WRI), Tehran, Iran.
* Corresponding Author, Email: m_mirabi@sbu.ac.ir

Received: 25/01/2023
Revised: 15/05/2023
Accepted: 31/05/2023
© IWWA

Abstract

In recent years, using PVDF polymer in the fabrication of ultrafiltration membranes has attracted the attention of water and wastewater industry researchers. However, the hydrophobic property of PVDF polymer has brought implementation and exploitation challenges. This study evaluates the effectiveness of copper oxide nanomaterials in three types of geometric shapes (nanoparticle, nanosheet, nanoball) to modify the PVDF polymer's hydrophobic structure. In this research, nanomaterials were synthesized by the hydrothermal method in different dimensions and sizes and then, were identified and characterized. Ultrafiltration membrane was made in the presence of PVDF (16% wt), PVP (1% wt), and CuO nanoparticles (1% wt) by the phase inversion method. The characterization results showed that the sheet nanomaterials are well dispersed in the membrane structure. Also, the amount of water flux and rejection of BSA protein in the membrane containing nanosheets was 263% and 98%, respectively. Compared to other nanocomposites, a lower amount of BSA was deposited on the surface of the membrane. Also, the release rate of copper ions in the water coming out of the membrane was within the standard range, which indicates the stability of CuO in the membrane structure. In this regard, sheet nanomaterials perform much better in modifying polymer nanocomposites.

Keywords: CuO NMs, Morphology, Nanocomposite membrane, Polyvinylidene Fluoride (PVDF), Ultrafiltration (UF).

مقاله پژوهشی

بررسی تاثیر ابعاد نانو مواد CuO در بهبود خواص آبدهی و گرفتگی غشای اولترافیلتراسیون نانوکامپوزیت PVDF در تصفیه فاضلاب شهری

مهیار پاکان[۱]، مریم میرابی[۲*] و علیرضا ولی‌پور[۳]
۱- دانشجوی دکتری دانشکده عمران، آب و مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
۲- استادیار دانشکده عمران، آب و مهندسی محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
۳- کارشناس پژوهشی و سرپرست گروه فرآیندهای تصفیه، مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب، تهران، ایران.
* نویسنده مسئول، ایمیل: m_mirabi@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۰۵
تاریخ اصلاح: ۱۴۰۲/۰۲/۲۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۱۰
© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمر PVDF در ساخت غشای اولترافیلتراسیون مورد توجه محققین صنعت آب و فاضلاب قرارگرفته است. با این‌حال خاصیت آب‌گریزی پلیمر PVDF چالش‌های اجرایی و بهره‌برداری به‌همراه داشته است. این مطالعه اثربخشی نانوذرات CuO در سه نوع شکل هندسی (نانو ذره، نانو صفحه، نانو توپی) به‌منظور اصلاح ساختار آب‌گریز پلیمر PVDF را مورد ارزیابی قرار می‌دهد. در این پژوهش، نانو ذرات به‌روش هیدروترمال در ابعاد و اندازه‌های مختلف سنتز شده و مورد شناسایی و مشخصه‌یابی قرارگرفتند. غشای اولترافیلتراسیون در حضور PVDF (۱۶٪ wt)، PVP (۱٪ wt) و نانو ذرات اکسید مس (۱٪ wt) به‌روش وارونگی فاز ساخته شد. نتایج مشخصه‌یابی نشان‌داد که نانو مواد صفحه‌ای به‌خوبی در ساختار غشا پراکنده شده است. هم‌چنین میزان آب‌دهی و پس‌زنی پروتئین BSA در غشای حاوی نانو صفحات به‌ترتیب LMH ۲۶۳ و ۹۸٪ بوده و نسبت به سایر نانو کامپوزیت‌ها میزان کمتری BSA به سطح غشا رسوب کرده است. هم‌چنین، میزان رهاسازی یون مس در آب خروجی از غشا در حد استاندارد بوده است که نشان‌دهنده پایداری CuO در ساختار غشا است. براین اساس، نانو مواد صفحه‌ای به‌مراتب عملکرد بهتری در اصلاح نانو کامپوزیت‌های پلیمری دارند.

کلمات کلیدی: اولترافیلتراسیون (UF)، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)، مس اکسید (CuO)، مورفولوژی، غشای نانوکامپوزیت.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، فرآیند اولترافیلتراسیون[1](UF) به‌عنوان یک رویکرد عملی و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرارگرفته است (Alighardashi et al., 2017؛ دولتشاه و همکاران، ۱۴۰۱؛ هاشم‌زاده و اکبرزاده، ۱۴۰۱). پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) به‌دلیل مقاومت شیمیایی عالی، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی در ساخت غشاهای UF استفاده می‌شود (Beygmohammdi et al., 2020). باوجود این، ماهیت آب‌گریز پلیمر PVDF سبب می‌شود که به‌راحتی دچار گرفتگی شده و شار آب در طول فرآیند UF کاهش یابد (Liu et al., 2011). روش‌های مختلفی به‌مانند ایجاد پوشش سطحی، ایجاد پیوند سطحی، پر کردن منافذ و غیره به‌منظور اصلاح ساختار غشاهای پلیمری مورد توجه محققین بوده است، اما روش اختلاط نانو مواد با محلول اولیه پلیمری ساخت غشا از روش‌های کارآمد است (Alpatova et al., 2015; Wang and Sun, 2020). در این روش، نانو مواد معدنی به‌عنوان افزودنی می‌تواند عملکرد غشا را از نظر نفوذپذیری آب، پس‌زنی، آب دوستی، ویژگی ضد گرفتگی، استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی و شیمیایی در فرآیند جداسازی غشا بهبود بخشد (Goh et al., 2015).

تاکنون نانو ذرات معدنی مختلفی برای اصلاح غشا PVDF مانند Al_2O_3 (Liu, Abed, et al., 2011)، TiO_2 (Ong et al., 2015)، ZnO (Jia et al., 2017; Liang et al., 2012)، Fe_2O_3 (Alpatova et al., 2015)، CuO (Baghbanzadeh et al., 2015)، ZrO_2 (Alpatova et al., 2015) استفاده شده است. بررسی ادبیات موضوع نشان می‌دهد که عملکرد غشاهای اصلاح شده با نانو ذرات به عواملی هم‌چون ترکیب شیمیایی، خواص سطح، تمایل به انباشتگی، فاز کریستالی، بلورینگی نانو ذرات بستگی دارد (Rajendran et al., 2020; Slavin et al., 2017). در این میان، نانو مواد CuO به‌دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به‌فرد دارای مزایای بسیاری از جمله سمیت کم، پایداری حرارتی بالا، هزینه تولید کم و آسان در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی دارد (Korkmaz et al., 2016; Zhang et al., 2014). با این‌حال، ابعاد و شکل نانو مواد عامل مهم دیگری است که می‌تواند عملکرد غشاها اصلاح شده را تحت‌تاثیر قرار دهد، مورفولوژی‌های مختلف از یک نوع ماده می‌تواند پارامترهای فیزیکی مانند مساحت سطح، اندازه و بار سطحی متفاوتی داشته باشند (Mersian and Alizadeh, 2020; Valipour et al., 2019; Yang et al., 2015; Zhou et al., 2021). در این رابطه Hu et al. (2017) از سه مورفولوژی مختلف نقره (نانوسیم، نانوذره و میکرو ذره) برای اصلاح ساختار غشای PSF کامپوزیت استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که ترکیب نانوسیم‌های نقره در ساختار پلیمر، شار آب (۱۱۳۸ LMH) بالاتری نسبت به نانوسیم‌های نقره (۱۹۹ LMH) و میکرو ذرات نقره (۳۷۴ LMH) ایجاد می‌کند. (Wang and Sun (2020 غشاهای PVDF را با مورفولوژی مختلف ZnO (نانو متخلخل، نانو میله‌ها و نانو صفحات) مخلوط کردند و شار آب بالاتری را در غشای با نانو متخلخل (۷۸ LMH) نسبت به نانو میله‌ها (۵۵ LMH) نانو صفحات (۵۶ LMH) مشاهده کردند. بنابراین می‌توان انتظار داشت که عملکرد نانو ذرات با شکل و اندازه متفاوت (در یک درصد مشخص وزنی) عملکرد متفاوتی در بهبود ساختار غشا داشته باشد. با توجه به این‌که فرآیند تولید نانو ذرات پرهزینه است، رسیدن به مورفولوژی بهینه در اصلاح ساختار غشا می‌تواند پراهمیت باشد. بدین طریق می‌توان بسیاری از هزینه‌های تولید و ساخت غشا را کاهش داد.

هدف از این مطالعه بررسی اثربخشی نانو مواد CuO با مورفولوژی‌های مختلف (نانو ذره (NP)، نانو صفحه (NS)، نانو توپ (NB)) مخلوط شده در ساختار غشای PVDF برای تصفیه آب است. در این مطالعه، مورفولوژی‌های مختلف نانو مواد CuO از طریق یک‌روش آسان دوستدار محیط‌زیست (هیدروترمال) با تنظیم دما، زمان و مواد واکنش‌دهنده سنتز شدند. تمامی غشاهای نانو کامپوزیت اصلاح شده PVDF با تکنیک وارونگی فاز در این مطالعه ساخته شدند. مورفولوژی، ویژگی‌های سطح، آبدهی، راندمان تصفیه پس‌زنی، و خواص ضدگرفتگی غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/CuO به‌طور سیستماتیک مورد مطالعه قرار گرفت. تاکنون، هیچ مطالعه‌ای در مورد استفاده از مورفولوژی‌های مختلف نانو مواد CuO برای ساخت غشاهای پلیمری UF انجام نشده است. انتظار می‌رود که این تحقیق بتواند به‌عنوان یک رویکرد جدید برای استفاده از نانو فلزات اکسیدی در ساخت غشاهای UF برای تصفیه آب درنظر گرفته شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

به‌منظور ساخت نانو ذرات CuO، مس سولفات ۵ آبه ($CuSO_4.5H_2O$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، سیترات سدیم ($Na_3C_6H_5O_7$)، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ($C_{19}H_{42}BrN$، CTAB) از شرکت مرک[2] تهیه شد. در این پژوهش، از پلیمر پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF kynar 761 شرکت آرکما فرانسه[3]) و

افزودنی پلیمری پلی وینیل پیرولیدن (PVP شرکت بایو ساینس[5]) و حلال N -متیل-۲-پیرولیدو (NMP شرکت سامچون[4] کره جنوبی) به‌منظور ساخت غشا UF استفاده شد. هم‌چنین، از آلبومین سرم گاوی (BSA[6] شرکت سولار بایو ساینس چین) به‌همراه دی‌سدیم فسفات (Na_2HPO_4) و سدیم فسفات (NaH_2PO_4) شرکت مرک به‌منظور ساخت محلول سنتتیک فسفات بافر (pH = ۷/۴) آزمایشگاهی BSA استفاده شد. تمام مواد شیمیایی از بالاترین خلوص برخوردار بودند و بدون هیچ‌گونه تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش ساخت نانو ذرات CuO

نانو ذرات CuO براساس پارامترهای مختلف شامل، غلظت مواد اولیه، مقادیر رسوب‌دهنده، افزودنی، دما و مدت زمان فرآیند براساس جدول ۱ ساخته شدند. به‌طور خلاصه، مقادیر موردنظر از مس سولفات ۵ آبه در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به داخل راکتور هیدروترمال ۵۰cc تفلون ریخته شد. در ادامه، به‌میزان موردنظر از محلول NaOH (۱۰ M) برای رسوب‌دهی و تغییر میزان pH محیط واکنش استفاده شد. سپس درب تفلون بسته و داخل راکتور هیدروترمال قرار داده‌شد تا در مدت زمان و درجه حرارت مشخص فرآیند شیمیایی صورت پذیرد. پس از پایان واکنش، رسوب ایجاد شده، توسط دستگاه سانتیفیوژ جدا سازی شده و توسط آب و الکل چندین بار شسته شد.

۲-۳- روش ساخت غشا

برای رطوبت‌زدایی، ابتدا تمامی مواد اولیه شامل CuO، PVP و PVDF به‌مدت ۲۴ ساعت در اون با درجه حرارت ۵۰ درجه قرارداده شدند. برای ساخت محلول پلیمری غشا، ابتدا wt. ۱٪ از ماده نانو ذره CuO در wt. ۸۳٪ حلال NMP در یک ظرف cc ۱۰۰ سربسته ریخته شده و سپس به‌مدت ۱ ساعت در محفظه اولتراسونیک پراکنده شد. در ادامه، به‌میزان wt. ۱۶٪ پلیمر PVDF، wt. ۱٪ PVP به محلول فوق اضافه شد. محلول فوق به‌مدت ۲۴ ساعت بر روی اجاق الکتریکی با سرعت ۴۰۰ rpm هم‌زده شده تا کاملاً اجزا و ساختار همگن ایجاد شود. در نهایت محلول پلیمر نهایی پس از حباب‌زدایی، بر روی سطح شیشه‌ای ریخته شده و با تیغه به ضخامت ۳۵۰ µm فیلم اولیه غشا کشیده شد. سپس بعد از ۱۰ ثانیه، فیلم ایجادشده به حمام انعقاد منتقل شد تا فرآیند جداسازی فازی صورت‌پذیرد. غشای رسوب‌کرده از صفحه شیشه جدا شده و به‌مدت ۲۴ ساعت در محفظه از آب مقطر قرار داده شد تا حلال‌ها به‌صورت کامل از ساختار غشا خارج شود. در نهایت غشاها به‌منظور شناسایی و انجام آزمون فیلتراسیون در آب نگهداری شدند.

جدول ۱- جزییات آماده سازی نانو مواد CuO (ذره‌ای، صفحه‌ای، توپی شکل)

نوع نانو CuO	$CuSO_4.5H_2O$ (g)	NaOH (ml)	افزودنی (g)	زمان (h)	دما (°C)
نانوذره (NP)	۱	۰/۵		۶	۱۶۰
نانو صفحه (NS)	۰/۲	۰/۸	-	۲۰	۲۰۰
نانو توپی (NP)	۰/۱	۴	CTAB = 0.6 Sodium citrate = 0.25	۲	۱۲۰

۲-۴- شناسایی و مشخصه‌یابی

به‌منظور شناسایی نانو مواد CuO از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM MIRA3 ساخت شرکت Tescan و از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری EM 208 TEM شرکت Philips برای بررسی دقیق‌تر استفاده شد. هم‌چنین خواص سطح ویژه نانو ذرات CuO در درجه ۷۷ کلوین توسط دستگاه BELSORP-Mini II ساخت شرکت BEL مورد بررسی قرارگرفت و با استفاده از روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) نتایج آن محاسبه شد. هم‌چنین، برای بررسی خواص بلوری غشا و نانو ذرات از دستگاه XRD شرکت آلمانی Philips استفاده شد. تمامی نمونه‌ها در بازه زاویه ۲۰ تا ۸۰ درجه مورد اندازه‌گیری قرارگرفتند. مقطع غشا توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM S-4200 شرکت Hitachi شناسایی و مطالعه شد. برای انجام آنالیز زاویه تماس در سطح غشا از دستگاه ۱۹۰ ساخت شرکت Rame-Hart استفاده شد. هم‌چنین برای محاسبه تخلخل غشا ساخته شده از معادله (۱) استفاده شد:

$$\varepsilon = \frac{W_1 - W_2}{A \times b \times \rho_w} \times 100\% \qquad (۱)$$

که W_1 و W_2: به‌ترتیب وزن خیس و خشک غشا (g)، A: سطح مؤثر غشا (cm^2)، b: ضخامت (cm) و ρ_w: چگالی آب (g/cm^2) است. برای اندازه‌گیری میانگین اندازه حفرات غشا از معادله (۲) استفاده شد.

$$r_m(nm) = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta . b . Q}{\varepsilon \times A \times P}} \qquad (۲)$$

که ε: درصد تخلخل، A: سطح مؤثر غشا براساس (m^2)، t: ضخامت غشا (m)، η: ویسکوزیته آب ($Pa.S$ $^{-۴}$ ۱۰ × ۸/۹)، Q: دبی (m^3/s) و P: فشار عملکردی غشا MPa ۰/۱ است.

۲-۵- آزمایش عملکردی غشا

۲-۵-۱- تعیین آب‌دهی و پس‌زنی غشا

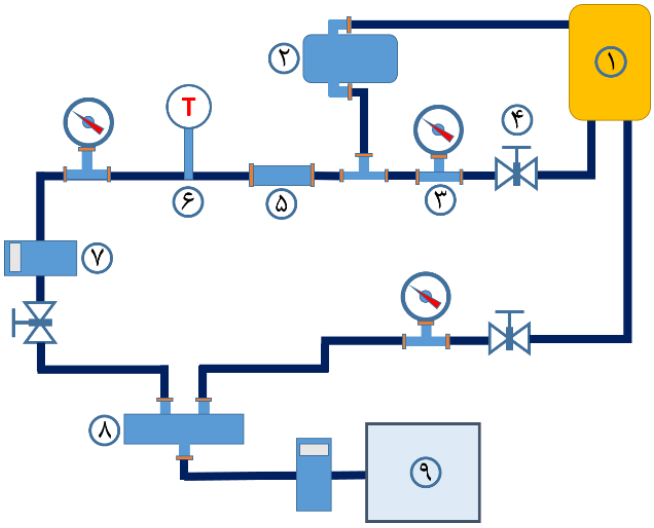
پس از ساخت غشا، نمونه موردنظر در پایلوت جریان عرضی با سطح مؤثر (cm^2) ۲۸/۲۶ در فشار ۱ بار قرار داده‌شد (شکل ۱). در ابتدا غشا به‌مدت یک ساعت تحت فشار ۱ بار برای دستیابی به فلاکس ثابت و انجام فرآیند فشرده‌سازی غشا راهبری شد. سپس، میزان فلاکس آب (J) طی مدت نیم ساعت در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه اندازه‌گیری شد. میزان آبدهی یا همان فلاکس غشا براساس معادله (۳) محاسبه می‌شود.

$$J\ (LMH) = \frac{V}{A.\Delta t} \qquad (۳)$$

که V: حجم آب‌تراوا (L)، A: سطح مؤثر غشا (m^2)، Δt: زمان گذر سیال(h) است. برای اندازه‌گیری میزان گرفتگی غشا، از محلول استاندارد فسفات بافر BSA (g/l ۱ دارای pH در حدود ۷/۴) استفاده شد. بدین منظور غشا در شرایط پایدار با فشار ۱ بار مورد بهره‌برداری قرارگرفته و نمونه‌گیری از تراوه در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه صورت‌گرفت. میزان غلظت‌های BSA در نمونه تراوه به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu UV-2401PC ساخت کشور ژاپن در طول موج nm ۲۹۰ اندازه‌گیری شد. میزان درصد پس‌زنی (R_j) توسط غشا از معادله (۴) محاسبه شد.

$$R_j\% = (1 - \frac{C_P}{C_F}) \times 100 \qquad (۴)$$

که C_F و C_P: میزان غلظت محلول استاندارد BSA در خوراک و محلول تراوه از غشا است.



راهنمای شکل:
۱-مخزن خوراک
۲-پمپ
۳-فشارسنج
۴-شیر کنترل
۵-مبدل حرارتی
۶-دماسنج
۷-فلومتر
۸-ماژول صفحه تخت
۹-مخزن خروجی

شکل ۱- پایلوت جریان عرضی

۲-۵-۲- آزمایش گرفتگی غشا

پس از آزمایش فیلتراسیون BSA، کل واحد فیلتراسیون و غشای گرفته‌شده تحت‌شرایط جریان متقاطع با آب مقطر و بدون هیچ فشاری به‌مدت ۱۵ دقیقه شستشو فیزیکی داده‌شد. سپس به‌مدت ۳۰ دقیقه دیگر، مجدداً در فشار ۱ بار شار آب (JW_2) اندازه‌گیری شد. نسبت بازیابی شار غشا FRR[۷] از معادله (۵) محاسبه شد.

$$FRR\% = \frac{J_2}{J_1} \times 100 \qquad (۵)$$

که J_1: میزان فلاکس اولیه غشا و J_2: میزان فلاکس غشا پس از شستشو است. بزرگتر بودن عبارت فوق نشان‌دهنده آن است که بازیابی شار اولیه بهتر انجام شده و در واقع میزان کمتری از پروتئین‌های موجود در خوراک به‌صورت برگشت‌ناپذیر بر سطح غشا اتصال یافته‌اند. برای بررسی نوع گرفتگی ایجاد شده در ساختار غشا می‌توان از روابط (۶) استفاده نمود.

$$\begin{cases} R_T = R_r + R_{ir} \\ R_r = \frac{J_2 - J_p}{J_1} \times 100\% \\ R_{ir} = \frac{J_1 - J_2}{J_1} \times 100\% \end{cases} \rightarrow R_T = (1 - \frac{J_p}{J_1}) \times 100\% \qquad (۶)$$

که R_T: میزان درصد کل گرفتگی غشا، R_r: میزان درصد گرفتگی برگشت‌پذیر، R_{ir}: میزان درصد گرفتگی برگشت‌ناپذیر، J_1: میزان فلاکس اولیه غشا، J_2: میزان فلاکس غشا بعد از شستشو و J_p: میزان فلاکس غشا در تست محلول BSA است.

۲-۶- آزمایش‌های جذب BSA

جذب پروتئین BSA بر روی غشاها در دو شرایط استاتیکی و دینامیکی مورد مطالعه قرارگرفت. در ابتدا، تمام نمونه‌های غشایی با مساحت ۲×۲ سانتی‌متر مربع در محلول فسفات بافر (۷/۴ = pH و ۰/۰۱ M) ۳ بار شستشو داده شدند. سپس آزمایش‌های جذب BSA در شرایط استاتیکی با غوطه‌ور نمودن نمونه‌های غشایی در بطری‌های شیشه‌ای درب بسته (۵۰ میلی لیتر) حاوی ۴۰ میلی لیتر (BSA g/l ۱ دارای pH در حدود ۷/۴) در دمای اتاق به‌مدت ۲۴ ساعت انجام شد. جذب BSA بر روی غشاها از تفاوت بین غلظت محلول BSA در قبل و بعد از آزمایش محاسبه شد. هم‌چنین، جذب پروتئین BSA در شرایط دینامیکی صورت‌پذیرفت، در این شرایط محتویات درون بطری و غشا با سرعت ۲۰۰ rpm هم‌زده شدند. غلظت BSA در محلول‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر Shimadzu UV-2401PC، در ۲۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. برای هر آزمایش، میانگین نتیجه حداقل سه نمونه گزارش شد.

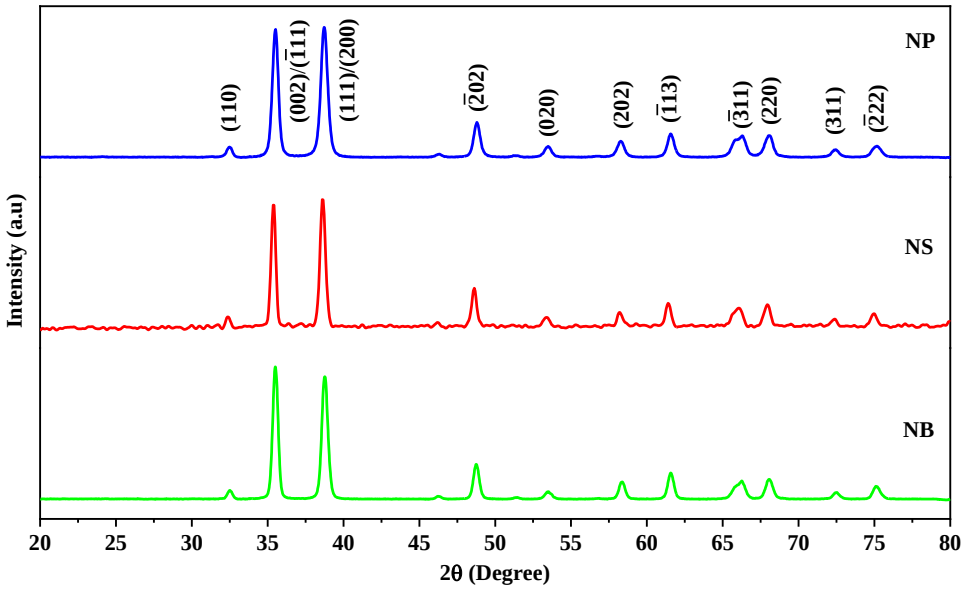
۲-۷- اندازه گیری میزان رها سازی یون Cu^{2+}

رهاسازی یون‌ها فلزی از ماتریس غشا یکی از چالش‌های موجود در ساخت کامپوزیت‌های غشایی با نانو ذرات اکسید فلزات است. در این مطالعه به‌منظور بررسی میزان رهاسازی یون Cu^{2+} از ساختار غشا PVDF/CuO از دستگاه طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی[۸] (ICP-OES) استفاده شد. در آزمایش فیلتراسیون، محتوای Cu^{2+} آب تراوش از غشای نانو کامپوزیت در طی فیلتراسیون آب خالص هر ۵ دقیقه به‌مدت ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. تمام آزمایش‌ها سه بار با سه غشای نمونه جداگانه برای هر آزمایش تکرار شد.

۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- بررسی و مشخصه یابی خواص نانوذره اکسید مس

شکل ۲ الگوی XRD نانو مواد CuO سنتز شده در این مطالعه را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش در زوایای ۳۲/۴، ۳۵/۵، ۳۸/۷، ۴۸/۸، ۵۳/۵، ۵۸/۳، ۶۱/۵، ۶۶/۲، ۶۸/۱، ۷۲/۳ و ۷۵/۲ درجه شناسایی شدند. این پیک‌ها به‌ترتیب به صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۰۰۲)/(۱$\bar{1}$۱)، (۱۱۱)/(۲۰۰)، (۰$\bar{2}$۲)، (۰۲۰)، (۲۰۲)، (۱$\bar{1}$۳)، (۱$\bar{3}$۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، و (۲$\bar{2}$۲) نانو مواد CuO اختصاص دارند (JCPDS 048-1548). پیک‌های پراش نانو ذرات CuO ساختار بلوری مونوکلینیک را با گروه فضایی C2/c تأیید می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ‌گونه پیک ناخالص بمانند $Cu(OH)_2$ و Cu_2O در الگوهای XRD مشاهده نشده است که نشان دهنده خلوص بالای فاز CuO در نمونه‌های سنتز شده است.



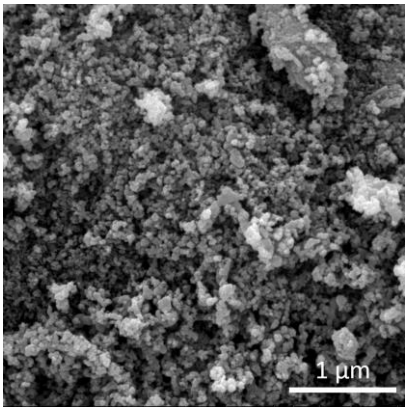
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه نانو مواد CuO

یکی دیگر از روش‌های ارزیابی ساختار نانو مواد استفاده از روش BET به‌منظور بررسی میزان تخلخل و حفرات نانو ذرات بود. هرچقدر میزان تخلخل و سطح نمونه‌های نانوذره بیشتر باشد، این امر می‌تواند منجر به برهمکنش بهتر نانو مواد در ساختار پلیمر شود. در واقع، میزان سطح در واحد جرم می‌تواند نشان‌دهنده میزان فعالیت سطح ماده باشد. جدول ۲ سطح ویژه، کل حجم حفرات و میانگین قطر حفرات اکسید مس سنتز شده در این مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانو ذره (NP) با سطح ویژه (m^2/g) ۶/۷۷ به نسبت سایر نانو مواد صفحه‌ای و توپ شکل از سطح بیشتری برخوردار است. بنابراین مشاهده می‌شود مورفولوژی‌های مختلف از لحاظ فیزیکی عملکرد متفاوتی دارند.

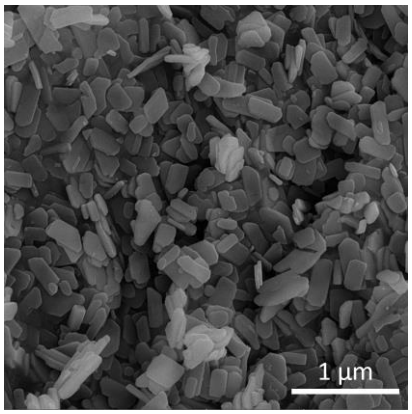
شکل ۳ تصاویر SEM و TEM نانو مواد CuO های سنتز شده را نشان می‌دهد. تأثیر مقادیر پیش‌ساز، دمای واکنش، زمان واکنش، غلظت و مواد افزودنی مورد استفاده در سنتز CuO منجر به شکل‌گیری مورفولوژی‌های نانو مواد مختلف می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳-الف نشان داده شده است، نانو مواد ذره‌ای در ابعاد و اندازه‌های بسیار کوچک ایجاد شده‌اند و به‌دلیل اثر الکترواستاتیکی و اثر خشک‌شدن سوسپانسیون آبی به یکدیگر چسبیده‌اند. بر این اساس، تصویر TEM تشکیل نانو ذرات CuO با ذرات ریز با قطر تقریباً ۲۷±۲ نانومتر را نشان می‌دهد (شکل ۳-د). شکل ۳-ب، نانو مواد صفحه‌ای به‌صورت مستطیلی شکل با لبه‌های منحنی شکل را نشان می‌دهد. با توجه به تصویربرداری TEM (شکل ۳-ه)، طول و عرض این نانو صفحات کمتر از ۲۰۰ نانومتر است. براساس شکل ۳-ه، دو عدد نانو ذره صفحه‌ای شکل مشاهده می‌شود که از پهلو به یکدیگر چسبیده‌اند، ضخامت نانو ذرات در محدوده ۲۰-۳۰ نانومتر به‌دست آمد. شکل ۳-ج نانو ذرات توپی شکل را نشان می‌دهد که دارای اندازه در محدوده ۱ میکرومتر است. این مورفولوژی دارای تیغه‌های ریزی در اطراف خود است که به‌صورت بسیار متراکم در تمامی جهات رشد نموده است (شکل ۳-و). اندازه تیغه‌های ایجاد شده در حدود کمتر ۲۰ نانومتر تخمین زده می‌شود.

جدول ۲- مشخصات BET نانو مواد CuO سنتز شده در این مطالعه

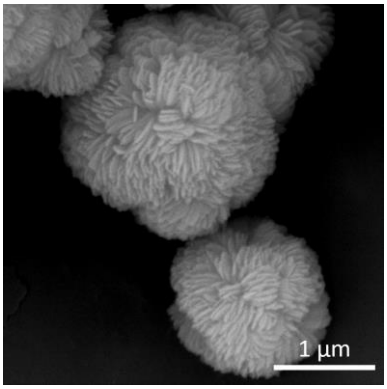
پارامتر	واحد	نانو ذره (NP)	نانو صفحه (NS)	نانو توپ (NB)
سطح ویژه	m^2/g	۶/۷۷	۴/۳۹	۳/۱۱
کل حجم حفرات	cm^3/g	۰/۰۲۱۰	۰/۰۱۳۵	۰/۰۰۹۳
قطر میانگین حفرات	nm	۱۲/۴۰	۱۲/۳۴	۱۱/۹۶۷



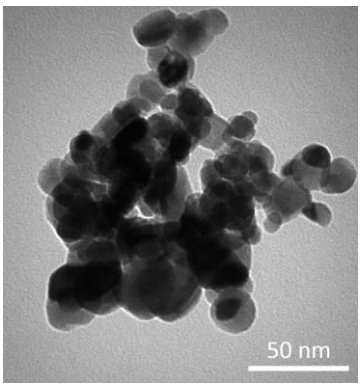
(الف)



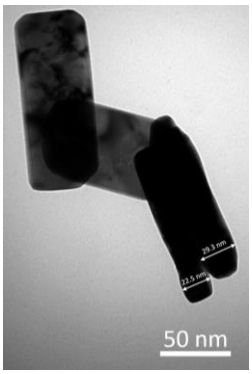
(ب)



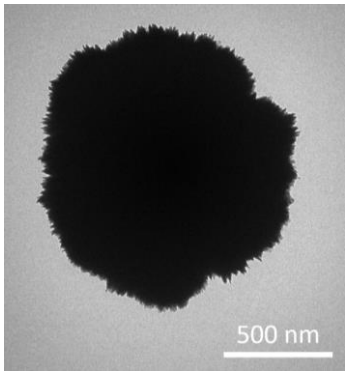
(ج)



(د)



(ه)

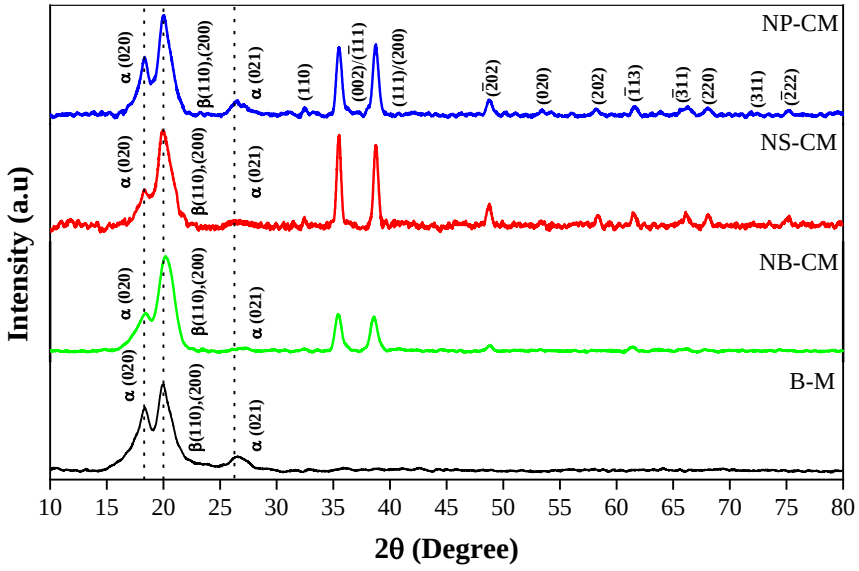


(و)

شکل ۳- آنالیز مورفولوژی CuO توسط الف- ج) دستگاه FESEM و د-و) دستگاه TEM

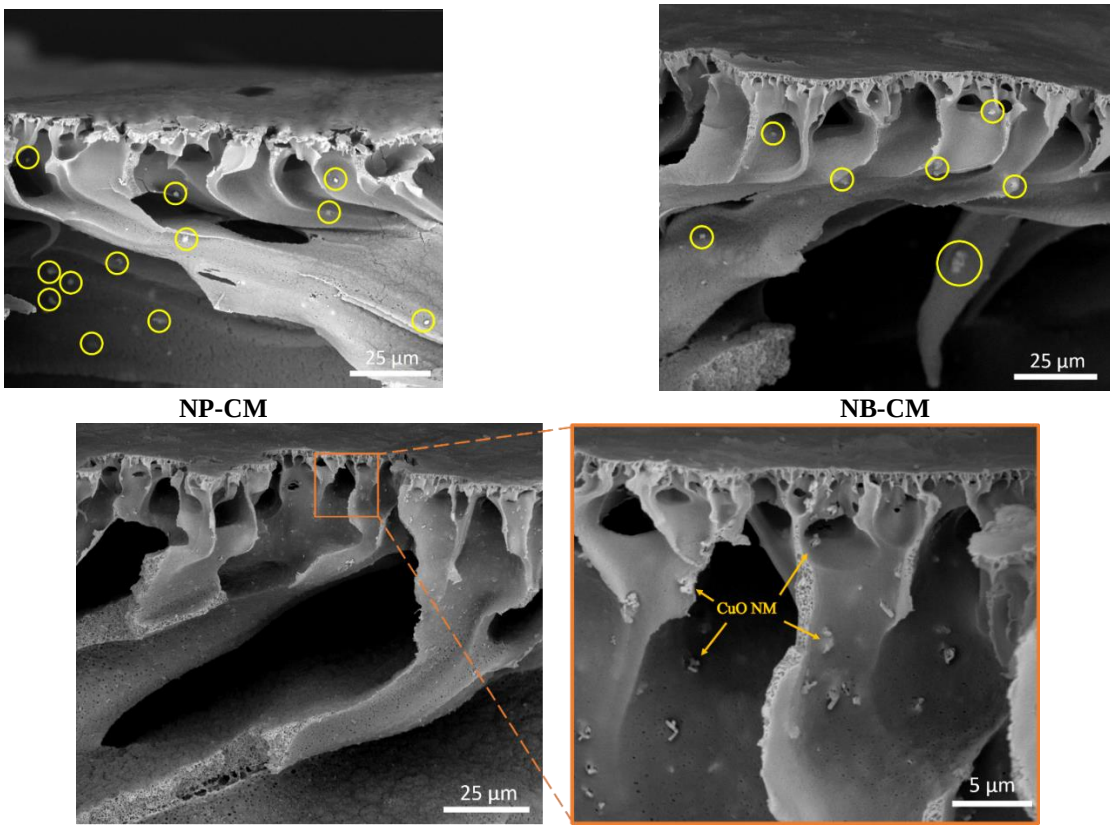
۳-۲- بررسی و مشخصه‌یابی خواص غشا

شکل ۴ الگوهای پراش XRD غشاهای مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای شاهد سه پیک مشخص را در زوایای ۱۸/۴، ۲۰/۲ و ۲۶/۶ نشان می‌دهد که به‌ترتیب مربوط به صفحات (۰۲۰)، (۱۱۰) (۲۰۰) و (۰۲۱) پلیمر PVDF است. پیک‌ها مربوطه در زوایای ۱۸/۴ درجه و ۲۶/۶ درجه مربوط به ساختار مونوکلینیک بلوری فاز α هستند، درحالی‌که پیک مربوطه در زاویه ۲۰/۲ درجه به فاز β ارتورومبیک اختصاص داده می‌شود (Martins et al., 2014). این نتیجه با سوابق ادبیات گزارش شده مطابقت دارد که بیان می‌کند غشای PVDF معمولی از دو پلی مورف اصلی فازهای α و β تشکیل شده است (Taha and Mahmoud, 2021). از سوی دیگر، الگوهای پراش XRD غشاهای کامپوزیتی آماده شده، دو پیک پر شدت را در زوایای ۳۵/۴۲ و ۳۸/۸ درجه و هم‌چنین چندین پیک در زوایای ۳۲/۴۲، ۴۸/۶، ۵۳/۴، ۵۸، ۶۱/۶، ۶۶/۲، ۶۸، ۷۲ و ۷۵ درجه را نشان می‌دهد که به‌خوبی با فاز CuO مونوکلینیک مرتبط هستند (JCPDS 048-1548). این نتایج نشان می‌دهد نانو مواد CuO با موفقیت در ماتریس PVDF گنجانده شده است. در همین‌حال، نسبت شدت پیک‌های پراش نانو مواد CuO در NS-CM نسبت به سایرین بسیار افزایش یافته است که نشان‌دهنده ترکیب بیشتر NS با ماتریس پلیمر PVDF است. علاوه‌بر این، مورفولوژی‌های مختلف CuO در شدت پیک‌های مربوط به فازهای PVDF غشاهای کامپوزیتی تأثیر گذاشتند. به‌طور خاص، بالاترین پیک پراش در زاویه ۲۰/۲ درجه برای غشا با NS به‌دست آمد که نشان‌دهنده غالب بودن فاز β و افزایش خواص آب‌دوستی در این غشا است. پیک پراش PVDF در ۱۸/۴درجه و ۲۶/۶ درجه (فاز کریستالی α) در غشای NS به حداقل رسید. حتی اگر مورفولوژی‌های مختلف CuOها دارای شیمی یکسانی هستند، ساختارهای فیزیکی مختلف منجر به امواج، تکانه و انرژی‌های مختلفی در پراش می‌شوند (Cao et al., 2006). از الگوهای XRD می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب مورفولوژی‌های مختلف CuO در تبدیل فاز α به فاز β در غشاهای PVDF مؤثر است.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس غشاهای مورد مطالعه

شکل ۵، تصاویر FESEM از سطح مقطع غشاهای نانو کامپوزیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی غشاها نانو کامپوزیت دارای ساختار متخلخل نامتقارن هستند. تخلخل غشا از روی سطح به‌سمت پایین غشا، به دلیل تأخیر در فرآیند وارونگی فاز افزایش می‌یابد. در ساختار غشا، کانال‌های بزرگ به‌دلیل انتقال سریع جرم بین حلال و غیر حلال در فرآیند ساخت غشا شکل گرفته‌اند. براساس شکل ۵، ساختار شکل‌گیری غشاهای نانو کامپوزیت تقریباً یکسان است، اما توزیع نانو ذرات CuO در ساختار غشاها متفاوت است. برای مثال، در نمونه‌های NB-CM و NP-CM مشاهده می‌شود که نانو مواد CuO در بخش‌هایی از غشا کلوخه شده‌اند (دایره‌های زرد رنگ)، این درحالی است که در نمونه NP-CM این شرایط قابل مشاهده نیست. تصویر در مقیاس μ 5m نشان می‌دهد که نانو ذرات صفحه‌ای به‌صورت یکنواخت در ساختار غشا پراکنده شده‌اند. بنابراین مشاهده می‌شود نقش مورفولوژی نانو ذرات تا چه در پخش شدگی آن‌ها مؤثر است. هم‌چنین، اندازه نانو ذرات و ساختار هندسی آن‌ها می‌تواند نقش به‌سزایی در به‌دام افتادن آن‌ها در ساختار پلیمر داشته باشد.



شکل ۵-تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای نانو کامپوزیت.

نانو ذرات که دارای ساختار نامنظم‌تری هستند، بهتر در داخل پلیمر درگیر می‌شوند و نقش به‌سزایی در اصلاح خواص پلیمر دارند. برای بررسی این موضوع آنالیز زاویه تماس بر روی نمونه‌های غشا انجام پذیرفته شد تا خواص آب‌دوستی آن‌ها مورد بررسی قرارگیرد. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، خواص آب‌دوستی غشا شاهد در حدود ۷۸ درجه و برای غشای کامپوزیت تا ۲۹ درجه کاهش داشته است. دلیل افزایش خواص آب‌دوستی می‌تواند مربوط به وجود گروه‌های عامل هیدروکسیل (OH^-) در اطراف نانو مواد CuO باشد. گروه‌های عاملی هیدروکسیل می‌توانند مولکول H_2O را جذب کنند و آب‌دوستی غشا را نه تنها در سطح بلکه در سرتاسر ساختار غشا افزایش دهند. این پدیده می‌تواند شار آب و عملکرد ضد گرفتگی غشاء را بهبود بخشد. نکته قابل‌توجه آن است که نمونه حاوی نانو ذرات صفحه‌ای شکل (NS) به‌مراتب زاویه تماس کمتری (۴۹) دارند که نشان می‌دهد نانو ذرات بیشتری در ساختار غشا به دام افتاده‌اند (مطابق با تصاویر FESEM). برآیند دو نیروی انرژی سطحی و نیروی گرانشی نقش اصلی در به دام انداختن نانو ذرات ایفا می‌کند. در صورتی‌که در نمونه‌های دیگر، حرکت نانو ذرات از عمق به سطح غشا و خروج آن‌ها از فیلم غشا به دلیل کاهش انرژی سطحی در فرآیند وارونگی فاز منجر به کاهش برهمکنش نانو مواد در ساختار پلیمری می‌شود.

جدول ۳- زاویه تماس، تخلخل و میانگین اندازه حفرات غشاهای مورد مطالعه

نمونه	زاویه تماس (°)	تخلخل (%)	میانگین اندازه حفرات (nm)
شاهد	۷۸/۳	۶۹±۱	۶۶/۲±۰/۷
NP-CM	۶۵/۲	۸۱±۲	۵۶/۲±۰/۸
NS-CM	۴۹/۴	۷۳±۲	۴۶±۰/۳
NB-CM	۶۰/۱	۷۸±۲	۵۱±۰/۹

از سوی دیگر مشاهده می‌شود که نانو مواد CuO نقش مؤثر در افزایش تخلخل غشا نانو کامپوزیت (۷۳-۸۱٪) در مقایسه با نمونه شاهد (۶۹٪) دارند. ترکیب نانو مواد CuO سبب می‌شود که سرعت اختلاط در فرآیند جداسازی فازی به‌دلیل افزایش شاخص ویسکوزی‌تر و بی‌ثباتی ترمودینامیکی افزایش یابد. هم‌چنین، میانگین اندازه حفرات با افزودن نانو ذرات کاهش یافته است (۴۶ تا ۵۶ نانومتر) (Wang et al., 2018). بر این اساس، اثر هسته‌زایی CuO، ماهیت متفاوت PVDF آب‌گریز و CuO آب‌دوست، افزایش شاخص ویسکوزیته از جمله عواملی است که در کاهش اندازه حفرات و افزایش تخلخل مؤثر است.

۳-۳- بررسی عملکرد فیلتراسیون غشا

شکل ۶- الف عملکرد غشای ساخته شده را در شار آب و نرخ پسزنی BSA نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶-الف نشان داده شده است، نفوذپذیری آب غشاهای نانو کامپوزیت CuO بین ۱۴ الی ۳۵٪ در مقایسه با نمونه شاهد (۱۹۵ LMH) بهبود یافته است. افزوده شدن نانو ذرات CuO سبب بهبود ساختار غشا، افزایش خواص آب‌دوستی، افزایش تخلخل غشای پلیمری PVDF شده است. هم‌چنین، مورفولوژی‌های مختلف CuO عملکرد متفاوتی در زمینه آب‌دهی داشته‌اند. در این میان، غشای NS-CM بیشترین میزان آب‌دهی (۲۶۳LMH) را داشته که به نسبت نمونه شاهد ۳۴/۸٪ درصد بهبود نشان می‌دهد. از سوی دیگر غشای NP-CM کمترین (۲۲۲ LMH) را در میان غشاهای کامپوزیت نشان می‌دهد. این موضوع می‌تواند به‌دلیل تمایل به انباشتگی در این نوع مورفولوژی باشد که در نهایت می‌تواند سبب انسداد حفرات و کاهش آب‌دهی شود.

از سوی دیگر، عملکرد نانو کامپوزیت‌ها در دفع پروتئین BSA نیز از غشا شاهد بهتر بوده است. به‌طور کلی، متعادل‌کردن نفوذپذیری آب و نسبت دفع BSA در فرآیند ساخت غشا دشوار است. در غشاهای UF، اندازه مولکولی محلول BSA و اندازه منافذ پارامترهای مهم در ساخت غشا هستند. بنابراین افزایش اندازه منافذ باعث کاهش دفع و پس‌زنی غشا می‌شود. در این مطالعه، PVP به‌عنوان عامل تشکیل دهنده منافذ، تعداد حفرات غشای PVDF را افزایش می‌دهد. علاوه‌بر این، ترکیب نانو مواد CuO در محلول اولیه پلیمری منجر به یک هم‌افزایی در تشکیل منافذ و کاهش اندازه منافذ در غشاهای اصلاح‌شده می‌شود. از سوی دیگر، نانو مواد CuO آب‌دوستی غشاهای اصلاح شده را افزایش می‌دهند و منجر به تشکیل یک لایه آب روی سطح غشا می‌شوند. این لایه آب به‌عنوان یک مانع عمل می‌کند و از جذب مستقیم BSA به سطح غشای کامپوزیت جلوگیری می‌کند. علاوه‌بر این، نانو مواد CuOدر سطح غشا بار منفی تولید می‌کند که می‌تواند BSA را از سطح غشا با دافعه الکترواستاتیکی بین گروه‌های هیدروکسیل روی سطح غشاء و BSA جدا کند.

همان‌طور که در شکل ۶-الف نشان داده شده است، تأثیر مورفولوژی‌های مختلف CuO بر عملکرد غشاء متفاوت بود. ترکیب NS در ماتریس غشا بیشترین میزان پس‌زنی BSA را به‌همراه داشت، درحالی‌که نانو مواد NB منجر به کاهش پس‌زنی BSA (۹۱٪) می‌شود. این نتیجه را می‌توان به تفاوت در ویژگی‌های فیزیکی، مانند اندازه و سطح مساحت نانو مواد CuO نسبت داد. نانو مواد NB اندازه ذرات بزرگ‌تری نسبت به سایر مورفولوژی‌های CuO داشتند که ممکن است منجر به تجمع و انسداد منافذ در کانال غشایی شود. بنابراین، انتخاب یک مورفولوژی طراحی شده برای اصلاح غشا مهم است که بار منفی سطح غشا را افزایش دهد درحالی‌که در ماتریس غشا انباشته نشود.

۳-۴- بررسی گرفتگی

شکل ۶-ب عملیات فیلتراسیون چند مرحله‌ای را با آب خالص و محلول BSA برای مطالعه ظرفیت ضد گرفتگی غشاها نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همه غشاهای نانوکامپوزیت عملکرد بهتری نسبت به نمونه شاهد در پایلوت جریان متقاطع در طول فرآیند آزمایش دارند. در چرخه دوم، خوراک به محلول BSA تغییر یافت و شار آب به‌دلیل جذب و رسوب مولکول‌های BSA روی منافذ، کانال‌ها و سطح غشاها به‌سرعت کاهش یافت. نتایج دو چرخه نشان می‌دهد که ترکیب نانومواد CuO در ماتریس PVDF می‌تواند نفوذپذیری آب و شار

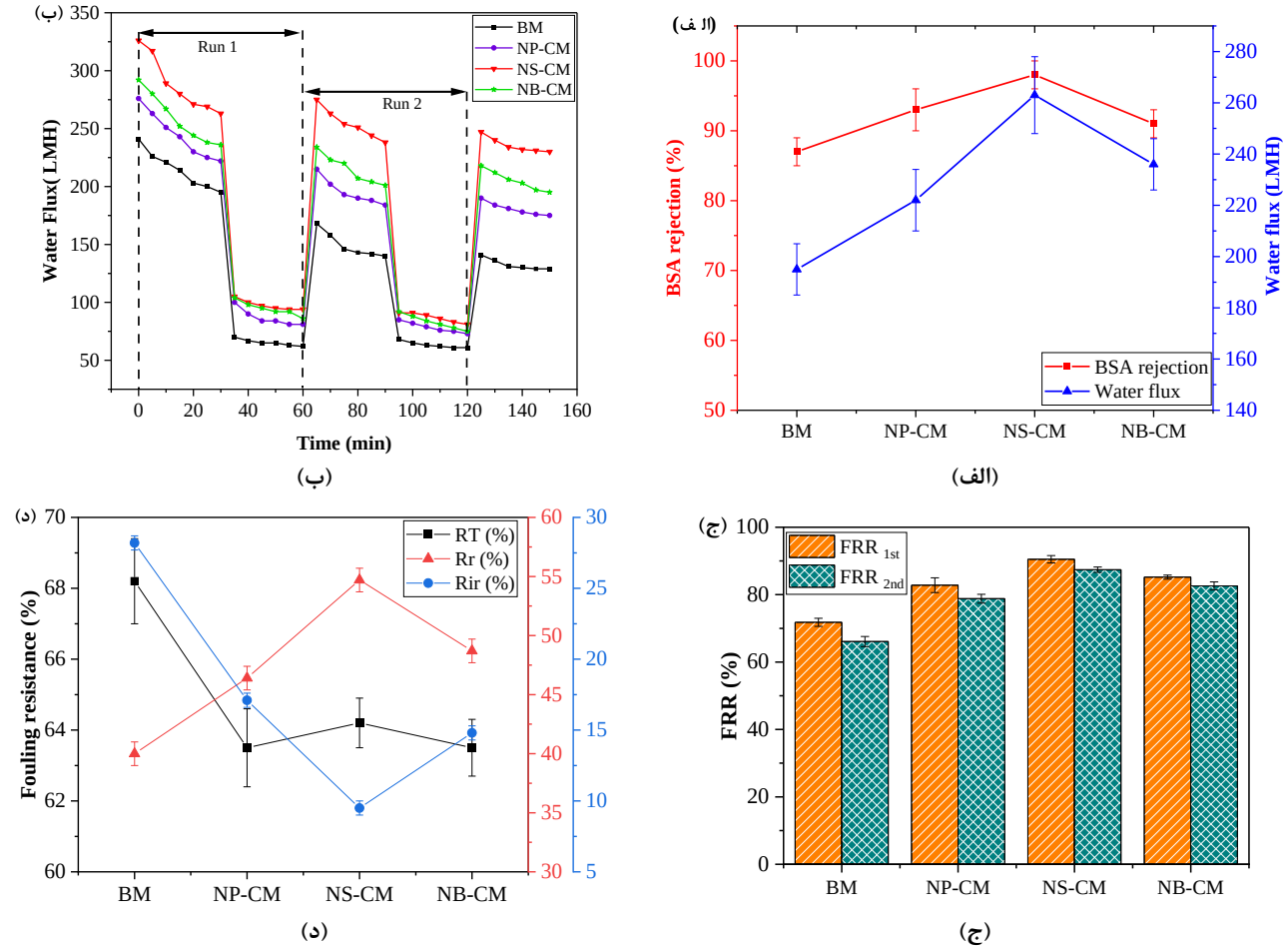
BSA را بهبود بخشد. پس از تمیز کردن غشاها، شار آب بازیابی شده در همه غشاها کاهش یافت. زیرا پروتئین محلول BSA ممکن است در منافذ به دام افتاده و مانع از نفوذ آب در ساختار غشا شود، که با شستشوی هیدرولیکی قابل جداسازی نیست. در مقابل، شکل ۶-ج-د عملکرد ضد گرفتگی غشاها را برحسب شاخص‌های FRR، R_r، R_{ir} و R_T بعد از آزمایش محلول BSA را نشان می‌دهد. شاخص FRR معمولاً برای مطالعه خواص ضد گرفتگی غشا استفاده می‌شود. شاخص FRR بالاتر نشان می‌دهد که غشای دارای خواص ضد گرفتگی بهتری است. در چرخه اول (شکل ۶-ج)، غشای شاهد دارای شاخص FRR=۷۱/۸ بود، درحالی‌که شاخص FRR غشاهای نانو کامپوزیت به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از نمونه شاهد بود، که برای غشاهای NP-CM، NS-CM و NB-CM به‌ترتیب برابر با ۸۲/۸٪، ۹۰/۵٪ و ۸۵/۲٪ بود . شاخص FRR تحت‌تأثیر گرفتگی برگشت‌پذیر و غیرقابل برگشت است. گرفتگی برگشت‌پذیر (R_r) زمانی رخ می‌دهد که پروتئین به‌صورت پیوند ضعیف روی سطح غشا (لایه کیک یا ژل) رسوب می‌کند و به‌راحتی با شستشوی هیدرولیکی پاک شود. برعکس، رسوب برگشت ناپذیر (Rir) زمانی اتفاق می‌افتد که مولکول‌های BSA در منافذ غشایی به دام می‌افتد یا به‌سختی روی سطح غشا جذب می‌شوند و حذف کامل آن با شستشو با آب سخت می‌شود و نیاز به تمیز کردن شیمیایی دارد. بنابراین، اصلاح نه تنها سطح غشا بلکه کل ساختار غشا نیز به‌منظور کاهش گرفتگی غیرقابل برگشت بسیار مهم است.

همان‌طور که در شکل ۶-د نشان داده شده است، R_r، R_{ir} و R_T در تمام غشاهای کامپوزیت کاهش می‌یابد، درحالی‌که غشای شاهد دارای بالاترین شاخص R_{ir} = ۲۸/۲٪ است. این نتایج نشان می‌دهد که به‌دلیل ماهیت آب‌گریز، نمونه شاهد بیشتر تحت تأثیر گرفتگی غیرقابل برگشت فیزیکی قرار گرفته است. درحالی‌که شاخص R_{ir} برای غشاهای NP-CM ، NS-CM و NB-CM به‌ترتیب به ۱۷/۱٪ ، ۹/۵٪ و ۱۴/۸٪ کاهش یافت. در این‌جا، NS-CM عملکرد ضد گرفتگی بهتری را در میان سایر موارد نشان‌داد، که می‌توان گفت نانو مواد صفحه‌ای در ساخت غشای کامپوزیتی از نظر شار آب بالاتر و پس‌زنی BSA عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهند. نانو مواد CuO گرفتگی برگشت‌ناپذیر غشاهای اصلاح شده را کاهش دادند، که می‌تواند به افزایش آب دوستی غشا نسبت داده شود. آب‌دوستی بالاتر ممکن است منجر به تشکیل لایه‌ای از مولکول‌های آب بر روی سطح غشا PVDF شود که تأثیر قطبش غلظت را محدود می‌کند و منجر به جذب ضعیف BSA به سطح غشای اصلاح شده می‌شود که می‌تواند به‌سادگی با نیروی برشی حذف شود. از سوی دیگر، نانو مواد CuO به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی منفی مانند OH^- در ساختار آن، بار منفی را بر روی سطح غشا ایجاد کرد. از این‌رو، بار منفی می‌تواند نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین سطح غشای نانو کامپوزیت و مولکول‌های BSA ایجاد کند و عملکرد ضد گرفتگی را بهبود بخشد. علاوه‌بر این، PVP می‌تواند پیوندهای هیدروژنی بیشتری را در فرآیند پراکندگی نانو مواد CuO در محلول اولیه ساخت غشا ایجاد کند. مطالعات نشان می‌دهد که بخشی از محتوای PVP در ماتریکس غشا باقی می‌ماند و می‌تواند پیوندهای هیدروژنی را تشکیل دهد که می‌تواند منجر به جلوگیری از جذب پروتئین در سطح غشاء شود (Marbelia et al., 2019). در نتیجه، نیروی پیوند هیدروژنی بالاتر و دافعه الکترواستاتیکی می‌تواند دو مکانیسم برای بهبود عملکرد ضد گرفتگی غشاهای کامپوزیت باشد.

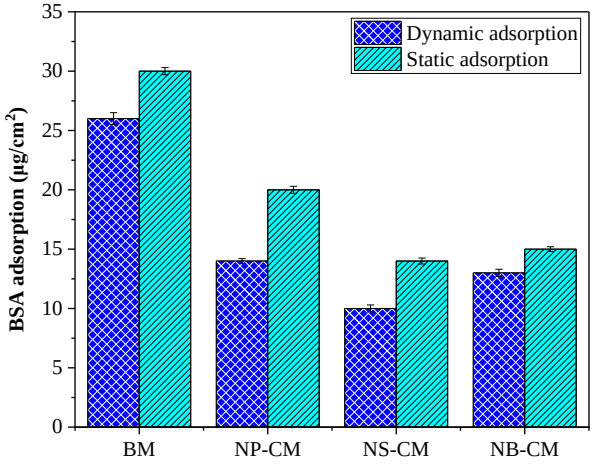
۳-۵- بررسی جذب پروتئین BSA

شکل ۷ نتایج آزمون جذب پروتئین BSA را به‌صورت استاتیکی و دینامیکی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان جذب پروتئین برای نمونه شاهد از سایر غشاهای کامپوزیت بیشتر است. این نتیجه نشان می‌دهد که نانو مواد CuO می‌تواند مراکز جذب پروتئین را در سطح غشا کاهش دهد و از جذب آلاینده‌ها جلوگیری به‌عمل آورد. در واقع این خواص سبب افزایش زمان بهره‌برداری و کاهش زمان فواصل شست‌وشوی غشا خواهد شد. در این شرایط جذب BSA برای NS-CM، NP-CM و NB-CM به‌ترتیب ۱۴ $\mu g/cm^2$، ۲۰ $\mu g/cm^2$ و ۱۵ $\mu g/cm^2$ بود. غشای NS-CM کمترین میزان جذب پروتئین BSA را داشت، درحالی‌که NP-CM بالاترین جذب BSA را در میان نانو کامپوزیت‌ها داشت. ظرفیت جذب BSA در شرایط استاتیکی به‌مقدار و سطح ویژه نانو مواد مخلوط شده در ماتریس غشا و هم‌چنین آب دوستی سطح غشا بستگی دارد.

از طرف دیگر، جذب دینامیکی BSA در تمام غشاهای کامپوزیتی کمتر از ۱۴ $\mu g/cm^2$ بود که می‌تواند به نقش آب‌دوست غشاها مرتبط باشد. عامل محرک اصلی در مقاومت در برابر جذب بیومولکول در این شرایط، تشکیل پیوند هیدروژنی با آب برای تولید یک لایه هیدراتاسیون است. از شکل ۷، میزان جذب BSA تحت‌شرایط دینامیکی برای NP-CM کمترین مقدار را در مقایسه با سایر غشاهای کامپوزیتی داشت. بار الکتریکی، زبری و آب‌دوستی غشا همه عواملی هستند که بر تعامل بین پروتئین و سطح غشا تأثیر می‌گذارند (Nie et al., 2017). بنابراین، مورفولوژی مختلف CuO با مشخصات فیزیکی مختلف عملکرد متفاوتی را در جذب BSA نشان می‌دهد.



شکل ۶-الف) شار آب و پس زنی BSA غشاهای مورد مطالعه؛ ب) فیلتراسیون چند مرحله‌ای با آب خالص و محلو؛ BSA؛ ج) عملکرد ضد گرفتگی غشاها براساس شاخص FRR؛ و د) شاخص‌های R_r، R_{ir} و R_T پس از آزمایش با محلول BSA



شکل ۷- آزمون جذب استاتیکی و دینامیکی پروتئین BSA بر روی غشا

۳-۶- پایداری یون Cu^{2+} در ماتریس غشا

آزمایش فیلتراسیون برای ارزیابی پایداری CuO در غشای نانو کامپوزیت استفاده شد. نتایج نشان داد که میزان شستشوی Cu^{2+} در شار آب برای غشاهای کامپوزیتی در شرایط دینامیکی کمتر از ۱۰ میکروگرم در لیتر بود. طبق دستورالعمل سازمان جهانی بهداشت (WHO) برای کیفیت آب آشامیدنی در سال ۲۰۱۱، مقدار Cu^{2+} کمتر از ۲ میلی‌گرم در لیتر در آب آشامیدنی کاملاً ایمن است و هیچ خطری برای سلامتی افراد ندارد. این نتیجه نشان می‌دهد که نانو ذرات CuO در ماتریس غشای نانو کامپوزیت، با حداقل انتشار و شسته شدن از Cu^{2+} پایدار هستند.

این اصلاح غشا را برای کاربردهای تصفیه آب مناسب می‌سازد درحالی‌که هیچ خطری برای سلامتی موجودات زنده ایجاد نمی‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، غشاهای PVDF UF در حضور PVP و با استفاده از نانو مواد CuO سنتز شده از طریق روش وارونگی فاز ساخته شد. به‌منظور بررسی عملکرد نانو ذرات در بهبود ساختار پلیمر PVDF، سه نوع مورفولوژی مختلف CuO ذره‌ای، صفحه‌ای و توپ مانند) با روش هیدروترمال ساخته شد. نانو مواد CuO سنتز شده از نظر اندازه ذرات (۲۵ نانومتر - ۲ میکرومتر)، و سطح (m^2/g ۱۱ /۳ – ۶/۷۷)) متفاوت بودند. عملکرد هر کدام از نانو مواد CuO در بهبود آب‌دوستی، تخلخل، شار آب و خواص ضد گرفتگی مورد ارزیابی قرارگرفت. خصوصیات غشایی نشان‌داد که مورفولوژی‌های مختلف نانو مواد CuO (به‌ویژه با مورفولوژی صفحه مانند) تأثیر مثبت متفاوتی بر عملکرد غشاهای PVDF UF دارند. غشاهای اصلاح شده با CuO شار آب بالاتری (LMH ۲۶۳-۲۲۲) نسبت به غشای شاهد (LMH ۱۹۵) نشان دادند. در میان تمام غشاهای اصلاح شده، NS-CM دارای بالاترین سطح شار آب (۴-۱۸٪)، تصفیه پروتئین BSA (۹۸٪)، بازیابی شار اولیه (۹۰/۵٪) و عملکرد ضد رسوب برجسته در میان تمام غشاهای اصلاح شده نشان‌داد. آنالیزهای مشخصه‌یابی نشان دادند که ابعاد و مورفولوژی نانو ذرات تا چه حد می‌تواند بر روی خواص غشا اصلاح شده مؤثر باشند. هم‌چنین، پایداری Cu^{2+} مورد ارزیابی قرارگرفت. نتایج نشان‌داد که میزان CuO شسته شده در ماتریس غشا کمتر از ۱۰ میکروگرم در لیتر در تمام غشاهای اصلاح شده بود. بنابراین، استفاده از CuO NMs، به‌ویژه مورفولوژی صفحه‌مانند، راه‌حلی مناسب برای بهبود عملکرد غشای PVDF در فرآیندهای UF ارائه می‌دهد.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از مجموعه دانشگاه شهید بهشتی، موسسه تحقیقات آب و شرکت آب و فاضلاب جنوب شرق استان تهران به‌منظور حمایت‌های معنوی و مالی اعلام می‌دارند. هم‌چنین بخشی از هزینه‌های این پژوهش از گرنت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (۹۷۰۱۵۶۰۶) تأمین شده است.

۶- پی‌نوشت‌ها

1- Ultrafiltration
2- Merck
3- Arkema Inc., France
4- Solarbio Life Sciences
5- Samchun Pure Chemical
6- Bovine serum albumin
7- Flux Recovery Ratio (FRR)
8- Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)

۷- مراجع

دولتشاه, م.، عطایی, م.، و اسدی، آ.، (۱۴۰۱)، "مروری بر عملکرد غشاهای اصلاح‌شده پلیمری اولترافیلتراسیون به‌منظور کاهش گرفتگی در تصفیه پساب"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*, ۷(۴), ۱۷–۲۹.

هاشم زاده، ف.، و اکبرزاده، ع.، (۱۴۰۱)، "بررسی عملکرد بیورآکتور مستغرق غشایی (SMBR) در تصفیه فاضلاب‌های شهری و نساجی شاهین‌شهر اصفهان"، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*, ۷(۳), ۷۲–۸۴.

Alighardashi, A., Pakan, M., Jamshidi, S., and Shariati, F.P., (2017), "Performance evaluation of membrane bioreactor (MBR) coupled with activated carbon on tannery wastewater treatmenty", *Membrane Water Treatment*, 8(6), 517-528, https://doi.org/10.12989/mwt.2017.8.6.517.

Alpatova, A., Meshref, M., McPhedran, K.N., and Gamal El-Din, M., (2015), "Composite polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane impregnated with Fe2O3 nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for catalytic degradation of organic contaminants", *Journal of Membrane Science*, 490, 227-235, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.001.

Baghbanzadeh, M., Rana, D., Matsuura, T., and Lan, C.Q., (2015), "Effects of hydrophilic CuO nanoparticles on properties and performance of PVDF VMD membranes", *Desalination*, 369, 75-84, https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.032.

Beygmohammdi, F., Nourizadeh Kazerouni, H., Jafarzadeh, Y., Hazrati, H., and Yegani, R., (2020), "Preparation and characterization of PVDF/PVP-GO membranes to be used in MBR system", *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 232-240, https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.12.016.

Cao, X., Ma, J., Shi, X., and Ren, Z., (2006), "Effect of TiO_2 nanoparticle size on the performance of PVDF membrane", *Applied Surface Science*, 253(4), 2003-2010, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.090.

Goh, P.S., Ng, B.C., Lau, W.J., and Ismail, A.F., (2015), "Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment", *Separation and Purification Reviews*, 44(3), 216-249,

PVDF–PVP–TiO_2 composite hollow fiber membranes for oily wastewater treatment using submerged membrane system", *Desalination and Water Treatment*, 53(5), 1213-1223, https://doi.org/10.1080/19443994.2013.855679.

Rajendran, S., Mukherjee, A., Nguyen, T.A., and Shukla, R.K., (2020), *Nanotoxicity: Prevention and antibacterial applications of nanomaterials*, 1st Edition, Elsevier, https://doi.org/10.1016/C2018-0-05517-6.

Slavin, Y.N., Asnis, J., Häfeli, U.O., and Bach, H., (2017), "Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity", *Journal of Nanobiotechnology*, 15(1), 65, https://doi.org/10.1186/s12951-017-0308-z.

Taha, T.A., and Mahmoud, M.H., (2021), "Synthesis and characterization of PVDF-Er_2O3 polymer nanocomposites for energy storage applications", *Materials Chemistry and Physics*, 270, 124827, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124827.

Valipour, A., Hamnabard, N., Meshkati, S.M.H., Pakan, M., and Ahn, Y.-H., (2019), "Effectiveness of phase- and morphology-controlled MnO_2 nanomaterials derived from flower-like δ-MnO_2 as alternative cathode catalyst in microbial fuel cells", *Dalton Transactions*, 48(16), 5429-5443.

Wang, W., and Sun, H., (2020), "Effect of different forms of nano-ZnO on the properties of PVDF/ZnO hybrid membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, 137(36), 49070.

Wang, W., Zhu, L., Shan, B., Xie, C., Liu, C., Cui, F., and Li, G., (2018), "Preparation and characterization of SLS-CNT/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties", *Journal of Membrane Science*, 548, 459-469.

Yang, C., Xiao, F., Wang, J., and Su, X., (2015), "3D flower- and 2D sheet-like CuO nanostructures: Microwave-assisted synthesis and application in gas sensors", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 207(Part A), 177-185, https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.063.

Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C., and Yang, S., (2014), "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications", *Progress in Materials Science*, 60(1), 208-337, https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003.

Zhou, Q., Zhang, Y., Zeng, T., Wan, Q., and Yang, N., (2021), "Morphology-dependent sensing performance of CuO nanomaterials", *Analytica Chimica Acta*, 1171, 338663, https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338663.

This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.

https://doi.org/10.1080/15422119.2014.926274.

Hu, M., Zhong, K., Liang, Y., Ehrman, S.H., and Mi, B., (2017), "Effects of particle morphology on the antibiofouling performance of silver embedded polysulfone membranes and rate of silver leaching", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(8), 2240-2246, https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04934.

Jia, H., Wu, Z., and Liu, N., (2017), "Effect of nano-ZnO with different particle size on the performance of PVDF composite membrane", *Plastics, Rubber and Composites*, 46(1), 1-7, https://doi.org/10.1080/14658011.2016.1245032.

Korkmaz, Ş., Geçici, B., Korkmaz, S. D., Mohammadigharehbagh, R., Pat, S., Özen, S., Şenay, V., and Yudar, H.H., (2016), "Morphology, composition, structure and optical properties of CuO/Cu_2O thin films prepared by RF sputtering method", *Vacuum*, 131, 142-146, https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.06.010.

Liang, S., Xiao, K., Mo, Y., and Huang, X., (2012), "A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling", *Journal of Membrane Science*, 394-395, 184-192, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.040.

Liu, F., Abed, M.R.M., and Li, K., (2011), "Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based ultrafiltration membranes using nano γ-Al_2O_3", *Journal of Membrane Science*, 366(1-2), 97-103, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.044.

Liu, F., Hashim, N.A., Liu, Y., Abed, M.R.M., and Li, K., (2011), "Progress in the production and modification of PVDF membranes", *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 1-27, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014.

Marbelia, L., Bilad, M.R., and Vankelecom, I.F.J., (2019), "Gradual PVP leaching from PVDF/PVP blend membranes and its effects on membrane fouling in membrane bioreactors", *Separation and Purification Technology*, 213, 276-282, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.045.

Martins, P., Lopes, A.C., and Lanceros-Mendez, S., (2014), "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications", *Progress in Polymer Science*, 39(4), 683-706, https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006.

Mersian, H., and Alizadeh, M., (2020), "Effect of diverse Pechini sol-gel parameters on the size, morphology, structural and optical properties of the Tenorite (CuO) NPs: A facile approach for desired properties", *Ceramics International*, 46(11), 17197-17208, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.275

Nie, C., Yang, Y., Peng, Z., Cheng, C., Ma, L., and Zhao, C., (2017), Aramid nanofiber as an emerging nanofibrous modifier to enhance ultrafiltration and biological performances of polymeric membranes", *Journal of Membrane Science*, 528, 251-263, https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.070.

Ong, C.S., Lau, W.J., Goh, P.S., Ng, B.C., and Ismail, A.F., (2015), "Preparation and characterization of