



تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون با استفاده از روش پیوند اشعه ماوراء بنفش به منظور جداسازی رنگزاهای اسیدی در مقادیر pH مختلف

مسعود امینی^۱، مختار آرامی^{۲*}، احمد اکبری^۳، نیازمحمد محمودی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۷۸۴

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۷۸۴

۳- استادیار، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران، صندوق پستی: ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷

۴- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۱/۵ تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۲/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۸۷/۱۲/۲۸

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون در جداسازی رنگزاهای اسیدی می‌باشد. نانوغشاها از طریق پیوند مونومرهای باردار اکریلیک اسید با استفاده از اشعه ماوراء بنفش بر سطح غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌سولفونی تهیه می‌گردد. غشاهای خام اولترافیلتراسیون با استفاده از روش وارونگی فازی به دست می‌آید. مشخصات غشاهای اصلاح شده اندازه‌گیری گردید و مناسب‌ترین نانوغشا به منظور تصفیه پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوغشای انتخاب شده عملکرد قابل قبولی را در مورد نفوذپذیری و احتباس رنگزا دارا می‌باشد. احتباس رنگزاهای مورد آزمون بین ۸۶٪ تا ۹۹٫۷٪ و نفوذپذیری این غشا $7.6 L/m^2 h bar$ می‌باشد. همچنین افزایش هر یک از دو عامل وزن مولکولی و بار رنگزا بهبود جداسازی آنان را در پی داشت که به ترتیب بر کارایی پدیده غربال و دافعه دونان در غشای نانوفیلتراسیون دلالت دارد. اثر pH بر عملکرد غشا بر حسب نفوذپذیری و احتباس رنگزا نیز مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد با تغییر pH (۳، ۶ و ۹)، سطح غشا و رنگزاهای رفتارهای متفاوتی را داشت که بر کارایی نهایی نانوغشای مورد آزمون تاثیرگذار است، به طوری که pH=۹ بهترین عملکرد را در جداسازی رنگزا داشت. واژه‌های کلیدی: نانوفیلتراسیون، پیوند اشعه ماوراء بنفش، رنگزای اسیدی، pH.

Preparation of Nanofiltration Membranes via UV Photo-grafting Technique for Separation of Acid Dyes at Different pH Values

M. Amini¹, M. Arami^{1*}, A. Akbari², N. M. Mahmoodi³

¹ Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15784-4413, Tehran, Iran

² University of Kashan, P.O.Box: 87317-51167, Kashan, Iran

³ Department of Environmental Research, Institute for Colorants, Paint and Coatings, P.O.Box: 16764-654, Tehran, Iran

Abstract

The purpose of this work is to investigate the performance of nanofiltration membrane for separation of acid dyes. Nanomembranes have been developed by UV photografting technique. Acrylic acid was used for the modification of polysulfone ultrafiltration membrane that prepared via wet phase inversion method. The modified membrane characteristics were measured and the most suitable nanofiltration membrane was chosen for treatment of dye effluents. It was observed that selected UV-photografted membrane showed acceptable performance both in terms of flux and rejection. Acid dye retention was between 86 and 99.7% and hydraulic permeability was $7.6 L/m^2 h bar$. It was observed that increase of either dye molecular weight or dye charge leads to improve of dye separation that confirm the effectiveness of sieving and Donnan repulsion mechanism, respectively, in nanofiltration membranes. The influence of pH on the performance of membrane in terms of permeability and dye retention was established. It was found that by changing the pH (3, 6 and 9), membrane surface and dye have different behaviors that influence the final performance of selected nanomembrane. According to results, pH=9 of dye bath provides the best condition for dye separation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 237-247. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keywords: Nanofiltration, UV Photo-grafting, Acid dye, pH.

۱- مقدمه

فرآیند رنگرزی در صنعت نساجی مقادیر زیادی پساب تولید می‌کند که به شدت رنگی است و حاوی مقادیر بالایی نمک می‌باشد [۱]. رنگزاهای نساجی ترکیباتی آلی می‌باشند که غالباً سمی، زیست تجزیه‌ناپذیر و دارای ساختاری پیچیده هستند [۲]. روش جداسازی غشایی جذاب‌ترین و مؤثرترین روش تصفیه پساب‌های نساجی می‌باشد. مزیت اصلی این روش آن است که برای جداسازی نیاز به افزودن هیچ ماده شیمیایی ندارد و علاوه بر این، تولید جریان‌های آلوده اضافی نمی‌کند [۳]. متداول‌ترین فرآیندهای غشایی به منظور تصفیه پساب‌های نساجی شامل اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون است. نانوغشاها از کارآمدترین غشاهای مورد استفاده در صنایع مختلف می‌باشند.

غشاهای نانوفیلتراسیون در pH خنثی غالباً دارای بار منفی می‌باشد. حضور چنین بارهایی در سطح غشا نقشی اساسی را در احتباس و نفوذپذیری در طول عملیات جداسازی بازی می‌نماید [۴]. غشاهای نانوفیلتراسیون اجازه جداسازی ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین (۱۰۰۰-۲۰۰۰ دالتون) همچون رنگزاهای و نمک‌های دوظرفیتی را می‌دهد در حالی که نمک NaCl و نمک‌های تک‌ظرفیتی دیگر از غشا عبور می‌کنند و می‌توانند در جریان عبوری از غشا مجدداً در حمام رنگ مورد استفاده قرار گیرند [۵،۶].

روش وارونگی فاز به طور وسیعی به منظور آماده‌سازی غشاهای نامتقارن مورد استفاده قرار می‌گیرد که شامل ریختن محلول پلیمری بر روی شیشه یا زیرلایه دیگر و در نهایت غوطه‌ورسازی آن در حمام انعقاد آب است که در نتیجه غشاهای نامتقارن اولترافیلتراسیون به دست خواهد آمد [۷]. جهت اصلاح غشاهای اولترافیلتراسیون به منظور بهبود خواص تا رسیدن به نانوغشاها مطالعات متعددی صورت گرفته است. از میان روش‌های اصلاح مورد مطالعه پیوند مونومرهای آبدوست با استفاده از پیوند با نور ماوراء بنفش به واسطه هزینه پایین، شرایط ملایم عملیات، انتخابگری در جذب نور ماوراء بنفش بدون تأثیرگذاری بر توده پلیمری و اصلاح شیمی سطح غشا از جذابیت ویژه‌ای برخوردار است. در این روش، در اثر تابش اشعه ماوراء بنفش به سطح غشا، رادیکال‌های آزاد تولید می‌شود که در حضور یک مونومر مناسب واکنش پلیمریزاسیون شروع می‌شود. پلیمرهای حاصله از طریق پیوند کوالانسی بر روی سطح غشا تثبیت می‌شود و خواص غشای اصلاح شده از جمله اندازه روزه‌ها و بار سطحی غشا را کنترل می‌نماید [۸]. مروری بر مطالعات نشان می‌دهد که غشاهای نانوفیلتراسیون به طور وسیعی در تصفیه پساب‌های رنگی نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوغشاها بواسطه عملکرد همزمان دو پدیده غربال و دافعه دونان، جداسازی حل‌شونده‌ها را امکان‌پذیر می‌سازند. پدیده غربال که بر اساس آن ترکیباتی که اندازه مولکولی آنان بزرگتر از اندازه حفره‌های غشا می‌باشد توسط غشا نگهداشته می‌شوند و

پدیده دافعه دونان که در آن عمل جداسازی بواسطه بار یونی مولکولی در محلول و چگالی بار یونی موجود در سطح غشا کنترل و هدایت می‌شود. یکی از مشکلات اساسی در فیلتراسیون مستقیم حمام‌های رنگ، فشار اسمزی است. فشار اسمزی به مقدار زیادی تحت تأثیر دو عامل ترکیب حمام رنگ و انتخاب صحیح غشا می‌باشد. یون‌های تک‌ظرفیتی نسبت به یون‌های دوظرفیتی بیشتر عبور می‌کنند و فشار اسمزی کمتری دارند. از سوی دیگر، غلظت نمک تا حد ممکن بایستی پایین باشد. در انتخاب غشا، اگر اندازه روزه‌ها خیلی کوچک باشد مقدار یون‌های نگهداشته شده زیاد است و فشار اسمزی که به وجود می‌آید خیلی بالا خواهد بود. در نقطه مقابل، در صورتی که اندازه روزه‌ها بزرگ باشد مولکول‌های رنگزا از میان غشا عبور خواهد کرد بنابراین بایستی در انتخاب غشا دقت زیادی شود تا علاوه بر آنکه قابلیت بالایی را در جداسازی حل‌شونده مورد نظر دارد، فشار اسمزی بالایی نیز تولید نکند [۳،۵،۹].

رنگزاهای اسیدی به طور وسیعی در رنگرزی الیاف پشمی، ابریشمی و پلی‌آمیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این رنگزاهای در محدوده وسیعی از pH از حمام‌های خنثی تا به شدت اسیدی رمق‌کشی می‌شوند. رنگزاهای اسیدی تثبیت نشده بر روی الیاف در جریان پساب باقی می‌مانند و به محیط تخلیه می‌شوند. علاوه بر این، نمک‌های موجود در حمام این رنگزاهای مصرف نمی‌شود و به جریان پساب تخلیه می‌شوند. به منظور کاهش آلاینده‌های موجود در چنین پساب‌هایی، قبل از تخلیه به محیط، بایستی مورد تصفیه قرار گیرد [۱۰].

در این تحقیق، به منظور دستیابی به نانوغشای دلخواه برای تصفیه پساب‌های رنگی، غشاهای اولترافیلتراسیون تهیه شده به روش وارونگی فاز با استفاده از پیوند سطحی مونومرهای اکریلیک اسید توسط اشعه ماوراء بنفش اصلاح شده است. از آنجایی که زمان تابش عاملی مؤثر در پیشرفت پلیمریزاسیون نوری است، از این عامل جهت کنترل خصوصیات نانوغشای مورد نظر استفاده شد. در مرحله بعد برای ارزیابی عملکرد نانوغشای تهیه شده، جداسازی یک سری از رنگزاهای اسیدی که بر اساس بار و وزن مولکولی طبقه‌بندی شده‌اند انجام شد. از آنجایی که پدیده جداسازی در غشاهای نانوفیلتراسیون ترکیبی از پدیده‌های غربال و دافعه دونان می‌باشد، بنابراین تقابل این دو پدیده در جداسازی رنگزاهای منتخب جهت آزمون قابل توجه خواهد بود. در نهایت جداسازی رنگزاهای در pH‌های مختلف بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

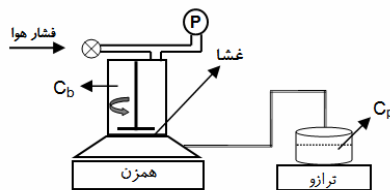
۲-۱- مواد شیمیایی

پلی‌سولفون (وزن مولکولی ۷۵۰۰۰ دالتون) به عنوان پلیمر سازنده

به دست می‌آید. بر اساس این نمودار، وزن مولکولی از حل‌شونده که دارای احتباس ۹۰٪ توسط غشا می‌باشد به عنوان وزن مولکولی قابل جداسازی گزارش می‌گردد. در این مطالعه از پلی‌اتیلن گلایکول جهت محاسبه وزن مولکولی قابل جداسازی استفاده شده است. غلظت پلی‌اتیلن گلایکول مطابق با روش شرح داده شده در تحقیقات قبلی با استفاده از اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شده است [۱۲].

به منظور به دست آوردن ویژگی‌های مورد بحث جهت مشخصه‌سازی غشاهای خام و اصلاح شده، در این تحقیق از سل فیلتراسیون انتها بسته^۵ (مدل ۸۴۰۰، شرکت آمیکون^۶، آمریکا) استفاده شد که به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. ظرفیت سل مورد استفاده ۴۰۰ میلی لیتر و سطح مقطع مؤثر غشا در آن ۴۰٫۷ سانتی‌متر مربع می‌باشد. آزمون‌ها همگی در فشار ۴ بار و در دمای اتاق انجام گرفت. به منظور جلوگیری از قطبش غلظت^۷ رنگزاهای نگهداشته شده در سطح غشا، سیستم همزنی در داخل سل تعبیه شده است.

غشاهای اولترافیلتراسیون اولیه از طریق روش وارونگی فازی تهیه شد. محلول پلیمری از حل کردن ۱۷٪ پلیمر پلی‌سولفون به عنوان پلیمر و ۵٪ پلی‌اتیلن گلایکول به عنوان افزودنی در حلال *N*-متیلن-۲-پیرولیدون تهیه شد. افزودنی پلی‌اتیلن گلایکول با وزن مولکولی ۱۵۰۰ دالتون به عنوان عامل حفره‌ساز مورد استفاده قرار گرفت. عملیات حل کردن پلیمرها تحت همزدن مداوم در ۶۰ °C تا رسیدن به محلولی یکنواخت ادامه یافت. محلول تهیه شده با استفاده از فیلم کش به ضخامت ۳۰۰ میکرومتر بر روی صفحه شیشه‌ای تمیز ریخته شد (شکل ۲) و فوراً در حمام انعقاد آب با ۲۵ °C غوطه‌ور گردید تا آن که غشا انعقاد یابد و شکل گیرد. غشا به مدت ۲۴ ساعت در حمام انعقاد باقی ماند تا آن که افزودنی و حلال به طور کامل از غشا خارج گردد. با استفاده از روش‌های شرح داده شده مشخصات غشای خام (اولترافیلتراسیون) تهیه شده اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری غشای تهیه شده ۶۰ L/m² h bar و مقدار وزن مولکولی قابل جداسازی به دست آمده از طریق فیلتراسیون پلی‌اتیلن گلایکول برابر ۱۲ کیلو دالتون می‌باشد.



شکل ۱: نمای شماتیک سل آزمون غشا.

غشا مورد استفاده قرار گرفت و محصول شرکت آکرون ارگانیک^۱ می‌باشد. *N*-متیلن-۲-پیرولیدون حلال مناسب پلیمر پلی‌سولفون و محصول شرکت مرک می‌باشد. پلی‌اتیلن گلایکول با وزن‌های مولکولی مختلف از شرکت مرک خریداری شده است و به منظور افزودنی آلی در محلول پلیمری و نیز به عنوان ردیاب در تعیین وزن مولکولی قابل جداسازی مورد استفاده قرار گرفت. جهت اصلاح غشا و انجام پیوند با اشعه ماوراء بنفش از مونومر اسید اکریلیک استفاده شد که محصول شرکت مرک می‌باشد. رنگزاهای مورد استفاده از شرکت الوان ثابت تهیه گردید.

۲-۲- روش کار

در فرآیندهای غشایی، شار آب خالص عبوری به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$J_W (L/m^2 h) = \frac{Q_W}{A \times t} \quad (1)$$

که در آن Q_W حجم جریان عبوری (l)، A مساحت غشا (m²) و t زمان عبور (h) می‌باشد و نفوذپذیری^۲ آب به صورت زیر بیان می‌شود:

$$L_p (L/m^2 h bar) = \frac{J_W}{\Delta P} \quad (2)$$

که در آن ΔP فشار عملیاتی (bar) می‌باشد.

شار جریان عبوری از غشا از طریق وزن کردن محلول عبوری از غشا محاسبه می‌شود. با در نظر گرفتن آنکه چگالی محلول‌های مورد آزمون حدوداً برابر با ۱ kg/L می‌باشد، از طریق معادلات ۱ و ۲ شار و نفوذپذیری غشا قابل محاسبه است.

احتباس^۳ حل‌شونده (R) به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$R = \frac{C_b - C_p}{C_b} \times 100 \quad (3)$$

C_p و C_b به ترتیب غلظت محلول پشت غشا و محلول نفوذی می‌باشد [۱۱]. احتباس رنگزا و نمک در این تحقیق از طریق معادله ۳ به دست می‌آید. غلظت محلول‌های رنگی با اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری می‌شود و غلظت محلول‌های نمک از طریق هدایت‌سنج به دست آمده است.

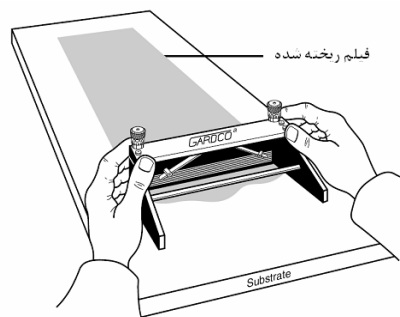
یکی از مشخصه‌های اساسی غشاها که اغلب در کاتالوگ‌های تجاری بدان اشاره می‌شود وزن مولکولی قابل جداسازی^۴ می‌باشد. وزن مولکولی قابل جداسازی از طریق رسم نمودار احتباس حل‌شونده‌هایی همچون دکستران و پلی‌اتیلن گلایکول در مقابل وزن مولکولی آنان

- 1- Acron organics
- 2- Permeability
- 3- Rejection
- 4- Molecular weight cut-off: mwco

- 5- Dead end cell
- 6- Amicon
- 7- Concentration polarization



شکل ۳: سیستم تابش اشعه ماوراء بنفش بر سطح غشا به منظور اصلاح آن.



شکل ۲: ریختن فیلم پلیمری بر روی صفحه شیشه‌ای با استفاده از فیلم‌کش.

سه رنگزای AR88، AR14 و AR18 در گروه چهارم، بدون در نظر گرفتن گروه‌های سولفات دارای ساختار و وزن مولکولی برابر می‌باشند و بارهای مختلف (به ترتیب ۱-، ۲- و ۳-) دارند. ساختار شیمیایی، وزن مولکولی، علامت اختصاری، بار، طول موج حداکثر جذب و ثابت تفکیک رنگزاهای انتخاب شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

تمامی رنگزاهای انتخاب شده دارای انحلال‌پذیری زیاد در آب هستند و به جز رنگزای AB214 که به منظور رنگزایی چرم به کار برده می‌شود، برای رنگزایی الیاف پشمی، ابریشمی و پلی‌آمیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. درجه تثبیت رنگزایی الیاف عاملی تعیین کننده در رهاسازی آن به محیط می‌باشد و به عمق شدید، روش رنگزایی و نسبت مایع بستگی دارد. به طور معمول تعیین یک غلظت مشخص در پساب‌های واقعی غیرممکن است به همین منظور معمولاً جهت انجام آزمون‌های جداسازی رنگزایی از پساب‌های شبیه‌سازی شده استفاده می‌گردد. در این تحقیق، غلظت رنگزایی مورد استفاده جهت انجام آزمون‌ها ۲۰۰، ۱۰۰ و ۵۰ ppm در نظر گرفته شده است.

به منظور پیوند مونومرهای اسید اکریلیک بر سطح غشاهای پلی‌سولفونی از دستگاه پیوند اشعه ماوراء بنفش استفاده شد که شامل استوانه‌ای است که غشا در دیواره خارجی آن قرار می‌گیرد. استوانه و غشای روی آن در محلول مونومر اسید اکریلیک غوطه‌ور و شروع به چرخش می‌نماید. لامپ تابش نور ماوراء بنفش (مدل TUV8V- G8TS، شرکت فیلیپس، هلند) در یک طرف استوانه قرار دارد و به غشای در حال چرخش می‌تابد.

شکل ۳ نمای شماتیک سیستم تابش اشعه ماوراء بنفش بر سطح غشا به منظور اصلاح آن را نشان می‌دهد.

به منظور ارزیابی عملکرد نانو غشای تهیه شده بر جداسازی رنگزایی، ۹ رنگزای اسیدی انتخاب و در سه گروه تقسیم بندی شده است. گروه اول شامل سه رنگزای تک ظرفیتی (AO7، AR88 و AR301) می‌باشد، گروه دوم شامل سه رنگزای دوظرفیتی (AG20، AR14 و AB113) و گروه سوم شامل سه رنگزای سه‌ظرفیتی (AR18، AB92 و AB214) است که دارای وزن‌های مولکولی مختلف می‌باشند. قابل ذکر است که

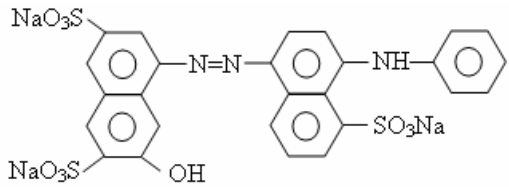
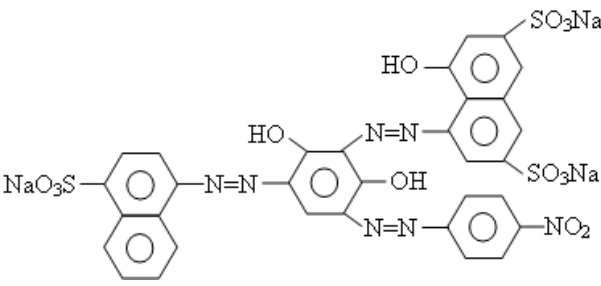
جدول ۱: مشخصات رنگزاهای مورد استفاده [۱۳].

رنگزایی	علامت اختصاری	وزن مولکولی (g/mol)	طول موج جذب ماکزیمم (nm)	بار	pK_a
Acid Orange 7	AO7	۳۵۰	۴۸۵	-۱	۶٫۵

جدول ۱: (ادامه)

۶,۶	-۱	۵۰۵	۴۰۰	AR88	Acid Red 88
۷	-۱	۵۱۷	۵۵۳	AR301	Acid Red 301
۶,۷	-۲	۵۱۵	۵۰۲	AR14	Acid Red 14
۷,۱	-۲	۶۰۵	۵۸۶	AG20	Acid Green 20
۷,۴	-۲	۵۵۶	۶۸۱	AB113	Acid Blue 113
۶,۹	-۳	۵۰۵	۶۰۴	AR18	Acid Red 18

جدول ۱: (ادامه)

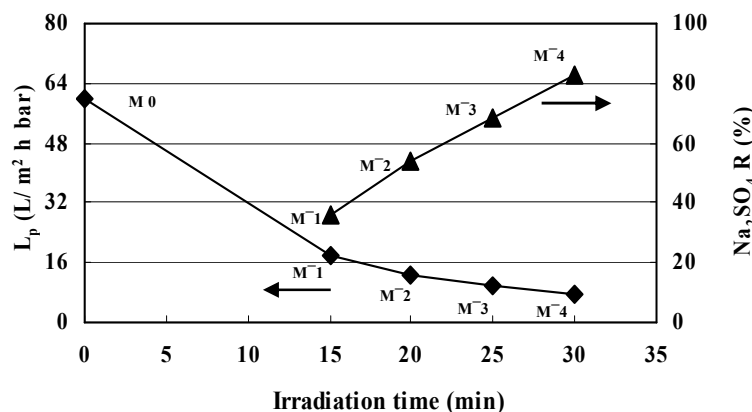
۷	-۳	۵۷۲	۶۹۵	AB92	Acid Blue 92
					
۷,۲	-۳	۴۸۵	۸۸۹	AB214	Acid Brown 214
					

کاهش نفوذپذیری ناشی از کوچک‌تر شدن اندازه روزنه‌ها در نتیجه پیوند مونومرها با استفاده از اشعه ماوراء بنفش بر دیواره و دهانه روزنه‌های غشا می‌باشد. در نتیجه انجام پیوند، سطح غشا بواسطه حضور مونومرهای اسید اکریلیک به طور منفی باردار می‌شود که بهبود عملکرد دافعه دونان در جداسازی نمک Na_2SO_4 را در پی خواهد داشت. با افزایش زمان تابش از ۱۵ تا ۳۰ دقیقه، احتباس نمک‌های Na_2SO_4 از ۳۶٪ تا ۸۳٪ افزایش خواهد یافت. احتباس نمک برای تمامی غشاهای اصلاح شده در غلظت ۱۰ میلی‌مول اندازه‌گیری شده است. قابل ذکر است که غشای خام (M0) ممانعت قابل ملاحظه‌ای را در مقابل نمک Na_2SO_4 ندارد (۰٪).

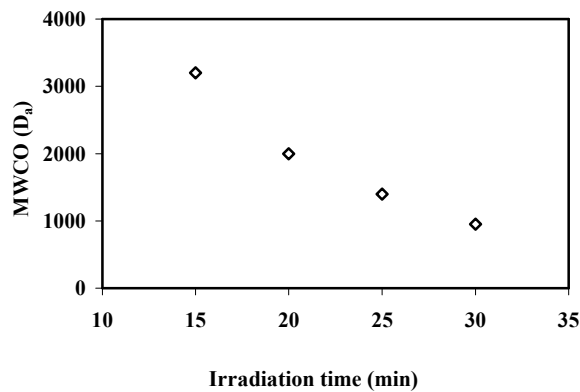
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر زمان تابش بر نفوذپذیری و احتباس نمک

از آنجایی که زمان تابش عاملی مهم در اصلاح نوری غشاهای پلی‌سولفونی است [۵]، به منظور اصلاح غشاهای خام، زمان‌های مختلف تابش به کار رفته است. شکل ۴ نفوذپذیری و احتباس نمک Na_2SO_4 توسط غشای پلی‌سولفونی خام و اصلاح شده (M1 تا M4) در زمان‌های مختلف تابش و غلظت ثابت مونومر (غلظت اکریلیک اسید=۴٪) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد با افزایش زمان تابش از ۱۵ تا ۳۰ دقیقه، نفوذپذیری آب از ۱۸,۱ تا



شکل ۴: نفوذپذیری و احتباس نمک Na_2SO_4 غشاهای اصلاح شده در مقابل زمان تابش (غلظت اسید اکریلیک=۴٪، فشار=۴ بار، غلظت نمک=۱۰ میلی‌مول).



شکل ۵: وزن مولکولی قابل جداسازی غشاهای اصلاح شده در مقابل زمان تابش (غلظت اسید اکریلیک=۴٪، فشار=۴ بار، غلظت پلی اتیلن گلیکول=۲۰۰۰ ppm)

و دافعه الکتروستاتیکی (پدیده دونان) مسئول جداسازی ذرات باردار می‌باشند. ملاحظه می‌شود که در هر سه گروه از رنگزاهای یک، دو و سه ظرفیتی با افزایش وزن مولکولی رنگزا، احتباس آن توسط غشا افزایش می‌یابد که این افزایش به نقش اثر غربال در دافعه رنگزا نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که احتباس رنگزا با افزایش ظرفیت رنگزا نیز افزایش می‌یابد. جدول ۲ نشان می‌دهد که رنگزاهای سه ظرفیتی به طور قابل ملاحظه‌ای احتباسی بیش از رنگزاهای تک ظرفیتی و دو ظرفیتی دارند که این رفتار نقش اثر دافعه دونان در جداسازی را تأیید می‌نماید.

با مقایسه مقادیر جداسازی رنگزاها، ملاحظه می‌گردد که افزایش احتباس رنگزا به واسطه افزایش بار رنگزا به طور قابل ملاحظه‌ای مشهودتر از افزایش احتباس رنگزا به واسطه افزایش وزن مولکولی رنگزا است که این پدیده به واسطه مؤثرتر بودن پدیده دونان در جداسازی رنگزا می‌باشد. رنگزای AR18 (دارای بار ۳-) با ساختاری مشابه با رنگزای AR14 (دارای بار ۲-) به واسطه ظرفیت بیشتر دارای احتباسی بیش از ۵٪ بیشتر از رنگزای AR14 می‌باشد و این رنگزا نیز از رنگزای تک ظرفیتی AR88 با ساختاری مشابه احتباسی بیش از ۵٪ را داراست.

۳-۴- برهمکنش‌های رنگزا و غشا در مقادیر pH مختلف

مطالعات نشان می‌دهد که مقدار pH محلول نقشی اساسی را بر بار سطحی غشا بازی می‌نماید [۱۵، ۱۶]. بنابراین pH محلول به طور قابل ملاحظه‌ای بر جداسازی نوع مشخصی از پساب توسط نانوغشاها تأثیرگذار است. جهت بررسی اثر pH بر عملکرد جداسازی، محلول‌های رنگزا با مقادیر pH مختلف (۳، ۶ و ۹) از طریق افزودن NaOH و H₂SO₄ تهیه شده است.

۳-۲- اندازه‌گیری وزن مولکولی قابل جداسازی و تخمین اندازه روزنه‌ها در غشا

مقدار وزن مولکولی قابل جداسازی برای تمامی غشاهای اصلاح شده اندازه‌گیری شده است. شکل ۵ نشان می‌دهد که وزن مولکولی قابل جداسازی با افزایش زمان تابش کاهش می‌یابد. با افزایش زمان تابش، به واسطه پیشرفت پلیمریزاسیون مونومرهای اسید اکریلیک بر دهانه و دیواره روزنه‌های غشا، اندازه این روزنه‌ها کاهش یافت و در نتیجه ممانعت فضایی غشا در مقابل حل‌شونده پلی اتیلن گلیکول افزایش خواهد یافت. بنابراین حل‌شونده‌های با وزن مولکولی پایین‌تر، توسط غشا نگهداشته خواهد شد.

اندازه‌گیری مستقیم میانگین قطر روزنه‌های غشا مشکل است و غالباً اندازه قطر آنان بوسیله قطر مولکول‌های حل‌شونده‌ای که توسط غشا پس زده می‌شود اندازه‌گیری می‌گردد. بنابراین از وزن مولکولی قابل جداسازی بدین منظور استفاده می‌گردد. در تحقیقی جهت اندازه‌گیری اندازه روزنه‌ها، شعاع هیدرودینامیکی پلی اتیلن گلیکول از معادله ۴ اندازه‌گیری شده است [۱۴].

$$r_{\text{hyd}} = \left(\frac{3[\eta]MM_{\text{PEG}}}{4\pi\xi N} \right)^{1/3} \quad (4)$$

که در آن

$$[\eta] = 4.9 \times 10^{-8} (MM_{\text{PEG}})^{0.672} \quad (5)$$

[η] گرانیروی ذاتی محلول (m³g⁻¹)، [η]MM_{PEG} حجم هیدرودینامیکی (m³mol⁻¹)، ξ نسبت ثابت بین شعاع کره معادل و شعاع چرخش مولکول پلیمر (برابر ۱ در نظر گرفته می‌شود) و N عدد آووگادرو (mol⁻¹) می‌باشد. وزن مولکولی قابل جداسازی محاسبه شده غشاهای اصلاح شده از M⁻¹ تا M⁻⁴ به ترتیب ۳۲۰۰، ۲۰۰۰، ۱۴۰۰ و ۹۵۰ دالتون می‌باشد که شعاع هیدرودینامیکی پلی اتیلن گلیکول‌های متناظر با آنها (با استفاده از معادلات ۴ و ۵) به ترتیب ۲، ۴۱، ۸۶، ۱، ۵۲ و ۱، ۲۲ نانومتر می‌باشد.

با در نظر گرفتن مشخصات غشاهای اصلاح شده، غشای M⁻⁴ در مجموعه غشاهای به دست آمده مناسبترین غشا جهت تصفیه پساب‌های رنگی می‌باشد. نفوذپذیری این غشا ۷،۶ L/m² h bar، احتباس Na₂SO₄ برابر ۸۳٪ و وزن مولکولی قابل جداسازی آن ۹۵۰ دالتون می‌باشد که مشخصات یک نانوغشا را دارا می‌باشد.

۳-۳- جداسازی رنگزاها توسط نانوغشای انتخابی

درصد احتباس رنگزاها توسط نانوغشای M⁻⁴، در جدول ۲ ارائه شده است. غلظت رنگزا ۵۰ ppm در نظر گرفته شده است. همان گونه که اشاره گردید در غشاهای نانوفیلتراسیون هر دو پدیده ممانعت فضایی

جدول ۲: احتباس رنگزها به وسیله غشای M⁴ (غلظت رنگزا=۵۰ ppm، فشار=۴ بار)

۳-		۲-		۱-		بار			
AB214	AB92	AR18	AB113	AG20	AR14	AR303	AR88	AO7	رنگزا
۹۹,۷	۹۸,۲	۹۸,۱	۹۴,۳	۹۳,۱	۹۲,۶	۸۸,۸	۸۶,۸	۸۶,۴	احتباس (%)

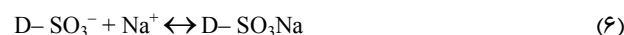
بر عهده دارد (۶a).

- در pH=۶ رنگزا و غشا دارای بار منفی می‌باشد. چون این pH به محدوده pK_a رنگزها نزدیک است، مقادیری از رنگزهای تفکیک نشده نیز در محلول وجود خواهد داشت. در این حالت، مقادیری از رنگزهای تفکیک نشده جذب سطح غشا می‌گردد. به واسطه قابلیت قطبی شدن مولکول‌های رنگزا و همچنین القاء ممان دوقطبی با استفاده از میدان الکتریکی محیط (بار سطح غشا) رنگزهای بی‌بار دارای ممان دوقطبی خواهند بود. جهت‌گیری مولکول‌های باردار نسبت به سطح غشا به صورتی خواهد بود که سمتی از دوقطبی که بار مخالف با بار سطح غشا دارد نزدیک غشا قرار خواهد گرفت [۱۸]. در لایه‌های بعدی رنگزها نیز به شکلی مشابه نسبت به هم جهت‌گیری خواهند نمود. در نتیجه این تغییرات، لایه‌ای نازک از رنگزا بر سطح غشا تجمع خواهد نمود که به صورت غشای ثانویه از طریق اثر غربال در جداسازی رنگزها شرکت می‌نماید. اما بایستی دقت نمود که پدیده اصلی در جداسازی در این pH پدیده دافعه دونان است (۶b).
- در pH=۹ معمولاً رنگزها و سطح غشا به طور کامل دارای بار منفی می‌باشند. بنابراین در این حالت، دافعه دونان نقش اساسی را در جداسازی رنگزها بازی می‌نماید. به واسطه بارهای مشابه سطح غشا و مولکول رنگزا، جذب رنگزا بر سطح غشا و انسداد غشا در این حالت بسیار جزئی می‌باشد (۶c).

۳-۵- اثر pH بر نفوذپذیری و احتباس رنگزا

تغییرات شار و احتباس رنگزای AR18 در برابر pH، برای غلظت‌های مختلف این رنگزا (۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm) به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. تمامی آزمون‌ها به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفته است. در pH=۹، به واسطه بار مشابه رنگزا و سطح غشا (بار منفی)، دافعه دونان نقش اساسی را در جداسازی رنگزا بازی می‌نماید. بنابراین در این pH رنگزها به مقدار کمتری به طور سطحی توسط غشا جذب می‌شود، در نتیجه ممانعت در برابر عبور محلول بسیار پایین و بیشترین شار حاصل می‌شود (شکل ۷). با تنظیم pH محلول در محیط اسیدی (pH=۳)، به واسطه بارهای ناهمنام رنگزا و

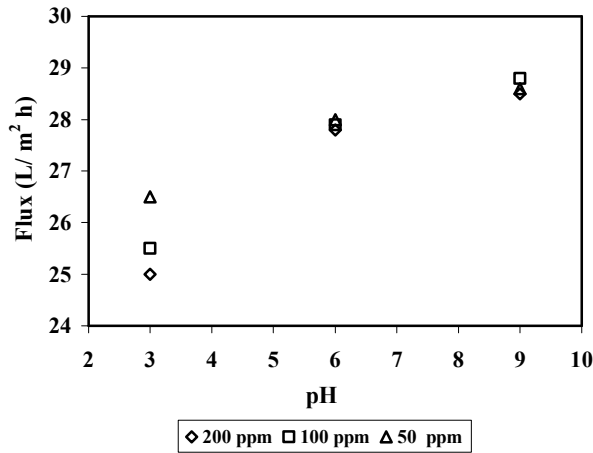
به منظور داشتن فهم عمیقی از برهمکنش‌های رنگزا و غشا در مقادیر pH مختلف، بررسی رفتار توامان رنگزها و غشا در شرایط مختلف ضروری می‌باشد. همان‌گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، pK_a رنگزهای اسیدی مورد استفاده بین ۶,۵ و ۷,۵ می‌باشد. در مقادیر pH نزدیک به pK_a، رنگزهای اسیدی به مقدار جزئی تفکیک می‌شوند در حالی که در مقادیر pH بالاتر و پایین‌تر از pK_a، رنگزهای اسیدی در محلول‌های آبی تفکیک می‌شوند و به صورت آنیون‌هایی با بارهای ۱-، ۲- و ۳- حضور دارند. لازم به ذکر است تفکیک رنگزهای اسیدی در pH=۹ به طور کامل انجام می‌شود به طوری که تمامی رنگزها به صورت تفکیک شده در محلول حضور خواهند داشت. معادله زیر تفکیک این رنگزها را در محلول‌های آبی نشان می‌دهد [۱۷]:



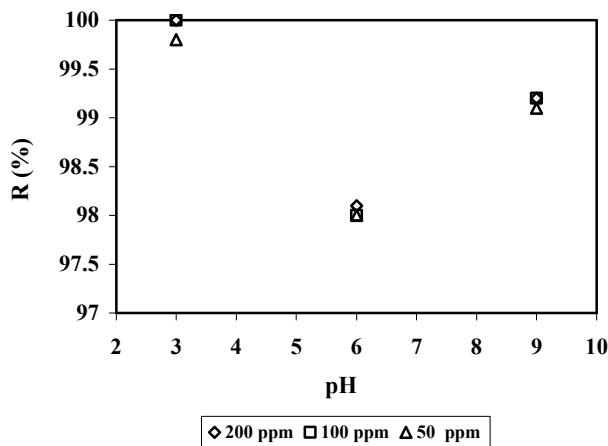
از سویی دیگر، پلی‌اکریلیک اسید که با استفاده پیوند ماوراء بنفش بر سطح غشاهای اصلاح شده قرار می‌گیرد، اسیدی تقریباً ضعیف می‌باشد و در مقادیر pH بالاتر از ۴,۸ (pK_a≈) حاوی بار منفی است [۱۸]. در مقادیر pH پایین‌تر از ۴,۸، سطح غشا تقریباً به طور مثبت باردار می‌گردد. در مقادیر pH مختلف، برهمکنش بین سطح غشا و مولکول‌های رنگزا کاملاً متفاوت می‌باشد که ناشی از رفتار متفاوت بار در سطح غشا است. پیش‌بینی می‌شود که برهمکنش‌های رخ داده در شرایط مختلف مطابق با پدیده‌های نشان داده شده در شکل ۶ باشد.

- در pH=۳ رنگزهای اسیدی تفکیک شده و دارای بار منفی می‌باشد و مطابق با توضیح ارائه شده سطح غشا در محیط اسیدی به صورت مثبت باردار است. در این شرایط به واسطه جاذبه الکتروستاتیکی، رنگزها به مقدار زیادی جذب سطح غشا می‌شوند و منجر به انسداد قابل ملاحظه و تشکیل لایه ثانویه^۱ بر سطح غشا می‌گردند. جداسازی مولکول‌های رنگزا در این شرایط با استفاده از پدیده دونان نمی‌باشد بلکه پدیده غالب در جداسازی رنگزا، پدیده غربال می‌باشد. در واقع حضور لایه ثانویه شکل گرفته، جداسازی رنگزا را

1- Secondary layer



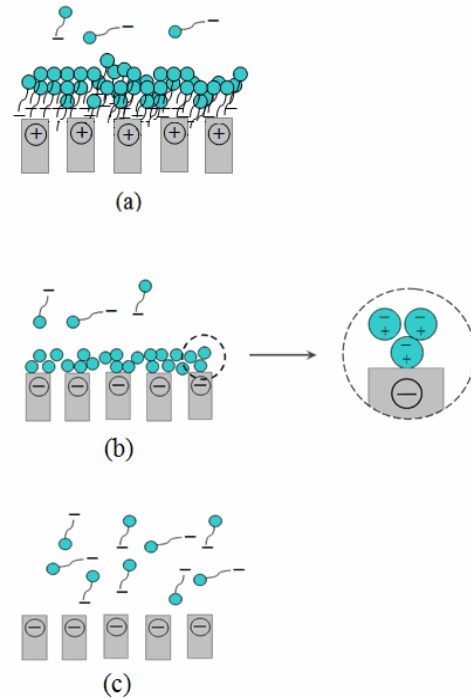
شکل ۷: شار عبوری برحسب pH در غلظت‌های مختلف رنگزای AR18 (فشار=۴ بار، زمان=۳۰ دقیقه)



شکل ۸: احتباس رنگزا برحسب pH برای غلظت‌های مختلف رنگزای AR18 (فشار=۴ بار، زمان=۳۰ دقیقه)

از سوی دیگر با مقایسه شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود در مقادیر pH برابر ۶ و ۹ احتباس رنگزا و شار مستقل از غلظت رنگزا می‌باشد. در pH=۳ با افزایش غلظت رنگزا شار کاهش می‌یابد در حالی که احتباس رنگزا افزایش دارد. تغییرات مشاهده شده با افزایش غلظت در این pH، به واسطه پیشرفت لایه ثانویه در سطح غشا و افزایش انسداد آن می‌باشد.

شکل‌های ۹ و ۱۰ به ترتیب اثر pH بر شار و احتباس رنگزاهای گروه سوم و شکل‌های ۱۱ و ۱۲ به ترتیب اثر pH بر شار و احتباس رنگزاهای گروه چهارم را نشان می‌دهد. آزمون‌ها در غلظت ثابت رنگزا ۲۰۰ ppm انجام گرفته است. مطابق با شکل ۹ ملاحظه می‌شود که پایین‌ترین شار مربوط به رنگزا AB214 می‌باشد. به دلیل این که وزن مولکولی AB214 تقریباً نزدیک به وزن مولکولی قابل جداسازی غشای

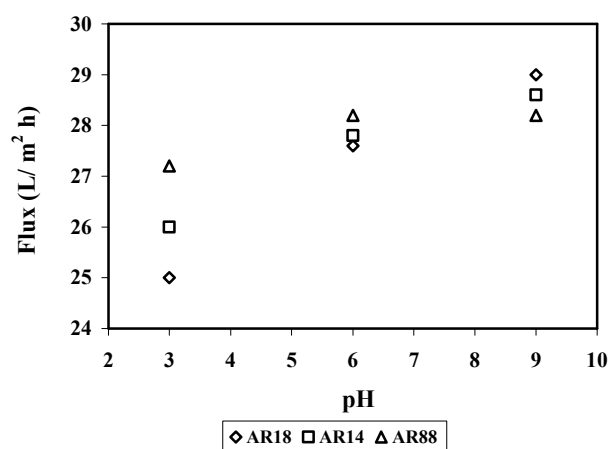


شکل ۶: نمودار شمایی برهمکنش‌های مختلف رنگزا و غشا در pH=۹ (a)، pH=۶ (b)، pH=۳ (c)

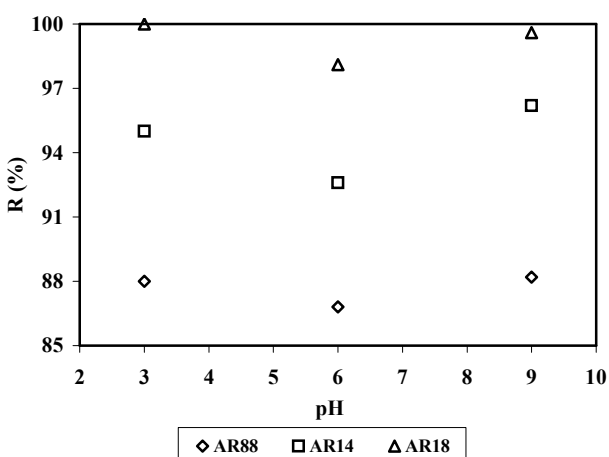
سطح غشا، جذب سطحی رنگزاهای بر سطح غشا افزایش یافته و در نتیجه انسداد بالای غشا توسط رنگزا (لایه ثانویه ضخیم) را به دنبال دارد و بنابراین افت قابل ملاحظه‌ای در شار مشاهده می‌شود. همچنین افت جزئی شار در pH=۶ نسبت به pH=۹ در نتیجه شکل‌گیری لایه ثانویه نازکی از رنگزاهای تفکیک نشده بر سطح غشا در pH=۶ می‌باشد.

شکل ۸ احتباس رنگزای AR18 توسط نانوغشای مورد آزمون در مقادیر مختلف pH را نشان می‌دهد. جداسازی رنگزا در pH=۳، به واسطه لایه ثانویه متراکم و انسداد بالای غشا، بیش از دیگر مقادیر pH می‌باشد. در این pH، لایه ثانویه متراکم به صورت مانعی فیزیکی عمل می‌نماید و با استفاده از پدیده غربال رنگزاهای تقریباً به طور کامل جداسازی می‌شود. با در نظر گرفتن شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود هر چند که در pH=۳ احتباس بالای رنگزا به دست می‌آید اما به دلیل شار پایین عملکرد غشا در این pH مطلوب نخواهد بود. همچنین در pH=۶ به واسطه تشکیل لایه ثانویه نازک از رنگزاهای تفکیک نشده، شار و احتباس به مقدار جزئی پایین‌تر از pH=۹ می‌باشد. کاهش شار در این pH نسبت به pH=۹ به واسطه افزایش ممانعت فیزیکی در مقابل عبور آب و کاهش احتباس به دلیل تشکیل لایه ثانویه به مقدار زیادی از پدیده دونان در دافعه رنگزا خواهد کاست.

به مقدار بیشتری صورت می‌پذیرد که این افت شار ناشی از جذب بیشتر رنگزاهای با ظرفیت بالاتر بر سطح غشا می‌باشد و انسداد بیشتری را سبب می‌شود. در $\text{pH}=6$ نیز همین ترتیب مشاهده می‌شود. بالعکس در $\text{pH}=9$ از آنجایی که با افزایش ظرفیت رنگزا نیروی دافعه الکتروستاتیکی افزایش می‌یابد بنابراین انسداد به مقدار جزئی‌تر صورت می‌گیرد و بنابراین رنگزای AR18 که دارای ظرفیت بالاتری است دارای شار بیشتری خواهد بود. احتباس رنگزاهای این گروه در مقابل pH محلول در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در تمامی pH ها مشاهده می‌شود که با افزایش ظرفیت رنگزا احتباس آنان نیز افزایش می‌یابد که در ۹ و $\text{pH}=6$ به واسطه افزایش پدیده دونان در جداسازی رنگزاهای در $\text{pH}=3$ به واسطه جذب بیشتر رنگزاهای با ظرفیت بالاتر بر سطح غشا و ممانعت بیشتر در مقابل عبور این رنگزاهای می‌باشد.



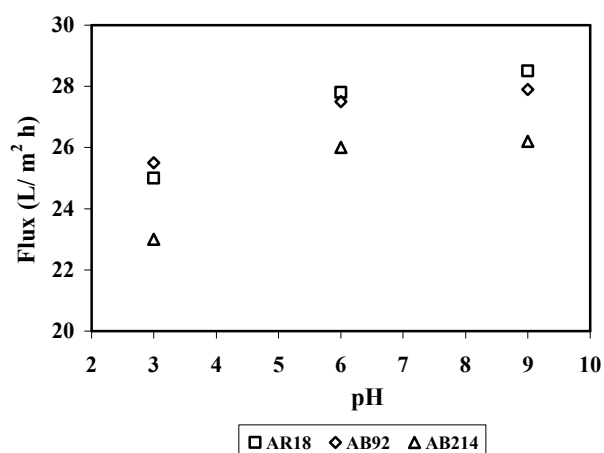
شکل ۱۱: تغییر شار عبوری در مقادیر مختلف pH برای رنگزاهای گروه چهارم (غلظت رنگزا=۲۰۰ ppm، فشار=۴ بار، زمان=۳۰ دقیقه).



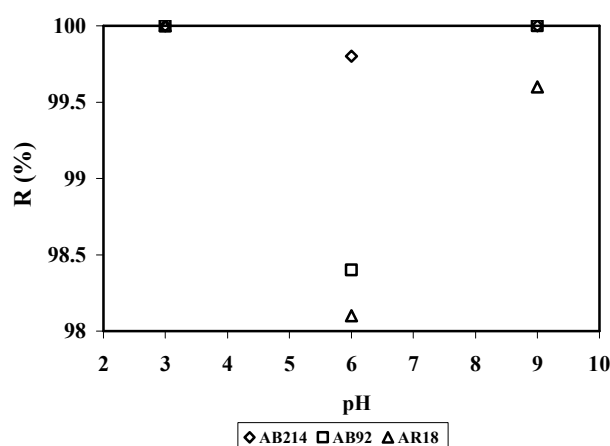
شکل ۱۲: تغییر احتباس در مقادیر مختلف pH برای رنگزاهای گروه چهارم (غلظت رنگزا=۲۰۰ ppm، فشار=۴ بار، زمان=۳۰ دقیقه).

M4 است احتمالاً کاهش قابل ملاحظه‌ای که در شار مشاهده شده است ناشی از انسداد روزنه‌های غشا توسط این رنگزا می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود در $\text{pH}=3$ به واسطه جذب زیاد رنگزاهای بر سطح غشا (به دلیل ظرفیت بالا و جاذبه الکتروستاتیک قوی) و انسداد بالای غشا، جداسازی کامل رنگزاهای انجام می‌شود و مطابق انتظار پایین‌ترین شار در این pH به دست می‌آید (شکل ۹). در مقادیر pH برابر ۶ و ۹ نیز مشاهده می‌شود که با افزایش وزن مولکولی رنگزاهای احتباس آنان نیز افزایش می‌یابد که پیش‌بینی می‌شود در نتیجه افزایش اثر غربال است.

در شکل ۱۱، شار عبوری در مورد رنگزاهای گروه چهارم (که بر اساس بارشان مرتب شده‌اند) به عنوان تابعی از pH نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در $\text{pH}=3$ با افزایش بار رنگزا، افت شار



شکل ۹: تغییر شار عبوری در مقادیر مختلف pH برای رنگزاهای گروه سوم (غلظت رنگزا=۲۰۰ ppm، فشار=۴ بار، زمان=۳۰ دقیقه).



شکل ۱۰: اثر pH بر احتباس رنگزاهای گروه سوم (غلظت رنگزا = ۲۰۰ ppm، فشار=۴ بار، زمان=۳۰ دقیقه).

رنگزا، سبب افزایش احتباس رنگزها می‌گردد. نتایج نشان داد که تغییر pH اثر ویژه‌ای را روی برهمکنش میان رنگزا و سطح غشا دارد. جذب رنگزا بر سطح غشا و انسداد غشا در pH=۳ هرچند افزایش احتباس رنگزها را در پی دارد اما منجر به افت شار قابل ملاحظه در هنگام فیلتراسیون محلول می‌گردد. در مقادیر pH برابر ۶ و ۹ دافعه دونان نقش اساسی را در جداسازی رنگزها بازی می‌نماید. نتایج نشان داد که انجام عملیات جداسازی در pH=۹ بهترین نتیجه را دارد به طوری که بیشترین احتباس و شار در این pH حاصل می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

تحقیق حاضر تهیه غشای نانوفیلتراسیون از غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌سولفونی با استفاده از روش پلیمریزاسیون نوری (در حضور اشعه ماوراء بنفش) مونومرهای اسید اکریلیک بر سطح آنان را ارائه می‌دهد. عملکرد غشای اصلاح شده در جداسازی رنگزهای اسیدی با بارها و وزن‌های مولکولی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل این که دو پدیده غربال و دافعه دونان، پدیده‌های عمل کننده در نانوغشا می‌باشند، مشاهده گردید که افزایش وزن مولکولی و بار

۵- مراجع

1. M. Marcucci, G. Ciardelli, A. Matteucci, L. Ranieri, M. Russo, Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. *Desalination*. 149(2002), 137-143.
2. C. O'Neil, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenco, H. M. Pinheiro, W. Delee, Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Tech. Biol.* 74(1999), 1009-1018.
3. B. Van der Bruggen, B. Daems, D. Wilms, C. Vandecasteele, Mechanism of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry. *Sep. Purif. Technol.* 22-23(2001), 519-528.
4. V. K. Gupta, D. Mohan, S. Sharma, M. Sharma., Removal of basic dyes (Rhodamine B and Methylene Blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash. *Sep. Sci Technol.* 35(2000), 2097-2113.
5. A. Akbari, S. Desclaux, J.C. Remigy, P. Aptel, treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane. *Desalination*. 149(2001), 101-107.
6. C. Allegre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *J. Membr. Sci.* 269(2006), 15-34.
7. P. Ramesh Babu, V. G. Gaikar, Membrane characteristics as determinant in fouling of UF membranes. *Sep. Purif. Technol.* 24(2001), 23-34.
8. H. Ma, R. H. Davis, C. N. Bowman, A new sequential photo-induced living graft polymerization. *Macromolecules*. 33(2000), 331-335.
9. A. Akbari, S. Desclaux, J. C. Rouch, P. Aptel, J. C. Remigy, New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. *J. Membr. Sci.* 286(2006), 342-350.
10. G. Capar, U. Yetis, L. Yilmaz, Membrane based strategies for the pretreatment of acid dye bath wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 135(2006), 423-430.
11. R. W. Baker, Membrane technology and application. 1st ed., Wiley Pub, Chichester, (2004).
12. A. D. Sabde, M. K. Trivedi, V. Ramachandhran, M. S. Hanra, B. M. Misra, Casting and characterization of cellulose acetate butyrate based UF Membranes. *Desalination*. 114(1997), 223-232.
13. Color Index International, Society of Dyers and Colourists, 3rd ed., (1999).
14. C. Causserand, S. Rouaix, A. Akbari, P. Aimar, Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurement of tracers retention. *J. Membr. Sci.* 238(2004), 177-190.
15. A. E. Chidress, M. Elimelech, Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environ. Sci. Technol.* 34(2000), 3710-3716.
16. J. Tanninen, M. Nystrom, Separation of ions in acidic conditions using NF. *Desalination*. 147(2002), 295-299.
17. Y. Ku, P. L. Lee, W. Y. Wang, Removal of acidic dyestuffs in aqueous solution by nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 250(2005), 159-165.
18. M. Ulbricht, Photograft-polymer-modified microporous membranes with environment-sensitive permeabilities. *React. Funct. Polym.* 31(1996), 177-190.