

## مطالعه جذب رنگدانه‌های کاتیونی توسط غشا نانوکامپوزیتی پلی وینیلیدن فلوراید - صفحات اکسید گرافن

مهران خانصمی، علی اسفندیار و حمیدرضا قنبری

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

پست الکترونیکی: Esfandiar@physics.sharif.edu

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۳/۱۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۹/۲۹)

### چکیده

پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) به دلیل خواص منحصر به فرد شیمیایی، مکانیکی و حرارتی یکی از شناخته شده‌ترین مواد پلیمری در ساخت انواع غشاهای آلی به منظور فرایند تصفیه آب به شمار می‌رود. به دلیل حضور عنصر فلورین در ساختار زنجیره‌ای پلیمر PVDF، این پلیمر بار الکتروستاتیکی سطحی منفی دارد که این خاصیت می‌تواند سطح پلیمر PVDF را جهت جذب انواع مولکول‌های رنگدانه‌ای کاتیونی رودامین بی (RB) و متیلن بلو (MB) مناسب کند. حضور صفحات دو بعدی اکسید گرافن (GO) با بار الکتروستاتیکی منفی در چهارچوب پلیمر PVDF می‌تواند فرایند جذب رنگدانه‌ها بر روی سطح غشاهای ترکیبی (PGO) PVDF/GO را به دلیل افزایش بار الکتروستاتیکی سطحی منفی بهبود دهد. در این پژوهش به نحوه ساخت غشاهای ترکیبی PGO، مشخصه‌یابی‌های میکروسکوپ الکترونی و نیروی اتمی، طیف سنجی رامان و پراش پرتو ایکس که مؤید حضور موثر صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF است، پرداخته خواهد شد. همچنین سازوکار و ارائه مدل فرایند جذب فیزیکی رنگدانه‌ها بر روی غشاهای ساخته شده بررسی می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** غشاهای ترکیبی PGO، تصفیه آب، اثرات بار سطحی، برهمکنش‌های الکتروستاتیکی

### ۱. مقدمه

روش‌های کلی تصفیه فیزیک و شیمیایی<sup>۱</sup> و زیست شناختی برای حذف انواع آلاینده‌های فیزیکی و شیمیایی از آب ابداع و به کار گرفته شده‌اند. در این بین رنگدانه‌های ناشی از صنعت رنگرزی بخش قابل توجهی از آلاینده‌های موجود در آب‌های سطحی را به خود اختصاص می‌دهند [۲]. روش‌های مختلفی از جمله انعقادسازی، فوتوکاتالیست، فیلتر کردن و جذب برای

امروزه با پیشرفت فناوری و ظهور صنایع مختلف شاهد ورود انواع آلاینده‌های ناشی از این صنایع در منابع آبی سطحی و زیر سطحی هستیم که این موضوع در کنار فرایند روند رو به رشد جمعیت و کاهش منابع آبی قابل شرب یک بحران جدی برای آینده کره زمین تلقی می‌شود [۱]. برای مقابله با این بحران،

۱. Physicochemical treatment

شده بود [۷]. افزودن نمک LiCl در کنار افزایش شار غشاهای ترکیبی، باعث کاهش جذب رنگدانه بر روی غشاها در زمانی شده است که از این غشاها به منظور جاذب رنگدانه RB استفاده شده بود. در آن کار حداکثر ظرفیت جذب غشاها به ۷۸ درصد رسیده است و همین طور به بررسی نوع دقیق برهمکنش رنگدانه با غشاها پرداخته نشده است. در کار حاضر از دو رنگدانه کاتیونی RB و MB با ساختارهای مختلف جهت مطالعه جذب بر روی غشاهای ترکیبی PVDF و GO استفاده شده و همین طور به بررسی دقیق انواع برهمکنشهای مختلف این رنگدانهها با سطوح مختلف غشاهای PVDF و PGO پرداخته شده است به طوری که این غشاها مقدار جذب بالای ۹۸ درصد را نشان دادند. نتایج به دست آمده در حین فرایند جذب نشان می‌دهند حضور صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF منجر به افزایش درصد جذب رنگدانهها بر روی سطوح غشاها می‌شوند و همین طور با افزایش درصد وزنی صفحات GO در پلیمر PVDF، مقدار جذب رنگدانهها افزایش پیدا می‌کند.

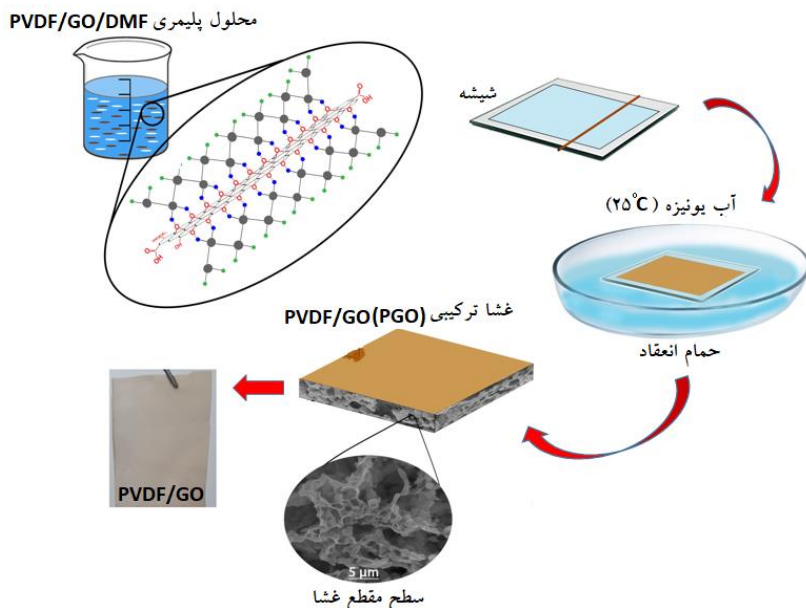
در طی این کار پژوهشی سه نمونه غشا خالص PVDF و غشاهای ترکیبی PGO-۰/۳ و PGO-۰/۵ که مقادیر نشان دهنده حضور درصد وزنی صفحات GO نسبت به درصد وزنی پلیمر PVDF هستند، به روش تبدیل فازی- غوطه‌وری در آب ساخته شده‌اند [۸]. مشخصه‌یابی‌های طیف رامان (RAMAN)، طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) حضور موثر صفحات اکسید گرافن در چهارچوب پلیمر PVDF را تایید می‌کنند که این توزیع ناشی از برهمکنش ناشی از پیوندهای هیدروژنی گروه‌های عاملی هیدروژن دار در اکسید گرافن مخصوصا گروه کربوکسیل (-C=O) با زنجیره پلیمری PVDF است [۱۰]. در نهایت با استفاده از مدل جذب همدمای هیل به توجیه نحوه جذب رنگدانهها بر روی سطح غشاها خواهیم پرداخت.

حذف رنگدانهها از آب استفاده می‌شود [۳-۶] که در این بین روش‌های فیلتر کردن و جذب به دلیل ایجاد آلودگی کمتر، به کارگیری ساده‌تر و بازدهی بالاتر نسبت به سایر روش‌ها توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند [۷]. در این کار پژوهشی قصد داریم دو رنگدانه کاتیونی پر کاربرد رودامین بی (RB) و متیلین بلو (MB) را به روش جذب سطحی بر روی غشا PVDF خالص و غشاهای ترکیبی PGO از آب جدا کنیم.

پلیمر PVDF یک پلیمر نیمه کریستالی است که حدود ۵۹/۴ درصد وزنی آن را عنصر فلئور و حدود ۳ درصد وزنی آن را عنصر هیدروژن تشکیل داده است و ساختار زنجیره پلیمری آن به صورت  $-[CH_2 - CF_2]_n-$  است [۸]. به دلیل پیکربندی‌های خاص گروه‌های  $CH_2$  و  $CF_2$ ، پلیمر PVDF فازهای مختلف قطبی بتا ( $\beta$ ) و غیر قطبی آلفا ( $\alpha$ ) و ترکیباتی از آنها دارد که منجر به بروز خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی قابل توجه می‌شود. پلیمر PVDF به دلیل فلئورو پلیمر بودن، بار الکتروستاتیکی سطحی منفی دارد [۹] و جزء مواد پلیمری آبگریز دسته‌بندی می‌شود که می‌تواند آن را به عنوان یک ماده جاذب رنگدانه‌های کاتیونی از آب به گزینه‌ای مناسب تبدیل کند.

ماده دو بعدی اکسید گرافن (GO) با دارا بودن خواص منحصر به فرد شیمیایی، فیزیکی و حرارتی و همین طور بار الکتروستاتیکی منفی به دلیل حضور گروه‌های عاملی فراوان اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و کتونی جزء مواد آب‌دوست به شمار می‌رود [۱۰ و ۱۱]. وقتی ماده GO با پلیمر PVDF ترکیب می‌شود هم مقدار بار الکتروستاتیکی سطحی پلیمر را افزایش می‌دهد و هم منجر به بهبود خاصیت آب‌دوستی پلیمر PVDF می‌شود [۹].

در کار مشابهی که در سال ۲۰۱۷ توسط گروه تحقیقاتی لی وانگ گزارش شده است، از رنگدانه کاتیونی RB جهت مطالعه جذب بر روی غشاهای ترکیبی PVDF و GO استفاده شده است ولی با این تفاوت که در حین مرحله ساخت غشا از نمک LiCl، جهت بهبود شار غشا در حین فرایند فیلتر کردن استفاده



شکل ۱. مراحل ساخت غشاهای PVDF و PGO به روش تبدیل فازی- غوطه‌وری در آب.

## ۲. شرح نتایج آزمایشگاهی

### ۱.۲. ساخت غشا PVDF و غشاهای ترکیبی PGO

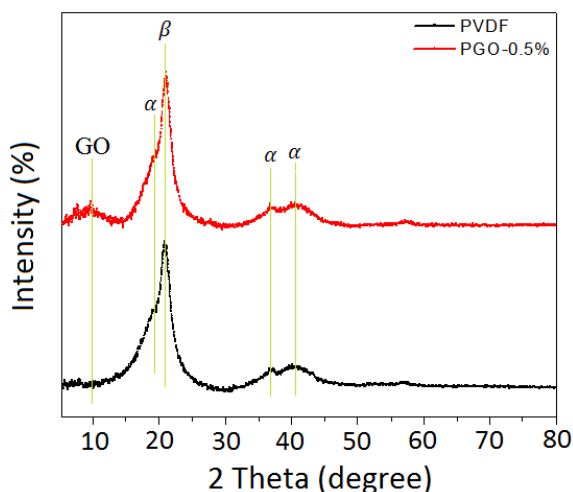
به منظور ساخت غشاهای مختلف صنعتی و غیر صنعتی در انواع کاربردها، روش‌های مختلفی از جمله الکتروریسی، حرارت‌دهی<sup>۱</sup>، سونش رد<sup>۲</sup>، تبدیل فازی به روش حرارت<sup>۳</sup>، تبدیل فازی به روش غوطه‌وری در آب<sup>۴</sup> و غیره وجود دارند [۸] که در این بین روش ساخت تبدیل فازی- غوطه‌وری در آب به دلایل ساده بودن، مقرون به صرفه بودن و قابلیت ساخت در مقیاس بالا یکی از متداول‌ترین روش‌های ساخت غشای پلیمری محسوب می‌شود.

به منظور ساخت غشای PVDF و غشاهای ترکیبی PGO، ابتدا پودر پلیمر PVDF را در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده تا رطوبت موجود در آن از بین برود، سپس پودر پلیمر PVDF خشک شده را به حلال آلی دی‌متیل فورمامید (DMF) به مقدار ۱۱ درصد وزنی افزوده و اجازه داده می‌شود محلول PVDF/DMF بر روی دستگاه همزن مغناطیسی

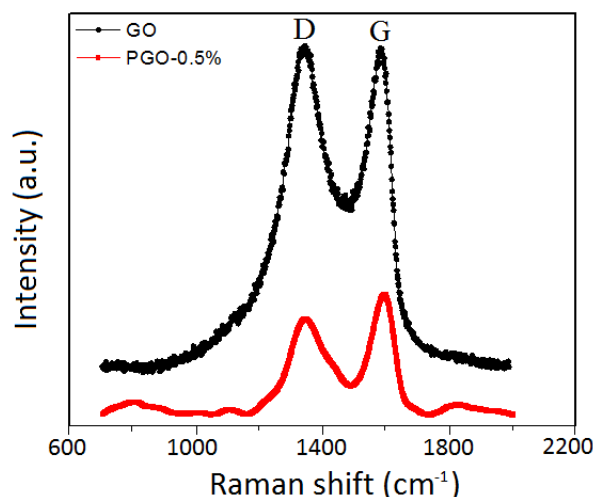
با سرعت ۹۰۰ rpm در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت با هم ترکیب شوند. بعد از به دست آمدن محلول یکنواخت ۱۱ درصد وزنی PVDF/DMF، محلول صفحات GO که به روش اصلاح یافته‌های همرز [۱۲] در حلال DMF ساخته شده‌اند را در نسبت‌های درصد وزنی ۰/۳ و ۰/۵ به محلول یکنواخت PVDF/DMF افزوده و اجازه داده می‌شود تا محلول PVDF/GO/DMF با سرعت ۵۰۰ rpm در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت با هم ترکیب شوند. بعد از به دست آمدن محلول یکنواخت PVDF/GO/DMF، آن را بر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز با استفاده از روش داکتر بلید<sup>۵</sup> پوشش داده و سپس محلول یکنواخت PVDF/GO/DMF در حمام انعقاد آب یونیزه شده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه قرار داده می‌شود. در طی این فرایند، حلال DMF از محلول PVDF/GO/DMF خارج شده و آب جایگزین آن می‌شود به طوری که در انتهای فرایند تبدیل فازی- غوطه‌وری در آب محلول یکنواخت PVDF/GO/DMF از فاز مایع به فاز جامد تبدیل شده، بنابراین سه غشای PVDF خالص، PGO-۰/۳ و ۰/۵ از این طریق ساخته می‌شوند (شکل ۱).

۱. Sintering
۲. Track etching
۳. Thermal induce phase separation
۴. Immersion precipitation phase separation

۵. Doctor Blade



شکل ۳. طیف پراش پرتو ایکس از نمونه‌های غشا PVDF و PGO-۰/۵٪.



شکل ۲. طیف رامان از صفحات GO و غشای ترکیبی PGO-۰/۵٪.

برهمکنش‌های قوی گروه‌های اکسیژنی بین GO و PVDF است.

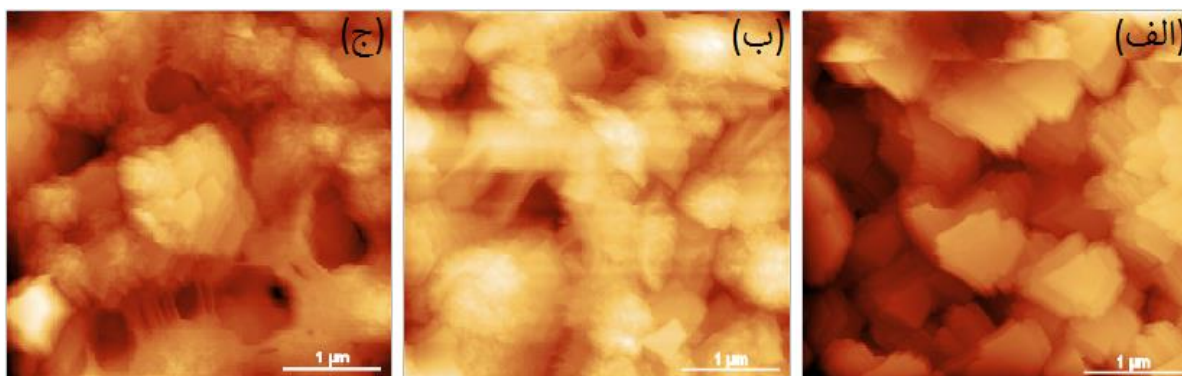
### ۳.۲. مشخصه‌یابی طیف پراش پرتو ایکس

طبق طیف پرتو ایکس، قله پدیدار شده در زاویه  $2\theta = 9/4^\circ$  در نمونه ترکیبی PGO-۰/۵٪ مربوط به حضور صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF است (شکل ۳). قله‌های پدیدار شده در زوایای  $2\theta = 11/1^\circ, 20/4^\circ, 40/1^\circ$  نشان دهنده فازهای آلفا و قله پدیدار شده در زاویه  $2\theta = 20/5^\circ$  نشان دهنده فاز بتا در پلیمر PVDF هستند [۷]. قله‌های آلفا و بتا به ترتیب نشان دهنده فازهای غیر قطبی و فاز قطبی پلیمر PVDF هستند. با توجه به شدت قله فاز بتا در زاویه  $2\theta = 20/5^\circ$  و شدت قله آلفا در زاویه  $2\theta = 11/1^\circ$  و نسبت آنها در نمونه‌های PVDF و PGO-۰/۵٪ که به ترتیب برابر  $1/90$  و  $2/07$  است، می‌توان متوجه شد که شدت فاز قطبی بتا با حضور صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF افزایش یافته است. این یعنی علاوه بر این که صفحات دو بعدی GO در چهارچوب پلیمر PVDF به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند، روی ساختار کریستالی پلیمر هم تاثیر دارند [۱۰].

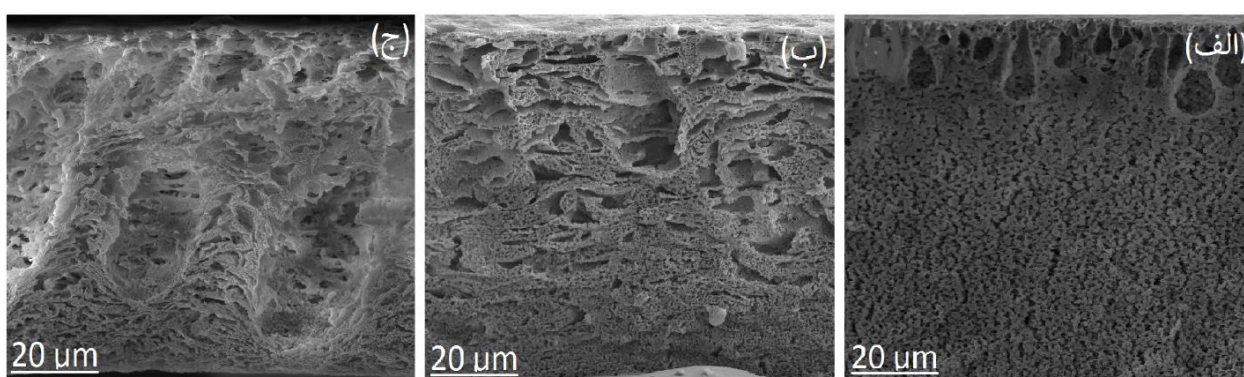
برای تشخیص توزیع یکنواخت صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF به منظور بهبود عملکرد جذبی غشای PVDF از مشخصه‌یابی‌های طیف رامان، طیف پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است که در ادامه به توضیح آنها پرداخته خواهد شد.

### ۲.۲. مشخصه‌یابی طیف سنجی رامان

نتایج الگوی طیف رامان برای ماده دو بعدی GO نشان دهنده دو قله برجسته پیوند D در طول موج  $1345 \text{ cm}^{-1}$  و پیوند G در طول موج  $1583 \text{ cm}^{-1}$  است (شکل ۲) [۹]. پیوندهای D و G به ترتیب مشخص کننده هیبریداسیون  $sp^3$  ناشی از نواقص ساختاری یا گروه‌های عاملی و همین طور دامنه‌های کریستالی گرافیت/  $sp^2$  هستند که از مشخصه‌های ماده دو بعدی GO است. با توجه به طیف رامان، در غشای ترکیبی PGO-۰/۵٪ دو قله ناشی از پیوندهای D و G به وضوح قابل مشاهده هستند. قله پیوند G در طول موج  $1590 \text{ cm}^{-1}$  توزیع یکنواخت صفحات دو بعدی GO را در چهارچوب پلیمر PVDF تایید می‌کند. جابه‌جایی طول موجی قله پیوند G ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) بین نمونه‌های PVDF خالص و نمونه ترکیبی PGO-۰/۵٪، به دلیل



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از غشاهای (الف) PVDF، (ب)  $\text{PGO}-0.3\%$  و (ج)  $\text{PGO}-0.5\%$ .



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبش از غشاهای (الف) PVDF، (ب)  $\text{PGO}-0.3\%$  و (ج)  $\text{PGO}-0.5\%$ .

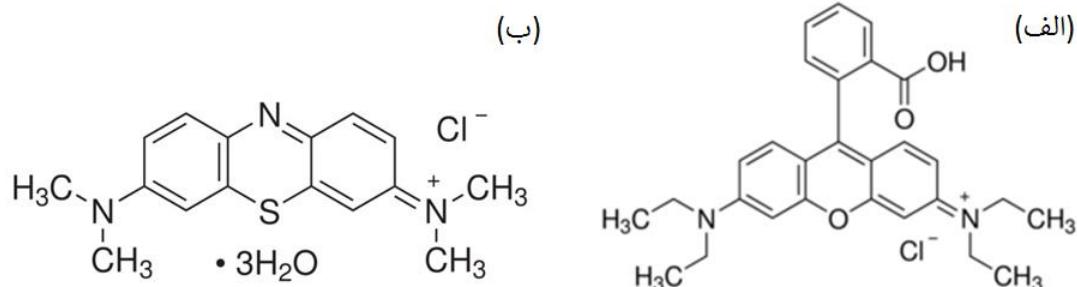
#### ۴.۲. مشخصه‌یابی میکروسکوپ نیروی اتمی

با توجه به تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از نمونه‌های PVDF،  $\text{PGO}-0.3\%$  و  $\text{PGO}-0.5\%$  می‌توان متوجه شد که حضور صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF، بین حوزه‌های پلیمری ارتباط ایجاد کرده و با افزایش حضور درصد وزنی صفحات GO در نمونه  $\text{PGO}-0.5\%$  کاملاً حوزه‌های پلیمری را پوشش داده است (شکل ۴). طبق این تصاویر به وضوح توزیع یکنواخت صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF مشخص است.

#### ۵.۲. مشخصه‌یابی میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطوح مقطع غشاهای نشان دهنده نتایج توزیع یکنواخت صفحات GO در

چهارچوب پلیمر PVDF به دلیل افزایش درصد تخلخل در غشاهای ترکیبی PGO است (شکل ۵). تخلخل‌های ظاهر شده در سطوح مقطع غشاهای به دلیل فرایند تبادل حلال DMF با حلال آب در حمام انعقاد آب یونیده است. حضور صفحات GO در محلول یکنواخت PVDF/GO/DMF به دلیل آب‌دوستی بیشتر صفحات GO منجر به تسریع فرایند تبادل حلال‌های DMF با آب می‌شوند که نتیجه آن پدیدار شدن درصد تخلخل‌های بیشتر با متوسط اندازه بزرگ‌تر است [۱۳]. با تحلیل تصاویر AFM، مقدار زبری ریشه میانگین مربعی برای نمونه‌های PVDF،  $\text{PGO}-0.3\%$  و  $\text{PGO}-0.5\%$  به ترتیب  $1.1/8$ ،  $1.6/4$  و  $1.1/7$  نانومتر به دست آمد که به وضوح زبری بیشتر ناشی خلل و فرج بزرگ‌تر در سطح را نشان می‌دهد.



شکل ۶. ساختار مولکولی رنگدانه‌ها. (الف) RB و (ب) MB.

شوند، به همین منظور در ابتدا دو آزمایش کاربردی طراحی شده است.

در آزمایش اول، فرایند جذب رنگدانه‌ها بر روی غشاها بر حسب غلظت رنگدانه‌ها بررسی خواهند شد و در آزمایش دوم فرایند جذب رنگدانه‌ها بر روی غشاها در یک غلظت مشخص و بر حسب زمان بررسی خواهند شد. در طی آزمایش اول رنگدانه‌های RB و MB در غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۴ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شده و سپس غشاهای PVDF، PGO-۰/۳ و ۰/۵ در ابعاد یکسان  $9 \text{ cm}^2$  در درون حجم  $100 \text{ mL}$  از محلول رنگدانه‌ها به مدت ۵ ساعت قرار داده شده‌اند. بعد از این مدت مقدار میلی گرم رنگدانه جذب شده بر روی مقدار گرم غشا، با استفاده از روش طیف‌سنجی به دست خواهند آمد.

طبق نتایج به دست آمده از آزمایش اول (شکل ۷) می‌توان پی برد که با افزایش غلظت رنگدانه‌ها، مقدار جذب بر روی غشاها افزایش پیدا کرده است و نکته دیگر این که در طول این آزمایش، غشاهای ترکیبی  $0/3$  PGO و  $0/5$  PGO در غلظت‌های بالای رنگدانه‌ها نسبت به غشای PVDF خالص سریع تر به حالت اشباع می‌رسند.

در طی آزمایش دوم رنگدانه‌های کاتیونی RB و MB در یک غلظت مشخص ۸ میلی‌گرم بر لیتر آماده شده‌اند و سپس غشاهای PVDF،  $0/3$  PGO و  $0/5$  PGO در ابعاد یکسان  $9 \text{ cm}^2$  در درون حجم مشخصی از محلول رنگدانه‌ها در شرایط یکسان با آزمایش اول به مدت ۷ ساعت قرار داده شده و سپس مقدار میلی گرم رنگدانه جذب شده بر روی مقدار گرم غشا در

## ۶.۲. مشخصه‌یابی اندازه‌گیری درصد تخلخل غشاها

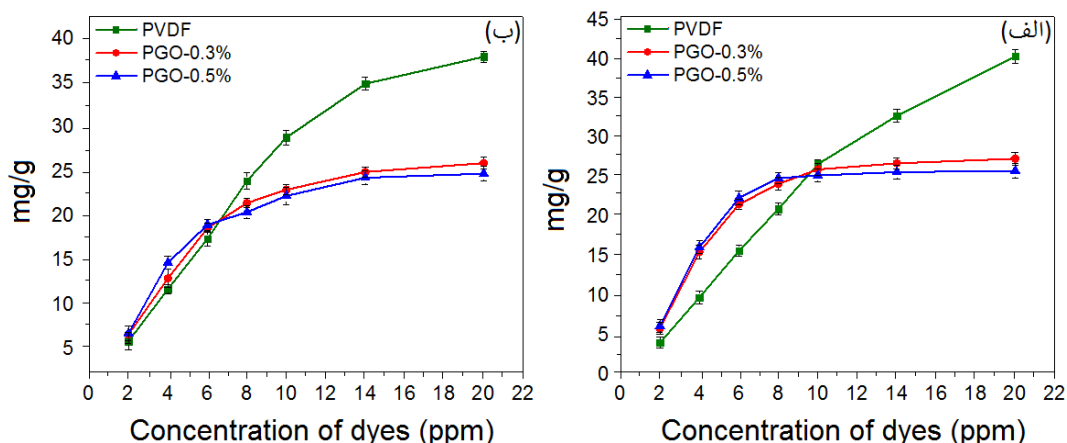
برای اندازه‌گیری درصد تخلخل غشاها از رابطه (۱) استفاده می‌شود [۱۴].

$$\epsilon = \frac{(m_1 - m_2) / \rho_w}{(m_1 - m_2) / \rho_w + (m_2) / \rho_p} \quad (1)$$

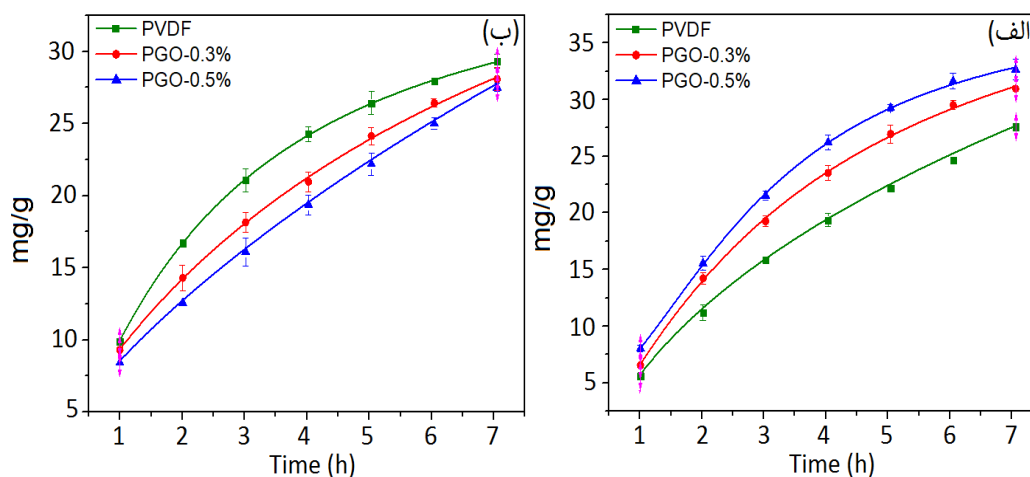
در این رابطه  $m_1$  جرم حالت خیس (g) غشاها و  $m_2$  جرم حالت خشک (g) غشاها است.  $\rho_w$  چگالی آب ( $0/998 \text{ g/cm}^3$ ) و  $\rho_p$  چگالی پلیمر PVDF ( $1/78 \text{ g/cm}^3$ ) است. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با حضور درصد وزنی صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF، درصد تخلخل غشاها افزایش پیدا می‌کند به طوری که درصد تخلخل غشاهای PVDF،  $0/3$  PGO و  $0/5$  PGO به ترتیب برابر ۷۶، ۸۵ و ۸۸ درصد است.

## ۷.۲. انجام آزمایش فرایند جذب سطحی رنگدانه‌ها

همان طور که در بخش مقدمه اشاره شد بخش قابل توجهی از آلاینده‌های وارد شده در آب‌های سطحی را رنگدانه‌های ناشی از صنایع مختلف تشکیل می‌دهند. در این بین رنگدانه‌های کاتیونی RB و MB که ساختار آن‌ها در شکل ۶ مشخص شده است به دلیل رنگدانه‌های پایه در صنایع و علوم مختلف بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند و از این طریق سهم بیشتری در آلوده کردن محیط زیست ایفا می‌کنند. در طی این کار پژوهشی قرار است با استفاده از غشاهای پلیمری PVDF و PGO رنگدانه‌های RB و MB به روش جذب سطحی از آب حذف



شکل ۷. مقدار مولکول‌های رنگدانه‌ای جذب شده بر روی غشاها بر حسب غلظت رنگدانه‌ها (الف) RB و (ب) MB.



شکل ۸. مقدار مولکول‌های رنگدانه‌ای جذب شده بر روی غشاها بر حسب زمان (الف) RB و (ب) MB.

مولکول‌های رنگدانه برای جذب بر روی سطح غشا زیاد است [۱۶].

طبق نتایج این آزمایش (شکل ۸) مقدار جذب مولکول‌های رنگدانه بر روی غشاها با گذر زمان افزایش پیدا کرده است. پارامترهای مدل همدمای هیل با استفاده از نرم‌افزار اورجین محاسبه شده‌اند به طوری که با بررسی مقادیر ضریب هیل (جدول ۱) می‌توان متوجه شد که مولکول‌های رنگدانه‌ای RB تمایل بیشتری برای جذب بر روی غشاهای ترکیبی PGO به دلیل  $n > 1$  دارند و با افزایش درصد وزنی صفحات GO در غشاهای ترکیبی، این تمایل جذب افزایش می‌یابد و بر روی سطح غشا % ۵/۰ PGO بیشترین مقدار جذب را نشان می‌دهند.

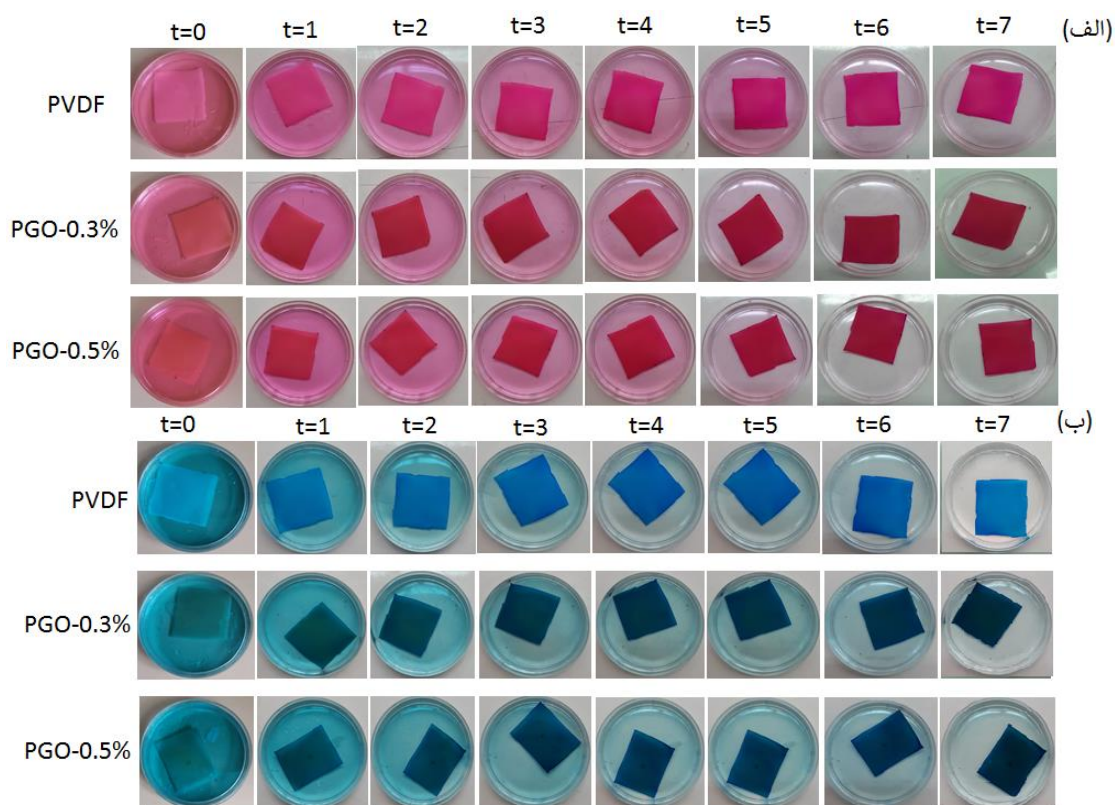
طول هر ساعت به دست می‌آید. نتایج جذب به دست آمده در آزمایش دوم با استفاده از مدل همدمای هیل طبق رابطه (۲) بررسی شده‌اند [۱۵].

$$y = V_{max} \frac{x^n}{k^n - x^n} \quad (2)$$

طبق این رابطه، X غلظت آلاینده (رنگدانه) است (میلی‌گرم بر لیتر)،  $V_{max}$  مقدار پاسخ به اشباع شدگی، k مقدار پاسخ به نصف حداکثر ظرفیت جذب غشا (میلی‌گرم بر لیتر) و n ضریب هیل است که اگر مقدار آن کمتر از یک باشد ( $n < 1$ ) یعنی تمایل مولکول‌های رنگدانه برای جذب بر روی سطح غشا کم است و اگر n بزرگ‌تر از یک باشد ( $n > 1$ ) یعنی تمایل

جدول ۱. مقادیر پارامترهای مدل همدمای هیل.

| n    | K (ppm) | V <sub>max</sub> (mg/g) | پارامترهای هیل | رنگدانه‌ها |
|------|---------|-------------------------|----------------|------------|
| ۱/۱۷ | ۲/۵۰    | ۳۸/۴۵                   | PVDF           | متیلن بلو  |
| ۰/۹۳ | ۸/۳۱    | ۵۷/۱۹                   | PGO-۰.۳%       |            |
| ۰/۷۹ | ۷۲/۸۰   | ۱۹۰/۷۰                  | PGO-۰.۵%       |            |
| ۰/۵۲ | ۲۰۶/۴۵  | ۲۵۳/۳۳                  | PVDF           | رودامین بی |
| ۱/۱۹ | ۳/۵۷    | ۴۸/۸۷                   | PGO-۰.۳%       |            |
| ۱/۸۵ | ۲/۹۰    | ۳۵/۲۸                   | PGO-۰.۵%       |            |



شکل ۹. تصاویر اپتیکی از فرایند جذب رنگدانه‌ها بر روی غشاهای PVDF، PGO-۰/۳٪ و PGO-۰/۵٪ در طول ۷ ساعت، (الف) رنگدانه RB و (ب) رنگدانه MB.

گذر زمان به دلیل دارا بودن بار الکتروستاتیکی سطحی منفی غشاها افزایش می‌یابد (شکل ۸).

با توجه به ساختار مولکولی رنگدانه‌های RB و MB (شکل ۶)، ساختار مولکولی رنگدانه RB یک گروه عاملی کربوکسیلی (-COOH) دارد که آن را قادر به تبادل الکترون بین سایر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل، کربونیل و

مولکول‌های رنگدانه‌های MB تمایل زیادی برای جذب بر روی غشاهای ترکیبی PGO به دلیل  $n < 1$  از خود نشان نمی‌دهند و با افزایش درصد وزنی صفحات GO در غشاهای ترکیبی، این تمایل جذب کاهش می‌یابد و بر روی سطح غشا PVDF خالص بیشترین مقدار جذب را نشان می‌دهند. از آنجایی که هر دو رنگدانه کاتیونی هستند مقدار جذبشان بر روی غشاها با



درصد و رنگدانه‌های کاتیونی MB را بالای ۹۸ درصد، از آب حذف کرد. طبق نتایج آزمایش دوم، حضور صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF به مقدار قابل توجهی بازده فرایند جذب رنگدانه RB بر روی سطح غشاهای ترکیبی PGO را افزایش داده است که علت آن افزایش بار الکتروستاتیکی سطحی منفی غشاهای PGO نسبت به غشا PVDF به دلیل حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است. همچنین اهمیت توزیع یکنواخت و دقیق صفحات GO در چهارچوب پلیمر PVDF به منظور بهبود عملکرد غشاهای ترکیبی PGO مشخص شد و امکان این توزیع موثر توسط مشخصه‌یابی‌های فیزیکی مورد مطالعه قرار گرفت.

هیدروکسیل بر روی سطوح غشاهای آب‌دوست تر PGO و تشکیل پیوند هیدروژنی می‌کند [۱۷] به همین دلیل تمایل جذب رنگدانه‌های کاتیونی RB بر روی سطوح غشاهای ترکیبی PGO نسبت به سطح غشا PVDF بیشتر است، در حالی که ساختار مولکولی رنگدانه MB اینچنین گروه عاملی تبادل گر الکترونی ندارد و بیشتر بر روی سطوح آب‌گریز غشا PVDF خالص پیوند واندروالسی تشکیل می‌دهند [۱۷]. بنابراین هر چه مقدار درصد وزنی صفحات GO در غشاهای ترکیبی PGO افزایش یابد مقدار جذب مولکول‌های رنگدانه‌ای RB بر روی سطوح غشا افزایش می‌یابد (شکل ۹).

### ۳. نتیجه‌گیری

در طی این کار پژوهشی نشان داده شد که با استفاده از غشاهای PVDF و PGO می‌توان رنگدانه‌های کاتیونی RB را بالای ۹۹

### مراجع

1. A Y Hoekstra, " *The water footprint of industry*", Butterworth-Heinemann (Elsevier) (2015).
2. S Xia and M Ni, *J. Membr. Sci.* **473** (2015) 54.
3. M T Yagub, et al., *Adv. Colloid Interface Sci.* **209** (2014) 172.
4. P V Nidheesh and R G S T Ramesh. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20** (2013) 2099.
5. J Blanco, et al., *Chem. Eng. J* **240** (2014) 469.
6. Z Y Zhu, et al., *Chem. Eng. J.* **314** (2017) 266.
7. Z Zhu, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **504** (2017) 429.
8. F Liu, et al., *J. Membr. Sci.* **375** 1 (2011) 1.
9. L Ghaffar, et al., *Environ. Sci. Technol.* **52**, 7 (2018) 4265.
10. M El Achaby, et al., *Appl. Surf. Sci.* **258**, 19 (2012) 7668.
11. T Kuilla, et al., *Progress in Polymer Science* **35**, 11 (2010) 1350.
12. J Chen, B and et al., *Carbon.* **64** (2013) 225.
13. Z Wang, and et al., *Desalination.* **299** (2012) 50.
14. Zhao, X. Xu, J. Chen, F. Yang, *Desalination.* **334**, 1 (2014) 17.
15. N J K Esfandiar, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 183110.
16. R Saadi, et al., *Korean J. Chem. Eng* **32**, 5 (2015) 787.
17. H Han, et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **509** (2016) 539.