

اصلاح خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن بر پایه پلی وینیل کلراید با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون

مهسا نعمتی، سیده محسن حسینی*، احسان باقری پور

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

دریافت: 94/3/13 پذیرش: 94/9/10

چکیده

در این کار تحقیقاتی غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن بر پایه پلی وینیل کلراید با استفاده از روش قالب گیری محلول ساخته شد. رزین تبادل آنیونی به عنوان گروه‌های عامل فعال غشاء مورد استفاده قرار گرفت. جهت اصلاح خواص شیمی- فیزیکی غشاها، از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان یک افزودنی مناسب در محلول پلیمری استفاده گردید. نتایج به دست آمده از آنالیز FTIR نشان می‌دهد که پلی وینیل پیرولیدون افزوده شده در بستر غشا باقی مانده و پس از شستشو با آب مقطر خارج نشده است. همچنین نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که محتوای آب و ظرفیت تبادل یونی غشاها با افزودن میزان پلی وینیل پیرولیدون افزایش یافته است. علاوه بر این، پتانسیل و انتخاب پذیری غشاها نسبت به غشاء اصلاح نشده بهبود داشته‌اند. با افزودن پلی وینیل پیرولیدون در بدنه غشاها، میزان شار و نفوذ پذیری یونی ابتدا دچار افت شده و سپس رو به صعود می‌گذارد. مقاومت الکتریکی غشاها ابتدا افزایش، سپس کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: غشای تبادل آنیون، ساخت غشا، پلی وینیل پیرولیدون، خواص الکتروشیمیایی، فرآیند نمک زدایی

مقدمه

فرآیندهای غشایی در سالیان اخیر نقش بسیار گسترده‌ای را در صنایع مختلف جداسازی و همچنین زندگی روزانه انسان‌ها به خود اختصاص داده‌اند [1-3]. از میان سیستم‌های متعدد غشایی، غشاهای تبادل یونی به عنوان جداسازهای فعال و پیشرفته‌ای مطرح هستند که در فرآیندهایی با نیروی محرکه الکتریکی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. این غشاها ابزارهای بسیار کارآمدی در فرآیندهایی چون نمک زدایی و تغلیظ آب‌های شور، بازیافت فلزات با ارزش از پساب صنایع، صنایع دارویی و غذایی مانند صنایع لبنی و... و نیز

* S-Hosseini@araku.ac.ir

تولید مواد شیمیایی محسوب می شوند. علاوه بر این غشاهای تبادل یون نقش گسترده‌ای در فرآیندهای زیست محیطی، تصفیه‌ی پساب‌ها و صنایع بیولوژیکی بر عهده دارند [4-14]. در غشاهای تبادل یون گروه‌های باردار به بدنه غشاء اتصال یافته‌اند و عبور و مرور یون‌ها را تحت یک میدان الکتریکی معین تحت کنترل دارند. در غشاهای تبادل کاتیونی، آنیون‌های تثبیت شده بر روی بدنه پلیمر با کاتیون‌های متحرک موجود در درون آن در حالت تعادل الکتریکی قرار دارند. آنیون‌های متحرک به دلیل بار الکتریکی موافق با بار یون‌های ثابت درون غشاء تقریباً به طور کامل از بدنه پلیمر به بیرون رانده می شوند. به علت دفع هم یون‌ها، غشای تبادل کاتیونی تنها اجازه عبور به کاتیون‌ها را می‌دهد. در مقابل غشای تبادل آنیونی، کاتیون‌ها را دفع نموده و تنها آنیون‌ها را از خود عبور می‌دهد و اجزای منتقل شونده می‌توانند از فضای خالی موجود بین زنجیره‌های پلیمر و تقاطع‌های عرضی عبور نمایند [1 و 4 و 15]. از آنجایی که در این فرآیندها برهمکنش یون‌ها با غشا، ملکول‌های آب و یون‌ها به صورت پیچیده‌ای اتفاق می‌افتد، اطلاع از خواص الکتروسینتیکی و ساختاری غشاهای تبادل یون عامل مهمی در تعیین کاربرد این نوع از غشاها در فرآیندهای جداسازی مختلف محسوب می‌شود [11 و 16-19]. ساخت غشاهای تبادل یون با خواص شیمی- فیزیکی مطلوب و قیمت مناسب گام مهمی در به‌کارگیری این نوع از غشاها در فرآیندهای تصفیه و تولیدات شیمیایی پیشرفته محسوب می‌گردد. از جمله خواص مطلوب غشاها می‌توان به قابلیت نفوذپذیری و انتخاب‌گری بالا، مقاومت الکتریکی پائین، مقاومت مکانیکی مناسب، شکل پایدار و پایداری شیمیایی مناسب از مطلوب‌ترین خواص برای غشاهای تبادل یونی می‌باشند [3 و 11 و 20-22]. از جمله راهکارهایی که تا به حال جهت اصلاح خواص شیمی- فیزیکی غشاهای تبادل یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به تغییر گروه‌های عاملی غشا، انتخاب پلیمرهای پایه متفاوت، اختلاط پلیمرها، استفاده از افزودنی‌های متفاوت مانند نانوذرات و سورفکتانت‌ها، ایجاد پیوندهای عرضی با دانسیته‌های متفاوت در بدنه غشا، اصلاح سطحی غشاها با استفاده از روش‌های چون پلاسما و پراکندگی یکنواخت گروه‌های عامل در بدنه غشاء نام برد [1 و 3 و 6 و 11 و 13 و 15 و 18 و 23-31]. اضافه کردن پلیمرهای آب دوستی همچون پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل پیرولیدون سبب ایجاد تخلخل در ساختار غشاء شده و بر میزان تراوش پذیری و گرفتگی غشا نقش به‌سزایی دارد. این پلیمرها در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون و اولترا فیلتراسیون به کار رفته‌اند، اما تاکنون اثر پلی وینیل پیرولیدون بر روی خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن بررسی نشده است. بنابراین هدف این پژوهش به کارگیری پلی وینیل پیرولیدون در ساختار غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن و بررسی اثر این پلیمر بر خواص الکتروشیمیایی غشا است. نتیجه این پژوهش ساخت غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن با خواص شیمی- فیزیکی مناسب، برای استفاده در فرآیند الکترودیالیز و به منظور بازیابی و تصفیه آب و پساب‌های صنعتی می‌باشد. در این کار تحقیقاتی غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن به کمک تکنیک قالب‌گیری محلول پلیمری و با استفاده از پودر ذرات رزین و حلال تتراهیدروفوران تهیه گردید. پلی وینیل کلراید پلیمری انعطاف پذیر و با دوام بوده و مقاومت شیمیایی و بیولوژیکی مناسبی نیز دارد [32-34]. اضافه کردن پلیمر آب دوست پلی وینیل پیرولیدون در ساختار غشا می‌تواند سبب بهبود خواص الکتروشیمیایی آن‌ها گردد [1 و 10 و 24 و 29-31 و 35-37].

در این پژوهش جهت پراکندگی بهتر ذرات در بدنه غشاها و نیز برقراری تعادل میان خواص الکتروشیمیایی و مکانیکی غشاها از روش التراسونیک استفاده می شود. همگنی و پراکندگی یکنواخت ذرات در بدنه و سطح غشاهای ساخته شده، نواحی فعال بیشتری را ایجاد نموده و سبب بهبود خواص شیمی-فیزیکی غشاهای ساخته شده خواهد شد. در طول آزمایشات نیز جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی غشاها از محلول یونی کلرید سدیم استفاده می گردد. نتایج به دست آمده در فرآیندهای الکتروشیمیایی به ویژه الکترودیالیز مفید خواهد بود.

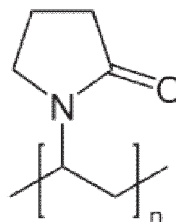
ساخت غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن

غشاهای تبادل آنیونی ناهمگن با استفاده از قالب‌گیری محلول پلیمری و با استفاده از روش تغییر فاز (Phase inversion) تهیه گردید. جهت تهیه غشاها، در ابتدا ذرات رزین در دمای 30 درجه سانتیگراد به مدت 48 ساعت حرارت دهی شد و سپس در آسیاب گلوله‌ای به صورت پودر تبدیل گردید. پودر تهیه شده با مش 300+400- سایز بندی گردید. جهت تهیه غشاهای مورد نظر، پلیمر پایه با نسبت‌های معین در حلال تتراهیدروفوران حل گردید. این فرآیند با استفاده از یک همزن مکانیکی و به مدت 3 ساعت صورت پذیرفت. سپس پودر ذرات رزین به این محلول اضافه گردید. پس از آن درصدهای معینی از پلی وینیل پیرولیدون به محلول اضافه شد و فرایند اختلاط توسط همزن ادامه پیدا کرد. برای پراکندگی بهتر ذرات و جلوگیری از تجمع آن‌ها، محلول تهیه شده در دستگاه حمام التراسونیک قرار داده شد. استفاده از دستگاه التراسونیک با کاهش تجمع ذرات باعث افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری گشته و سرعت تبخیر فیلم قالب‌گیری شده را کاهش می دهد [38]. این امر سبب تطابق بهتر ذرات و پلیمر پایه غشاء گشته و با کاهش میزان ترک‌ها در ساختار غشا، انتخاب پذیری آن را افزایش می دهد [1 و 38]. همچنین همگنی و پراکندگی یکنواخت ذرات در بدنه غشاء پلیمری، نواحی فعال بیشتری را فراهم کرده و انتقال یونی را بهبود می بخشد. همچنین افزایش نواحی فعال در بدنه غشاء سبب تقویت شدت میدان الکتریکی یکنواخت در اطراف غشاء گردیده و پدیده پلاریزاسیون غلظتی را کاهش می دهد [39]. در نهایت محلول مجدداً به مدت نیم ساعت توسط همزن مکانیکی هم زده شد. سپس محلول تهیه شده بر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز و خشک و با ضخامت 400 میکرون قالب‌گیری گردید. غشاهای تهیه شده در دمای محیط خشک گردید و بعد از آن به مدت 48 ساعت در آب مقطر قرار داده شده‌اند. در این مدت آب مقطر چندین بار تعویض شد تا درصدی از پلی وینیل پیرولیدون که در آب حل شده بود از ظرف خارج شود. پس از آن غشاها در محلول کلرید سدیم قرار داده شدند. ضخامت غشاهای تهیه شده با استفاده از دستگاه میکرومتر 80 تا 85 میکرون تعیین گردید. ساختار شیمیایی پلی وینیل پیرولیدون در جدول (1) و ترکیب محلول پلیمری مورد استفاده جهت ساخت غشاها در جدول (2) نشان داده شده است.

جدول 1. ساختار شیمیایی پلی وینیل پیرولیدون به کار رفته در ساختار غشاهای ساخته شده

ماده

ساختار شیمیایی

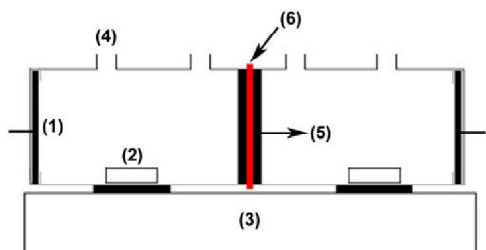
Poly vinyl pyrrolidone
(PVP)

جدول 2. ترکیب درصد مواد به کار رفته در محلول پلیمری غشاء

غشا	نسبت مواد به کار رفته PVP:(PVC+Resin)
S ₁	0:100
S ₂	1:100
S ₃	2:100

ارزیابی خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل یون

برای اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده از سل آزمون غشایی نشان داده شده در شکل (1) استفاده گردید [1 و 23 و 24]. این سل شامل دو بخش است که توسط غشاء از یکدیگر جدا می‌شوند. به منظور کمینه کردن اثرات لایه مرزی و قطبش غلظتی در مجاورت سطح غشاء، در سرتاسر زمان اندازه‌گیری هر دو بخش توسط همزن هم زده می‌شوند.



شکل 1. سل الکترودیالیز به کار رفته جهت انجام آزمایشات. (1) الکترودهای کاتد و آنود. (2) مگنت. (3) همزن مغناطیسی. (4) محل گرفتن نمونه‌ها. (5) واشرهای پلاستیکی. (6) غشای تبادل آنیونی

آنالیز FTIR

به منظور اطمینان از حضور پلی وینیل پیرولیدون در ساختار غشا پس از چندین بار شستشوی غشا با آب مقطر، غشای اصلاح نشده و یک نمونه غشای حاوی پلی وینیل پیرولیدون تحت آنالیز FTIR قرار گرفت.

محتوای آب غشا

محتوای آب غشاها با استفاده از تفاوت وزنی مابین نمونه خیس و خشک محاسبه می گردد. جهت خشک کردن نمونه‌های مرطوب، غشاها در کوره حرارت داده می‌شوند تا نمونه‌ها به وزن ثابتی برسند. معادله زیر جهت محاسبه محتوای آب غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرد [1 و 8 و 19 و 21 و 40]:

$$\text{Water content}\% = \left(\frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \right) \times 100 \quad (1)$$

جهت کاهش میزان خطا در اندازه‌گیری‌ها، آزمایش سه مرتبه برای هر نمونه انجام شد و سپس میانگین گزارش گردید.

ظرفیت تبادل یونی

ظرفیت تبادل یونی غشاها با استفاده از روش تیتراسیون تعیین گردید. برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی غشاها، ابتدا نمونه‌های غشا که در محلول اسید کلریدریک (به مدت 24 ساعت) قرار داشته و به فرم هیدروژنی درآمده‌اند در محلول یک مولار کلرید سدیم قرار می‌گیرند تا به فرم سدیمی درآیند و یون‌های هیدروژن آزاد گشته و در محیط آبی قرار گیرند. سپس محلول موجود با استفاده از محلول 0/01 مولار هیدروکسید سدیم در حضور فنل فتالتین تیتراسیون می‌گردد. ظرفیت تبادل یونی غشاء با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌گردد [7 و 19 و 21 و 40]:

$$IEC = \left(\frac{a}{W_{dry}} \right) \quad (2)$$

در این رابطه a معادل میلی اکی والان گروه‌های تبادل یونی غشا و W_{dry} وزن نمونه غشای خشک می‌باشد.

پتانسیل و انتخابگری غشای تبادل آنیونی

زمانی که دو سطح یک غشای تبادل یونی در تماس با یک محلول با غلظت‌های مختلف قرار می‌گیرد، یک پتانسیل الکتریکی در سراسر غشا پدید می‌آید. اندازه این پتانسیل بستگی به خواص الکتریکی غشا، نوع و غلظت محلول الکترولیت دارد. پتانسیل غشا حاصل جمع جبری پتانسیل نفوذی و پتانسیل دونان می‌باشد [1 و 5 و 27]. این پارامتر برای یک غشا متعادل با استفاده از محلول کلرید سدیم و با استفاده از غلظت‌های 0/1 و 0/01 در دو سمت غشا، در شرایط محیطی اندازه‌گیری می‌شود. به جهت کاهش پدیده پلاریزاسیون غلظتی در هر دو بخش و روی سطح غشا، در طی آزمایشات، هر دو بخش حاوی الکترولیت مدام به کمک هم زن مکانیکی هم زده شده و به گردش در می‌آیند. اختلاف پتانسیل به‌وجود آمده در سراسر غشا به کمک



اتصال هر دو بخش حاوی محلول الکترولیت به همراه الکترودهای کالومل اشباع (پل‌های نمکی) به یک مولتی متر دیجیتال اندازه‌گیری می‌گردد. پتانسیل به دست آمده برای غشا به کمک رابطه نرنست به شکل زیر محاسبه می‌گردد [5 و 18 و 21 و 41 و 42]:

$$E_{\text{Measure}} = (2t_i^m - 1) \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (3)$$

که در رابطه فوق t_i^m عدد انتقال یونهای با بار مخالف در بدنه غشا، R ثابت جهانی گازها، T دما، n ظرفیت الکتریکی یونهای با بار مخالف، a_1 ، a_2 فعالیت الکترولیت‌های در تماس با غشا می‌باشند. انتخاب پذیری یونی غشا نیز به صورت کمی بر اساس میزان اختلاف مهاجرت یون‌های با بار مخالف و یون‌های موافق از طریق غشا به صورت زیر بیان می‌گردد [5 و 18 و 41 و 42]:

$$P_s = \frac{t_i^m - t_0}{1 - t_0} \quad (4)$$

که در این رابطه t_0 عدد انتقالی یون‌های با بار مخالف در محلول می‌باشد [43].

اندازه‌گیری تراوش پذیری/فلاکس یونی غشاها

جهت اندازه‌گیری تراوش پذیری/فلاکس یونی غشاها از محلول کلرید سدیم استفاده می‌شود. پتانسیل الکتریکی مستقیم به همراه ولتاژ بهینه به کمک الکترودهای پلاتین در سراسر سل برقرار می‌گردد. در طی فرآیند، به علت واقع شدن واکنش‌های آندی و کاتدی، یون‌های مخالف با عبور از غشا از بخش رقیق به غلیظ مهاجرت می‌کنند.



با توجه به واکنش‌های آندی و کاتدی اتفاق افتاده، مقدار آنیون‌های عبوری از غشای تبادل آنیونی به سمت بخش آندی برابر با هیدروکسید تولیدی در بخش کاتدی می‌باشد که سبب افزایش pH و هدایت این بخش می‌گردد. با استفاده از این تغییرات، میزان تراوش یون‌ها/فلاکس یونی قابل محاسبه خواهد بود [21-24]:

$$N = \frac{n}{A \times t} \quad (7)$$

که در این رابطه N فلاکس یونی، n مول‌های عبوری از غشا (کاتیون‌ها)، A سطح غشا و t زمان فرآیند می‌باشد.

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی غشاها

مقاومت الکتریکی غشاها را تبادل یونی به واسطه رابطه مستقیمی که با مصرف انرژی فرآیند الکترودیالیز دارد از فاکتورهای مهم محسوب می‌گردد. مقاومت الکتریکی غشاها در یک سل از جنس پیرکس که حاوی دو الکتروود پلاتینی می‌باشد اندازه‌گیری می‌گردد. آزمایشات با استفاده از محلول 0/5 مولار کلرید سدیم صورت می‌پذیرد. در ابتدا یک غشا متعادل در سل نصب می‌شود. سپس محلول الکترولیت مورد نظر در

دمای 25 درجه سانتیگراد در سل قرار می‌گیرد. سپس مقاومت الکتریکی مجموعه حاضر با استفاده از یک پل جریان متناوب اندازه‌گیری می‌شود. در مرحله بعد غشا خارج گشته و مقاومت مجموعه مجدداً و بدون حضور غشا اندازه‌گیری می‌شود. مقاومت الکتریکی غشای مورد نظر با استفاده از تفاضل دو مقاومت به‌دست آمده قابل محاسبه می‌باشد [23 و 24 و 29 و 40]. مقاومت الکتریکی سطحی غشا با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه می‌باشد:

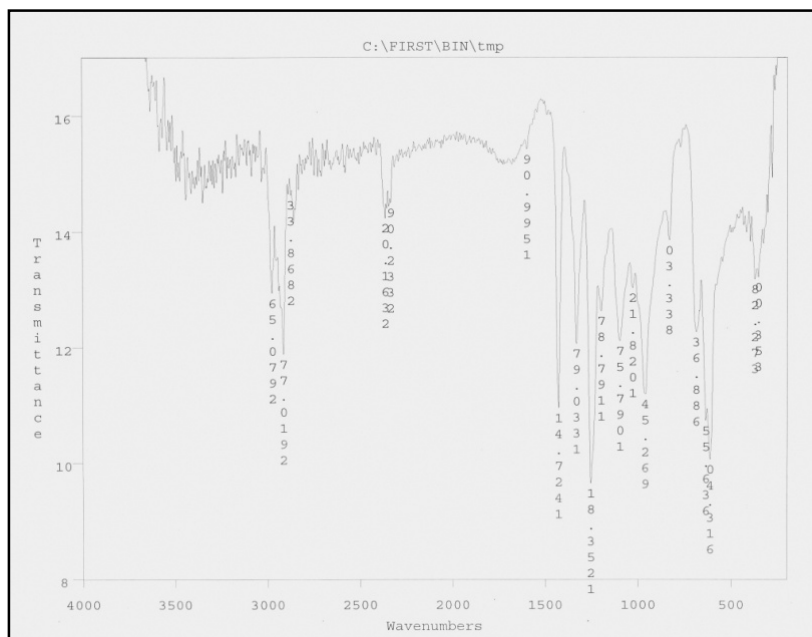
$$r = (R_m A) \quad (8)$$

که در این رابطه A سطح غشا مورد تست و R_m مقاومت غشا می‌باشد.

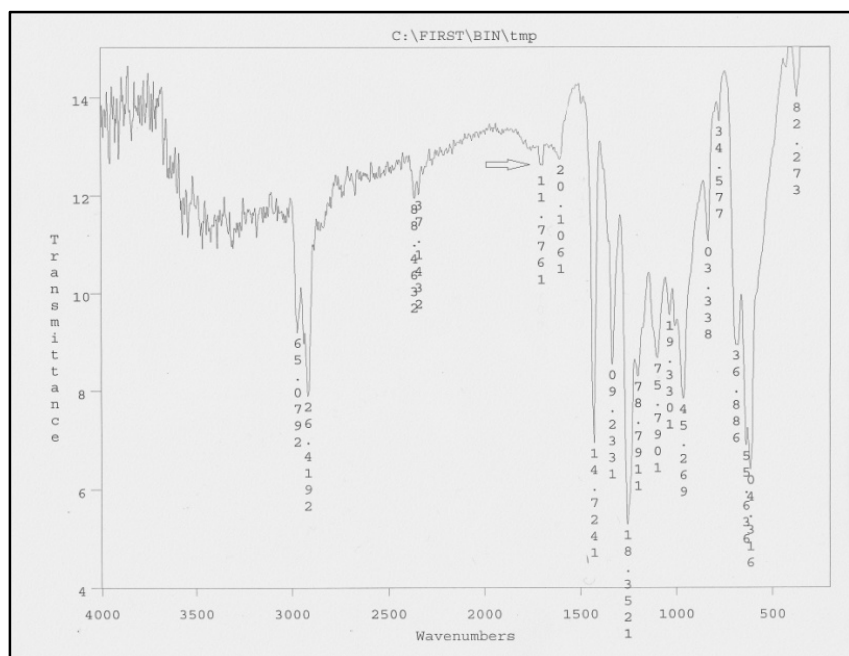
نتایج و بحث

آنالیز FTIR

همان‌گونه که در شکل 2 (الف و ب) نشان داده شده است، آنالیز نمونه غشای اصلاح شده نشان دهنده یک پیک جدید نسبت به غشای اصلاح نشده است. این پیک مربوط به پیوند کربونیل موجود در پلیمر پلی وینیل پیرولیدون است که حضور پلی وینیل پیرولیدون در ساختار غشا را اثبات می‌کند. بنابراین طی فرایند شستشوی غشاها با آب مقطر این پلیمر در آب حل نشده و ساختار غشا را ترک نکرده است. با توجه به این آنالیز می‌توان نتیجه گرفت که خاصیت آب‌دوستی غشاها در نتیجه حضور پلی وینیل پیرولیدون که پلیمری بسیار آب‌دوست است، افزایش پیدا کرده است.



شکل 2. الف) تست FTIR، نمونه اصلاح نشده



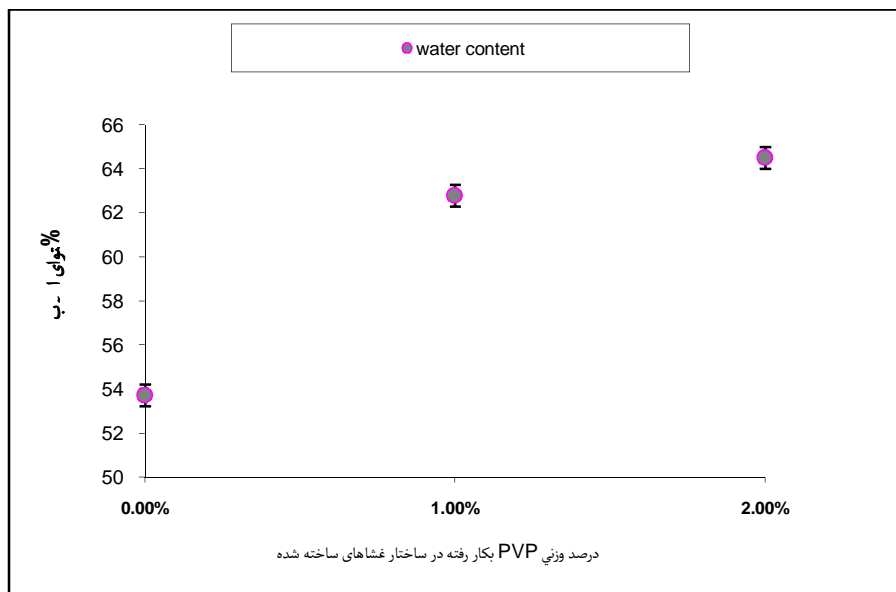
شکل 2. ب) تست FTIR، نمونه حاوی پلی وینیل پیرولیدون

محتوای آب

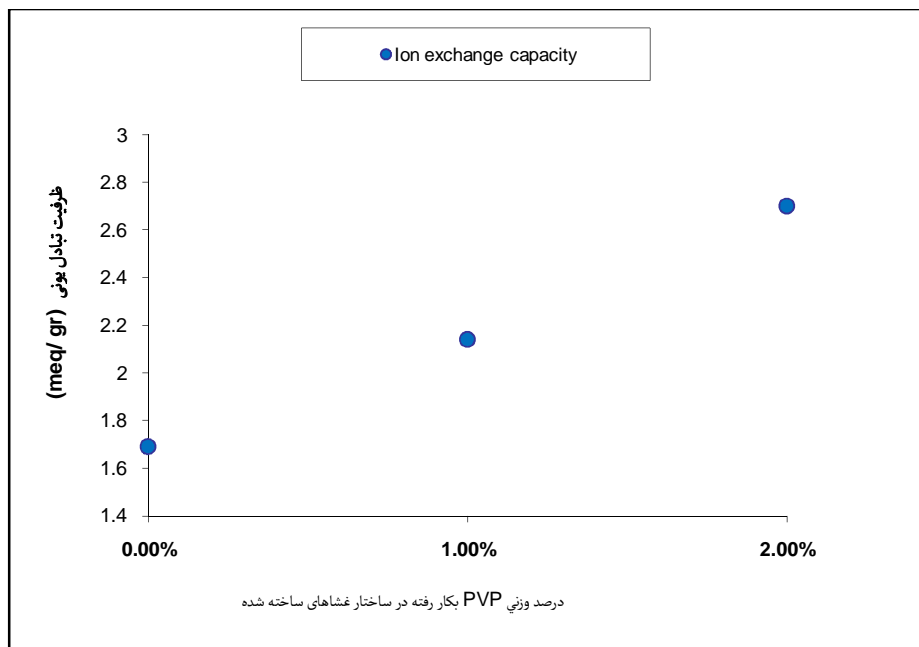
نتایج حاصل از اندازه‌گیری محتوای آب غشاها در شکل 3 نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش میزان پلی وینیل پیرولیدون در ساختار غشا، سبب افزایش محتوای آب غشاها می‌شود. بنابراین با افزودن PVP غشاهای آب‌دوست‌تری ساخته شده‌اند. افزایش میزان محتوای آب می‌تواند به سبب خاصیت آب‌دوستی بالای پلیمر اضافه شده در ساختار غشا باشد. در واقع پلیمر PVP با خاصیت آب‌دوستی فوق‌العاده بالای خود سبب جذب بیشتر آب توسط غشا شده است.

ظرفیت تبادل یونی

ظرفیت تبادل یونی غشاهای ساخته شده در شکل 4 نمایش داده شده‌اند. با افزودن میزان PVP در ساختار غشا، ظرفیت تبادل یونی غشاها روند صعودی از 1.69 تا 2.70 meq/g داشته است. این روند بهبود می‌تواند به علت خاصیت آب‌دوستی بالای پلیمر به‌کار رفته جهت اصلاح غشا (PVP) باشد. در واقع میزان برهم‌کنش یون‌ها با سطح غشا افزایش پیدا کرده و یون‌های بیشتری امکان دسترسی به سطح غشا را پیدا کرده‌اند و نهایتاً این امر سبب افزایش ظرفیت غشا در عبور دادن یون‌ها شده است.



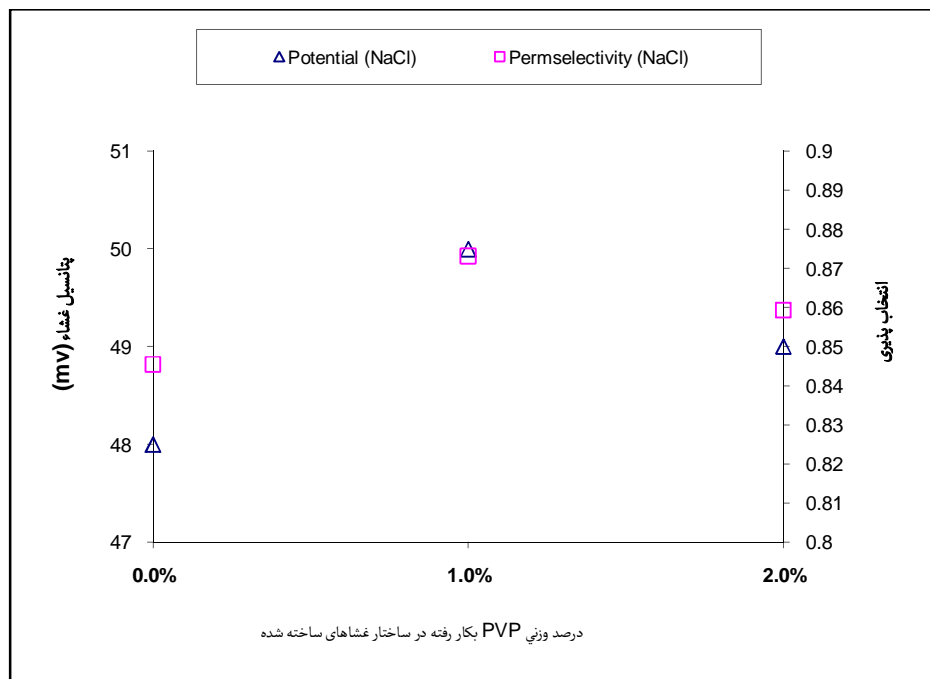
شکل 3. محتوای آب غشاهای تبادل آنیونی با درصدهای مختلف پلیمر PVP (0، 1 و 2٪ وزنی).



شکل 4. ظرفیت تبادل یونی غشاهای تبادل آنیونی تهیه شده با درصدهای مختلف PVP

پتانسیل و انتخاب پذیری غشاها

نتایج (شکل 5) نشان دهنده افزایش پتانسیل و انتخاب پذیری غشاها با افزودن PVP در ساختار غشاء می‌باشد. این نتایج به وضوح حاکی از ساخته شدن غشاهایی با خاصیت انتخاب پذیری بالاست. می‌توان گفت اضافه شدن PVP در ساختار غشاء، معابر یونی را کوچک‌تر و محدودتر و در نتیجه عبور یون‌های هم‌نام را دشوارتر می‌کند. همانطور که گفته شده پلیمر PVP نتوانسته است ساختار غشا را ترک کند، بنابراین با افزودن این پلیمر، غشایی فشرده‌تر و با خلل و فرج کمتر ساخته شده است. علاوه بر این افزایش ظرفیت تبادل یونی نیز به معنی کنترل بهتر گروه‌های عاملی بر عبور و مرور یون‌ها و در نتیجه افزایش پتانسیل و انتخاب پذیری غشاء است [44].

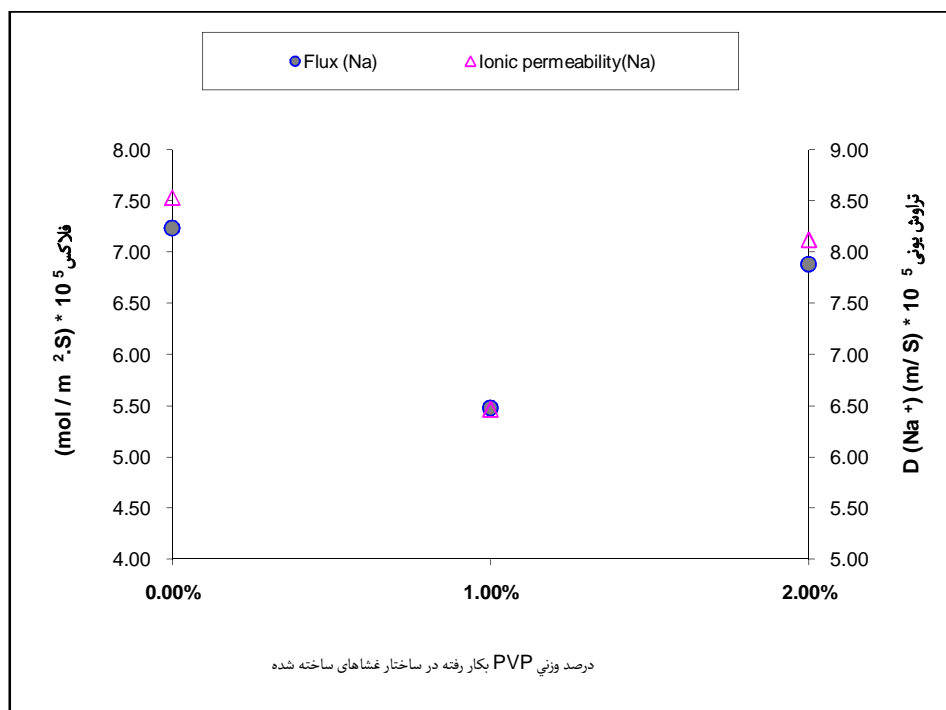


شکل 5. مقایسه پتانسیل و انتخاب پذیری غشاهای اصلاح شده و غشای پایه اولیه

نفوذ و تراوش یونی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری نفوذ و تراوش یونی در شکل 6 نمایش داده شده است. نفوذ و تراوش یونی غشاها با افزودن PVP ابتدا کاهش یافته است. این افت در نفوذ و تراوش یونی می‌تواند به سبب شکل‌گیری معابر یونی باریک در غشا باشد. در واقع با مسدود شدن نسبی معابر یونی، عبور و مرور یون‌ها دشوارتر و در نتیجه پارامترهای نفوذ و تراوش یونی کاهش می‌یابند. با افزودن بیش‌تر PVP مشاهده می‌شود که نفوذ و تراوش یونی رو به افزایش رفته است. افزایش میزان محتوای آب می‌تواند این پدیده را کنترل کند. در واقع میزان

بالای محتوای آب، سبب تورم غشا و زنجیره‌های پلیمری می‌گردد که این امر احتمال عبور یون‌ها از داخل غشا را افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است که تست‌های مربوط به نفوذ و تراوش یونی 3 بار تکرار شده‌اند و به جهت حداقل کردن خطاهای آزمایشی نتایج به صورت میانگین گزارش شده‌اند [44].

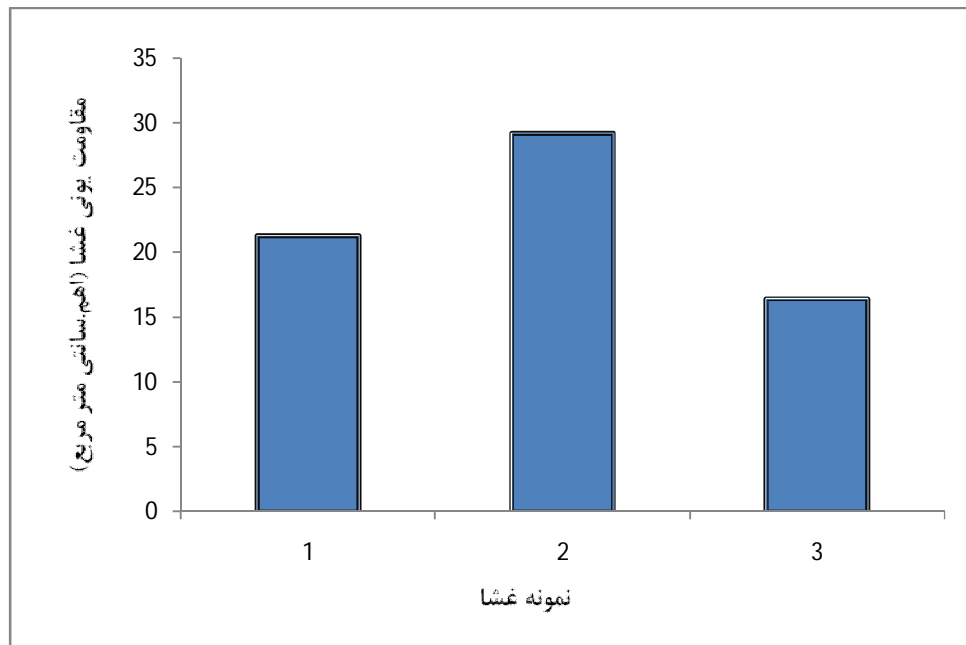


شکل 6. نفوذ پذیری و شار یونی غشاهای اصلاح شده در مقایسه با غشای اولیه

مقاومت الکتریکی غشاها

مقاومت الکتریکی غشاء اثر مهمی بر میزان مصرف انرژی در سیستم‌های الکترودیالیز دارد. در واقع این پارامتر بیانگر مقاومت غشاء برای عبور یون‌هاست. نتایج به‌دست آمده در شکل (7) نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی غشاها با افزایش میزان پلیمر PVP در ساختمان غشا افزایش می‌یابد. این مسئله به علت افزایش میزان انتخاب پذیری غشاها و ایجاد کانال‌های یون در بدنه غشا می‌باشد که کانال‌های انتقال یونی را در بدنه غشا محدود نموده و انتقال یون‌ها را تضعیف می‌نماید. با افزودن میزان PVP در ساختار غشاء میزان مقاومت الکتریکی غشای ساخته شده کاهش می‌یابد. این افت می‌تواند ناشی از میزان بالای محتوای آب در ساختار غشا باشد که فضاهای مناسبی را برای عبور یون‌ها فراهم می‌کند و عبور و مرور یون‌ها را در داخل غشا تسهیل می‌کند. همان‌گونه که ذکر شد افزودن PVP ابتدا سبب پرشدن خلل و فرج غشاء و

سپس افزایش میزان محتوای آب آن می‌شود. این دو اثر می‌توانند نحوه‌ی تغییرات مقاومت الکتریکی غشاها را توجیه نمایند [15].



شکل 7. مقایسه بین مقاومت یونی الکتریکی غشاهای اصلاح شده حاوی PVP و غشای اولیه

نتیجه‌گیری

آنالیز FTIR نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی کربونیل در ساختار غشاست که این امر حضور PVP در ساختار غشا را اثبات می‌کند. نتایج حاصل از آنالیزها نشان داد که محتوای آب و ظرفیت تبادل یون غشاها با بالا رفتن درصد پلیمر PVP افزایش پیدا کرده‌اند. همچنین پتانسیل و انتخاب‌پذیری غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای پایه بهبود داشته است. نتایج نشان می‌دهند که میزان نفوذ و شار یونی غشاها ابتدا کاهش و سپس افزایش داشته است. میزان مقاومت الکتریکی غشاها با افزودن میزان پلی وینیل پیرولیدون ابتدا دچار افزایش و سپس کاهش شده است. نتایج حاصل از این مطالعه جهت کاربرد در سیستم‌های نمک زدایی، تولید اسیدها و بازها، حذف فلزات سنگین از پساب‌ها بسیار سودمند می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به جهت حمایت مالی از این کار تحقیقاتی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

1. Hosseini SM., Koranian P, Gholami A, Madaeni SS, Moghadassi AR, Sakinejad P, Khodabakhshi AR. Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multiwalled carbon nanotubes: Electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations. *Desalination* 2013; 329: 62-7.
2. Nagarale RK, Gohil GS, Shahi VK, Trivedi GS, Rangarajan R. Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes. *J. Colloid Interface Sci* 2004; 277: 162-71.
3. Kariduraganavar MY, Nagarale RK, Kittur AA, Kulkarni SS. Ion-exchange membranes: preparative methods for electro-dialysis and fuel cell application. *Desalination* 2006; 197: 225-46.
4. Baker RW. *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed. England: John Wiley & Sons Ltd; 2004.
5. Shahi VK, Thampy SK, Rangarajan R. Studies on transport properties of surfactant immobilized anion-exchange membrane. *J. Membr. Sci* 1999; 158: 77-83.
6. Volodina E, Pismenskaya N, Nikonenko V, Larchet C, Pourcelly G. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci* 2005; 285: 247-58.
7. Nagarale RK, Shahi VK, Schubert R, Rangarajan R, Mehnert R. Development of urethane acrylate composite ion-exchange membranes and their electrochemical characterization. *J. Colloid Interface Sci* 2004; 270: 446-54.
8. Hwang GJ, Ohya H, Nagai T. Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane. *J. Membr. Sci* 1999; 156: 61-5.
9. M' Bareck CO, Nguyen QT, Alexandre S, Zimmerlin I. Fabrication of ion-exchange ultrafiltration membranes for water treatment I. Semi-interpenetrating polymer networks of polysulfone and poly (acrylic acid). *J. Membr. Sci* 2006; 278: 10-8.
10. Xu T. Ion exchange membrane: State of their development and perspective. *J. Membr. Sci* 2005; 263: 1-29.
11. Elattar A, Elmidaoui A, Pismenskaia N, Gavach C, Pourcelly G. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes. *J. Membr. Sci* 1998; 143: 249-61.
12. Schauer J, Brozova L. Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly (1, 4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties. *J. Membr. Sci* 2005; 250: 151-7.
13. Vyas PV, Ray P, Adhikary SK, Shah BG, Rangarajan R. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes. *J. Colloid Interface Sci* 2003; 257: 127-34.
14. Koter S, Warszawski A. *Electro-membrane Processes in Environment Protection*. Polish Journal of Environmental Studies 2000; 9/1: 45-56.
15. Hosseini SM, Madaeni SS, Khodabakhshi AR. Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment. *J. Membr. Sci* 2010; 365: 438-46.
16. Dlugolecki P, Anet B, Metz SJ, Nijmeijer K, Wessling M. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations. *J. Membr. Sci* 2010; 346: 163-71.
17. Gohil GS, Shahi VK, Rangarajan R. Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci* 2004; 240: 211-19.



18. Gohil GS, Binsu VV, Shahi VK. Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci* 2006; 280: 210-8.
19. Shahi VK, Trivedi GS, Thampy SK, Rangarajan R. Studies on the electrochemical and permeation characteristic of asymmetric charged porous membranes. *J. Colloid Interface Sci* 2003; 262: 566-73.
20. Nagarale RK, Gohil GS, Shahi VK. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Adv. Colloid Interface Sci* 2006; 119: 97-130.
21. Li X, Wang Z, Lu H, Zhao C, Na H, Zhao C. Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes. *J. Membr. Sci* 2005; 254: 147-55.
22. Kerres J, Cui W, Disson R, Neubrand W. Development and characterization of cross linked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU Cross linked PSU blend membranes by disproportionate of sulfinic acid groups. *J. Membr. Sci* 1998; 139: 211-25.
23. Hosseini SM, Madaeni SS, Khodabakhshi AR. Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous cation exchange membranes with various blend ratios of polymer binder. *J. Membr. Sci* 2010; 351: 178-88.
24. Hosseini SM, Madaeni SS, Khodabakhshi AR. Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes. *J. Membr. Sci* 2010; 362: 550-9.
25. Balster J, Krupenko O, Punt I, Stamatialis DF, Wessling M. Preparation and characterization of monovalent ion selective cation exchange membranes based on sulphonated poly (ether ether keton). *J. Membr. Sci* 2005; 263: 137-45.
26. Sata T, Yang W. studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis. *J. Membr. Sci* 2002; 206: 31-60.
27. Nagarale RK, Gohil GS, Shahi VK, Rangarajan R. Preparation and electrochemical characterization of cation-exchange membranes with different functional groups. *Colloids Surf. A* 2004; 251: 133-40.
28. Sata T. *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Cambridge/United Kingdom: The Royal Society of Chemistry; 2004.
29. Hosseini SM, Madaeni SS, Heidari AR, Amirimehr A. Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic Iron- nickel oxide nanoparticles. *Desalination* 2012; 284: 191-9.
30. Saleh TA, Gupta VK. Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. *Sep. Pur. Tech* 2012; 89: 245-51.
31. Maximous N, Nakhla G, Wong K, Wan W. Optimization of Al₂O₃/PES membranes for wastewater filtration. *Sep. Pur. Tech* 2010; 73: 294-301.
32. S.Wiks E. *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Application*. Germany: WILEY-VCH press; 2001.
33. E MARK J. *Polymer Data Handbook*. New York: Oxford University Press Inc; 1999.
34. Harper CA. *Handbook of plastic and Elastomers*. New York: McGraw-Hill; 1975.
35. Thomassin JM, Kollar J, Caldarella G, Germain A, Jerome R, Detrembleur C. Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications. *J. Membr. Sci* 2007; 303: 252-7.
36. Ohya H, Masaoka K, Aihara M, Negishi Y. Properties of new inorganic membranes prepared by metal alkoxide methods. Part III. New inorganic lithium permselective ion exchange membrane. *J. Membr. Sci* 1998; 146: 9-11.
37. Mansourpanah Y, Madaeni SS, Rahimpour A, Farhadian A, Taheri AH. Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO₂ photo-catalyst:



- Performance, characterization and fouling-resistant capability. *J. Membr. Sci* 2009; 330: 297-306.
38. Powell CE, Qiao GG. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *J. Membr. Sci* 2006; 279: 1-49.
39. Kang MS, Choi YJ, Choi IJ, Yoon TH, Moon SH. Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulphone) (S-PES) cation-exchange membranes. *J. Membr. Sci* 2003; 216: 39-53.
40. Tanaka Y. *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*. Netherlands: Membrane Science and Technology Series Elsevier; 2007.
41. Nagarale RK, Shahi VK, Thampy SK, Rangarajan R. Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation-exchange membranes. *React. Funct. Polym* 2004; 61: 131-8.
42. Nagarale RK, Shahi VK, Rangarajan R. Preparation of PVA-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization. *J. Membr. Sci* 2005; 248: 37-44.
43. Lide DR. *CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY and PHYSICS*. 87th ed. Boca Raton: CRC press; 2006.
44. Hosseini SM, Jeddi F, Nemati M, Madaeni SS, Moghadassi AR. Electrodialysis heterogeneous anion exchange membrane modified by PANI/MWCNT composite nanoparticles: Preparation, characterization and ionic transport property in desalination. *Desalination* 2014; 341: 107-14.