

Water softening by a Polymeric Membrane Containing GO and FeOOH Nanoparticles

Farhad Heidary^{a, b*}, Rahele Khalaj^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Arak University, Arak, 38156-8- 8349, Iran

^b Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Arak University, Arak, Iran

Original Article

Use your device to scan
and read the article online



Citation: Heidary F, Khalaj R. Water softening by a Polymeric Membrane Containing GO and FeOOH Nanoparticles. *Mechanics of Advanced and Smart Materials*. 2022; 2(4): 393-400.

 <https://10.52547/masm.2.4.393>.

KEYWORDS

Membrane processes,
Cellulose acetate,
Graphene oxide,
FeOOH.

ABSTRACT

Water hardness refers to the total concentration of calcium (Ca²⁺) and magnesium (Mg²⁺), which is expressed in terms of the equivalent of calcium carbonate. Excessive amounts of Ca²⁺ and Mg²⁺ in water lead to serious consequences for home and industrial use. In this research, cellulose acetate (CA) was used to prepare polymer membranes used to remove calcium and magnesium ions. Graphene oxide (GO) and FeOOH nanoparticles were also added to the polymer solution to improve membrane performance to remove total water hardness. FTIR, SEM and XRD were also used for characterization of prepared nanostructures. The advantages of this research include the use of biocompatible polymer as well as proper membrane performance at low pressures (about 3 times) which saves energy compared to high pressure membrane processes such as reverse osmosis. The results showed that the addition of FeOOH nanoparticles and graphene oxide nano plates improved the performance of the prepared membranes.

Extended Abstract

1. Introduction

Water purification is a process in which the amount of solutes in water and pollutants such as ions dissolved in water and heavy metals is adjusted and removed. Water hardness refers to the concentration of its metal ions. Since the amount of calcium (Ca²⁺) and magnesium (Mg²⁺) ions in natural waters is usually much higher than other metal ions, water hardness refers to the concentration of total calcium and magnesium, which is expressed as the equivalent of calcium carbonate [1].

Graphene oxide is a two-dimensional material made of a single layer with a hexagonal and crystalline structure, on the plates of which there are oxygen groups. Due to the presence of oxygen group and disruption of the main structure of graphene, this material does not have good main properties of graphene such as conductivity (electrical-thermal) and due to the presence of oxygen groups have the ability to interact better with materials and can be used in various other applications. Usually the groups attached to graphene oxide are the hydroxyl and epoxide groups. These groups allow graphene oxide to bond these plates to many materials, especially polymers, by covalent bonds, and these groups also allow graphene oxide to disperse well in aqueous solutions. Graphene oxide is more biocompatible than graphene and can be used in medical applications. However, graphene oxide can be regenerated and its properties restored to some extent [3].

Lipodocyte is one of the most important mineral species of iron hydroxide. The color of this mineral compound is yellowish brown. The smaller the crystals of this compound, the darker the color of the compound. Lipodocyte has a crystalline structure. It is also available in iron ore. This type of iron oxide is used inside steel water pipes and tanks as an indicator of rust.

* Corresponding author. Tel.: 09183689227.

E-mail address: heidary.farhad@yahoo.com

DOI: <https://10.52547/masm.2.4.393>.

Received: May 30, 2021; Received in revised form: August 12, 2022; Accepted: March 17, 2023

© Author.



2. Results and Discussion

Using Fourier infrared spectroscopy, nanoparticles are identified and functional and structural groups are examined Figure (1).

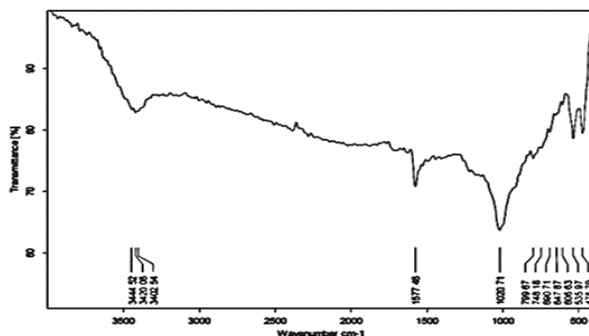


Figure 1 Graphene oxide FTIR spectrum

The diffraction pattern for GO are shown in Figure (2). The XRD pattern of the synthesized FeOOH nanoparticles is shown in Figure (3). Due to the peaks with high and sharp peaks, it can be concluded that the synthesized FeOOH nanoparticles have a suitable degree of crystallinity.

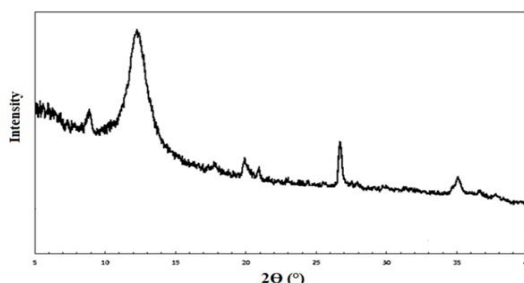


Figure 2 X-ray diffraction of graphene oxide plates

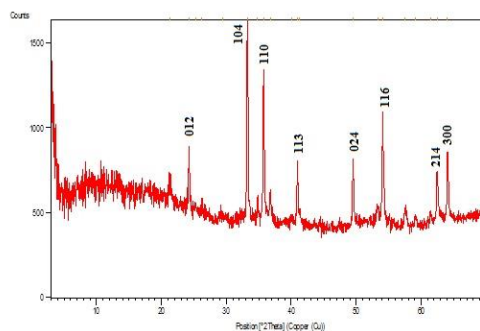


Figure 3 X-ray diffraction of FeOOH nanoparticles

Figure (4) shows a SEM image of GO nanostructure, which graphene oxide sheets appear in the form of like crumpled paper. This fold is the result of the oxidation process. Also, a SEM image with different magnification is shown in Figure (5), where the bright spots indicate the presence of FeOOH nanoparticles, which are in a spherical shape in the image.

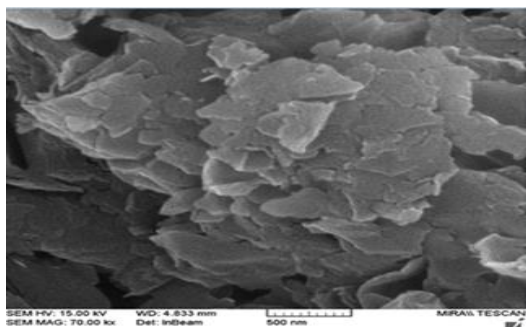


Figure 4 Scanning microscope image of graphene oxide plates

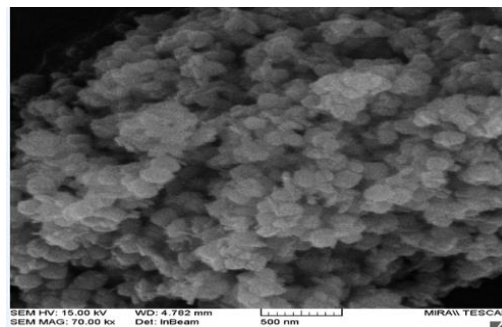


Figure 5 FeOOH nanoparticle scanning microscope images

To evaluate the efficiency of the membrane in removing hardness from municipal water, the membrane rejection was evaluated:

$$\text{Rejection \%} = (1 - C_p/C_b) \times 100$$

C_b = Feed water hardness

C_p = Permeate water hardness

(1)

For this purpose, after placing the membrane in the filtration cell, the required pressure was supplied by a nitrogen gas cylinder and municipal water was used as input to the filtration system. As shown in the Figure (6), the amount of rejection decreases with increasing time, which is due to the gradual saturation of ion adsorption sites in the membrane structure. Also, the results related to the water flux through the membrane (Figure 7) show that the prepared membrane has a suitable pure water flux and the gradual decrease of the flux is due to partial fouling of the membrane during filtration. As the prepared membrane has permeation at about 3 bar pressure, this is one of the advantages of this research work, because in reverse osmosis membranes, which are used to water softening, the pressure required for filtration is very high. It causes high energy costs.

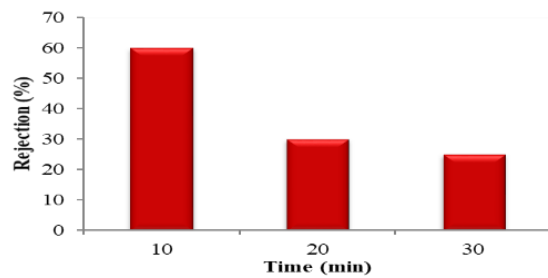


Figure 6 Rejection of primary cellulose acetate membrane over time

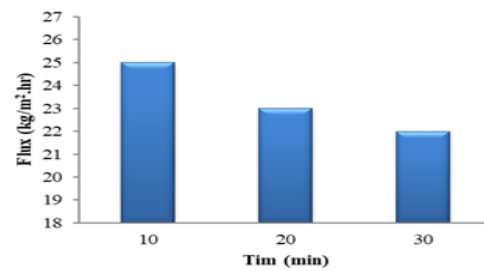


Figure 7 The amount of membrane flux over time

Addition of 2 wt% graphene oxide nanoparticles and 4 wt% FeOOH nanoparticles, due to the high surface-to-volume ratio of graphene oxide, which can increase the surface area in the membrane structure to absorb calcium and magnesium ions, as well as the presence of OH groups on the surface of FeOOH nanoparticles, increase the membrane rejection (Figures 8 and 9).

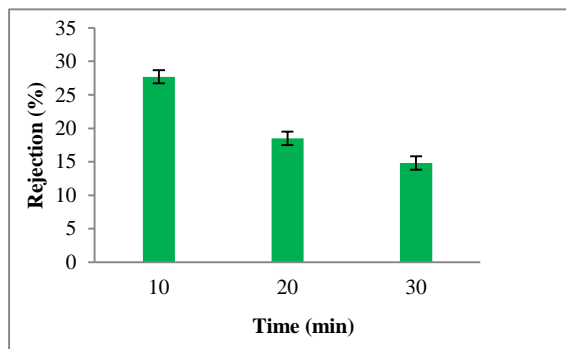


Figure 8 Rejection of membrane containing graphene oxide and FeOOH nanoparticles with time

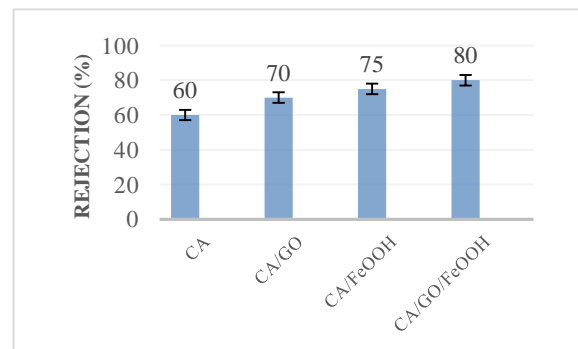


Figure 9 Comparison the performance of primary cellulose acetate membrane with nanocomposite membranes

3. Conclusions

In this research, FeOOH and graphene oxide nanoparticles were used as fillers in the membrane structure. In addition, ultrasound was used in the preparation of the nanocomposite solution to achieve better homogeneity in the membrane matrix. The prepared membranes were used to remove Mg (II) and Ca (II). Also, the nanostructures were characterized by diffraction pattern (XRD), (SEM) and (FTIR). The results showed that the prepared membranes were able to reduce the water hardness significantly. Nanocomposite membranes performed much better than primary cellulose acetate membranes. One of the advantages of this research is the use of biocompatible polymer (cellulose acetate) and also the proper performance of the membrane at low pressures (about 3 bar), which saves energy compared to high pressure membrane processes such as reverse osmosis.



سختی زدایی از آب توسط غشای پلیمری حاوی گرافن اکساید و نانوذرات FeOOH

فرهاد حیدری الف و ب*، راحله خلیج الف

الف گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران، heidary.farhad@yahoo.com

ب پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه اراک، اراک، ایران، khalajrahele023@gmail.com

چکیده	واژگان کلیدی
<p>سختی آب به غلظت کل کلسیم و منیزیم، اشاره دارد که برحسب معادل کربنات کلسیم بیان می‌شود. مقادیر بیش‌ازحد Ca^{2+} و Mg^{2+} در آب منجر به عواقب جدی برای مصارف خانگی و صنایع می‌شود. در این کار تحقیقاتی از سلولز استات که پلیمری سازگار با محیط‌زیست، غیر سمی و آب‌دوست است برای تهیه غشاهای پلیمری مورد استفاده در حذف یون‌های کلسیم و منیزیم بهره گرفته شد و پلی وینیل پیرولیدین به‌عنوان عامل حفره‌ساز در محلول پلیمری ساخت غشا استفاده شد. همچنین گرافن اکساید (GO) و نانوذرات FeOOH در جهت بهبود عملکرد غشاها برای حذف سختی کل آب، به محلول پلیمری افزوده شدند. از آنالیزهای FTIR و SEM و XRD نیز برای مشخصه‌یابی نانوساختارهای تهیه شده استفاده گردید. از مزیت‌های این پژوهش می‌توان به استفاده از پلیمر زیست سازگار سلولز استات و همچنین عملکرد مناسب غشا در فشارهای پایین (حدود ۳ بار) اشاره کرد که این موضوع باعث صرفه‌جویی در مصرف انرژی در مقایسه با فرآیندهای غشایی فشار بالا مانند اسمز معکوس می‌گردد. نتایج نشان دادند که افزودن نانوذرات FeOOH و نانو صفحات گرافن اکساید باعث بهبود عملکرد غشاهای تهیه شده در سختی زدایی از آب می‌شوند به طوری که میزان حذف یون‌های منیزیم و کلسیم از ۶۰ درصد در غشای اولیه تا ۸۰ درصد در غشای نانو کامپوزیتی افزایش می‌یابد.</p>	<p>فرآیندهای غشایی، سلولز استات، گرافن اکساید، FeOOH</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۰۹</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۵/۲۱</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۶</p>

۱- مقدمه

سختی آب به غلظت یون‌های فلزی آن اشاره دارد و از آنجا که مقدار یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) و منیزیم (Mg^{2+}) در آب‌های طبیعی معمولاً بسیار بیشتر از سایر یون‌های فلزی است، سختی آب به غلظت کل کلسیم و منیزیم اشاره دارد که برحسب معادل کربنات کلسیم بیان می‌شود [۱]. مقادیر بیش‌ازحد Ca^{2+} و Mg^{2+} در آب منجر به عواقب جدی برای مصارف خانگی و صنایع می‌شود.

گرافن اکساید^۱ ماده‌ای دوبعدی است که به‌صورت تک لایه با ساختار شش‌ضلعی شکل گرفته است که بر روی صفحاتش، گروه‌های اکسیژنی وجود دارد.

ویژگی گرافن اکساید عبارت‌اند از [۲]: آب‌دوستی بالای سطح، هدایت الکتریکی و خصوصیات مکانیکی مناسب، مساحت سطح

بالا

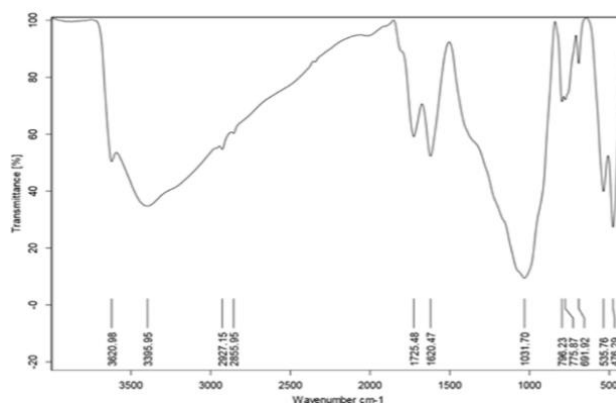
^۱ Graphene oxide

لیپدوکروسیت (FeOOH) یکی از مهم‌ترین گونه‌های معدنی اکسید هیدروکسید آهن است. رنگ این ترکیب معدنی زرد متمایل به قهوه‌ای است و هر چه کریستال‌های این ترکیب کوچک‌تر بشوند، رنگ ترکیب تیره‌تر خواهد شد [۳].

۲- نتایج

۲-۱- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات

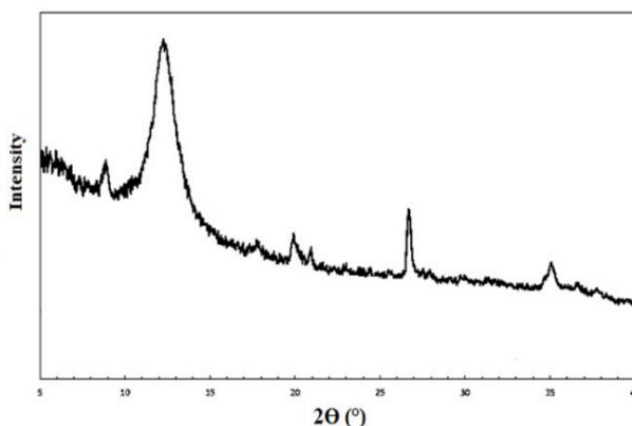
با استفاده از این آزمون شناسایی و تعیین گروه‌های عاملی و ساختاری نانوذرات مورد بررسی قرار می‌گیرد. شکل ۱ آنالیز طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز برای نانوذره گرافن‌اکساید مورد بررسی قرار می‌گیرد. پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن گرافن‌اکساید در $3395,95 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی O-H و $1725,48 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی پیوند C=O گروه کربوکسیل و $1620,47 \text{ cm}^{-1}$ جذب کششی پیوند C=C موجود در حلقه آروماتیک و همچنین $1031,70 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی پیوند C-O-C گروه‌های اپوکسی می‌باشد.



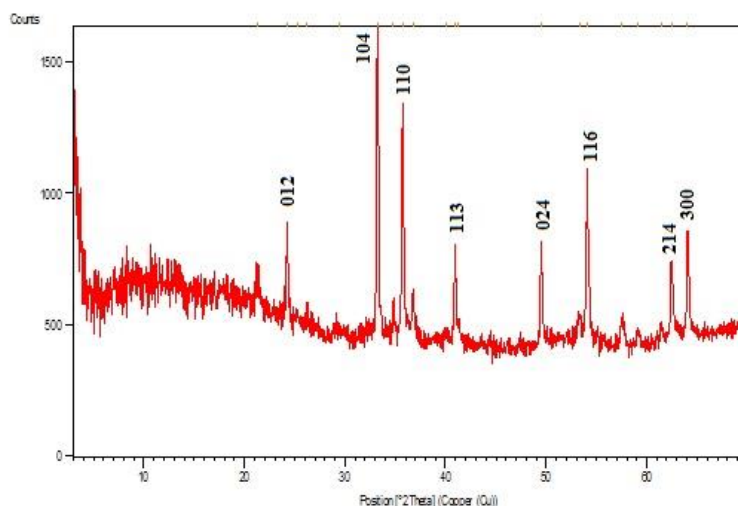
شکل ۱ طیف مادون قرمز برای نانو صفحات گرافن‌اکساید

۲-۲- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوهای پراش مربوط به GO در شکل ۲ نمایش داده شده است، $2\theta = 26,58$ پیک شاخص گرافیت نمایش داده شده است و همچنین $2\theta = 12,28$ یک پیک شدید شاخص گرافن‌اکساید ظاهر شده است. طیف XRD نانو ذرات FeOOH سنتز شده در شکل ۳ نمایش داده شده است. به دلیل دارا بودن پیک‌هایی با قله‌های بلند و تیز می‌توان نتیجه گرفت که نانوذره FeOOH سنتز شده از درجه بلورینگی خوبی برخوردار است.



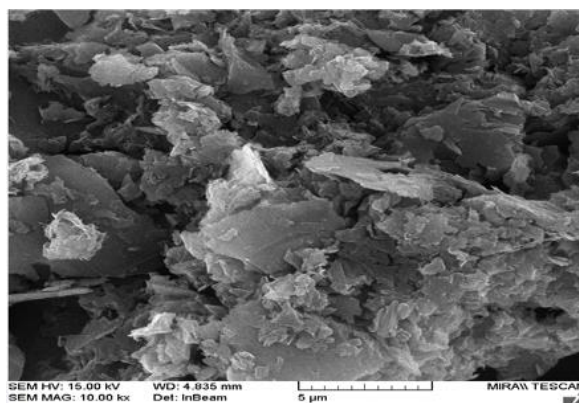
شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس صفحات گرافن‌اکساید



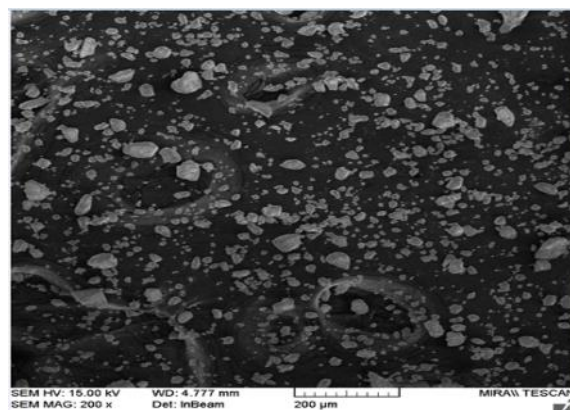
شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات FeOOH

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

در شکل ۴ نمایی از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن اکساید که به صورت کاغذ مچاله شده ظاهر شده است؛ که این چین خوردگی حاصل فرآیند اکسیداسیون است. همچنین در شکل ۵ نمایی از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات FeOOH که نقاط روشن نشان دهنده حضور نانوذرات FeOOH هستند که به شکل کروی در تصاویر مشخص است.

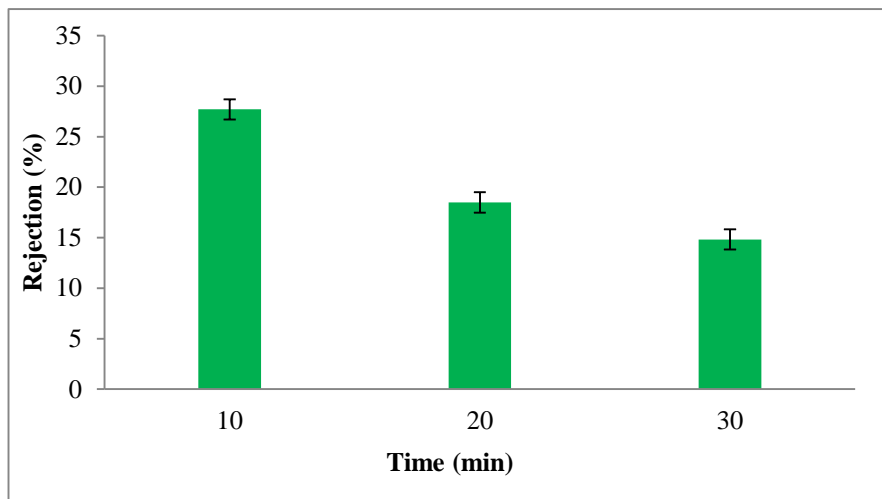


شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی صفحات گرافن اکساید



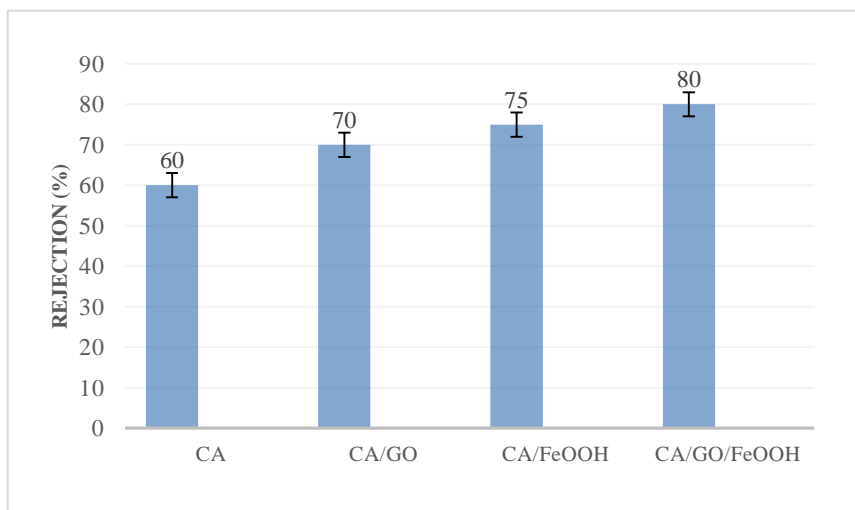
شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذره FeOOH

با اضافه کردن نانو صفحات گرافن اکساید به میزان ۲ درصد وزنی و نانوذرات FeOOH (۴ درصد وزنی)، به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد گرافن اکساید که می‌تواند سطح زیادی را در ساختار غشا برای جذب یون‌های کلسیم و منیزیم و همچنین حضور گروه‌های OH در سطح نانوذرات FeOOH که می‌تواند خواص جذبی غشا برای جذب یون‌های ایجادکننده سختی آب (کلسیم و منیزیم) را بهبود بخشد به همین دلیل باعث افزایش میزان پس‌دهی غشا می‌گردد (شکل ۶).



شکل ۶ میزان Rejection غشای حاوی گرافن اکساید و نانوذرات FeOOH بر حسب زمان

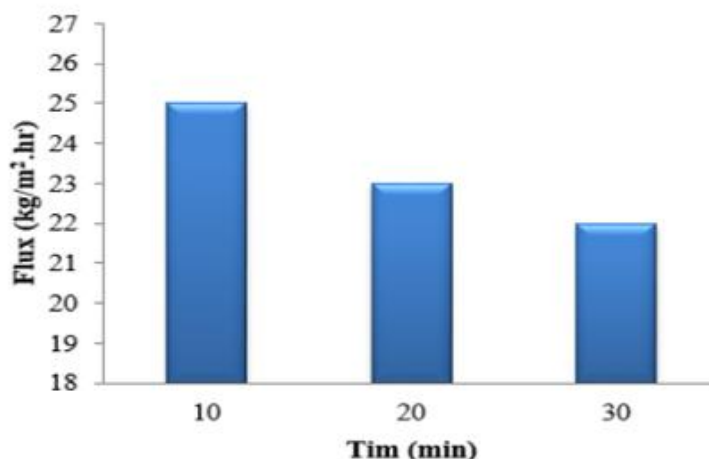
در شکل ۷ عملکرد غشای سلولز استات اولیه با غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه‌شده مقایسه شده است. همان‌طور که قبلاً گفته شد غشاهای نانوکامپوزیتی به دلیل حضور نانوساختارها و سازگاری مناسب با ماتریس پلیمری عملکرد به‌مراتب بهتری را نسبت به غشای سلولز استات اولیه نشان دادند.



شکل ۷ مقایسه عملکرد غشای سلولز استات اولیه با غشاهای نانوکامپوزیتی

۴-۲- عبوردهی

همچنین نتایج مربوط به شار عبوری از غشا شکل ۸ نشان می‌دهد غشای تهیه‌شده به دلیل تخلخل مناسب گرافن اکساید عبوردهی مناسبی برای آب خالص داشته و کاهش تدریجی شار به دلیل گرفتگی جزئی غشا در طی فیلتراسیون می‌باشد.



شکل ۸ میزان flux غشا CA/GO/FeOOH بر حسب زمان

۳- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی از نانوذرات FeOOH و گرافن اکساید به عنوان پرکننده در ساختار غشا استفاده شد. علاوه بر این، امواج فراصوت در آماده سازی محلول نانوکامپوزیت به منظور دستیابی به همگنی بهتر در ماتریکس غشا به کار گرفته شد. غشاهای تهیه شده برای حذف Ca(II) و Mg(II) به کار رفتند. همچنین، نانوساختارها از طریق الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی FTIR و SEM مشخصه یابی شدند. نتایج نشان دادند غشاهای تهیه شده قادر به کاهش سختی آب به میزان قابل توجهی می باشند. غشاهای نانوکامپوزیتی عملکرد به مراتب بهتری را نسبت به غشای سلولز استات اولیه نشان دادند به طوری که میزان حذف یون های منیزیم و کلسیم از ۶۰ درصد در غشای اولیه تا ۸۰ درصد در غشای نانوکامپوزیتی افزایش یافت. از مزیت های این پژوهش می توان به استفاده از پلیمر زیست سازگار سلولز استات و همچنین عملکرد مناسب غشا در فشارهای پایین (حدود ۳ بار) اشاره کرد که این موضوع باعث صرفه جویی در مصرف انرژی در مقایسه با فرآیندهای غشایی فشار بالا مانند اسمز معکوس می گردد.

۴- مراجع

- [1] Werber JR, Osuji CO, Elimelech M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes. *Nature Reviews Materials*. 2016;1:1-15.
- [2] Heidary F, Khodabakhshi AR, Ghanbari D. A novel sulfonated poly phenylene oxide-poly vinylchloride/ZnO cation-exchange membrane applicable in refining of saline liquids. *Journal of Cluster Science*. 2017;28:1489-507.
- [3] Heidary F, Khodabakhshi AR, Ghanbari D. Ionic transport properties improvement of a new cation-exchange membrane containing functionalized CNT as a clean technology for refining of saline-liquids. *Environmental Technology*. 2021;42:1236-51.
- [4] Khodabakhshi A, Heidary F, Ghanbari D. Cation exchange nanocomposite membrane containing Mg (OH) 2 nanoparticles: characterization and transport properties. *Journal of Nanostructures*. 2018;8:191-201.