

ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ/ΝΑΝΟΔΙΣΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ι. Τουρνής*, Α. Σαπαλίδης, Ζ. Σιδεράτου, Φ. Κατσαρός

Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δημόκριτος”, Αθήνα, Ελλάδα
(*johntour1994@gmail.com)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα καινοτόμο σύστημα καθαρισμού νερού αναπτύχθηκε με βάση νανοσύνθετες πορώδεις μεμβράνες με οξειδωμένους νανοδίσκους άνθρακα τροποποιημένους με γουανιδιωμένα παράγωγα της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (oxCNDs@GPEI). Οι υδρόφιλες μεμβράνες πολυβινυλικής αλκοόλης τροποποιήθηκαν με oxCNDs@GPEI με αποτέλεσμα τη βελτίωση των ιδιοτήτων των μεμβρανών τόσο στη διαπερατότητα νερού όσο και στην εκλεκτικότητα απόρριψης ιόντων μετάλλων Cu^{2+} και Cr^{6+} . Μέγιστες τιμές απόρριψης ιόντων εμφάνισαν οι μεμβράνες με ποσοστό 0.5% oxCNDs@GPEI, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση της διαπερατότητας νερού αυξανόμενου του ποσοστού νανοδίσκων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύνδεση μεταξύ της ποιότητας νερού και της ανθρώπινης υγείας είναι ιδιαίτερα σημαντική, κυρίως μετά την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης όπου τα βαρέα μέταλλα αποτέλεσαν μια σημαντική αιτία νόσων στον ανθρώπινο οργανισμό. Η τεχνολογία της κατεργασίας νερού με στόχο την απομάκρυνση βλαβερών ουσιών όπως μικροοργανισμοί, οργανικές ενώσεις και βαρέα μέταλλα στηρίζεται στην χρήση μεμβρανών και συνηθέστερα πολυμερικών μεμβρανών. Οι πολυμερικές μεμβράνες μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα και με σχετικά χαμηλό κόστος σε σχέση π.χ. με κεραμικά υλικά. Μεγάλος αριθμός πολυμερών και τεχνικών έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή μεμβρανών. Ένα πολυμερές που έχει μελετηθεί εκτενώς ως μεμβράνη διαχωρισμού είναι η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) καθώς συνδυάζει μη τοξικότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες, άριστες ιδιότητες σχηματισμού μεμβρανών καθώς και την απαιτούμενη για τη διεργασία υδροφιλικότητα και διαπερατότητα ^[1] Ένας τρόπος να βελτιωθούν οι ιδιότητες των πολυμερικών μεμβρανών είναι με την προσθήκη νανοπληρωτικών υλικών. Εκτός από την επίδραση τους σε ιδιότητες όπως οι μηχανικές, θερμικές, οπτικές, ηλεκτρικές κτλ. η προσθήκη νανοδομών, όπως νανοδομών άνθρακα (π.χ. νανοσωλήνες, οξείδιο του γραφένιου, κτλ), μέσα σε πολυμερικές μήτρες επηρεάζει ιδιαίτερα και τις ιδιότητες διαπέρασης μιας και μεταβάλλεται η δομή της μεμβράνης με την δημιουργία διεπιφανειών. Για να επιτευχθεί η μέγιστη επίδραση ενός πληρωτικού υλικού αναγκαία συνθήκη κρίνεται η επιτυχής του διασπορά και για τον λόγο αυτό απαιτείται συνήθως η τροποποίηση τους, φυσική ή χημική. Ιδιαίτερα προβλήματα αντιμετωπίζονται πειραματικά όταν απαιτείται η διασπορά νανοδομών άνθρακα μιας και αυτές τείνουν να συσσωματώνονται και τελικά να υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των υλικών στα οποία προστίθενται. Οι τροποποιήσεις των υλικών αυτών επιτυγχάνονται με την χρήση ποικίλων παραγόντων διασποράς, π.χ. επιφανειοδραστικών ενώσεων, υδρόφιλων πολυμερών, κ.α. ^[2]

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάζονται αρχικά τροποποιημένοι νανοδίσκοι άνθρακα με γουανιδιωμένα παράγωγα της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI) μοριακού βάρους 5000 Da και 25000 Da, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν ως νανοπληρωτικά υλικά για την παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών πολυβινυλικής αλκοόλης. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν οξειδωμένοι νανοδίσκοι άνθρακα, οι οποίοι αντέδρασαν με τα γουανιδιωμένα παράγωγα της PEI κυρίως μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων δίνοντας τα υβριδικά υλικά oxCNDs@GPEI-5K και oxCNDs@GPEI-25K. Τα υλικά αυτά μελετήθηκαν φυσικοχημικά με χρήση φασματοσκοπίας FTIR καθώς και με χρήση περίθλασης ακτίνων Χ. Στη συνέχεια έγινε διασπορά

των υβριδικών υλικών σε διάλυμα PVA. Ακολούθως παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της καθίζησης μεμβράνες ικανές να διαχωρίζουν ιόντα βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με χρήση αγωγιμομέτρου μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι νανοσύνθετες PVA μεμβράνες εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες τόσο ως προς την διαπερατότητα νερού όσο και την εκλεκτικότητα απόρριψης ιόντων μετάλλων Cu^{2+} και Cr^{6+} .

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αντιδραστήρια: Οι νανοδίσκοι άνθρακα αγοράστηκαν από την εταιρία StremChemicals, Inc. (France). Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) με μοριακό βάρος 5000 (Lupasol® G 100) και 25.000 Da (Lupasol® WF, χωρίς νερό, 99%), είναι ευγενική χορηγία της εταιρίας BASF (Ludwigshafen, Germany). Η υδροχλωρική 1H-πυραζολο-1-καρβοξαμιδίνη, N,N-δισοπροπυλαιθυλαμίνη και οι μεμβράνες διαπίδυσης (μοριακού βάρους αποκοπής: 1200Da) καθώς και η πολυβινυλική αλκοόλη με βαθμό υδρόλυσης 88% και μοριακή μάζα κατά μάζα 88.000 g/mol είναι προϊόντα της Sigma-Aldrich Ltd. (Poole, UK). Η γλουταραλδεΐδη (25 wt% σε H_2O), το χλωρικό κάλιο και η ισοπροπανόλη αγοράστηκαν από την εταιρία MerckK GaA (Calbiochem®, Darmstadt, Γερμανία). Σε όλες τις παρασκευές χρησιμοποιήθηκε υπερκάρθαρο νερό από συσκευή Millipore αγωγιμότητας 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Σύνθεση οξειδωμένων νανοδίσκων άνθρακα (oxCNDs): Η σύνθεση των νανοδίσκων πραγματοποιείται μέσω της διαδικασίας Pyrolytic Kvaerner Carbon Black&H₂ (CB&H)^[3], ενώ η οξείδωσή τους μέσω της γνωστής μεθόδου Staudenmaier^[4]. Σε μια τυπική διαδικασία, 300 mg CNDs προστίθενται σε ένα διάλυμα 12 ml H_2SO_4 και 6 ml HNO_3 , το οποίο είναι τοποθετημένο σε λουτρό πάγου. Το μείγμα αφήνεται για ανάδευση 30 λεπτά και σε αυτό προστίθενται αργά 6 g σκόνης χλωρικού καλίου. Η αντίδραση ολοκληρώνεται έπειτα από 18 h, όπου το μείγμα απενεργοποιείται με προσθήκη 200 mL νερού. Οι οξειδωμένοι νανοδίσκοι, oxCNDs, παραλαμβάνονται μετά από φυγοκέντρηση, έκπλυση με νερό μέχρι το υπερκείμενο διάλυμα να φτάσει την τιμή του $\text{pH} \approx 6.5-7$ και ξήρανση.

Σύνθεση των γουανιδιωμένων παράγωγων της PEI (GPEI): Τα γουανιδιωμένα παράγωγα της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης παρασκευάστηκαν με ανάλογο τρόπο με αυτόν της βιβλιογραφίας^[5]. Συγκεκριμένα, 0,01 mmol υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης μοριακού βάρους 5000 Da ή 25000 Da, διαλυμένα σε διμεθυλοφορμαμίδιο, προστίθεται σε ένα διάλυμα διμεθυλοφορμαμιδίου που περιέχει 0,2 mmol υδροχλωρικού άλατος της 1H-πυραζολο-καρβοξαμιδίνης και 0,04 mmol δισοπροπυλοαιθυλαμίνης, αντίστοιχα. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 24 h σε αδρανή ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια το διάλυμα συμπυκνώνεται με απόσταξη των διαλυτών υπό ελαττωμένη πίεση και αφού το προϊόν καταβυθίστηκε με διαιθυλαιθέρα, το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε νερό και τοποθετήθηκε σε μεμβράνες διαπίδυσης ώστε να απομακρυνθούν τυχόν παραπροϊόντα της αντίδρασης. Τα προϊόντα, GPEI-5K και GPEI-25K, παραλαμβάνονται μετά από ψυχοεξάχνωση. Η επιτυχής εισαγωγή της γουανιδινικής ομάδας στην PEI πιστοποιείται με φασματοσκοπία NMR, όπου βρέθηκε ότι όλες οι πρωτοταγείς αμινομάδες της PEI υποκαταστάθηκαν με γουανιδινικές ομάδες. ¹HNMR: (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 7,85 (broad, NH), 7,20 (broad, NH₂⁺), 3,15 (m, NCH₂CH₂NH-G), 2,70 – 2,50 (m, CH₂ του πολυμερικού σκελετού).

¹³CNMR (125,1 MHz, D₂O): δ (ppm) = 158,5 (CH₂NHC(NH₂)NH₂⁺), 54–50 (C₂₋₁, C₃₋₃, C₃₋₂ και C₃₋₁), 47–44 (C₂₋₃, C₂₋₂), 39,5 και 37 (CH₂NHC(NH₂)NH₂⁺ των C₁₋₃, C₁₋₂).

Σύνθεση του υβριδικού νανοϋλικού (oxCNDs@GPEIs): Σε ένα τυπικό πείραμα, 150 mg oxCNDs διασπείρονται σε 50 mL H_2O , ενώ το pH ρυθμίζεται μέχρι την τιμή ~9 με προσθήκη διαλύματος NaOH (1M) και αφήνονται υπό ανάδευση για 24 ώρες. Ακολούθως, 150 mg GPEI-5K ή GPEI-25K διαλυμένα σε 300 mL H_2O , προστίθενται στη διασπορά των oxCNDs και αφήνονται υπό ανάδευση για 48 ώρες. Τα τελικά προϊόντα oxCNDs@GPEI-5K και oxCNDs@GPEI-25K παραλαμβάνονται

ύστερα από φυγοκέντρηση και έκπλυση με νερό έως ότου το υπερκείμενο διάλυμα να λάβει τιμή $pH \approx 6,5-7$ και τελικώς τα υλικά παραλαμβάνονται ύστερα από ξήρανση.

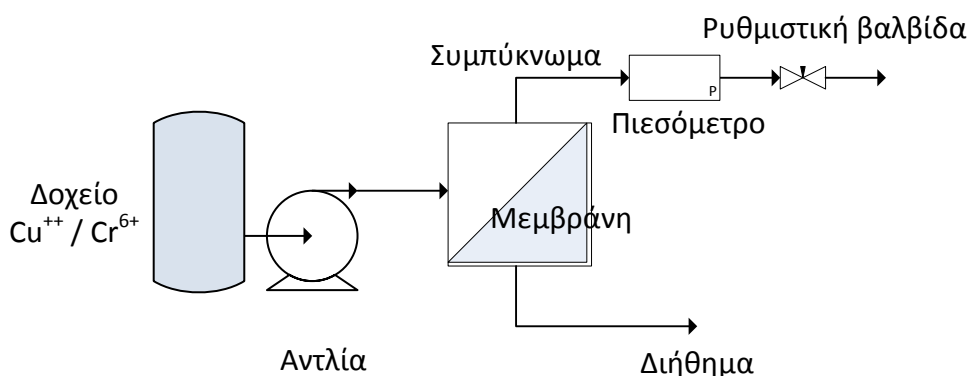
Παρασκευή πορωδών μεμβρανών πολυβινυλικής αλκόολης (PVA): Οι πορώδεις μεμβράνες PVA παρασκευάζονται ακολουθώντας ανάλογο τρόπο με αυτό της βιβλιογραφίας^[6]. Ποσότητα στερεής πολυβινυλικής αλκόολης διαλύεται σε νερό στους 90 °C για την παρασκευή 10 wt% διαλύματος. 1 ml διαλύματος PVA τοποθετείται σε τριβλία πολυστυρενίου και στη συνέχεια προστίθενται 20 ml ισοπροπανόλης. Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για 3 ώρες όπου η PVA αρχίζει να κρυσταλλώνει και να καθιζάνει λόγω της κακής διαλυτότητας της στην ισοπροπανόλη. Στη συνέχεια το φιλμ που έχει σχηματιστεί ξεπλένεται με ισοπροπανόλη για την πλήρη απομάκρυνση του νερού από την μεμβράνη. Ακολούθως, πραγματοποιείται η σταυροδέσμευση της PVA με προσθήκη 3 ml γουταραλδεΐδης (GA, 4% διάλυμα) και 0,5 ml πυκνού HCl (35-37% κ.β.). Η ολοκλήρωση της αντίδρασης επιτυγχάνεται μετά από τουλάχιστον 12 ώρες, όπου και παραλαμβάνονται πορώδεις μεμβράνες PVA.

Παρασκευή νανოსύνθετων πορωδών μεμβρανών PVA: Η εισαγωγή των νανοπληρωτικών υλικών, $oxCNDs@GPEI-5K$ και $oxCNDs@GPEI-25K$, πραγματοποιείται στο υδατικό διάλυμα της PVA. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα $oxCNDs@GPEI-5K$ και $oxCNDs@GPEI-25K$, κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε στις τελικές μεμβράνες να περιέχονται 0,10, 0,25, 0,5 και 1,0% wt% $oxCNDs@GPEI-5K$ ή $oxCNDs@GPEI-25K$. Στην συνέχεια περίπου 2 ml μίγματος τοποθετείται σε τριβλία πολυστυρενίου και ακολουθεί η προαναφερθείσα παρασκευαστική πορεία.

Μέθοδοι χαρακτηρισμού: Τα φάσματα 1H και $^{13}CNMR$ ελήφθησαν σε D_2O χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Bruker Avance DRX που λειτουργεί στα 500 και 125,1 MHz, αντίστοιχα. Για τη λήψη των φασμάτων FTIR χρησιμοποιήθηκε το όργανο NICOLET 6700H της εταιρίας Thermo Scientific. Τα δεδομένα της περιθλασης ακτίνων X συλλέγονται με ένα περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker χρησιμοποιώντας την Κ α ακτινοβολία του Cu (40 kV, 40 mA) και μία δευτερογενούς δέσμη ενός μονοχρωμάτορα γραφίτη.

Αξιολόγηση απόδοσης διαχωρισμού Cu^{2+} και Cr^{6+} των μεμβρανών: Για την αξιολόγηση της απόδοσης των μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη του Σχήματος 1. Σε αυτή διαλύματα συγκέντρωσης 25 ppm Cu^{2+} και 10 ppm Cr^{6+} οδηγήθηκαν με την βοήθεια αντλίας στην μεμβράνη, στην έξοδο της οποίας ρυθμίζεται η πίεση με χρήση βαλβίδας. Στην πλευρά του διηθήματος η ροή μετρήθηκε με την χρήση ηλεκτρονικού μετρητή (Bronkhorst BV), ενώ η αγωγιμότητα με χρήση αγωγιμομέτρου λαμβάνοντας δείγματα όγκου 10 ml ανά 5 λεπτά.

Πριν από τα πειράματα ιόντων μετάλλων μετρήθηκε η διαπερατότητα νερού για όλες τις μεμβράνες. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

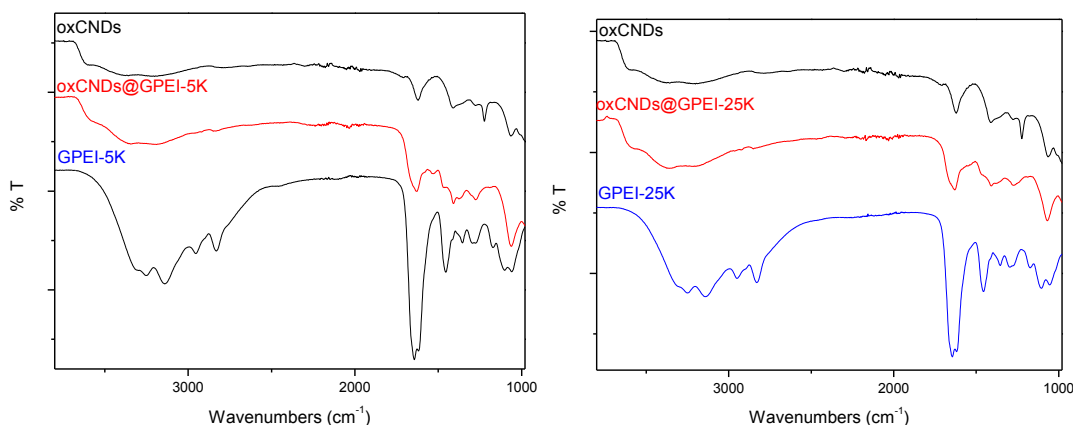


Σχήμα 1: Σχεδιάγραμμα πειραματικής διάταξης αξιολόγησης μεμβρανών.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάζονται αρχικά τροποποιημένοι νανοδίσκοι άνθρακα με γουανιδιωμένα παράγωγα της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσύνθετων PVA μεμβρανών. Συγκεκριμένα, αρχικά οι πρωτοταγείς αμινομάδες της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI) μοριακού βάρους 5 και 25 KDa αντέδρασαν με το υδροχλωρικό άλατος της 1*H*-πυραζολο-καρβοξαμιδίνης σε βασικό περιβάλλον δίνοντας δύο γουανιδιωμένα παράγωγα, τα GPEI-5K και GPEI-25K^[5]. Η εισαγωγή των γουανιδινικών ομάδων στην επιφάνεια της PEI πιστοποιήθηκε με ¹H και ¹³C NMR. Στα φάσματα ¹H NMR των παραγώγων φαίνεται, εκτός από τις κορυφές που αντιστοιχούν στην PEI, μία νέα κορυφή στα 3,15 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια του α-CH₂ δίπλα στην ομάδα της γουανιδίνης. Επιπλέον, η επιτυχής εισαγωγή των γουανιδινομάδων επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα ¹³C NMR όπου στα 158,5 ppm εμφανίζεται μια κορυφή που αντιστοιχεί στον άνθρακα της γουανιδινικής ομάδας. Επιπλέον, οι κορυφές στα 37,5, 39,5 και 56 ppm που υπάρχουν στο ¹³C NMR φάσμα της PEI και αποδίδονται στους άνθρακες C₁₋₂, C₁₋₃ και C₃₋₁, αντίστοιχα, έχουν μετατοπιστεί στα 39, 41,5 και 52 ppm, αντίστοιχα, λόγω της πλήρους υποκατάστασης των πρωτοταγών αμινομάδων με γουανιδινικές ομάδες.

Στη συνέχεια, οξειδωμένοι νανοδίσκοι άνθρακα, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη γνωστή μέθοδο Staudenmaier^[4], αντέδρασαν με τα γουανιδιωμένα παράγωγα της PEI κυρίως μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων δίνοντας τα υβριδικά υλικά oxCNDs@GPEI-5K και oxCNDs@GPEI-25K. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά με φασματοσκοπία FTIR όπου πιστοποιήθηκε η επιτυχής σύνδεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών στους νανοδίσκους και με περίθλαση ακτίνων X όπου μελετήθηκαν η δομή τους.

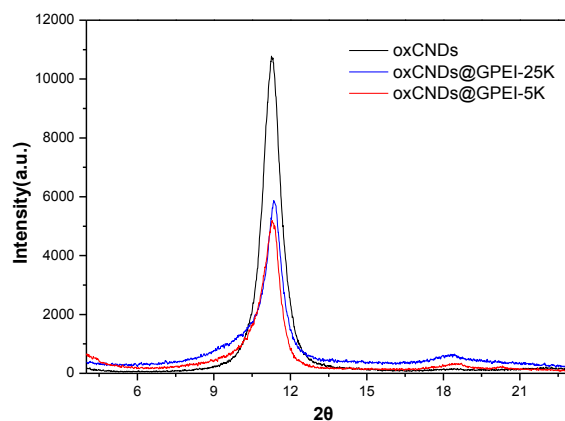


Σχήμα 2. Φάσματα FTIR των oxCNDs, GPEI και των υβριδικών υλικών oxCNDs@GPEIs.

Στα φάσματα FTIR των oxCNDs@GPEIs (Σχήμα 2) φαίνονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές τόσο των oxCNDs στα 1630, 1412 και 1063 cm⁻¹ οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού C-O, όσο και οι κυριότερες κορυφές των GPEIs π.χ. στα 1650 και 1618 cm⁻¹ που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-N, στα 2940 και 2829 cm⁻¹ που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των CH₂ και στα 1466 cm⁻¹ που οφείλεται σε αντισυμμετρική δόνηση κάμψης των CH₂. Επιπλέον, η κορυφή των oxCNDs στα 1224 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσεις των γεφυρών C-O-C της εποξειδικής ομάδας, έχει εξαφανιστεί στο φάσμα του oxCNDs@GPEIs γεγονός που δηλώνει την επιτυχή αντίδραση των αμινομάδων των GPEIs με τις εποξειδικές ομάδες των δίσκων.

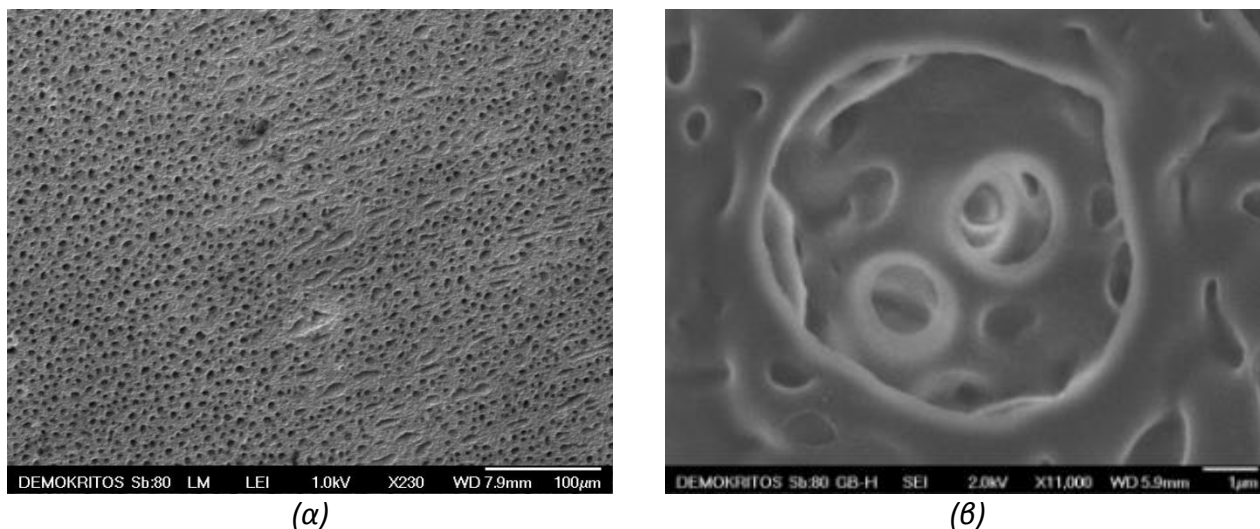
Επιπλέον, η περίθλαση ακτίνων X, είναι γνωστό, ότι χρησιμοποιείται ευρέως στο χαρακτηρισμό φυλλόμορφων υλικών, εφόσον εφαρμόζοντας το νόμο του Bragg είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με ακρίβεια η απόστασης d₀₀₁. Στο Σχήμα 3 δίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των

oxCNDs και oxCNDs@GPEIs όπου φαίνεται σαφώς ότι η δομή των oxCNDs δεν έχει επηρεαστεί από την αντίδραση με τα GPEIs, αλλά προφανώς αυτά έχουν αντιδράσει εξωτερικά από τα γραφίτικά πακέτα. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα XRD του oxCNDs εμφανίζεται μια οξεία κορυφή 001 αντανάκλασης στα $11,4^\circ$ που αντιστοιχεί σε απόσταση $d_{001} = 7,8 \text{ \AA}$, η οποία δεν μεταβάλλεται μετά από την αντίδραση των δίσκων με τα GPEIs, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα GPEIs δεν παρεμβάλλονται ανάμεσα στα γραφίτικά στρώματα των νανοδίσκων αλλά συνδέονται εξωτερικά.



Σχήμα 3. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των oxCNDs και των υβριδικών υλικών oxCNDs@GPEIs.

Στη συνέχεια τα oxCNDs@GPEIs χρησιμοποιήθηκαν ως νανοπληρωτικά υλικά για την παρασκευή νανოსύνθετων PVA μεμβρανών ικανών να δεσμεύουν ιόντα βαρέων μετάλλων.



Σχήμα 4. Εικόνες SEM μεμβράνης PVA oxCNDs@GPEI-5k 1%. (α) επιφάνεια, (β) δίκτυο πόρων.

Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται η δομή της νανοςύνθετης μεμβράνης PVA oxCNDs@GPEIs-5k σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Παρατηρείται η εκτενής πορώδης δομή της μεμβράνης, η οποία εκτείνεται σε όλη την επιφάνεια, υποδηλώνοντας μια επιτυχή διαδικασία αναστροφής φάσης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας νερού όσο και της εκλεκτικότητας απόρριψης ιόντων μετάλλων Cu^{2+} και Cr^{6+} συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Η διαπερατότητα υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο:

$$\frac{\{\text{ροή νερού } L \cdot h^{-1}\} * \{\text{πάχος μεμβράνης } cm\}}{\{\text{πίεση } bar\} * \{\text{επιφάνεια μεμβράνης } m^2\}}$$

Είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του υβριδικού υλικού στις μεμβράνες αυξάνεται και η διαπερατότητα της μεμβράνης καθώς και το ποσοστό δέσμευσης των ιόντων μετάλλων Cu^{2+} και Cr^{6+} . Βέλτιστες τιμές λαμβάνονται με την μεμβράνη που περιείχε 0,5% CNDS@GPEI-5k πιθανότητα λόγω αύξησης του ελεύθερου όγκου του υλικού εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-νανοπληρωτικού υλικού.

Πίνακας 1 : Αποτελέσματα διαπερατότητας και ικανότητας απόρριψης ιόντων Cu^{2+} και Cr^{6+} ανά m^2 μεμβράνης για όγκο 500 L .

Δείγμα	Διαπερατότητα H_2O ($\text{L}\cdot\text{cm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Απόρριψη $\text{Cu}^{2+}/\text{m}^2$ (% σε 500 L)	Απόρριψη $\text{Cr}^{6+}/\text{m}^2$ (% σε 500 L)
CNDS@GPEIs-5k			
PVA	1,40	-	-
PVA CNDS@GPEI-5k 0,1 %	2,80	32,0	24,0
PVA CNDS@GPEI-5k 0,25%	8,40	49,0	36,0
PVA CNDS@GPEI-5k 0,5%	17,60	27,3	21,0

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναπτύχθηκαν πορώδεις νανοσύνθετες μεμβράνες πολυβινυλικής αλκοόλης με νανοδίσκους άνθρακα τροποποιημένους με γουανιδιωμένα παράγωγα της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης. Η επιτυχής ενσωμάτωση των γουανιδιωμένων παραγώγων της πολυαιθυλενιμίνης στους οξειδωμένους νανοδίσκους άνθρακα επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία FTIR, ενώ με περίθλαση ακτίνων X αποδείχθηκε ότι τα παράγωγα της πολυαιθυλενιμίνης εισάγονται στον εξωτερικό χώρο των γραφιτικών πακέτων. Με μικροσκοπία SEM διαπιστώθηκε η ομοιογενής διασπορά των νανοπρόσθετων στις μεμβράνες πολυβινυλικής αλκοόλης καθώς και η ύπαρξη πόρων στην επιφάνειά τους. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι αύξηση του ποσοστού του CNDS@GPEI-5k στις πολυμερικές μεμβράνες οδηγεί σε αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης καθώς και του ποσοστού δέσμευσης των μεταλλικών ιόντων. Συνεπώς οι τροποποιημένες μεμβράνες PVA είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την κατακράτηση βαρέων μετάλλων. Πειράματα ταυτόχρονης δέσμευσης βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων βρίσκονται σε εξέλιξη προκειμένου να πιστοποιηθεί η λειτουργικότητα των μεμβρανών αυτών σε εφαρμογές καθαρισμού νερού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα θέλανε να ευχαριστήσουν το πρόγραμμα : Development of a solar powered, zero liquid discharge Integrated DEsalination MembrAne system to address the needs for water of the Mediterranean region (IDEA ERANETMED2-72-357).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Deng, T.-J. Kim, M.-B. Hägg, J. Membrane Sci. 340 (2009) 154-163.
- [2] A. Sapalidis, Z. Sideratou, K.N. Panagiotaki, E. Sakellis, E.P. Kouvelos, S. Papageorgiou, F. Katsaros Frontiers in Materials 5 (2018). DOI: 10.3389/fmats.2018.00011.
- [3] S. Lynum, J. Hugdahl, K. Hox, R. Hildrum, M. Nordvik, (Patent) PCT/NO1998/000093, 18 Mar 2008.
- [4] P. Zygouri, T. Tsoufif, A. Kouloumpis, M. Patila, G. Potsi, A.A. Sevastos, Z. Sideratou, F. Katsaros, G. Charalambopoulou, H. Stamatis, P. Rudolf, T.A. Steriotis, D. Gournis RSC Adv. 8 (2018) 122-131.
- [5] L.-A. Tziveleka, A.-M. G. Psarra, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, J. Control. Release, 117 (2007) 137–146.
- [6] S.-K. Chae, C. H. Mun, D.-Y. Noh, E. Kang, S.-H. Lee Langmuir 30 (2014) 12107–12113.