

ارزیابی عملکرد غشای نانو تصفیه پلی اتر سولفون / تیتانیوم اکسید اصلاح شده به منظور تصفیه پساب دارای کروم سولفات

فهیمة پرویزیان⁺، سمانه بنده‌علی، فاطمه انصاری

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

چکیده: در این پژوهش غشاهای نانوتصفیه ترکیبی با معرفی نانوذره‌های اولئیک اسید-تیتانیوم اکسید ($OA-TiO_2$) بر پایه پلی اتر سولفون (PES) با استفاده از روش وارونگی فاز ساخته شدند. نخست نانوذره‌های ($OA-TiO_2$) سنتز شدند و غلظت‌های گوناگون از نانوذره‌های سنتز شده برای تهیه غشاهای نانوتصفیه مورد استفاده قرار گرفتند. نانوذره‌های سنتز شده توسط طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و آنالیز XRD مشخص شدند. افزون بر این، ریخت‌شناسی غشاها با استفاده از تصویرهای FESEM و تصویرهای سه بعدی سطح مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد جداسازی غشاها توسط زاویه تماس، شار آب خالص (PWF)، نسبت بازیابی شار (FRR%) و میزان پس‌دهی Na_2SO_4 و $CrSO_4$ مورد ارزیابی قرار گرفت. بالاترین مقدار شار خالص آب ($18/206 L/m^2h$) برای M2 با ۴۲٪ افزایش در مقایسه با غشای PES بدون نانوذره به دلیل افزایش غلظت هیدرولیکی و پراکنندگی بهتر نانوذره‌های $OA-TiO_2$ در فشار ۴/۵ مگاپاسکال به دست آمد. بالاترین مقدار پس‌دهی Na_2SO_4 (۸۱/۵٪) برای M3 و بالاترین حذف $CrSO_4$ (۸۰/۴٪) برای M5 در فشار ۴/۵ مگاپاسکال آشکار شد که می‌توان آن را به علت افزایش دافعه‌ی الکترواستاتیکی و سازوکارهای جذب نسبت داد. ترکیب نانوذره‌های $OA-TiO_2$ در PES باعث افزایش FRR% به ۸۳٪ و بهبود ویژگی‌ها ضد گرفتگی شد.

واژگان کلیدی: غشاهای نانوتصفیه، نانوذره‌های تیتانیوم اکسید اصلاح شده، حذف کروم، اولئیک اسید

KEYWORDS: Nanofiltration membrane, Modified-titanium oxide nanoparticles, chromium removal, Oleic acid

مقدمه

و بهره برداری بیش از حد از منابع محیط زیست و نیاز بشر به غذای بیش‌تر و همچنین کاهش بارندگی نسبت به سال‌های گذشته مشهود است [۱-۳]. روش‌های تصفیه آب مبتنی بر فرایندهای غشایی، از جمله روش‌ها برای تصفیه آب و جبران کمبود منابع آبی است [۴].

امروزه دسترسی به منابع آب شیرین از مسائل بسیار مهم در بیش‌تر کشورها از جمله منطقه خاورمیانه و کشور ایران است. بحران آب در گذشته به علت جمعیت کم به اندازه زمان حال محسوس نبوده ولی امروزه با افزایش روزافزون جمعیت کره زمین و گرمایش جهانی

+E-mail: F-parvizian@araku.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

زدند که نتیجه آن افزایش شار و افزایش پس‌زنی روغن بود. در سال ۲۰۱۵ میلادی، رجبی و همکاران [۱۹] به اصلاح ساختار غشای پلی اتر سولفون توسط نانوذره‌های ZnO پرداختند که منجر به کاهش گرفتگی غشا شد. در سال ۲۰۱۶ میلادی، زین‌الدینی و همکاران [۲۰] غشای نانوتصفیه ZnFe₂O₄/SiO₂/PES را تهیه کردند که باعث افزایش آبدوستی، افزایش شار و بهبود ویژگی‌های ضد گرفتگی غشا شد. نانوذره‌های تیتانیوم اکسید (TiO₂) به دلیل دسترسی تجاری، پایداری، سمی نبودن و همچنین سادگی ساخت محبوبیت زیادی برای استفاده در فرایندهای غشایی دارد. از سویی به دلیل مناسب بودن آن به عنوان کاتالیست برای تصفیه آب به دلیل ماهیت اکسایش بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی خوب در اصلاح سطحی غشا بسیار کارآمد می‌باشد [۲۱]. در سال ۲۰۱۱ میلادی، مدینی و همکاران [۲۲] به اصلاح نانوذره‌های تیتانیوم اکسید با استفاده از پلی آکرلیک پرداختند که تاثیر اصلاح صورت گرفته بهبود ویژگی‌ها ضد گرفتگی غشا بود. مبارک‌آبادی و همکاران [۲۳] غشاهای نانوکامپوزیتی پلی-۱ و ۴ فیلین اتر-تر سولفون را در ترکیب با پلی اتیلن گلیکول و نانوذره‌های تیتانیوم اکسید به کار بردند. در غلظت ثابت پلی اتیلن گلیکول، نانوذره‌های تیتانیوم اکسید آب‌دوستی و شار آب خالص و پایداری غشا را افزایش دادند. زیرا نانوذره‌های تیتانیوم اکسید به عنوان عامل کراس‌لینکر عمل کردند و منجر به بهبود ویژگی‌ها مکانیکی غشا شدند. رخشان و همکاران [۲۴] به اصلاح نانوذره‌های سیلیکا توسط اولئیک اسید پرداختند. نانوذره‌های سنتز شده برای ساخت غشاهای بر پایه سلولز استات به کار گرفته شدند. غشاهای ساخته شده شار آب بالا و میزان پس‌دهی مناسبی از سولفات منیزیم در غلظت بالای نانوذره‌های اصلاح شده نشان دادند. در پژوهش دیگری توسط رخشان و همکاران [۲۵] نانوذره‌های اصلاح شده سیلیکا توسط اولئیک اسید روی سطح غشاهای پلی سولفون مورد استفاده قرار گرفتند. غشاهای ساخته میزان پس‌دهی بالایی از prometryn (بالای ۸۴٪) از خود ارایه دادند. پیوندهای هیدروژنی و کوالانسی میان نانوذره‌ها و زنجیره‌های پلیمری تجمع نانوذره‌ها را کاهش داد و منتهی به پخش بهتر نانوذره‌ها در غشا شد. تا به امروز پژوهش‌های متعددی در مورد ترکیب پلی اتر سولفون با سایر مواد از جمله پلی وینیل الکل [۲۶]، پلی ارلین اترسولفون شده [۲۷]، پلی اتر اترکتون سولفون شده [۲۸]، و نانوذره‌های بسیار [۲۹، ۳۰، ۳۱] گزارش شده است ولی اطلاعاتی در زمینه استفاده از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید اصلاح شده توسط

نانوتصفیه^۱ به عنوان یکی از فرایندهای غشایی با اندازه روزنه‌های غشایی در مقیاس زیرنانو تعریف می‌شود و از آن برای جداسازی املاح با وزن مولکولی پایین مانند نمک‌های معدنی و مولکول‌های آلی کوچک (مانند گلوکز) از حلال استفاده می‌شود. از غشاهای نانوتصفیه به‌طور بیش‌تر برای جداسازی سطوح پایین آلودگی از آب‌های به‌سبب تمیز استفاده می‌شود. غشاهای نانوتصفیه قابلیت پس‌زدن حل‌شدنی‌های ارگانیکی با وزن مولکولی ۱۰۰ تا ۲۰۰ گرم بر مول و پس‌زنی نمک‌های چند ظرفیتی با غلظت ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را به دلیل مکانیسم‌های دفع ویژه آن دارند. غشاهای نانوتصفیه بر خلاف غشاهای اسمز وارون دارای فشار عملیاتی پایین در بازه ۴ تا ۱۰ بار می‌باشند. غشاهای نانوتصفیه معمولاً از ترکیب یک لایه موثر متراکم (با ضخامت حدود ۱ میکرون) و یک لایه متخلخل زیرین (با ضخامت حدود ۱۵۰ میکرون) ساخته می‌شوند [۵، ۶]. مطالعه‌های زیادی در زمینه استفاده از غشاهای نانوتصفیه در کتاب‌ها، مقاله‌ها و رساله‌های دانشگاهی بیان شده است که می‌تواند به دلیل توانایی آن‌ها برای جابه‌جایی یون‌های فلزی و شیرین‌سازی آب باشد [۷-۱۰]. برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غشاهای نانوتصفیه از جمله آب‌دوستی، انتخاب‌گری و کاهش گرفتگی غشا، اصلاح‌های زیادی بر روی غشاهای نانوتصفیه انجام گرفته است. امروزه یکی از مهم‌ترین کاربردهای غشاهای نانوتصفیه در صنعت تصفیه آب و پساب است و ساخت غشاهای ارزان قیمت با عملکرد جداسازی بالا گام مهمی در این صنایع به‌شمار می‌آید. از جمله روش‌های اصلاح که می‌توان به آن‌ها اشاره کرد، استفاده از ترکیب پلیمرهای گوناگون در ساختار غشا، اصلاح سطحی، استفاده از افزودنی‌های گوناگون و... است [۱۱، ۱۲]. پلی اتر سولفون یکی از مواد تجاری برای ساخت غشاهای پلیمری است که به دلیل داشتن ویژگی‌های از قبیل پایداری گرمایی، مقاومت مکانیکی و مقاومت شیمیایی در ساخت غشاهای نانوتصفیه، میکروتصفیه و فراتصفیه به کار گرفته می‌شود. اما طبیعت آبگریز سطح غشا کاربرد پلی اتر سولفون را محدود می‌کند زیرا خاصیت آبگریزی سطح غشا باعث تشدید پدیده گرفتگی می‌شود که منتهی به افزایش مصرف انرژی، کاهش طول عمر غشا و... می‌شود. اصلاح ترکیبی یکی از ساده‌ترین و کارآمدترین روش‌ها برای بهبود عملکرد غشا می‌باشد [۱۳-۱۶، ۶]. در سال ۲۰۱۵ میلادی، ذکایی و همکاران [۱۸] دست به اصلاح ساختار غشای میکروتصفیه بر پایه پلی اتر سولفون توسط SiO₂

(۱) Nanofiltration (NF)

وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن مولکولی 25000 g/mol تهیه شده از شرکت مرک آلمان به عنوان عامل روزنه ساز، نانوذره‌های تیتانیوم اکسید با سایز $25-10$ نانومتر به عنوان نانوفیلتر پیش از اصلاح غشا با اولئیک اسید استفاده شد. دی متیل استامید (DMAc) با وزن مولکولی $87/12 \text{ g/mol}$ تهیه شده از شرکت دابی جونگ کره به عنوان حلال، مورد استفاده قرار گرفت. همچنین آب بدون یون به عنوان غیر حلال، در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. ساختار شیمیایی پلی اتر سولفون، پلی وینیل پیرولیدون و دی متیل استامید در جدول ۱ نشان داده شده است.

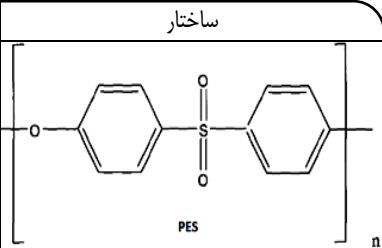
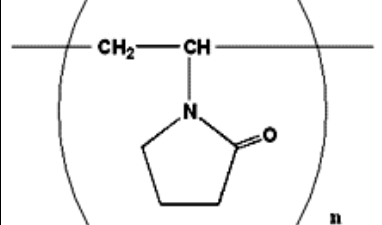
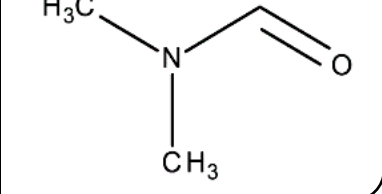
اصلاح نانوذره‌های تیتانیوم اکسید توسط اولئیک اسید (OA-TiO₂)

در این پژوهش اولئیک اسید برای اصلاح نانوذره‌های تیتانیوم اکسید مطابق با روش رخشان و پاکیزه [۳۰] استفاده شد. نخست مخلوطی از 1 گرم اولئیک اسید و 100 میلی لیتر نرمال هگزان تهیه شد سپس 1 گرم از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید به آن افزوده شد و در دمای 60 درجه سلسیوس به مدت 5 ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند. این محلول صاف شده و توسط 2 - پروپانول و آب یون زدایی شده شسته شد. سرانجام، نانوذره‌های سنتز شده به مدت 24 ساعت در دمای 100 درجه سلسیوس در آون خشک شدند.

ساخت غشا

در این پژوهش غشاها از روش وارونگی فاز با فناوری غوطه‌ور سازی در حمام غیر حلال، ساخته شدند. محلول پلیمری از حل کردن پلی اتر سولفون با 18 درصد وزنی در حلال دی متیل استامید و افزودن پلی وینیل پیرولیدون به عنوان روزنه‌ساز با مقدار 1 درصد وزنی به دست آمد. به منظور اصلاح غشا نانوذره‌های تیتانیوم اکسید-اولئیک اسید در غلظت‌های گوناگون، به محلول پلیمری افزوده شد. ترکیب محلول‌های غشایی در جدول ۲ ارائه شده است. شیشه‌های دارای محلول پلیمری روی همزن مغناطیسی با سرعت یکسان 700 دور بر دقیقه طی مدت زمان بیش از 4 ساعت قرار گرفتند. سپس برای پراکندگی بهتر نانوذره‌ها و جلوگیری از تجمع آن‌ها به مدت 30 دقیقه در دمای 20 درجه سلسیوس داخل دستگاه فراصوت قرار داده شدند. محلول به دست آمده روی صفحه شیشه‌ای تمیز با استفاده از یک فیلم کش دستی با ضخامت ثابت 150 میکرون قالب‌گیری شد. صفحه‌های شیشه‌ای بی‌درنگ درون حمام آب بدون یون غوطه‌ور شدند. در این مرحله تبادل بین حلال و غیرحلال سبب شکل‌گیری غشا شد. پس از شکل‌گیری کامل، غشاها به مدت

جدول ۱ - نسبت اجزای محلول پلیمری

نام ماده	اختصار	ساختار
پلی اتر سولفون	PES	
پلی وینیل پیرولیدون	PVP	
دی متیل استامید	DMAc	

اولئیک اسید در ساختار غشای پلی اتر سولفون گزارش نشده است. در پژوهش حاضر سعی شده است به بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و عملکرد جداسازی غشاهای بر پایه پلی اتر سولفون پرداخته شود. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که استفاده از اولئیک اسید می‌تواند تا حد زیادی پخش نانوذره‌ها را بهبود دهد [۲۵، ۳۰]. در این راستا، برای بهبود پخش نانوذره‌ها در ساختار غشا، کاهش تجمع نانوذره‌ها در سطح و ساختار غشا و بنابراین افزایش میزان سطح تماس نانوذره‌ها و تاثیرپذیری آن‌ها در عملکرد جداسازی برای حذف یون‌های دو ظرفیتی کروم، همچنین افزایش مقاومت غشاهای پلی اتر سولفون خالص، نانوذره‌های تیتانیوم اکسید با اولئیک اسید اصلاح و با غلظت‌های متفاوت به محلول پلیمری اضافه شدند. عملکرد و ویژگی غشاهای آماده شده به کمک شار آب خالص، شار نفوذی، تخلخل، زاویه تماس آب و مقاومت مکانیکی بررسی شد. همچنین ساختار غشا توسط طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

پلی اتر سولفون (PES)، با وزن مولکولی 58000 g/mol تهیه شده از شرکت BASF آلمان، به عنوان پلیمر پایه غشای پلی

جدول ۲ - ترکیب محلول های غشایی ساخته شده

غشا	پلی اتر سولفون (درصد وزنی)	پلی وینیل پیرولیدون (درصد وزنی)	حلال (درصد وزنی)	نانوذره های TiO ₂ -OA (درصد وزنی)
۱	۱۸	۱	۸۱	۰
۲	۱۸	۱	۸۰/۹۵	۰/۰۵
۳	۱۸	۱	۸۰/۹	۰/۱
۴	۱۸	۱	۸۰/۵	۰/۵
۵	۱۸	۱	۸۰	۱

این منظور از نرم افزار SPIP (version 6.4.1) و تصویرهای SEM، برای تخمین زبری از طریق اندازه گیری های مربع متوسط ریشه داده ها در محور Z (R_q)، میانگین زبری (R_a) به کار گرفته شدند. برای تعیین میزان تخلخل غشاها از روش اندازه گیری وزن خیس و خشک غشاها استفاده شد. در ابتدا غشاها در آب مقطر برای مدت ۲ ساعت قرار گرفتند سپس وزن آن ها اندازه گیری شد. سپس غشاهای خیس شده در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا وزن خشک ثابتی از غشاها به دست آید. سرانجام میزان تخلخل با استفاده از معادله زیر تعیین شد [۳۱، ۳۲].

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{w_w - w_d}{\rho_f V_m} \right) \times 100 \quad (1)$$

در معادله بالا w_w وزن غشا در حالت خیس و w_d وزن در حالت خشک، ρ_f چگالی آب و V_m حجم غشا است. برای محاسبه میانگین اندازه قطر روزه های سطحی از معادله Guerout-Elford-Ferry استفاده شد [۳۳-۳۶].

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon A \Delta p}} \quad (2)$$

که در آن Q حجم شار آب خالص عبوری از غشا، η گرانیروی آب (۱۰^{-۴} × ۸/۹ پاسگال ثانیه)، Δp فشار عملیاتی ۴/۵ مگاپاسکال، L ضخامت غشا بر حسب متر، ε تخلخل و A سطح مقطع غشا است. آزمون زاویه تماس آب برای اندازه گیری میزان آب دوستی غشا استفاده شد. این تست سه بار برای کاهش خطای آزمایشگاهی تکرار شد [۳۷].

توصیف و ارزیابی غشا

شار و پس دهی غشاها

برای اندازه گیری شار عبوری و انتخاب گری غشاها یک پودمان ته بسته با اندازه قطر داخلی ۴/۵ سانتی متر و مساحت سطح فعال

۲۴ ساعت درون آب بدون یون قرار داده می شوند تا حلال به طور کامل از ساختار آن ها خارج شود. سپس غشاها به مدت ۲۴ ساعت دیگر پیش از انجام آزمایش ها، بین دو کاغذ صافی قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شود [۲۳].

تعیین مشخصه های غشا

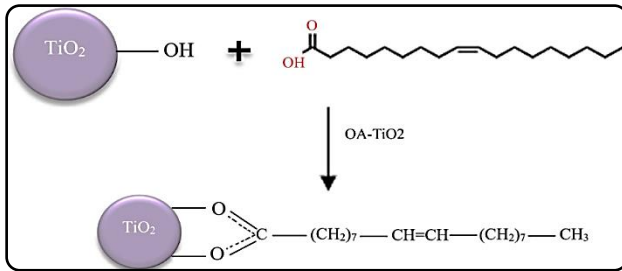
برای تعیین حضور نانوذره ها در ساختار غشا و تشکیل پیوندهای مورد نظر از طیف سنجی فرورسرخ فوریه^۱ استفاده شد. اسکن در فضای ۴۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ با روشی ۱ cm⁻¹ برای هر نمونه انجام شد. ساختار مقاطع عرضی غشاهای تهیه شده با استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ مشاهده و مورد بررسی قرار گرفت. پیش از اسکن با دستگاه، نمونه ها در نیتروژن مایع منجمد شده و شکسته شدند و پس از لایه نشانی با طلا برای هدایت الکتریکی، نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شدند. آنالیز پراش پرتو ایکس^۳ که به طیف سنجی پرتو ایکس نیز معروف است، یک روش غیر تخریبی است که اطلاعات جامعی درباره ترکیب های شیمیایی و ساختار بلوری مواد طبیعی و صنعتی ارائه می دهد. هر ساختار بلوری، الگوی پرتو X مخصوص به خود را داراست که ممکن است به عنوان اثر انگشت برای تعیین هویت آن استفاده شود. آنالیز XRD، امکان تهیه الگوی پراش مواد و بررسی ویژگی هایی مانند ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین فاز بلورها، تعیین اندازه بلورها، جهت گیری تک بلور، تنش و عیوب شبکه و... را فراهم می نماید. برای تحلیل و تفسیر نتیجه های XRD، طیف XRD خروجی دستگاه با بانک مرجع ICSD مقایسه می شود و فرمول و ترکیب نمونه مجهول به دست خواهد آمد. همچنین با استفاده از فرمول براگ می توان فاصله صفحه های بلوری و در نتیجه اندازه و نوع سلول واحد را نیز به دست آورد.

همچنین برای تعیین ریخت شناسی سطح غشاها از تصویرهای سه بعدی سطح در بازه سطح اسکن ۸μm×۸μm استفاده شد. برای

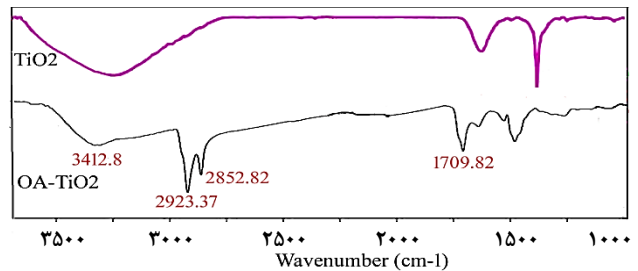
(۱) Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

(۳) X-Ray diffraction

(۲) Field emission scanning electron microscopy (FESEM)



شکل ۲ - مکانیسم واکنش بین اسید اولئیک و نانوذره های TiO₂



شکل ۱ - تجزیه و تحلیل FT-IR از نانوذره های TiO₂ و OA-TiO₂

نتیجه ها و بحث ها

مشخصه های غشا

تجزیه و تحلیل تست FT-IR برای مطالعه ویژگی های شیمیایی نانوذره های TiO₂ و OA-TiO₂ مورد استفاده قرار گرفت همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک های جذبی در ۱۶۳۰ و $1437/87 \text{ cm}^{-1}$ به حضور گروه های Ti-O و Ti-OH در نانوذره های TiO₂ مربوط می باشند [۴۱]. گروه های آلکالی بلند در اسید اولئیک در پیک های $2923/7 \text{ cm}^{-1}$ و $2852/82 \text{ cm}^{-1}$ مشخص شده اند. افزون بر این، پیک جذب قوی در $1709/82 \text{ cm}^{-1}$ به گروه کربونیل اسید اولئیک در نانوذره های OA-TiO₂ مربوط می شود [۴۲]. پیک ها در $3412/8 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور گروه های -OH در سطح نانوذره های TiO₂ است که در نانوذره های OA-TiO₂ کاهش می یابد. چون گروه های کربوکسیل (COOH) OA با گروه هیدروکسیل (OH) در نانوذره های TiO₂ واکنش داده و تولید کربوکسیلات می کنند همان گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور گروه های کاربردی OA در نانوذره های OA-TiO₂ توسط پیک های جذبی مشخص شده بر روی سطح TiO₂ تایید می شود.

برای تشخیص سایز نانوذره های OA-TiO₂ از تصویرهای FESEM استفاده شد (شکل ۳-الف). با توجه به این تصویر، متوسط اندازه نانوذره ها ۳۴ نانومتر به دست آمد. الگوی XRD، ساختار بلوری نانوذره های OA-TiO₂ را در شکل ۳-ب نشان داده است. پیک های برجسته را در حدود $24/81^\circ$ ، $27/61^\circ$ ، $36/26^\circ$ ، $41/41^\circ$ ، $54/56^\circ$ ، $56/86^\circ$ و $69/21^\circ$ درجه نشان می دهد. طیف XRD ساختار بلوری OA-TiO₂ را با پیک های تیز نشان می دهد. میانگین اندازه ذره ها (D) توسط معادله Debye-Scherrer's تعیین شد [۴۳].

$$Dc = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (6)$$

که λ طول موج پرتو ایکس است و β پیک پراکندگی در نیمه بیشینه

۱۱/۹۴ سانتی متر مربع به کار برده شد. ابتدا غشاها را به صورت دایره ای مطابق با قطر خارجی پودمان بریده و در داخل پودمان به گونه ای قرار داده شدند که سطح لایه جداساز آن در تماس با محلول خوراک ورودی قرار گیرد. به منظور ایجاد شار یکنواخت در هنگام فرایند جداسازی، غشاها با آب بدون یون به مدت ۱۰ دقیقه در فشار ۴/۵ بار تحت عملیات فشرده سازی قرار گرفته شدند. برای اندازه گیری میزان شار آب خالص عبوری از غشا در فشار ۴/۵ بار، از معادله زیر استفاده شد [۳۸].

$$PWF = \frac{Q}{A \times t} \quad (3)$$

در این معادله PWF شار آب خالص^۱ برحسب L/m^2h است و Q، A، t به ترتیب مقدار شار (لیتر)، سطح موثر غشا (متر مربع) و زمان فرایند جداسازی (ساعت) است. در مرحله بعد عملکرد جداسازی غشاها با نمک سدیم سولفات با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و سولفات کروم با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر تحت فشار ۴/۵ بار بررسی شدند. برای اندازه گیری درصد میزان پس زنی غشاها از معادله زیر استفاده شد [۳۹].

$$\text{Rejection (\%)} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (4)$$

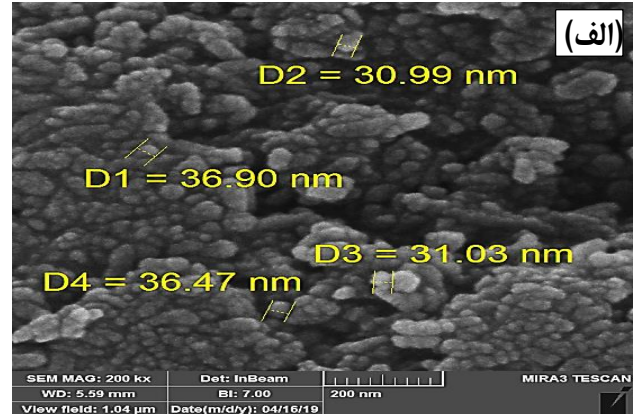
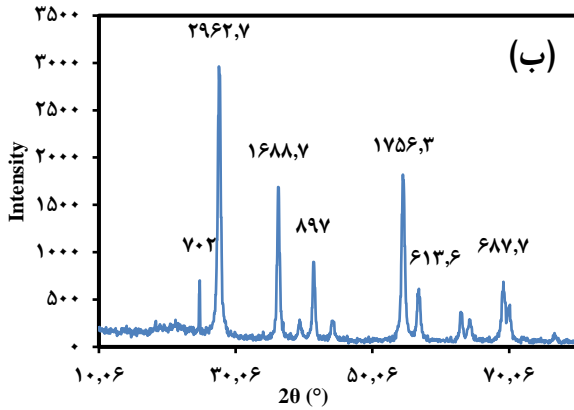
در این معادله C_p غلظت در محلول عبور کرده از غشا و C_f غلظت در محلول خوراک ورودی است. مقدارهای غلظت نمک در آب عبوری از غشا و خوراک با هدایت سنج اندازه گیری شد. همچنین برای اندازه گیری غلظت یون های فلزی از طیف سنجی جذب اتمی استفاده شد.

تست گرفتگی غشاها توسط نرخ بازیابی شار^۲ (FRR%) توسط معادله (۵) محاسبه شد [۴۰]. برای این منظور غشاها گرفته شده به مدت دو ساعت در آب مقطر قرار گرفتند و پس از شستشوی آن با آب مقطر، شار آب خالص (J_{w2}) مجدداً تحت فشار ۴/۵ بار محاسبه شد:

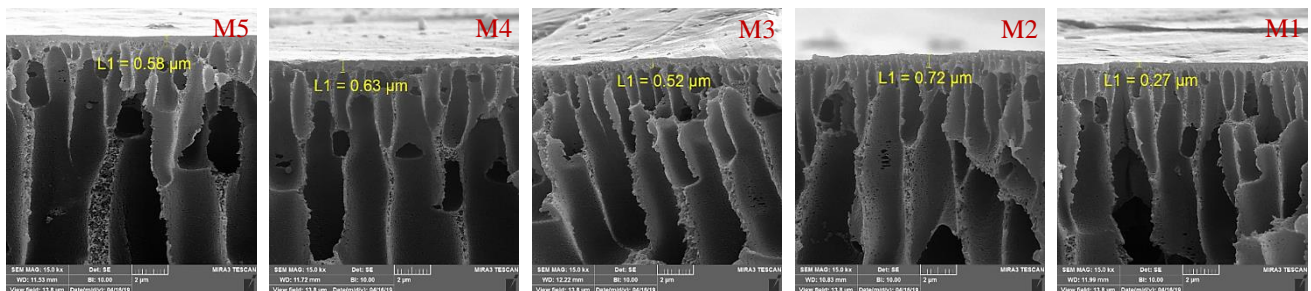
$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (5)$$

(۱) Pure water flux (PWF)

(۲) Flux recovery ratio (FRR)



شکل ۳ - تصویرها (الف) FESEM و (ب) آنالیز XRD از نانوذره‌های OA-TiO₂



شکل ۴ - تصویرهای FESEM از مقاطع عرضی غشاهای ساخته شده. L1 ضخامت لایه انتخابی است

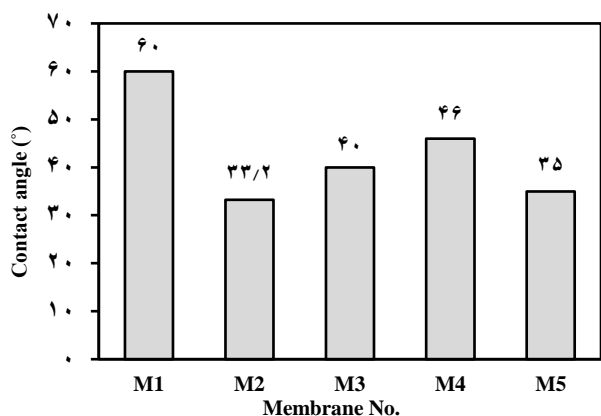
متراکم در بالای سطح غشا شکل می‌گیرد که عملکرد جداسازی غشا را افزایش می‌دهد. با این حال، با افزودن نانوذره‌های TiO₂ به ساختار غشا، گرانیوی محلول ریخته‌گری افزایش می‌یابد و سرعت فرایند انحراف فاز را کاهش می‌دهد. افزایش گرانیوی منجر به کاهش تبادل حلال و غیر حلال می‌شود و سرانجام روزه‌های کوچک‌تری تشکیل می‌شود و ساختار کانال‌های به هم پیوسته به ساختار اسفنجی تبدیل می‌شود. اما اسید اولئیک باعث افزایش تعامل بین پلیمر و نانوذره‌های TiO₂ شد و بنابراین پراکندگی نانوذره‌ها را در غلظت‌های بالا از نانوذره بهبود داد. علاوه بر این، گروه‌های با بار منفی روی سطح نانوذره‌های OA-TiO₂، پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و سطح غشا را افزایش دادند که باعث افزایش میزان تبادل فازی به خصوص در غلظت بالای نانوذره‌ها شد و در نهایت منتهی به ایجاد روزه‌های بزرگ‌تر در ساختار غشایی شد [۴۷، ۴۸].

ریخت‌شناسی سطح غشا با استفاده از تصویرهای سه بعدی سطح مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای زبری شامل بیشینه ارتفاع زبری (R_{max}) و میانگین مربع ریشه غشا (R_q) اندازه‌گیری شدند. نتیجه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. شکل ۵ تصویرهای سه بعدی از سطح غشای خالص و غشای M4 را نشان

شدت آن است. با استفاده از این معادله میانگین افزایش اندازه بلورها در حدود ۳۶/۷۲ نانومتر محاسبه شد.

مطالعه‌های ریخت‌شناسی غشا

در این بخش به تحلیل عکس‌های گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی (شکل ۴) می‌پردازیم. ریخت‌شناسی غشا و پراکندگی نانوذره‌ها در غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های OA-TiO₂ تغییر می‌کند. همان‌گونه که در تصویرهای FESEM روشن است، تمام نمونه‌ها ساختار نامتقارن شامل یک لایه متخلخل و یک لایه متراکم را نشان می‌دهند. این ساختار نتیجه جایگزینی حلال با غیر حلال است [۴۴] و ساختار اسفنجی مانند به ساختار انگشتی با تبادل فازی سریع میان حلال و غیر حلال تبدیل می‌شود و یک لایه فعال را ایجاد می‌کند که منجر به افزایش مقاومت انتقال جرم می‌شود [۴۵]. تصویرهای FESEM نشان‌دهنده افزایش ضخامت لایه انتخابی (فعال) با معرفی نانوذره‌های OA-TiO₂ به ساختار غشایی در مقایسه با غشای PES خالص است. ضخامت لایه انتخابی به بالاتر از ۰/۵۲ میکرومتر افزایش یافت، در حالی که غشا PES خالص ضخامت لایه انتخابی ۰/۲۷ میکرومتر را نشان داد [۴۶]. بنابراین، ساختار لایه



شکل ۶ - زاویه تماس غشاهای ساخته شده

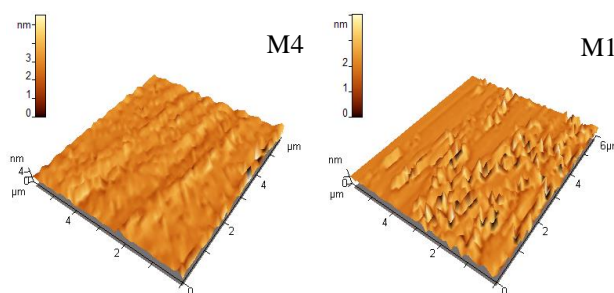
بر روی آبدوستی و تر شدن غشاهای تهیه شده با استفاده از زاویه تماس بررسی شده است. زاویه تماس غشاهای PES/OA-TiO₂ در مقایسه با غشاهای PES فاقد نانوذره (M1) به علت آبدوست بودن غشا کاهش می‌یابد که منجر به افزایش گروه‌های هیدروکسیل و بار منفی در سطح غشا در طی فرایند تبادل فاز می‌شود [۵۲، ۵۳]. هرچند به دلیل توزیع نامناسب نانوذرها و یا تجمع آن‌ها در سطح غشاهای M3 و M4 مقدار زاویه‌های تماس افزایش داشت.

نتیجه‌های مربوط به تخلخل و شار و پس‌زنی غشاها

شار آب خالص (PWF) در غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های سنتز شده OA-TiO₂ تعیین شده است. شکل (۷) نشان‌دهنده روند تغییرهای شار آب خالص عبوری از غشا می‌باشد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، PWF غشاهای ساخته شده با افزایش نانوذره‌های سنتز شده در مقایسه با غشا پلی اتر سولفون اولیه ۱۰/۵۱ L/m²h افزایش می‌یابد. بالاترین مقدار PWF (۱۸/۲۰۶ L/m²h) در غشای M2 برای ۰/۰۵ درصد وزنی OA-TiO₂ مشاهده شد که با نتیجه‌های زاویه تماس (۲/۳۳^o) مطابقت دارد. همان‌گونه که در جدول (۴) مشخص است با ترکیب نانوذره‌های OA-TiO₂ تخلخل غشایی افزایش می‌یابد. پس از آن PWF کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل پر شدن فضای خالی با نانوذره‌های سنتزی باشد. همچنین به دلیل افزایش گرانیوی محلول پلیمری، میزان نرخ تبادل فاز کاهش می‌یابد و منتهی به کاهش اندازه روزه‌های غشایی و کاهش شار می‌شود. نتیجه‌های میانگین اندازه روزه‌های غشا (جدول ۴)، کاهش اندازه روزه‌ها با افزایش نانوذره‌های OA-TiO₂ را در مقایسه با M2 تأیید می‌کند. افزون بر این، تجمع نانوذرها، بسته شدن روزه یا پراکندگی بد آن‌ها در ساختار غشا، یکی دیگر از دلیل‌های کاهش PWF است [۵۴-۵۶].

جدول ۳ - پارامترهای زبری سطح از غشاهای تهیه شده

غشا	R _q (nm)	R _{max} (nm)
۱	۴/۴۳۱	۲۴/۵۸
۲	۰/۸۸۱	۴/۱۲۸
۳	۲/۱۳۸	۵/۴۲
۴	۰/۵۶۱۶	۳/۲۵۳
۵	۰/۷۵۶	۴/۰۵

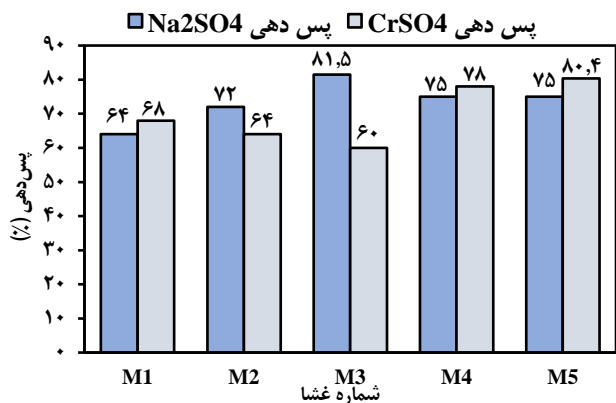


شکل ۵ - تصویرهای سه بعدی سطح از غشاهای تهیه شده

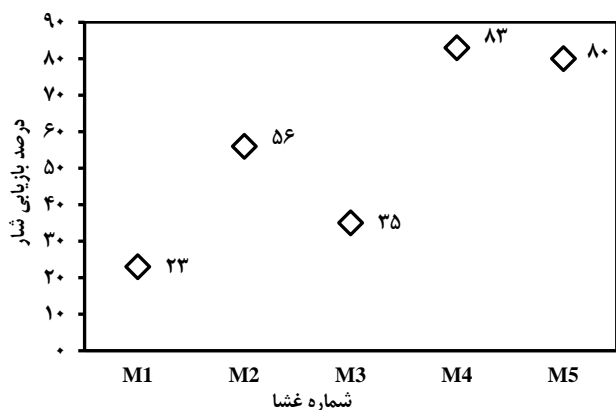
می‌دهد. زبری بالای سطح غشا می‌تواند به دلیل افزایش اندازه منافذ باشد [۴۷]. همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود، همه غشاهای اصلاح شده (M5، M4، M3، M2) و R_q کم‌تری نسبت به غشا PES خالص (M1) دارند و زبری نسبی از مقدر ۴/۴۳۱ نانومتر برای غشای بدون نانوذره به مقدار ۰/۵۶۱۶ نانومتر برای غشای شماره ۴ کاهش می‌یابد. که نشان‌دهنده کاهش زبری سطح غشا با وارد شدن نانوذره‌های OA-TiO₂ است [۴۹، ۵۰]. زیرا در طی فرایند تبادل فاز، نانوذره‌های آبدوست به سطح غشا انتقال می‌یابند و در نتیجه با پر شدن روزه‌های سطح غشا توسط نانوذره‌های آبدوستی سطح غشا بیشتر می‌شود و زبری سطح غشا کاهش می‌یابد [۴۵]. به عبارتی روزه‌های سطح غشا توسط نانوذرها پر می‌شوند. علت افزایش کم زبری برای غشای M3 را می‌توان به تجمع نانوذرها روی سطح غشا و یا پخش نامناسب آن‌ها در سطح غشا ارتباط داد.

نتیجه‌های مربوط به زاویه تماس

آبدوستی غشا یکی از مهم‌ترین عامل‌ها در بهبود شار و کاهش گرفتگی است. گرفتگی روی سطح را می‌توان با افزایش آبدوستی سطحی کنترل کرد. زاویه تماس در تمام غشاهای تهیه شده در شکل ۶ نشان داده شده است [۵۱]. معادله معکوسی بین زاویه تماس و آبدوستی غشا وجود دارد. بدین ترتیب که هر چه زاویه تماس سطح غشا بزرگ‌تر باشد، غشا آب‌گریزتر و هرچه زاویه تماس سطح غشا کوچک‌تر باشد، غشا آبدوست‌تر است [۳۱]. اثر نانوذره‌های OA-TiO₂



شکل ۸ - میزان پس‌دهی Na₂SO₄ و CrSO₄ با غلظت ۱۰۰۰ mg/L و فشار ۴/۵ بار



شکل ۹ - نسبت بازایی شار (FRR%) برای غشاهای خالص (M1) و غشاهای اصلاح شده با نانوذره‌های OA-TiO₂

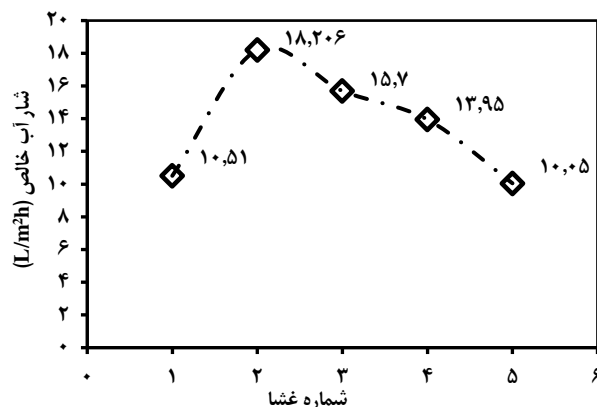
برای ۱ درصد وزنی نانوذره‌ها (M5) افزایش می‌یابد. همان‌گونه که در جدول ۴ روشن است، M5 دارای کم‌ترین میانگین اندازه روزه‌ها غشایی است و افزایش جایگاه‌های جذب در غلظت بالای نانوذره‌ها منتهی به دفع بیشتر سولفات کروم می‌شود [۵۸]. به‌طور کلی، کاهش تخلخل، کاهش متوسط اندازه ذره‌ها و افزایش ظرفیت جذب منجر به دفع بیشتر Cr²⁺ توسط غشا می‌شود.

نتیجه‌های مربوط به بازایی جریان شار

ویژگی‌های ضدگرفتگی غشا با استفاده از نسبت بازایی شار (FRR%) بررسی شد. کاهش آبریزی سطح غشا و کاهش زبری غشا به عنوان مهم‌ترین پارامترها برای بهبود ویژگی‌های ضدگرفتگی غشا است. همان‌گونه که در شکل ۹ نشان داده شده است، FRR% غشاهای PES/OA-TiO₂ در مقایسه با پلی اتر سولفون بدون نانوذره افزایش می‌یابد و M4 بالاترین FRR% و در نتیجه بهترین

جدول ۴ - تخلخل و میانگین اندازه روزه‌های غشایی

غشا	تخلخل (%)	میانگین اندازه روزه‌های غشا (نانومتر)
۱	۶۶/۴	۱/۳ × ۱۰ ^{-۹}
۲	۷۰	۱/۵ × ۱۰ ^{-۹}
۳	۸۰	۱/۳۶ × ۱۰ ^{-۹}
۴	۶۵/۴	۱/۲ × ۱۰ ^{-۹}
۵	۶۹/۵	۱/۱۱ × ۱۰ ^{-۹}



شکل ۷ - شار آب خالص غشاهای PES/OA-TiO₂ در ۴/۵ بار

حضور گروه‌های هیدروکسیلی TiO₂ و کربوکسیلات منجر به ایجاد بار منفی در نانوذره‌های OA-TiO₂ و دفع الکترواستاتیک یون‌های SO₄²⁻ می‌شود. شکل (۸) پس‌دهی نمک سولفات سدیم را برای غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های OA-TiO₂ نشان می‌دهد. بنابراین پس‌دهی Na₂SO₄ از ۶۴ درصد در پلی اتر سولفون بدون نانوذره به ۸۱/۵ درصد در ۰/۱ درصد وزنی نانوذره‌های OA-TiO₂ برای غشای M3 افزایش یافت. پس‌دهی نمک سدیم سولفات (M3) می‌تواند به دلیل اثرهای دفع دونان و دفع یون‌های SO₄²⁻ به علت حضور یون‌های منفی روی سطح غشا توضیح داده شود. افزون بر این، افزایش ضخامت لایه انتخابی به عنوان یک لایه متراکم روی سطح غشا نسبت به غشای خالص، منجر به افزایش مقاومت غشا برای انتقال نمک می‌شود. همچنین تشکیل کانال‌های غیرمتصل از دیگر عامل‌های مهم برای کاهش مسیرهای انتقال یون و افزایش پس‌دهی در این غشا می‌باشد. پس‌دهی نمک سدیم سولفات M4 و M5 به ۷۵٪ کاهش می‌یابد که می‌تواند به تجمع نانوذره‌ها و کاهش سطح فعال نانوذره‌ها نسبت داده شود [۵۷]. افزون بر این، عملکرد جداسازی غشاهای ساخته شده توسط محلول آبی CrSO₄ مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است پس‌دهی Cr²⁺ از ۶۸٪ برای غشای PES خالص تا ۸۰/۴٪

جدول ۵ - مقایسه جابه جایی محلول آبی سدیم سولفات گزارش شده در مقاله‌های گوناگون با مطالعه حاضر

رفرنس	پس‌دهی (%)		PWF (L/m ² h)	فشار (بار)	غلظت خوراک (mg/l)	غلظت (درصد وزنی)	نانوذره	غشا
	سولفات سدیم	سولفات کروم						
[۶۱]	-	-	۱۳/۹	۵	۱۰۰۰	۰/۵	گرافن اکسید	پلی اتر سولفون
[۶۲]	-	۸۰	۹۵	۴/۵	۱۱۰۰	۱	L-cysteine modified-POSS ^۱	پلی اتر ایمید
[۶۲]	۷۹	-	۹۵	۴/۵	۵۰۰	۱	L-cysteine modified-POSS	پلی اتر ایمید
[۶۳]	-	۷۸	۳۱	۴/۵	۱۱۰۰	۰/۱	Glycidyl POSS-GO ^۲	پلی اتر ایمید
[۶۳]	۸۰	-	۳۲/۲	۴/۵	۵۰۰	۰/۰۱	Glycidyl POSS-GO	پلی اتر ایمید
[۶۴]	-	۱۷	۶۵	۲	-	۰/۷۸	TiO ₂	پلی اتر سولفون
مطالعه حاضر	-	۸۱/۵	۱۵/۷	۴/۵	۱۰۰۰	۰/۰۱	OA-TiO ₂	پلی اتر سولفون
مطالعه حاضر	۸۰/۴	-	۱۰/۰۵	۴/۵	۵۰۰	۱	OA-TiO ₂	پلی اتر سولفون

^۱L-cysteine modified- octa glycidylxypropyl-silsesquioxane (glycidyl POSS). ^۲Graphene oxide (GO)

توسط نانوذره‌های OA-TiO₂ انجام شد. اثر غلظت‌های گوناگون نانوذره‌ها در ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و عملکرد جداسازی غشاها مورد ارزیابی قرار گرفت. با معرفی نانوذره‌های A-TiO₂ در غشای پلی اتر سولفون، آب‌دوستی غشاها و شار آب خالص بهبود پیدا کرد. بالاترین شار آب خالص برای M2 (۱۸/۲۰۶ L/m²h) به دست آمد. غشاهای M3 و M5 به دلیل اثرهای دفع الکترواستاتیک و جذب عملکرد جداسازی خوبی را برای Na₂SO₄ (۸۱/۵٪) و CrSO₄ (۸۰٪/۴) نشان دادند. همچنین نانومواد آب‌دوست OA-TiO₂ در سطح غشا و پراکندگی بهتر نانوذره‌های سنتز شده در ساختار غشایی باعث بهبود ویژگی‌های ضد گرفتگی غشاهای ساخته شد.

ویژگی‌های ضد گرفتگی را نشان می‌دهد. بنابراین، ترکیب نانوذره‌های OA-TiO₂ در PES باعث ایجاد سطح غشای صاف‌تر با ویژگی‌ها آب‌دوستی و در نتیجه کاهش گرفتگی غشا می‌شود [۵۹،۶۰]. نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش با نتیجه‌های آرایه شده در دیگر مطالعه‌های به چاپ رسیده برای جابه جایی سدیم سولفات و کروم سولفات در جدول ۵ مقایسه شده است. عملکرد جداسازی معادله با ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی غشاهای ساخته شده، میزان غلظت نانوذره‌های مورد استفاده و همچنین شرایط عملیاتی دارد. مطابق با جدول ۵، عملکرد جداسازی غشاهای ساخته در این کار قابل مقایسه با دیگر پژوهش‌های انجام شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اصلاح غشاهای نانوتصفیه بر پایه پلی اتر سولفون

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۹/۱۷

مراجع

- [1] Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., [Copper and Lead Ions Removal from Water by New PEI based NF Membrane Modified by Functionalized POSS Nanoparticles](#), *Journal of Polymer Research*, **26**: 211-221 (2019).
- [2] Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., Hosseini S., [A New Type of \[PEI-Glycidyl POSS\] Nanofiltration Membrane with Enhanced Separation and Antifouling Performance](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**: 1657-1668 (2019).
- [3] Hosseini S.M., Afshari M., Fazlali A.R., Koudzari Farahani S., Bandehali S., Van der Bruggen B., Bagheripour E., [Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Decorated by \(Fe₃O₄-Polyvinylpyrrolidone\) Composite Nanoparticles with Intensified Antifouling and Separation Characteristics](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **147**: 390-398 (2019).

- [4] Wilbert M.C., Leitz F., Abart E., Boegli B., Linton K., *Desalting and Water Treatment Membrane Manual: A Guide to Membranes for Municipal Water Treatment*, *Desalination*, (1998).
- [5] Baker R.W., *Overview of Membrane Science and Technology*, *Membrane Technology applications*, **3**: 1-14 (2004).
- [6] Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., Shen J., Hosseini S., *Glycidyl POSS-Functionalized ZnO Nanoparticles Incorporated Polyether-Imide based Nanofiltration Membranes for Heavy Metal Ions Removal from Water*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **37**: 263-273 (2020).
- [7] Fane A., Tang C., Wang R., *Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis*, *Treatise on water science*, **4**: (2011).
- [8] Zhao G., Hu R., Zhao X., He Y., Zhu H., *High Flux Nanofiltration Membranes Prepared with a Graphene Oxide Homo-Structure*, *Journal of Membrane Science*, **585**: 29-37 (2019).
- [9] Zangeneh H., Zinatizadeh A.A., Zinadini S., Feyzi M., Bahnemann D.W., *Preparation and Characterization of a Novel Photocatalytic Self-Cleaning PES Nanofiltration Membrane by Embedding a Visible-Driven Photocatalyst Boron Doped-TiO₂-SiO₂/CoFe₂O₄ Nanoparticles.*, *Separation Purification Technology*, **209**: 764-775 (2019).
- [10] Zhao D.L., Chung T.-S., *Applications of Carbon Quantum Dots (CQDs) in Membrane Technologies: A Review.*, *Water Research*, **147**: 43-49 (2018).
- [11] Wang X.-M., Li X.-Y., Shih K., *In Situ Embedment and Growth of Anhydrous and Hydrated Aluminum Oxide Particles on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membranes*, *Journal of membrane Science*, **368**: 134-143 (2011).
- [12] Shaban M., AbdAllah H., Said L., Ahmed A.M., *Water Desalination and Dyes Separation from Industrial Wastewater by PES/TiO₂ NTs Mixed Matrix Membranes*, *Journal of Polymer Research*, **26**: 181-193 (2019).
- [13] Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S., *Modification of Polyethersulfone Membranes—A Review of Methods*, **58**: 76-150 (2013).
- [14] Bao Y., Lee W.J., Lim T.-T., Wang R., Hu X., *Pore-Functionalized Ceramic Membrane with Isotropically Impregnated Cobalt Oxide for Sulfamethoxazole Degradation and Membrane Fouling Elimination: Synergistic Effect between Catalytic Oxidation and Membrane Separation*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **254**: 37-46 (2019).
- [15] Segev-Mark N., Vu A., Chen N., Qian X., Wickramasinghe S.R., Ramon G.Z., *Colloidal Deposition on Polymer-Brush-Coated NF Membranes*, *Separation Purification Technology*, **219**: 208-215 (2019).
- [16] Haan T.Y., Chean L.W., Mohammad A.W., *Thermo-Responsive Antifouling Study of Commercial PolyCera® Membranes for POME Treatment*, *Membrane Water Treatment*, **11**: 97-109 (2020).

- [17] Yi G., Fan X., Quan X., Zhang H., Chen S., Yu H., [A pH-Responsive PAA-Grafted-CNT Intercalated RGO Membrane with Steady Separation Efficiency for Charged Contaminants over a Wide pH Range](#), *Separation and Purification Technology*, **215**: 422-429 (2019).
- [18] Ghandashtani M.B., Ashtiani F.Z., Karimi M., Fouladitajar A., [A Novel Approach to Fabricate High Performance Nano-SiO₂ Embedded PES Membranes for Microfiltration of Oil-in-Water Emulsion](#), *Applied Surface Science*, **349**: 393-402 (2015).
- [19] Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Astinchap B., Zinadini S., Razavizadeh S.H., [Nano-ZnO Embedded Mixed Matrix Polyethersulfone \(PES\) Membrane: Influence of Nanofiller Shape on Characterization and Fouling Resistance.](#), *Applied Surface Science*, **349**: 66-77 (2015).
- [20] Zinadini S., Zinatizadeh A., Rahimi M., Vatanpour V., [Magnetic field-Augmented Coagulation bath during Phase Inversion for Preparation of ZnFe₂O₄/SiO₂/PES Nanofiltration Membrane: A Novel Method for Flux Enhancement and Fouling Resistance.](#), *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **46**: 9-18 (2017).
- [21] Sotto A., Boromand A., Zhang R., Luis P., J.M. Arsuaga, Kim J., Van der Bruggen B., [Effect of Nanoparticle Aggregation at Low Concentrations of TiO₂ on the Hydrophilicity, Morphology, and Fouling Resistance of PES-TiO₂ Membranes](#), *Journal of Colloid Interface Science*, **363**: 540-550 (2011).
- [22] Madaeni S., Zinadini S., Vatanpour V., [A New Approach to Improve Antifouling Property of PVDF Membrane using In Situ Polymerization of PAA Functionalized TiO₂ Nanoparticles](#), *Journal of Membrane Science*, **380**: 155-162 (2011).
- [23] Mobarakabad P., Moghadassi A., Hosseini S., [Fabrication and Characterization of Poly \(Phenylene ether-ether Sulfone\) based Nanofiltration Membranes Modified by Titanium Dioxide Nanoparticles for Water Desalination](#), *Desalination*, **365**: 227-233 (2015).
- [24] Rakhshan N., Pakizeh M., [The Effect of Functionalized SiO₂ Nanoparticles on the Morphology and Triazines Separation Properties of Cellulose Acetate Membranes.](#), *Journal of industrial Engineering Chemistry*, **34**: 51-60 (2016).
- [25] Rakhshan N., Pakizeh M., [Removal of Triazines from Water using A Novel OA Modified SiO₂/PA/PSf Nanocomposite Membrane](#), *Separation Purification Technology*, **147**: 245-256 (2015).
- [26] Pourjafar S., Rahimpour A., Jahanshahi M., Chemistry E., [Synthesis and Characterization of PVA/PES Thin Film Composite Nanofiltration Membrane Modified with TiO₂ Nanoparticles for Better Performance and Surface Properties](#), *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **18**: 1398-1405 (2012).
- [27] Hwang H.Y., Kim D.J., Yim W.J., Nam S.Y., [PES/SPAES Blend Membranes for Nanofiltration: the Effects of Sulfonic Acid Groups and Thermal Treatment](#), *Desalination*, **289**: 72-80 (2012).
- [28] Lau W., Ismail A., [Theoretical Studies on the Morphological and Electrical Properties of Blended PES/SPEEK Nanofiltration Membranes using Different Sulfonation Degree of SPEEK](#), *Journal of Membrane Science*, **334**: 30-42 (2009).

- [29] Hosseini S., Amini S., Khodabakhshi A., Bagheripour E., Van der Bruggen B., [Activated Carbon Nanoparticles Entrapped Mixed Matrix Polyethersulfone based Nanofiltration Membrane for Sulfate and Copper Removal from Water](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **82**: 169-178 (2018).
- [30] Rakhshan N., Pakizeh M., [The Effect of Functionalized SiO₂ Nanoparticles on the Morphology and Triazines Separation Properties of Cellulose Acetate Membranes](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **34**: 51-60 (2016).
- [31] Bandehali S., Parviziyan F., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., Shen J.N., [Fabrication of Thin Film-PEI Nanofiltration Membrane with Promoted Separation Performances: Cr, Pb and Cu Ions Removal from Water](#), *Journal of Polymer Research*, **27**: 1-10 (2020).
- [32] Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C., [Application of Nanofiltration for Removal of Pesticides, Nitrate and Hardness from Ground Water: Rejection Properties and Economic Evaluation](#), *Journal of Membrane Science*, **193**: 239-248 (2001).
- [33] Idris A., Mat Zain N., Noordin M., Synthesis Y., [Characterization and Performance of Asymmetric Polyethersulfone \(PES\) Ultrafiltration Membranes with Polyethylene Glycol of Different Molecular Weights as Additives](#), *Desalination*, **207**: 324-339 (2007).
- [34] Ng L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., Hilal N., [Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review](#), *Desalination*, **308**: 15-33 (2013).
- [35] Nemati M., Hosseini S., [Thin Film Heterogeneous Ion Exchange Membranes Prepared by Interfacial Polymerization of Paa-Co-Iron-Nickel Oxide Nanoparticles on Polyvinylchloride based Substrate](#), *International Journal of Engineering-Transactions C: Aspects.*, **29**: 297-305 (2016).
- [36] Nidal Hilal H.A.Z., Darwish N., Mohammad A., [Nanofiltration of Magnesium Chloride, Sodium Carbonate, and Calcium Sulphate in Salt Solutions](#), *Separation Science and Technology*, **40**: 3299-3321 (2005).
- [37] Bagheripour E., Hosseini S., Hamidi A., Moghadassi A., [Fabrication and Characterization of Novel Mixed Matrix Polyethersulfone Based Nanofiltration Membrane Modified by Ilmenite](#), *International Journal of Engineering Transactions A: Basics*, **30**: 7-14 (2017).
- [38] Gholami A., Moghadassi A., Hosseini S., Shabani S., Gholami F., [Preparation and Characterization of Polyvinyl Chloride based Nanocomposite Nanofiltration-Membrane Modified by Iron Oxide Nanoparticles for Lead Removal from Water](#), *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **20**: 1517-1522 (2014).
- [39] Sivakumar M., Mohanasundaram A., Mohan D., Balu K., Rangarajan R., [Modification of Cellulose Acetate: Its Characterization and Application as An Ultrafiltration Membrane](#), *Journal of applied polymer science*, **67**: 1939-1946 (1998).
- [40] Rahimpour A., [UV Photo-Grafting of Hydrophilic Monomers onto the Surface of Nano-Porous PES Membranes for Improving Surface Properties](#), *Desalination*, **265**: 93-101 (2011).

- [41] León A., Reuquen P., Garín C., Segura R., Vargas P., Zapata P., Orihuela P., **FT-IR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol**, *Applied Sciences*, **7**: 49 (2017).
- [42] Plakas K.V., Karabelas A.J., **Membrane Retention of Herbicides from Single and Multi-Solute Media: The Effect of Ionic Environment**, *Journal of Membrane Science*, **320**: 325-334 (2008).
- [43] Heidary F., Kharat A.N., Khodabakhshi A.R., **Preparation, Characterization and Transport Properties of Novel Cation-Exchange Nanocomposite Membrane Containing BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles**, *Journal of Membrane Science*, **27**: 193-211 (2016).
- [44] Ghaemi N., Madaeni S.S., Alizadeh A., Daraei P., Vatanpour V., Falsafi M., **Fabrication of Cellulose Acetate/Sodium Dodecyl Sulfate Nanofiltration Membrane: Characterization and Performance in Rejection of Pesticides**, *Desalination*, **290**: 99-106 (2012).
- [45] Mansourpanah Y., Madaeni S., Rahimpour A., Adeli M., Hashemi M., Moradian M., **Fabrication New PES-based Mixed Matrix Nanocomposite Membranes using Polycaprolactone Modified Carbon Nanotubes as the Additive: Property Changes and Morphological Studies**, *Desalination*, **277**: 171-177 (2011).
- [46] Ghaemi N., Madaeni S.S., Alizadeh A., Daraei P., Zinatizadeh A.A., Rahimpour F., **Separation of Nitrophenols using Cellulose Acetate Nanofiltration Membrane: Influence of Surfactant Additives**, *Separation Purification Technology*, **85**: 147-156 (2012).
- [47] Ghaemi N., Madaeni S.S., Alizadeh A., Rajabi H., Daraei P., **Preparation, Characterization and Performance of Polyethersulfone/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposite Membranes in Removal of Pesticides**, *Journal of Membrane Science*, **382**: 135-147 (2011).
- [48] Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., **Fabrication of Polyvinyl Chloride based Nanocomposite Nanofiltration Membrane: Investigation of SDS/Al₂O₃ Nanoparticle Concentration and Solvent Ratio Effects**, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **10**: 791-798 (2015).
- [49] Peyravi M., Jahanshahi M., Rahimpour A., Javadi A., Hajavi S., **Novel Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Functionalized TiO₂ Nanoparticles for Organic Solvent Nanofiltration**, *Chemical Engineering Journal*, **241**: 155-166 (2014).
- [50] Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Rajabi H., Zinadini S., Alizadeh A., Heydari R., Beygzadeh M., Ghouzivad S., **Polyethersulfone Membrane Enhanced with Iron Oxide Nanoparticles for Copper Removal from Water: Application of New Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles**, *Chemical Engineering Journal*, **263**: 101-112 (2015).
- [51] Sivakumar M., Mohan D.R., Rangarajan R., **Studies on Cellulose Acetate-Polysulfone Ultrafiltration Membranes: II. Effect of Additive Concentration**, *Journal of Membrane Science*, **268**: 208-219 (2006).
- [52] Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N., Salehi E., Khadivi M.A., Moradian R., Astinchap B., **Novel Polyethersulfone Nanocomposite Membrane Prepared by PANI/Fe₃O₄ Nanoparticles with Enhanced Performance for Cu (II) Removal from Water.**, *Journal of Membrane Science*, **415**: 250-259 (2012).

- [53] Kingma A., *Compatibility of Nonionic Surfactants with Membrane Materials and Their Cleaning Performance*, *Food Bioproducts Processing*, **93**: 304-309 (2015).
- [54] Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S.M., *Preparation of Mixed Matrix PES-based Nanofiltration Membrane Filled with PANI-co-MWCNT Composite Nanoparticles*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33**: 1462-1471 (2016).
- [55] Hegab H.M., Zou L., *Graphene Oxide-Assisted Membranes: Fabrication and Potential Applications in Desalination and Water Purification*, *Journal of Membrane Science*, **484**: 95-106 (2015).
- [56] Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Van der Bruggen B., Parvizian F., *Novel Composite Graphene Oxide/Chitosan Nanoplates Incorporated into PES based Nanofiltration Membrane: Chromium Removal and Antifouling Enhancement*, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **62**: 311-320 (2018).
- [57] Lai G., Lau W., Goh P., Ismail A., Yusof N., Tan Y., *Graphene Oxide Incorporated Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane for Enhanced Salt Removal Performance*, *Desalination*, **387**: 14-24 (2016).
- [58] Yaser A.Z., "Development of Integrated Nanofiltration System for Highly Concentrated Dye Removal", Swansea University, (2011).
- [59] Madaeni S., Zinadini S., Vatanpour V., *Preparation of Superhydrophobic Nanofiltration Membrane by Embedding Multiwalled Carbon Nanotube and Polydimethylsiloxane in Pores of Microfiltration Membrane*, *Separation Purification Technology*, **111**: 98-107 (2013).
- [60] Mansourpanah Y., Rahimpour A., Tabatabaei M., Bennett L., *Self-Antifouling Properties of Magnetic Fe₂O₃/SiO₂-Modified Poly (Piperazine Amide) Active Layer for Desalting of Water: Characterization and Performance*, *Desalination*, **419**: 79-87 (2017).
- [61] Gholami N., Mahdavi H., *Nanofiltration Composite Membranes of Polyethersulfone and Graphene Oxide and Sulfonated Graphene Oxide*, *Advances in Polymer Technology*, **37(8)**: 3529-3541 (2018).
- [62] Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A., Hosseini S.M., *High Water Permeable PEI Nanofiltration Membrane Modified by L-Cysteine Functionalized POSS Nanoparticles with Promoted Antifouling/Separation Performance*, *Separation and Purification Technology*, **237**: 116361 (2020).
- [63] Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., Zhang Y., Hosseini S.M., Shen J., *New Mixed Matrix PEI Nanofiltration Membrane Decorated by Glycidyl-POSS Functionalized Graphene Oxide Nanoplates with Enhanced Separation and Antifouling Behaviour: Heavy Metal Ions Removal*, *Separation and Purification Technology*, **242**: 116745 (2020).
- [64] Zhang Q., Fan L., Yang Z., Zhang R., Liu Y.-n., He M., Su Y., Jiang Z., *Loose Nanofiltration Membrane for Dye/Salt Separation Through Interfacial Polymerization with In-Situ Generated TiO₂ Nanoparticles*, *Applied Surface Science*, **410**: 494-504 (2017).