

تأثیر نانو ذره‌های آلومینای اصلاح شده بر عملکرد غشای پلیمری در کاهش سختی آب

نگین قائمی*⁺، پریسا دارائی، شیوا پالانی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

چکیده: نانوپرکننده‌های اصلاح شده با قرار دادن پلی‌اکریلیک‌اسید بر روی نانوذره‌های آلومینا، به عنوان نانو مواد آلی، در غشای پلی‌سولفون گنجانده شدند. بازده غشاهای بهبود یافته با نانومواد در کاهش سختی آب با استفاده از یون‌های منیزیم موجود در محلول به عنوان خوراک بررسی شد. غلظت خوراک، pH و همچنین مقدار نانوذره‌ها در ماتریس غشا، به عنوان متغیرهای عملیاتی در راستای بهینه سازی فرایند با استفاده از روش پاسخ سطحی در نظر گرفته شدند. گروه‌های عاملی کربوکسیل قرار گرفته بر روی نانوذره‌های آلومینا، موجب افزایش میزان بار منفی روی سطح غشا و در نتیجه حذف کاتیون‌ها از آب شدند. آنالیز آماری نشان می‌دهد که وجود ۰.۵٪ وزنی نانوذره‌ها در ماتریس غشای پلیمری در غلظت بالای یون‌های منیزیم موجود در محلول خوراک با $pH = 6.84$ شرایط بهینه در دستیابی به بالاترین بازدهی در کاهش سختی آب (۸۱٪) را دارا می‌باشند. مدل پیش‌بینی شده با نتیجه‌های آزمایشگاهی به دست آمده از غشای ساخته شده به خوبی متناسب بوده و شرایط فرایند برای دستیابی به غشای سختی زدای آب مناسب است. بنابراین، میزان شار آب برای غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده با توجه به تغییرها در ساختار غشا و آب‌دوستی سطح آن افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: غشای صافی نانویی؛ نانوذره‌های آلومینا؛ پلی‌اکریلیک‌اسید؛ سختی‌گیری آب؛ روش پاسخ سطحی.

KEYWORDS: Nanofiltration membrane; Alumina nanoparticles; Poly(acrylic acid); Water softening; Response Surface Method (RSM).

مقدمه

فرایندهای سختی زدایی آب مانند فرایندهای رسوب شیمیایی، الکترودیالیز و تعویض یونی و روش‌های ژئولیتی، تصفیه‌های مورد توجه خاص قرار گرفته است [۳ - ۵]. تصفیه نوری به عنوان یک فرایند زیست محیطی، بسیار کارآمد، با مصرف انرژی کم و فشار محرک پایین، به عنوان یک فناوری جداسازی غشایی برای نرم کردن آب، شیرین‌سازی آب دریا و آب شور [۶ - ۱۰]، حذف رنگ [۱۱، ۱۲]،

به‌کارگیری آب سخت در کاربردهای صنعتی و مسکونی، به دلیل بالای غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم، موجب آسیب‌های جدی مانند خراب کردن لوازم و مسدود کردن لوله‌های آب می‌شود [۳ - ۱]. برای حل این مشکل، فرایندهای سختی زدایی آب با استفاده از حذف کاتیون‌های کلسیم و منیزیم و همچنین دیگر یون‌های دو یا چندظرفیتی از آب سخت، به کار گرفته می‌شوند. به تازگی، از میان

*E-mail: negin_ghaemi@yahoo.com ; negin_ghaemi@kut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

با این وجود، عامل دار کردن نانوذره‌ها با گروه‌های شیمیایی خاص موجب بهره مندی هم‌زمان از ویژگی‌های نانوذره‌ها و گروه‌های عاملی پلیمر اصلاح‌گر می‌شود.

پلی‌سولفون^(۲) یکی از مهم‌ترین پلیمرهای مناسب برای ساخت غشاء می‌باشد، اما به دلیل نبود گروه‌های عاملی خاص، روش‌های گوناگون اصلاح، مانند اختلاط نانوذره‌ها در ماتریس غشا [۴۸، ۲۰]، پلیمریزاسیون پیوندی^(۳) [۵۰، ۴۹] و پوشش سطحی [۵۱] بر روی آن به منظور اصلاح غشای پلی‌سولفون انجام گرفته است. اکریلیک اسید دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل، یکی از مونومرهای بسیار آب‌دوست در ساخت غشای پلی‌سولفون می‌باشد [۴۶، ۴۱]. مروری بر مطالعه‌های انجام شده نشان می‌دهد که پلیمریزاسیون پیوندی اکریلیک‌اسید بر روی غشاء پلی‌سولفون منجر به اصلاح چشمگیر در پایه فراتصفیه برای به دست آوردن غشاء تصفیه نوری شده است. همچنین، روش پلیمریزاسیون پیوندی باید بر روی پایه موردنظر انجام شود و به طور معمول نیازمند تابش پرتوی فرابنفش، گاما و انواع دیگر تابش‌ها برای شروع واکنش پلیمریزاسیون می‌باشد [۵۳، ۵۲، ۵۰، ۴۹]. این روش ممکن است به پایه غشا آسیب وارد کند و همچنین امکان ایجاد برخی از مشکل‌ها در مقیاس‌های بالا نیز وجود دارد. از سوی دیگر، مقدار مورد توجه مونومر مورد نیاز برای پوشش کل سطح غشا هزینه آماده‌سازی را افزایش می‌دهد. ویژگی‌های یگانه نانو ذره‌ها مانند اثربخشی در مقدار کم و سطح فعال بالا، اگر با پلیمر مورد نظر مانند پلی اکریلیک‌اسید^(۴) تلفیق شود، می‌تواند اثر چشمگیری در بهبود ویژگی‌های غشا داشته باشد. براساس برتری‌های منحصر به فرد نانوذره‌های آلومینا و روش‌های توسعه‌یافته ساخت غشاهای نانو کامپوزیت، این نانوذره‌ها می‌توانند گزینه‌ی مناسبی برای اصلاح شدن با استفاده از پلیمرهای عامل‌دار به منظور ارائه نانوپرکن‌ها با ویژگی‌های مفید باشند. با توجه به مطالعه‌ها کتابخانه‌ای انجام شده، تا کنون فعالیت پژوهشی متقنی در راستای ساخت نانوذره‌های کامپوزیت آلومینای پوشش داده شده با پلی اکریلیک اسید با هدف به کارگیری نانوپرکن در غشای تصفیه نوری پلی‌سولفون صورت پذیرفته است.

از این رو، در مطالعه‌ی حاضر، نانوذره‌های آلومینا با پلیمریزاسیون گرمایی اکریلیک‌اسید در محلول آبی عامل‌دار شده

کاهش اکسیژن شیمیایی موردنیاز^(۱) [۱۱، ۱۳]، حذف آفت‌کش‌ها [۱۴] و غیره مورد استفاده قرار گرفته است.

به تازگی، پژوهشگران بر روی ساخت غشاهای بهبودیافته با استفاده از اکسیدهای فلزی با ویژگی‌های خاص، که به ماتریس پلیمری افزوده می‌شوند، تمرکز کرده‌اند. در همین راستا، نه تنها ویژگی‌های استثنایی نانوپرکن‌ها دارای اهمیت است، بلکه برخی از ویژگی‌های غشا مانند آب‌دوستی و میزان عملکرد آن نیز ممکن است تحت تأثیر قرار گرفته و بهبود یابد [۱۶، ۱۵]. نانوذره‌های اکسیدفلزی گوناگونی مانند روی اکسید [۱۸، ۱۷]، تیتانیوم اکسید (تیتانیا) [۲۲-۱۹]، زیرکونیوم اکسید (زیرکونیا) [۲۵-۲۳]، آهن اکسید [۲۹-۲۶]، سیلیسیوم اکسید (سیلیس) [۳۱-۲۹] و آلومینیوم اکسید (آلومینا) [۳۲-۳۶] به منظور بهبود ویژگی‌ها و عملکرد غشاهای تصفیه نوری به کار گرفته شده‌اند. نانو ذره آلومینا یکی از اکسیدهای فلزی آب‌دوست است که دارای ویژگی‌هایی مانند مقاومت بالا در برابر مواد شیمیایی و قدرت جذب بالا بوده و همچنین عملکرد چشمگیری به‌عنوان کاتالیست برای تعداد زیادی از واکنش‌های شیمیایی ارائه می‌دهد [۳۸، ۳۷]. همچنین، آب‌دوستی و قابلیت جذب نانوذره‌های آلومینا موجب شده این نانوذره‌ها در ساخت غشا به منظور ایجاد خاصیت ضد گرفتگی بالا [۳۵، ۳۴] و نیز عملکرد دلخواه در حذف فلزهای سنگین مورد استفاده قرار گیرند [۳۳]. با وجود این برخی‌ها، ساخت غشاهای تصفیه نوری بهبودیافته به علت پراکندگی کم نانوذره‌های اکسید فلزی در ماتریس پلیمری، سازگاری کم، و نیز احتمال بالای تجمع نانوذره‌ها، محدود است [۴۰، ۳۹]. بنابراین، ساختار غشای تولید شده به تعامل سطحی بین نانوذره‌ها با زنجیر پلیمری اطراف آن بستگی دارد. پلیمریزاسیون مونومرهای خاص بر روی سطح نانوذره‌های اکسیدفلزی یکی از روش‌های حل این مشکل می‌باشد. در این راستا، نانوذره‌های معدنی توسط پلیمر سازگار با پلیمر ماتریس غشائی محصور می‌شوند. این عمل منجر به توزیع یکنواخت نانوذره‌ها در ساختار غشا می‌شود [۴۱]. تا کنون، مونومرهای گوناگونی مانند پیرول، آنیلین، اتیلن گلیکول و غیره برای اصلاح پلیمری نانوذره‌ها به کار گرفته شده‌اند [۴۵-۴۲]. مونومرهایی مانند آکریل آمید، آکرلیک اسید، متاکریلات و غیره نیز قادر به بهبود آب‌دوستی نانوذره‌ها، با توجه به قطبیت و آب دوستی پلیمرهای به دست آمده، می‌باشند [۴۷، ۴۶، ۴۱].

(۱) Chemical oxygen demand (COD)

(۲) Polysulfone

(۳) Graft polymerization

(۴) Poly(acrylic acid)

ساخت و ارزیابی غشاء نانو کامپوزیت پلی سولفون

به منظور ساخت غشاءهای نانو کامپوزیت پلی سولفون با کمک روش جدایش فازی، مقدارهای گوناگونی از نانوذره‌های اصلاح شده (۰، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی) در حلال پلیمری دی‌متیل استامید ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقه برای جلوگیری از تجمع نانوذره‌ها تحت فراصوت قرار گرفت. سپس، پلی سولفون به‌عنوان پلیمر پایه و پلی وینیل پیرولیدون به‌عنوان عامل حفره ساز به محلول سوسپانسیون افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای دستیابی به یک محلول همگن روی همزن مخلوط شد. به‌منظور حباب‌زدایی، محلول پلیمری پس از نگهداری به مدت ۲۶ ساعت در یک محل تاریک، دوباره به مدت ۱۰ دقیقه تحت فراصوت قرار داده شد. غشاها روی یک صفحه شیشه‌ای با استفاده از فیلم‌کش دستی با ضخامت مورد نظر کشیده شده و فوراً در حمام انعقاد (آب مقطر) قرار داده شدند. غشاها مورد نظر پس از تشکیل، از حمام انعقاد خارج شده و به منظور اطمینان از تکمیل فرایند جدایش فازی به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر نگهداری شدند. پس از آن و به منظور خشک نمودن غشاها، فیلم‌های غشا ساخته شده بین دو عدد کاغذ صافی و در دمای اتاق نگهداری شدند. جزئیات ترکیب تمام غشاءهای ساخته شده در جدول ۲ ارائه شده‌است. شایان ذکر است که افزایش مقدار نانوذره بیش از ۰/۵ درصد وزنی منجر به تخریب ساختار سطحی غشا و ظاهر شدن حفره‌های قابل دیدن با چشم غیر مسلح در غشاء شد. در نتیجه مقدارهای بیش‌تر مورد استفاده قرار نگرفت.

PS، PAAI_{0.25} و PAAI_{0.5} به ترتیب غشا پلی سولفون خالص (بدون حضور نانوذره‌های اصلاح شده)، غشای دارای ۰/۲۵ و غشای دارای ۰/۵ درصد وزنی از نانو آلومینای اصلاح شده می‌باشند. به منظور بررسی تغییرهای ایجاد شده در ریخت شناسی غشا و ویژگی‌های آن، برخی از آزمون‌های معمول برای به‌دست آوردن ویژگی‌ها و تحلیل ویژگی‌های غشاها انجام شد. تصویرهای مقطع عرضی غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^(۴) تهیه، و تغییر در شکل و اندازه حفره‌های مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. یکی دیگر از ویژگی‌های بسیار مهم سطح که بر عملکرد غشا تأثیر می‌گذارد آب‌دوستی آن می‌باشد [۵۴]. تمایل غشا به تر شدن و عبور مولکول‌های آب با داده‌های زاویه

و به ماتریس غشای پلی سولفون افزوده شدند. هدف اصلی این روش اصلاح ویژگی‌ها و بهبود عملکرد غشاء پلی سولفون در کاهش سختی آب بوده است. به منظور بررسی عملکرد غشا، روش پاسخ سطحی^(۱) با هدف طراحی آزمایش، مدل‌سازی و بهینه‌سازی متغیرهای فرایندی که شامل میزان نانوذره‌های به‌کار برده شده در ماتریس غشا، pH خوراک و میزان سختی آب (غلظت یون‌های منیزیم) می‌باشند، به‌کار گرفته شد. برای بررسی ویژگی‌های غشا و نانوذره‌های کامپوزیتی سنتز شده، تصویر برداری سطح با کمک میکروسکوپ نیروی الکتریکی^(۲)، آب‌دوستی سطح، تخلخل، توزیع اندازه حفره‌ها، آزمون‌های شار آب عبوری از غشا و پس‌دهی نمک و همچنین آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^(۳) مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

فهرست مواد شیمیایی به‌کاربرده شده در این مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. تمام مواد بدون انجام هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شدند و از آب مقطر در تمامی آزمایش‌ها استفاده شد.

پلیمریزاسیون آکریلیک اسید بر روی نانوذره‌های آلومینا

روش پلیمریزاسیون در محلول آبی به‌منظور اصلاح نانوذره‌های آلومینا با پلی‌اکریلیک‌اسید مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور مخلوطی از ۰/۵ گرم نانوذره‌های آلومینا، ۰/۳ گرم اتیلن‌گلیکول به‌عنوان عامل اتصال عرضی، ۱/۵ گرم آکریلیک‌اسید در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه مخلوط شده و پس از شسته شدن با آب مقطر، ۵۰ میلی لیتر محلول پرسولفات پتاسیم افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه در معرض گاز نیتروژن به منظور انجام واکنش در غیاب اکسیژن قرار گرفت. سپس با افزایش دما به ۹۰ درجه سلسیوس در مدت ۴ ساعت واکنش پلیمریزه شدن پلیمر آب‌دوست بر روی نانوذره‌ها صورت گرفت. محلول به دست آمده برای جداسازی بهتر در سانتریفوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و سرانجام به‌منظور خشک کردن نانوذره‌ها، به مدت ۴ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد.

(۱) Response surface method (RSM)

(۲) Scanning electron microscopy (SEM)

(۳) Fourier transform infrared spectroscopy

(۴) SEM, KYKY-EM3200, China

جدول ۱- لیست مواد شیمیایی به کار برده شده.

شرکت سازنده	مواد
مرک آلمان	آکریلیک اسید، آمونیوم کلرید، آمونیاک، دی متیل استامید، اتیلن گلیکول، ادنا، اریوکروم بلکتی، منیزیم سولفات، پتاسیم پرسولفات، پلی وینیل پیرولیدین (۲۵۰۰۰ دالتون)
نانوسا ^(۱) ایران	نانوذره های آلومینا
باسف ^(۲) آلمان	پلی سولفون (۵۲۰۰۰ دالتون)

Nanosav^(۱) BASF^(۲)

جدول ۲- ترکیب درصد محلول های قالب گیری (۲۰٪ پلی اترسولفون و ۱٪ عامل حفره ساز پلی وینیل پیرولیدون).

نام غشاء	آلومینا (درصد وزنی)	حلال (درصد وزنی)
PS	۰/۰۰	۷۹/۰۰
PAAI _{0.25}	۰/۲۵	۷۸/۷۵
PAAI _{0.5}	۰/۵۰	۷۸/۵۰

همچنین شعاع میانگین حفره ها (r_m) با استفاده از معادله معروف گروت-الفورد-فری^(۳) اندازه گیری شد [۵۵، ۵۶].

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)\eta I Q'}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (2)$$

که η گرانیوی آب ($10^{-3} \times 1.9$ پاسکال ثانیه)، Q' میزان شدت جریان حجمی آب خالص خروجی از سل غشایی (مترمکعب بر ثانیه)، A مساحت سطح مؤثر غشا (متر مربع) و ΔP فشار عملیاتی می باشد.

عملکرد غشا در عبوردهی آب و حذف سختی

نفوذپذیری غشاء در یک سامانه انتها بسته^(۴) مجهز به همزن مغناطیسی با سطح مؤثر غشاء ۱۲/۵۶ سانتیمتر مربع مورد آزمایش قرار گرفت. در آغاز هر آزمایش، غشا با آب مقطر به عنوان خوراک، به مدت ۷۵ دقیقه، با استفاده از فشار گاز نیتروژن در فشار ۰.۵ مگاپاسکال فشرده (کمپرس) شد. پس از آن، شارژ آب خالص^(۵) (کیلوگرم بر مترمربع ساعت) در فشار ۰.۵ مگاپاسکال به مدت ۱ ساعت با استفاده از معادله ی^(۳) محاسبه شد.

تماس آب^(۱) ارایه می شود. پایین بودن زاویه تماس آب نشانگر بالابودن میزان آب دوستی است. زاویه تماس غشاها با استفاده از چکاندن قطره های بسیار کوچک آب مقطر در چند نقطه بر روی سطح غشا و گرفتن تصویرها با استفاده از یک میکروسکوپ دیجیتال اندازه گیری شده است. زاویه ی تماس آب با استفاده از نرم افزار مناسب^(۲) تعیین و مقدارهای متوسط به عنوان زاویه تماس غشا گزارش شد. به منظور اندازه گیری تخلخل نیز، نمونه های غشا با اندازه های خاص به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر غوطه ور و بی درنگ پس از خشک شدن سطح نمونه ها با کاغذ صافی، وزن شدند. سپس، غشاءهای خشک شده به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۵۰ درجه ی سلسیوس قرار گرفته و دوباره وزن شدند. تخلخل کل (ε) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۵۵]:

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_w - W_d}{A' \times I \times d_w} \quad (1)$$

در این معادله A' ، W_d ، W_w ، I و d_w به ترتیب وزن غشا خیس و خشک (گرم)، ضخامت نمونه غشایی (سانتی متر)، مساحت سطح نمونه غشا (سانتی متر مربع) و دانسیته آب (۰.۹۹۸ گرم بر سانتی متر مکعب) می باشند.

(۱) Angle (WCA)

(۲) Image J freeware (version 1.48S)

(۳) Guerout-Elford-Ferry

(۴) Dead-end

(۵) Pure Water Flux (PWF)

برای دستیابی به شرایط عملیاتی بهینه طراحی شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده به‌صورت نمودارهای دوبعدی و سه بعدی به‌ترتیب برای تجسم و مطالعه اثرهای متغیرهای مستقل بر متغیر پاسخ ارایه شده‌اند. امکان بررسی تعامل همزمان دو پارامتر و اثرهای آن‌ها بر متغیر پاسخ با استفاده از گراف‌های سه بعدی نیز وجود دارد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

طیف تبدیل فوریه فروسرخ از آلومینا و آلومینای اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید در شکل ۱ آورده شده است که شکل‌گیری موفق پلیمر بر روی نانو ذره‌های آلومینا را به خوبی نشان می‌دهد. در طیف آلومینای اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید، باند مربوط به پلی آکرلیک اسید در بازه‌ی $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده و ظهور پیوند $C=O$ در 1620 cm^{-1} به جای 1715 cm^{-1} نشان‌دهنده قرارگیری گروه کربوکسیل پلی آکرلیک اسید بر روی آلومینا می‌باشد. دیگر گروه‌های مهم پلی آکرلیک اسید نیز در طیف در شکل ۱ ارایه شده است.

آنالیز آماری نتیجه‌ها

داده‌های به‌دست‌آمده از مدل طراحی مرکب مرکزی، در جدول ۴ با در نظر گرفتن ارتباط بین نتیجه‌های آزمایشگاهی و نتیجه‌های تخمینی از مدل‌سازی برای حذف سختی از آب در شرایط آزمایشی گوناگون آورده شده است. مدل به دست آمده بر حسب متغیرهای کدگذاری شده به‌صورت یک معادله مرتبه دوم و به صورت زیر به‌دست آمد:

$$Y = 61.38 + 13.5A + 9.1B + 4C - 8.47B^2 \quad (5)$$

این معادله اثر پارامترهای تأثیر گذار و اثر متقابل آن‌ها بر متغیر پاسخ را نشان می‌دهد. تحلیل آماری نتیجه‌ها براساس آنالیز واریانس (آنوا^(۸)) برای معادله (۵) صورت گرفته و نتیجه‌های آن در جدول ۵ آورده شده است. طبق مقادیرهای به‌دست آمده برای R^2 و R^2_{adj} که به‌ترتیب 0.9278 و 0.9018 می‌باشند، می‌توان گفت که

$$PWA = \frac{M}{A \cdot \Delta t} \quad (3)$$

در این معادله A ، M و Δt به ترتیب وزن آب خروجی از سل (کیلوگرم)، مساحت سطح غشاء (مترمربع) و زمان نمونه‌گیری (ساعت) می‌باشد. به‌منظور بررسی بازدهی غشا در کاهش سختی آب، محلول‌های دارای نمک منیزیم با غلظت‌های گوناگون (200 ، 350 و 500 میلی گرم بر لیتر) در pH های گوناگون (3 ، 5.5 و 8) تهیه و به‌عنوان خوراک به‌کارگرفته شد. میزان پس‌دهی^(۱) یون‌های منیزیم غشاء ساخته شده با معادله زیر محاسبه شد:

$$Rej(\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right) \times 100 \quad (4)$$

در این معادله C_P و C_F به ترتیب غلظت نمک منیزیم (میلی گرم در لیتر) در محلول خروجی از سل^(۲) و محلول خوراک می‌باشند. غلظت یون منیزیم با استفاده از تیتراسیون با محلول ادتا^(۳) در حضور اریوکروم‌بلاکتی^(۴) به‌عنوان شناساگر در بافر ($pH = 10$) اندازه‌گیری شد.

از آنجایی که حدس اولیه بر اساس ساختار ترکیب‌های به کار رفته در تهیه نانوذره‌های اصلاح شده و همچنین غشاها بر باردار بودن غشاها می‌باشد، از آزمون اندازه‌گیری پتانسیل زتا (Anton Paar, Austria) برای پژوهش میزان بار سطحی غشاها استفاده شد. اندازه‌گیری با محلول پتاسیم کلرید 0.01 مولار در دمای 25°C در pH های اسیدی، بازی و خنثی انجام گرفت.

طراحی آزمایش‌ها

در این راستا، اثر پارامترهای عددی مستقل مشتمل بر غلظت خوراک، pH و همچنین غلظت نانوذره در غشا ساخته شده بر کاهش سختی آب بررسی شد. بازه‌های آزمایش‌ها و سطح‌های متغیرهای مستقل در جدول ۳ آورده شده اند.

بازده غشاء در حذف سختی بر اساس روش طراحی مرکب مرکزی^(۵) بررسی شد و میزان پس‌زنی (درصد) یون منیزیم به عنوان متغیر وابسته به‌دست آمد (جدول ۴).

آزمایش‌ها با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش^(۶) برای شناسایی عامل‌های مؤثر بر فرایند به روش پاسخ سطحی^(۷)

(۱) Rejection (Rej)

(۲) Permeate

(۳) Na_2EDTA

(۴) Eriochrome Black T

(۵) Central Composite Design (CCD)

(۶) Design Expert software (Stat-Ease; version 7.0)

(۷) Response surface methodology (RSM)

(۸) ANOVA

جدول ۳- محدوده و سطح متغیرهای مستقل آزمایشگاهی.

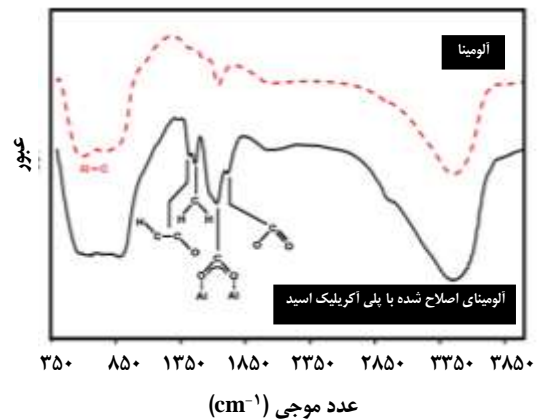
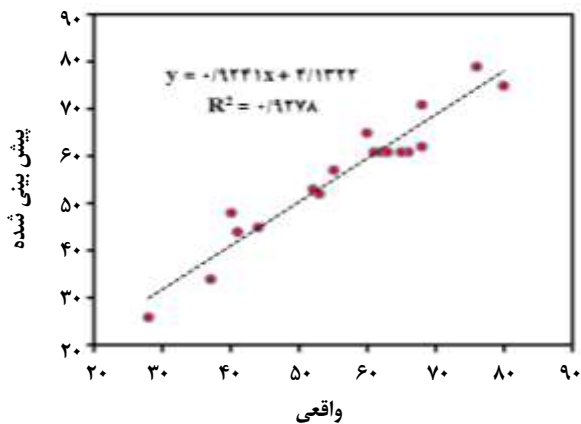
متغیرها	کد فاکتور	سطح	
		- ۱	+ ۱
غلظت نانوذره (درصدوزنی)	A	۰	۰/۲۵
pH خوراک	B	۳	۵/۵
غلظت خوراک	C	۲۰۰	۳۵۰

جدول ۴- شرایط آزمایش و نتیجه‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده در حذف سختی.

شماره آزمایش	فاکتور			میزان پس‌زنی	
	A	B	C	آزمایشگاهی	پیش بینی شده
۱	۰/۵	۳	۲۰۰	۵۲	۵۳
۲	۰	۸	۲۰۰	۴۴	۴۵
۳	۰/۵	۳	۵۰۰	۶۱	۶۱
۴	۰/۲۵	۵/۵	۳۵۰	۶۲	۶۱
۵	۰	۳	۲۰۰	۲۸	۲۶
۶	۰	۳	۵۰۰	۳۷	۳۴
۷	۰/۲۵	۵/۵	۳۵۰	۶۳	۶۱
۸	۰/۲۵	۵/۵	۲۰۰	۵۵	۵۷
۹	۰	۸	۵۰۰	۵۳	۵۳
۱۰	۰/۲۵	۵/۵	۳۵۰	۶۶	۶۱
۱۱	۰/۲۵	۵/۵	۳۵۰	۶۵	۶۱
۱۲	۰/۵	۵/۵	۳۵۰	۸۰	۷۵
۱۳	۰/۵	۸	۲۰۰	۶۸	۷۲
۱۴	۰	۵/۵	۳۵۰	۴۰	۴۸
۱۵	۰/۲۵	۸	۳۵۰	۶۹	۶۲
۱۶	۰/۲۵	۵/۵	۵۰۰	۶۰	۶۵
۱۷	۰/۵	۸	۵۰۰	۷۶	۸۰
۱۸	۰/۲۵	۳	۳۵۰	۴۱	۴۴

جدول ۵ - نتیجه‌های تحلیل واریانس برای معادله به دست آمده طراحی آزمایش.

متغیرها	مجموع مربعات خطا	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	احتمال	Remark
مدل	۳۱,۲۹۸۳	۴	۷۸۲,۴۶	۴۰,۰۲	<۰,۰۰۰۱	قابل توجه
A	۱۸۲۲,۵۰	۱	۱۸۲۲,۵۰	۹۳,۲۱	<۰,۰۰۰۱	
B	۸۲۸,۱۰	۱	۸۲۸,۱۰	۴۲,۳۵	<۰,۰۰۰۱	
C	۱۶۰	۱	۱۶۰	۸,۱۸	۰,۰۱۳۴	
B ^۲	۳۱۹,۲۲	۱	۳۱۹,۲۲	۱۶,۶۳	۰,۰۰۱۴	
فقدان برازش	۲۴۴,۱۸	۱۰	۲۴,۴۲	۷,۳۳	۰,۰۶۴۰	غیر قابل توجه
خطای خالص	۱۰	۳	۳,۳۳			
باقیمانده	۲۵۴,۱۸	۱۳	۱۹,۵۵			
کل	۳۳۸۴	۱۷				



شکل ۲- نمودار مقدارهای واقعی برحسب مقدارهای تخمین زده شده حذف سختی آب.

شکل ۱- نتیجه‌های طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ آلومینا و آلومینای اصلاح شده.

بهینه پیش‌بینی شده، یک آزمون حذف سختی با غشاء PAA0.5 در شرایط پیش‌بینی شده انجام شد. نتیجه‌های آزمایش و مقایسه‌ی آن با مقدارهای پیش‌بینی شده (جدول ۶)، دقت شرایط بهینه‌ی پیش‌بینی شده را با در نظر گرفتن مقدارهای باقیمانده (۱) و خطا (۱/۲۵٪) به خوبی تایید می‌کند.

تعیین شرایط بهینه

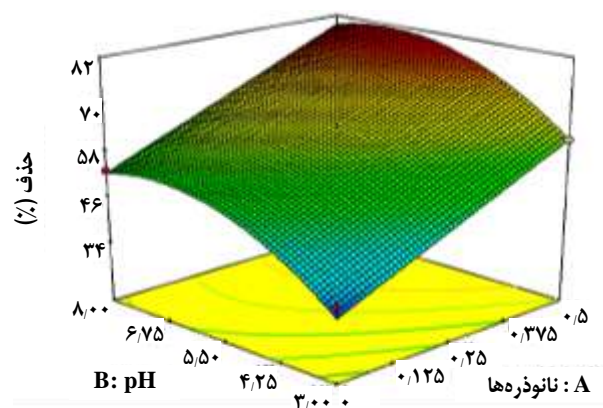
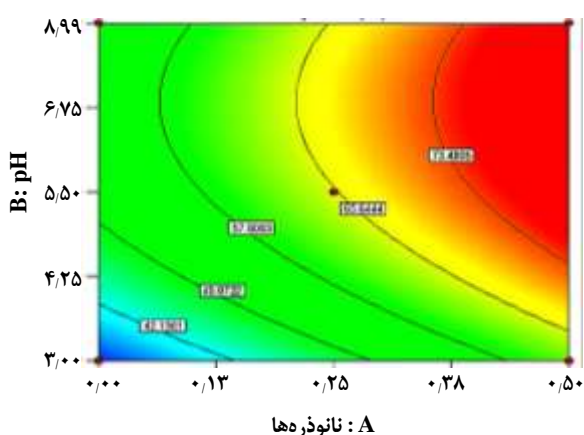
بر اساس نتیجه‌های نشان داده شده در جدول ۶ بالاترین میزان حذف سختی (۸۱٪) در شرایط بهینه با غشاء PAA0.5 (۱) Lack of fit

یک ارتباط مناسب بین مقدارهای واقعی و مقدارهای به دست آمده از مدل‌سازی وجود دارد (شکل ۲). همچنین مقدار پایین احتمال (< 0.05) و مقدار بالای F (۴۰,۰۲) و همچنین مقدار قابل‌پذیرش برای فقدان برازش^(۱) (۰,۰۶۴) دقت مدل پیش‌بینی شده را تایید می‌کنند.

بر اساس مدل پیش‌بینی شده، بیش‌ترین مقدار پاسخ در شرایط بهینه در جدول ۶ گزارش شده است. بر اساس این مدل، غشای بهبودیافته با ۰,۵ درصد وزنی از نانوذره‌های اصلاح شده قادر به حذف ۸۱٪ از میزان سختی آب (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) در pH خنثی (۶,۸۴) می‌باشد. برای اطمینان از دقت و صحت مقدارهای

جدول ۶ - مقادیرهای بهینه ی متغیرهای مستقل و وابسته در میزان بیشترین پاسخ.

فاکتور	شرایط بهینه
غلظت نانوذره (درصد وزنی)	۰/۵
pH خوراک	۶/۸۴
غلظت خوراک (میلی گرم در لیتر)	۵۰۰
مقدار تخمین زده شده	۸۱
مقدار آزمایشگاهی	۸۰
باقیمانده	۱
درصد خطا	۱/۲۵



شکل ۳- نمودارهای دو و سه بعدی اثر pH خوراک و مقدار نانوذره موجود در غشا بر میزان حذف سختی آب (در غلظت خوراک ۵۰۰ mg/L).

به دلیل حضور نانوذره‌ها و همچنین گروه‌های عاملی پلیمر اصلاح‌گر (پلی آکرلیک اسید) پوشش داده شده روی نانوذره‌ها، که در سطح و بر روی دیواره‌های حفره‌های غشا قرار گرفته است، ایجاد شده باشد. با این وجود، کاهش چشمگیری در اندازه حفره‌های غشا، با توجه به مقادیر میانگین اندازه حفره‌ها در جدول ۷، دیده نشد. بنابراین، دلیل اصلی برای افزایش حذف یون منیزیم حضور زنجیره‌های پلیمری با گروه‌های کربوکسیل در دسترس در سطح غشا می‌باشد.

با توجه به اثر pH بر حذف یون، می‌توان اثرهای گروه‌های کربوکسیل پلی آکرلیک اسید در میزان پس‌زنی یون منیزیم را تأیید نمود. با توجه به pK_a پلی آکرلیک اسید (حدود ۴/۵) و تفکیک گروه‌های کربوکسیل در pH های بالاتر، تولید و منجر به دفع یون های منفی موجود در خوراک [۵۷]. افزایش بار منفی توسط آزمون اندازه گیری پتانسیل زتا نیز تأیید شده

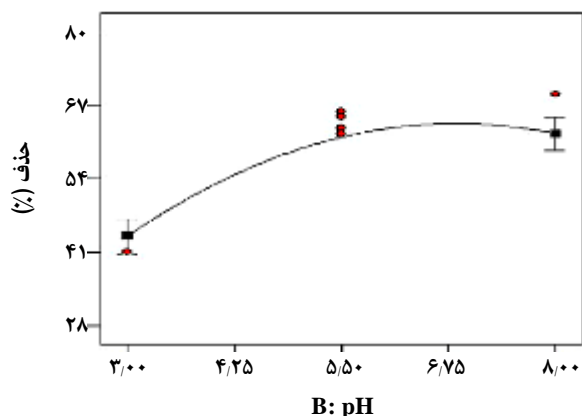
برای نرم کردن آب بسیار سخت (۵۰۰ میلی گرم در لیتر) در pH خنثی (۶/۸۴) به‌دست‌آمده‌است. به منظور بررسی دقیق‌تر اثر هر پارامتر، نمودارهای دوبعدی و سه بعدی مورد بررسی قرار گرفته و اثر pH خوراک و مقدار نانوذره‌ی موجود در غشا در غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر در شکل ۳ ارزیابی شده‌است.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که میزان حذف یون های منیزیم با افزایش میزان نانوذره‌ها از ۰ تا ۰/۵ درصد وزنی افزایش می‌یابد و بالاترین میزان حذف با غشاء دارای ۰/۵ درصد وزنی نانوذره به‌دست آمده است. این بدان معنی است که حضور نانوالومینای اصلاح‌شده در ماتریس غشا اثر دلخواهی در میزان پس‌زنی یون منیزیم بازی می‌کند.

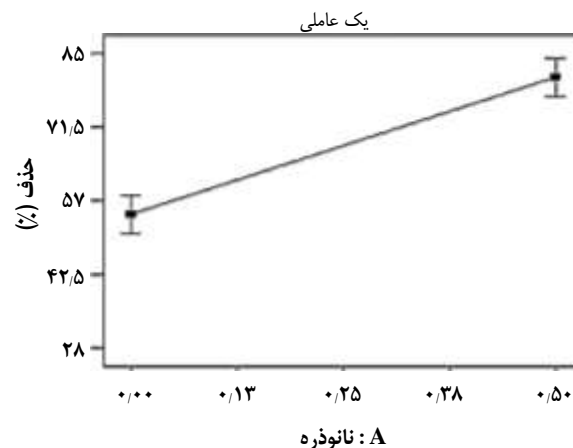
شکل ۴ به روشنی روند رو به رشد حذف یون منیزیم را با افزودن مقدار بالاتر از نانوذره‌ها به تصویر می‌کشد. افزایش پس‌زنی ممکن است با توجه به تغییرهای ناشی از ریخت شناسی سطح غشا

جدول ۷- میانگین اندازه حفره‌ها، درصد تخلخل و پتانسیل زتای غشاءهای ساخته شده.

پتانسیل زتا (میلی ولت)			تخلخل کل (درصد)	میانگین اندازه حفره‌ها (نانومتر)	نام غشاء
pH=۸	pH=۵/۵	pH=۳			
-۳۰٫۲	-۱۰٫۱	-۲٫۱	۴۰٫۱	۴٫۷۵	PS
-۴۲٫۵	-۱۸٫۶	-۷٫۶	۴۸٫۵	۴٫۷۹	PAAI0.25
-۵۵٫۷	-۲۵٫۵	-۱۶٫۳	۵۳	۴٫۹۸	PAAI0.5



شکل ۵ - اثر pH بر میزان حذف سختی آب با استفاده از غشاء PAAI0.5 و غلظت ۵۰۰ mg/L خوراک.



شکل ۶- اثر غلظت نانوذره بر میزان حذف سختی در شرایط بهینه به دست آمده از نرم افزار.

به دست آمد (شکل ۷ را ببینید). با افزایش غلظت خوراک، تشکیل لایه یونی روی سطح غشاء تقویت شده و منجر به پس‌زنی بالاتر کاتیون‌های موجود در محلول خوراک می‌شود.

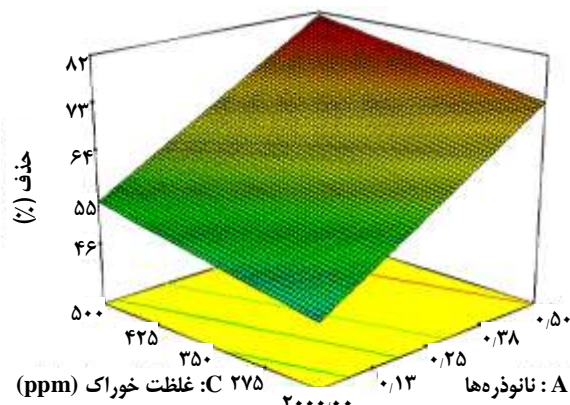
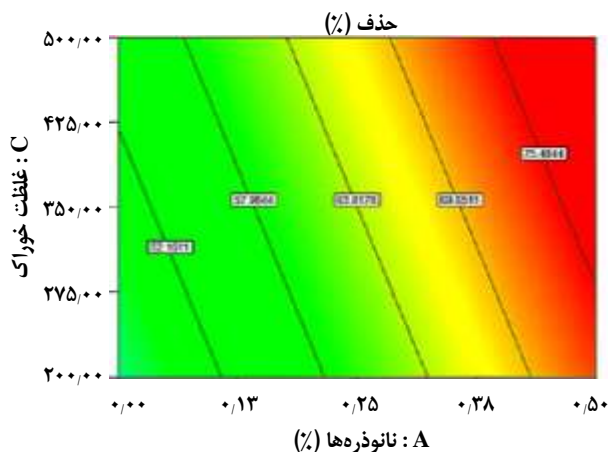
بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، عملکرد غشاء آماده شده در مورد آب بسیار سخت (۵۰۰ میلی گرم در لیتر) به‌طور چشمگیری (۸۱٪) دلخواه است. این به این معنی است که حضور نانوذره‌ها در ماتریس غشای پلی سولفون باعث می‌شود که یک غشای مناسب برای حذف کاتیون‌های موجود در آب بسیار سخت و تولید آب نرم به دست آید. اثر همزمان غلظت خوراک و pH در حذف یون با استفاده از غشاء آماده شده با ۰٫۵ درصد وزنی از نانوذره‌های آلومینای اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید در شکل ۸ نشان داده شده است.

واضح است که با افزایش درجه سختی آب (افزایش غلظت خوراک به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) همان‌گونه که پیش‌تر توضیح داده شد میزان حذف کاتیون منیزیم افزایش می‌یابد. افزون بر این، افزایش pH محلول تا مقدار دلخواه (۶٫۸۴) منجر به حذف بالای

و نتیجه‌های آن در جدول ۷ آمده است. این پدیده (دفع یون‌های با بار منفی) با افزایش غلظت یون‌های با بار مثبت در نزدیکی سطح غشا همراه است که منجر به تشکیل لایه ای ثانویه در برابر عبور یون‌های منیزیم می‌شود و در نتیجه سبب حذف میزان منیزیم بالاتر می‌شود. با کاهش pH محلول، بار منفی تولید شده توسط نانوذره‌های اصلاح شده کاهش می‌یابد که منجر به کاهش میزان پس‌زنی منیزیم می‌شود. افت چشمگیر حذف منیزیم توسط غشای نانوکامپوزیت با کاهش pH محلول تا ۳، به دلیل جدا نشدن مقدار زیادی از گروه‌های کربوکسیل در این pH، می‌باشد (شکل ۵).

در شکل ۶ اثر غلظت خوراک و مقدار نانوذره‌ها در غشا بر میزان پس‌زنی (در خوراک با pH = ۶٫۸۴) با استفاده از نمودارهای دو و سه بعدی نشان داده شده است.

همان‌گونه که دیده می‌شود، حذف یون منیزیم با افزایش غلظت خوراک افزایش یافته و بالاترین میزان حذف یون به استفاده از غشای PAAI0.5 در غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر

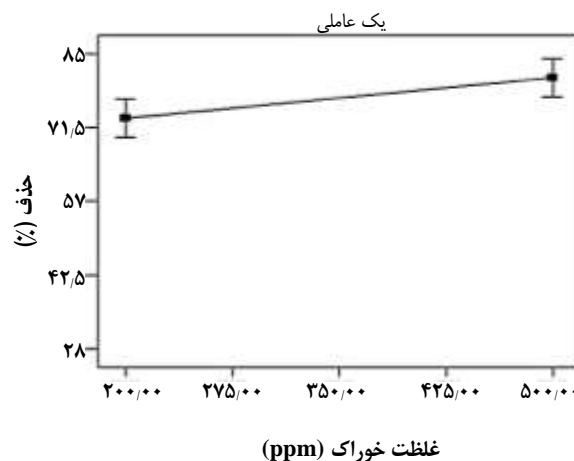


شکل ۶ - اثر غلظت خوراک و مقدار نانوذره‌ها در غشا بر میزان حذف سختی آب (در خوراک با $\text{pH} = 6.84$).

آب‌دوستی و درصدتخلخل غشا بوده و آب‌دوستی بالاتر و ساختار متخلخل تر موجب افزایش شار آب عبوری از غشا می‌شود.

همان‌گونه که دیده می‌شود تعداد حفره‌های انگشت مانند با افزایش میزان نانوذره در ساختار غشا نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری تخلخل غشا (جدول ۷)، یک افزایش در میزان تخلخل از ۴۰٪ برای PS به ۴۸٫۵٪ و ۵۳٪ به ترتیب برای غشاهای $\text{PAAI}_{0.25}$ و $\text{PAAI}_{0.5}$ را نشان می‌دهد. بر این اساس، تخلخل بالاتر و شکل حفره‌های غشاء در بهبود عبور آب از آن مؤثر می‌باشند.

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر بر افزایش شار غشا آب‌دوستی آن می‌باشد. بر اساس نتیجه‌های اندازه‌گیری زاویه تماس آب (شکل ۹)، نانو ذره‌های آلومینای اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید منجر به آب دوستی بالاتر غشا، یعنی زاویه تماس آب کوچک‌تر می‌شود. بی شک، طبیعت آب دوست نانو ذره‌های آلومینای اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید موجب افزایش آب‌دوستی غشاء کامپوزیت در مقایسه با غشا پلی سولفون خالص (اصلاح نشده) می‌شود. آب‌دوستی بالاتر همراه با تخلخل بالاتر و حفره‌های مرتب، منجر به دستیابی به شار آب بالاتر غشای ساخته شده با نانوذره‌های اصلاح شده نسبت به غشای PS می‌شود. با توجه به نتیجه‌های پس‌زنی و نفوذ آب، غشای ساخته شده با ۰٫۵ درصد وزنی از نانوذره‌های آلومینای اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید، بالاترین بهره‌وری در کاهش سختی و همچنین نفوذ آب را در میان همه غشاهای آماده شده، ارائه کرده است.

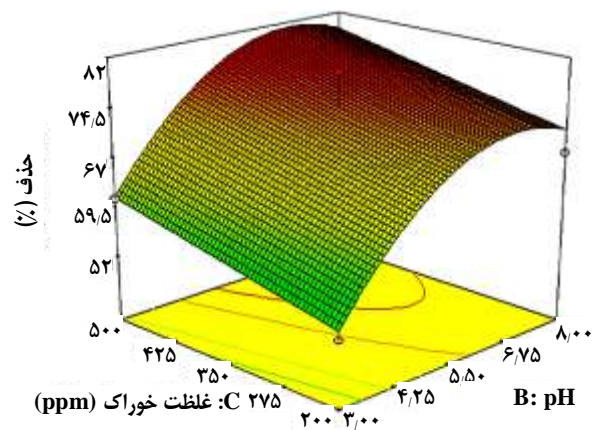
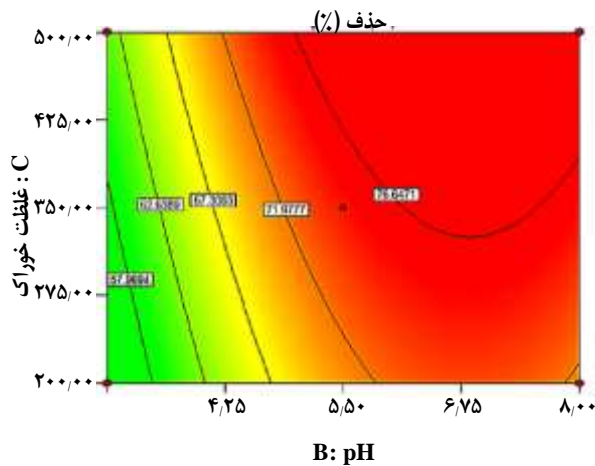


شکل ۷ - اثر غلظت خوراک بر میزان حذف سختی در شرایط بهینه به دست آمده از نرم افزار.

یون Mg^{2+} می‌شود، درحالی که با افزایش بیش‌تر pH میزان بازدهی غشا در حذف سختی کاهش می‌یابد.

تراوش پذیری آب از غشا

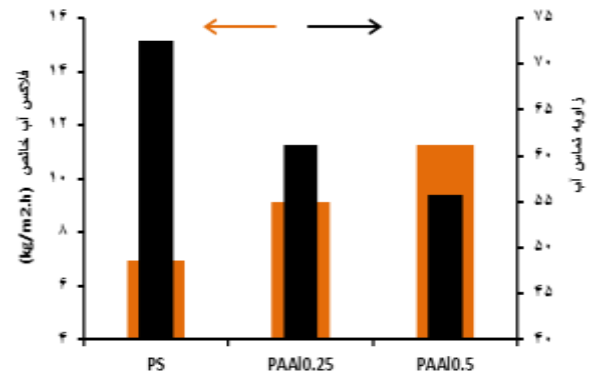
نتیجه‌های تراوش آب از غشاء (شکل ۹) نشان می‌دهد که غشاهای ساخته شده با ۰٫۲۵ و ۰٫۵ درصد وزنی نانوذره قابلیت بالاتر عبور آب را دارند. نفوذ پذیری آب از غشای PS از ۶٫۹ به ترتیب به ۹٫۲ و ۱۱٫۴ کیلوگرم بر مترمربع ساعت تنها با افزودن ۰٫۲۵ و ۰٫۵ درصد وزنی نانوذره‌های اصلاح شده افزایش یافته است. پارامترهای اصلی مؤثر بر نفوذ آب از غشا،



شکل ۸ - اثر همزمان غلظت خوراک و pH بر حذف سختی (با استفاده از غشاء ساخته شده با ۰٫۵ درصد وزنی از نانوذره‌های اصلاح شده).

حذف سختی آب شهری

به منظور بررسی کارایی غشاهای ساخته شده در حذف سختی در شرایط واقعی، غشا نانوکامپوزیت با بهترین عملکرد (PAAI_{0.5}) برای کاهش سختی آب شهری (سختی ۳۹۶ میلی گرم در لیتر و pH = ۷/۶۵) استفاده شد. مقدارهای شار آب و میزان حذف سختی پس از ۲ ساعت تصفیه آب شهری به ترتیب ۱۱ کیلوگرم بر مترمربع ساعت و ۶۲ درصد به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده بیانگر این موضوع است که روش اصلاح مورد استفاده برای نانوذره‌های آلومینا می‌تواند یک روش عملی جدید برای رسیدن به یک غشاء پلیمری با میزان دلخواه کاهش سختی آب و کاهش مضرات ناشی از سختی آب در مصرف‌های صنعتی و خانگی باشد. شایان ذکر است که پژوهش‌های دیگری نیز در زمینه اصلاح غشاهای پلیمری توسط گروه‌های کربوکسیل گزارش شده که منجر به نتیجه‌های بهتری در زمینه حذف یون‌ها از آب شده است. به عنوان نمونه غشای نانوکامپوزیت پلی پپیرازین - آمید با افزودن نانو لوله کربنی اصلاح شده با گروه کربوکسیل توانسته حدود ۹۷٪ یون‌ها را از آب حذف کند [۵۸]. از آنجایی که این غشاهای دقیقاً همان گروه‌های عاملی پژوهش حاضر را دارند، تفاوت نتیجه‌های این مطالعه با نمونه اخیر می‌تواند مربوط به تعداد گروه‌های کربوکسیل موجود در سطح غشاء باشد. شایان ذکر است که در این مطالعه، اثر شرایط پلیمریزاسیون شامل دما، زمان و غلظت مونومر بر میزان بهبود ویژگی‌های غشا نهایی به دلیل تعدد آزمایش‌ها بررسی نشده است، به همین دلیل نمی‌توان مقایسه جامعی



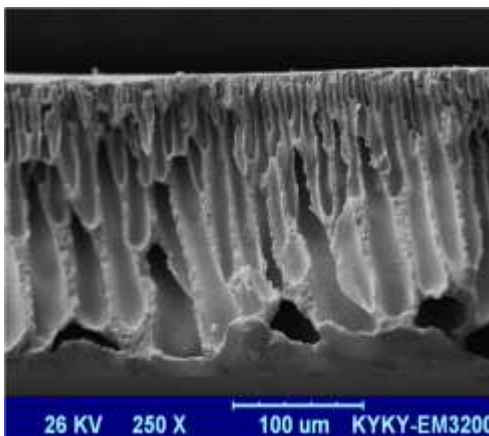
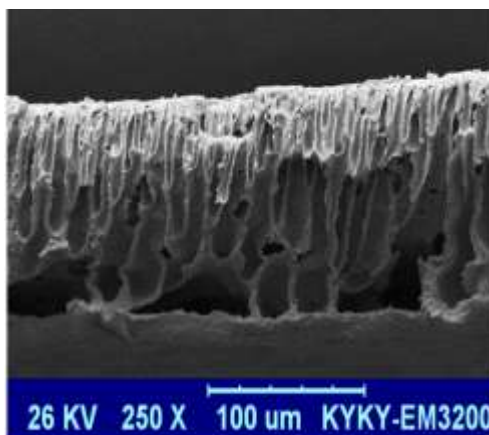
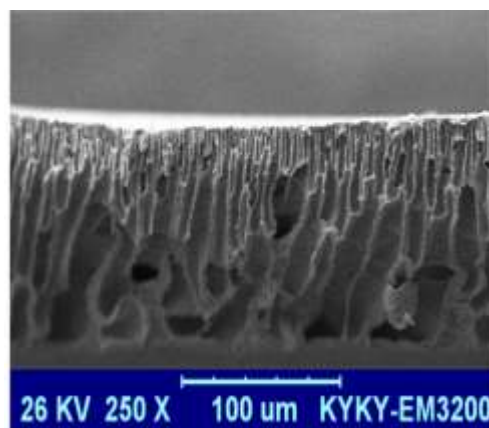
شکل ۹ - تصویرهای میکروسکوپ نیروی الکترونی سطح مقطع عرضی غشاءهای آماده شده را ارائه می‌دهد.

برای بررسی دقیق تر اثر اصلاح نانو ذره‌های آلومینا به وسیله‌ی پلی آکرلیک اسید، یک غشا با ۰٫۵ درصد وزنی نانوذره‌های آلومینای ساده ساخته شد. پس از به دست آوردن شار آب (۸٫۷ کیلوگرم بر مترمربع ساعت) و با مقایسه مقدار به دست آمده با میزان شار آب عبوری از غشا ساخته شده با ۰٫۵ درصد وزنی آلومینای اصلاح شده، می‌توان دریافت که پلیمریزاسیون آکرلیک‌اسید بر روی سطح نانو ذره‌های آلومینا و استفاده از آن در ساخت غشای نانوکامپوزیت اثر مناسبی در افزایش شار آب خالص و در نتیجه کاهش سختی آب از غشای مورد نظر دارد.

بین نتیجه‌های این پژوهش با پژوهش‌های همانند انجام داد. لیکن، با عنایت به سایر عوامل مؤثر در ساخت غشا کارآمد به منظور نرم کردن آب سخت، بایستی توجه شود که روش استفاده شده در این پژوهش برای اصلاح نانوذره‌ها برتری‌هایی مانند سادگی اجرا، قیمت و سمیت پایین مواد مورد استفاده دارد. این امر غشای تهیه شده با نانوذره‌های آلومینای اصلاح شده را برای تصفیه آب آشامیدنی (که نیاز به حذف کامل یون‌ها ندارد) با صرف هزینه و خطر سمیت کم‌تر مناسب می‌سازد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، غشای پلی سولفون توسط پلیمریزاسیون یک پلیمر نوین (پلی آکرلیک اسید) بر روی نانوذره اکسید فلزی (آلومینا) با هدف بهبود بازده کاهش سختی آب با غشای پلیمری، اصلاح شده است. اثر هم‌زمان پارامترهای گوناگونی مانند مقدار نانوذره‌های اصلاح شده، pH محلول خوراک و درجه سختی آب با استفاده از طراحی آزمایش‌ها (روش پاسخ سطح) به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها و به دست آوردن یک مدل برای درک بهتر ارتباط بین پارامترهای یاد شده بررسی شد. بر اساس نتیجه‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده، غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده توسط ۰/۵ درصد وزنی از نانو ذره‌های آلومینا اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید می‌تواند در نرم شدن آب بسیار سخت در pH خنثی (۶/۸۴) بسیار عالی عمل کند. نتیجه بارزی که بر اساس ایده‌ای اصلی این کار پژوهشی به دست آمده است را می‌توان بهبود بار سطحی و گروه‌های عاملی غشای پلی سولفون با کمک گروه‌های کربوکسیل پلی آکرلیک اسید نشانده شده بر روی نانوپرکننده‌های آلومینا دانست. اثر مثبت دیگر افزودن نانوذره‌های آلومینای اصلاح شده به غشاء، افزایش شار آب عبوری از غشاء به علت آب‌دوستی بالاتر سطح و وجود حفره‌های مرتب در ساختار غشاء بوده است. در پایان، غشای ساخته شده با هدف کاهش سختی آب شهری، به‌منظور نشان دادن توانایی و عملکرد آن در شرایط واقعی با موفقیت مورد آزمایش قرار گرفت. به عنوان یک نتیجه، غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی آلومینای اصلاح شده با پلی آکرلیک اسید درجه سختی آب شهری را به‌طور محسوسی کاهش داد. به طور کلی می‌توان بیان نمود که اصلاح پلیمری نانوذره‌های متداول می‌تواند به عنوان یک روش ارزشمند برای سازمان‌دهی کردن گروه‌های عاملی خاص در ماتریس غشا با هدف افزایش عملکرد تصفیه غشای مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۱۰- تصویرهای میکروسکوپ نیروی الکترونی سطح مقطع عرضی غشاهای ساخته‌شده.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۳۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۸

مراجع

- [1] Ghizellaoui S., Taha S., Dorange G., [Softening of Hamma Drinking Water by Nanofiltration and by Lime in the Presence of Heavy Metals](#), *Desalination*, **171**(2): 133-138 (2005) .
- [2] Ouyang L., R. Malaisamy M.L., [Bruening, Multilayer Polyelectrolyte Films as Nanofiltration Membranes for Separating Monovalent and Divalent Cations](#), *Journal of Membrane Science*, **310**(1-2): 76-84 (2008).
- [3] Feng-Yang Z.h., Quan-F A., Yan-L J., Cong-J G., [A Novel Type of Polyelectrolyte Complex/MWCNT Hybrid Nanofiltration Membranes for Water Softening](#), *Journal of Membrane Science*, **492**: 412-421(2015).
- [4] Duran F.E., Dunkelberger G.W., [A Comparison of Membrane Softening on Three South Florida Groundwaters](#), *Desalination*, **102**(1-3): 27-34 (1995).
- [5] Yin J., Deng B., [Polymer-Matrix Nanocomposite Membranes for Water Treatment](#), *Journal of Membrane Science*, **479**: 256-275(2015).
- [6] Fang W., Shi L., Wang R., [Mixed Polyamide-Based Composite Nanofiltration Hollow Fiber Membranes with Improved Low-Pressure Water Softening Capability](#), *Journal of Membrane Science*, **468**: 52-61(2014).
- [7] Montgomery M.A., Elimelech M., [Water and Sanitation in Developing Countries: Including Health in the Equation.](#), *ACS Publications*(2007).
- [8] Schaep J., Van der Bruggen B., Uytterhoeven S., Croux R., [Removal of Hardness from Groundwater by Nanofiltration](#), *Desalination*, **119**(1-3): 295-301(1998)
- [9] Van der Bruggen B., Vandecasteele C., [Removal of Pollutants from Surface Water and Groundwater by Nanofiltration: Overview of Possible Applications in the Drinking Water Industry](#), *Environmental Pollution*, **12**(3): 435-445 (2003).
- [10] Mousavi M., Avami A., [Modeling and Simulation of Water Softening by Nanofiltration Using Artificial Neural Network](#). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **25**(4):37-45(2006).
- [11] Chakraborty, S., Purkait. M.K., DasGupta. S., [Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD](#), *Separation and Purification Technology*, **31**(2): 141-151(2003).
- [12] Ghaemi, N., Madaeni. S. S., Daraei.P., Rajabi. H., [PES Mixed Matrix Nanofiltration Membrane Embedded with Polymer Wrapped MWCNT: Fabrication and Performance Optimization in Dye Removal by RSM](#), *J Journal of Hazardous Materials*, **298**: 111-121 (2015).

- [13] Abid M.F., Zablouk M.A. , Abid-Alameer A.M., [Experimental Study of Dye Removal from Industrial Wastewater by Membrane Technologies of Reverse Osmosis and Nanofiltration](#), *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **9**(1): 9-17 (2012).
- [14] Ghaemi N., Madaeni S. S., Daraei P., Rajabi H., [Fabrication of Cellulose Acetate/Sodium Dodecyl Sulfate Nanofiltration Membrane: Characterization and Performance in Rejection of Pesticides](#), *Desalination*, **290**: 99-106 (2012).
- [15] Jhaveri J.H., Murthy Z., [A Comprehensive Review on Anti-Fouling Nanocomposite Membranes for Pressure Driven Membrane Separation Processes](#), *Desalination*, **379**:137-154 (2016).
- [16] Ng L.Y., Mohammad A. M., PengLeo Ch., Hilal N., [Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review](#), *Desalination*, **308**: 15-33 (2013).
- [17] Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Falsafi M., [Nanoclay Embedded Mixed Matrix PVDF Nanocomposite Membrane: Preparation, Characterization and Biofouling Resistance](#), *Applied Surface Science*, **313**: 207-214 (2014).
- [18] Zhang X., Wang Y., Liu Y., Xu X., [Preparation, Performances of PVDF/ZnO Hybrid Membranes and Their Applications in the Removal of Copper Ions](#), *Applied Surface Science*, **316**: 333-340 (2014).
- [19] Bet-Moushoul E., Mansourpanah Y., Farhadi Kh., Tabatabaei M., [TiO₂ Nanocomposite Based Polymeric Membranes: a Review on Performance Improvement for Various Applications in Chemical Engineering Processes](#), *Chemical Engineering Journal*, **283**: 29-46 (2016) .
- [20] Jyothi M., Nayak V., Padaki M., [Aminated Polysulfone/TiO₂ Composite Membranes for an Effective Removal of Cr \(VI\)](#). *Chemical Engineering Journal*, **283**:1494-1505 (2016).
- [21] Peyravi M., Jahanshahi M., Rahimpour A., Javadi J., Hajavi S., [Novel Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Functionalized TiO₂ Nanoparticles for Organic Solvent Nanofiltration](#), *Chemical Engineering Journal*, **241**:155-166 (2014).
- [22] Tang J., Zhu H., Wang A., Yuan Y., [Fabrication and Characterization of Novel Composite Membranes Composed of Photonic Crystals and TiO₂ Nanotube Array Films](#), *Optical Materials*, **55**: 130-135 (2016).
- [23] Guo H., Zhao Sh., Wu X., Qi H., [Fabrication and Characterization of TiO₂/ZrO₂ Ceramic Membranes for Nanofiltration](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, (2016).
- [24] Nasef M.M., Fujigaya T., Abouzari-Lotf E., Yang Z., [Enhancement of Performance of Pyridine Modified Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes Using Zirconium Oxide Nanoclusters and Optimized Phosphoric Acid Doping Level](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(16): 6842-6854 (2016).
- [25] Zhang Y., Wang L., Xu Y., [Effect of Doping Porous ZrO₂ Solid Superacid Shell/Void/TiO₂ Core Nanoparticles \(ZVT\) on Properties of Polyvinylidene Fluoride \(PVDF\) Membranes](#), *Desalination*, **358**: 84-93 (2015).

- [26] Cai N., Li. Ch., Han. Ch., Luo. X., Shen. L., Xue. Y., [Tailoring Mechanical and Antibacterial Properties of Chitosan/Gelatin Nanofiber Membranes with Fe₃O₄ Nanoparticles for Potential Wound Dressing Application](#), *Applied Surface Science*, **369**: 492-500 (2016).
- [27] Dudek G., Gnus M., Turkzyn R. [Pervaporation with Chitosan Membranes Containing Iron Oxide Nanoparticles](#), *Separation and Purification Technology*, **133**: 8-15 (2014).
- [28] Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Rajabi H., [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).
- [29] Ng Q., Lim J. K., Ahmad A.L., Ooi B.S., [Magnetic Nanoparticles Augmented Composite Membranes in Removal of Organic Foulant Through Magnetic Actuation](#), *Journal of Membrane Science*, **493**: 134-146 (2015).
- [30] Wu H., Tang B., Wu P., [Development of Novel SiO₂-GO Nanohybrid/Polysulfone Membrane with Enhanced Performance](#), *Journal of Membrane Science*, **451**: 94-102 (2014).
- [31] Zhi S.-H., Xu J., Deng R., Wan L.-S., [Poly \(vinylidene fluoride\) Ultrafiltration Membranes Containing Hybrid Silica Nanoparticles: Preparation, Characterization and Performance](#), *Polymer*, **55**(6): 1333-1340 (2014).
- [32] Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N., Khadivi M.A., Rajabi L., [PAA Grafting onto New Acrylate-Alumoxane/PES Mixed Matrix Nano-enhanced Membrane: Preparation, Characterization and Performance in Dye Removal](#), *Chemical Engineering Journal*, **221**: 111-123 (2013).
- [33] Ghaemi N., [A New Approach to Copper Ion Removal from Water by Polymeric Nanocomposite Membrane Embedded with \$\gamma\$ -Alumina Nanoparticles](#), *Applied Surface Science*, **364**: 221-228 (2016).
- [34] Maximous N., Nakhla G., Wong K., Wan W., [Optimization of Al₂O₃/PES Membranes for Wastewater Filtration](#), *Separation and Purification Technology*, **73**(2): 294-301 (2010).
- [35] Maximous N., Nakhla G., Wong K., Wan W., [Preparation, Characterization and Performance of Al₂O₃/PES Membrane for Wastewater Filtration](#), *Journal of Membrane Science*, **341**(1): 67-75 (2009).
- [36] Mukherjee R., De S., [Adsorptive Removal of Nitrate from Aqueous Solution by Polyacrylonitrile-Alumina Nanoparticle Mixed Matrix Hollow-Fiber Membrane](#), *Journal of Membrane Science*, **46**: 281-292 (2014).
- [37] Fouladgar M., Behesht M., Sabzyan H., [Single and Binary Adsorption of Nickel and Copper from Aqueous Solutions by \$\gamma\$ -Alumina Nanoparticles: Equilibrium and Kinetic Modeling](#), *Journal of Molecular Liquids*, **211**: 1060-1073 (2015).
- [38] Rahmani A., Mousavi H.Z., Fazli M., [Effect of Nanostructure Alumina on Adsorption of Heavy Metals](#). *Desalination*, **253**(1): 94-100 (2010).
- [39] Liu P., [Modifications of Carbon Nanotubes with Polymers](#), *European Polymer Journal*, **41**(11): 2693-2703 (2005).