

Thin Film Polyamide Membranes Containing Modified Manganese Dioxide Nanotubes for Removal of Sodium and Copper Ions

Zeynab Fallahnejad¹, Gholamreza Bakeri Jafarkolaei^{1,2*}, and Ahmad Fauzi Ismail³

1. Chemical Engineering Faculty, 2. Advanced Membrane Research Lab; Babol Noshirvani University of Technology, B.O. Box 484, Babol, Iran

3. Advanced Membrane Technology Research Centre (AMTEC), Universiti Teknologi, Malaysia, 81310 Skudai, Johor Darul Takzim, Malaysia

Received: 18 December 2020, accepted: 2 June 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Today, with the development of different industries and the disposal of untreated wastewaters, environmental pollution and pollution of water resources are increasing very rapidly. Membrane technology is an advanced and hopeful way to treat water and wastewater. Nanofiltration technology is widely used in water treatment and desalination of seawater.

Methods: The performance of thin film polyamide membranes containing unmodified and modified manganese dioxide nanotubes was investigated. After hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanotubes, the inner surface of the nanotubes was modified with polydopamine, and then, their performance in thin film polyamide membranes (in terms of monovalent/divalent ions rejection and permeation flux) was investigated.

Findings: Unmodified and modified nanotubes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and X-ray diffraction analysis (XRD). In addition, the morphology and structure of the thin film membranes were investigated by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) test and the performance of the membranes was studied in terms of permeation flux, contact angle and rejection of sodium and copper ions. The maximum pure water flux, 18.6 L/m²h, was obtained for the membrane containing 0.10 wt% modified nanotube; an increase of 21.88% compared to the neat membrane. Creation of tiny pores on the surface of the membranes through hydrophilic nanotubes resulted in higher flux while there are extra routes through the nanotubes for water permeation. The maximum rejection of sodium ion (97.02%) for the membrane containing 0.2 wt% modified nanotubes could be related to the stacking of the nanotubes and more spatial hindrance, reduction in the diameter of the nanotube due to the coating and permeation of water through the nanotubes.

Keywords:

thin film membrane,
permeation flux,
manganese dioxide
nanotube,
water treatment,
desalination

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Bakeri@nit.ac.ir

Please cite this article using:

Fallahnejad Z., Bakeri G., and Ismail A.F., Thin Film Polyamide Membranes Containing Modified Manganese Dioxide Nanotubes for Removal of Sodium and Copper Ions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 155-172, 2021.

چکیده

واژه‌های کلیدی

غشای لایه نازک،

شار تراوایی،

نانولوله منگنز اکسید،

تصفیه آب،

نمک زدایی

غشاهای لایه نازک پلی آمیدی دارای نانولوله‌های اصلاح شده منگنز اکسید برای حذف یون‌های سدیم و مس

زینب فلاح‌نژاد^۱، غلامرضا باکری جعفرکلائی^{۱*}، احمد فوزی اسماعیل^۳

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، صندوق پستی ۴۸۴: ۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- آزمایشگاه تحقیقاتی فناوری‌های

نوبین غشایی

۳- اسکودای، جوهور، دانشگاه صنعتی مالزی، مرکز تحقیقاتی فناوری‌های غشایی پیشرفته

دریافت: ۱۳۹۹/۹/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۱۲

فرضیه: امروزه با توسعه صنایع مختلف و تخلیه فاضلاب‌های صنعتی، آلودگی محیط زیست و منابع آبی به‌طور گسترده رو به افزایش است. فناوری غشایی روشی پیشرفته و امیدوارکننده برای تصفیه آب و پساب است که از این میان فناوری نانوفیلترکردن به‌طور گسترده در زمینه تصفیه آب و نمک‌زدایی آب دریا به‌کار گرفته می‌شود.

روش‌ها: در این پژوهش، عملکرد غشاهای نانوفیلتری لایه نازک پلی آمیدی دارای نانولوله‌های منگنز اکسید و نانولوله‌های منگنز اکسید اصلاح شده و نشده بررسی شده است. پس از سنتز آب‌گرمایی نانولوله‌های منگنز اکسید، سطح داخلی نانولوله‌ها با پلی‌دوپامین اصلاح شده و سپس عملکرد آن‌ها در غشاهای لایه نازک پلی آمیدی (از نظر پس‌زنی یون‌های تک‌ظرفیتی و دوظرفیتی و شار تراوایی) بررسی شد.

یافته‌ها: نانولوله‌های اصلاح نشده و اصلاح شده با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) و پراش‌سنجی پرتو X (XRD) شناسایی شدند. همچنین، شکل‌شناسی و ساختار غشاهای لایه نازک با میکروسکوپی الکترونی پویشی نشر عبوری ارزیابی و عملکرد غشاهای با اندازه‌گیری شار تراوایی، زاویه تماس و مقدار پس‌زنی یون‌های سدیم و مس بررسی شد. غشای دارای ۰/۱۰٪ وزنی نانولوله اصلاح شده حداکثر مقدار شار آب خالص عبوری (۱۸/۶ L/m²h) را با افزایش معادل ۲۱/۸۸٪ در مقایسه با غشای پایه نشان داد. آب‌دوست‌کردن نانولوله‌ها و ایجاد منفذهای کوچک در سطح لایه نازک غشاهای به افزایش شار تراوایی منجر شده است، ضمن اینکه مسیر اضافی برای تراوایی آب از درون نانولوله‌ها نیز وجود دارد. حداکثر پس‌زنی یون سدیم (۹۷/۰۲٪) برای غشای دارای ۰/۲٪ وزنی نانولوله‌های اصلاح شده را می‌توان به قرارگیری نانولوله‌ها روی یکدیگر و ممانعت فضایی بیشتر، کاهش قطر داخلی نانولوله‌ها به دلیل پوشش‌دهی و تراوایی آب از درون نانولوله‌ها نسبت داد.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

امروزه با توسعه و پیشرفت صنایع مختلف و تخلیه فاضلاب‌های صنعتی، آلودگی محیط‌زیست به‌طور گسترده رو به افزایش است. با توسعه و پیشرفت صنایع، آلودگی فلزات سنگین به مشکل مهم زیست‌محیطی تبدیل شده و توجه زیادی را جلب کرده است. فلزات سنگین سمی هستند و تهدید بزرگی برای محیط‌زیست و سلامت انسان به‌شمار می‌آیند. روش‌های کنونی حذف فلزات سنگین شامل رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی، جذب و جداسازی غشایی هستند. اما امروزه از این میان، روش‌های جداسازی غشایی روش مطلوبی برای حذف فلزات سنگین به‌شمار می‌آیند. فناوری غشایی روش پیشرفته و امیدوارکننده‌ای برای تصفیه آب و پساب فاضلاب است. فرایند نانوفیلتر کردن یکی از فرایندهای غشایی است که به‌طور گسترده در زمینه تصفیه آب و نمک‌زدایی آب دریا به‌کار گرفته می‌شود و عملکرد جداسازی آن بین فرایندهای فرفیلتری و اسمز معکوس است. غشاهای نانوفیلتری به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر جریان عبوری زیاد، پس‌زنی زیاد یون‌های دوظرفیتی و مصرف انرژی کم، به‌طور گسترده در زمینه تصفیه و خالص‌سازی آب، نمک‌زدایی آب دریا و جداسازی مواد آلی استفاده می‌شوند. مهم‌ترین خواص غشای ایده‌آل عبارت از نفوذپذیری زیاد، گزینش‌پذیری مطلوب و پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب است [۱]. غشاهای پلیمری و غیرآلی تحول چشمگیری در زمینه‌های گوناگون جداسازی نشان داده‌اند. اما، ضعف در نفوذپذیری و گزینش‌پذیری و هزینه‌های زیاد می‌تواند در کاربرد گسترده آن‌ها اختلال ایجاد کند. غشاهای پلیمری مقاومت شیمیایی کمتر، ناپایداری گرمایی و گزینش‌پذیری کمی دارند. افزون بر پلیمرها، کاربرد گسترده نانومواد از جمله نانولوله‌های کربن و زئولیت‌ها در جداسازی غشایی ارزیابی شده است [۲،۳].

معمولاً غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک در فرایند نمک‌زدایی نانوفیلتری به‌کار گرفته می‌شوند. این غشاهای دارای لایه پلی‌آمیدی نازکی روی زیرلایه متخلخل هستند که از راه پلیمرشدن سطحی تهیه شده‌اند. تشکیل لایه پلی‌آمیدی روی سطح غشا به افزایش شایان توجه نفوذپذیری آب منجر شده و در نهایت ساختار لایه‌متراکم پلی‌آمید موجب افزایش دفع نمک و گزینش‌پذیری غشا می‌شود. ارتباط نزدیکی میان نفوذپذیری و گزینش‌پذیری وجود دارد، به‌گونه‌ای که افزایش نفوذپذیری آب به کاهش پس‌زنی نمک منجر می‌شود. کاربرد گسترده نانومواد دستاوردهایی را در زمینه تصفیه آب و پساب به‌دست می‌دهد. غشاهای گوناگون مانند غشاهای لایه‌نازک می‌توانند گزینه بسیار مناسبی برای به‌کارگیری عملکرد مناسب نانومواد باشند. نانوذرات مختلف مانند زئولیت‌ها، سیلیکا و نانولوله‌های کربن را می‌توان در ساختار غشاهای

لایه‌نازک پلی‌آمیدی به‌کار گرفت تا آب‌دوستی غشاهای لایه‌نازک افزایش یابد و مسیریابی برای عبور مولکول‌های آب از میان آن‌ها فراهم شود [۴،۵]. در بسیاری موارد، انباشتگی و تجمع نانومواد و برهم‌کنش ضعیف میان نانومواد و لایه پلی‌آمیدی غشاهای لایه‌نازک به ناسازگاری سطحی نامطلوب میان این دو منجر می‌شود. نقص‌های ایجادشده در ساختار غشا (ایجاد سوراخ در ساختار لایه پلی‌آمیدی) به‌دلیل وجود نانوذرات می‌تواند به کاهش عملکرد جداسازی و ناپایداری عملیاتی منجر شود [۶،۷].

گزارش شده است، یون سدیم از راه غشا آسان‌تر نفوذ می‌کند، در حالی که یون فلزات سنگین برای عبور از غشا با مقاومت بیشتری مواجه می‌شوند. غشاهای نانوفیلتری در بسیاری از موارد می‌توانند نمک مس و آلاینده‌های آلی را حذف کنند [۸]. در میان نانومواد فلزی، منگنز اکسید (MnO_2) به‌دلیل پایداری زیاد، سازگاری با محیط‌زیست، کم‌هزینه‌بودن و سمی‌نبودن بسیار مورد توجه است [۹]. نانولوله‌های منگنز دی‌اکسید همانند مواد متخلخل به‌دلیل داشتن ساختار لوله‌ای، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی نشان می‌دهند.

همچنین، تشکیل و پلیمرشدن پلی‌دوپامین از دوپامین در محیط قلیایی، روشی را برای پوشش‌دهی و اصلاح نانوذرات ارائه می‌کند که می‌توان از آن در کاهش قطر داخلی نانولوله‌ها استفاده کرد. در پژوهش پیشین [۱۰]، اصلاح و پوشش‌دهی نانوذرات تیتانیم اکسید به‌وسیله پلی‌دوپامین ارزیابی شد. در این پژوهش، با جایگزینی نانولوله تیتانیم اکسید با نانولوله منگنز اکسید که دارای ساختار لوله‌ای یکنواخت‌تری است، عملکرد پایداری در غشاهای لایه‌نازک اصلاح‌شده حاصل شده است. هدف از این پژوهش، ارتقا عملکرد غشاهای نانوفیلتری لایه‌نازک به‌کمک نانولوله‌های منگنز اکسید اصلاح‌شده-اصلاح‌شده در ساختار غشاهای نانوفیلتری و استفاده از نانولوله‌ها به‌عنوان مسیر عبور آب و حذف یون‌ها با قطر مشخص است. در این پژوهش، نانولوله‌ها به‌عنوان مسیریابی برای عبور مولکول‌های آب عمل می‌کنند. پیش‌بینی می‌شود، عملکرد غشا و عبوردهی یون‌ها با افزودن نانولوله‌های اصلاح‌شده در ماتریس پلیمری بهبود یابد. در مقایسه با نانوذرات منگنز اکسید، نانولوله‌های آن به‌دلیل داشتن نسبت سطح به حجم زیاد، کاربرد ویژه‌ای در بهبود عملکرد غشاهای نانوساختار دارند. در پژوهش حاضر، ابتدا سنتز نانولوله‌های منگنز اکسید انجام شد. سپس، سطح داخلی نانولوله‌های سنتز شده با پلی‌دوپامین پوشش یافت تا افزون بر افزایش آب‌دوستی نانولوله‌ها، قطر داخلی آن‌ها کاهش یابد و عبوردهی یون‌ها تحت کنترل قرار گیرد. پس از سنتز نانولوله‌ها و اصلاح آن، غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی با استفاده از نانولوله‌ها سنتز شدند و مقدار پس‌زنی یون‌های سدیم تک‌ظرفیتی، مس دوظرفیتی و عبوردهی آب آن‌ها بررسی شد.

تجربی

مواد

از پلی سولفون P-1700، حلال N-متیل پیرولیدون (NMP)، پلی وینیل پیرولیدون Sigma با وزن مولکولی ۱۰,۰۰۰ (به عنوان تشکیل دهنده حفره) و عامل سطح فعال Triton x-100 برای تهیه غشاهای زیرلایه استفاده شد. برای سنتز نانولوله‌های منگنز اکسید، از پتاسیم پرمنگنات (KMnO₄) و هیدروکلریک اسید (قطران شیمی) استفاده شد. برای پوشش دهی سطح داخلی نانولوله‌های منگنز اکسید، محلول دوپامین هیدروکلرید (۴۰ mg/mL) از شرکت دارویی کاسپین تأمین به کار گرفته شد. برای بررسی عملکرد غشاهای سنتز شده، از نمک سدیم کلرید (ایرانی) و مس سولفات (II) پنج آبه محصول Merck استفاده شد. در سنتز غشاهای لایه نازک، متافیلن دی آمین (MDC)، تری مزوئیل کلرید (TMC) و حلال آلی نرمال هگزان (ایرانی) به کار گرفته شدند.

دستگاه‌ها

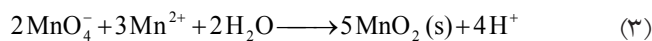
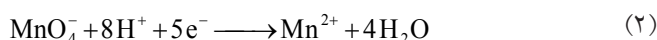
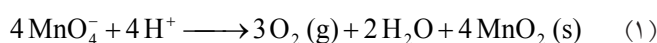
آزمون BET نمونه‌ها با دستگاه Belsorp mini ساخت ژاپن انجام شد. برای بررسی ساختار پیوندها روی نانولوله‌ها، طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) Perkin Elmer-Spectrum 65 و برای بررسی ساختار بلوری نانولوله‌ها، پراش سنج پرتو X (XRD) Bruker AXS (D8 Advance) به کار گرفته شدند. از میکروسکوپ‌های نیروی اتمی (TEM) Philips 208S، الکترونی پوششی نشر میدانی (FE-SEM) ZEISS Sigma و الکترونی پوششی مدل TESCAN Vegan3 برای نمونه‌ها و غشاهای استفاده شد. زاویه تماس غشاهای دستگاه Sharif Solar مدل CA 500 اندازه گیری شد. بدین منظور، زاویه تماس در حداقل ۱۵ نقطه روی سطح غشا اندازه گیری و متوسط آن گزارش شد. برای سنتز نانولوله‌های منگنز اکسید و غشاهای لایه نازک از گرم‌خانه Shimadzu، همزن مغناطیسی ساخت شرکت پلی ایده آل پارس، ترازیوی رقمی AZ با دقت ۰/۰۰۰۱ و برای سنجش رسانندگی الکتریکی محلول عبوری از رسانش سنج AZ استفاده شد.

روش‌ها

سنتز نانولوله‌های منگنز اکسید و اصلاح آن‌ها

یکی از فرایندهای متداول برای ساخت نانولوله‌های MnO₂، روش آب گرمایی است. در دماهای زیاد، محلول اسیدی KMnO₄ از دو مسیر واکنشی متفاوت به MnO₂ تبدیل می‌شود. در مسیر واکنش (۱)، به دلیل ناپایداری ذاتی محلول پرمنگنات، ممکن است، پرمنگنات تجزیه شود. این واکنش در محیط اسیدی سریع‌تر انجام می‌شود. در

مسیر واکنش (۲)، ابتدا محلول اسیدی پرمنگنات به Mn²⁺ و سپس در واکنش بعدی (واکنش (۳))، پرمنگنات اضافی Mn²⁺ را اکسید کرده و نانولوله‌های MnO₂ حاصل می‌شود [۱۱]. در این پژوهش، ۳/۹۸ g پتاسیم پرمنگنات و ۱۰ mL هیدروکلریک اسید ۳۸٪ به ۲۵۰ mL آب اضافه شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس، محلول مزبور به اتوکلاو منتقل شد و اتوکلاو به مدت ۱۲ h در دمای ۱۸۰°C قرار داده شد تا واکنش تشکیل نانولوله‌های MnO₂ تکمیل شود. پس از خنک شدن اتوکلاو تا دمای محیط، رسوبات قهوه‌ای رنگ ته‌نشین شده چند مرتبه با آب یون زدوده شست و شو داده شد تا ناخالصی‌های احتمالی یا یون‌های اضافی خارج شود. سپس، جامد حاصل به مدت ۱۲ h درون گرم‌خانه با دمای ۶۰°C خشک شد [۱۲]. نانولوله‌های منگنز اکسید با عنوان MnO₂ نام گذاری شدند.



پوشش دهی سطح داخلی نانولوله‌های منگنز اکسید

پوشش دهی با پلی دوپامین فرایند شیمیایی مستقل بوده که ممکن است، تمام ویژگی‌های سطحی مواد را تغییر دهد. با پوشش دهی مواد با پلی دوپامین، ساختار ماده بسیار پایدار می‌شود و قابلیت جذب و کاهش مولکول‌های آلی، غیر آلی و یون‌های محلول در آب افزایش می‌یابد [۱۳]. برای اصلاح سطح داخلی نانولوله‌های منگنز اکسید با پلی دوپامین، ابتدا ۱ g نانولوله منگنز اکسید به کمک فراصوت دهی درون آب پخش شد. سپس، ۵ mL محلول دوپامین هیدروکلرید به تعلیق نانولوله در آب اضافه شد. تعلیق تهیه شده به مخزن فلزی دارای خروجی گاز منتقل شد. فشار داخل مخزن به مدت ۱ h به کمک پمپ خلأ تا مقدار ۵۴۰ mL جیوه کاهش داده شد. این روند موجب خروج هوا از داخل نانولوله‌ها و ورود محلول دوپامین به داخل آن‌ها می‌شود. سپس، نانولوله‌ها با صافی از تعلیق مزبور جدا شده و چند مرتبه با آب یون زدوده شست و شو شدند تا تمام دوپامین‌های موجود بر سطح خارجی نانولوله‌ها حذف شود. پس از آن، با همین روش، محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید را به داخل نانولوله‌ها وارد کرده تا فرایند پلیمر شدن دوپامین داخل نانولوله و تشکیل آن روی سطح داخلی نانولوله انجام شود. بدین ترتیب پلی دوپامین داخل مجرا یا روی دیواره داخلی نانولوله‌ها قرار می‌گیرد [۱۴، ۱۵]. نانولوله‌های منگنز

آزمایش‌های نانوفیلتری

شار عبوری و پس‌زنی غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی سنتز شده با تجهیزات آزمایشگاهی نانوفیلتری جریان متقاطع در غلظت ثابت خوراک‌های سنتزی دارای یون‌های سدیم و مس و فشار ۵ bar اندازه‌گیری شد. تمام آزمایش‌ها در pH خنثی و دمای محیط (۲۷-۲۵°C) انجام شدند. خوراک‌های سنتزی استفاده شده (دارای نمک سدیم کلرید و مس سولفات) کاملاً پایدار و بدون هر نوع ناخالصی و ذرات معلق بودند. تمام غشاها به مدت ۱ h زیر فشار ۵ bar قرار گرفتند تا شار عبوری از آن‌ها به حالت پایدار برسد. سپس، با افزایش فشار تا ۷ bar و کاهش فشار تا ۵ bar به‌طور متناوب، فرایند فشردگی انجام شد تا شار عبوری از غشاها به پایدارترین حالت ممکن برسد. در ادامه، آزمایش‌های مربوط به تعیین شار و پس‌زنی غشا در فشار ۵ bar انجام شد. تمام آزمایش‌های نانوفیلتری برای حداقل سه غشای استفاده نشده انجام شدند و برای تعیین شار و پس‌زنی هر غشا، سه مرتبه نمونه‌گیری انجام شد و در نهایت، میانگین نتایج گزارش شد. زمان نمونه‌گیری از هر غشا حدود ۴ h بود.

نتایج و بحث

تحلیل و بررسی سطح نانوذرات سنتز شده، بحث بسیار مهم و حائز اهمیتی است که باید به‌دقت بررسی شود. از این‌رو، باید ساختار نانولوله‌های سنتز شده و اصلاح شده جداگانه بررسی شود.

آزمون BET

در جدول ۱ نتایج آزمون BET نانولوله‌های اصلاح‌نشده MnO_2 و اصلاح شده $PDMnO_2$ آمده است. اساس نظریه BET بر جذب گاز روی سطح مواد است. این پدیده به‌وسیله نیروهای واندروالسی توجیه شده است. لایه نازکی از جزء جذب‌شونده (اتم، مولکول و یون) روی سطح ماده ایجاد می‌شود. روند جذب می‌تواند فیزیکی

اکسید پوشش یافته با پلی‌دوپامین با عنوان $PDMnO_2$ نام‌گذاری شدند.

سنتز غشاهای زیرلایه پلی‌سولفون

برای تهیه غشاهای زیرلایه از روش وارونگی فاز استفاده شد. محلول پلیمری برای تهیه غشاهای زیرلایه از حل شدن پلی‌سولفون (۱۴٪ وزنی) و Triton x-100 + PVP (۳٪ وزنی) در حلال NMP تهیه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی همزده شد تا پلیمر کاملاً حل شود. سپس، در دمای معمولی حباب‌زدایی شد تا حباب‌های ایجاد شده در محلول خارج شوند. محلول حباب‌زدایی شده با میله شیشه‌ای روی سطح شیشه‌ای تمیز به‌شکل فیلم نازک درآمده بلافاصله درون حمام انعقاد دارای آب یون‌زدوده قرار داده شد. پس از چند دقیقه، غشای پلی‌سولفون تشکیل شده از سطح شیشه جدا شده به حمام آب دیگری به مدت یک‌روز منتقل شد تا حلال باقی‌مانده در ساختار غشا کاملاً خارج شود.

سنتز غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی

غشای زیرلایه پلی‌سولفون روی سطح شیشه به‌وسیله چسب نواری ثابت شد، سپس به مدت ۱۲۰ s درون ۵۰ mL محلول آبی MPD، ۲٪ وزنی و نانولوله قرار داده شد. شایان ذکر است، غلظت نانولوله در محلول MPD از ۰/۱٪ وزنی تا ۰/۲٪ وزنی متغیر بود. غشا پس از برداشتن محلول اضافی از روی سطح آن، به مدت ۱۰ s درون ۱۰۰ mL محلول آبی ۰/۱٪ وزنی TMC (در حلال نرمال هگزان) قرار گرفت. در ادامه، غشای لایه‌نازک پلی‌آمیدی حاصل به مدت ۱۵ min درون گرم‌خانه قرار داده شد تا لایه‌نازک تشکیل شده پخت شود [۱۶].

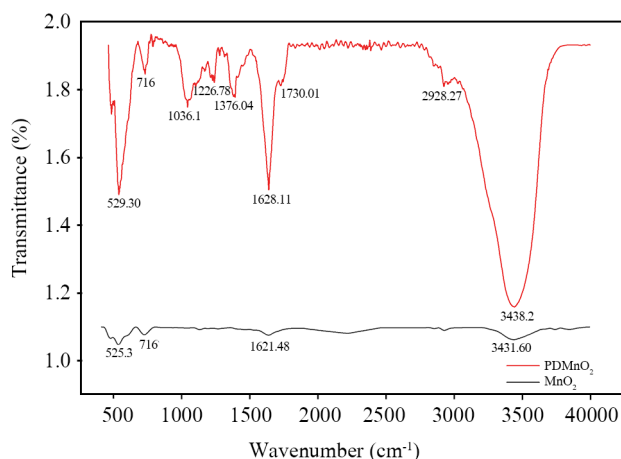
محلول خوراک

برای تهیه محلول‌های خوراک با غلظت ثابت، ۲۰۰ mg نمک سدیم کلرید در ۱ L محلول (معادل ۷۸/۶ mg/L یون سدیم) و ۵۰۰ mg نمک مس سولفات (II) پنج‌آبه در ۱ L محلول (معادل ۱۲۸ mg/L یون مس) تهیه شد.

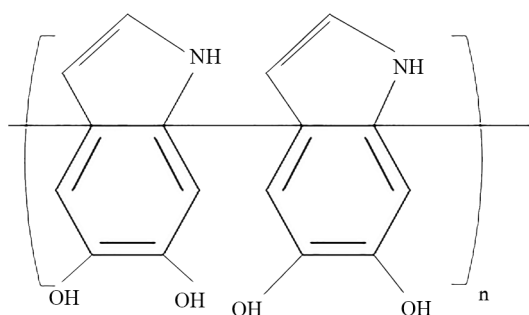
جدول ۱- نتایج آزمون BET مربوط به نانولوله‌های اصلاح‌نشده MnO_2 و اصلاح شده $PDMnO_2$.

Table 1. BET test results for modified ($DMnO_2$)/unmodified (MnO_2) nanotubes.

Nanotube	Theory BET			Theory Langmuir	
	v_m (cm^3/g)	Specific surface (cm^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	v_m (cm^3/g)	Specific surface (cm^2/g)
MnO_2	13.289	57.838	0.1026	26.20	114.04
$PDMnO_2$	1.876	8.167	0.0599	3.25	14.13



(a)



(b)

شکل ۱- (a) طیف‌های FTIR نانولوله‌های سنتز شده MnO_2 و $PDMnO_2$ و (b) ساختار مولکولی پلی‌دوپامین تشکیل شده روی سطح داخلی نانولوله‌ها.

Fig. 1. (a) FTIR spectra of MnO_2 and $PDMnO_2$ synthesised nanotubes and (b) molecular structure of polydopamine formed on the inner surface of the nanotubes.

نانولوله‌های MnO_2 مربوط هستند. پیک‌های واقع در ۱۲، ۱۸، ۲۸، ۳۷، ۶۰ و 68° به صفحه‌های MnO_2 مربوط هستند. شدت قله‌های پراش متناسب با مقدار مواد است، به طوری که شدت بیشتر قله پراش نشانگر مقدار بیشتری از صفحه‌های MnO_2 و شدت پراکندگی آن‌هاست [۲۱، ۲۲]. نبود تغییر الگوی بلوری نانولوله‌های اصلاح شده و نشده حاکی از آن است که پلی‌دوپامین پوشش یافته روی سطح داخلی نانولوله‌ها اثری بر ساختار بلوری آن‌ها نداشته است [۲۸].

بار سطحی نانولوله‌ها

برای بررسی بار سطحی نانولوله‌ها، آزمون نقطه pH_{PZC} انجام شد. pH_{PZC} به pH ای گفته می‌شود که در آن بار روی سطح نانولوله‌ها

یا شیمیایی باشد. جذب فیزیکی مربوط به نیروهای واندروالسی و جذب شیمیایی ناشی از واکنش شیمیایی میان سطح جامد و جاذب (گاز) است [۱۷]. مطابق با نتایج آزمون BET، v_m حجم گازی است که به شکل تک‌لایه روی سطح حفره‌های داخلی ذرات جذب می‌شود و حجم کل حفره یا تخلخل نانوذرات به مقدار گاز جذب شده مرتبط است. مقدار گاز جذب شده با سطح و ساختار مواد ارتباط دارد [۱۸]. نظریه جذب BET برای شرایط جذب چندلایه و برطرف کردن نقص‌های نظریه Langmuir ارائه شده است [۱۷]. در نظریه BET، جذب چندلایه در مکان‌هایی روی می‌دهد که تمام لایه‌ها در تعادل باشند (و هیچ نوع برهم‌کنشی با یکدیگر نداشته باشند). بنابراین، معادله Langmuir را می‌توان برای هر لایه استفاده کرد [۱۹]. با توجه به نتایج آزمون BET، کاهش v_m در جدول ۱ (در نظریه BET و Langmuir) ناشی از بارگذاری و تشکیل پلی‌دوپامین روی سطح داخلی نانولوله‌های MnO_2 سنتز شده است.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

شکل ۱ (a) طیف FTIR نانولوله‌های اصلاح شده و نشده و شکل ۱ (b) ساختار مولکولی پلی‌دوپامین و پیوندهای موجود را نشان می‌دهد. پیک‌های $525/3$ و 716 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های اکسیژن-فلز ($Mn-O$) نانولوله‌های MnO_2 [۲۰] و پیک $1621/48$ cm^{-1} در نانولوله‌های MnO_2 نشانگر ارتعاش‌های کششی $O-Mn-O$ است [۲۱]، در حالی که پیک در $3431/60$ cm^{-1} می‌تواند نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی گروه‌های $OH-$ مربوط به آب جذب شده باشد [۲۲]. در نانولوله‌های اصلاح شده، پیک $1628/11$ cm^{-1} به واحد ایندول در ساختار پلی‌دوپامین مربوط است [۲۳، ۲۴]. همچنین، پیک $1628/11$ cm^{-1} برای نانولوله اصلاح شده $PDMnO_2$ نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی $C=C$ حلقه آروماتیک پلی‌دوپامین است و شدت افزایش پیک در $3438/2$ cm^{-1} به دلیل افزایش ارتعاش‌های کششی گروه‌های $OH-$ و $N-H$ است [۲۵]. پیک‌های $1036/1$ ، $1376/04$ و $1730/01$ cm^{-1} برای نانولوله‌های $PDMnO_2$ به ارتعاش‌های کششی $C-O$ پلی‌دوپامین و پیک جدید در $1226/78$ cm^{-1} به ارتعاش $N-H$ پیوندهای آمید (III) مربوط هستند. پیک‌های مربوط به پیوند آمید (III) در محدوده $1300-1200$ cm^{-1} ناشی از حرکت‌های کششی $C-N$ و خمشی $N-H$ هستند [۲۶، ۲۷].

پراش‌سنجی پرتو X

شکل ۲ الگوهای XRD نانولوله‌های سنتزی اصلاح شده و نشده را نشان می‌دهد. تمام پیک‌های پراش به ساختار بلوری چهاروجهی

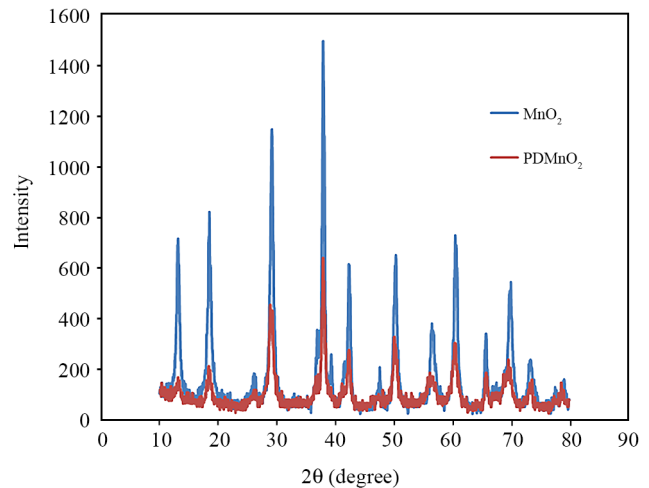
اصلاح‌شده اندکی منفی‌تر از نانولوله‌های اصلاح‌نشده است که این موضوع می‌تواند موجب افزایش اثر Donnan در پس‌زنی یون‌ها شود [۳۰].

آزمون‌های میکروسکوپی TEM و FE-SEM

در شکل‌های ۴ (a) و (b) عکس‌های TEM نانولوله‌های سنتز شده MnO_2 و $PDMnO_2$ نشان داده شده است. با مقایسه و بررسی عکس‌ها در شکل‌های ۴ (a) و (b) دیده می‌شود، ساختار لوله‌ای نانولوله‌های سنتز شده تغییر نکرده و دیواره داخلی نانولوله‌های $PDMnO_2$ اندکی ضخیم‌تر و تیره‌تر از نانولوله‌های MnO_2 است. شواهد حاکی از این است که پوشش دهی نانولوله‌های MnO_2 با پلی‌دوپامین کاملاً موفقیت‌آمیز است. خطوط خاکستری روشن در سطوح داخلی نانولوله‌های MnO_2 نشانگر خطوط خاکستری روشن در سطوح داخلی نانولوله‌های MnO_2 نشانگر پوشش دهی داخلی نانولوله‌ها با پلی‌دوپامین است و هیچ‌گونه تغییر شکل و پوشش دهی پلی‌دوپامین روی سطح خارجی نانولوله‌ها وجود ندارد و ساختار لوله‌ای آن‌ها تغییری نکرده است. همچنین در شکل ۴ (c) عکس FE-SEM نانولوله‌های اصلاح‌نشده MnO_2 نشان داده شده است که در آن، ساختار لوله‌ای کاملاً یکنواخت نانولوله‌ها مشخص است ضمن اینکه طرح‌واره فرایند شکل‌گیری نانولوله‌های MnO_2 (در زمان ۱۶۰ min تا ۱۲ h) در شکل ۴ (d) نشان داده شده است [۳۱].

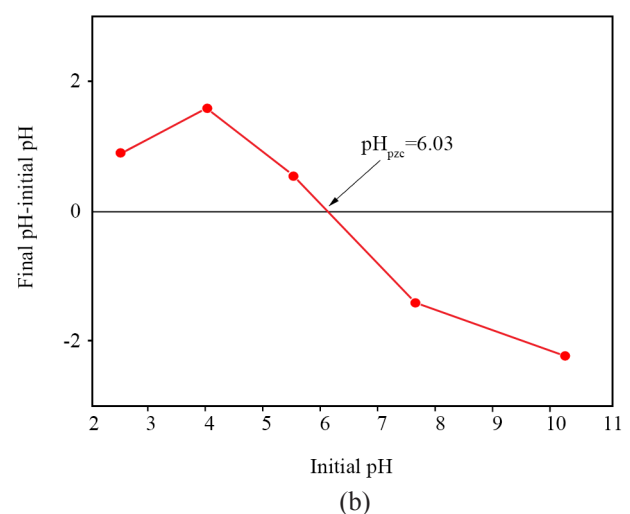
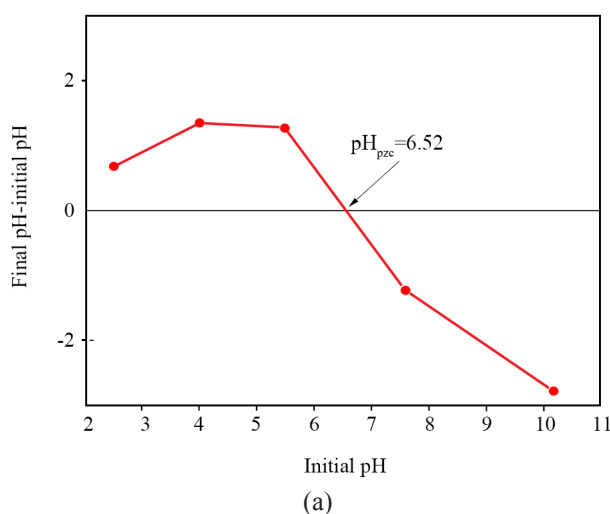
میکروسکوپی الکترونی پوششی و نیروی اتمی غشاهای لایه‌نازک

تغییرات ساختار و شکل‌شناسی سطح غشاها به کمک آزمون میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) (شکل ۵) با وضوح زیاد مشاهده شده است. عکس‌های SEM سطح (a) ۵ تا (c) ۵ و مقطع

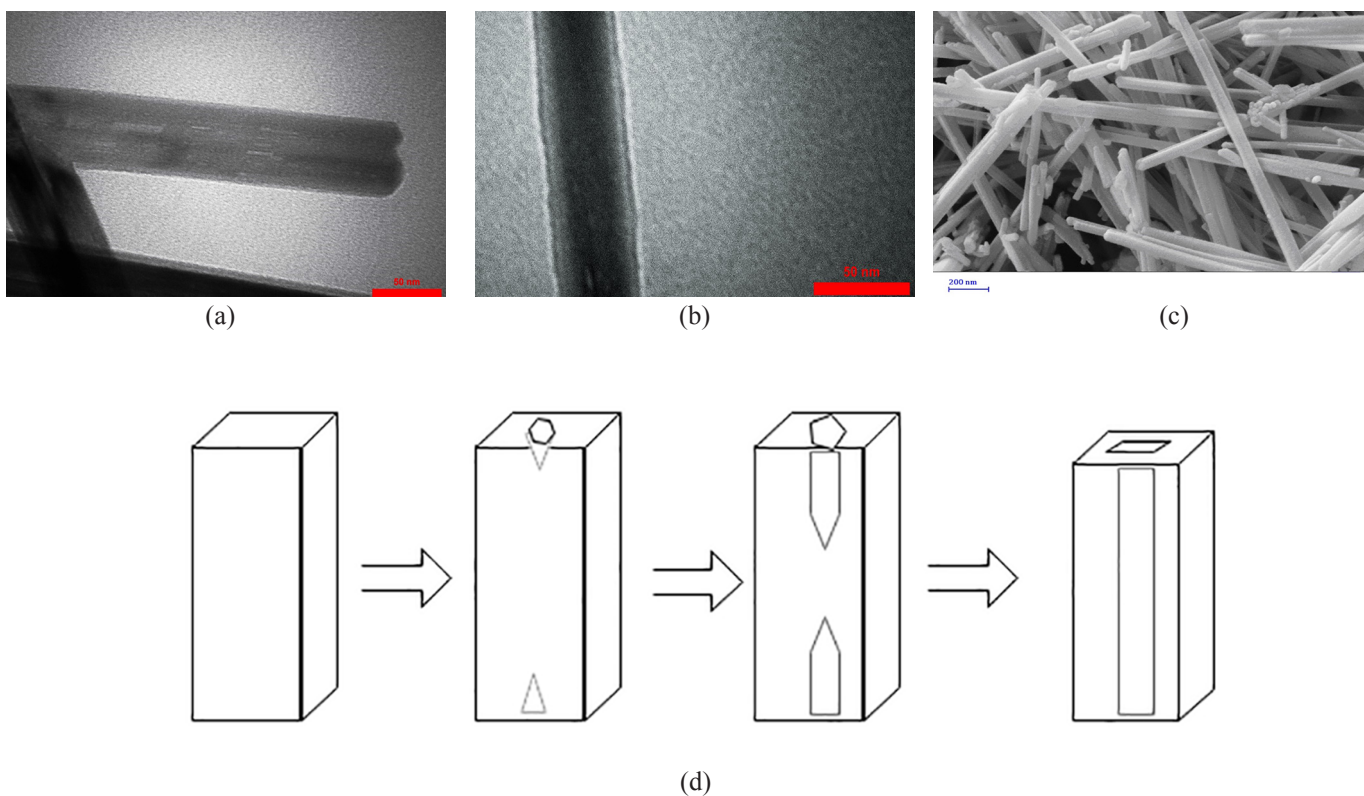


شکل ۲- الگوهای XRD نانولوله‌های سنتز شده MnO_2 و $PDMnO_2$.
Fig. 2. XRD patterns of MnO_2 and $PDMnO_2$ nanotubes.

صفر است. برای تعیین pH_{pzc} ابتدا ۱۰ mL محلول ۰/۱ مولار NaCl در ظرف‌هایی ریخته شده و با محلول ۰/۱ مولار HCl و محلول ۰/۱ مولار NaOH، pH اولیه آن‌ها بین ۲ تا ۱۰ تنظیم شد. سپس، ۰/۱ g نانولوله به ظرف‌ها افزوده و به مدت ۴۸ h درون تکاننده همزده شد. با اندازه‌گیری pH نهایی و کم کردن از pH اولیه و رسم آن برحسب pH اولیه، مقدار pH_{pzc} به دست آمد [۲۹]. نتایج pH_{pzc} نانولوله‌های اصلاح‌شده و نشده در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به کاهش pH_{pzc} نانولوله اصلاح‌شده در مقایسه با نانولوله اصلاح‌نشده، pH محلول‌های خوراک (pH=۷)، سطح نانولوله‌های



شکل ۳- نتایج آزمایش pH_{pzc} برای: (a) نانولوله اصلاح‌نشده MnO_2 و (b) نانولوله اصلاح‌شده $PDMnO_2$.
Fig. 3. pH_{pzc} test results for: (a) unmodified MnO_2 nanotube and (b) modified $PDMnO_2$ nanotube.



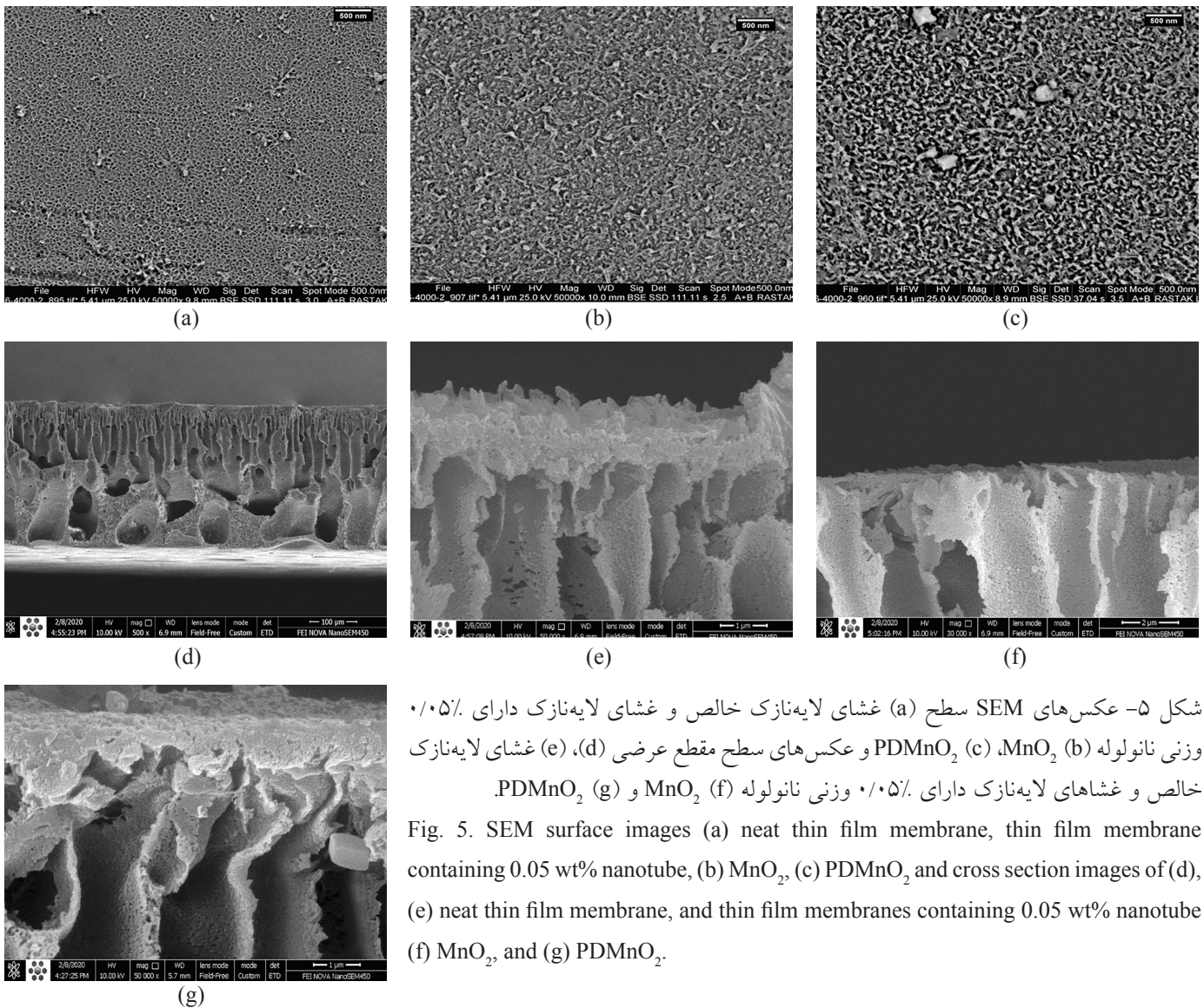
شکل ۴- عکس‌های TEM: (a) MnO_2 , (b) $PDMnO_2$, (c) عکس FE-SEM نانولوله MnO_2 و (d) طرح‌واره فرایند شکل‌گیری نانولوله‌های MnO_2 (طی ۱۶۰ min تا ۱۲ h).

Fig. 4. TEM images of: (a) MnO_2 , (b) $PDMnO_2$, (c) FE-SEM image of MnO_2 nanotube and (d) the schematic for formation process of MnO_2 nanotubes (during 160 min to 12 h).

مؤثر فیلترکردن شود. با زبری بیشتر سطح غشا، مولکول‌های آب به‌سرعت از میان غشا عبور می‌کنند، در نتیجه شار عبوری از غشاهای لایه‌نازک خالص اندکی بیشتر از غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌نشده می‌شود [۳۵،۳۶]. همان‌طور که در شکل ۵ (a) دیده می‌شود، سطح غشاهای لایه‌نازک خالص ساختاری دانهای (granular) با گره‌های مساوی یکنواخت دارد. این ساختار سطح ناشی از واکنش سریع و یکنواخت میان MPD و TMC است [۳۶،۳۷]. از لحاظ نظری، سطح زیر تماس بیشتری با آب دارد. در نتیجه، به شار عبوری بیشتر منجر می‌شود. زبری سطح با واکنش میان MPD و TMC ارتباط دارد. در نتیجه موجب تشکیل گره‌ها و پستی و بلندی‌های متعدد می‌شود [۳۷-۳۹]. پس از افزایش نانوذرات به لایه پلی‌آمیدی، صاف و هموارشدن سطح لایه‌نازک می‌تواند ناشی از کم‌بودن گروه‌های عاملی آمین یا مقاومت نفوذ ذاتی مونومرهای پلیمرشده سطحی باشد [۴۰].

با بررسی عکس‌های لایه‌نازک غشاها (شکل ۵ (f) و (g)) دیده می‌شود، ضخامت لایه‌نازک تشکیل‌شده روی زیرلایه پلی‌سولفون تابعی از وجود نانولوله‌ها در ساختار لایه‌نازک است. با توجه به

غشاهای لایه‌نازک پایه ۵ (d) و ۵ (e) و لایه‌نازک دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله MnO_2 و $PDMnO_2$ در شکل ۵ (f) و (g) با وضوح زیاد نشان داده شدند. عکس‌های SEM سطح غشاها حاکی از آن است که سطح تمام غشاها دارای پستی و بلندی‌هایی (ridge valley) هستند که در تمام غشاهای پلی‌آمیدی لایه‌نازک به‌دلیل واکنش میان مونومرهای TMC و MPD در فرایند پلیمرشدن سطحی، نمایان است [۳۲،۳۳]. ساختار برگ‌مانند به‌تدریج با افزایش نانولوله اصلاح‌شده و نشده از بین می‌رود و ساختار گره‌مانند غیرشفاف ظاهر می‌شود [۳۴]. مطابق با نتایج AFM (شکل ۶)، سطوح غشاهای لایه‌نازک در مقایسه با غشای لایه‌نازک خالص (شکل ۵ (a)) اندکی صاف‌تر شده‌اند. این موضوع بدین دلیل است که عملکرد سطح غشاهای پلی‌آمیدی لایه‌نازک به نحوه قرارگیری نانولوله‌ها وابسته است. این پدیده می‌تواند ناشی از افزایش نانولوله‌ها و کاهش سرعت واکنش میان MPD و TMC باشد [۳۲]. مطابق شکل ۶، افزایش زبری سطح غشای لایه‌نازک خالص در مقایسه با غشای دارای نانولوله اصلاح‌نشده می‌تواند موجب افزایش مساحت



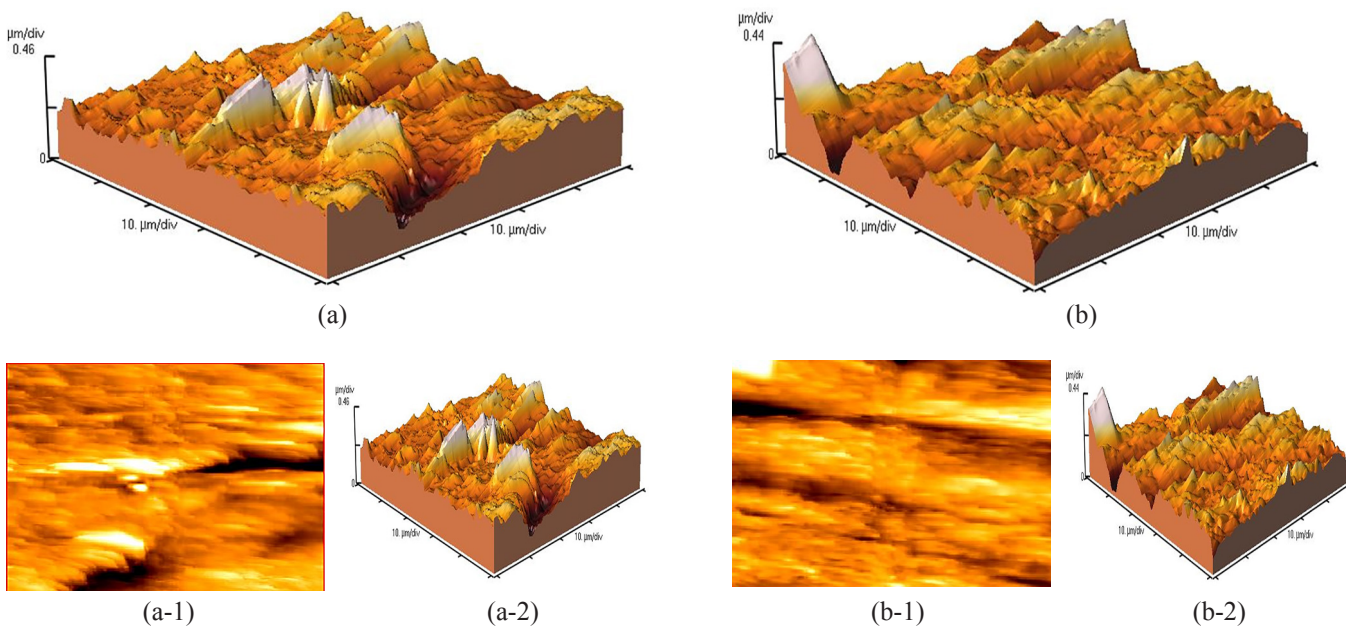
شکل ۵- عکس‌های SEM سطح (a) غشای لایه‌نازک خالص و غشای لایه‌نازک دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله (b) MnO_2 ، (c) $PDMnO_2$ و عکس‌های سطح مقطع عرضی (d)، (e) غشای لایه‌نازک خالص و غشاهای لایه‌نازک دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله (f) MnO_2 و (g) $PDMnO_2$.

نانولوله‌های اصلاح‌شده (غلظت ۰/۰۵ و ۰/۲۰٪ وزنی) آب دوستی غشا بهبود می‌یابد که این موضوع به بهبود شار عبوری آب منجر می‌شود [۴۱، ۴۲]. ابتدا با افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح‌نشده زاویه تماس غشا افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد، در حالی که برای غشاهای اصلاح‌شده، زاویه تماس روندی نوسانی دارد. افزودن نانولوله‌ها به غشاهای لایه‌نازک به پدیده‌هایی منجر می‌شوند که هر یک اثر خود را بر زاویه تماس نشان می‌دهند. قرارگیری تصادفی و نیز انباشتگی نانولوله‌ها می‌تواند موجب افزایش زبری سطح و در نهایت افزایش زاویه تماس در غشا شوند. از سوی دیگر، وجود گروه‌های عاملی بر سطح خارجی نانولوله‌ها موجب بهبود خاصیت آب‌دوستی غشا می‌شود. نقص یا گرفتگی حفره‌های سطحی غشا با افزایش نانولوله‌ها ایجاد می‌شود که پدیده اول و دوم به ترتیب به کاهش و

شکل ۵ (d)، زیرلایه ساختار حفره‌های انگشتی را دارد که موجب کاهش مقاومت آن در برابر عبور مولکول‌های آب می‌شود. این نوع شکل‌شناسی به‌طور مؤثر می‌تواند عبور مولکول‌های آب را آسان کند و موجب بهبود عبوردهی آب شود [۳۲].

بررسی زاویه تماس غشا

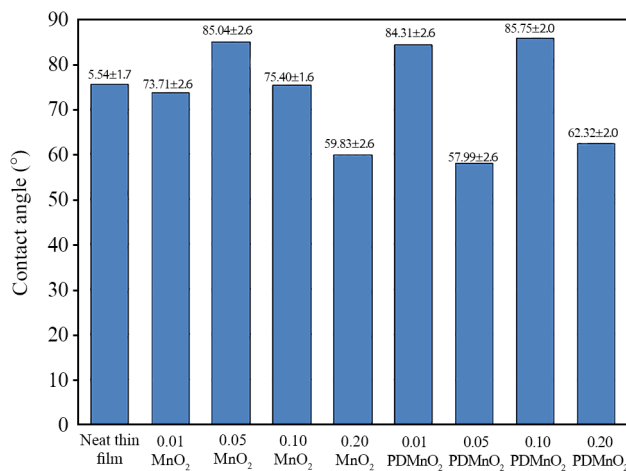
زاویه تماس غشا (شکل ۷)، برای حداقل ۱۵ نقطه از سطح غشا انجام و متوسط آن گزارش شده است. زاویه تماس غشا ماهیت آب‌دوستی سطح را نشان می‌دهد. باید توجه داشت، زبری سطح غشاها می‌تواند با افزایش غلظت نانولوله‌ها تغییر یابد که این موضوع می‌تواند بر زاویه تماس اثرگذار باشد. همچنین، افزایش گروه‌های عاملی آب‌دوست به افزایش آب‌دوستی منجر می‌شود. با افزایش غلظت



شکل ۶- عکس‌های میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) دوبعدی و سه‌بعدی برای غشاهای لایه نازک: (a) خالص و (b) دارای ۰/۰۵٪ وزنی نانولوله اصلاح‌نشده.

Fig. 6. 2D and 3D atomic force microscopy (AFM) images for thin film membranes: (a) neat and (b) containing 0.05 wt% of unmodified nanotubes.

به دلیل وجود نانولوله‌های اصلاح‌شده باشد [۳۲]. وجود نانولوله‌های اصلاح‌نشده درون ساختار لایه نازک غشاهای می‌تواند به شکل کانال عمل کند و در نهایت موجب افزایش آب‌دوستی به دلیل بهبود عبور



شکل ۷- زاویه تماس غشاهای پلی آمیدی دارای غلظت‌های مختلف نانولوله‌های MnO₂ و PDMnO₂.

Fig. 7. Contact angle of polyamide membranes containing different concentrations of MnO₂/PDMnO₂ nanotubes.

افزایش زاویه تماس منجر می‌شوند. وجود درشت مولکول‌های آب‌دوست پلی‌دوپامین بر سطح داخلی نانولوله‌های اصلاح‌شده می‌تواند به بهبود عبور آب از میان نانولوله‌ها و کاهش زاویه تماس منجر شود. نانولوله‌های اصلاح‌شده آب دوست می‌توانند آب را جذب کنند و موجب عبوردهی آب و در نتیجه کاهش زاویه تماس میان قطره آب و سطح غشا شوند [۴۳]. با توجه به روند گفته‌شده، با افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح‌شده (از ۰/۰۱٪ تا ۰/۰۵٪ وزنی)، زاویه تماس غشاهای از ۸۴/۳۱° به ۵۷/۹۹° کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند ناشی از ماهیت آب‌دوست نانولوله‌های اصلاح‌شده باشد. زاویه تماس سطح غشاهای لایه نازک دارای نانولوله‌های اصلاح‌شده (در غلظت ۰/۰۵٪ وزنی) از ۷۵/۵۴° برای غشای پایه به ۵۷/۹۹° کاهش می‌یابد که این موضوع نشان‌دهنده بهبود آب‌دوستی غشاهای به دلیل عملکرد نانولوله‌های اصلاح‌شده است. وجود گروه‌های آب‌دوست سطحی و ماهیت آب‌دوست نانولوله‌های اصلاح‌شده می‌تواند آب‌دوستی غشاهای لایه نازک را ارتقا دهد. با افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح‌شده (۰/۰۵٪ تا ۰/۲۰٪ وزنی) ابتدا زاویه تماس در غشا افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. افزایش زاویه تماس در ۰/۱۰٪ وزنی و کاهش زاویه تماس غشا در ۰/۲۰٪ وزنی به ترتیب می‌تواند ناشی از افزایش زبری سطح و افزایش آب‌دوستی غشا

حفره‌های غشایی منجر می‌شود که در نهایت مانع نفوذ آب از راه نانولوله‌ها می‌شود [۴۶].

همچنین، افزودن نانولوله‌ها می‌تواند موجب گرفتگی فضای بین‌زنجیری و حفره‌های غشایی شود. افزایش غلظت نانولوله اصلاح‌نشده به افزایش آب‌دوستی منجر شده است، اما نمی‌تواند اثر مثبتی بر شار عبوری از غشاهای لایه‌نازک داشته باشد. بنابراین، نانولوله‌های اصلاح‌نشده نمی‌توانند به‌خوبی نقش کاتالیزگری آب را داشته باشند. با افزایش مقدار نانولوله‌های اصلاح‌شده، شار عبوری روندی نوسانی دارد. بهبود شار عبوری از غشاهای لایه‌نازک دارای نانولوله‌های اصلاح‌شده به خواص نانولوله‌های اصلاح‌شده و اصلاح سطح داخلی آن‌ها مرتبط است. نانولوله‌ها می‌توانند در لایه پلی‌آمیدی به‌عنوان کانالی برای عبور مولکول‌های آب عمل کنند و با کاهش قطر داخلی آن‌ها می‌توان عبور یون‌ها را نیز تحت تأثیر قرار داد. نانولوله‌ها می‌توانند کانال‌های اضافی را در لایه پلی‌آمیدی زیاد کنند و شکل لوله‌ای آن‌ها منافذ بسیار ریزی را در ساختار غشا ایجاد می‌کند که می‌تواند موجب بهبود شار عبوری از غشا شود. نانولوله‌ها به‌عنوان کانال‌هایی برای عبور مولکول‌های آب عمل می‌کنند و با افزایش غلظت نانولوله‌ها در ساختار غشای پلی‌آمیدی، فضاهای خالی غشاها افزایش می‌یابد.

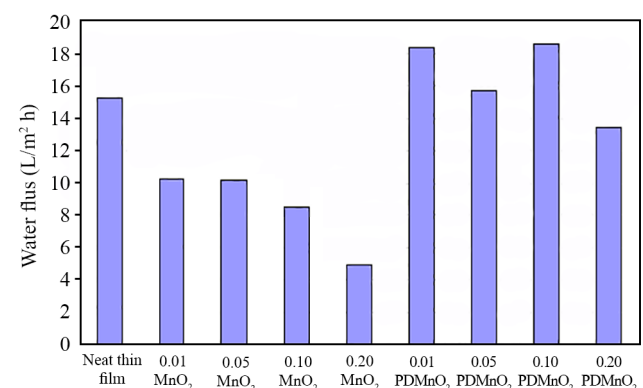
وجود لایه پلی‌دوپامین روی سطح داخلی نانولوله‌های اصلاح‌شده می‌تواند موجب عبوردهی آسان مولکول‌های آب از میان نانولوله‌ها، افزایش آب‌دوستی و در نهایت افزایش شار شود. مقاومت فضایی لایه پلی‌دوپامین در سطح داخلی نانولوله‌های اصلاح‌شده می‌تواند به جذب آب از میان نانولوله‌های اصلاح‌شده و افزایش آب‌دوستی منجر شود. نحوه آرایش مولکولی پلی‌دوپامین نیز می‌تواند بر عبور مولکول‌های آب به‌طور شایان توجهی اثرگذار باشد. حداکثر شار عبوری به غلظت ۰/۱۰٪ وزنی نانولوله PDMnO_2 مربوط است که در مقایسه با غشای لایه‌نازک خالص ۲۱/۶۰٪ ارتقا نشان می‌دهد. این افزایش شار عبوری به‌دلیل آب‌دوستی بیشتر غشاها در اثر افزایش غلظت نانولوله‌ها در لایه پلی‌آمیدی است که به‌طور مکمل، مسیرهای اضافی را در امتداد فضاهای نانولوله ایجاد می‌کند. با وجود کاهش فضای داخلی نانولوله‌های اصلاح‌شده به‌وسیله پلی‌دوپامین، اثر آب‌دوستی پلی‌دوپامین بر اثر ممانعت فضایی برتری داشته و شار عبوری با افزایش محتوای نانولوله‌های اصلاح‌شده افزایش می‌یابد. کاهش شار در غلظت ۰/۲۰٪ وزنی PDMnO_2 را می‌توان ناشی از پدیده گرفتگی حفره‌های غشایی دانست. گروه‌های آب‌دوست سطح غشاها (گروه‌های هیدروکسیل سطحی) با مولکول‌های آب پیوند می‌دهند، در نتیجه نفوذ آب با تشکیل پیوندهای قوی میان سطح غشا و

آب از میان نانولوله‌ها شود، اما گرفتگی حفره‌های غشایی به‌وسیله نانولوله‌های اصلاح‌نشده می‌تواند به افزایش مقاومت عبور آب منجر شود [۴۱]. کاهش انباشتگی نانولوله‌ها موجب کاهش زبری سطح و در نهایت افزایش آب‌دوستی غشاها می‌شود. با افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح‌شده و نشده و انباشتگی نانولوله‌ها روی یکدیگر زاویه تماس غشاها افزایش می‌یابد [۴۴].

عملکرد غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی دارای نانولوله‌های اصلاح‌شده و نشده

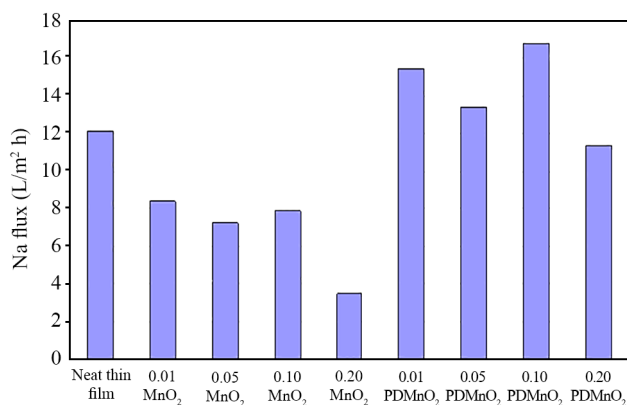
شار عبوری از غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی

اثر غلظت نانولوله‌ها بر عملکرد غشاهای لایه‌نازک را می‌توان با شار عبوری و پس‌زنی نمک بررسی کرد. شار عبوری آب خالص غشاهای لایه‌نازک در شکل ۸ نشان داده شده است. شار عبوری غشاها تحت تأثیر عوامل متعددی مانند خواص شکل‌شناسی (تخلخل، اندازه حفره و ضخامت لایه فعال) و آب‌دوستی غشاهاست [۴۵]. عوامل اثرگذار بر شار عبوری از غشاهای اصلاح‌شده و نشده عبارت از اثر بار سطحی و اثر دفع یون‌هاست. تجمع یون‌ها بر سطح غشا با افزایش بار یون‌ها افزایش یافته و در نتیجه شار عبوری از غشاها کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت نانولوله‌ها در لایه‌نازک، کانال‌هایی ایجاد می‌شوند که موجب افزایش شار عبوری از غشا می‌شود. افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح‌نشده به افزایش گرفتگی حفره‌های غشایی منجر می‌شود و در نتیجه شار عبوری از غشاهای لایه‌نازک را کاهش می‌دهد. با افزایش مقدار نانولوله‌های اصلاح‌نشده، شار عبوری به‌تدریج کاهش می‌یابد. مقادیر زیاد نانولوله‌ها به کلونگی و گرفتگی



شکل ۸- شار آب خالص غشاهای سنتز شده دارای غلظت‌های مختلف نانولوله‌های MnO_2 و PDMnO_2 .

Fig. 8. Pure water flux of the synthesized membranes containing different concentrations of MnO_2 and PDMnO_2 nanotubes.



شکل ۱۰- شار تراوایی محلول یون سدیم در فشار ثابت ۵ bar برای غشاهای لایه نازک دارای غلظت‌های مختلف نانولوله.

Fig. 10. Permeation flux of sodium ion solution at constant pressure of 5 bars for thin film membranes containing different concentrations of nanotubes.

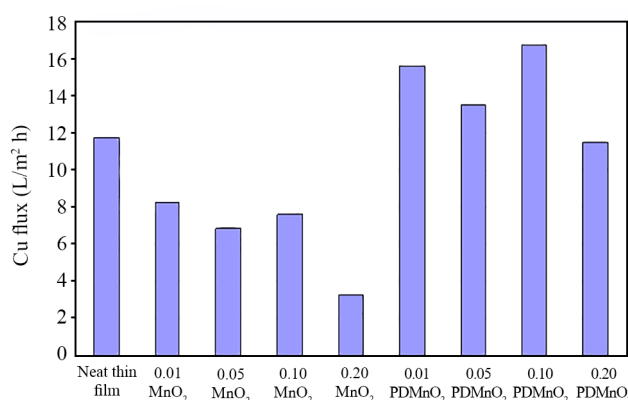
پس‌زنی غشاهای لایه نازک پلی آمیدی

بررسی عملکرد گزینش‌پذیری و پس‌زنی غشاهای لایه نازک با محلول‌های دارای یون‌های سدیم و مس انجام شد. با افزایش غلظت نانولوله‌ها می‌توان بار سطحی غشا را تغییر داد. پس‌زنی یون‌ها در اثر برهم‌کنش‌های میان یون‌های موجود در محلول و بار سطحی غشا انجام می‌شود [۴۹،۵۳]. این پدیده به پس‌زنی بیشتر یون‌های چندظرفیتی در مقایسه با یون‌های تک‌ظرفیتی منجر می‌شود. در حقیقت، دافعه یونی با بار یون‌ها متناسب است [۴۰]. شکل‌های ۱۱ و ۱۲ مقدار پس‌زنی یون‌های مس و سدیم غشاهای سنتز شده را در فشار ثابت ۵ bar و غلظت ثابت نشان می‌دهند. مطابق این شکل‌ها پس‌زنی تمام غشاهای لایه نازک دارای نانولوله‌های اصلاح شده بیش از ۹۶٪ است. سازوکار گزینش‌پذیری یونی غشاهای نانوفیلتری ترکیبی از اندازه یون‌ها و اثر Donnan (دافعه یونی) است [۵۴،۵۵]. افزایش زبری سطح غشاها موجب افزایش تجمع یون‌ها بر سطح غشاها و کاهش پس‌زنی یون‌ها می‌شود. پس‌زنی یون سدیم غشاهای دارای نانولوله‌های اصلاح نشده در ابتدا با افزودن نانولوله کاهش (ایجاد نقص روی سطح غشا) و سپس با افزایش بارگذاری نانولوله (گرفتگی حفره‌های غشایی) افزایش می‌یابد (شکل ۱۲). ساختار فیزیکی نانولوله‌ها می‌تواند کانال‌های جدیدی برای عبور آب ایجاد کند. افزون بر افزایش زبری سطح و آب‌دوستی سطح غشا، ساختار لوله‌ای نانولوله‌ها می‌تواند مقدار نفوذ آب را افزایش دهد. با عبور از میان ساختار نانولوله‌ها، مسیر انتقال جرم طولانی می‌شود. اما، این مسیر می‌تواند مقاومت انتقال جرم بسیار کمتری در مقایسه با لایه پلی‌آمیدی اطراف نانولوله‌ها ایجاد

مولکول‌های آب افزایش می‌یابد [۴۷].

شار عبوری آب خالص غشاهای لایه نازک در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق نتایج گزارش شده در مقاله‌های متعدد، شار عبوری کم غشاهای لایه نازک خالص ممکن است، به دلیل زیاد بودن ضخامت لایه نازک پلی آمیدی باشد. همچنین، این امکان وجود دارد که ضخامت بیشتر لایه نازک غشاها، به نقص‌های سطحی و در نتیجه کاهش عملکرد غشاهای نانوفیلتری منجر شود [۴۸]. به طور کلی، شار عبوری آب خالص تمام غشاهای لایه نازک دارای نانولوله‌های اصلاح شده PDMnO₂ نسبت به غشاهای لایه نازک دارای نانولوله اصلاح نشده بیشتر است.

با افزایش بار سطحی غشاها در اثر افزایش تجمع یونی، شار عبوری از غشاها کاهش می‌یابد، بدین دلیل شار عبوری آب خالص غشاها (شکل ۸) بیشتر از شار عبوری یون‌های مس و سدیم (شکل‌های ۹ و ۱۰) است. با تجمع یون‌ها بر سطح غشا، بار سطح غشا با بار یون‌ها برابر شده و در نتیجه شار عبوری یون‌ها در مقایسه با شار آب خالص کمتر می‌شود [۴۹]. مطابق شکل‌های ۹ و ۱۰ و مشابه با نتایج شکل ۸، با افزایش غلظت نانولوله اصلاح نشده شار آب دارای یون‌های مس و سدیم نیز به دلیل گرفتگی حفره‌های غشا در اثر تجمع نانولوله‌ها کم می‌شود [۵۰]. آرایش نامنظم نانولوله‌ها در لایه پلی‌آمیدی به جابه‌جایی بار سطحی غشا و در نتیجه تغییر شار عبوری منجر می‌شود. همچنین، اثر دافعه Donnan می‌تواند موجب ممانعت فضایی یون‌ها برای عبور مولکول‌های آب و در نهایت کاهش شار عبوری از غشاها شود [۴۹،۵۱،۵۲].



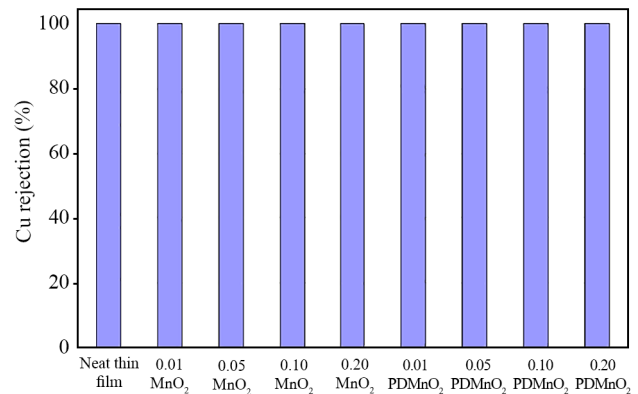
شکل ۹- شار تراوایی محلول یون مس در فشار ثابت ۵ bar برای غشاهای لایه نازک دارای غلظت‌های مختلف نانولوله.

Fig. 9. Permeation flux of copper ion solution at constant pressure of 5 bars for thin film membranes containing different concentrations of nanotubes.

غلظت نانولوله می‌تواند ناشی از اثر دافعه آنیون‌های نمک و بار منفی موجود روی سطح غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی باشد [۵۲،۵۹،۶۰]. غشاهای پلی‌آمیدی تهیه‌شده با روش پلیمرشدن سطحی معمولاً دارای گروه‌های عاملی سطحی آمین (=N-H) و کربوکسیلیک اسید (-COOH) هستند. در نتیجه سطح غشا با تفکیک گروه‌های عاملی در آب دارای بار منفی می‌شود [۳۷]. پس‌زدن سدیم کلرید به‌وسیله غشاهای لایه‌نازک به‌دلیل اثر دافعه Donnan است، به‌گونه‌ای که لایه پلی‌آمیدی با بار منفی می‌تواند آنیون کلرید را دفع کند. مطابق شکل‌های ۱۱ و ۱۲، کمتر بودن پس‌زنی یون سدیم از یون مس می‌تواند دلایل گوناگونی داشته باشد که از آن جمله می‌توان به کوچک‌تر بودن اندازه یون سدیم اشاره کرد.

بار منفی سطح غشا با ازدیاد غلظت نانولوله‌ها افزایش یافته، در نتیجه تجمع یون‌های مخالف روی سطح غشا افزایش می‌یابد. دافعه یون‌های موجود در محلول با تجمع یون‌ها بر سطح منفی غشا افزایش می‌یابد و لایه قطبش غلظتی تشکیل می‌شود. با ایجاد لایه قطبش غلظتی، بار سطحی غشا به‌وسیله یون‌های مخالف (Na^+) تا حدودی تغییر می‌کند که به عبور آسان‌تر آنیون‌های کلرید (Cl^-) منجر می‌شود و در نهایت کاهش پس‌زنی را به‌همراه دارد [۶۱]. مقدار پس‌زنی غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌شده اندکی بیشتر از غشاهای دارای نانولوله‌های اصلاح‌نشده است که این موضوع می‌تواند ناشی از اصلاح سطح داخلی نانولوله‌ها و ایجاد ممانعت فضایی برای یون‌ها و نیز افزایش آب‌دوستی غشاها باشد.

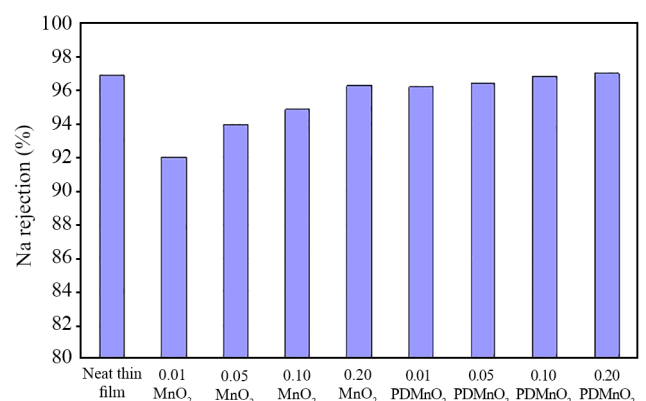
تغییرات پس‌زنی غشاهای دارای نانولوله‌های اصلاح‌نشده روندی صعودی دارد. ابتدا کاهش شدید پس‌زنی نانولوله‌های اصلاح‌نشده نسبت به غشاهای لایه‌نازک خالص به‌دلیل نقص‌های سطحی ناشی از افزایش نانولوله‌هاست. با افزایش غلظت نانولوله، نقص‌های سطحی کمتر شده و گرفتگی حفره‌های غشایی اتفاق می‌افتد. تغییرات بسیار ناچیز پس‌زنی یون‌ها در غلظت‌های مختلف نانولوله‌های اصلاح‌شده می‌تواند ناشی از افزایش آب‌دوستی و ایجاد ممانعت فضایی برای یون‌ها در نتیجه پوشش‌دهی پلی‌دوپامین باشد. نتایج شکل ۱۲ نشان می‌دهد، با افزایش اولیه نانولوله‌های اصلاح‌شده، کاهش بسیار کمی در پس‌زنی دیده می‌شود و با افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح‌شده تغییر چندانی در پس‌زنی دیده نشده است. این مطلب حاکی از آن است که عبور مولکول‌های آب بیشتر از طریق آب‌دوستی نانولوله‌های اصلاح‌شده انجام شده و ممانعت فضایی نانولوله‌های اصلاح‌شده می‌تواند یون‌های بیشتری را پس‌بزند. در حالت کلی می‌توان گفت، نانولوله‌های اصلاح‌شده نقش بسیار مؤثری را در عبور مولکول‌های آب ایفا می‌کنند.



شکل ۱۱- پس‌زنی متوسط یون مس برای غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی با غلظت‌های مختلف نانولوله.

Fig. 11. Average rejection of copper ion for thin film polyamide membranes containing different concentrations of nanotubes.

کند. با وجود این، با قرارگیری نانولوله‌ها و ایجاد نقص‌های سطحی ممکن است، نمک‌ها از میان غشا عبور کنند و پس‌زنی کاهش یابد [۳۷]. نتایج مطالعات متعدد نشان می‌دهد، افزایش نانوذرات می‌تواند عملکرد غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی را بهبود دهد. حفره‌های موجود در نانولوله‌ها می‌تواند مسیرهای اضافی را برای عبور و افزایش نفوذ آب فراهم کند [۵۶-۵۸]. نانولوله‌های منگنز اکسید در pH بیشتر از پتانسیل زتای صفر (pH_{PZC}) دارای بار سطحی منفی هستند (شکل ۳). افزایش اندک پس‌زنی غشاهای دارای نانولوله‌های اصلاح‌شده با افزایش



شکل ۱۲- پس‌زنی متوسط یون سدیم برای غشاهای لایه‌نازک پلی‌آمیدی با غلظت‌های مختلف نانولوله.

Fig. 12. Average rejection of sodium ion for thin film polyamide membranes containing different concentrations of nanotubes.

جدول ۲- مقایسه نتایج مطالعه حاضر با نتایج سایر پژوهشگران در زمینه کاربرد نانولوله‌ها در غشاهای NF.

Table 2. Comparison of present study results with results of other researchers on the application of nanotubes in NF membranes.

Nanotubes amount (wt%)	Feed solution	Feed solution concentration (ppm)	Pressure (bar)	Pure water flux (L/m ² h)	Rejection (%)	Ref.
0.1 (PDMnO ₂)	NaCl	200	5	18.6	96.8	This study
	CuSO ₄	500			100	
0.04 (HNT-NH ₂)	NaCl	500	9	32	49	62
3 (modified HNT)	Dye	100	4	98	92	63
3 (HNT)	Dye	500	3	43	94.9	64
0.05 (modified HNT)	NaCl	1000	4	138	12.3	65

MnO₂ با نتایج سایر پژوهشگران در زمینه کاربرد نانولوله‌ها در غشاهای NF مقایسه شده است که نشان می‌دهد، به‌کارگیری نانولوله‌های اصلاح شده می‌تواند عملکرد غشاهای لایه نازک از نظر نفوذپذیری و پس‌زنی را بهبود بخشد. در این پژوهش، اصلاح سطح داخلی نانولوله‌های منگنز اکسید توانست عملکرد پس‌زنی غشاها را به‌طور چشمگیری بهبود داده و از سوی دیگر، شار عبوری غشا را به‌مقدار مطلوبی افزایش دهد.

نتیجه‌گیری

از میان مواد فعال فلزی، منگنز اکسید (MnO₂) به‌دلیل پایداری زیاد، سازگاری با محیط زیست، کم‌هزینه‌بودن، سمی نبودن، ذخایر فراوان و خواص الکتروشیمیایی بی‌نظیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با افزایش غلظت نانولوله‌ها در لایه نازک، بار سطحی غشاها افزایش می‌یابد، در نتیجه، دافعه الکتروستاتیکی (دافعه Donnan) میان یون‌ها و سطح غشاهای لایه نازک و مقدار پس‌زنی یون‌ها افزایش می‌یابد. ساختار فیزیکی نانولوله‌ها می‌تواند کانال‌های جدیدی برای عبور آب ایجاد کند. افزون بر افزایش زبری سطح و آب‌دوستی سطح غشا، ساختار لوله‌ای نانولوله‌ها می‌تواند مقدار نفوذ آب را زیاد کند. با عبور از میان ساختار نانولوله‌ها مسیر انتقال جرم طولانی می‌شود. اما، این مسیر می‌تواند مقاومت انتقال جرم بسیار کمتری در مقایسه با لایه پلی آمیدی اطراف نانولوله‌ها ایجاد کند. با وجود این، با افزودن نانولوله‌ها و ایجاد نقص‌های سطحی ممکن است، نمک‌ها از میان غشا عبور کنند و پس‌زنی کاهش یابد. افزایش شار عبوری و بهبود پس‌زنی یون‌ها یا تغییر نکردن آن از اهداف بسیار مطلوب این پژوهش است. حداکثر مقدار شار آب عبوری دارای یون مس (۱۶/۷۳ L/m²h)

افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح نشده به کاهش فضاهای خالی میان ماتریس پلیمری و نانولوله و افزایش مقاومت عبور منجر می‌شود، در نتیجه پس‌زنی یون‌های سدیم با افزایش غلظت نانولوله‌های اصلاح نشده افزایش می‌یابد. تجمع بیشتر نانولوله‌های اصلاح شده و نشده به فضاهای خالی کمتر، گرفتگی حفره‌های غشاها و نقص‌های سطحی کمتر منجر می‌شود که می‌تواند در افزایش پس‌زنی یون‌ها اثرگذار باشد. با توجه به نتایج پس‌زنی غشاها، درصد پس‌زنی سدیم در غشای پایه نسبت به تمام غشاهای سنتز شده دارای نانولوله‌های اصلاح نشده بیشتر است که این موضوع می‌تواند ناشی از نقص‌های سطحی در اثر افزایش نانولوله‌ها باشد. همان‌طور که اشاره شد، سازوکار حذف فلزات سنگین از غشاهای لایه نازک تحت تأثیر ضریب نفوذ و اثر دافعه Donnan (الکتروستاتیکی) است. همچنین، ساختار فضایی پلی‌دوپامین و نحوه آرایش مولکولی آن در داخل نانولوله‌ها می‌تواند بر جذب مولکول‌های آب و عبور آن‌ها از میان نانولوله‌ها اثرگذار باشد. با افزایش غلظت نانوذرات، نانولوله‌ها روی یکدیگر قرار می‌گیرند و مقاومت عبور یون‌ها افزایش می‌یابد که این موضوع به عبور مولکول‌های آب از راه نانولوله‌ها و افزایش پس‌زنی غشاها منجر می‌شود. با افزایش غلظت نانولوله و افزایش بار سطحی غشاهای لایه نازک، دفع و پس‌زنی یون‌های سدیم افزایش می‌یابد. حداکثر پس‌زنی یون سدیم (۹۷/۰۲٪) برای غشای دارای ۰/۲٪ وزنی نانولوله اصلاح شده PDMnO₂ به‌دلیل قرارگیری نانولوله‌ها روی یکدیگر، ممانعت فضایی بیشتر و عبور آب از میان بستر نانولوله‌هاست.

مقایسه عملکرد غشاهای نانوفیلتری لایه نازک دارای نانولوله‌های منگنز اکسید

در جدول ۲ عملکرد غشاهای لایه نازک نانوفیلتری دارای نانولوله‌های

درصد افزایش شار عبوری غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌شده نسبت به غشاهای دارای نانولوله اصلاح‌نشده ۱۱۴/۸٪ است که این مقدار افزایش شار عبوری بسیار تأمل‌برانگیز است.

قدردانی

از حمایت مالی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل با اعتبارات پژوهشی به شماره‌های BNUT/389081/97 و BNUT/955150012/97 تشکر و قدردانی می‌شود.

برای غشای دارای ۰/۱۰٪ وزنی نانولوله اصلاح‌شده، افزایش معادل ۴۲/۱۴٪ را در مقایسه با غشای پایه نشان می‌دهد. آب‌دوست‌کردن نانولوله‌ها و ایجاد حفره‌های کوچک در سطح لایه‌نازک غشاها به افزایش شار عبوری منجر شده است. حداکثر پس‌زنی یون سدیم (۹۷/۰۲٪) برای غشای دارای ۰/۲۰٪ وزنی نانولوله اصلاح‌شده PDMnO_2 به دلیل قرارگیری نانولوله‌ها روی یکدیگر، ممانعت فضایی بیشتر و عبور آب از میان نانولوله‌هاست. به‌طور کلی، سنتز نانولوله‌های اصلاح‌شده PDMnO_2 کم‌هزینه و اقتصادی است و در عین حال کاربرد آن‌ها در غشاهای پلی‌آمیدی عملکرد بسیار مطلوبی دارد.

مراجع

- Ahmed F.E., Lalia B.S., and Hashaikeh R., A Review on Electrospinning for Membrane Fabrication: Challenges and Applications, *Desalination*, **356**, 15-30, 2015.
- Li W., Zhang Y., Li Q., and Zhang G., Metal-Organic Framework Composite Membranes: Synthesis and Separation Applications, *Chem. Eng. Sci.*, **135**, 232-257, 2015.
- Ali A., Aamir M., Thebo K.H., and Akhtar J., Laminar Graphene Oxide Membranes Towards Selective Ionic and Molecular Separations: Challenges and Progress, *Chem. Rec.*, **20**, 344-354, 2020.
- Zhao Q., Zhao D.L., and Chung T.S., Nanoclays-Incorporated Thin-Film Nanocomposite Membranes for Reverse Osmosis Desalination, *Ad. Mater. Interfaces*, **7**, 1902108, 2020.
- Bi R., Zhang Q., Zhang R., Su Y., and Jiang Z., Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Graphene Quantum Dots for High Flux and Antifouling Property, *J. Membr. Sci.*, **553**, 17-24, 2018.
- Xu R., Ding L., Chen D., Liu T., Wu Y., Cao Y., Chen J., Yang F., Kang J., and Xiang M., Enhancing the Chlorine Stability and Anti-Fouling Properties of Thin-Film Composite (TFC) Reverse Osmosis (RO) Membrane via Surface Grafting L-Arginine (Arg) Functionalized Polyvinyl Alcohol (PVA), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 10882-10893, 2020.
- Xu L., Shan B., Gao C., and Xu J., Multifunctional Thin-Film Nanocomposite Membranes Comprising Covalent Organic Nanosheets with High Crystallinity for Efficient Reverse Osmosis Desalination, *J. Membr. Sci.*, **593**, 117398, 2020.
- Rehman F., Thebo K.H., Aamir M., and Akhtar J., Nanomembranes for Water Treatment, Amrane A., Rajendran S., Nguyen T.A., Assadi A.A., and Sharoba A.M. (Eds.), *Nanotechnology in the Beverage Industry*, Elsevier, 207-240, 2020.
- Nu D.T.T., Duyen N.T.M., Linh N.T.T., Van Hoang C., and Hung N.P., Preparation and Characterization of Nano δ - MnO_2 -Blended Cellulose Acetate Membrane, *Vietnam J. Chem.*, **57**, 741-746, 2019.
- Fallahnejad Z., Bakeri Jafarkolaei Gh., and Fauzi Ismail A., Improvement in Polyamide Thin Film Nanofiltration Membrane Performance with Modified Titanium Oxide Nanotubes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 294-307, 2020.
- Umek P., Gloter A., Pregelj M., Dominko R., Jagodič M., Jagličič Z., Zimina A., Brzhezinskaya M., Potočnik A., Filipič C., Levstik A., and Arčon D., Synthesis of 3D Hierarchical Self-Assembled Microstructures Formed from α - MnO_2 Nanotubes and Their Conducting and Magnetic Properties, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14798-14803, 2009.
- Luo J., Zhu H.T., Fan H.M., Liang J.K., Shi H.L., Rao G.H., Li J.B., Du Z.M., and Shen Z.X., Synthesis of Single-Crystal Tetragonal α - MnO_2 Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12594-12598, 2008.
- Lee H.A., Park E., and Lee H., Polydopamine and Its Derivative Surface Chemistry in Material Science: A Focused Review for Studies at KAIST, *Adv. Mater.*, 1907505, 2020.
- Ouyang B.G.J., Fu L., Yang H., Hu Y., Tang A., Long H., Jin Y., Chen J., and Jiang J., Radical Guided Selective Loading of Silver Nanoparticles at Interior Lumen and out Surface of Halloysite Nanotubes, *Mater. Des.*, **110**, 169-178, 2016.
- Chalkidias A., Jampaiah D., Hartley P.G., Sabri Y.M., and

- Bhargava S.K., Regenerable α -MnO₂ Nanotubes for Elemental Mercury Removal from Natural Gas, *Fuel Process. Technol.*, **193**, 317-327, 2019.
16. Rahimpour A., Seyedpour S.F., Aghapour Aktij S., Dadashi Firouzjaei M., Zirehpour A., Arabi Shamsabadi A., Khoshhal Salestan S., Jabbari M., and Soroush M., Simultaneous Improvement of Antimicrobial, Antifouling, and Transport Properties of Forward Osmosis Membranes with Immobilized Highly-Compatible Polyrhodanine Nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 5246-5258, 2018.
 17. Ambroz F., Macdonald T.J., Martis V., and Parkin I.P., Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs, *Small Methods*, **2**, 1800173, 2018.
 18. *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*, Che M. and Vedrine J.C. (Eds.), Wiley-VCH, 1st ed., 2012.
 19. Thomas J.M. and Thomas W.J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., 2015.
 20. Chen L., Zhang M., Yang X., Li W., Zheng J., Gan W., and Xu J., Sandwich-structured MnO₂@N-doped Carbon@MnO₂ Nanotubes for High-Performance Supercapacitors, *J. Alloy. Compd.*, **695**, 3339-3347, 2017.
 21. Chen Y., Chen L., Li P., Xu Y., Fan M., Zhu S., and Shen S., Enhanced Performance of Microbial Fuel Cells by Using MnO₂/Halloysite Nanotubes to Modify Carbon Cloth Anodes, *Energy*, **109**, 620-628, 2016.
 22. Li L., Pan Y., Chen L., and Li G., One-dimensional α -MnO₂: Trapping Chemistry of Tunnel Structures, Structural Stability, and Magnetic Transitions, *J. Solid State Chem.*, **18**, 2896-2904, 2007.
 23. Acter S., Vidallon M.L.P., Crawford S., Tabor R.F., and Teo B.M., Efficient Cellular Internalization and Transport of Bowl-shaped Polydopamine Particles, Particle and Particle Systems Characterization, *Part. Part. Syst., Charact.* **37**, 2000166, 2020.
 24. Yu X., Fan H., Liu Y., Shi Z., and Jin Z., Characterization of Carbonized Polydopamine Nanoparticles Suggests Ordered Supramolecular Structure of Polydopamine, *Langmuir*, **30**, 5497-5505, 2014.
 25. Li Y., Zhao R., Chao S., Sun B., Wang C., and Li X., Polydopamine Coating Assisted synthesis of MnO₂ Loaded Inorganic/Organic Composite Electrospun Fiber Adsorbent for Efficient Removal of Pb²⁺ from Water, *Chem. Eng. J.*, **344**, 277-289, 2018.
 26. Al Aani S., Haroutounian A., Wright C.J., and Hilal N., Thin Film Nanocomposite (TFN) Membranes Modified with Polydopamine Coated Metals/Carbon-Nanostructures for Desalination Applications, *Desalination*, **427**, 60-74, 2018.
 27. Foggia M., Taddei P., Torreggiani A., Dettin M., and Tinti A., Self-Assembling Peptides for Biomedical Applications: IR and Raman Spectroscopies for the Study of Secondary Structure, *Proteome. Res. J.*, **2**, 231-272, 2012.
 28. Cao X., Liu H., Yang X., Tian J., Luo B., and Liu M., Halloysite Nanotubes@Polydopamine Reinforced Polyacrylamide-Gelatin Hydrogels with NIR Light Triggered Shape Memory and Self-Healing Capability, *Compos. Sci. Technol.*, **191**, 108071, 2020.
 29. Jiao Y., Han D., Lu Y., Rong Y., Fang L., Liu Y., and Han R., Characterization of Pine-Sawdust Pyrolytic Char Activated by Phosphoric Acid through Microwave Irradiation and Adsorption Property toward CDNB in Batch Mode, *Desalin. Water Treat.*, **77**, 247-255, 2017.
 30. Farahani M., Abdullah S.R.S., Hosseini S., Shojaeipour S., and Kashisaz M., Adsorption-based Cationic Dyes Using the Carbon Active Sugarcane Bagasse, *Procedia Environ. Sci.*, **10**, 203-208, 2011.
 31. Ahmed K.A.M., Exploitation of KMnO₄ Material as Precursors for the Fabrication of Manganese Oxide Nanomaterials, *J. Taibah Uni. Sci.*, **10**, 412-429, 2016.
 32. Amini M., Seifi M., Akbari A., and Hosseinfard M., Polyamide-Zinc Oxide-based Thin Film Nanocomposite Membranes: Towards Improved Performance for Forward Osmosis, *Polyhedron*, **179**, 114362, 2020.
 33. Tang C.Y., Fu Q.S., Criddle C.S., and Leckie J.O., Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2008-2014, 2007.
 34. Chiao Y.H., Sengupta A., Chen S.T., Hung W.S., Lai J.Y., Upadhyaya L., Qian X., and Wickramasinghe S.R., Novel Thin-Film Composite Forward Osmosis Membrane Using Polyethylenimine and Its Impact on Membrane Performance, *Sep. Sci. Technol.*, **55**, 590-600, 2020.
 35. Gohain M.B., Pawar R.R., Karki S., Hazarika A., Hazarika S., and Ingole P.G., Development of Thin Film Nanocomposite Membrane Incorporated with Mesoporous Synthetic Hectorite and MSH@UiO-66-NH₂ Nanoparticles for Efficient Targeted Feeds Separation, and Antibacterial Performance, *J. Membr. Sci.*, **609**, 118-212, 2020.

36. Liu Y., Wang X., Gao X., Zheng J., Wang J., Volodin A., Xie Y.F., Huang X., Van der Bruggen B., and Zhu J., High-Performance Thin Film Nanocomposite Membranes Enabled by Nanomaterials with Different Dimensions for Nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **596**, 117717, 2020.
37. Shahabi S.S., Azizi N., Vatanpour V., and Yousefimehr N., Novel Functionalized Graphitic Carbon Nitride Incorporated Thin Film Nanocomposite Membranes for High-Performance Reverse Osmosis Desalination, *Sep. Purif. Technol.*, **235**, 116134, 2020.
38. Hamid M.F., Abdullah N., Yusof N., Ismail N.M., Ismail, A.F., Salleh W.N.W., Jaafar J., Aziz F., and Lau W.J., Effects of Surface Charge of Thin-Film Composite Membrane on Copper (II) Ion Removal by Using Nanofiltration and Forward Osmosis Process, *J. Water Process. Eng.*, **33**, 101032, 2020.
39. Liu Y.L., Zhao Y.Y., Wang X.M., Wen X.H., Huang X., and Xie Y.F., Effect of Varying Piperazine Concentration and Post-modification on Prepared Nanofiltration Membranes in Selectively Rejecting Organic Micropollutants and Salts, *J. Membr. Sci.*, **582**, 274-283, 2019.
40. Gholami S., López J., Rezvani A., Vatanpour V., and Cortina J.L., Fabrication of Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes Incorporated with Aromatic Amine-Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes. Rejection Performance of Inorganic Pollutants from Groundwater with Improved Acid and Chlorine Resistance, *Chem. Eng. J.*, **384**, 123348, 2020.
41. Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., and Shen J.N., Fabrication of Thin Film-PEI Nanofiltration Membrane with Promoted Separation Performances: Cr, Pb and Cu Ions Removal from Water, *J. Polym. Res.*, **27**, 94, 2020.
42. Zhou H., Chua M.H., and Xu J., Functionalized POSS-based Hybrid Composites, Pielichowski K. and Majka T.M. (Eds.), *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, Elsevier, 179-210, 2019.
43. Zarrabi H., Yekavalangi M.E., Vatanpour V., Shockravi A., and Safarpour M., Improvement in Desalination Performance of Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane Using Amine-Functionalized Multi-walled Carbon Nanotube, *Desalination*, **394**, 83-90, 2016.
44. Gogoi M., Goswami R., Ingole P.G., and Hazarika S., Selective Permeation of L-Tyrosine through Functionalized Single-walled Carbon Nanotube Thin Film Nanocomposite Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **233**, 116061, 2020.
45. Moradi G., Zinadini S., Rajabi L., and Ashraf Derakhshan A., Removal of Heavy Metal Ions Using a New High Performance Nanofiltration Membrane Modified with Curcumin Boehmite Nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **390**, 124546, 2020.
46. Yang W., Xu H., Chen W., Shen Z., Ding M., Lin T., Tao H., Kong Q., Yang G., and Xie Z., A Polyamide Membrane with Tubular Crumples Incorporating Carboxylated Single-walled Carbon Nanotubes for High Water Flux, *Desalination*, **479**, 114330, 2020.
47. María Arsuaga J., Sotto A., del Rosario G., Martínez A., Molina S., Teli S.B., and de Abajo J., Influence of the Type, Size, and Distribution of Metal Oxide Particles on the Properties of Nanocomposite Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **428**, 131-141, 2013.
48. Li H., Shi W., Zhang H., Zhou R., and Qin X., Preparation of Internally Pressurized Polyamide Thin-Film Composite Hollow Fiber Nanofiltration Membrane with High Ions Selectivity by a Facile Coating Method, *Prog. Org. Coat.*, **139**, 105456, 2020.
49. Jun B.-M., Cho J., Jang A., Chon K., Westerhoff P., Yoon Y., and Rho H., Charge Characteristics (Surface Charge vs. Zeta Potential) of Membrane Surfaces to Assess the Salt Rejection Behavior of Nanofiltration Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **247**, 117026, 2020.
50. Zhao X., Ma J., Wang Z., Wen G., Jiang J., Shi F., and Sheng L., Hyperbranched-Polymer Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes for Poly(vinylidene fluoride) Membranes: From Dispersion to Blended Fouling-Control Membrane, *Desalination*, **303**, 29-38, 2012.
51. Peydayesh M., Mohammadi T., and Nikouzad S.K., A Positively Charged Composite Loose Nanofiltration Membrane for Water Purification from Heavy Metals, *J. Membr. Sci.*, **611**, 118205, 2020.
52. Saeedi-Jurkuyeh A., Jafari A.J., Kalantary R.R., and Esrafil A., A Novel Synthetic Thin-Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane Modified by Graphene Oxide and Polyethylene Glycol for Heavy Metals Removal from Aqueous Solutions, *React. Funct. Polym.*, **146**, 04397, 2020.
53. Mu T., Zhang H.Z., Sun J.Y., and Xu Z.L., Three-Channel Capillary Nanofiltration Membrane with Quaternary Ammonium Incorporated for Efficient Heavy Metals Removal, *Sep. Purif. Technol.*, **248**, 117133, 2020.
54. Hu R., He Y., Zhang C., Zhang R., Li J., and Zhu H., Graphene Oxide-Embedded Polyamide Nanofiltration Membranes for Selective Ion Separation, *J. Mater. Chem.*, **5**, 25632-25640,

- 2017.
55. Wu H., Tang B., and Wu P., MWNTs/Polyester Thin Film Nanocomposite Membrane: An Approach to Overcome the Trade-off Effect between Permeability and Selectivity, *J. Phys. Chem. C*, **11**, 16395-16400, 2010.
56. Yang Q., Su Y., Chi C., Cherian C.T., Huang K., Kravets V.G., Wang F.C., Zhang J.C., Pratt A., Grigorenko A.N., Guinea F., Geim A.K., and Nair R.R., Ultrathin Graphene-based Membrane with Precise Molecular Sieving and Ultrafast Solvent Permeation, *Nat Mater*, **16**, 1198-1202, 2017.
57. Paseta L., Luque-Alled J.M., Malankowska M., Navarro M., Gorgojo P., Coronas J., and Téllez C., Functionalized Graphene-based Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, **247**, 116995, 2020.
58. Echaide-Górriz C., Sorribas S., Téllez C., and Coronas J., MOF Nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for Thin Film Nanocomposite Organic Solvent Nanofiltration Membranes, *RSC Adv.*, **6**, 90417-90426, 2016.
59. Marafatto F.F., Lanson B., and Peña J., Crystal Growth and Aggregation in Suspensions of δ -MnO₂ Nanoparticles: Implications for Surface Reactivity, *Environ. Sci. Nano*, **5**, 497-508, 2018.
60. Lanson B., Drits V.A., Silvester E., and Manceau A., Structure of H-Exchanged Hexagonal Birnessite and Its Mechanism of Formation from Na-Rich Monoclinic Buserite at Low pH, *Am. Mineral.*, **85**, 826-838, 2000.
61. Nambikkattu J., Kaleekkal N.J., and Jacob J.P., Metal Ferrite Incorporated Polysulfone Thin-Film Nanocomposite Membranes for Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**, 11915-11927, 2021.
62. Ormanci-Acar T., Celebi F., Keskin B., Mutlu-Salmanlı O., Agtas M., Turken T., Tufani A., Imer D.Y., Ince G.O., Demir T.U., Menciloglu Y.Z., Unal S., and Koyuncu I., Fabrication and Characterization of Temperature and pH Resistant Thin Film Nanocomposite Membranes Embedded with Halloysite Nanotubes for Dye Rejection, *Desalination*, **429**, 20-32, 2018.
63. Zeng G., He Y., Zhan Y., Zhang L., Pan Y., Zhang C., and Yu Z., Novel Polyvinylidene Fluoride Nanofiltration Membrane Blended with Functionalized Halloysite Nanotubes for Dye and Heavy Metal Ions Removal, *J. Hazard. Mater.*, **317**, 60-72, 2016.
64. Zhu J., Guo N., Zhang Y., Yu L., and Liu J., Preparation and Characterization of Negatively Charged PES Nanofiltration Membrane by Blending with Halloysite Nanotubes Grafted with Poly(sodium 4-styrenesulfonate) via Surface-Initiated ATRP, *J. Membr. Sci.*, **465**, 91-99, 2014.
65. Jia L., Zhang X., Zhu J., Cong S., Wang J., Liu J., and Zhang Y., Polyvinyl Alcohol-Assisted High-Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Halloysite Nanotubes for Manofiltration, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **5**, 1412-1422, 2019.