Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),
Vol. 30, No. 1, 75-88
April- May 2017
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/jipst.2017.1463

A PSf/Amino Acid-Modified Montmorillonite Mixed Matrix Membrane for Arsenic Removal from Water: Preparation and Evaluation of Its Properties

Elham Shokri[1,2], Reza Yegani[1,2*], and Naeimeh Kazemian[3]

1. Faculty of Chemical Engineering, 2. Membrane Technology Research Center; Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran
3. East Azerbaijan Province Water and Wastewater Company, P.O. Box: 1571, Tabriz, Iran

Received: 30 September 2016, accepted: 19 December 2016

ABSTRACT

Polysulfone (PSf) mixed matrix membranes were prepared by embedding pristine montmorillonite (Mt) together with amino acid (M-AA)-modified Mt in order to remove arsenic from water. The qualitative and quantitative comparisons were made between mixed matrix membranes and pure PSf membrane by FE-SEM, XRD, contact angle, AFM, pure water flux (PWF) and mechanical strength tests. The XRD and FTIR results showed that Mt was successfully modified with amino acid, and the amino functional groups were protonated. After modification with amino acid, the Zeta potential of Mt changed from negative to positive. Maximum improvement in PWF, porosity and hydrophilicity was obtained for PSf/Mt mixed matrix membrane due to hydrophilic properties of Mt. However, the modified Mt showed good interaction with PSf and increased the mechanical strength of mixed matrix membranes. Furthermore, the adsorption experiments showed the PSf/M-AA membranes with better arsenic removal efficiency because of positive surface charge of M-AA. The obtained results showed that by increasing M-AA content from 0 to 1.5 wt%, pure water flux, surface hydrophilicity, roughness, mechanical strength and arsenic adsorption capacity of the membranes increased. The neat PSf membrane showed a very low adsorption capacity for As (V), however the adsorption capacities of 1.4 and 16 mg/g were obtained for the mixed matrix membranes each containing 1.5 wt% of Mt and M-AA. Finally, membrane re-usability of the 1.5 wt% M-AA embedded PSf membrane was assessed by conducting five cycles of adsorption experiments and membrane regeneration in a dead-end filtration system. The obtained results confirmed the applicability of the prepared membrane for multiple cycles.

Keywords:
polysulfone,
mixed matrix membrane,
montmorillonite,
amino acid,
arsenic

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ryegani@sut.ac.ir

Please cite this article using:
Shokri E., Yegani R., and Kazemian N., A PSf/Amino Acid-Modified Montmorillonite Mixed Matrix Membrane for Arsenic Removal from Water: Preparation and Evaluation of Its Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 75-88, 2017.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

ساخت و بررسی غشاهای ماتریس ترکیبی پلی‌سولفون-مونت‌موریلونیت اصلاح شده با اسید آمینه برای حذف آرسنیک از آب

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ام، شماره ۱،
صفحه ۸۸-۷۵، ۱۳۹۶
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/jipst.2017.1463

الهام شکری[۱،۲]، رضا یگانی[۱،۲*]، نعیمه کاظمیان[۳]

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵:
۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- مرکز تحقیقات جامع فناوری غشا
۳- تبریز، شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، صندوق پستی ۱۵۷۱

دریافت: ۱۳۹۵/۷/۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۹

چکیده

در این پژوهش، غشاهای ماتریس ترکیبی پلی‌سولفون (PSf) با پخش مونت‌موریلونیت طبیعی (Mt) و اصلاح‌شده با اسید آمینه (M-AA) برای حذف آرسنیک از آب ساخته شد. آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی، پراش پرتو X، میکروسکوپ نیروی اتمی، تعیین زاویه تماس، گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی برای مقایسه غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی‌سولفونی انجام شد. آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز و پراش پرتو X، اصلاح موفق مونت‌موریلونیت با اسید آمینه و پروتون‌داربودن گروه عاملی آمینی را نشان داد. پتانسیل زتای مونت‌موریلونیت پس از اصلاح با اسیدآمینه از منفی به مثبت تغییر یافت. بیشترین بهبود گذردهی آب خالص، تخلخل و خواص آب‌دوستی در غشای ماتریس ترکیبی PSf/Mt به دلیل خواص آب‌دوستی مونت‌موریلونیت به‌دست آمد. هرچند، مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده برهم‌کنش بهتری با پلی‌سولفون داشت و مقاومت مکانیکی را بیشتر افزایش داد. افزون بر این، آزمون‌های جذب مشخص کرد، بازده حذف غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA به‌علت بار مثبت سطح مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده، بهتر است. نتایج به‌دست آمده نشان داد، مقدار گذردهی آب خالص، آب‌دوستی، زبری، استحکام مکانیکی و ظرفیت جذب آرسنیک غشاهای PSf/M-AA با افزایش مقدار M-AA از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی بیشتر می‌شود. پلی‌سولفون خالص ظرفیت جذب ناچیزی نشان داد، در حالی که ظرفیت جذب غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی ۱/۵٪وزنی Mt و M-AA به ترتیب تا ۱/۴ و ۱۶ mg/g به‌دست آمد. در نهایت، قابلیت استفاده مجدد غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA با ۱/۵٪ وزنی در پنج مرحله آزمون‌های جذب و کاهش در سامانه فیلترکردن انتهابسته بررسی شد. نتایج به‌دست آمده قابلیت استفاده غشای ساخته شده را برای چند مرحله متداول تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌سولفون،
غشای ماتریس ترکیبی،
مونت‌موریلونیت،
اسید آمینه،
آرسنیک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
ryegani@sut.ac.ir

مقدمه

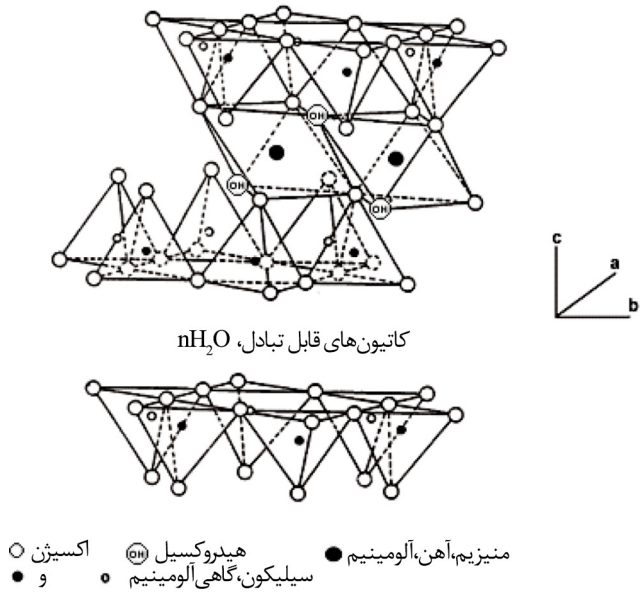
وجود آرسنیک در آب آشامیدنی از مشکلات اصلی جهان به‌ویژه کشورهای در حال توسعه به‌شمار می‌رود [۱]. آرسنیک در آب به‌طور عمده به شکل اکسی‌آنیون‌های پنج‌ظرفیتی (آرسنات) و سه‌ظرفیتی (آرسنیت) یافت می‌شود. مقدار زیاد این ماده در آب موجب ایجاد بیماری‌های پوستی، شش، کبد و انواع سرطان‌ها شده و حتی در مقادیر بیشتر می‌تواند به مرگ منجر شود [۲]. با توجه به اثرهای خطرناک آرسنیک بر سلامتی انسان، سازمان بهداشت جهانی آب مقدار مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی را از حد مجاز ۵۰ ppb به ۱۰ ppb کاهش داده است [۳]. بدین ترتیب، تمایل کشورها و پژوهشگران برای گسترش روش‌های جدید حذف آرسنیک از آب افزایش یافته است. روش‌های مختلفی مانند رسوب‌دهی [۴]، انعقاد [۷-۵]، تبادل یون [۸]، جذب [۱۱-۹] و فیلترکردن غشایی [۱۶-۱۲] برای حذف آرسنیک از آب استفاده شده‌اند. هر یک از این روش‌ها از لحاظ اقتصادی و کارایی مزایا و معایبی دارند که استفاده از آن‌ها را با مشکلاتی همراه می‌کند. برای مثال، جداسازی جاذب‌ها از آب در جذب ناپیوسته، کاهش فشار زیاد و طولانی‌بودن مسیر نفوذ در جذب ستونی از مشکلات اساسی روش جذب است که مهم‌ترین روش حذف آرسنیک به‌شمار می‌رود [۲۰-۳،۱۷]. فرایندهای غشایی نیز به‌عنوان یکی از روش‌های مهم به‌طور فراوان برای حذف آرسنیک از آب استفاده شده‌اند. از میان فرایندهای غشایی، نانوفیلترکردن و اسمز معکوس قابلیت حذف آرسنیک از آب را دارند که در مقایسه با غشاهای میکروفیلترکردن و فرافیلترکردن در فشار عملیاتی کارایی بیشتری داشته و هزینه‌بر هستند.

غشاهای میکروفیلترکردن-فرافیلترکردن با وجود مزایای زیاد از جمله کار در فشار کم، به دلیل متخلخل‌بودن، قابلیت حذف آرسنیک از آب را ندارند. در نتیجه، پژوهشگران بر توسعه فناوری‌های جدید کم‌هزینه و کارآمد برای حذف آرسنیک متمرکز شده‌اند. غشای جذبی پلیمری به‌عنوان دسته جدیدی از فرایندهای غشایی، می‌تواند روش مناسبی برای حذف آلاینده‌های کوچک از آب در فشار عملیاتی کم باشد [۲۳-۱۷،۲۱]. ایده غشای جذبی پلیمری برای اولین بار در فرایندهای زیستی مطرح شده و سپس در سال‌های اخیر برای حذف آلاینده‌های فلزی از جمله آرسنیک [۲۶-۱۸،۲۴]، فلوئورید [۲۰]، سرب [۲۷]، سولفور [۱۹] و مواد فنولی [۲۸] از آب توسعه یافته است. غشاهای جذبی پلیمری دسته‌ای از غشاهای میکروفیلترکردن-فرافیلترکردن هستند که گروه‌های عاملی با جفت‌کننده‌های شیمیایی در سطوح داخلی حفره‌های غشای پلیمری قرار گرفته یا جاذب‌های معدنی درون ماتریس پلیمری پخش شده‌اند. غشاهای ساخته شده با پخش ذرات معدنی درون ماتریس پلیمری، غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی نامیده می‌شوند که هم‌زمان گزینش‌پذیری روش جذب با ساخت آسان و گذردهی زیاد غشاهای میکروفیلترکردن-فرافیلترکردن را دارند [۲۹،۲۲،۲۱].

مسئله مهم در کارایی غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی مربوط به انتخاب ماده معدنی به‌عنوان جاذب با ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری زیاد، قیمت کم و کاهش‌پذیری مناسب است [۱۷]. در پژوهش‌های متعددی، مواد معدنی متفاوتی مانند اکسید فلزی آهن-منگنز [۲۴]، زیرکونیا [۱۸] و نانولوله‌های تیتانیم [۲۵] درون ماتریس پلیمری پخش شده و برای حذف آرسنیک از آب استفاده شده‌اند. مشکل اساسی مطرح شده در غشاهای ماتریس ترکیبی تهیه شده در پژوهش‌های پیشین، خروج اکسیدهای فلزی به داخل جریان آب و قیمت زیاد آن‌هاست. بهترین راه‌حل برای مشکل مطرح شده درباره اکسیدهای فلزی، استفاده از مواد طبیعی ارزان‌قیمت و غیرسمی با قدرت جذب و گزینش‌پذیری زیاد درون ماتریس پلیمری است. در این زمینه، Chatterjee برای اولین بار از لاتریت به‌عنوان جاذب طبیعی برای پخش در پلیمر و حذف آرسنیک استفاده کرد که البته بازده نسبتاً کمی در مقایسه با غشاهای اکسید فلزی داشت [۳۰].

از میان مواد طبیعی، کانی‌های خاک‌رس به‌ویژه مونت‌موریلونیت (Mt) به‌دلیل داشتن قیمت کم، سطح به حجم زیاد و قدرت لایه‌لایه شدن از جمله پرکننده‌هایی به‌شمار می‌روند که در داخل ماتریس پلیمری و غشاهای متخلخل پخش شده و در کارهای دیگر به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها استفاده شده‌اند [۳۴-۳۱]. مونت‌موریلونیت از خاک‌های رس‌معدنی رده اسمکتیت‌ها به‌شمار می‌رود که هر لایه آن متشکل از یک هشت‌وجهی آلومینیمی بوده که بین دو لایه سیلیسی ساندویچ شده است. لایه‌ها در جهت‌های a و b پیوسته هستند و نیروهای ضعیف بین‌مولکولی اجازه ورود آب و سایر مولکول‌ها را به داخل لایه‌ها می‌دهد. ساختار مونت‌موریلونیت در طرح‌واره ۱ نشان داده شده است.

جانشینی آهن یک‌شکل (isomorph) به جای آلومینیم یا کلسیم جای منیزیم و آهن در مونت‌موریلونیت باعث ایجاد بار الکتریکی منفی در لایه‌ها شده و همین موضوع باعث می‌شود که Mt اصلاح‌نشده جاذب خوبی برای حذف آلاینده‌های آنیونی مانند آرسنیک نباشد [۱۰،۳۵]. برای استفاده از مزایای Mt به‌عنوان جاذب ارزان و غیرسمی برای پخش در ماتریس پلیمری و حذف آلاینده معدنی، لازم است تا کاتیون‌های بین لایه‌ای آن را با مولکول‌های آلی اصلاح کرده و بار سطحی را از منفی به مثبت تغییر داد. برای اصلاح Mt از مواد سطح‌فعال متعددی استفاده شده است که از میان آن‌ها، خاک‌های رس



طرح ۱- ساختار مونت‌موریلونیت [۱۶].

اصلاح‌شده با گروه‌های آمین‌دار در جذب آلاینده‌ها از آب کارآمدتر هستند [۲،۳۶،۳۷].

با وجود کارآمدی خاک‌های رس اصلاح‌شده با گروهای آمینی متداول مانند کاتیون‌های چهارتایی آمونیوم، مشکل استفاده از حلال‌ها و مواد سطح‌فعال خطرناک برای محیط زیست مطرح است که احتمال خارج‌شدن آن‌ها به داخل آب وجود دارد. برای حل این مشکل و بهره‌مندی از قابلیت Mt اصلاح‌شده با گروه‌های آمینی در جذب آلاینده‌های با بار منفی، در این پژوهش از اسید آمینه‌ها استفاده شد که اصلاح‌کننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر، غیرسمی و حتی در مقادیر کم لازم برای بدن هستند.

اسید آمینه‌ها گروه‌های عاملی آمینی و کربوکسیلی دارند و در pHهای مختلف می‌توانند بار مثبت، منفی و خنثی داشته باشند. اسید آمینه آرژنین (Arg) به دلیل داشتن pH ایزوالکتریک برای اصلاح Mt با روش ساده تبادل کاتیون بسیار استفاده شده است. در این پژوهش، غشاهای جدید ماتریس ترکیبی پلی‌سولفون با مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده (M-AA) ساخته شد و اثر افزودن ذرات خاک‌رس اصلاح‌شده بر ساختار و عملکرد غشا در حذف آرسنیک از آب بررسی شد. ارزیابی ذرات اصلاح شده با استفاده از آزمون‌های XRD، FTIR و پتانسیل زتا و بررسی غشا با آزمون‌های XRD، FE-SEM، تخلخل، گذردهی آب خالص، استحکام مکانیکی، زاویه تماس و AFM انجام شد. در نهایت عملکرد غشاهای پلیمری ساخته شده در حذف آرسنیک با استفاده از آزمون‌های ایستا و پویا بررسی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌سولفون (PSf) با نام تجاری Udel P-1700 ساخت شرکت Solvay بلژیک به‌عنوان پلیمر استفاده شد. N-متیل‌پیرولیدون (NMP)، پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) با وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ g/gmol به ترتیب به‌عنوان حلال و افزودنی از شرکت Merck تهیه شده و برای ساخت غشا استفاده شد. خاک‌رس اصلاح‌نشده سدیم مونت‌موریلونیت با نام تجاری کلویزیت Na^+ (Cloisite) با ظرفیت تبادل یون ۹۲/۶ meq/100g از شرکت Southern Clay آمریکا تهیه شد که توزیع اندازه ذرات آن در جدول ۱ آمده است.

مونت‌موریلونیت پس از اصلاح با آرژنین (۹۹٪، ۱۷۴/۲۰ g/mol، $C_6H_{14}N_4O_2$) ساخت شرکت Merck، به‌عنوان جاذب برای پخش در داخل ماتریس پلیمری استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه فراصوت Sonopuls HD3200، ساخت شرکت Bandelin، پراش‌سنج پرتو X مدل D500 Siemens ساخت آلمان، طیف‌سنج VERTEX 70 FTIR ساخت آلمان، دستگاه پتانسیل زتا مدل ZEN 3600، میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به تفنگ الکترون گسیل میدانی مدل MIRA3 FEG-SEM Tescan، دستگاه کشش مدل STAM-D ساخت شرکت سنتام ایران، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل PGX ساخت شرکت PGX, Thwing-Albert Instrument، دستگاه جذب اتمی مدل Varian 220-Graphite furnace و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Nanosurf Mobile S ساخت شرکت Nanosurf به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح و بررسی ساختاری Mt با اسید آمینه

اصلاح خاک‌رس با جانشین‌کردن یون‌های مثبت سدیم Mt با اسید آمینه با روش تبادل یون انجام شد. بدین منظور، ابتدا ۰/۲ g از Mt در ۲۵ mL آب مقطر به‌مدت ۱۲ h در دمای ۳۰°C پخش شد. در ظرف دیگری مقدار معینی از Arg معادل سه برابر ظرفیت کاتیونی Mt در ۲۵ mL

جدول ۱- توزیع اندازه ذرات مونت‌موریلونیت.

فراوانی ذرات (٪)	اندازه ذرات (μm)
۹۰	۱۳>
۵۰	۶>
۱۰	۲>

آب مقطر حل شد. در حالی‌که pH محلول با اضافه‌کردن کلریدریک اسید ۰/۱ مولار روی عدد ۳ تنظیم شده بود. در ادامه، محلول دارای Arg به محلول حاوی ذرات Mt اضافه شده و به‌مدت ۴ h در دمای ۷۰°C همزده شد. پس از مشاهده رسوب ذرات، محلول درون دستگاه مرکزگریز با سرعت زیاد قرار گرفت و پس از چند بار شست‌وشو با آب مقطر به‌مدت ۱۲ h درون گرم‌خانه با دمای ۷۰°C خشک شد.

ساخت غشا

برای ساخت غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلیمری از روش جدایی فاز با ضدحلال استفاده شد. ترکیب درصد محلول اولیه غشاهای ساخته شده در جدول ۲ آمده است. برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی، ابتدا مقدار معینی از Mt یا M-AA در مقدار مشخصی از حلال NMP به‌کمک امواج فراصوت در دستگاه، Sonopuls HD3200 پخش شد. هم‌زمان، ۷/۸ g پلی‌سولفون و ۲/۶ g پلی‌اتیلن‌گلیکول به تعلیق ذرات خاک‌رس و حلال اضافه و در دمای ۶۰°C به‌مدت ۸ h همزده شد تا محلول همگن پلیمری حاصل شود. پس از حصول محلول همگن، اجازه داده شد تا حباب‌های هوا از محلول خارج شوند. سپس، مقداری از محلول همگن روی شیشه ریخته شده و به‌وسیله تیغه راهنما با ضخامت ۱۵۰ µm روی شیشه کشیده شد. مجموعه شیشه و محلول کشیده شده بلافاصله داخل حمام آب با دمای ۴۰°C انداخته شد تا جدایی فاز رخ دهد. غشاها به‌مدت سه روز در آب قرار گرفتند و پس از اتمام جدایی فاز، در دمای ۷۰°C به‌مدت ۲۴ h خشک شدند. ضخامت نمونه‌ها پس از خشک‌شدن تا ۱۲۰ µm کاهش یافت.

بررسی ساختاری M-AA و غشاهای ماتریس ترکیبی

آزمون پراش پرتو X (XRD)

از پراش‌سنج پرتو X (آزمون XRD) با ولتاژ ۳۵ kV و جریان ۳۰ mA برای اطلاع از فاصله صفحه‌های لایه‌ای Mt در نمونه‌های اصلاح‌شده و نحوه پراکنش ذرات خاک‌رس درون ماتریس پلیمری غشاهای ماتریس ترکیبی استفاده شد. آند دستگاه از جنس مس بوده و آزمون در محدوده ۲θ برابر ۵۰°-۲ انجام شد. در این روش با تاباندن پرتو X به نمونه، پرتو بازتابیده اندازه‌گیری می‌شود که با توجه به طول موج پرتو (λ)، فاصله صفحه‌های خاک‌رس با استفاده از قانون براگ ($n\lambda = 2d \sin\theta$) محاسبه می‌شود.

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

آزمون FTIR برای مطالعه ساختار شیمیایی و گروه‌های شیمیایی خاک‌های رس اصلاح‌شده با استفاده از طیف‌سنج FTIR در بازه عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ انجام شد.

آزمون پتانسیل زتا

پتانسیل زتای Mt و Mt-AA در pHهای مختلف اندازه‌گیری شد. pHهای متفاوت با استفاده از کلریدریک اسید و سود تنظیم شد.

میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)

برای مطالعه کیفی ساختار غشاها از میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به تفنگ الکترون گسیل میدانی استفاده شد. برای مشاهده سطح مقطع عرضی غشاها، نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شده و پس از پوشش‌دهی با طلا، تصویربرداری در ولتاژ ۵ kV انجام شد.

تخلخل غشا

برای تعیین تخلخل غشا از روش غوطه‌وری ASTM D3800 استفاده شد. در این روش، نمونه‌های غشایی در ابعاد کوچک برش خورده به‌مدت ۲۴ h درون محلول ایزوبوتانول غوطه‌ور شدند. وزن نمونه‌های برش خورده پیش و پس از خیس‌شدن دقیق اندازه‌گیری شده و مقدار تخلخل غشا از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\varepsilon = \frac{(w_w - w_d)/\rho_w}{(w_w - w_d)/\rho_w + w_d/\rho_p} \times 100 \qquad (۱)$$

جدول ۲- ترکیب درصد وزنی محلول‌های اولیه ساخت غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی‌سولفون.

غشا	نسبت خاک‌رس به PSf	PSf (٪wt)	PEG (٪wt)	NMP (٪wt)	مقدار خاک‌رس (٪wt)
PSf	–	۱۵	۱۰	۷۵	–
PSf/MAA -۰/۵	۰/۵	۱۴/۹۲۵	۱۰	۷۵	۰/۰۷۵
PSf/MAA -۱/۰	۱	۱۴/۸۵	۱۰	۷۵	۰/۱۵
PSf/MAA-۱/۵	۱/۵	۱۴/۷۷۵	۱۰	۷۵	۰/۲۲۵
PSf/Mt-۱/۵	۱/۵	۱۴/۷۷۵	۱۰	۷۵	۰/۲۲۵

در این معادله، w_d و w_w به ترتیب وزن نمونه خشک و تر و ρ_p و ρ_w به ترتیب چگالی پلیمر و ایزوبوتانول است [۳۸].

گذردهی آب خالص

از سامانه انتهابسته استفاده شده در مقاله جعفرزاده و همکاران [۳۹]، برای محاسبه گذردهی آب خالص غشا استفاده شد. غشا با قطر ۲/۵ cm در داخل مدول غشایی قرار گرفته و پس از فشرده‌شدن به‌مدت ۳۰ min در فشار ۲ bar، زیر فشار ۱/۵ bar قرار گرفت. در نهایت گذردهی آب خالص در حالت پایا در فشار ۱/۵ bar از معادله (۲) محاسبه شد:

$$J_0 = \frac{M}{A.t} \qquad (۲)$$

در این معادله، J_0 حجم آب عبوری در واحد زمان و M، t و A به ترتیب وزن آب عبوری، زمان جمع‌آوری آب و سطح غشاست.

استحکام مکانیکی

استحکام مکانیکی غشاها با دستگاه کشش اندازه‌گیری شد. برای انجام آزمون، نمونه‌ها در اندازه‌های مشخص برش خورده و با سرعت ۱۰ mm/s کشیده شدند. هر غشا حداقل سه مرتبه بررسی و متوسط نتایج گزارش شد.

اندازه زاویه تماس و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

مقدار آب‌دوستی سطح غشاها با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مطالعه شد. روی نمونه‌ها آب مقطر به حجم ۴ µL قرار گرفت. زاویه تماس آب با سطح محاسبه شده و میانگین سه زاویه تماس گزارش شد. برای بررسی مقدار زبری سطح غشاها از میکروسکوپ نیروی اتمی Nanosurf (AFM) استفاده شد.

بررسی هم‌دمای جذب و سرعت واکنش در جذب ایستا

برای بررسی هم‌دمای جذب، مقدار ۰/۱ g از غشاهای ساخته شده داخل ۱۰۰ mL محلول آرسنیک با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm قرار داده شد. نمونه به‌مدت ۲۴ h با سرعت ۱۸۰ rpm همزده شده و پس از رسیدن به تعادل، غلظت آرسنیک موجود در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی بررسی شد. مقدار ظرفیت یون جذب شده به ازای هر گرم غشای جذبی و بازده حذف به ترتیب از معادلات (۳) و (۴) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M_m} \qquad (۳)$$

$$\%Removal = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \qquad (۴)$$

در ادامه، سینتیک جذب روی غشایی بررسی شد که بیشترین مقدار ظرفیت جذب را داشته است. بدین منظور، مقدار ۰/۱ g از غشای نمونه در ۱۰۰ mL محلول آرسنیک با غلظت ۱۰۰ ppb قرار داده شد که ده برابر حد مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی است. محلول با سرعت ۱۸۰ rpm همزده شده و غلظت آرسنیک در محلول در بازه‌های زمانی مختلف سنجیده شد. در نهایت، بازده حذف آرسنیک از معادله (۴) محاسبه شد.

عملکرد دینامیکی غشا در فیلتر کردن انتهابسته

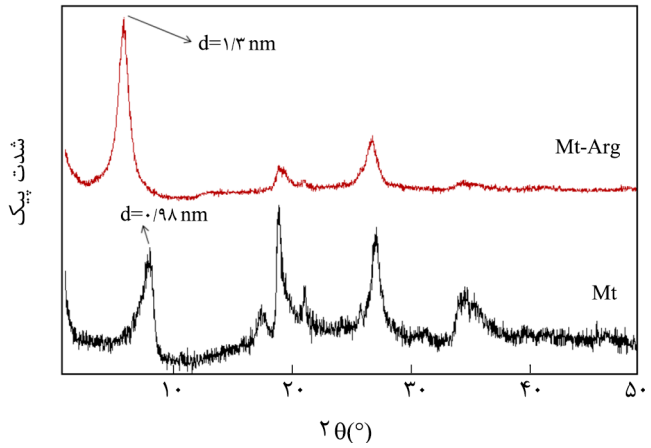
غشای انتخاب شده با بیشترین مقدار جذب در مدول انتهابسته مشابه مدول آزمون گذردهی آب خالص قرار داده شد. غلظت آرسنیک خوراک در ۱۰۰ ppb تنظیم شد. پس از گذردهی ۵۰۰ mL محلول آرسنیک‌دار، غلظت آرسنیک در جریان عبوری سنجیده شده و بازده حذف محاسبه شد. در ادامه، غشا با عبور ۵۰ mL محلول سود شست‌وشو داده و مرحله دوم گذردهی محلول آرسنیک آغاز شد. این عملیات تا پنج مرحله انجام شده و کارایی غشای ماتریس ترکیبی ساخته شده در حذف آرسنیک از آب بررسی شد.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری Mt اصلاح شده با اسید آمینه

نتایج آزمون پراکنش پرتو X نمونه‌های Mt و M-AA در شکل ۱ نشان داده است. طبق نتایج حاصل شده، پیک مشاهده شده در 2θ برابر ۸/۸۴° مربوط به فاصله صفحه‌های ۰/۹۸ nm است. با اصلاح Mt، فاصله صفحه‌ها تا ۱/۳ nm افزایش یافته و پیک شاخص از ۸/۸۴° به ۶/۹۵° انتقال یافت. افزایش فاصله صفحات Mt، تأییدکننده اصلاح موفق آن با اسید آمینه Arg است. با توجه به اندازه عرض مولکول Arg (۳ Å) و افزایش فاصله صفحه‌ها به اندازه ۳/۲ Å می‌توان انتظار داشت که آرایش مولکول‌های Arg بین صفحه‌های Mt به شکل تک‌لایه باشد [۴۰].

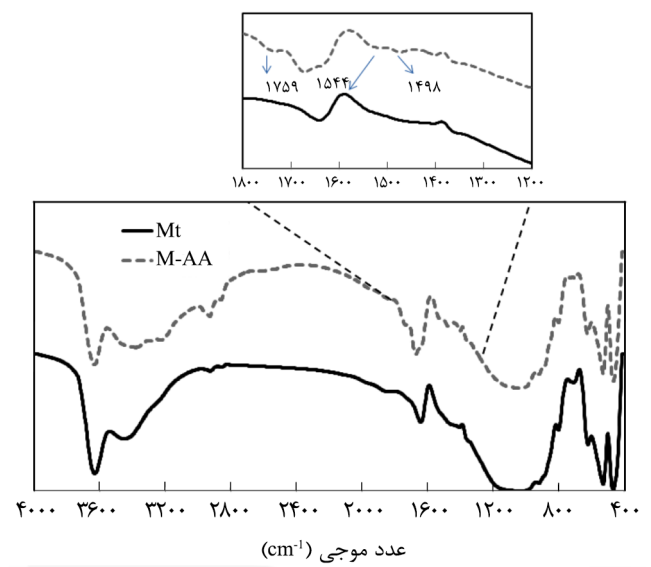
شکل ۲ نتایج آزمون FTIR را برای نمونه‌های Mt و M-AA نشان می‌دهد. در طیف Mt، نوارهای جذبی در اعداد موجی cm^{-1} ۳۴۰۰–۳۶۵۰، ۱۶۵۸، ۱۵۰–۱۰۰۰ و ۶۰۰–۴۰۰ به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آب موجود در Mt، ارتعاش‌های خمشی H-O-H، ارتعاش‌های کششی Si-O و در نهایت ارتعاش‌های خمشی Si-O و Al-O است. همان‌طور که



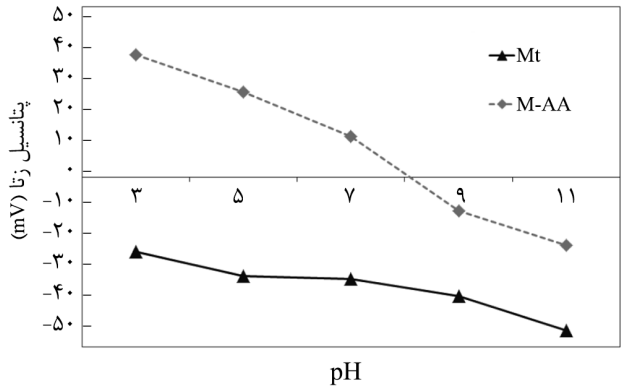
شکل ۱- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های Mt و M-AA.

در شکل ۲ مشخص است، در نمونه M-AA افزون بر پیک‌های شاخص مربوط به Mt، پیک‌های اعداد موجی ۱۴۹۸و۱۵۴۴مربوط به گروه‌های آمینی Arg و پیک در ۱۷۵۹ مربوط به ارتعاش‌های کششی COOH است. عدم مشاهده پیک در عدد موجی ۱۴۱۲ که مربوط به گروه عاملی COO- بوده حاکی از پروتون‌داربودن گروه‌های آمینی و کربوکسیلی موجود در Arg بین لایه‌های سیلیکاتی Mt است [۴۰].

آزمون پتانسل زتا برای تعیین بار سطحی نمونه‌های تهیه شده لازم و ضروری است. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. پتانسیل زتای Mt مطابق کارهای پیشین [۴۱] منفی به‌دست آمد، درحالی‌که برای نمونه‌های M-AA، با افزایش pH، پتانسیل زتا از مثبت به منفی تغییر یافت. مقدار مثبت پتانسیل زتا در pH کمتر از ۸ که نشان‌دهنده بار سطحی مثبت نمونه M-AA است، امکان جذب الکتروستاتیکی



شکل ۲- طیف‌های FTIR نمونه‌های Mt و M-AA.



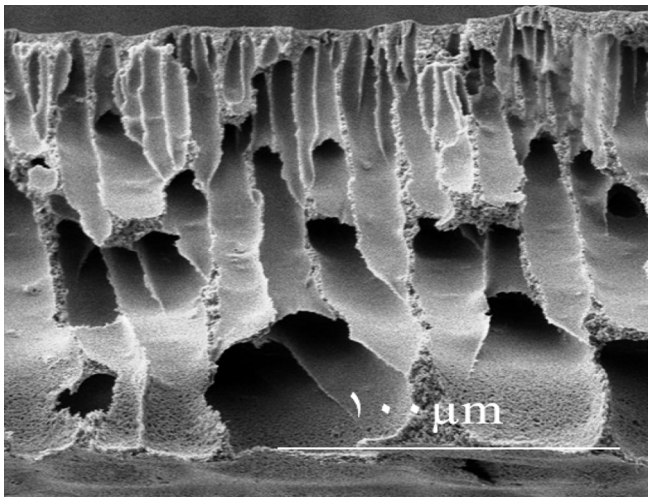
شکل ۳- پتانسیل زتای نمونه‌های Mt و M-AA.

آنیون‌های آرسنیک را فراهم می‌کند. بار مثبت سطح نمونه M-AA در pH کم به علت پروتون‌داربودن گروه‌های آمینی و بار منفی نمونه‌ها مربوط به از دست‌دادن پروتون گروه‌های کربوکسیلی در pH زیاد است.

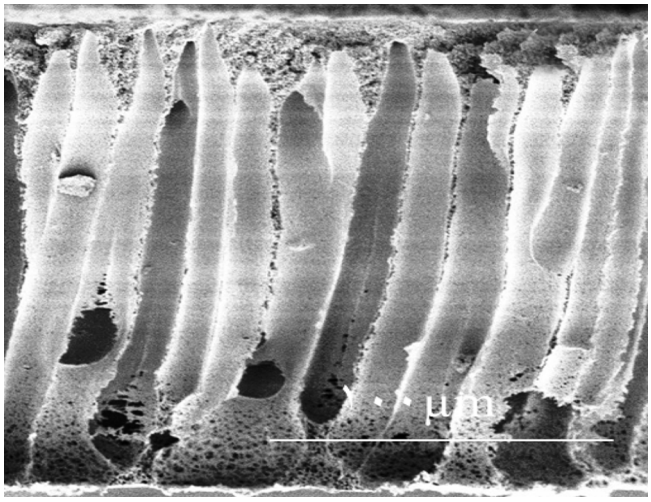
بررسی ساختاری غشاها

تصاویر FE-SEM مربوط به سطح مقطع غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی‌سولفونی دارای ۱/۵٪ وزنی Mt و M-AA در شکل ۴ نشان داده شده است. مشخص است، تمام غشاها ساختار نامتقارن با حفره‌های بزرگ، انگشتی‌شکل و سلولی دارند که ساختاری رایج در غشاهای ساخته شده به روش جدایی فاز با ضدحلال است [۴۲]. در ساختار غشای PSf حفره‌های بزرگ بیشتری در سطح مقطع عرضی غشا مشاهده می‌شود. با اضافه‌کردن Mt، حفره‌های بزرگ حذف شده و به شکل حفره‌های انگشتی باریک‌تر در عرض غشا کشیده شده است. در غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA، حفره‌های بزرگ نسبت به غشای خالص PSf کوچک‌تر شده و حفره‌های انگشتی نیز در عرض غشا کشیده‌تر هستند. باید توجه داشت، وجود افزودنی PEG می‌تواند به تشکیل حفره‌های بزرگ منجر شده و در ادامه مواد سطح‌فعال سازگار با ضدحلال باعث کوچک‌شدن حفره‌های بزرگ و تبدیل آن‌ها به حفره‌های انگشتی یکنواخت و باریک‌تر در غشا شود [۴۳]. به همین دلیل، در غشای حاوی Mt که یک خاک‌رس معدنی آب‌دوست و سازگار با ضدحلال آب است، حفره‌های بزرگ کاملاً ناپدید شده و ساختار سطح مقطع عرضی غشا دارای حفره‌های منظم و باریک انگشتی شده است. با اصلاح Mt، مقدار آب‌دوستی آن کاهش یافته و آب‌گریزتر می‌شود. به همین دلیل با کاهش آب‌دوستی M-AA در مقایسه با Mt، مقدار رشد یکنواخت حفره‌های انگشتی کمتر است.

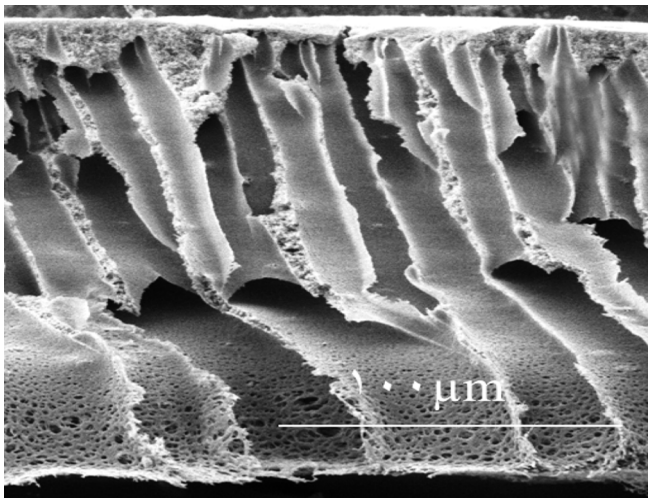
سطح مقطع عرضی و سطح بالایی مربوط به غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA در ترکیب درصدهای مختلف در شکل ۵



(الف)



(ب)



(ج)

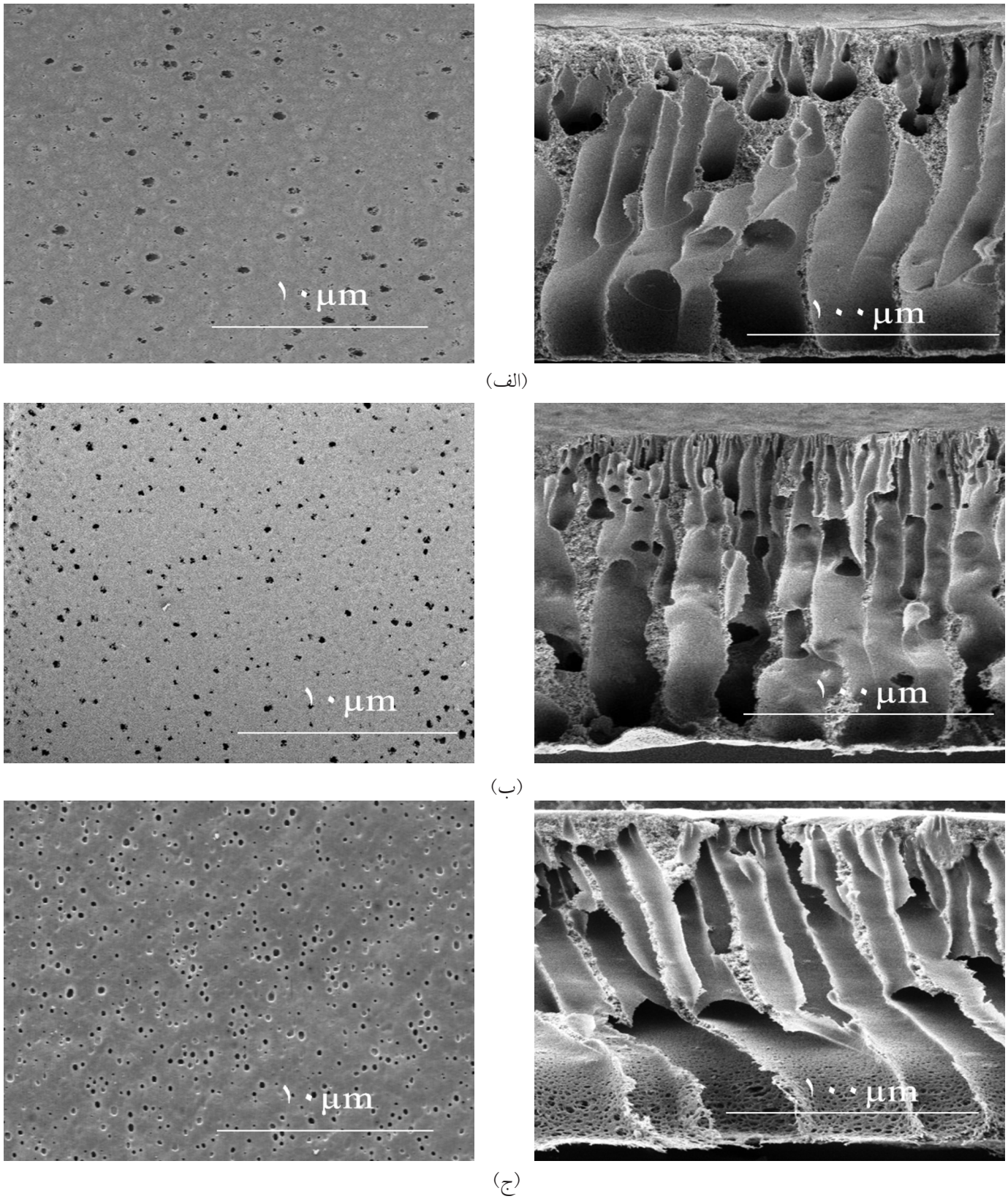
شکل ۴- تصاویر سطح مقطع عرضی غشاها: (الف) PSf، (ب) ۱/۵-PSf/Mt و (ج) ۱/۵-PSf/M-AA.

نشان داده شده است. با افزایش ترکیب درصد ذرات معدنی، اندازه حفره‌های بزرگ در سطح مقطع عرضی غشا کوچک‌تر شده و حفره‌های انگشتی کشیده‌تر شده‌اند. درباره اندازه حفره‌های سطحی نیز افزایش تعداد و تخلخل غشاها با زیادشدن ترکیب درصد M-AA در ماتریس پلیمری قابل مشاهده است، علت آن می‌تواند مربوط به افزایش قدرت نفوذ راحت‌تر آب به داخل ماتریس پلیمری در زمان جدایی فاز باشد [۴۳،۴۴].

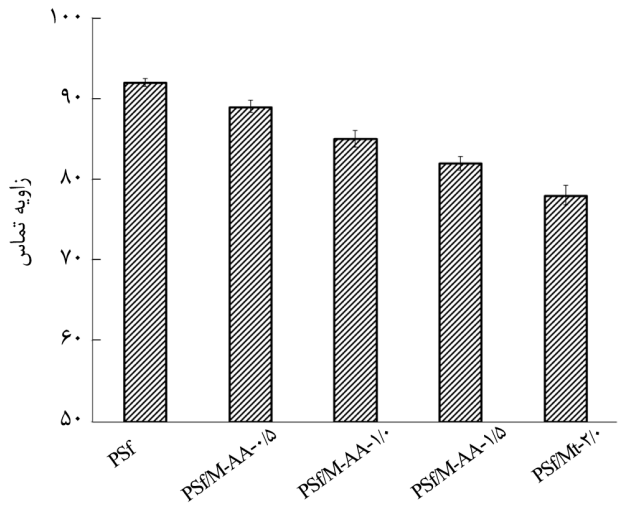
اثر وجود Mt و M-AA در اندازه زاویه تماس غشاهای ساخته شده در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار زاویه تماس PSf خالص ۹۲° است. زاویه تماس غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA حاوی ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵٪ وزنی Mt اصلاح‌شده کمتر از غشای خالص PSf بود که حاکی از افزایش مقدار آب‌دوستی غشا با وجود ذرات است. افزون بر این نتایج نشان می‌دهد، زاویه تماس غشای PSf/Mt کمتر از غشای PSf/M-AA بوده که علت عمده آن کاهش مقدار آب‌دوستی Mt پس از اصلاح است.

تصاویر AFM غشاهای PSf، PSf/Mt و PSf/M-AA نیز در شکل ۷ نشان داده شده است. مقایسه زبری PSf/M-AA و PSf/Mt نشان‌دهنده زبری بیشتر غشای ماتریس ترکیبی با Mt اصلاح‌نشده است. از آنجا که Mt آب‌دوست‌تر از M-AA است و ذرات آب‌دوست‌تر بیشتر تمایل به حرکت به سمت سطح غشا را دارند، بیشتر زبری سطح را افزایش می‌دهند. به همین دلیل غشای ماتریس ترکیبی با ذرات Mt زبری بیشتری در مقایسه با غشاهای ماتریس ترکیبی با M-AA را دارد. مقایسه غشاهای PSf/M-AA در ترکیب درصدهای مختلف نیز افزایش زبری غشا با افزایش ترکیب درصد ذرات را نشان می‌دهد که می‌تواند به‌علت افزایش مقدار آب‌دوستی غشا با وجود بیشتر ذرات اصلاح‌شده باشد.

گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای PSf، ماتریس ترکیبی پلیمری PSf/M-AA در ترکیب درصدهای وزنی مختلف و PSf/Mt در ۱/۵٪ وزنی در شکل ۸ نشان داده شده است. مقایسه نتایج غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA نشان می‌دهد، گذردهی آب خالص غشاها با افزایش ذرات با شیب ملایمی افزایش می‌یابد و این نتیجه می‌تواند به دلیل اندازه زیاد حفره‌های سطحی و حفره‌های انگشتی یکنواخت و کشیده شده در عرض غشا باشد. نتایج آزمون استحکام نیز افزایش استحکام مکانیکی غشاها را با وجود نانوذرات نشان می‌دهد که علت عمده آن اثر متقابل بین M-AA آلی‌دوست و زنجیرهای پلیمری است. مقایسه گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای خالص PSf و غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA در شکل ۸ نیز نشان می‌دهد، وجود Mt بیشتر از M-AA



شکل ۵- تصاویر SEM از (۱) سطح مقطع عرضی و (۲) سطح رویی غشاهای: (الف) PSf/M-AA-۰/۵، (ب) PSf/M-AA-۱/۰ و (ج) PSf/M-AA-۱/۵.



شکل ۶- زاویه تماس غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی‌سولفون.

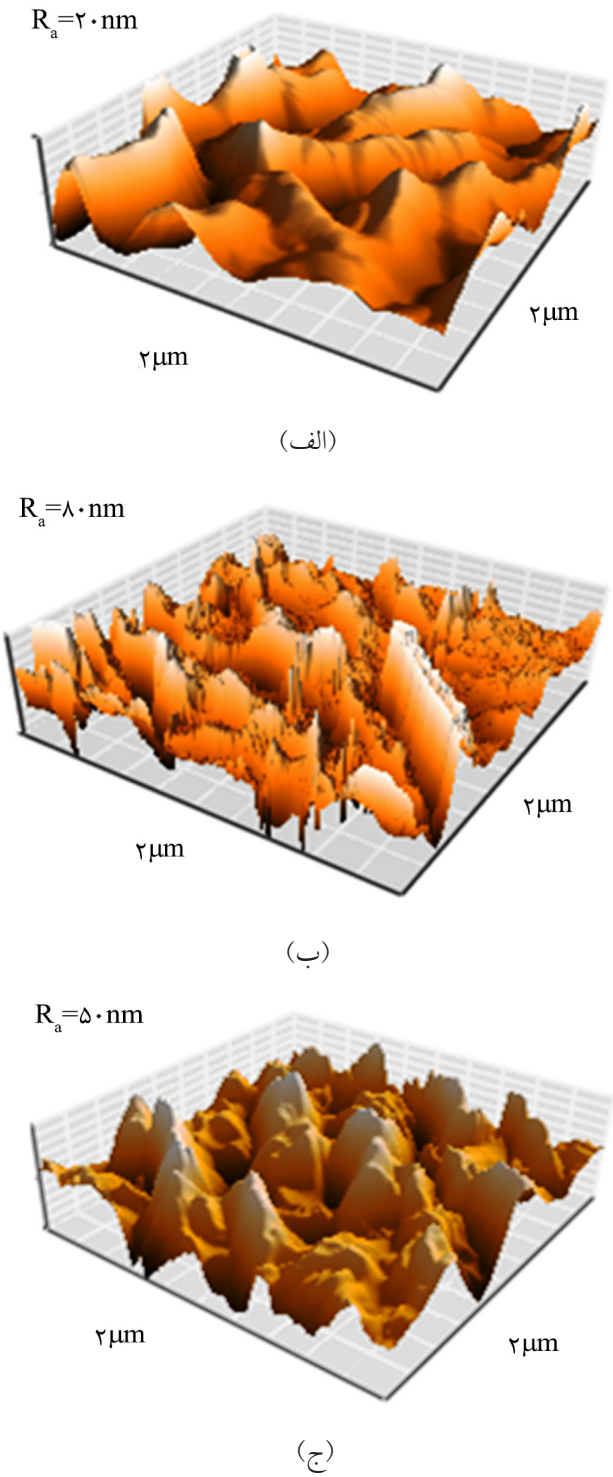
می‌تواند گذردهی آب خالص را افزایش دهد که احتمالاً به علت بیشتربودن تخلخل سطحی به‌واسطه تعداد بیشتر حفره‌های سطحی است، در حالی‌که این غشا استحکام مکانیکی کمتری دارد. درباره نتایج آزمون استحکام مکانیکی که در شکل ۸ قابل مشاهده است، می‌توان اذعان داشت، اصلاح Mt با اسید آمینه باعث افزایش خاصیت آلی‌دوستی Mt شده و در نتیجه برهم‌کنش بین M-AA و زنجیرهای پلیمری افزایش می‌یابد. به همین دلیل استحکام مکانیکی غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA بیشتر از PSf/Mt است.

برای بررسی نحوه پراکنش Mt پیش و پس از اصلاح در داخل ماتریس پلیمری، آزمون پراش پرتو X از نمونه‌ها گرفته شد. نتایج این آزمون برای نمونه‌های Mt، PSf و غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA با ۱/۵٪ وزنی در شکل ۹ نشان داده شده است. برای Mt، پیک شاخص نشانگر فاصله صفحه‌های ۰/۹۸ nm است. برای غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA، افزون برپیک مربوط به پلی‌سولفون خالص در 2θ برابر ۱۷/۷° به ترتیب پیک‌هایی در ۴/۱۸ و ۵/۸° مشاهده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که پلیمر بین لایه‌های Mt وارد شده و فاصله لایه‌ها در غشا افزایش یافته است. مقایسه فاصله صفحه‌ها در نمونه‌های PSf/Mt و PSf/M-AA که به‌ترتیب ۱/۷ و ۱/۸۵ nm است، نشان‌دهنده نفوذ بهتر زنجیرهای پلیمری در غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA است. افزایش خاصیت آلی‌دوستی و فاصله صفحه‌های نمونه اصلاح شده به بهتر لایه‌لایه شدن رس در ماتریس پلیمری منجر می‌شود.

بررسی عملکردی غشاها

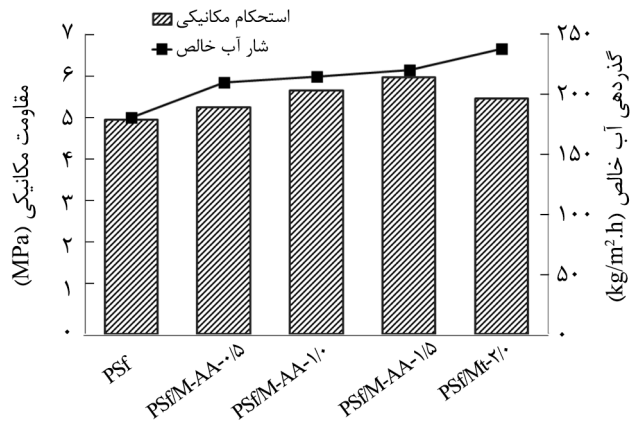
ظرفیت جذب تعادلی و سینتیک جذب

ارتباط بین ظرفیت جذب غشای خالص PSf و غشاهای ماتریس



شکل ۷- تصاویر AFM غشاها: (الف) PSf، (ب) PSf/Mt-۱/۵ و (ج) PSf/M-AA-۱/۵.

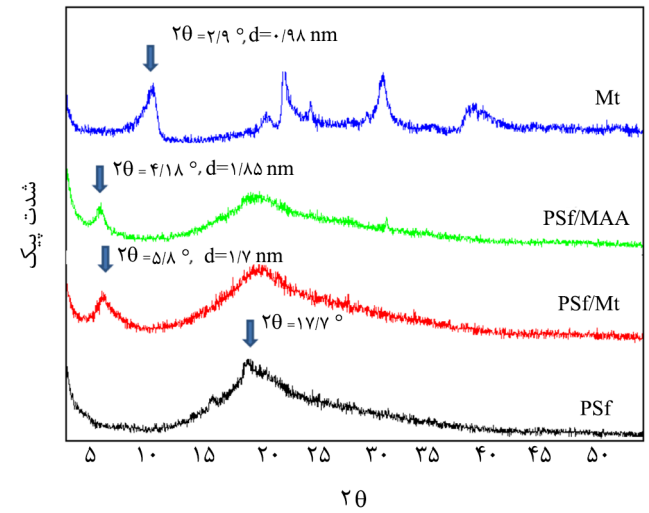
ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، غشای خالص PSf ظرفیت جذب بسیار کمی نسبت به آرسنیک نشان می‌دهد که علت آن نبود ذرات



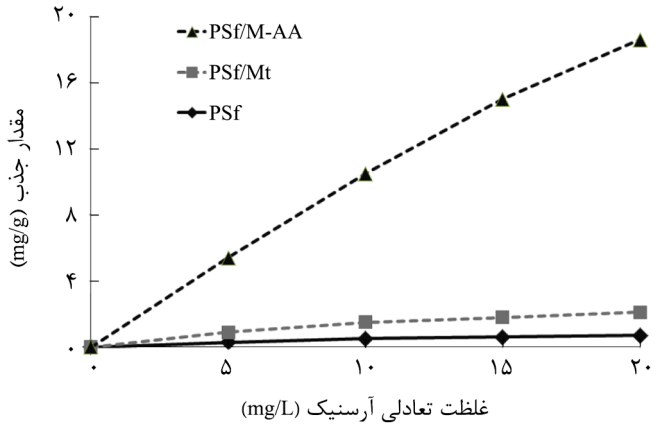
شکل ۸- گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی‌سولفون.

معدنی خاک‌رس به‌عنوان جاذب است. با پخش Mt و M-AA در داخل ماتریس پلیمری، ظرفیت جذب غشاها افزایش چشمگیری پیدا می‌کند. این افزایش قدرت جذب آرسنیک در غشای PSf/M-AA بیشتر است که می‌تواند به علت بار سطحی مثبت این نمونه طبق نتایج آزمون پتانسیل زتا باشد. سطح مثبت ذرات M-AA پخش شده در داخل غشا می‌تواند بهتراز Mt آنیون‌های آرسنیک را جذب کند.

برای بررسی سینتیک جذب آرسنیک روی غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA، بازده حذف و غلظت باقی‌مانده آرسنیک در محلول به‌عنوان تابعی از زمان در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، فرایند جذب برای نمونه PSf/M-AA سریع بوده و در ۳۰ min ابتدایی فرایند، ۹۰٪ از آرسنیک حذف شده و درنتیجه غلظت باقی‌مانده آرسنیک در آب به حد مجاز ۱۰ ppb



شکل ۹- نتایج آزمون پراش پرتو X برای غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی.

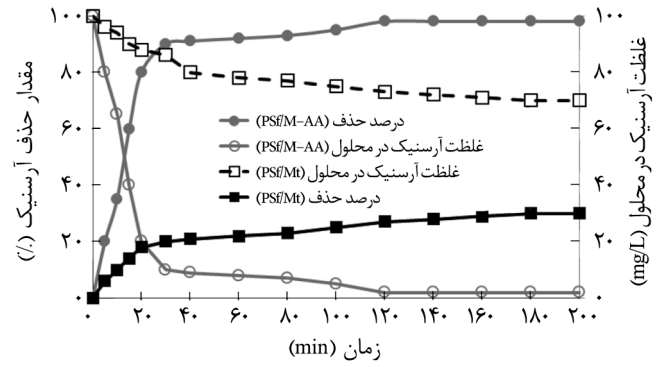


شکل ۱۰- مقدار جذب آرسنیک در غلظت‌های متفاوت اولیه آرسنیک برای غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی.

رسیده است. این درحالی است که سرعت جذب نمونه PSf/Mt کندتر بوده و حتی پس از ۲۰۰ min غلظت آرسنیک در آب به حد مجاز ۱۰ ppb نرسیده است.

عملکرد پویای غشا

برای مطالعه عملکرد پویای غشا، غشای PSf/M-AA-۱/۵ که بیشترین ظرفیت جذب و بازده حذف آرسنیک را داشت، مطالعه شد. غشای مدنظر در فیلترکردن انتهابسته برای خوراک ۵۰۰ mL آب دارای ۱۰۰ ppb آرسنیک استفاده شد. طبق روند توضیح داده شده در بخش دستگاه و روش‌ها، مقدار بازده حذف آرسنیک در هر مرحله فیلترکردن خوراک در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج به‌دست آمده، بازده ۹۸٪ را در مرحله اول نشان می‌دهد که می‌تواند غلظت آرسنیک در آب را تا ۲ ppb کاهش دهد. با افزایش تعداد مراحل



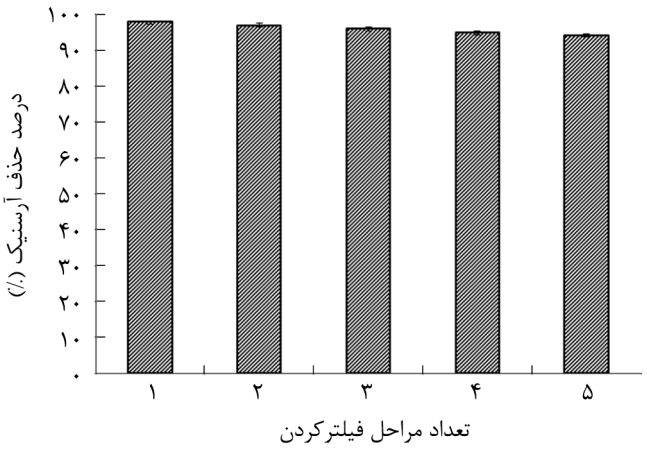
شکل ۱۱- درصد حذف آرسنیک و مقدار غلظت باقی‌مانده در محلول در زمان‌های مختلف جذب ایستا برای غشای خالص PSf و ماتریس ترکیبی PSf/M-AA-۱/۵.

جدول ۳- پژوهش‌های انجام شده در زمینه جذب آرسنیک از آب با استفاده از غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی پلیمری.

ذره معدنی	پلیمر	غلظت آرسنیک در محلول اولیه (ppm)	ظرفیت جذب (mg/g)	تعداد مراحل بازیافت	مراجع
زیرکونیا	PVDF	۱۰۰	۲۰	۲	۴۵
Fe–MgO	PES	۱۰۰	۷۳	۲	۱۵
TiO_2	PES	۲۰۰	۱۲۵	۱	۱۳
لاتریت	PAN	۱۰۰	۲/۵	۴	۸
M-AA	PSf	۲۰	۱۶/۵	۵	کار حاضر

مقدار بازده کاهش پیدا می‌کند، اما این کاهش تا مرحله پنجم همچنان درصد حذف بیش از ٪۹۰ را نشان می‌دهد و بدان معنی است که غشای PSf/M-AA-۱/۵ می‌تواند به‌طور موفقیت‌آمیزی برای حذف آرسنیک استفاده شود.

چند غشای ماتریس ترکیبی برای حذف آرسنیک از آب استفاده شد که در جدول ۳ آمده است. در مقایسه ظرفیت جذب این غشا با غشاهای پیشین باید توجه داشت که ظرفیت جذب ۱۶/۵ mg/gبرای غلظت اولیه ۲۰ ppm در غشای ساخته شده به‌دست آمده است و این در حالی است که کارهای پیشین غلظت اولیه را ۱۰۰ ppm یا ۲۰۰ ppm انتخاب کرده‌اند. در این پژوهش به دلیل مشکلات واردشدن آب با غلظت زیاد آرسنیک به محیط زیست، از غلظت‌های کمتر برای به‌دست آوردن ظرفیت جذب تعادلی استفاده شد. با درنظرگرفتن این توضیحات، غشای PSf/M-AA ظرفیت جذب قابل قبولی را در مقایسه با اکسیدهای فلزی نشان داده است. دومین مزیت این غشا در مقایسه با غشاهای پیشین مربوط به تعداد مراحل زیاد



شکل ۱۲- درصد حذف آرسنیک در فیلترکردن ۵۰۰ mL آب حاوی آرسنیک با غلظت ۱۰۰ ppb به‌وسیله غشای PSf/M-AA-۱/۵.

بازیافت در فیلترکردن است. قدرت کاهش زیاد این غشا طی پنج مرحله فیلترکردن، می تواند آن را در حذف آرسنیک به‌عنوان غشای جذبی کارآمد کند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی برای حذف آرسنیک از آب استفاده شد. غشاهای ماتریس ترکیبی از پلیمر پلی‌سولفون و مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح‌شده با اسید آمینه آرژنین ساخته شدند. غشاهای ساخته شده از لحاظ ساختاری و عملکردی در حذف آرسنیک بررسی شدند. آزمون‌های پراش پرتو X، طیف‌سنجی زیرقرمز و پتانسیل زتا، اصلاح موفق مونت‌موریلونیت با اسید آمینه آرژنین را تأیید کردند. با اضافه‌کردن ذرات Mt و M-AA، حفره‌های بزرگ ظاهر شده در تصاویر FE-SEM پلی‌سولفون خالص در عرض غشا کشیده شدند. ذرات Mt به دلیل آب‌دوستی بیشتر نسبت به M-AA سازگاری بیشتری با ضدحلال آب داشته و بیشتر به کشیده‌شدن حفره‌ها در عرض غشا منجر شدند. مقایسه غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی نشان داد، مقدار آب‌دوستی، گذردهی آب خالص، تخلخل سطحی و زبری سطح غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی ذرات Mt نسبت به M-AA افزایش بیشتری یافته است. در غشاهای PSf/M-AA نیز بهبود خواص ساختاری با افزایش غلظت ذرات معدنی مشاهده شد. در آزمون‌های جذب ایستا، غشاهای حاوی M-AA به علت بار مثبت سطحی، عملکرد بسیار مناسبی در حذف آرسنیک از آب نشان دادند. غشای PSf/M-AA-۱/۵ برای فیلترکردن آب حاوی ۱۰۰ ppb آرسنیک طی پنج مرحله جذب و کاهش بررسی شد که بازده بیش از ٪۹۰ را نشان داد. این بازده نشان‌دهنده قابلیت غشای مزبور در کاهش غلظت آرسنیک به زیر حد مجاز طی پنج مرحله فیلترکردن است.

مراجع

1. Smedley P.L. and Kinniburgh G., A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, *Appl. Geochem.*, **17**, 517-568, 2002.
2. Ren X., Zhang Z., Luo H., Hu B., Dang Z., Yang C., and Li L. Adsorption of Arsenic on Modified Montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, **97-98**, 17-23, 2014.
3. Sogaard E., *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water,* Elsevier, Denmark, 299-300, 2014.
4. Harper T.R. and Kingham N.W., Removal of Arsenic from Wastewater Using Chemical Precipitation Methods, *Water Env. Res*., **64**, 200-203, 1992.
5. Balasubramanian N. and Madhavan K., Arsenic Removal from Industrial Effluent Through Electrocoagulation, *Chem. Eng. Technol.*, **24**, 519-521, 2001.
6. Parga J.R., Cocke D.L., Valverde V., Gomes J.A.G., Kesmez M., Moreno H., Weir M., and Mencer D., Characterization of Electrocoagulation for Removal of Chromium and Arsenic, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 605-612, 2005.
7. Baskan M.B. and Pala A., A Statistical Experiment Design Approach for Arsenic Removal by Coagulation Process Using Aluminum Sulfate, *Desalination,* **254**, 42-48, 2010.
8. Pakzadeh B. and Batista J.R., Surface Complexation Modeling of the Removal of Arsenic from Ion-Exchange Waste Brines with Ferric Chloride, *J. Hazard. Mater.,* **188**, 399-407, 2011.
9. Pena M., Meng X., Korfiatis G.P., and Jing C., Adsorption Mechanism of Arsenic on Nanocrystalline Titanium Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1257-1262, 2006.
10. Mohapatra D., Mishra D., Chaudhury G.R., and Das R.P., Arsenic (V) Adsorption Mechanism Using Kaolinite, Montmorillonite and Illite from Aqueous Medium, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **42**, 463-469, 2007.
11. Yua X., Tonga S., Gea M., Wua L., Zuoa J., Cao C., and Song W., Synthesis and Characterization of Multi-Amino-Functionalized Cellulose for Arsenic Adsorption, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 380-387, 2013.
12. Manna B. and Ghosh U.C., Adsorption of Arsenic from Aqueous Solution on Synthetic Hydrous Stannic Oxide, *J. Hazard. Mater.,* **144**, 522-531, 2007.
13. Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M., and Blumenschein C.D., Kinetic and Thermodynamic Aspects of Adsorption of Arsenic onto Granular Ferric Hydroxide (GFH), *Water Res.*, **42**, 3371-3378, 2008.
14. Chutia P., Kato S., Kojima T., and Satokawa S., Arsenic Adsorption from Aqueous Solution on Synthetic Zeolites, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 440-447, 2009.
15. Guan X.H., Su T., and Wang J., Quantifying Effects of pH and Surface Loading on Arsenic Adsorption on Nano Active Alumina Using a Speciation-Based Model, *J. Hazard. Mater.,* **166**, 39-45, 2009.
16. Mandal S., Padhi T., and Patel R.K., Studies on the Removal of Arsenic (III) from Water by a Novel Hybrid Material, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 899-908, 2011.
17. Ladhe A.R., Frailie P., Hua D., Darsillo M., and Bhattacharyya D., Thiol-functionalized Silica-Mixed Matrix Membranes for Silver Capture from Aqueous Solutions: Experimental Results and Modeling, *J. Membr. Sci.*, **326**, 460-471, 2009.
18. Zheng Y.M., Zou S.W., Nanayakkara K.G., Matsuura T., and Chen J.P., Adsorptive Removal of Arsenic from Aqueous Solution by a PVDF/Zirconia Blend Fat Sheet Membrane, *J. Membr. Sci.*, **374**, 1-11, 2011.
19. Lin L., Zhang L., Zhang C., Dong M., Liu C., Wang A., Chu Y., Zhang Y., and Cao Z., Membrane Adsorber with Metal Organic Frameworks for Sulphur Removal, *RSC Adv.,* **3**, 9889-9896, 2013.
20. Chatterjee S. and De S., Adsorptive Removal of Fuoride by Activated Alumina Doped Cellulose Acetate Phthalate (CAP) Mixed Matrix Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **125**, 223-238, 2013.
21. Yin J. and Deng B., Polymer-Matrix Nanocomposite Membranes for Water Treatment, *J. Membr. Sci.*, **479,** 256-275, 2015.
22. Niedergall K., Bach M., Schiestel T., and Tovar G.E.M., Nanostructured Composite Adsorber Membranes for the Reduction of Trace Substances in Water: the Example of Bisphenol A, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 14011-14018, 2013.
23. Farjadian F., Schwark S., and Ulbricht M., Novel Functionalization of Porous Polypropylene Microfiltration Membranes: Via Grafted Poly(aminoethyl methacrylate) Anchored Schff Bases Toward Membrane Adsorbers for Metal Ions, *Polym. Chem.*, **6**, 1584-1593, 2015.
24. Gohari R.J., Lau W.J., Matsuura T., and Ismail A.F., Fabrication and Characterization of Novel PES/Fe-Mn Binary Oxide UF Mixed Matrix Membrane for Adsorptive Removal of As(III)

from Contaminated Water Solution, *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 64-72, 2013.

25. Gohari R.J., Lau W.J., Halakoo E., Ismail A.F., Korminouri F., Matsuura T., Gohari M. S.J., and Chowdhury M.N.K., Arsenate Removal from Contaminated Water by a Highly Adsorptive Nanocomposite Ultrafiltration Membrane, *New J. Chem.*, **35**, 8263-8272, 2015.
26. Shokri E., Yegani R., Pourabbas B., and Kazemian N., Preparation and Characterization of Polysulfone/Organoclay Adsorptive Nanocomposite Membrane for Arsenic Removal from Contaminated Water, *Appl. Clay Sci.*, **132-133**, 611-620, 2016.
27. Gohari R.J., Lau W.J., Matsuura T., Halakoo E., and Ismail A.F., Adsorptive Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by Novel PES/HMO Ultrafiltration Mixed Matrix Membrane, *Sep. Purif. Technol.,* **120**, 59-68, 2013.
28. Mukherjee R. and De S., Adsorptive Removal of Phenolic Compounds Using Cellulose Acetate Phthalate-Alumina Nanoparticle Mixed Matrix Membrane, *J. Hazard. Mater.*, **265**, 8-19, 2014.
29. Niedergall K., Bach M., Hirth T., Tovar G.E.M., and Schiestel T., Removal of Micropollutants from Water by Nanocomposite Membrane Adsorbers, *Sep. Purif. Technol.*, **131**, 60-68, 2014.
30. Chatterjee S. and De S., Adsorptive Removal of Arsenic from Groundwater Using a Novel High Flux Polyacrylonitrile (PAN)-Laterite Mixed Matrix Ultrafiltration Membrane, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **1**, 227-243, 2015.
31. Bae J.H., Song D.I., and Jeon Y.W., Adsorption of Anionic Dye and Surfactant from Water onto Organo Montmorillonite, *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 353-365, 2000.
32. Naseem R. and Tahir S.S., Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as An Adsorbent, *Water Res.* **35**, 3982–3986, 2001.
33. Liu P. and Zhang L. Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions or Suspensions with Clay Nano-Adsorbents, *Sep. Purif. Technol.*, **58**, 32-39, 2007.
34. Bagherifam S., Komarneni S., Lakzian A., Fotovat A., Khorasani R., Huang W., Ma J., Hong S., Cannon F., and Wang Y., Highly Selective Removal of Nitrate and Perchlorate by Organoclay, *Appl. Clay Sci.*, **95**, 126-132, 2014.
35. Yassine B., Charlotte H., Khalid D., Slimane K. and Nicolas M., Adsorptive Properties of Moroccan Clays for the Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution, *Appl. Clay Sci.*, **119**, 385-392, 2016.
36. Li Z. and Bowman R.S., Retention of Inorganic Oxyanions by Organo-Kaolinite, *Water Res.*, **35**, 3771-3776, 2001.
37. Dousová B., Fuitová L., Grygar T., Machovic V., Kolouseka D., Herzogová L., and Lhotka M., Modified Aluminosilicates as Low-Cost Sorbents of As(III) from Anoxic Groundwater, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 134-14, 2009.
38. Shokri E., Yegani R., Heidari S., and Shoeyb Z., Effect of PE-*g*-MA Compatibilizer on the Structure and Performance of HDPE/EVA Blend Membranes Fabricated viaTIPS Method, *Chem. Eng. Res. Des.*, **100**, 237-247, 2015.
39. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Shokri E., Fabrication of ZSM-5 Zeolite-Containing Polyethylene Membranes via Thermally Induced Phase Separation Method, *J. Polym. Sci. Technol.*, **27**, 359-371, 2014.
40. Parbhakar A., Cuadros J., Sephton M.A., Dubbin W., Coles B.J., and Weiss D., Adsorption of l-Lysine on Montmorillonite, *Colloids Surf.,* 142, 149-307, 2007.
41. Avena M.J., Cabrol R., and Pauli C.P.D., Study of Some Physicochemical Properties of Pillared Montmorillonites: Acid-Base Potentiometric Titrations and Electrophoretic Measurements, *Clays Clay Miner.,* **38**, 356-362, 1990.
42. Crock C.A., Rogensues A.R., Shan W., and Tarabara V.V., Polymer Nanocomposites with Graphene-based Hierarchical Fllers as Materials for Multifunctional Water Treatment Membranes, *Water Res.,* **47**, 3984-3996, 2013.
43. Wang D.M., Lin F.C., Wu T.T., and Lai J.Y., Formation Mechanism of the Macrovoids Induced by Surfactant Additives, *J. Membr. Sci.*, **142**, 191-204, 1998.
44. Smolders C.A., Reuvers A.J., Boom R.M., and Wienk I.M., Microstructures in Phase-Inversion Membranes. Part 1. Formation of Macrovoids, *J. Membr. Sci.*, **73**, 259-275, 1992.