

Investigating the Separation Properties of Polyethersulfone-Nanofiltration Membranes in Using Ag/Cu₂O Nanoparticles

Abdolreza Moghadassi^{1*}, Atena Ghalavand¹, Samaneh Bandehali², Maryam Eskandari¹

1. Department of Chemical Engineering, Arak University, Arak, 38156-8-8349, Iran

2. Department of Mechanical Engineering, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, 69199-69737, Iran

Received: 18 September 2024, accepted: 7 April 2025

ABSTRACT

Hypothesis: In this study, the composite Ag/Cu₂O nanoparticles were synthesized to fabricate the polyethersulfone (PES) nanofiltration (NF) membranes.

Methods: To optimize the nanocomposite PES membranes for NF applications, different concentrations of the Ag/Cu₂O nanoparticles were added (0.05, 0.1, 0.5 and 1% by wt) into the pure PES dope solution. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), 3D surface images (AFM) and X-ray diffraction analysis were utilized to investigate physical and chemical properties of the membranes and the nanoparticles. Moreover, the effects of nanoparticles on membrane properties were characterized by water contact angle, water content, average pore size, and porosity. Finally, permeability and separation of the membranes were examined in the NF process of sodium sulfate (Na₂SO₄) and copper sulfate (CuSO₄) as a heavy metal.

Findings: The results of FE-SEM images and X-ray diffraction analysis depict the formation of nanoparticles. Also, their functional groups can be seen in the FTIR results. The M2 membrane, containing 0.05 wt.% Ag@Cu₂O nanoparticles, showed the highest pure water flux. In detail, the pure water flux increased from 11.2 L/m².h for the pure PES membrane to 24.36 L/m².h for the M2 membrane. For the M5 membrane with 1% by wt/Cu₂O, the rejection of Na₂SO₄ increased to 68.08%, which was higher than that of the pure PES membrane. Moreover, the M5 membrane results in increasing the rejection of heavy metal CuSO₄ up to 98.15% being higher compared to that of the pure PES membrane with a rejection factor of 92.63%. The results of reducing surface roughness and increasing hydrophilic groups lead to improved anti-fouling properties of the membrane. In addition, the highest amount of flux recovery ratio (FRR%), being 50%, was obtained for the M5 membrane, whilst FRR for the base membrane was about 31.5%.

Keywords:

nanofiltration membrane,
Ag/Cu₂O nanoparticles,
anti-fouling properties,
salt removal,
water treatment

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.bandehali@abru.ac.ir

Please cite this article using:

Moghadassi A., ghalavand A., Bandehali S., Eskandari M., Investigating the Separation Properties of Polyethersulfone-Nanofiltration Membranes in Using Ag/Cu₂O Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 431-443, 2025.

بررسی خواص جداسازی غشاهای نانوصافشی بر پایه پلی اتر سولفون با استفاده از نانوذرات ترکیبی نقره-مس (I) اکسید

عبدالرضا مقدسی^{۱*}، آتنا قلاوند^۱، سمانه بنده علی^{۲*}، مریم اسکندری^۱

۱- اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹

۲- بروجرد، دانشگاه آیت الله بروجردی، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی مکانیک، کد پستی ۶۹۱۹۹-۶۹۷۳۷

دریافت: ۱۴۰۳/۶/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۱۸

چکیده

فرضیه: در مطالعه حاضر، نانوذرات ترکیبی نقره-مس (I) اکسید ($\text{Ag@Cu}_2\text{O}$) سنتز شده و با نسبت های مختلف در ساخت غشاهای نانوصافشی بر پایه پلی اتر سولفون (PES) برای تصفیه آب استفاده شدند.

روش ها: از غلظت های متفاوتی از نانوذرات ترکیبی $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ (۰/۵، ۰/۱، ۰/۵ و ۱٪ وزنی) برای اصلاح غشاهای نانوصافشی استفاده شد. آزمون های میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، تصاویر سه بعدی سطح (AFM) و تجزیه و تحلیل پراش پرتو X برای توصیف غشاهای نانوذرات به کار گرفته شدند. افزون بر این، اثر نانوذرات بر خواص غشا با اندازه گیری زاویه تماس آب، محتوای آب، میانگین اندازه منافذ و تخلخل مشخص شد. در نهایت، تراوایی و جداسازی غشاهای با محلول نمک سدیم سولفات (Na_2SO_4) و محلول فلز سنگین مس سولفات (CuSO_4) بررسی شد.

یافته ها: نتایج تصاویر FE-SEM و تجزیه و تحلیل پراش پرتو X تشکیل نانوذرات و نیز آزمون FTIR وجود گروه های عاملی را تأیید کرد. نتایج نشان داد، غشای M2، دارای ۰/۵٪ وزنی نانوذرات $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ ، بیشترین مقدار شار آب خالص را نشان داد. به طور جزئی، شار آب خالص از $11/2 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشای پلی اتر سولفون خالص به $24/36 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشای M2 افزایش یافت. همچنین پس زنی سدیم سولفات (Na_2SO_4) برای غشای M5 با ۱٪ وزنی نانوذرات $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ به ۶۸/۰۸٪ افزایش یافت که بیشتر از مقدار پس زنی غشای پلی اتر سولفون خالص بود. مقدار دفع فلز سنگین مس سولفات (CuSO_4) به ۹۸/۱۵٪ برای غشای M5 افزایش یافت. در حالی که این مقدار برای غشای خالص ۹۲/۶۳٪ بود. همچنین، کاهش زبری سطح و افزایش گروه های آب دوست باعث بهبود خواص ضد جرم گرفتگی غشا شد و بیشترین مقدار نسبت بازیابی شار (FRR٪)، برای غشای M5 با ۱٪ وزنی نانوذرات $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ به دست آمد (۵۰٪)، در حالی که نسبت بازیابی شار برای غشای پایه حدود ۳۱/۵٪ بود.

واژه های کلیدی

غشای نانوصافشی،

نانوذرات نقره-مس (I) اکسید،

خواص ضد جرم گرفتگی،

پس زنی نمک،

تصفیه آب

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
s.bandehali@abru.ac.ir

مقدمه

افزایش جمعیت و کاهش منابع آب باکیفیت، به دلیل عدم رعایت بهداشت مناسب به مرگ ۳۰۰۰ نفر در روز منجر می شود. بنابراین، استفاده دوباره از آب آشامیدنی در سراسر جهان در حال گسترش است [۱،۲]. پیشرفت های اخیر در فناوری غشا، احیای فاضلاب شهری را برای تولید آب آشامیدنی ممکن کرده است. فناوری غشایی به دلیل هزینه کمتر و کارایی بیشتر در تصفیه آب، فاضلاب و نمک زدایی استفاده می شود. اما یکی از محدودیت های غشا جرم گرفتگی است [۱،۳]. امروزه غشاهای مختلفی ساخته شده اند که می توانند نمک ها و عوامل بیماری زا را بگیرند و حذف کنند. یکی از انواع این غشاهای غشاهای پلیمری هستند که نقش مهمی در تصفیه فاضلاب دارند [۴]. فرایند نانوصافش در سال های اخیر رشد زیادی داشته است. غشاهای نانوصافشی برای از بین بردن ریز موجودات، ذرات معلق، کدورت و نمک های محلول استفاده می شوند [۵]. از مزایای غشاهای نانوصافشی می توان به فشار کم، هزینه عملیاتی کم و شار زیاد اشاره کرد. غشاهای نانوصافشی کاربردهای فراوانی دارند که یکی از کاربردهای اصلی آن در تصفیه آب آشامیدنی و استفاده دوباره از فاضلاب است. سایر کاربردهای غشاهای نانوصافشی شامل مواد غذایی، شیمیایی، پتروشیمی، خمیر و کاغذ، نساجی، زیست فناوری، داروسازی و نمک زدایی آب های شور سطحی یا زیرزمینی است [۶،۷].

استفاده از نانوذرات در داخل ساختار یا روی سطح غشاها باعث تغییر خواص فیزیکی-شیمیایی غشاها مانند آب دوستی، تخلخل، پایداری گرمایی و شیمیایی می شود که با تغییر این خواص می توان خواص ضدباکتریایی و نورکاتالیزی غشا را نیز تغییر داد [۸]. نانوذرات ساختار ترکیبی دارند که شامل چندین اتم یا مولکول در اندازه ها و شکل شناسی های مختلف از حدود ۱ nm تا ۱۰۰ nm است. نانوذرات به چند دسته مختلف نانوذرات فلزی، اکسید فلزی، نانومواد کربنی و نانوکامپوزیت ها تقسیم بندی می شوند. نمونه هایی از نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی عبارت از سیلیس، تیتانیا، آلومینا و آهن، روی، نقره و اکسیدهای مس هستند [۹]. امروزه نانوذرات نقره و مس از پرمصرف ترین نانوذرات هستند. خواص نانوذرات نقره و مس می توان در زخم پوش ها یافت که برای هشدار درباره عفونت زخم تغییر رنگ می دهند. همچنین، نانوذرات نقره در ساخت استخوان های مفاصل مصنوعی برای رفع ساییدگی و شکستگی به کار می روند که سبب آسیب پذیری بسیار کم آن می شود [۱۰،۱۱]. یکی از ویژگی های مس، خاصیت ضدباکتریایی و ضدقارچی آن است. اکسید فلز به طور گسترده ای به عنوان افزودنی در بهینه سازی غشاهای نانوصافشی به کار گرفته می شود. در بین نانوذرات اکسید فلز، از نانوذرات مس اکسید

به طور محدودتری استفاده شده است. با توجه به اینکه مس اکسید، یک اکسید فلزی ارزان و غیرسمی است که به راحتی با پلیمرها مخلوط می شود و خواص فیزیکی و شیمیایی پایداری نشان می دهد. همچنین، خواص ضد میکروبی زیادی در برابر میکروب ها، قارچ ها، جلبک ها و باکتری ها نشان می دهد [۱۲].

Krishnamurthy و همکاران [۱۳] استفاده از نانوذرات مس (I) اکسید در ساختار غشای پلیمری پلی اترسولفون (PES) را بررسی کردند. از این غشاها برای جداسازی هیومیک اسید و آب-روغن استفاده می شد. بررسی های انجام شده کاهش شایان توجهی در زاویه تماس و افزایش تراوایی آب در غشاهای دارای نانوذرات را نشان داد. Xu و همکاران [۱۴] روش مؤثری را برای ساخت غشای ضد میکروبی با خواص ضدباکتریایی خوب و پایدار ارائه کردند. آن ها غشای پلی سولفون (PSf) مخلوط با نانوسیم های $Ag-Cu_2O$ را با روش تغییر فاز تهیه کردند. با انجام آزمایش های ضدباکتریایی، آن ها گزارش کردند، غشاهای ترکیبی، دارای اثر ضدباکتریایی افزایش یافته علیه *Escherichia coli* و *Staphylococcus* هستند. همچنین، غشاهای ترکیبی، تراوایی زیادی در مقدار ۵٪/۰ وزنی نانوسیم های $Ag-Cu_2O$ نشان دادند. García و همکاران [۱۵] از نانوذرات مس اکسید در ساختار غشای اسمز معکوس برای بهبود خواص ضد گرفتگی استفاده کردند. در این پژوهش، نتایج حاکی از افزایش گزینش پذیری، ضدچسبندگی و ضدباکتریایی عالی به دلیل وجود نانوذرات مس اکسید بود. زارعی و همکاران [۱۶] نانوذرات کامپوزیتی کبالت فریت-مس (I) اکسید را با روش رسوب دهی شیمیایی سنتز کرده و در غشای نانوصافشی بر پایه PES استفاده کردند. بنابراین، اثر نانوذرات بر خواص فیزیکی و شیمیایی، عملکرد جداسازی و قابلیت ضد جرم گرفتگی غشاها بررسی شد. زاویه تماس از ۷۰° به ۳۵° و زبری سطح از ۴۵ nm به ۲۴ nm برای غشای PES با ۵٪/۰ وزنی نانوذره کبالت فریت-مس (I) اکسید کاهش یافت. شار آب خالص از ۱۲ L/m².h به ۳۴/۵ L/m².h برای غشا با ۵٪/۰ وزنی نانوذرات افزایش یافت. همچنین این غشاها در حذف نمک و فلزات سنگین عملکرد خوبی داشتند. نصرالهی و همکاران [۱۷] اثر افزودنی های آمین عامل دار شده با نانوذرات مس (II) اکسید و روی اکسید را بر ویژگی های شکل شناسی و تراوایی غشای نانوکامپوزیت فراصافشی بر پایه PES بررسی کردند. بدین ترتیب تخلخل و آب دوستی غشا افزایش یافت و بهبود شایان توجهی در شار آب خالص مشاهده شد. همچنین کاهش زبری سطح باعث گرفتگی کمتر غشا شد. سپس، از مقایسه دو گروه آمین عامل دار شده، مشخص شد، استفاده از نانوساختار آمین عامل دار شده با مس (II) اکسید در

آلمان، N,N -دی‌متیل استامید ($M_w = 87/12 \text{ g/mol}$, DMAc) به‌عنوان حلال از DAEJUNG کره تهیه شد. پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP، $M_w = 25000 \text{ g/mol}$) به‌عنوان عامل ایجاد منفذ از Merck آلمان تهیه شد. برای سنتز نانوذرات $Ag@Cu_2O$ از نانوذرات مس (I) اکسید، نقره نیترات، سدیم بورهیدرید و تری‌سدیم سیترات استفاده شد. همچنین، از محلول‌های آبی Na_2SO_4 ، $CrSO_4$ محصول Merck آلمان برای بررسی عملکرد جداسازی غشاهای تهیه‌شده، استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز و مشخصات نانوذرات $Ag@Cu_2O$ و Ag

مقدار g ۰/۲ از $Na_3C_6H_5O_7$ در 100 mL آب به‌مدت 15 min در دمای $70^\circ C$ گرما داده شد تا محلول همگن به‌دست آید. سپس g ۰/۲ از $AgNO_3$ به محلول اضافه شد و به‌مدت 5 min هم‌زده شد. پس از آن، g ۰/۲۱ از $NaBH_4$ به محلول قبلی اضافه شد و به‌مدت 1 h در دمای $70^\circ C$ نگهداری شد تا ماده زردرنگی به‌دست آمد. در ظرف دیگری g ۰/۱ از $Na_3C_6H_5O_7$ به 60 mL آب اضافه شده و این محلول به‌مدت 15 min جوشانده شد. سپس، در ظرف سوم، g ۰/۲ از $AgNO_3$ با 2 mL آب مخلوط شد. محلول‌های ظرف اول، دوم و سوم با هم مخلوط شده و محلول به‌دست آمده به‌مدت 1 h در دمای $70^\circ C$ بازروانی شد. پس از آن، محلول در دمای اتاق نگهداری شد تا هم‌دمای شود.

g ۰/۱ از Cu_2O به 4 mL نانوذرات نقره اضافه شد و در داخل هم‌زن به‌مدت 12 h قرار داده شد. محصول پس از قرارگرفتن در دستگاه مرکزگیز در داخل آون با دمای $60^\circ C$ خشک شد [۲۰]. آزمون پراش پرتو X (XRD) برای مطالعه ساختار بلوری و اندازه نانوذرات Ag و $Ag@Cu_2O$ انجام شد. اندازه متوسط بلورهای Ag و $Ag@Cu_2O$ با استفاده از معادله Debye Scherrer ارزیابی شد:

$$D_e = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این معادله، β ، پهنای پیک در نیمه پیک بیشینه مربوط به 2θ ؛ k ، به‌عنوان مقدار بی‌بعد معادل 0.9 و λ ، طول موج پرتو X است. در نهایت، آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Bruker مدل TENSOR 27 و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، برای تأیید تشکیل نانوذرات Ag و $Ag@Cu_2O$ انجام شد.

شبکه پلیمری PES اثر مثبتی بر تراوایی دارد. تا آنجا که تراوایی از $554/2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ به $866/6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ در غشای دارای 0.5% وزنی آمین فعال‌شده با مس (II) اکسید رسید. مقدسی و همکاران [۱۸] نانوذرات مس (I) اکسید را با روش الکتروشیمیایی سنتز کرده و از آن برای ساخت غشای نانوصافشی بر پایه PES استفاده کردند. نتایج، افزایش شار آب خالص را از $9/77 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشای خالص به $36/77 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ برای غشا دارای 0.5% وزنی نانوذرات مس (I) اکسید نشان داد. همچنین، مقادیر عملکرد پس‌زنی محلول‌های نمک و فلزات سنگین $Cu(NO_3)_2$ ، Na_2SO_4 ، $CrSO_4$ ، $Pb(NO_3)_2$ برای غشای دارای 2% وزنی نانوذرات مس (I) اکسید به‌ترتیب $66/94$ ، $79/38$ ، $85/08$ و 81% افزایش یافت. تاکنون مطالعه کمی درباره اثر مس اکسید و نانوذرات نقره در اصلاح ساختار غشاهای نانوصافشی انجام شده است. اما تاکنون گزارشی مبنی بر ساخت غشای نانوصافشی بر پایه PES با نانوذرات $Ag@Cu_2O$ ارائه نشده است. غشاهای پلیمری نانوصافشی به‌دلیل پایداری مکانیکی، خواص فیزیکی و شیمیایی و حذف مؤثر آلودگی‌ها معمولاً در تصفیه آب استفاده می‌شوند [۱۹]. غشاهای ساخته‌شده بر پایه PES به‌دلیل ذرات آب‌گریز این پلیمر، خاصیت گرفتگی قوی دارند. مس اکسید و نانوذرات نقره خاصیت آب‌دوستی و ضدگرفتگی غشاها را بهبود می‌بخشند. همچنین، آن‌ها سامانه غشایی ضدباکتریایی ایجاد می‌کنند. در این مطالعه نانوذرات $Ag@Cu_2O$ سنتز شدند. غشاهای نانوصافشی $PES/Ag@Cu_2O$ با روش تغییر فاز ساخته شدند. به‌دلیل سادگی و ارزانی، روش ترکیبی در این مطالعه برای اصلاح غشاهای نانوصافشی بر پایه PES با معرفی نانوذرات سنتز شده $Ag@Cu_2O$ به‌عنوان افزودنی استفاده شده است. در مطالعه حاضر، اثر وجود نانوذرات $Ag@Cu_2O$ در غشای پایه PES، بر خواص فیزیکی و شیمیایی و عملکرد جداسازی آن بررسی شد. قابلیت حذف Na_2SO_4 و $CuSO_4$ در محلول‌های آبی به‌کمک غشاها، عملکرد جداسازی، تراوایی و خواص ضدگرفتگی غشاها بررسی شد. اندازه ذرات سنتز شده و شکل‌شناسی ذرات با FTIR، FE-SEM و XRD بررسی شد. از آزمون‌های FTIR، FE-SEM، اندازه‌گیری محتوای آب و تخلخل، اندازه متوسط منافذ، زاویه تماس و مقاومت در برابر گرفتگی برای شناسایی غشاها استفاده شد.

تجربی

مواد

پلی‌اترسولفون (PES، $M_w = 58000 \text{ g/mol}$) تهیه‌شده از BASF

جدول ۱- ترکیب درصد غشاهای تهیه شده.

Table 1. The percentage composition of prepared membranes.

Membrane	Ag@Cu ₂ O (wt%)	PVP (wt%)	PES (wt%)	DMAc (wt%)
M1	0	1	18	81
M2	0.05	1	18	80.95
M3	0.1	1	18	80.9
M4	0.5	1	18	80.5
M5	1	1	18	80

افزون بر این، تخلخل کل غشاها (ϵ) از معادله (۳) به دست آمد:

$$\epsilon (\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله‌ها، V_m ، W_w ، W_d و ρ_f به ترتیب وزن غشای خشک (g)، وزن غشای مرطوب (g)، حجم غشا (cm^3) و چگالی آب (g/cm^3) هستند. برای محاسبه میانگین اندازه منفذ غشاها (r_m) از معادله Guerout-Elford-Ferry استفاده شد [۲۱]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) 8\eta L Q}{\epsilon A \Delta p}} \quad (4)$$

در این معادله، L ، ضخامت غشا (m)؛ A ، مساحت صافشی غشا (m^2)، ϵ ، تخلخل غشا؛ Δp ، η و Q ، به ترتیب گرانروی آب (Pa.s)، فشار عملکردی (0.45 MPa) و حجم شار آب عبور کرده از غشا (m^3/s) است.

تجزیه و تحلیل کارایی غشاهای نانوصافشی

عملکرد غشاهای تهیه شده با سامانه صافشی بر پایه سلول انتهابسته با مساحت سطح مؤثر $11/94 \text{ cm}^2$ در فشار $4/5 \text{ bar}$ مطابق شکل ۱، تعیین شد. محلول‌های آبی Na_2SO_4 با غلظت ۱۰۰۰ و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ با غلظت 500 g/L به عنوان محلول خوراک استفاده شد. از معادلات زیر برای محاسبه مقدار پس زنی (R) و شار عبوری ($J_{w,1}$) استفاده شد:

$$J_{w,1} = \frac{V}{A \times t} \quad (5)$$

تهیه غشاهای کامپوزیتی نانوصافشی

غشاها با روش وارونگی فاز و غوطه‌وری در حمام آب یون زدوده ساخته شدند. محلول‌های پلیمری از PES (۱۸٪ وزنی) و PVP (۱٪ وزنی) در DMAc به عنوان حلال با مقادیر مختلف نانوذرات $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ تهیه شدند. سپس، محلول‌های ریخته‌گری به مدت ۶ h در دمای اتاق هم‌زده شدند. محلول‌های پلیمری برای پراکنش بهتر نانوذرات در محلول به مدت ۲۰ min در حمام فراصوت قرار گرفتند. محلول‌های همگن به مدت ۱۲ h بدون هم‌زدن به منظور خروج حباب‌های هوای موجود از محلول در همان دما نگهداشته شدند. محلول‌های پلیمری با استفاده از تیغه فلزی مناسب با ضخامت ثابت $300 \mu\text{m}$ ، روی شیشه تمیز ریخته‌گری شده و سپس بلافاصله وارد حمام آب یون زدوده شدند. غشاهای متخلخل آماده شده به مدت ۱۲ h در آب یون زدوده نگهداری شدند تا مواد محلول در آب حذف شوند. در نهایت، غشاها بین دو صافی کاغذی قرار گرفتند تا در دمای اتاق خشک شوند. جدول ۱ ترکیبات محلول ریخته‌گری را نشان می‌دهد.

خواص غشاها

از آزمون‌های FTIR و ATR-FTIR برای شناسایی نانوذرات $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ و غشاهای تهیه شده استفاده شد. طیف‌ها در محدوده عددهای موجی 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} ثبت شدند. شکل شناسی سطح غشا با میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل SU3500 ساخت آمریکا بررسی شد. پیش از گرفتن تصاویر FE-SEM، غشاها درون نیتروژن مایع شکسته شده و سپس با طلا آغشته شدند تا رسانایی به دست آید. افزون بر این، از تصاویر سطح سه بعدی با مساحت پوشش $6 \times 6 \mu\text{m}$ برای مشخص کردن زبری سطح غشاها با نرم افزار SPM (نسخه ۶،۴، Femtoscan) استفاده شد. زاویه تماس آب به منظور بررسی آب دوستی سطح غشا، با دستگاه اندازه گیری زاویه تماس G10، Kruss ساخت آلمان تعیین شد. برای کاهش خطاهای آزمایشی، زاویه تماس در سه محل تغییر یافته ارزیابی و میانگین مقادیر گزارش شد.

محتوای آب با تفاوت بین وزن خشک و مرطوب غشاها ارزیابی شد. برای اندازه گیری وزن غشاهای مرطوب، غشاهای برش خورده به مدت ۲۴ h درون آب مقطر قرار گرفتند و سپس وزن شدند. برای به دست آوردن وزن غشاهای خشک، ابتدا غشاها درون آون به مدت ۶ h در دمای 60°C رطوبت زدایی شده و سپس وزن شدند. مقدار محتوای آب از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\text{Water content} (\%) = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \quad (2)$$

ضد جرم گرفتگی غشاها با استفاده از معادله (۷) محاسبه شد:

$$FRR (\%) = \frac{J_{w,1}}{J_{w,2}} \times 100 \quad (7)$$

نتایج و بحث

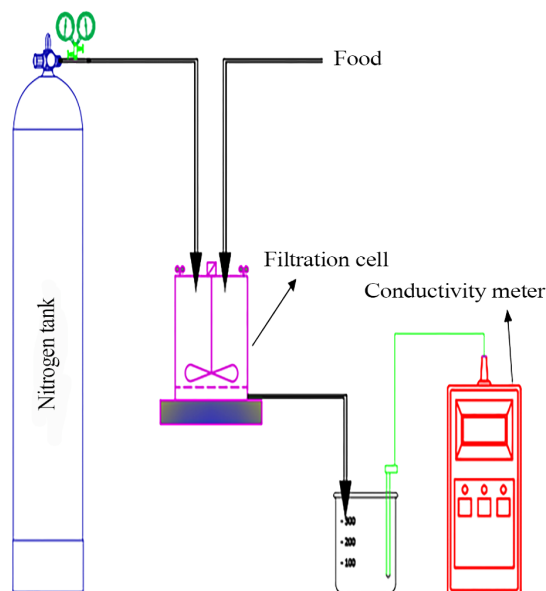
خواص نانوذرات

شکل ۲ تصاویر FE-SEM نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. نتایج، کیفیت زیاد نانوذرات را بدون هیچ نوع ناخالصی تأیید کردند. آزمون XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه بلورهای نانوذرات Ag و Ag@Cu₂O سنتز شده ۱۵/۱۶۷۹ و ۱۶/۱۲۶۸ nm به‌دست آمد. با استفاده از معادله Debye Scherrer (معادله ۱) به‌دست آمد.

مشخصه‌های غشا

آزمون FTIR

در شکل ۴ نتایج FTIR نانوذرات سنتزی و نتایج ATR-FTIR غشاهای ساخته شده در محدوده ۴۰۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ نشان داده شده است. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن Cu-O در محدوده ۶۹۵/۲۶ cm⁻¹ قابل مشاهده است. نوارهای پهن در موقعیت‌های ۱۵۸۶/۹۵ و ۳۴۱۹/۲۷ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی -OH به دلیل رطوبت جذب شده در سطح ذره است [۲۲]. محدوده‌های ۸۳۵/۵۱ و ۱۰۱۱/۱۴ cm⁻¹ مربوط به حلقه آروماتیکی در غشای PES خالص است. نوارهای جذبی در موقعیت‌های ۱۴۸۶/۸۳ و ۱۵۷۹/۷۲ cm⁻¹ به

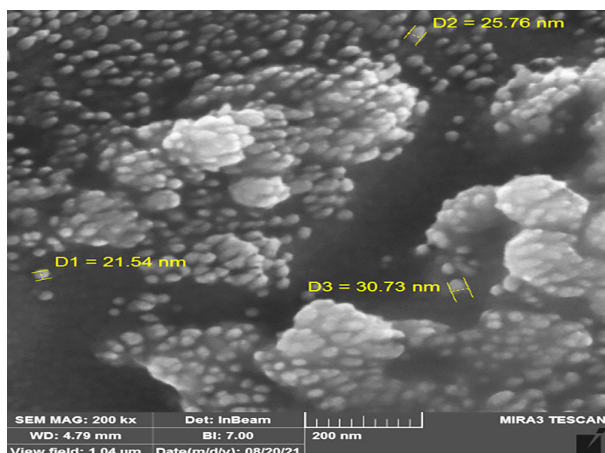


شکل ۱- طرحی از سامانه صافشی غشایی.

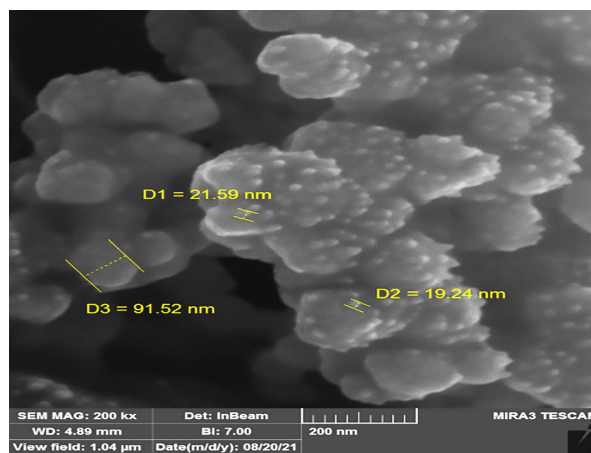
Fig. 1. Schematic of the membrane filtration system.

$$R (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (6)$$

در این معادلات، V ، به ترتیب نشان‌دهنده زمان (h)، غلظت محلول نمک در محلول خروجی و خوراک ورودی، مساحت غشا (m²) و حجم شار عبوری (L) هستند. غشاهای آلوده به مدت ۱ h در آب بدون یون نگهداری شدند. شار آب ($J_{w,2}$) غشای تمیز شده (L/m²h) دوباره در فشار ۰/۴۵ MPa به مدت ۱ h برای تعیین مقدار بازیابی شار (FRR/%) اندازه‌گیری شد. مقدار بازیابی شار برای قابلیت



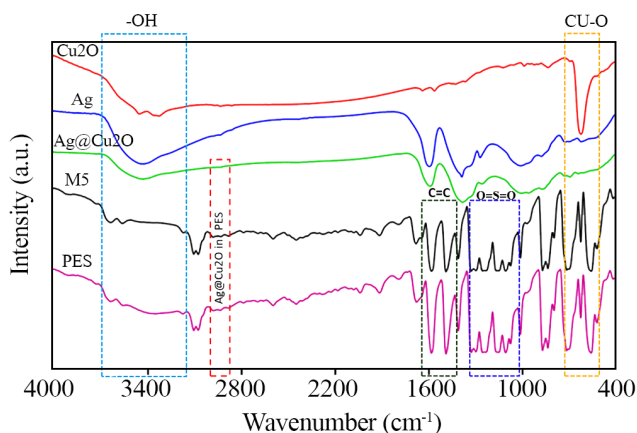
(a)



(b)

شکل ۲- تصاویر FE-SEM: (a) نانوذرات Ag و (b) نانوذرات Ag@Cu₂O.

Fig. 2. FE-SEM images: (a) Ag nanoparticles and (b) Ag@Cu₂O nanoparticles.

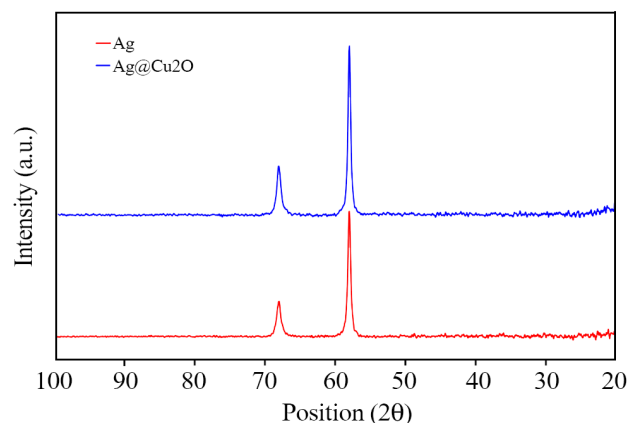


شکل ۴- آزمون FTIR نانوذرات Ag، Cu₂O و Ag@Cu₂O و آزمون ATR-FTIR غشای PES/Ag@Cu₂O.

Fig. 4. FTIR analysis of Cu₂O, Ag and Ag@Cu₂O nanoparticles and ATR-FTIR analysis of PES/Ag@Cu₂O membrane.

شکل‌شناسی غشا

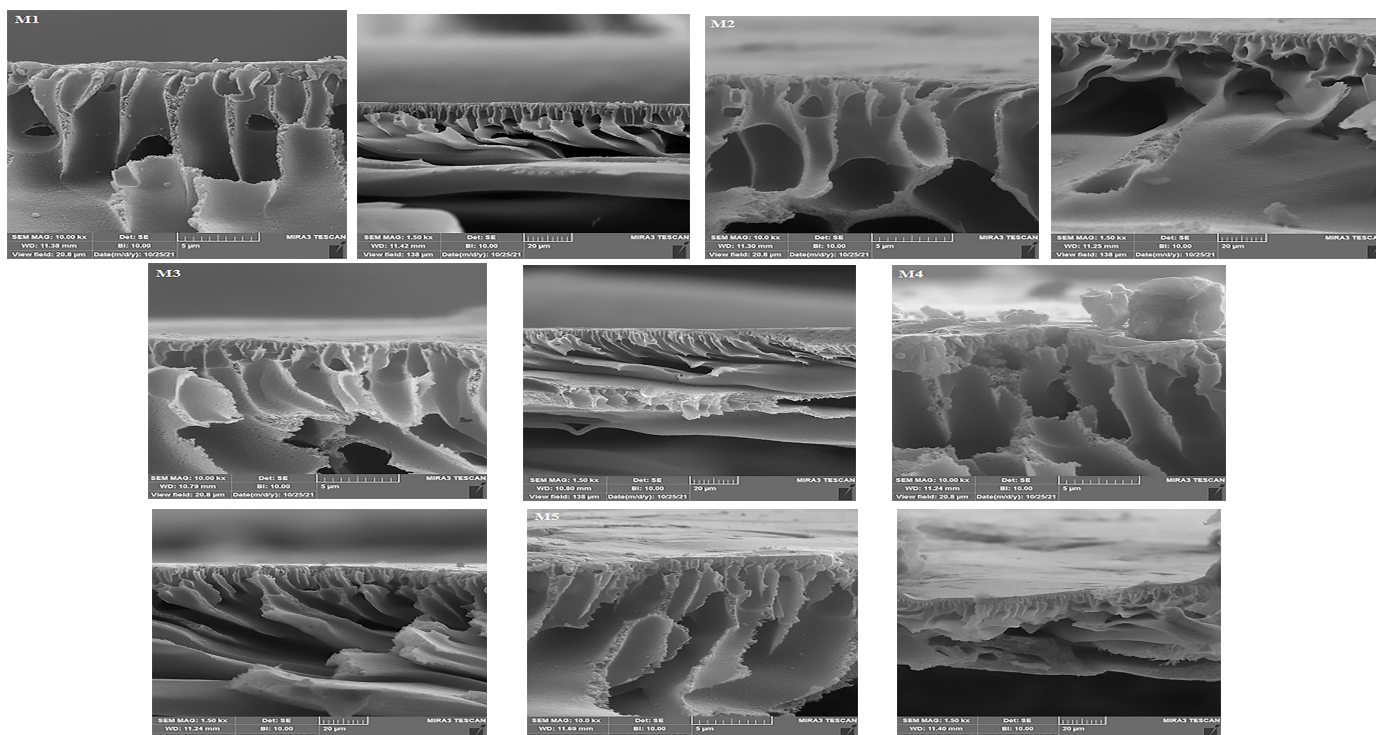
تصاویر FE-SEM شکل ۵، مقطع عرضی غشاهای نانوصافشی تهیه‌شده با مقادیر متفاوت نانوذرات Ag@Cu₂O را نشان می‌دهد. غشاهای سنتز شده دارای ساختاری نامتقارن هستند که از یک لایه



شکل ۳- آزمون XRD نانوذرات Ag و Ag@Cu₂O.

Fig. 3. XRD analysis of Ag and Ag@Cu₂O nanoparticles.

ارتعاش‌های کششی C-H و C=C مربوط است [۲۳]. ارتعاش کششی اتر آروماتیک (C=O=C) و گروه سولفون (O=S=O) نیز به ترتیب در موقعیت‌های ۱۲۵۳/۱۳ cm⁻¹ و ۱۳۲۵/۴۹، ۱۲۹۴/۹۹، ۱۱۶۵/۶۴ ظاهر شده‌اند. نوار جذبی موجود در موقعیت ۷۰۰/۱۱ cm⁻¹ نیز به کشش گروه C=S نسبت داده شد. در غشای دارای نانوذره، پیک‌های جدیدی در موقعیت‌های ۳۰۶۸/۶۷ و ۳۰۹۶/۶۹ cm⁻¹ مشاهده شد که دلیل بر وجود نانوذرات Ag@Cu₂O در شبکه پلیمری PES است.



شکل ۵- تصاویر FE-SEM غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 5. FESEM images of fabricated membranes.

جدول ۲- اندازه متوسط منفذ و تخلخل غشاهای ساخته شده.

Table 2. Average pore size and porosity of the fabricated membranes.

Membrane	Mean pore size (m)	Porosity (%)
M1	1.23×10^{-9}	67.50
M2	2.8×10^{-9}	91.67
M3	1.1×10^{-9}	79.17
M4	1.4×10^{-10}	54.17
M5	1.05×10^{-10}	80

بیشترین مقدار تخلخل $91/67\%$ و غشای M4 دارای کمترین مقدار تخلخل $54/17\%$ است که می تواند به دلیل مسدود شدن منافذهای غشا به وسیله نانوذرات باشد. افزون بر این، احتمال تجمع بیشتر نانوذرات و بسته شدن منافذهای غشا وجود دارد. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، غشای M2 دارای بیشترین مقدار حفره است و از غشای M3 به بعد اندازه حفره ها کاهش می یابد که می تواند به دلیل مسدود شدن منافذهای موجود در غشا در نتیجه پراکنش نامناسب نانوذرات در سطح غشا و کاهش اندازه منافذهای موجود در سطح غشا باشد. دلیل دیگر نیز ممکن است، مسدود شدن حفره ها با انباشت و کلوخگی نانوذرات در ساختار و سطح غشا باشد [۲۴، ۲۵]. شکل ۶ تصاویر EDX غشا M3 را پیش و پس از آزمایش نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، نانوذرات به طور یکنواخت در ساختار غشایی توزیع شده اند. نقاط زرد نشان دهنده نانوذرات Ag و نقاط صورتی نشان دهنده نانوذرات Cu_2O هستند.

برای بررسی اندازه زبری سطح از عکس های سه بعدی سطح استفاده شد. جدول ۳ مقادیر زبری سطح (R_a) غشاها را نشان می دهد. بیشترین مقدار زبری سطح به غشای خالص مربوط است. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود، با افزودن غلظت های مختلف نانوذرات $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$ ، سطوح غشاها صاف تر از غشای خالص می شود که این موضوع می تواند به دلیل پراکنش بهتر نانوذرات و وجود نانوذرات آب دوست در مقادیر بیشتر باشد. مطابق جدول ۳ غشای M5 نسبت به سایر غشاها سطح صاف تر و غشای M2 و M4 نسبت به سایر غشاها اصلاح شده سطح زبرتری دارد که می تواند به دلیل تجمع نانوذرات و پدیده کلوخگی روی سطح باشد.

عملکرد نانوصافش

زاویه تماس و محتوای آب

خاصیت مرطوب شوندگی (آب دوستی یا آب گریزی) یک سطح به ساختار هندسی و ترکیب شیمیایی آن نسبت داده می شود. یک سطح ناهموار و زبر می تواند آب گریزی را بهبود بخشد [۲۶]. نتایج اندازه گیری زاویه تماس برای غشاهای ساخته شده در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزودن

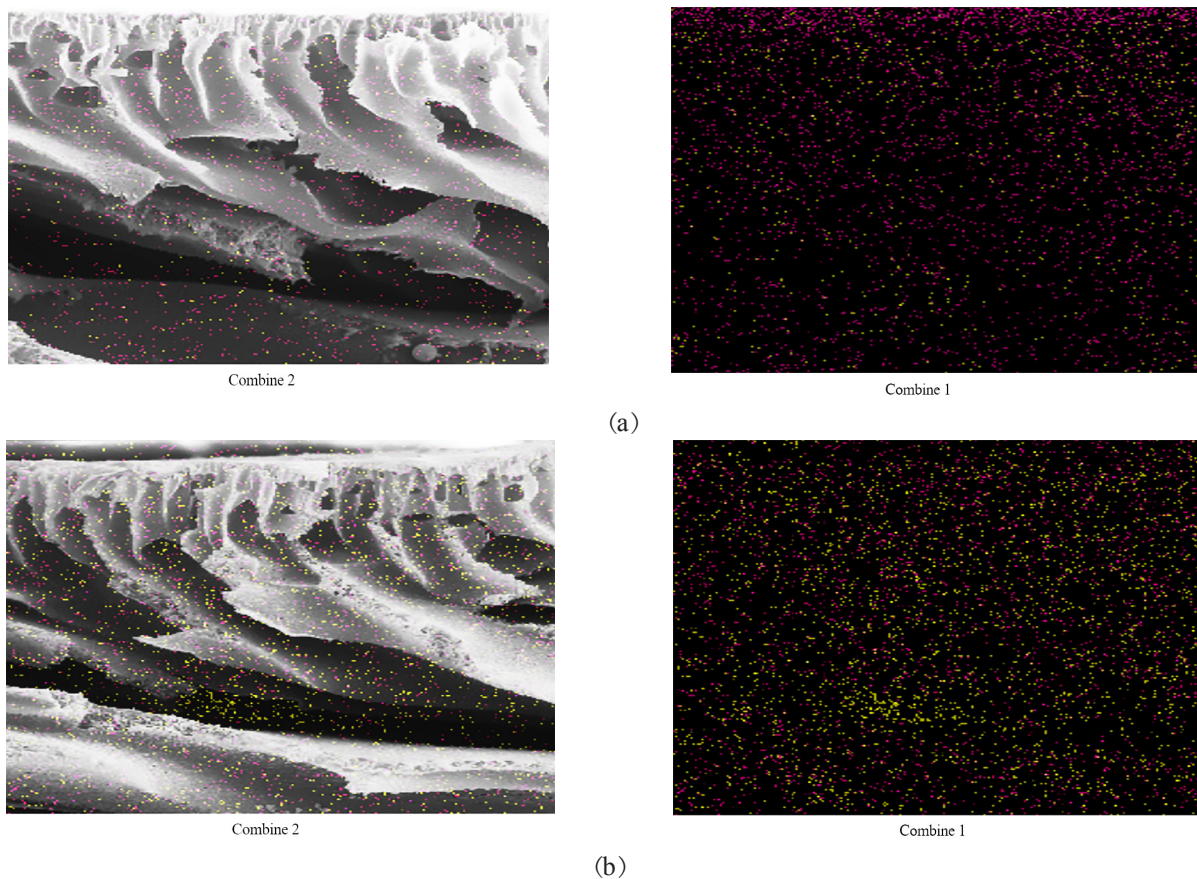
جدول ۳- مقادیر زبری سطح غشاهای ساخته شده.

Table 3. Surface roughness values of the manufactured membranes.

Membrane	M1	M2	M3	M4	M5
R_a (nm)	۴/۱۶	۳/۸۸	۳/۱۲	۳/۷۶	۲/۸۰

گزینش پذیر در بالا و یک لایه متخلخل و نگه دارنده در پایین تشکیل شده اند. با افزودن نانوذرات $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$ ، شکل شناسی غشا تغییر کرده است. در مرحله اول افزایش حجم منافذهای لایه بالایی مشاهده شد که می تواند به شار بیشتر منجر شود. با افزایش نانوذرات، ضخامت لایه سطحی افزایش یافت که می تواند شار آب را کاهش دهد. در نهایت، منافذ لایه زیرین بزرگ تر شدند که می تواند موجب افزایش سرعت فرایند تبادل فازی هنگام تشکیل غشا باشد. همان طور که دیده می شود، در غشای M3 طول منافذهای غشا کاهش یافته و لایه گزینش پذیر متراکم تر شده است. افزون بر این، تعداد کانال های ناپیوسته افزایش یافته است که اجازه نمی دهد، مواد به خوبی از آن ها عبور کنند و به افزایش عملکرد پس زنی منجر خواهد شد. در غشای M4 که دارای $0/5\%$ وزنی نانوذرات $\text{Ag}@\text{Cu}_2\text{O}$ است، تجمع زیادی از نانوذرات را می توان در سطح غشا مشاهده کرد که می تواند به دلیل خوب پخش نشدن نانوذرات باشد. در غشای M5 سطح یکنواختی روی سطح غشا مشاهده می شود. افزایش نانوذرات باعث متراکم شدن سطح غشا، افزایش ضخامت لایه گزینش پذیر و در نتیجه موجب کاهش شار می شود.

مقدار آب دوستی غشاهای دارای نانوذرات بیشتر از غشاهای خالص است. نانوذرات بیشتر روی سطح غشا قرار می گیرند و باعث افزایش آب دوستی می شوند، بنابراین در اثر تغییر فاز، باعث ظاهر شدن حفره های بزرگ تر در ساختار غشا می شوند و در نتیجه تخلخل را افزایش می دهند. همان طور که در تصاویر FE-SEM مشاهده می شود، با افزایش نانوذرات، اندازه حفره ها افزایش یافته و ضخامت لایه گزینش پذیری نیز افزایش می یابد که باعث افزایش تخلخل غشاها می شود. جدول ۲ نشان دهنده مقدار تخلخل و میانگین اندازه حفره ها است. همان طور که مشاهده می شود، غشای M2 دارای

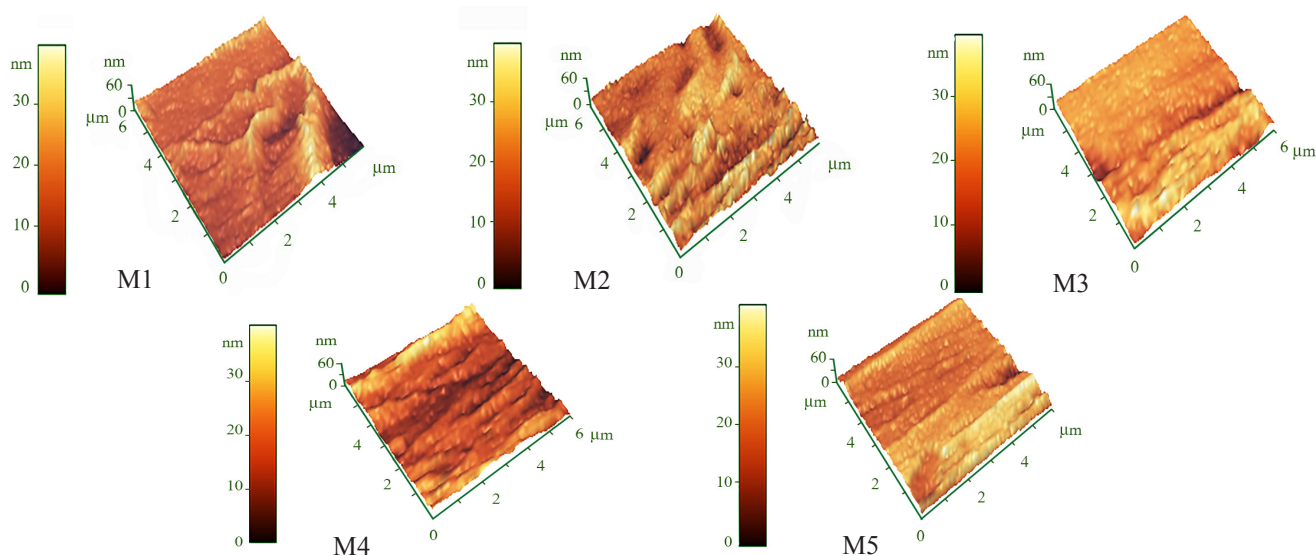


شکل ۶- تصاویر EDX غشای M3 (a) پیش از آزمایش و (b) پس از آزمایش.

Fig. 6. EDX images of M3 membrane (a) before test and (b) after test.

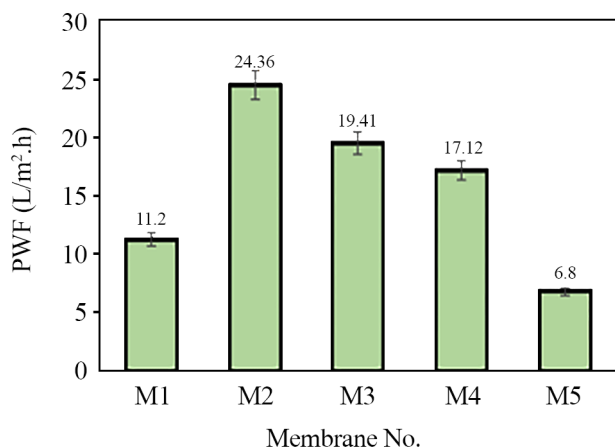
تماس، خاصیت آب دوستی غشا را تقویت می کند. در غشاهای دارای مقدار زیاد نانوذرات، مقدار زاویه تماس افزایش می یابد. این پدیده

نانوذرات $Ag@Cu_2O$ به شبکه پلیمری، زاویه تماس کاهش می یابد که نشان دهنده افزایش خاصیت آب دوستی سطح غشاست. کاهش زاویه



شکل ۷- تصاویر سطحی AFM غشای خالص و غشاهای اصلاح شده.

Fig. 7. AFM surface images of pure membrane and modified membranes.



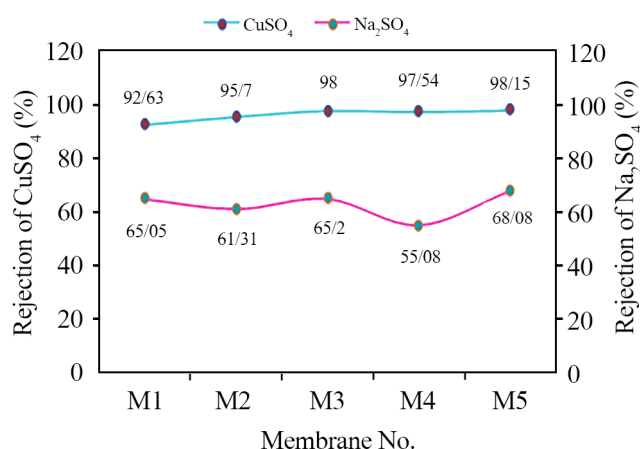
شکل ۹- مقادیر شار آب غشاهای ساخته شده.

Fig. 9. Water flux values of the constructed membranes.

شار عبوری از غشا نسبت به غشای خالص شده است. با افزایش غلظت نانوذرات در غشای M5، مطابق تصاویر FE-SEM، ضخامت لایه گزینش پذیر افزایش یافته است، بنابراین غشا متراکم تر شده و تجمع زیادی از نانوذرات مشاهده شده است که این موضوع به کاهش شار عبوری منجر می شود [۳۰-۳۳].

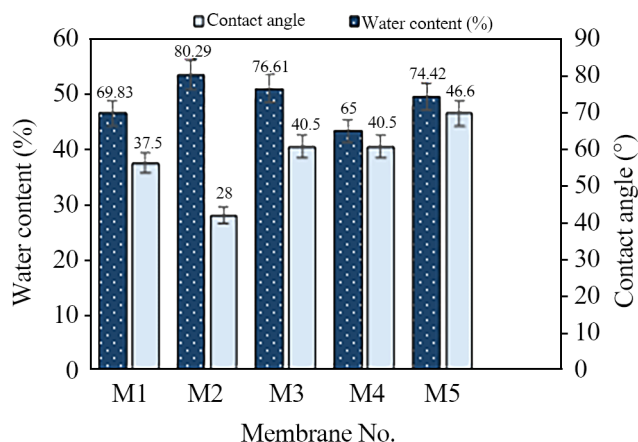
پس زنی نمک

از محلول های نمک CuSO_4 و Na_2SO_4 برای بررسی کارایی جداسازی غشاهای اصلاح شده استفاده شد. مقادیر پس زنی نمک ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج بیشترین مقدار پس زنی محلول های نمک CuSO_4 و Na_2SO_4 را برای غشای دارای ۱٪ وزنی $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ نشان می دهد که به ترتیب ۶۸/۰۸ و ۹۸/۱۵٪ اندازه گیری شدند. در حالی که



شکل ۱۰- مقادیر پس زنی محلول های CuSO_4 و Na_2SO_4 .

Fig. 10. Return values of solutions CuSO_4 and Na_2SO_4 .



شکل ۸- مقادیر محتوای آب و زاویه تماس غشاهای ساخته شده در غلظت های مختلف نانوذرات.

Fig. 8. Values of water content and contact angle of membranes made at different concentrations of nanoparticles.

می تواند به دلیل تجمع ذرات در درصد وزنی های زیاد باشد که به زبری بیشتر سطح منجر شده و در نتیجه سطح آب گریز تر می شود [۲۷]. با افزایش غلظت نانوذرات نسبت به غشای خالص، محتوای آب غشاها به دلیل وجود نانوذرات آب دوست افزایش یافته است، اما در غشای M4 مقدار محتوای آب غشا کاهش یافته است. افزون بر این، همان طور که در تصاویر FE-SEM مشاهده می شود، تجمع نانوذرات روی سطح غشا باعث گرفتگی منفذها می شود. غشای M2 بیشترین مقدار محتوای آب و غشای M4 کمترین مقدار محتوای آب را دارند.

شار آب خالص

شکل ۹ اثر محتوای ذرات $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ را بر شار آب غشاها نشان می دهد. بیشترین مقدار شار آب خالص ($24.36 \text{ L/m}^2\text{.h}$) برای غشای M2 مشاهده شد که می تواند به دلیل وجود کانال های به هم پیوسته باشد. همان طور که در تصاویر FE-SEM مشاهده می شود، ضخامت لایه گزینش پذیر در غشای خالص کم است و تعداد کانال های ناپیوسته زیاد است که باعث کاهش شار غشا می شود. بهبود شار را می توان به تخلخل، آب دوستی و اندازه متوسط منفذها نسبت داد. افزون بر این، زبری سطح غشا نیز اثر مثبتی بر مقدار شار دارد [۲۸، ۲۹]. با افزایش غلظت ذرات (M3، M4 و M5)، شار آب کاهش یافته است که می تواند به دلیل تجمع ذرات و مسدود شدن منفذهای غشا باشد. همچنین، با توجه به نمودار غشای M2 تا M4، با افزایش غلظت نانوذرات، ضخامت لایه گزینش پذیر افزایش یافته و نیز تعداد کانال های پیوسته نیز افزایش یافته است که باعث افزایش

جدول ۴- مقایسه نتایج حاصل از این مطالعه با سایر مقالات چاپ شده.

Table 4. Comparison of the results of this study with other published articles.

Membrane	Nanoparticle	Nanoparticle (wt%)	Water flux (L/m ² .h)	Ref.
Polyethersulfone	Cu ₂ O	0.05	36.78	[18]
Polyethersulfone	CoFe ₂ O ₄ /CuO	0.5	34.5	[16]
This Study	Ag@Cu ₂ O	0.05	24.36	-

FE-SEM که مشاهده شد، اندازه منفذها کاهش یافته، وجود کانال‌های ناپیوسته و ضخامت لایه گزینش‌پذیر افزایش یافته است. همچنین، وجود بارهای مثبت در سطح غشا باعث دفع سدیم شده که موجب افزایش عملکرد پس‌زنی می‌شود.

با توجه به تصاویر FE-SEM، افزایش مقدار نانوذرات باعث کاهش اندازه منفذها و افزایش ضخامت لایه گزینش‌پذیر و در نتیجه افزایش پس‌زنی Na₂SO₄ و CuSO₄ شده است. غشای M5 به دلیل افزایش گروه‌های مثبت در سطح غشا، مس را دفع می‌کند و پس‌زنی CuSO₄ در این غشا افزایش می‌یابد. افزون بر این، وجود بارهای مثبت در سطح غشا به جذب SO₄²⁻ کمک می‌کند و باعث می‌شود، این یون‌ها در منفذهای انتهایی به دام بیفتند که از عبور آن‌ها از غشا جلوگیری می‌کند و باعث افزایش پس‌زنی غشا می‌شود.

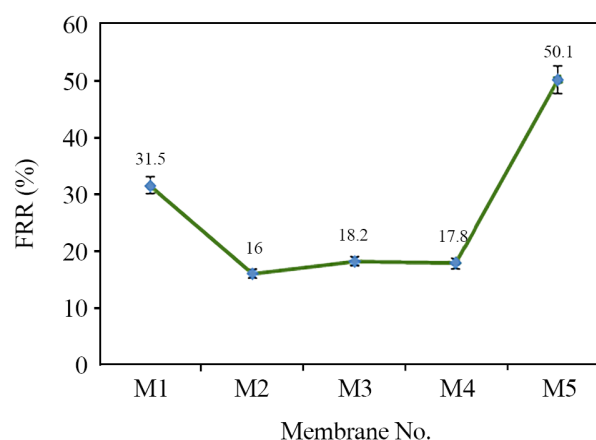
خواص ضد جرم‌گرفتگی غشاها

نسبت بازیابی شار (FRR%) غشاهای ساخته شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای M5 دارای بیشترین مقدار خاصیت ضد جرم‌گرفتگی است که می‌تواند به دلیل پراکنش نانوذرات آب‌دوست در ساختار غشا باشد که باعث می‌شود جذب مواد مسدودکننده غشا کاهش یابد و نیز منفذهای مسدود شده به راحتی شسته شوند. خاصیت ضد جرم‌گرفتگی در کاهش هزینه‌ها بسیار مهم است. یکی از دلایل کاهش جرم‌گرفتگی غشا، آب‌دوستی سطح غشاست. اصلاح سطح و خواص ساختاری غشاها به کاهش جرم‌گرفتگی غشاها منجر می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات Ag@Cu₂O سنتز شدند. سپس، از غلظت‌های مختلف نانوذرات سنتزی برای ساخت غشاهای نانوصافشی PES با روش وارونگی فاز استفاده شد. نانوذرات و

این مقادیر برای غشای خالص، ۶۵/۰۵ و ۹۲/۶۳٪ اندازه‌گیری شدند. می‌توان گفت، عوامل مؤثر بر شار غشا نیز می‌توانند بر مقدار پس‌زنی غشا اثر بگذارند. این عوامل شامل شرایط عملیاتی (دما و فشار)، خواص فیزیکی غشا (تخلخل و شکل‌شناسی) و خواص شیمیایی آن (بار سطحی یا ساختار شیمیایی) است. با توجه به شرایط ثابت کار برای غشاها، تغییر در عملکرد آن‌ها می‌تواند به دلیل تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها باشد. در تخلخل بیشتر، نفوذ مولکول‌های املاح سریع‌تر است که به کاهش کارایی غشا منجر می‌شود. افزون بر این، وجود ذرات آب‌دوست Ag@Cu₂O روی سطح غشا باعث افزایش زمان انعقاد حین ساخت غشا شده که در نتیجه باعث افزایش تراکم ساختار غشا می‌شود. همچنین، مقدار پس‌زنی غشا نیز با بزرگ‌تر شدن منافذ کاهش می‌یابد. در غشای خالص M1 وجود کانال‌های ناپیوسته باعث افزایش مقاومت در این غشا شده است، اما در غشاهای M2 و M4 به دلیل تجمع ذرات و وجود کانال‌های پیوسته، مقاومت کاهش می‌یابد. در غشاهای M3 و M5 که دارای ۰/۱ و ۱٪ وزنی نانوذرات هستند، با توجه به تصاویر



شکل ۱۱- نسبت بازیابی شار (FRR%) غشاهای ساخته شده.

Fig. 11. Flux recovery ratio (FRR%) of fabricated membranes.

نشان دادند. پس زنی Na_2SO_4 و CuSO_4 به ۶۸/۰۸ و ۹۸/۱۵٪ برای غشای M5 رسید که به طور شایان توجهی بیش از غشای PES خالص بود. افزون بر این، خواص ضد جرم گرفتگی غشاها با کاهش زبری سطح و افزایش گروه های آب دوست افزایش یافت.

غشاهای سنتزی با آزمون های XRD، FTIR، FE-SEM و تصاویر سه بعدی سطح بررسی شدند. وجود نانوذرات $\text{Ag@Cu}_2\text{O}$ به دلیل وجود گروه های آب دوست و در نتیجه بزرگ شدن اندازه منفذها و تخلخل غشاها باعث افزایش شایان توجه در شار آب خالص شد. غشاهای اصلاح شده سطح صاف تری نسبت به غشای PES خالص

مراجع

- Warsinger D.M., Chakraborty S., Tow E.W., Plumlee M.H., Bellona C., Loutatidou S., Karimi L., Miklonis A.M., Achili A., Ghassemi A., and Padhye L.P., A Review of Polymeric Membranes and Processes for Potable Water Reuse, *Prog. Polym. Sci.*, **81**, 209-237, 2018.
- Bandehali S., Parvizian F., Ruan H., Moghadassi A., Shen J., Figoli A., Adeleye A.S., Hilal N., Matsuura T., Drioli E., and Hosseini S.M., A Planned Review on Designing of High-Performance Nanocomposite Nanofiltration Membranes for Pollutants Removal from Water, *J. Ind. Eng. Chem.*, **101**, 78-125, 2021.
- Mavukkandy M.O., McBride S.A., Warsinger D.M., Dizge N., Hasan S.W., and Arafat H.A., Thin Film Deposition Techniques for Polymeric Membranes—A Review, *J. Membr. Sci.*, **610**, 118258, 2020.
- Lalia B.S., Kochkodan V., Hashaiekh R., and Hilal N., A Review on Membrane Fabrication: Structure, Properties and Performance Relationship, *Desalination*, **326**, 77-95, 2013.
- Koyuncu I., Sengur R., Turken T., Guclu S., and Pasaoglu M.E., Advances in Water Treatment by Microfiltration, Ultrafiltration, and Nanofiltration, In *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, 83-128, 2015.
- Tul Muntha S., Kausar A., and Siddiq M., Advances in Polymeric Nanofiltration Membrane: A Review, *Polym.-Plast. Technol., Eng.*, **56**, 841-856, 2017.
- Abdel-Fatah M.A., Nanofiltration Systems and Applications in Wastewater Treatment, *Ain Shams Eng. J.*, **9**, 3077-3092, 2018.
- Hoek E.M., Ghosh A.K., Huang X., Liong M., and Zink J.I., Physical–Chemical Properties, Separation Performance, and Fouling Resistance of Mixed-Matrix Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **283**, 89-99, 2011.
- Manjunatha S.B., Biradar D.P., and Aladakatti Y.R., Nanotechnology and Its Applications in Agriculture: A Review, *J. Farm. Sci.*, **29**, 1-13, 2016.
- Rai M., Yadav A., and Gade A., Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials, *Biotech. Adv.*, **27**, 76-83, 2009.
- Rezigue M., Obeid M.A., Amawi H., and Aljabali A.A., Latest Advances in Triple-Negative Breast Cancer Nanotheranostics, In *Handbook on Nanobiomaterials for Therapeutics and Diagnostic Applications*, Elsevier, 385-407, 2021.
- Ren G., Hu D., Cheng E.W., Vargas-Reus M.A., Reip P., and Allaker R.P., Characterisation of Copper Oxide Nanoparticles for Antimicrobial Applications, *Int. J. Antimicrobial Agents*, **33**, 587-590, 2009.
- Krishnamurthy P.H., Yogarathinam L.T., Gangasalam A., and Ismail A.F., Influence of Copper Oxide Nanomaterials in a Poly(ether sulfone) Membrane for Improved Humic Acid and Oil–Water Separation, *J. Appli. Polym. Sci.*, **133**, 2016.
- Xu Z., Ye S., Zhang G., Li W., Gao C., Shen C., and Meng Q., Antimicrobial Polysulfone Blended Ultrafiltration Membranes Prepared with Ag/Cu₂O Hybrid Nanowires, *J. Membr. Sci.*, **509**, 83-93, 2016.
- García A., Rodríguez B., Oztürk D., Rosales M., Diaz D.I., and Mautner A., Incorporation of CuO Nanoparticles into Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membranes (TFC-RO) for Antibiofouling Properties, *Polym. Bull.*, **75**, 2053-2069, 2018.
- Zareei F. and Hosseini S.M., A New Type of Polyethersulfone Based Composite Nanofiltration Membrane Decorated by Cobalt Ferrite-Copper Oxide Nanoparticles with Enhanced Performance and Antifouling Property, *Sep. Purif. Technol.*, **226**, 48-58, 2019.
- Nasrollahi N., Vatanpour V., Aber S., and Mahmoodi N.M., Preparation and Characterization of a Novel Polyethersulfone (PES) Ultrafiltration Membrane Modified with a CuO/ZnO Nanocomposite to Improve Permeability and Antifouling Properties, *Sep. Purif. Technol.*, **192**, 369-382, 2018.
- Moghadassi A., Ghohyei S., Bandehali S., Habibi M., and Eskandari M., Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles in Nanofil-

- tration Membrane with Enhanced Separation Performance and Anti-fouling Properties, *Korean. J. Chem. Eng.*, **40**, 630-641, 2023.
19. Igbigin E., Fennell Y., Malaisamy R., Jones K.L., and Morris V., Graphene Oxide Functionalized Polyethersulfone Membrane to Reduce Organic Fouling, *J. Membr. Sci.*, **514**, 518-526, 2016.
 20. Wang Y., Fan D., Zhang Y., Ma H., Du B., and Wei Q., Simple Synthesis of Silver Nanoparticles Functionalized Cuprous Oxide Nanowires Nanocomposites and Its Application in Electrochemical Immunosensor, *Sens. Actuators B: Chem.*, **236**, 241-248, 2016.
 21. Safarpour M., Vatanpour V., and Khataee A., Preparation and Characterization of Graphene Oxide/TiO₂ Blended PES Nanofiltration Membrane with Improved Antifouling and Separation Performance, *Desalination*, **393**, 65-78, 2016.
 22. Basavalingaiah K.R., Udayabhanu S., and Nagaraju G., Synthesis of Cu₂O/Ag Composite Nanocubes with Promising Photo-luminescence and Photodegradation Activity over Methylene Blue Dye, *Adv. Mater. Lett.*, **10**, 832-838, 2019.
 23. Vatanpour V., Dehqan A., and Harifi-Mood A.R., Ethaline Deep Eutectic Solvent as a Hydrophilic Additive in Modification of Polyethersulfone Membrane for Antifouling and Separation Improvement, *J. Membr. Sci.*, **614**, 118528, 2020.
 24. He Y., Tang Y.P., and Chung T.S., Concurrent Removal of Selenium and Arsenic from Water Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Polyamide Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes, *Indu. Eng. Chem.*, **55**, 12929-12938, 2016.
 25. Zhao Y. and Yuan Q., A Comparison of Nanofiltration with Aqueous and Organic Solvents, *J. Membr. Sci.*, **279**, 453-458, 2006.
 26. Hsieh C.T., Wu F.L., and Yang S.Y., Superhydrophobicity from Composite Nano/Microstructures: Carbon Fabrics Coated with Silica Nanoparticles, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 6103-6108, 2008.
 27. Yin J., Zhu G., and Deng B., Graphene Oxide (GO) Enhanced Polyamide (PA) Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membrane for Water Purification, *Desalination*, **379**, 93-101, 2016.
 28. Saranya R., Arthanareeswaran G., Ismail A.F., Reddy N.L., Shankar M.V., and Kweon J., Efficient Rejection of Organic Compounds Using Functionalized ZSM-5 Incorporated PPSU Mixed Matrix Membrane, *RSC Adv.*, **7**, 15536-15552, 2017.
 29. Eskandari M., Moghadassi A., and Bandehali S., Surface Modification of Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Carboxylated Graphene Oxide and Polyethyleneimine, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 501-513, 2022.
 30. Zareei F., Bandehali S., Ebrahimi M., and Hosseini S.M., Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix Pes-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 385-400, 2020.
 31. Jahangard M.J. and Rahbari-Sisakht M., Surface Modification of PVDF-CTFE Hollow Fiber Membrane with Surface Modifying Macromolecules for Carbon Dioxide Absorption and Stripping, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 213-227, 2020.
 32. Amirabedi P., Raveshiyan S., and Yegani R., Reducing the Wettability of Porous Polymeric Membranes in Membrane Contactors: An Overview on the Methods and Their Effective Parameters, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 183-22, 2022.
 33. Azadijoo N., Karami S., Jiriaei Sharahi Z., and Hosseini S.M., Double-Layer Nanofiltration Membrane Produced by Introducing of Chitosan Nanocomposite Layer Containing GO/Polyaniline Nanoplates onto Polyethersulfone Base Substrate, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **43**, 3579-3595, 2024.