

Synthesis of Photocatalytic Adsorption Membrane with Manganese Doped-ZnO Nanoparticle for Removal of Cr(VI)

Fatemeh Doagoo¹, Majid Peyravi^{1*}, Soodabeh Khalili²

1. Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology,
Post Code 4714871167, Babol, Iran

2. Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, National University of Skills,
Postal Code 1435763811, Tehran, Iran

Received: 7 July 2024, accepted: 25 December 2024

ABSTRACT

Hypothesis: Discharge of heavy metals into water effluents poses irreparable risks that must be necessarily removed. Although existing membrane technologies such as nanofiltration have played an important role in the removal of heavy metals due to their pore size, the concern raised by fouling in this process is considerable. On the contrary, due to the large pore size of the ultrafiltration membranes, the fouling phenomenon is small, but their ability to remove heavy metals is limited. Therefore, by the combination of adsorption and ultrafiltration process in the form of photocatalytic adsorption membrane, the advantages of these methods can be obtained simultaneously.

Methods: At first, polymeric ultrafiltration membrane was synthesized by phase inversion method. The photocatalytic nanoparticles synthesized as adsorbent were coated on the surface of the ultrafiltration membrane by a chitosan solution. In the next step, adsorption and reduction of Cr(VI) were investigated in continuous and batch systems. On the other hand, the antifouling property of the synthesized membrane was examined in a dead-end system by sodium alginate. photoluminescence (PL), FTIR and XRD analyses were performed to confirm the synthesis of photocatalytic nanoparticles, while EDX, FE-SEM and contact angle analyses were used to identify the morphology of the synthesized adsorption membrane.

Findings: The outcomes demonstrated that the addition of photocatalytic ZnO nanoparticles doped with Mg improved chromium removal performance from 39% to 70% and 77.8% under visible light and ultraviolet radiation, respectively. On the other hand, the addition of nanoparticles reduced the hydrophilicity of the membrane due to the lattice and wall-like structure of Mg-doped ZnO and thus reduced the amount of permeation flux from 53 to 33 and 28 L/m²h under visible and ultraviolet irradiation.

Keywords:

heavy metals,
adsorption membrane,
chromium removal,
nanoparticle,
photocatalyst

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: majidpeyravi@nit.ac.ir

Please cite this article using:

Doagoo F., Peyravi M., Khalili S., Synthesis of Photocatalytic Adsorption Membrane with Manganese Doped-Zno Nanoparticle for Removal of Cr (VI), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 239-255, 2024.

سنتز غشای جذبی نورکاتالیزی با استفاده از نانوذرات روی اکسید دوپه شده با منگنز برای حذف کروم(VI)

فاطمه دعاگو^۱، مجید پیروی^{۱*}، سودابه خلیلی^۲

۱- بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی ۴۷۱۴۸۷۱۱۶۷

۲- تهران، دانشگاه ملی مهارت، گروه مهندسی شیمی، نفت و گاز، کدپستی ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱

دریافت: ۱۴۰۳/۴/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۵

چکیده

فرضیه: ورود فلزات سنگین به پساب‌های آبی، خطرهای جبران‌ناپذیری را به همراه داشته و حذف آن‌ها ضرورتی انکارناپذیر است. اگرچه فناوری‌های غشایی موجود مانند نانوصافش به واسطه اندازه حفره‌های غشا نقش بسزایی در حذف فلزات سنگین داشته‌اند، اما جرم‌گرفتنی عامل نگران‌کننده‌ای به شمار می‌آید. در مقابل، غشای فراصافشی اگرچه به دلیل اندازه حفره‌های بزرگتر، مشکلات جرم‌گرفتنی ناشی از فشار عملیاتی زیاد را نداشته اما قابلیت حذف فلزات سنگین را نیز ندارد. از این رو، می‌توان با ترکیب روش‌های جذبی و غشایی فراصافشی در قالب غشای جذبی نورکاتالیزی، به طور هم‌زمان از مزایای این روش‌ها بهره برد.

روش‌ها: ابتدا غشای فراصافشی پلیمری با روش وارونگی فاز، سنتز شد. سپس، نانوذرات نورکاتالیزگر سنتز شده به عنوان جاذب به همراه محلول دارای جاذب کیتوسان به صورت یک لایه پوششی، روی سطح غشا قرار داده شد و عملکرد حذف فلز سنگین کروم(VI) به کمک غشای جاذب سنتز شده در دو سامانه ناپیوسته و پیوسته بررسی شد. از طرف دیگر، عملکرد ضد جرم‌گرفتنی غشای سنتز شده نیز در سامانه صافشی انتهابسته با سدیم آلژینات ارزیابی شد. آزمون‌های FTIR و نورتایی فوتونی (PL) برای بررسی ساختار نانوذره نورکاتالیزگر سنتز شده و آزمون‌های EDX، FE-SEM و زاویه تماس برای شناسایی شکل‌شناسی غشای جذبی سنتز شده انجام شد.

یافته‌ها: نتایج حاکی از آن است که افزودن نانوذرات نورکاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با منگنز به سطح غشای فراصافشی دارای کیتوسان، باعث بهبود عملکرد حذفی کروم از ۳۹٪ به ۷۰٪ در محدوده نور مرئی و ۷۷٪ تحت تابش پرتو فرابنفش شده است. از طرف دیگر، به دلیل ساختار شبکه‌ای و دیوارمانند روی اکسید دوپه شده با منگنز، آبدوستی غشای دارای کیتوسان کاهش یافته و مقدار شار عبوری نیز از ۵۲ به ۳۳ و ۲۸ L/m².h تحت تابش نور مرئی و فرابنفش کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی

فلزات سنگین،
غشای جذبی،
حذف کروم،
نانوذره،
نورکاتالیزگر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

majidpeyravi@nit.ac.ir

مقدمه

امروزه مقدار زیادی از پساب‌های سمی آلوده به فلزات سنگین ناشی از صنایع متالورژی، شیمیایی، معدنی و انرژی هسته‌ای بدون انجام فرایندهای تصفیه مناسب در محیط‌زیست رها می‌شوند [۱،۲]. حتی وجود مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین در طبیعت، حیات گیاهان، حیوانات و سایر موجودات زنده را به خطر می‌اندازد [۳]. از این‌رو، حذف فلزات سنگین از پساب‌های آبی به‌عنوان یکی از دغدغه‌های اساسی در زمینه زیست‌محیطی به‌شمار می‌آید. کروم به‌عنوان یکی از فلزات سنگین در طبیعت در حالت کروم سه‌ظرفیتی و شش‌ظرفیتی وجود دارد که شکل سه‌ظرفیتی آن سمیت کمتری دارد. از این‌رو، یکی از روش‌های حذف کروم (VI)، کاهش به شکل سه‌ظرفیتی آن است [۴]. از رایج‌ترین روش‌ها در حذف کروم می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی، صافش غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی و جذب سطحی اشاره کرد [۵-۷]. فرایندهای غشایی از جمله روش‌های متداول در حذف آلودگی از پساب‌ها هستند که در آن غشاهای نانوصافشی و اسمز معکوس به دلیل داشتن اندازه حفره بسیار ریز در جداسازی فلزات سنگین از پساب‌های آبی، مؤثرترند [۸-۱۰]. با وجود این، به دلیل فشار عملکردی و هزینه عملیاتی زیاد و نیز افزایش احتمال گرفتگی، استفاده از این روش‌ها در مقیاس صنعتی با محدودیت مواجه است [۱۱،۱۲]. در مقابل اگرچه استفاده از غشاهای میکروصفاشی و فراصفاشی به دلیل فشار عملیاتی کم بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد، اما بزرگ‌تربودن اندازه حفره‌های این غشاها نسبت به اندازه ذرات فلزات سنگین،

قابلیت کاربرد آن‌ها را ناممکن کرده است. امروزه با ترکیب نانوذرات غیرآلی (به‌عنوان عامل جذبی) به غشاهای میکروصفاشی و فراصفاشی پلیمری می‌توان این مشکل را حل کرد [۱۳-۱۵]. جدول ۱ کاربرد برخی از انواع غشاها را در حذف فلز کروم نشان می‌دهد. مطالعات نشان می‌دهد، از میان جاذب‌های مختلف، نانوآکسیدهای فلزی (مانند: ZnO , MnO_2 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3 و Fe_2O_3) به دلیل فعالیت زیاد و سطح ویژه بزرگ در حذف فلزات سنگین بیشتر استفاده می‌شوند [۲۳]. در پژوهش حاضر از نانوذرات روی اکسید به دلیل داشتن مزایایی از قبیل سنتز آسان و ساده و نیز خاصیت نورکاتالیزی در حذف کروم (VI) استفاده شده است [۲۴-۲۶]. یکی از راه‌های بهبود خاصیت نورکاتالیزی ذرات نورکاتالیزگر، اصلاح خواص الکترونی آن‌هاست که این موضوع با دوپه کردن (ترکیب کردن) اتم‌های مختلف از جمله گوگرد، آلومینیم، نیتروژن، منگنز و منیزیم در ساختار آن‌ها تحقق می‌یابد [۲۷]. Lavand و همکاران [۲۷] نشان داده‌اند، با افزودن نیتروژن در ساختار روی اکسید، ظرفیت جذب آن در ناحیه نور مرئی افزایش یافته است. Ma و همکاران [۲۸] بیان کردند، افزودن منگنز در ساختار روی اکسید باعث افزایش خاصیت جذب در ناحیه نور مرئی و نیز بهبود خاصیت نورکاتالیزی آن می‌شود. Putri و همکاران [۲۹] با دو روش گرماتجزیه (pyrolysis) و آب‌گرمایی (hydrothermal) دوپه کردن روی اکسید با منگنز را در چهار غلظت مختلف از منگنز بررسی کردند. نتایج پژوهش حاکی از آن است که افزودن منگنز به ساختار روی اکسید سبب تغییر الگوی رشد، کاهش شکاف انرژی و در نتیجه بهبود خاصیت نورکاتالیزی در

جدول ۱- عملکرد برخی از غشاها در حذف فلز کروم (VI).

Table 1. The performances of membranes for removal of Cr(VI).

Membrane type	pH	Pressure (bar)	Cr removal (%)	Ref.
Nanofilter	7.1	14	95	16
Nanofilter	7.1	5	52.7	16
Reverse osmosis	3	3.5	99	17
Nanofilter	4	3	79.85	18
Hydrogel	5.41	-	99.5	19
Ultrafiltration	3.5	1	99	20
Photocatalyst membrane	5.8	5	67.32	21
Adsorptive membrane	3	1	96.6	22

ساخت آمریکا، میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی مدل VEGA TESCAN ساخت جمهوری چک، طیف‌سنج پراش پرتو X مدل INEL, Equinox ساخت فرانسه و دستگاه آزمون زاویه تماس مدل G10 (KRUSS BmbH Co) ساخت آلمان به کار گرفته شدند.

روش‌ها

سنتر نانوذرات روی اکسید دوپه شده با منگنز

ابتدا، ۱۴۰ mL پتاسیم هیدروکسید در ۱۰۰ mL متانول در دمای $51/8^{\circ}\text{C}$ روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول بی‌رنگ و همگنی حاصل شود. در تهیه نانوذرات روی اکسید دارای منگنز با غلظت ۵٪، ۲۱/۳ mmol از روی استات دو آبه به همراه ۱/۲ mmol منگنز استات ۴ آبه درون ۱۰۰ mL متانول حل شده و سپس محلول تهیه شده دارای پتاسیم هیدروکسید و متانول به آن اضافه شد تا رسوب قهوه‌ای‌رنگی حاصل شود. محلول نهایی به مدت ۲ h در دمای $51/8^{\circ}\text{C}$ روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، محلول حاوی رسوب حاصل برای سرد شدن در دمای محیط به مدت دو روز بدون حرکت قرار داده شد تا رسوب حاصل ته‌نشین شود. رسوب تشکیل شده با صافی از هم جدا و چند مرتبه با آب مقطر و سپس اتانول شسته شد. در نهایت، رسوب برای خشک شدن درون گرم‌خانه با دمای $126/85^{\circ}\text{C}$ قرار گرفت و نانوذرات تولید شده Mn-ZnO نام‌گذاری شد [۳۰].

سنتر غشای فراصافشی جذبی

سنتر غشای ساده فراصافشی ۱۶٪ وزنی (PES) با روش تغییر فاز و مطابق با کارهای پیشین انجام شد [۳۱، ۳۲]. پس از سنتز غشا و خشک شدن آن در دمای محیط، نانوذرات نورکاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با منگنز و کیتوسان با روش پوشش دهی روی سطح غشا قرار داده شدند. در این پژوهش، دو نوع غشای جذبی آماده شد که غشای اول دارای نانوذرات و کیتوسان (M.Mn-ZnO) و غشای دوم (M.base)، بدون نانوذره بوده است. برای تهیه غشای M.Mn-ZnO، ابتدا ۰/۱ g نانوذره نورکاتالیزگر Mn-ZnO در ۵ mL محلول کیتوسان (غلظت ۱ g/L) کیتوسان در محلول ۱٪ حجمی سیتریک اسید با pH=۵ ریخته شده و در حمام فراصوتی به مدت ۱۰ min قرار داده شد تا در محلول پراکنده شود. سپس، محلول به دست آمده روی سطح غشای برش زده شده ریخته شده و به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود. غشای M.base مشابه روش ساخت غشای بیان شده در بالا، تهیه شد، فقط محلول کیتوسان اولیه بدون نانوذره بود، به طوری که ۵ mL از محلول کیتوسان روی سطح غشا ریخته شده و سپس در دمای محیط خشک شد [۳۳].

آن می‌شود. به طوری که مقدار تخریب نورکاتالیزی رنگ آبی متیلن با روی اکسید خالص از ۶۸٪ به ۷۷٪ پس از دوپه کردن منگنز افزایش یافته است.

از نانوذرات نورکاتالیزگر روی اکسید دوپه شده با منگنز به صورت جاذب مجزا در سامانه‌های جذب در حذف کروم استفاده شده است، اما استفاده از آن روی سطح غشای فراصافشی دارای کیتوسان و کاربرد آن در حذف کروم تاکنون ارزیابی نشده است. در روش غشای جذبی، می‌توان از مزایای هر دو روش جذب و غشا بهره برد و با ترکیب جاذب در ساختار و سطح غشا، حذف فلزات سنگین به صورت گزینشی انجام شود. در این پژوهش، به کمک فرایند غشای جذبی، از مزایای هر دو روش جذب و غشا بهره گرفته شده و با ترکیب جاذب در ساختار و سطح غشا به صورت گزینشی، مقدار حذف کروم (VI) بررسی شده است. بر این اساس، با افزودن منگنز به روی اکسید به عنوان عامل دوپه شونده، مقدار افزایش خاصیت نورکاتالیزی آن در ناحیه نور مرئی نیز بررسی شده است. به منظور تهیه غشای جذبی نورکاتالیزی، نانوذرات روی اکسید دوپه شده با منگنز به همراه محلول کیتوسان بر سطح غشای پلیمری فراصافشی پوشش دهی شد. در این راستا، فرایند جذب و حذف نورکاتالیزی کروم (VI) تحت تابش نور مرئی و فرابنفش بررسی شده و داده‌ها با مدل جذبی Yan، برازش شدند. همچنین، عملکرد ضد جرم‌گرفتگی غشا نیز ارزیابی شد.

تجربی

مواد

از پلی اترا سولفون (PES Ultras on E6020P) و دی‌متیل فراماید (Sigma-Aldrich) به ترتیب به عنوان پلیمر اولیه و حلال پلیمر در تهیه غشا استفاده شد. در سنتز نانوذرات روی اکسید دوپه شده با منگنز از روی استات دو آبه و منگنز استات چهار آبه (Merck) و متانول (Sigma-Aldrich) و پتاسیم هیدروکسید (Merck) استفاده شد. کیتوسان (با جرم مولکولی متوسط ۵۳۰ kDa)، پتاسیم دی‌کرومات، ۵،۱-دی‌فنیل کاربازید، استون، سدیم هیدروکسید، سیتریک اسید، هیدروکلریک اسید ۳۸٪ و سدیم آلزینات از شرکت Merck تهیه شدند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش طیف‌نورسنج مدل UV2100-UNICO ساخت آمریکا، پراش‌سنج Philips مدل Pro Pert'X ساخت هلند، طیف‌سنج FTIR مدل V_670 ساخت ژاپن، دستگاه تابش نور مدل Cary Eclipse

حذف نورکاتالیزگر کروم(VI) در سامانه ناپیوسته

در سامانه ناپیوسته دو حالت آزمون جذب با نانوذره و نیز غشای جذب بررسی شده است.

آزمون جذب در تاریکی با نانوذرات Mn-ZnO

برای درک مقدار جذب کروم به وسیله نانوذرات روی اکسید دوپه شده با منگنز در تاریکی و بدون وجود تابش پرتو فرابنفش، ۰/۱ g از نانوذرات نورکاتالیزگر Mn-ZnO به ۱۵۰ mL محلول ۳ ppm پتاسیم کرومات با pH برابر ۲ اضافه شد و تعلیق حاصل به مدت ۵ min درون حمام فراصوت قرار گرفته تا نانوذرات به خوبی درون محلول پراکنده شوند. محلول حاصل به مدت ۱ h روی همزن مغناطیسی هم زده شد تا مقدار جذب نانوذرات بررسی شود. غلظت اولیه و نهایی کروم با روش رنگسنجی و مقدار جذب در طول موج ۵۴۰ nm با طیف نورسنج به دست آمد [۳۴].

حذف آلودگی در سامانه های ناپیوسته به کمک غشا

این نوع آزمایش ها در دو حالت تابشی نور مرئی و پرتو فرابنفش انجام شد. برای این کار، ۰/۱ g غشای نورکاتالیزگر به ۱۵۰ mL محلول ۳ ppm پتاسیم دی کرومات با pH برابر ۲ اضافه شد. سپس، بشر به مدت ۲ h روی همزن مغناطیسی یک بار تحت تابش نور مرئی و بار دیگر تحت تابش پرتو فرابنفش با قدرت ۲۵۰ W قرار گرفت و هر ۱۵ min یک بار، ۶ mL برای اندازه گیری مقدار جذب، از بشر جدا شد. ذرات جامد از نمونه با دستگاه مرکزگریز جدا شده و غلظت کروم با روش رنگسنجی به کمک طیف نورسنج در طول موج ۵۴۰ nm محاسبه شد. ظرفیت جذب q_e (بر حسب میلی گرم جذب شده بر گرم جاذب) و بازده حذف یون کروم (R%) به ترتیب از معادله های (۱) و (۲) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (1)$$

$$R \% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

در این معادله ها، C_0 و C_t ، به ترتیب غلظت (mg/L) اولیه، غلظت تعادلی و غلظت در لحظه t است. V، نشان دهنده حجم محلول (L) و W، نشان دهنده مقدار جرم (g) جاذب (در اینجا غشای نورکاتالیزگر به مقدار ۰/۱ g) است.

بررسی عملکرد فراصافی غشایی

در بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده، غشاها در سامانه استوانه ای انتهایی با یک سلول استوانه ای، به مساحت $15/205 \text{ cm}^2$ و حجم ۱۵۰ mL سنجش و ارزیابی شدند. آزمایش ها زیر فشار ۱/۵ bar گاز نیتروژن و غلظت اولیه ۳ ppm محلول پتاسیم دی کرومات با pH برابر ۲-۲/۵ در دو حالت تابشی نور مرئی و فرابنفش انجام شد. هر ۵ min از خروجی مجموعه، نمونه گیری شده و مقدار حجم جریان عبوری و غلظت آلودگی برای به دست آوردن شار عبوری و مقدار پس زنی آلودگی اندازه گیری شد. معادله های (۳) و (۴) به ترتیب شار عبوری و مقدار پس زنی را نشان می دهد:

$$F = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (3)$$

$$R_p (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (4)$$

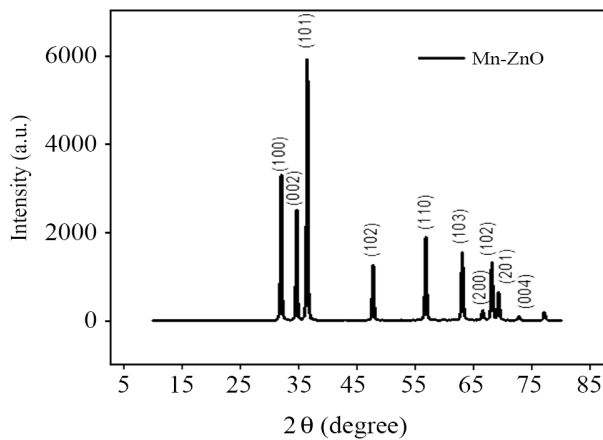
در این معادله ها، F، شار عبوری ($L/M^2 \cdot h$)، V، حجم عبوری از غشا (L) یا حجم خروجی سامانه؛ A سطح مقطع مؤثر غشا در سامانه (m^2) و Δt ، بازه زمانی (h) نمونه گیری است. C_p و C_f ، نیز غلظت در خوراک و غلظت فاز عبوری (mg/L) را نشان می دهد [۳۵].

بررسی خاصیت ضد جرم گرفتگی

آزمایش ها برای بررسی خاصیت جرم گرفتگی غشا در سامانه صافشی انتهایی، شامل سه مرحله بوده است. در مرحله اول تا سوم به ترتیب از آب مقطر، سدیم آلزینات با غلظت ۰/۵ ppm و دوباره از آب مقطر به عنوان خوراک در سامانه انتهایی استفاده شد. در هر مرحله، خوراک به مدت ۲ h از غشا زیر فشار ۱/۵ bar عبور داده و مقدار حجم عبوری از غشا در هر ۱۵ min برای محاسبه شار خروجی، اندازه گیری شد. تمام آزمایش ها در دو حالت متفاوت تابشی (نور مرئی و پرتو UV) انجام شد. مقادیر نسبت مقاومت جرم گرفتگی برگشت پذیر، نسبت مقاومت جرم گرفتگی برگشت ناپذیر و نسبت مقاومت جرم گرفتگی کل و نیز نسبت بازیابی شار، به ترتیب از معادله های (۵) تا (۸) به دست می آید:

$$R_f = \left(\frac{J_{w1} - J_p}{J_{w0}} \right) \quad (5)$$

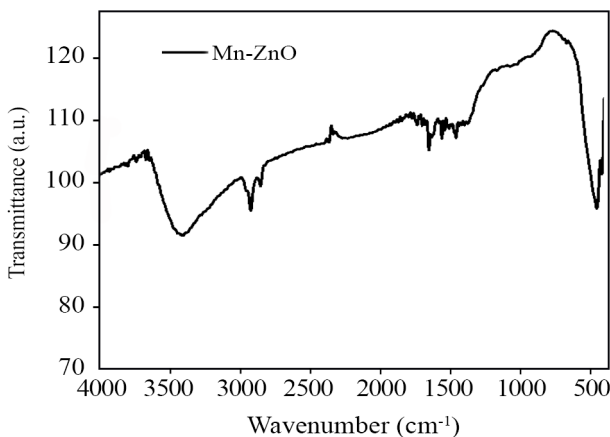
$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w0} - J_{w1}}{J_{w0}} \right) \quad (6)$$



شکل ۱- طیف XRD نانوذرات Mn-ZnO.

Fig. 1. XRD spectrum of Mn-ZnO nanoparticles.

ظاهر نشد. شدیدترین پیک پراش آن در (101) مشاهده می‌شود. در حالت کلی، نمونه Mn-ZnO تفاوت زیادی در پیک‌های جذب ZnO نداشته است و فقط پیک‌ها به سمت زاویه کمتر کمی جابه‌جا شده‌اند. طبق قانون Bragg، با افزایش فاصله بین صفحه‌ای، زاویه پراکندگی به‌عنوان تابعی از امواج پراکنده شده از سطح شبکه کاهش می‌یابد. همچنین، در نمونه Mn-ZnO باریک‌تر و شدیدتر شدن پیک‌های (101) و (002) نشان‌دهنده بلورینگی زیاد مواد تولیدی و انقباض شبکه براساس معادله Bragg است. همچنین، هیچ پیک اضافی مرتبط با منگنز و منگنز اکسید وجود ندارد و پیک حاصل از ناخالصی دیده نمی‌شود. این نشان می‌دهد، یون‌های Mn^{2+} به‌جای قرار گرفتن بینابینی، در موقعیت‌های شبکه Zn^{2+} جای گرفته‌اند [۲۸،۳۹].



شکل ۲- طیف FTIR نانوذرات Mn-ZnO.

Fig. 2. FTIR spectrum of Mn-ZnO nanoparticles.

$$R_t = R_r + R_{ir} \quad (7)$$

$$FR \% = \frac{J_{w1}}{J_{w0}} \times 100 \quad (8)$$

در این معادله‌ها، R_t جرم‌گرفتگی برگشت‌پذیر، R_r جرم‌گرفتگی برگشت‌ناپذیر، R_{ir} جرم‌گرفتگی کل، J_{w1} به‌ترتیب شار آب مقطر پیش از صافش سدیم آلزینات و پس از آن و J_p شار عبوری محلول سدیم آلزینات است [۳۶،۳۷].

بررسی داده‌ها در سامانه پیوسته

یکی از مدل‌هایی که برای توصیف سینتیک حذف فلزات سنگین در ستون جذب ارائه داده می‌شود، مدل ارائه‌شده توسط Yan است [۳۸]. شرح این معادله در معادله (۹) آمده است:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{b}\right)^a} \quad (9)$$

$$b = \frac{q_{max} m}{C_0 Q} \quad (10)$$

در این معادله‌ها، C_t و C_0 ، غلظت ورودی و خروجی یون‌های فلزی (mg/L)، t ، زمان (min) و a ، ثابت مدل Yan است. در معادله (۱۱) نیز بیشترین مقدار غلظت ماده حل‌شونده در فاز جامد (q_{max}) (mg/g) است که توسط این مدل پیش‌بینی می‌شود. همچنین، m ، جرم جاذب استفاده‌شده (g) و Q ، دبی ورودی خوراک (mL/min) است.

نتایج و بحث

شناسایی ساختار نانوذرات Mn-ZnO

پراش سنجی پرتو X

برای شناسایی ماهیت بلوری نورکاتالیزورها، تجزیه و تحلیل آزمون (XRD) در محدوده زاویه (2θ) ۸۰-۹/۲۵ با طول‌موج ۱/۵ nm به‌کمک پراش‌سنج Philips انجام شد. شکل ۱ الگوهای XRD نانوذره Mn-ZnO را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش Mn-ZnO سنتز شده با ساختار شش‌ضلعی (wurtzite) استاندارد ZnO خالص مطابقت دارد [۲۸،۳۹] و هیچ پیک اضافی مبنی بر وجود ناخالصی

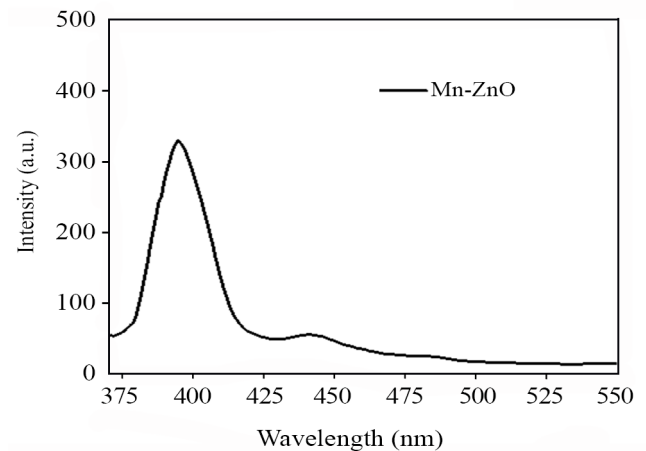
سطح، در نانوذرات بلوری است. این مطلب در پژوهش‌های سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۴۱]. مطابق مطالعات، پیک انتشار بسیار ضعیف سبز ناشی از وجود ناخالصی، نقص ساختاری یا جای خالی اکسیژن یون شده در ZnO است که در آزمون مذکور دیده نمی‌شود [۴۲]. در این آزمون نورتایی فوتونی، شدت نوترکیبی الکترون و حفره با شدت پیک PL متناسب است، به طوری که کاهش شدت PL پس از دوپه کردن منگنز نشان داد، منگنز به عنوان عامل مؤثری در کاهش اثر نوترکیبی جفت الکترون-حفره عمل می‌کند. به طور کلی، کاهش شدت PL ناشی از کاهش اثر نوترکیبی، به افزایش فعالیت نور کاتالیزی منجر می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت بازترکیبی الکترون-حفره در Mn-ZnO به تأخیر افتاده و طول عمر حامل‌های بار افزایش یافته است. در نتیجه، حامل‌های بار زمان بیشتری برای شرکت در واکنش اکسایش-کاهش به منظور تجزیه آلاینده‌های آلی دارند. به همین ترتیب، عملکرد نور کاتالیزی در Mn-ZnO بهبود یافته است [۴۳، ۴۴].

شناسایی ساختار غشای جذبی نور کاتالیزی

آزمون میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM)

شکل‌شناسی و خواص نانوذرات و غشاهای و نیز یکنواختی در پراکندگی نانوذرات در سطح غشا، با آزمون FE-SEM به کمک میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی بررسی شد. تصاویر FE-SEM از سطح مقطع عرضی برای غشاهای فاقد نانوذره و دارای کیتوسان، به عنوان غشای پایه (M.base) و غشای دارای نانوذره روی اکسید دوپه شده با منگنز و کیتوسان (M.Mn-ZnO) در شکل ۴ نشان داده شده است.

مطابق شکل ۴ (a) و (b)، تصویر FE-SEM غشای PES ساده و خالص، سطح یکنواخت و صاف را نشان داده است. شکل ۴ (c) و (d) تصاویر FE-SEM از سطح غشای بدون نانوذره و دارای کیتوسان، M.base را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است، سطح غشا با یک لایه کیتوسان با ساختار کانال‌مانندی که با پیوند داخلی به هم متصل شده‌اند و ماتریس متخلخلی را تشکیل داده‌اند، پوشانده شده است. ساختار کانال‌مانند کیتوسان کمک می‌کند تا مولکول‌های آب درون ماتریس آن به تله افتاده و باعث آب‌دوستی شود. همچنین، در شکل ۴ (d) که تصویر سطح مقطع عرضی آن را نشان می‌دهد، تشکیل لایه کیتوسان بر سطح غشا مشخص است [۴۵]. مقایسه تصاویر ۴ (c) و (e) از سطح غشای دارای کیتوسان با و بدون نانوذرات روی اکسید، نشان می‌دهد، ساختار کانال‌مانند و شبکه‌ای کیتوسان تغییر یافته است و ساختاری تراکم‌تر پدید می‌آورد. به عبارت دیگر، کانال‌های شبکه‌ای کیتوسان با وجود نانوذرات ZnO کوچک‌تر شده است و سطح با وجود تراکم بیشتر،



شکل ۳- طیف PL نانوذره Mn-ZnO.

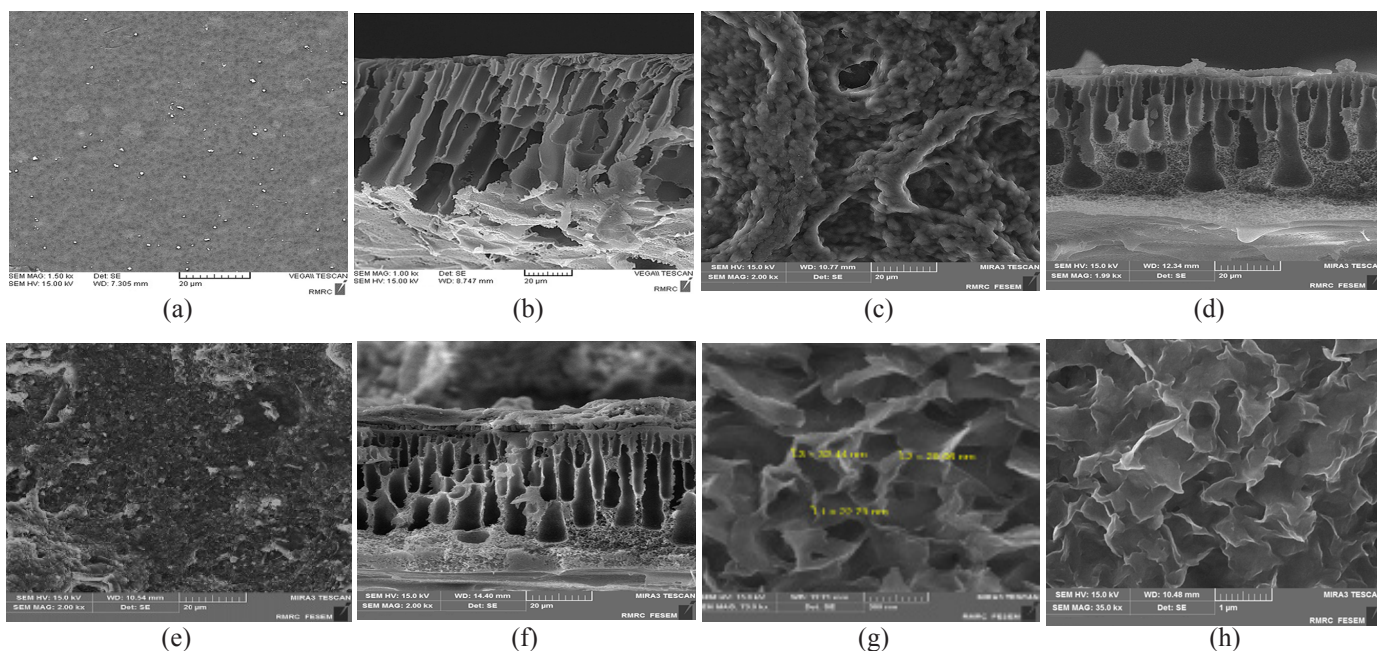
Fig. 3. PL spectrum of Mn-ZnO nanoparticle.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

از آزمون FTIR برای تعیین ساختار شیمیایی نمونه‌ها و تعیین وجود گروه‌های عاملی در نانوذرات، استفاده شد. طیف‌سنجی در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با طیف‌سنج FTIR انجام شد. طیف زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) مربوط به نانوذرات روی اکسید دوپه شده با منگنز در شکل ۲ نشان داده شده است. در Mn-ZnO پیک گسترده‌ای در عدد موجی 465 cm^{-1} مربوط به پیوند Zn-O مشاهده می‌شود. دو پیک جذبی در محدوده $1657-1500 \text{ cm}^{-1}$ به کشش متقابل O=C=O نسبت داده شده است. پیک در حوالی 2933 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H در استات و 3436 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل مربوط است [۴۰].

آزمون نورتایی فوتونی

آزمون نورتایی فوتونی (photoluminescence, PL) برای نانوذرات نور کاتالیزی Mn-ZnO در دمای محیط و طول موج برانگیزش 325 nm با دستگاه تابش نور (PL) انجام شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف نانوذرات بلوری به طور کلی شامل چهار پیک اصلی است، یک پیک انتشار UV قوی در محدوده $396-395 \text{ nm}$ و یک پیک ضعیف در محدوده انتشار آبی حوالی طول موج 441 nm وجود دارد. همچنین، یک پیک انتشار آبی-سبز ضعیف دیگر در محدوده $484-480 \text{ nm}$ و نیز یک انتشار نوار سبز بسیار ناچیز در محدوده $530-525 \text{ nm}$ مشاهده می‌شود. پیک قوی و گسترده در محدوده UV می‌تواند مربوط به اثر اکسیتون (exciton) نوترکیبی (ترکیب دوباره) ناشی از نوار انتشار لبه نزدیک Mn-ZnO باشد. انتشار پیک ضعیف آبی و آبی-سبز به احتمال زیاد به دلیل نقص‌های



شکل ۴- تصاویر FE-SEM در بزرگ‌نمایی مختلف از سطح و سطح مقطع عرضی غشاها (a)، (b) پلی‌اتر سولفون، (c)، (d) M.base (PES/Chitosan)، (e)، (f) M.Mn-ZnO (PES/Chitosan+MnZnO) و (g)، (h) M.Mn-ZnO.

Fig. 4. The surface and cross sectional FE-SEM images at different magnifications: (a), (b) PES, (c), (d) M.base (PES/Chitosan), (e), (f) M.Mn-ZnO (PES/Chitosan+MnZnO), and (g), (h) M.Mn-ZnO.

غشاهای آماده شده حدود $2 \mu\text{m}$ تا $3 \mu\text{m}$ بود. مقایسه تصاویر سطح مقطع عرضی دو نمونه، تشکیل لایه متراکم و دارای ضخامت شامل نانوذره و کیتوسان بر سطح غشا را نشان می‌دهد.

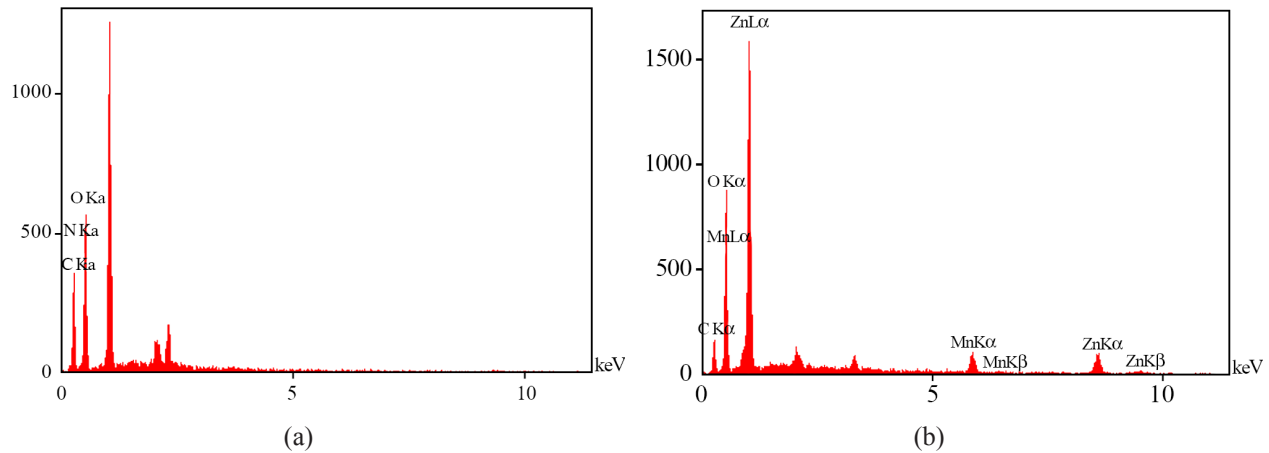
آزمون EDX

آزمون پاشنده انرژی پرتو X (EDX) که با طیف‌سنج پراش پرتو X گرفته شده برای تشخیص خلوص شیمیایی ترکیبات موجود در غشا استفاده شد. نتیجه آزمون در شکل ۵ نیز مؤید وجود نانوذرات در ترکیب غشاهای جذبی بوده است. نتایج EDX وجود O، N و C را در غشای M.base نشان می‌دهد که وجود کربن و اکسیژن و نیتروژن، به وجود پلیمر و کیتوسان در ساختار غشا مربوط است. در نمونه M.Mn-ZnO افزون بر اکسیژن و کربن، اتم روی (Zn) و منگنز (Mn) نیز مشاهده شده که حاکی از وجود منگنز در ساختار روی اکسید است. جدول ۲ مقدار ترکیب درصد هر یک از اتم‌ها را در ساختار غشا نشان می‌دهد.

آزمون زاویه تماس

آب‌دوستی فاکتور مهمی در عملکرد غشا به‌شمار می‌آید. در این آزمون زاویه تماس بین قطره آب و سطح غشا، اندازه‌گیری می‌شود. آزمون زاویه تماس انجام شده و نتایج حاصل از این آزمون در شکل ۶

از یکنواختی بیشتری برخوردار می‌شود. مطابق پژوهش‌های پیشین، نانوذرات روی اکسید ساختار نانومیله دارند که شکل‌شناسی رایج برای نانوذرات ZnO است [۴۶]. ساختار نانومیله‌ای نانوذرات ZnO پس از دوپه شدن با منگنز به ساختار نانودیوار تبدیل شده که این نوع تغییر در ساختار را می‌توان به شرایط سنتز آن نسبت داد. در سنتز روی اکسید، پس از فرایند خشک‌شدن، فرایند تکلیس (calcination) در کوره اتفاق می‌افتد، اما در سنتز حالت دوپه شده، فرایند تکلیس حذف شده و به همین دلیل اندازه ذرات تشکیل شده افزایش می‌یابد و شبکه نانودیوار (nanowall) با ساختاری لانه‌مانند را مطابق شکل ۴ (g) و (f) نشان می‌دهد. به منظور مقایسه بهتر، تصاویر FE-SEM در بزرگ‌نمایی بیشتر از سطح غشای کیتوسان دارای نانوذره تهیه شد. همان‌طور که مشهود است، این ساختار شبکه‌ای نانودیوار لانه‌مانند، به صورت یکنواخت و به هم پیوسته تشکیل شده و ضخامت متوسط آن مطابق شکل ۴ (e) و (f) حدود 30 nm است [۴۷، ۴۸]. تصاویر FE-SEM سطح مقطع عرضی به‌ازای هر دو نمونه در تصاویر ۴ (e) و (f) نشان داده شده است. تصاویر نشان‌دهنده ساختار نامتقارن معمول غشای پلیمری بوده که از بالا به پایین به سه ناحیه تقسیم می‌شود: یک لایه پوستی متراکم بسیار نازک در بالا، یک لایه ضخیم انگشت‌مانند متخلخل در میانه و درشت‌حفره‌ها در انتها [۴۹]. اندازه حفره‌های



شکل ۵- نتایج آزمون EDX غشاهای: (a) M.base و (b) M.Mn-ZnO.

Fig. 5. EDX results of membranes: (a) M.base and (b) M.Mn-ZnO.

عملکرد غشای جذبی نور کاتالیزی در حذف کروم (VI)

بررسی جذب در تاریکی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقدار جذب کروم به کمک نانوذرات پس از ۱ h در تاریکی و بدون وجود تابش پرتو فرابنفش و نور مرئی حاکی از آن است که روی اکسید دوپه شده با منگنز (Mn-ZnO)، تغییر شایان توجهی در مقدار حذف کروم نشان نداده است (تقریباً ۱۳٪).

بررسی حذف کروم در سامانه ناپیوسته

در این بررسی ۰/۱ g از هر یک از غشاهای آماده شده داخل بشر دارای محلول ۳ ppm کروم با pH برابر ۲ قرار گرفته و به مدت ۲ ساعت یک بار در معرض لامپ UV و یک بار نیز تحت نور مرئی آزمایش‌ها انجام شده است. نتایج حاصل در سامانه ناپیوسته به صورت درصد حذف کروم و ظرفیت جذب در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که در مقاله‌ها گزارش شده است، یون‌های فلزات سنگین به دلیل اندازه ریز و کوچک از غشای فراصافشی عبور می‌کنند و بنابراین غشای UF معمول قابلیت جداسازی آن‌ها را ندارند. غشای اول M.base با افزودن کیتوسان به سطح غشا به عنوان جاذب (به دلیل وجود گروه‌های عاملی آمینی کیتوسان)، موفق به حذف کروم با بازده

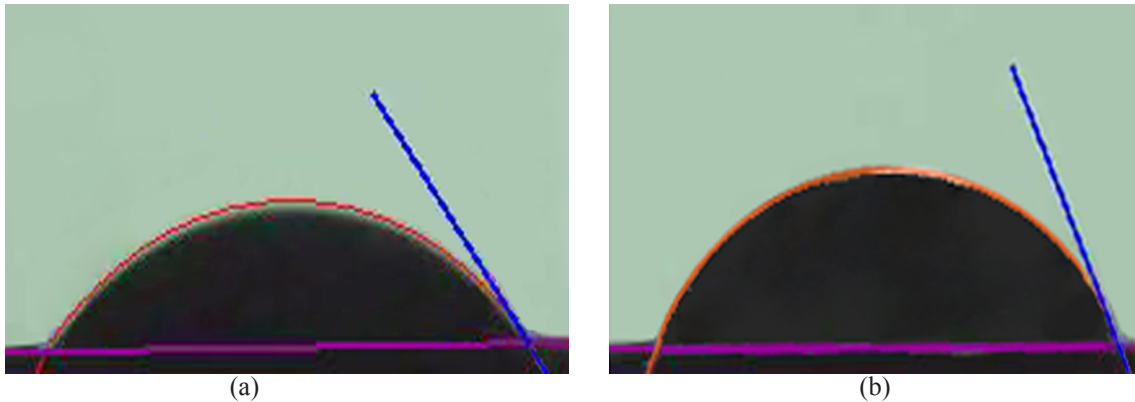
نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است، افزودن نانوذرات روی اکسید دوپه شده با منگنز بر سطح غشا سبب کاهش آب‌دوستی آن می‌شود. در حالت کلی، هر دو نمونه به دلیل زاویه تماس بیش از 90° ، در دسته غشاهای آب‌دوست به‌شمار می‌آیند. طبق نتایج، زاویه تماس غشای M.base با افزودن نانوذرات Mn-ZnO از 53° به 60° افزایش یافت. این پدیده نشان می‌دهد، نانوذرات Mn-ZnO در برابر کیتوسان خالص نسبت به آب تمایل کمتری دارند.

آب‌دوستی، زبری سطح، تخلخل و شیمی سطح غشا از عوامل مؤثر در بررسی زاویه تماس غشا هستند. اگرچه غشای M.Mn-ZnO از لحاظ چشمی زبری بیشتری نسبت به غشای M.base نشان داده است، اما عوامل دیگر در افزایش زاویه تماس غشا مؤثر بوده‌اند. رابطه زبری سطح با زاویه تماس غشا با مدل Wenzel توضیح داده می‌شود. در این مدل بیان شده است، زمانی که قطره آب روی سطح غشا قرار می‌گیرد، می‌تواند خطوط سطح و زبری سطح را دنبال کند. در واقع، زبری سطح می‌تواند آب‌دوستی یا آب‌گریزی سطح را با توجه به ماهیت آب‌دوست یا آب‌گریز غشا تقویت کند. به عبارت دیگر، با افزایش زبری سطح در غشای آب‌دوست زاویه تماس کاهش یافته و با افزایش زبری سطح در غشای آب‌گریز زاویه تماس افزایش خواهد یافت [۱۵، ۵۰، ۵۱].

جدول ۲- ترکیب اتم‌ها در ساختار غشای M-ZnO و M-Mn-ZnO از آزمون EDX.

Table 2. EDX composition analysis of the M-ZnO and M.Mn-ZnO membrane.

Composition	Atomic percentage				
	Mn	Zn	O	N	C
M.base	-	-	58.91	6.77	34.32
M.Mn-ZnO	5.66	24.72	46.77	-	22.85



شکل ۶- نتایج زاویه تماس غشاها: (a) M.base و (b) M.Mn-ZnO.

Fig. 6. Contact angle results of membranes: (a) M.base and (b) M.Mn-ZnO.

دو غشای M.Mn-ZnO و M.base در دو حالت تابش نور مرئی و فرابنفش انجام شده است. عملکرد صافش غشایی از دو جنبه شار عبوری (شکل ۷) و درصد پس زنی غشا (شکل ۸) بررسی شد. مطابق شکل ۷ در هر دو غشا، شار عبوری با گذشت زمان کاهش می یابد و پس از مدتی در مقدار مشخصی ثابت می ماند. به طور کلی داده های شار عبوری با نتایج آزمون زاویه تماس مطابقت دارند، به طوری که افزودن نانوذرات Mn-ZnO به سطح غشای UF دارای کیتوسان، باعث کاهش آب دوستی و در نتیجه کاهش شار عبوری کروم از آن می شود. ذرات Mn-ZnO به دلیل ساختار شبکه ای و دیوارمانند خود به طور کامل یکنواخت بر سطح غشا قرار گرفته و مانع از نفوذ خوراک از سطح غشا به حفره ها می شود. کاهش شار پس از تابش نور فرابنفش نیز ناشی از اثر ترکیب دوباره الکترون-حفره است که باعث کاهش آب دوستی ذرات می شود.

همان طور که در شکل ۸ مشخص است، افزودن نانوذرات Mn-ZnO به غشای UF دارای کیتوسان، باعث افزایش مقدار حذف کروم پس از گذشت ۱۲۰ min از ۳۹٪ به ۷۰٪ در محدوده نور مرئی و به ۷۷/۸٪

۱۲/۲۵٪ شده است. همچنین، نوع تابش نور نیز به دلیل نبود ماده نورکاتالیزگر، اثری در عملکرد آن ندارد. همان طور که از جدول ۳ مشخص است، افزودن نانوذرات Mn-ZnO بر سطح غشا و ترکیب آن با کیتوسان، سبب بهبود عملکرد حذف، در ناحیه نور مرئی (از ۱۲/۲۵٪ به ۲۲/۲٪) و نیز در اثر تابش پرتو UV (از ۱۲/۲۵٪ به ۳۵/۳۴٪) برای M.Mn-ZnO و M.base شده است. این افزایش ظرفیت جذب ناشی از افزودن نانوذرات Mn-ZnO بوده است. با توجه به خاصیت نورکاتالیزی نانوذره Mn-ZnO، عملکرد حذفی پس از تابش پرتو فرابنفش از ۲۲/۲٪ به ۳۵/۳۴٪ بهبود یافته است. این موضوع نشان دهنده انتقال الکترون های جاذب نیمه رسانای روی اکسید از لایه ظرفیت به لایه رسانش آن است و باعث ایجاد جفت الکترون-حفره می شود و در نتیجه آن تخریب کروم (VI) اتفاق می افتد [۵۲].

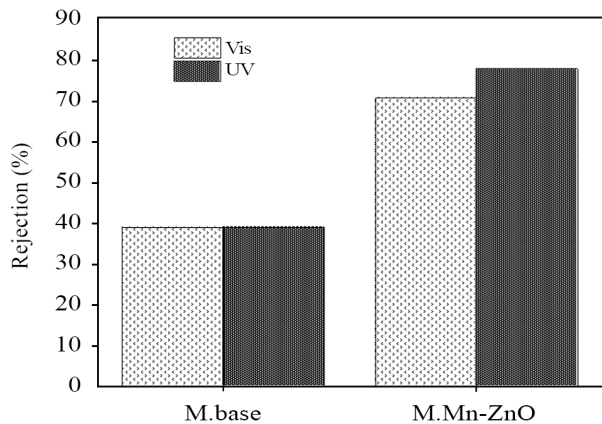
آزمون حذف کروم در سامانه صافشی پیوسته و دینامیکی

آزمایش ها در سامانه انتهابسته و فشار عملیاتی ۱/۵ bar به ازای هر

جدول ۳- بازده حذف و ظرفیت جذب یون کروم در مجاورت ۰/۱ g غشای جذبی نورکاتالیزی.

Table 3. Removal efficiency and adsorption capacity of chromium ion in the presence of 0.1 g of photocatalytic absorption membrane.

Membrane	Adsorption capacity (mg/g)		Removal efficiency (%)	
	UV irradiation	Visible irradiation	UV irradiation	Visible irradiation
M.base	0.691	0.691	12.25	12.25
M.Mn-ZnO	1.79	0.918	35.34	22.2

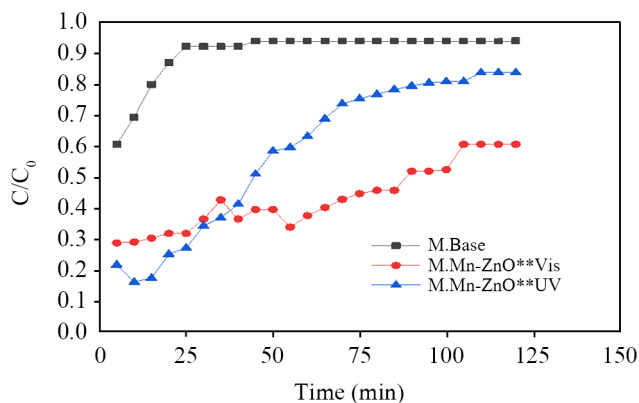


شکل ۸- مقدار پس زنی یون کروم با غشاهای M.base و M.Mn-ZnO تحت تابش نور مرئی و فرابنفش.

Fig. 8. Cr rejection percent from M.base and M.Mn-ZnO membranes under visible light irradiation and UV light irradiation.

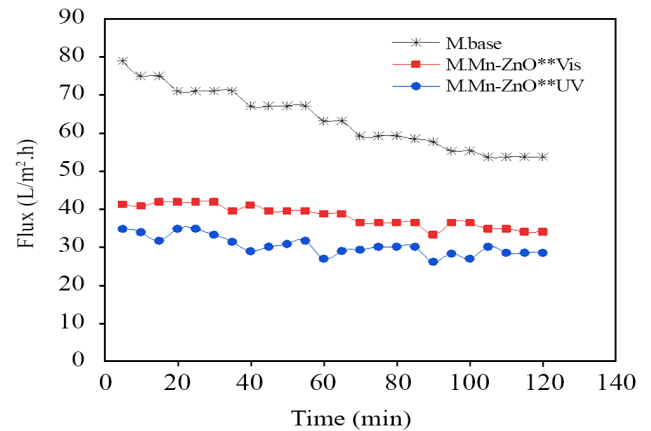
فرایند صافش، زمانی که نانوذرات در تماس با آلودگی قرار می گیرند، از حداکثر ظرفیت خود برای جذب آنها استفاده می کنند. با گذشت زمان مقدار جاذب اشباع نشده ای که در تماس با آلودگی قرار می گیرد کاهش یافته، در نتیجه مقدار جذب کروم کاهش می یابد و غلظت خروجی نسبت به زمان اولیه بیشتر می شود [۵۵].

نتایج حاصل از برازش داده های مربوط به آزمایش های دینامیکی (صافش پیوسته) غشاهای M.Base و M.Mn-ZnO با مدل Yan در شکل ۱۰ آمده است. نتایج نشان می دهد، با افزایش درصد پس زنی غشا، مقدار q_p افزایش می یابد. ضرایب ثابت مدل Yan، بیشترین



شکل ۹- نسبت غلظت نمونه صاف شده به غلظت اولیه کروم به کمک غشاهای M.Base و M.Mn-ZnO تحت تابش نور مرئی و فرابنفش.

Fig. 9. The chromium (C/C_0) ratio in M.Base and M.Mn-ZnO membranes under visible and UV radiation.



شکل ۷- شار آب از غشاهای M.base و M.Mn-ZnO، تحت تابش نور مرئی و فرابنفش.

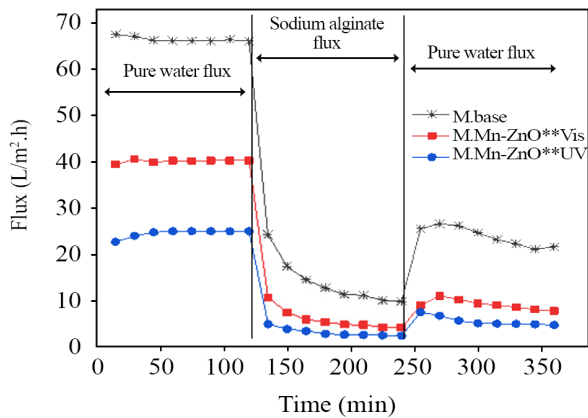
Fig. 7. Water flux through M.base and M.Mn-ZnO membranes under visible and UV irradiation.

پس از تابش نور فرابنفش شده است. با مقایسه مقدار حذف در دو حالت تابشی نور مرئی و فرابنفش، این نتیجه حاصل می شود که تابش فرابنفش اثر چشم گیری بر مقدار حذف کروم نداشته است [۴۶].

با مقایسه کلی نتایج آزمایش های ناپیوسته با آزمایش های دینامیکی، می توان نتیجه گرفت، فرایند صافش در سامانه انتها بسته خود به تنهایی باعث افزایش بازده حذف یون کروم از محلول دارای آلودگی می شود. تابش نور مرئی و فرابنفش اثر کمتری بر مقدار حذف آلودگی نسبت به تغییر سامانه عملیاتی نشان داده است. مقدار حذف یون کروم در سامانه ناپیوسته با غشای M.Mn-ZnO و تحت تابش نور مرئی و فرابنفش به ترتیب ۲۲/۲ و ۳۵/۳۴٪ بوده در حالی که در سامانه صافشی پیوسته به ترتیب ۷۰ و ۷۷/۸٪ بوده است. نتایج نشان داده است، غشای جذبی در آزمایش های دینامیکی بازده نور کاتالیزی بیشتری نسبت به حالت ایستا نشان داده است. این نتایج شایان توجه از ترکیب فرایند تخریب نور کاتالیزی و فرایند دینامیکی ناشی می شود.

بررسی سینتیکی داده های آزمایش های دینامیکی

با بررسی نمودار C/C_0 نسبت به زمان، سینتیک فرایند تحلیل شد. همان طور که از شکل ۹ مشخص است، در تمام غشاها غلظت آلودگی با افزایش زمان، افزایش می یابد. روند افزایش غلظت در هر زمان نسبت به غلظت اولیه در طول فرایند صافش، تا رسیدن به مقدار ثابتی ادامه پیدا می کند که این مقدار ثابت همواره از غلظت اولیه کمتر است ($C/C_0 < 1$). نتایج به دست آمده با گزارش های قبلی نیز مطابقت خوبی دارد [۵۳، ۵۴]. در توجیه این روند صعودی می توان گفت، در ابتدای



شکل ۱۱- نمودار شار برحسب زمان به ازای صافش سدیم آلژینات ۰/۵ ppm.

Fig. 11. Flux-time diagram for sodium alginate (0.5 ppm) filtration.

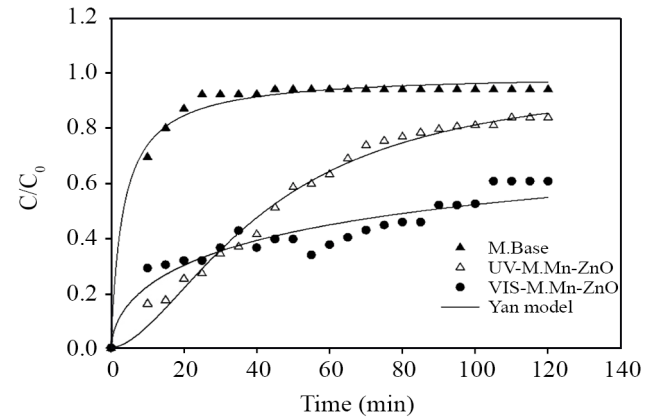
بررسی مسدودشدن منافذ با آلژینات و در مراحل بعدی تشکیل لایه کیک روی سطح غشاست [۵۶-۵۹]. از این رو، در این پژوهش برای بررسی عملکرد ضدجرم‌گرفتنی غشا از محلول سدیم آلژینات ۰/۵ ppm به عنوان خوراک در سامانه صافشی انتهایی استفاده شده است. نتایج بررسی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همچنین مقادیر بازیابی شار، مقاومت کل، مقاومت برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر غشا در جدول ۵ آمده است.

شکل ۱۱ شار آب خالص را پیش و پس از فرایند صافش سدیم آلژینات نشان می‌دهد. پس از عبور سدیم آلژینات کاهش شار شدیدی در هر دو غشا اتفاق افتاد که ناشی از گرفتگی غشا بوده است. کاهش شار شدید اولیه پس از عبور سدیم آلژینات، در اثر گرفتگی حفره‌ها و منافذ غشا اتفاق می‌افتد، در حالی که کاهش تدریجی متعاقب شار می‌تواند ناشی از تجمع عامل جرم‌گرفتنی در سطح غشا و تشکیل لایه کیک یا ژل‌مانند بر سطح غشا باشد. شار عبوری از غشای M.Mn-ZnO پس از گذشت ۹۰ min تقریباً به ۲/۲ L/m².h نزدیک می‌شود. بخش

جدول ۴- مقادیر برازش داده‌های صافش کروم به کمک غشاهای M.Base و M.Mn-ZnO با مدل Yan.

Table 4. Derived parameters from Yan model for chromium under UV and visible irradiation.

Membrane	a		q _y		R ²	
	Vis	UV	Vis	UV	Vis	UV
M.base	0.9528	0.9528	0.521	0.521	0.9928	0.9928
M.Mn-ZnO	0.5771	1.7052	34.19	16.84	0.872	0.9871



شکل ۱۰- نتایج حاصل از برازش غیرخطی با معادله Yan به ازای صافش کروم به کمک غشاهای M.Mn-ZnO و M.base تحت تابش نور مرئی و فرابنفش.

Fig. 10. Results of nonlinear fitting with Yan equation for chromium filtration by M.base and M.Mn-ZnO membranes under visible and UV light.

ظرفیت جذب و نیز ضریب همبستگی به ازای دو نوع تابش نور مرئی و فرابنفش در جدول ۴ نشان داده شده است. ضریب رگرسیون در آزمایش‌ها تحت نور مرئی از ۰/۹۸ به ۰/۸۷ در معرض تابش پرتو فرابنفش کاهش یافت که این اتفاق می‌تواند ناشی از هم‌پوشانی فرایند تخریب نورکاتالیزی و جذب باشد.

بررسی عملکرد ضدجرم‌گرفتنی غشای جذبی

به منظور بررسی خاصیت ضد رسوب غشا از سدیم آلژینات به عنوان عامل ایجادکننده رسوب بر سطح غشا استفاده می‌شود. سدیم آلژینات با ایجاد ژل روی سطح غشا می‌تواند به انسداد منافذ غشا منجر شود و در نتیجه با ایجاد رسوب روی سطح غشا شار عبوری از غشا را کاهش می‌دهد. نتایج مقالات نشان داده که سازوکار رسوب‌گیری غشاهای فراصافشی با سدیم آلژینات، در مراحل اولیه

جدول ۵- مقاومت جرم گرفتگی غشا پس از آزمایش‌های جرم گرفتگی به کمک غشاهای M.Mn-ZnO و M.base تحت تابش نور مرئی و فرابنفش.
Table 5. Membrane resistance after fouling experiments of M.base and M.Mn-ZnO membranes under visible and UV irradiation.

Membrane	FRR (%)		R_t		R_{ir}		R_f	
	Vis	UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis	UV
M.base	38.48	38.48	0.853	0.853	0.615	0.615	0.238	0.238
M.Mn-ZnO	27.07	29.28	0.899	0.913	0.729	0.707	0.17	0.206

آب‌دوستی سطح، دو عامل اثرگذار بر خاصیت ضد جرم گرفتگی غشا هستند، سطح آب‌دوست غشا می‌تواند مولکول‌های آب را جذب کند و با تشکیل لایه آبی باعث کاهش فرایند جذب عوامل جرم گرفتگی شود. غشای M.Mn-ZnO به دلیل ساختار نانودیواری و شبکه‌مانند نانوذرات Mn-ZnO به طور کامل سطح غشا را پوشش داده و سطح آب‌گریزتری را نسبت به غشای M.Base ایجاد می‌کند و نیز از زبری بیشتری برخوردار است. در نتیجه هر دو پارامتر مؤثر در خاصیت ضد جرم گرفتگی، در جهت منفی و معکوس عمل کرده و غشای دارای نانوذره Mn-ZnO بازیابی شار کمتری نسبت به غشای M.Base دارد. در نتیجه با افزودن نانوذره به سطح غشای دارای کیتوسان، مقدار R_f کاهش و مقدار R_{ir} افزایش می‌یابد. جدول ۶ مقایسه بین گزارش‌های قبلی و کار حاضر در حذف کروم (VI) با غشای جذبی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول مشخص است بسته به نوع جاذب، ساختار غشا و شرایط عملیاتی درصد های حذف متفاوتی برای کروم گزارش شده است.

عمده‌ای از این کاهش شار ناشی از پر شدن منافذ غشا و تشکیل رسوب در حفره‌ها و افزایش مقاومت گرفتگی در آن است [۳۶]. در حالت کلی گرفتگی غشا به دو حالت گرفتگی برگشت پذیر و برگشت ناپذیر تقسیم می‌شود. مقاومت گرفتگی برگشت پذیر (R_f)، ناشی از کاهش شار حاصل از تشکیل لایه کیک یا ژل است. این نوع گرفتگی به صورتی است که عوامل گرفتگی به راحتی به سطح غشا متصل می‌شوند و با شست‌وشو قابل حذف است. این اتفاق موجب کاهش بهره‌وری غشا و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. اما در گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{ir})، افت شار، ناشی از بسته شدن منافذ و حفره‌ها، جذب یا رسوب آلاینده در سطح یا منافذ غشا است. در این نوع گرفتگی، عوامل گرفتگی با پیوندهای محکم به غشا متصل شده که تنها با شست‌وشوی شیمیایی قابل حذف است. این پدیده نه تنها باعث افزایش پیچیدگی عملیاتی می‌شود، بلکه عمر غشا را نیز کاهش می‌دهد [۳۷، ۶۰، ۶۱]. همچنین شار بازیابی زیاد نشان‌دهنده عملکرد مناسب ضد جرم گرفتگی غشاست. با توجه به اینکه زبری و

جدول ۶- مقایسه بین گزارش‌های قبلی و کار حاضر در حذف کروم (VI) با غشای جذبی.

Table 6. A comparison between previous reports and the present work in Cr(VI) removal with adsorptive membrane.

Adsorbent	pH	Initial concentration (mg/L)	Removal efficiency (%)	Ref.
PAN/GO/Fe ₃ O ₄	3	50	83	62
Chitosan/MWCNTs/Fe ₃ O ₄	2	60	75	63
FeS/CFFO/PVDF	4.5	5	88.4	64
HFO NPs/PES membrane	2	25	75	65
Eggshell membrane	3.5	5	81.47	66
HFCM	4	40	44	67
M.Mn-ZnO	2	3	77.8	This work

نتیجه گیری

در سامانه ناپیوسته با غشای M.Mn-ZnO و تحت تابش نور مرئی و فرابنفش به ترتیب ۲۲/۲ و ۳۵/۳۴٪ بوده در حالی که در سامانه صافشی پیوسته به ترتیب ۷۰٪ و ۷۷/۸٪ است. غشای M.Mn-ZnO به دلیل ساختار نانودیواری و شبکه‌مانند نانوذرات Mn-ZnO به‌طور کامل سطح غشا را پوشش داده و سطح آب‌گریزتری را نسبت به غشای M.Base ایجاد کرده است و همچنین از زبری بیشتری نیز برخوردار بوده است. در نتیجه هر دو پارامتر مؤثر در خاصیت ضدجرم‌گرفتگی، در جهت منفی و معکوس عمل کرده و در نتیجه باعث کاهش مقدار شار عبوری به ترتیب از ۵۳ به ۳۳ و ۲۸ L/m².h تحت تابش نور مرئی و فرابنفش شده است.

مراجع

1. Wu Y., Pang H., du Y., Wang X., Yu Sh., Fu D., Jianrong C., and Wang X., Environmental Remediation of Heavy Metal Ions by Novel-Nanomaterials, *Environ. Pollut.*, **246**, 608-620, 2018 .
2. Zhu Y., Fan W., Zhou T., and Li X., Removal of Chelated Heavy Metals from Aqueous Solution: A Review of Current Methods and Mechanisms, *Sci. Total Environ.*, **678**, 253-266, 2019.
3. Liu J., Zhao Y., Ma J., Dai Y., Li J., and Zhang J., Flower-Like ZnO Hollow Microspheres on Ceramic Mesh Substrate for Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Tannery Wastewater, *Ceram. Int.*, **42**, 15968-15974, 2016.
4. Carlos E., Diaz B., Lugo-Lugo V., and Bilyeu B., A Review of Chemical, Electrochemical and Biological Methods for Aqueous Cr(VI) Reduction, *J. Hazard. Mater.*, **223**, 1-12, 2012.
5. Fu F. and Wang Q., Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.*, **92**, 407-418, 2011.
6. Najafpour M., Sharahi Z.J., Sohrabnejad S., Karami S., and Hosseini S.M., Fabrication of Bi-layer Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Chitosan/Zeolite Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 393-40, 2023.
7. 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.
8. Nazarzadeh Zare E., Mansour Lakouraj M., and Alizadeh Feremi J., Rhodamine B Dye Removal from Aqueous Solutions Using Poly(N-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride)/Rice Husk Biocompatible Nanocomposite: Isothermal, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 81-92, 2018.
9. Hosseinzadeh H. and Ahmadi A., Synthesis of Nanocomposite Hydrogels Based on Sodium Alginate for Effective Removal of Methylene Blue and Antibacterial Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 187-202, 2018.
10. Dabbaghi A., Jamshidi H., Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K., and Ramazani A., Biobased Acids in Production of Hybrid Superabsorbent Polymer Hydrogels: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 207-231, 2021.
11. Noori M., Tahmasebpour M., and Khazini L., Effective Parameters on the Formation of Natural Zeolite-Based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 267-279, 2021.
12. Janghamsari Y., Kafi M., Nematei Lay E., and Ashjari M., Preparation and Evaluation of Polymer Aerogel Adsorbents Based on Polyacrylonitrile Fibers to Remove Oil Contaminants from Seawater, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 299-311, 2021.
13. Aghaghafari E., Zamanloo M.R., and Omrani I., Solubility and Phase Transfer of Insoluble Dyes in Organic Solvent by Polyurethane Reverse Micelle, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 443-455, 2022.
14. Mohammadzadeh Pakdel P., Peighambardoust S.J., Arsalani N., and Aghdasinia H., Synthesis and Performance Evaluation of Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite Hydrogel Adsorbent Grafted with Acrylic Acid and Itaconic Acid Copolymer Containing Carbon Black Nanoparticles for Fuchsin Dye Removal, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 39-51, 2022.
15. Hosseini S.M., Rabiei Karahroudi N., Rafiei M., Ahmadi A., and Solhi S., Fabrication of Thin Film Heterogeneous Cation Exchange Membrane in Chitosan Nanocomposite Layer with

- Copper Oxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 281-291, 2022.
16. Gasemloo S., Khosravi M., Sohrabi M.R., Dastmalchi S., and Gharbani P., Response Surface Methodology (RSM) Modeling to Improve Removal of Cr(VI) Ions from Tannery Wastewater Using Sulfated Carboxymethyl Cellulose Nanofilter, *J. Clean. Prod.*, **208**, 736-742, 2019.
 17. Wu S., Ge Y., Wang Y., Chen X., Li F., Xuan H., and Li X., Adsorption of Cr(VI) on Nano UiO-66-NH₂ MOFs in Water, *Environ. Technol.*, **39**, 1937-1948, 2018.
 18. Zhijiang C., Xianyou S., Qing Z., and Yuanpei L., Amidoxime Surface Modification of Polyindole Nanofiber Membrane for Effective Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution, *J. Mater. Sci.*, **52**, 17-34, 2017.
 19. Liu H., Sun Y., Yu T., Zhang J., Zhang X., Zhang H., Zhao K., and Wei J., Plant-Mediated Biosynthesis of Iron Nanoparticles-Calcium Alginate Hydrogel Membrane and Its Eminent Performance in Removal of Cr(VI), *Chem. Eng. J.*, **378**, 122120, 2019.
 20. Yao Z., Du S., Zhang Y., Zhu B., Zhu L., and John A.E., Positively Charged Membrane for Removing Low Concentration Cr(VI) in Ultrafiltration Process, *J. Water Process Eng.*, **8**, 99-107, 2015.
 21. Rathna T., PonnarEttiyappan J., and RubenSudhakar D., Fabrication of Visible-Light Assisted TiO₂-WO₃-PANI Membrane for Effective Reduction of Chromium(VI) in Photocatalytic Membrane Reactor, *Environ. Technol. Innov.*, **24**, 102023, 2021.
 22. Zhu J., Li S.B., Jiang B.X., and Zhang Y.T. Incorporation of Zr-Based Metal-Organic Polyhedron into the PDA/PVDF Adsorptive Membrane for Rapid Removal of Cr(VI), *Appl. Surf. Sci.*, **640**, 158331, 2023.
 23. Hua M., Zhang S.H., Pan B., Zhang W., Lu L., and Zhang Q., Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Nanosized Metal Oxides: A Review, *J. Hazard. Mater.*, **211**, 317-331, 2012.
 24. Jina Zh., Zhang Y., Menga F., Jiaa Y., Luo T., Yua X.Y., Wang J., Liua J.H., and Huang X.J., Facile Synthesis of Porous Single Crystalline ZnO Nanoplates and Their Application in Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in the Presence of Phenol, *J. Hazard. Mater.*, **276**, 400-407, 2014.
 25. Sudrajat H. and Hartuti S., Easily Separable N-Doped ZnO Microspheres with High Photocatalytic Activity under Visible Light, *Mater. Res. Bull.*, **102**, 319-323, 2018.
 26. Dinari M. and Haghighi A., Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanocomposites Based on Aromatic Polyamide and Modified ZnO Nanoparticle for Removal of Toxic Cr(VI) from Water, *Ultrason. Sonochem.*, **41**, 75-84, 2018.
 27. Lavand A.B. and Malghe Y.S., Synthesis, Characterization and Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Zinc Oxide Nanospheres, *J. Asian Ceram. Soc.*, **3**, 305-310, 2015.
 28. Ma Q., Lv X., Wang Y., and Chen J., Optical and Photocatalytic Properties of Mn Doped Flower-Like ZnO Hierarchical Structures, *Opt. Mater.*, **60**, 86-93, 2016.
 29. Putri N., Fauzia V., Iwan S., Roza L., Umar A.A., and Budi S., Mn-Doping-Induced Photocatalytic Activity Enhancement of ZnO Nanorods Pre-Pared on Glass Substrates, *Appl. Surf. Sci.*, **439**, 285-297, 2017.
 30. Rekha K., Nirmala M., Nair M.G., and Anukaliani A., Structural, Optical, Photocatalytic and Antibacterial Activity of Zinc Oxide and Manganese Doped Zinc Oxide Nanoparticles, *Physica B*, **405**, 3180-318, 2010.
 31. Kazemi M., Jahanshahi M., and Peyravi M., Hexavalent Chromium Removal by Multilayer Membrane Assisted by Photocatalytic Couple Nanoparticle from Both Permeate and Retentate, *J. Hazard. Mater.*, **344**, 12-22, 2017.
 32. Kazemi M., Jahanshahi M., and Peyravi M., Chitosan-Sodium Alginate Multilayer Membrane Developed by Fe₀@WO₃ Nanoparticles: Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium, *Carbohydr. Polym.*, **198**, 164-174, 2018.
 33. Mirmousaei M., Peyravi M., Khajouei M., Jahanshahi M., and Khalili S., Preparation and Characterization of Nano-Filtration and Its Photocatalytic Abilities via Pre-Coated and Self-Forming Dynamic Membranes Developed by ZnO, PAC and Chitosan, *Water Sci. Technol.*, **80**, 2273-2283, 2020.
 34. Shen W., Mu Y., Xiao T., and Zhihui A., Magnetic Fe₃O₄-FeB Nanocomposites with Promoted Cr(VI) Removal Performance, *J. Chem. Eng.*, **285**, 57-68, 2016.
 35. Masse A., Arab O., Séchet V., Jaouen P., Pontié M., Sabiri N.E., and Plantier S., Performances of Dead-End Ultrafiltration of Seawater: From the Filtration and Backwash Efficiencies to the Membrane Fouling Mechanisms, *Sep. Purif. Technol.*, **156**, 512-21, 2015.
 36. Li J.-H., Shao X.-SH., Zhou Q., Li M., and Qi-Qing Z., The Double Effects of Silver Nanoparticles on the PVDF Membrane: Surface Hydrophilicity and Antifouling Performance, *Appl. Surf. Sci.*, **265**, 663-670, 2013.
 37. Liu L., Di Y.W., Park H., Son M., Hur H.-G., and Choi H., Improved Antifouling Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane via Surface Modification by CNTs Bound Polyelec-

- trolyte Multilayers, *RSC Adv.*, **7**, 46969-46975, 2017.
38. Yan G., Viraraghavan T., and Min C., A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column, *Adsorp. Sci. Technol.*, **19**, 25-31, 2001.
 39. Belkhaoui Ch., Mzabi N., and Smaoui H., Investigations on Structural, Optical and Dielectric Properties of Mn Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method, *Mater. Res. Bull.*, **111**, 70-79, 2018.
 40. Tan T., Lai Ch., Bee S., and Abd Hamid Sh., Tunable Band Gap Energy of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Using the Coprecipitation Technique, *J. Nanomater.*, **2014**, 1-6, 2014.
 41. Park W.I., Kim D.H., Jung S.-W., and Yi G., Metalorganic Vapor-Phase Epitaxial Growth of Vertically Well-Aligned ZnO Nanorods, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4232-4235 2002.
 42. Mazhdi M., Saydia J., Karimi M., Seidid J., and Mazhdi F., A Study on Optical, Photoluminescence and Thermoluminescence Properties of ZnO and Mn Doped-ZnO Nanocrystalline Particles, *Optik*, **124**, 4128-4133, 2013.
 43. Hosseini S.M., Sarsari I.A., Kameli P., and Salamati H., Effect of Ag Doping on Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of ZnO Nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, **640**, 408-415, 2015.
 44. Vijayanath S. and Janaki K., Tailoring Power Conversion Efficiency of Dye Sensitized Solar Cell Based on ZnO/g-C₃N₄ Hybrid Photoelectrodes via Microwave Irradiation Route, *Inorg. Chem. Commun.*, **120**, 108119, 2020.
 45. Rahman Sh., Minhajul Islam M., Sazedul Islam Md., Zaman A., Tanvir A., Biswas Sh., Sharmeen S., Ur Rashid T., and Rahman M.M., *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, Springer, New York, 819-863, 2019.
 46. Acharya S., Biswal S.K., and Sarangi S.N., Effect of Structure and Morphology on the UV Photo Detection of ZnO Nanostructures and Microstructures, *J. Chem. Phys.*, **523**, 99-105, 2019.
 47. Feng Z., Rafique S., Cai Y., Han L., Huang M-Ch. and Zhao H., ZnONanowall Networks for Sensor Devices: From Hydrothermal Synthesis to Device Demonstration, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **7**, 114-118, 2018.
 48. Laurenti M. and Cauda V., Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Applications, *J. Coat. Technol.*, **8**, 67-74, 2018.
 49. Rahimpour A., Jahanshahi M., Khalili S, Mollahosseini A., Zirepour A., and Rajaeian B., Novel Functionalized Carbon Nanotubes for Improving the Surface Properties and Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane, *Desalination*, **286**, 99-107, 2012.
 50. Ahmad A.L., Abdulkarim A.A., and Ooi B.S., Preparation and Characterisatio of PES-ZnO Mixed Matrix Membranes for Humic Acid Removal, *Desalin. Water Treat.*, **54**, 3257-3268, 2014.
 51. Dindar B. and Guler A., Comparison of Facile Synthesized N doped, B Doped and Undoped ZnO for the Photocatalytic Removal of RhodamineB, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*, **10**, 457-466, 2018.
 52. Behnajady M.A., Mansoriieh N., Modirshahla N., and Shokri M., Influence of Operational Parameters and Kinetics Analysis on the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Immobilized ZnO, *Environ. Technol.*, **33**, 265-271, 2012.
 53. Bao Y., Yan X., Du W., Xie X., Pan Z., Zhou J., and Li L., Application of Amine-Functionalized MCM-41 Modified Ultrafiltration Membrane to Remove Chromium(VI) and Copper(II), *J. Chem. Eng.*, **281**, 460-467, 2015.
 54. Mukherjee R., Bhunia P., and De S., Impact of Graphene Oxide on Removal of Heavy Metals Using Mixed Matrix Membrane, *J. Chem. Eng.*, **292**, 284-297, 2016.
 55. Xu S.C., Pan S.S., Xu Y., Luo Y.Y., Zhang Y.X., and Li G.H. Efficient Removal of Cr(VI) from Wastewater under Sunlight by Fe(II)-Doped TiO₂ Spherical Shell, *J. Hazard. Mater.*, **283**, 7-13, 2015.
 56. Hashino M., Katagiri T., Kubota N., Ohmukai Y., Maruyama T., and Matsuyama H., Effect of Membrane Surface Morphology on Membrane Fouling with Sodium Alginate, *J. Membr. Sci.*, **366**, 258-265, 2011.
 57. Katsoufidou K., Yiantsios S.G., and Karabelas A.J., Experimental Study of Ultrafiltration Membrane Fouling by Sodium Alginate and Flux Recovery by Backwashing, *J. Membr. Sci.*, **300**, 137-146, 2007.
 58. Katsoufidou K., Yiantsios S.G., and Karabelas A.J., An Experimental Study of UF Membrane Fouling by Humic Acid and Sodium Alginate Solutions: the Effect of Backwashing on Flux Recovery, *Desalination*, **220**, 214-227, 2008.
 59. Charfi A., Jang H., and Kim J., Membrane Fouling by Sodium Alginate in High Salinity Conditions to Simulate Biofouling during Seawater Desalination, *Bioresour. Technol.*, **240**, 106-114, 2017.
 60. Najjar A., Sabri S., Al-Gaashani R., Ali Atieh M., and Kochkodan V., Antibiofouling Performance by Polyethersulfone Membranes Cast with Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes and Arabic Gum, *Membranes*, **9**, 32-39, 2019.

61. Masse A., Arab O., Séchet V., Jaouen P., Pontié M., Sabiri N.E., and Plantier S., Performances of Dead-End Ultrafiltration of Seawater: From the Filtration and Backwash Efficiencies to the Membrane Fouling Mechanisms, *Sep. Purif. Technol.*, **156**, 512-521, 2015.
62. Koushkbaghi Sh., Jafari P., Rabiei J., Irani M., and Aliabadi M., Fabrication of PET/PAN/GO/Fe₃O₄ Nanofibrous and Membrane for the Removal of Pb(II) and Cr(VI) Ions, *Chem. Eng. J.*, **301**, 42-50, 2016.
63. Beheshti H., Irani M., Hosseini L., Rahimi A., and Aliabadi M., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Chitosan/MWCNT/Fe₃O₄ Composite Nanofibers-Batch and Column Studies, *Chem. Eng. J.*, **284**, 557-564, 2016.
64. Mishra S., Singh A.K., and Singh J.K., Ferrous Sulfide and Carboxyl-Functionalized Ferroferric Oxide Incorporated PVDF-Based Nanocomposite Membranes for Simultaneous Removal of Highly Toxic Heavy-Metal Ions from Industrial Ground Water, *J. Membr. Sci.*, **593**, 117422, 2020.
65. Abdullah N., Yusof N., Abu Shah M.H., Wan Ikhsan S.N., Ng Z.C., Maji S., Lau W.J., Jaafar J., Ismail A.F., and Ariga K., Hydrous Ferric Oxide Nanoparticles Hosted Porous Polyether-sulfone Adsorptive Membrane: Chromium(VI) Adsorptive Studies and Its Applicability for Water/Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 20386-20399, 2019.
66. Daraei H., Mittal A., Mittal J., and Kamali H., Optimization of Cr(VI) Removal onto Biosorbent Eggshell Membrane: Experimental and Theoretical Approaches, *Desalin. Water Treat.*, **52**, 1307-1315, 2014.
67. Adam M.R., Salleh N.M., Othman M.H.D., Matsuura T., Ali M.H., Puteh M.H., Ismail A.F., Rahman M.A., and Jaafar J., The Adsorptive Removal of Chromium(VI) in Aqueous Solution by Novel Natural Zeolite Based Hollow Fibre Ceramic Membrane, *J. Environ. Manage.*, **224**, 252-262, 2018.