Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 33, No. 5, 385-400
December 2020- January 2021
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1762

Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt Ferrite Nanoparticles

Farhad Zareei, Samaneh Bandehali, Mohammad Ebrahimi, and Sayed Mohsen Hosseini *

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Postal Code 138156-8-8349, Arak, Iran

Received: 19 September 2019, accepted: 10 October 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Mixed matrix polyether sulfone (PES)-based membranes, containing cobalt-ferrite nanoparticles, were prepared by polymer solution casting technique through phase inversion method in water bath.
Methods: The concentration effect of $CoFe_2O_4$ nanoparticles (NPs), synthesized in polymeric solution, on the morphology and separation performance was studied. Scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), porosity measurement, water contact angle, water flux, Na_2SO_4 rejection as well as membrane antifouling ability were used to characterize the fabricated membranes.
Findings: The SEM images showed the movement of cobalt ferrite NPs toward water-membrane interface to reduce surface energy during the fabrication process. The SEM images also showed an asymmetric structure with a dense active layer and a porous sub-layer with finger-like channels for the prepared membranes. The use of cobalt ferrite nanoparticles in the membrane matrix decreased the water contact angle from 71° to 48°. The results of AFM images also showed a smoother surface for the prepared mixed matrix membranes compared to the bare ones, which improved the membrane antifouling property in BSA rejection. Pure water flux (PWF) was initially enhanced by incorporation of cobalt ferrite NPs and then decreased by up to 1 wt% NPs due to NPs agglomeration. Moreover, Na_2SO_4 salt rejection increased from 60% for the neat membrane to 80% for the modified ones with 1.0 wt% cobalt-ferrite nanoparticles. The mixed matrix membrane containing 1.0 wt% cobalt-ferrite nanoparticles showed better performance compared to others.

Keywords:
polymeric membrane,
nanofiltration,
cobalt-ferrite nanoparticles,
purity,
antifouling ability,
separation performance

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s-hosseini@araku.ac.ir

Please cite this article using:
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, 2021.

مقاله پژوهشی

ساخت و بررسی عملکرد جداسازی و خواص ضدگرفتگی غشای نانوفیلتری ماتریس ترکیبی بر پایه پلی‌اتر سولفون دارای نانوذرات کبالت فریت

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وسوم، شماره ۵،
صفحه ۴۰۰-۳۸۵، ۱۳۹۹
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1762

فرهاد زارعی، سمانه بنده‌علی، محمد ابراهیمی، سید محسن حسینی*

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۳۴۹-۸-۱۳۸۱۵۶

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۷/۱۹

چکیده

فرضیه: در این مطالعه، غشاهای ماتریس ترکیبی بر پایه پلی‌اتر سولفون دارای نانوذرات کبالت فریت با روش ریخته‌گیری محلول پلیمری و غوطه‌وری در حمام آب تهیه شدند.

روش‌ها: اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت تهیه‌شده در محلول پلیمری بر شکل‌شناسی و عملکرد جداسازی غشا بررسی شد. میکروسکوپی‌های الکترونی پویشی (SEM) و نیروی اتمی (AFM)، پراش پرتو X(XRD)، طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR)، اندازه‌گیری تخلخل، زاویه تماس آب، شار آب، پس‌زنی نمک سدیم سولفات و نیز قابلیت ضدگرفتگی غشا برای بررسی غشاهای ساخته‌شده انجام شد.

یافته‌ها: عکس‌های SEM از سطح غشا نشان داد، نانوذرات کبالت فریت طی فرایند ساخت غشا، خودبه‌خود به سطح مشترک غشا-آب مهاجرت می‌کنند تا انرژی بین‌سطحی را کاهش دهند. بررسی عکس‌های SEM، ساختار غشایی نامتقارن با لایه بالایی چگال و زیرلایه متخلخل با ساختار کانال‌های انگشتی‌مانند را در غشاهای تهیه‌شده نشان داد. استفاده از نانوذرات کبالت فریت در ماتریس غشا باعث کاهش زاویه تماس آب از مقدار ۷۱° تا ۴۸° شد. نتایج عکس‌های AFM حاکی از کاهش زبری غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص بود که موجب بهبود خواص ضدگرفتگی غشا در پس‌زنی پروتئین شد. شار آب خالص عبوری از غشا در ابتدا با جادادن نانوذرات در ماتریس پلیمری افزایش و در غلظت بیش ٪۱/۰ وزنی به‌دلیل کلوخگی نانوذرات، کاهش یافت. با افزودن نانوذرات درصد پس‌زنی نمک سدیم سولفات از ٪۶۰ برای غشای خالص تا حدود ٪۸۰ برای غشای دارای ٪۱ وزنی نانوذرات کبالت فریت افزایش یافت. غشای ماتریس ترکیبی دارای ٪۱ وزنی نانوذرات کبالت فریت بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر غشاها نشان داد.

واژه‌های کلیدی

غشای پلیمری،
نانوفیلترکردن،
نانوذرات کبالت فریت،
خواص ضدگرفتگی،
عملکرد جداسازی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
s-hosseini@araku.ac.ir

مقدمه

آلودگی آب به‌دلیل حجم زیاد ترکیبات آلی خطرناک تجزیه‌ناپذیر یا سمی به چالش بسیار جدی تبدیل شده است [۱]. فاضلاب‌ها با روش‌های معمولی مانند فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و زیست‌شیمیایی تصفیه می‌شوند [۲]. با وجود این، روش‌های یادشده به‌دلیل تولید مقدار زیادی لجن، محصولات جانبی زیان‌بار، گونه‌های مقاوم زیستی و روش‌های عملیاتی پیچیده کارایی ندارند [۳]. فیلترکردن غشایی به‌دلیل هزینه کم، عملکرد جداسازی زیاد، کیفیت زیاد پساب، آسانی راه‌اندازی، مصرف شیمیایی ناچیز، به‌عنوان فناوری مناسب در زمینه تصفیه آب و فاضلاب صنعتی به‌شمار می‌آید [۴،۵]. با وجود این، از مشکلات این روش می‌توان به قطبش غلظتی و گرفتگی غشا با تجمع آلاینده‌های آلی یا زیست‌مولکول‌ها–میکروارگانیسم‌ها روی سطح غشا و گرفتگی منفذهای آن اشاره کرد، که در نهایت به کاهش عملکرد جداسازی، افزایش هزینه عملیات و کوتاه‌شدن عمر غشا منجر می‌شود [۶،۷].

غشاهای پلیمری در تصفیه آب و فاضلاب به‌طور گسترده کاربرد دارند [۸]. پلی‌اتر سولفون از پسندیده‌ترین غشاهای پلیمری به‌دلیل مقاومت شیمیایی و مکانیکی عالی، استحکام زیاد، پایداری گرمایی و زیستی مناسب است [۹،۱۰]. با وجود این، ماهیت آب‌گریز غشای پلی‌اترسولفون به‌دلیل برهم‌کنش قوی میان آلاینده‌های آب‌گریز و سطح غشا، به بسته‌شدن داخل (گرفتگی منفذها) و خارج غشا (رسوب سطح) طی فرایند تصفیه منجر می‌شود. برای غلبه بر مشکلات بیان‌شده به‌منظور کاهش گرفتگی غشا، روش‌های مختلفی از قبیل پیوندزنی با مونومرهای آب‌دوست، تصفیه پلاسمای سرد، ترکیب با پلیمرهای آب‌دوست، پوشش‌دهی سطح و قراردادن نانوذرات آب‌دوست در ساختار غشا به‌کار گرفته شده است [۱۶–۱۱]. در پژوهش‌های کنونی ترکیب‌کردن نانوذرات آب‌دوست، به‌ویژه نانوذرات معدنی (به‌عنوان مثال SiO_2، ZrO_2، Al_2O_3، TiO_2 و Fe_3O_4) به‌دلیل بازتولید، کارایی راحت، قابلیت صنعتی‌شدن، عملکرد جداسازی مناسب، مقاومت گرمایی و شیمیایی عالی و سازگاری با محیط‌های فاضلاب بسیار آلوده، مورد توجه است [۱۷،۱۸].

فریت‌های سخت و بلوری با فرمول کلی MFe_2O_4، که M کاتیون دوظرفیتی مانند کبالت ($CoFe_2O_4$) است، بیشتر به‌دلیل فعالیت‌های نورکاتالیزی و انرژی پیوندی کمتر نسبت به اکسید فلزات تک‌عنصری جالب توجه هستند [۱۹،۲۰]. نانوذرات کبالت فریت ($CoFe_2O_4$) به‌عنوان نانومواد مغناطیسی برتر با بسیاری از مزایای جالب مانند ویژگی جذب گزینشی، فعالیت نورکاتالیزی، پایداری شیمیایی و سطح زیاد آن شناخته شده است [۲۴–۲۱]. این موضوع در کاربردهای مختلف مانند رهایش دارو [۲۵] و فرایندهای جذب در تصفیه آب استفاده شده است.

در مطالعات پیشین [۲۶،۲۷] کارایی کبالت فریت در حذف As^{3+}، As^{5+}، Ag^{+} و Au^{3+} از محلول‌های آبی گزارش شده است. Qiu و همکاران [۲۸] حذف مؤثر یون‌های Cr^{2+} با مواد کامپوزیتی کبالت فریت–کربن فعال را گزارش دادند. در مطالعه دیگری، از نانوکامپوزیت هسته–پوسته $CoFe_2O_4$–SiO_2 برای حذف یون‌های Hg^{2+} از محلول‌های آبی استفاده شد [۲۹]. این نانوکامپوزیت می‌تواند یون‌های فلزی به‌ویژه یون‌های فلزات سنگین را به‌وسیله کبالت فریت جذب کند. در حال حاضر فقط تعداد کمی مطالعات درباره غشاهای نانوفیلتری با ترکیب نانوذرات کبالت فریت گزارش شده است.

بسیاری از پژوهشگران استفاده از کبالت فریت را در غشاها گزارش کردند. کامرانی‌فر و همکاران [۳۰] نانوکامپوزیت مغناطیسی $CoFe_2O_4$@CuS را تهیه کردند و از کارایی آن برای تجزیه نورکاتالیزی آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین G در فاضلاب شبیه‌سازی شده استفاده کردند. زنگنه و همکاران [۳۱] غشای خودپاک‌کننده نورکاتالیزی جدید را با قراردادن نانوذرات کبالت فریت–تیتانیم اکسید در غشای پلی‌اتر سولفون تهیه کرده و خواص آن را بررسی کردند.

تاکنون پژوهشی درباره استفاده از نانوذرات کبالت فریت در شبکه غشای نانوفیلتری بر پایه پلی‌اتر سولفون گزارش نشده است.

در مطالعه حاضر، غشای نانوفیلتری نامتقارن بر پایه پلی‌اتر سولفون ترکیب‌شده با کبالت فریت طی روش وارونگی فاز ساخته شد. غشاهای تهیه‌شده برای افزایش بهره‌وری حذف یون‌های سولفات از آب به‌کار گرفته شدند. استفاده از سامانه‌های ماتریس ترکیبی با غشا همراه با نانوذرات می‌تواند خواص اضافی را برای افزایش کارایی سامانه بر اساس هم‌افزایی میان خواص اجزای مختلف ایجاد کند. ساخت و اصلاح غشای ماتریس ترکیبی نانوفیلتری بر پایه پلی‌اترسولفون با استفاده از نانوذرات تهیه‌شده کبالت فریت انجام شد. اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت در ساختار غشا بر عملکرد جداسازی، خواص ضدگرفتگی و ساختار آن‌ها مطالعه شد. نانوذرات کبالت فریت با رسوب‌دهی شیمیایی تهیه شدند. همچنین، غشاهای ماتریس ترکیبی پلی‌اتر سولفون دارای نانوذرات کبالت فریت با روش وارونگی فاز و غوطه‌وری ساخته شدند. میکروسکوپی‌های الکترونی و نیروی اتمی، طیف‌سنجی زیرقرمز، اندازه‌گیری درصد تخلخل، مقدار پس‌زنی نمک سدیم سولفات، شار آب و زاویه تماس آب برای بررسی غشاهای تهیه‌شده به‌کار گرفته شدند. همچنین، خواص ضدگرفتگی غشاهای تهیه‌شده با محلول پودر شیر بررسی شد.

تجربی

مواد

پلی‌اتر سولفون (وزن مولکولی ۵۸۰۰۰) به‌عنوان پلیمر پایه از شرکت BASF آلمان تهیه شد. حلال دی‌متیل استامید و پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن ملکولی ۲۵۰۰ g/mol محصول Merck آلمان به‌ترتیب به‌عنوان حلال و عامل حفره‌ساز تهیه شدند. آب یون‌زدوده به‌عنوان ضدحلال، به‌کار گرفته شد. همچنین، از سدیم هیدروکسید، کبالت نیترات $Co(NO_3)_2.6H_2O(II)$ و نانونیترات آهن نه آبه $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ محصول Merck آلمان استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از همزن مغناطیسی Velp Sientifica ساخت ایتالیا، گرم‌خانه مدل ۵ ساخت شرکت ایرانی بهداد و دستگاه فراصوت‌دهی مدل 11s ساخت شرکت ایرانی پارسونیک استفاده شد. طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) Galaxy series 5000، پراش‌سنج پرتو X مدل X' Pert Pw 3373 ساخت Philips Netherlands، میکروسکوپ الکترونی (SEM) عبوری مدل AIS2100 ساخت Seron Technology کره، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت سوئیس، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس G10, Kruss ساخت آلمان و رسانش‌سنج Ohaus Corporation ساخت آمریکا به‌کار گرفته شدند.

روش‌ها

تهیه نانوذرات کبالت فریت

نانوذرات کبالت فریت با روش رسوب‌دهی شیمیایی تهیه شدند [۳۴-۳۲]. بدین منظور، کبالت نیترات و نانوذرات آهن نیترات ۹ آبه با نسبت استوکیومتری ۱ به ۲ (کبالت به آهن) در آب یون‌زدوده حل شده و با همزن مغناطیسی به‌مدت ۲ h در دمای ۶۰°C کاملاً مخلوط شدند. سپس، محلول آبی سدیم هیدروکسید ۱ مولار به‌تدریج به محلول اولیه اضافه شد تا pH محلول روی ۱۰ ثابت شود. در مرحله بعدی، رسوب قهوه ای‌رنگ به‌دست‌آمده جدا و چند مرتبه با آب یون‌زدوده و اتانول شست‌وشو داده شد. سپس، رسوب حاصل به‌مدت ۸ h در دمای ۹۰°C درون گرم‌خانه خشک شد و در پایان در دمای ۶۰۰°C به‌مدت ۳ h در کوره آهکی شد. در نهایت، نانوذرات با آهن‌ربای ساده جمع‌آوری شدند.

ساخت غشای نانوفیلتری

غشاهای نانوفیلتری ماتریس ترکیبی با روش متداول وارونگی فاز و رسوب‌دهی با غوطه‌وری در حمام ضدحلال تهیه شدند. بدین منظور، مقدارهای مشخصی از پلی‌اتر سولفون (۱۸٪ وزنی) و پلی‌وینیل پیرولیدون (۱٪ وزنی) درون ظرف شیشه‌ای در حلال دی‌متیل استامید با همزن مغناطیسی به‌مدت ۴ h مخلوط شدند. غلظت‌های پلی‌اتر سولفون و پلی‌وینیل پیرولیدون بر اساس مقاله‌های چاپ‌شده پیشین برای ساخت غشای نانوفیلتری انتخاب شدند. سپس، مقدار مشخصی از نانوذرات کبالت فریت (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵ و ۱٪ وزنی)، به‌عنوان افزودنی‌های پرکننده در محلول پلیمری مخلوط شدند و همزدن مخلوط به‌مدت ۳ h ادامه یافت. همچنین، برای پخش بهتر نانوذرات و کاهش کلوخگی از فراصوت‌دهی به‌مدت ۳۰ min استفاده شد. محلول‌های پلیمری یکنواخت به‌دست‌آمده به‌مدت ۲۴ h در دمای معمولی برای حذف هر نوع حباب باقی‌مانده قرارداده شدند. سپس، محلول‌های پلیمری بدون حباب روی شیشه‌های صاف و تمیز با فیلم‌کش دستی با ضخامت ۱۵۰ mμ پخش شدند و بلافاصله درون حمام آب یون‌زدوده به‌عنوان ضدحلال غوطه‌ور شدند. غشاهای متخلخل تهیه‌شده با این روش به داخل حمام‌های آب یون‌زدوده جدید برای حذف و استخراج هر ماده حل‌شدنی یا حلال باقی‌مانده در آن به‌مدت ۲۴ h منتقل شدند. سپس، غشاهای تهیه‌شده بین دو کاغذ صافی و در دمای محیط خشک شدند. ترکیب محلول‌های پلیمری استفاده‌شده در جدول ۱ آمده است.

شناسایی

برای شناسایی ترکیب شیمیایی و ساختاری نانوذرات از طیف‌سنجی FTIR و برای اندازه‌گیری میانگین قطر بلورها، ساختار بلوری و خلوص نانوذرات از پراش پرتو X استفاده شد [۳۵]. همچنین، شکل و اندازه نانوذرات ترکیبی با میکروسکوپی الکترونی بررسی شد. زبری و شکل‌شناسی سطح غشاهای تهیه‌شده با میکروسکوپ نیروی اتمی ارزیابی شد. با اندازه‌گیری‌های AFM، حداکثر ارتفاع زبری (R_t)، مربع متوسط ریشه داده‌های در محور Z (R_q) و میانگین زبری (R_a) به‌دست آمد. برای بررسی شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی، نمونه‌ها (۱ × ۱ cm) پس از انجماد درون نیتروژن مایع، شکسته شده و پس از لایه‌نشانی با لایه نازکی از طلا تصویربرداری از غشاها با میکروسکوپ انجام شد. مقدار آب‌دوستی غشاهای نانوفیلتری نیز با اندازه‌گیری زاویه تماس تعیین شد. در اندازه‌گیری زاویه تماس آب، آب یون‌زدوده به‌عنوان مایع آزمایش شد. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای معمولی انجام شد و برای کاهش خطای اندازه‌گیری، میانگین زاویه‌های تماس در پنج موقعیت مختلف در هر غشا اندازه‌گیری شد. تخلخل نمونه‌های اصلاح‌شده (ε) و

جدول ۱- ترکیب درصد محلول ریخته‌گری پلیمری برای ساخت غشا.

Table 1. Composition of polymeric casting solution for membrane fabrication

Sample	Polyether sulfone (wt%)	Dimethylacetamide (wt%)	Polyvinylpyrrolidone (wt%)	Cobalt-ferrite nanoparticles (wt%)
M1	18	81.00	1	0.00
M2	18	80.95	1	0.05
M3	18	80.90	1	0.10
M4	18	80.50	1	0.50
M5	18	80.00	1	1.00

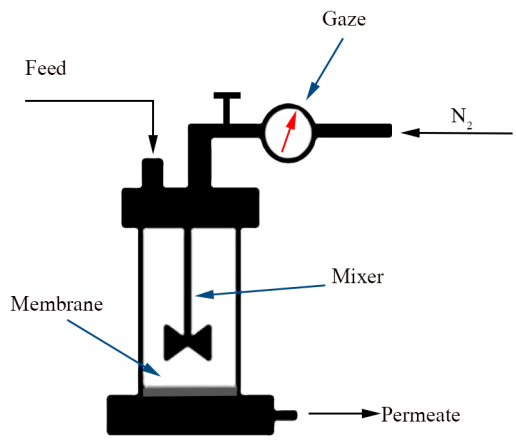
اندازه متوسط حفره‌های غشایی از معادله‌های (۱) و (۲) تخمین زده شد [۳۶]:

$$\varepsilon\,(\%) = \left(\frac{w_w - w_d}{A \times i \times \rho_f}\right) \times 100 \qquad (۱)$$

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75)\,8\eta l Q}{\varepsilon A \Delta p}} \qquad (۲)$$

در این معادله‌ها، W_w، W_d، A، l و ρ_f به‌ترتیب وزن غشای مرطوب، وزن غشای خشک، سطح مؤثر غشا (m^2)، ضخامت غشا (m) و چگالی آب است. همچنین، Q حجم شار آب خالص عبوری از غشا (m^3/s)، η گرانروی آب (Pa.s ۸/۹ ×۱۰$^{-۴}$) و Δp فشار عملیاتی (۴/۵ MPa) است. برای کاهش خطاهای آزمایشگاهی تمام آزمایش‌ها سه‌مرتبه تکرار و متوسط مقادیر آن‌ها گزارش شدند.

برای ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه‌شده از سلول آزمایشگاهی



شکل ۱- طرحی از سامانه فیلترکردن انتهابسته.

Fig. 1. Schematic of dead end filtration system.

انتهابسته با مساحت سطح مؤثر ۱۱/۹۴ cm^2 استفاده شد. طرح کلی دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. پیش از شروع، ابتدا غشاهای تهیه‌شده به‌مدت ۲۰ min و در فشار ۰/۶ MPa با آب بدون یون فشرده شدند. شار آب خالص تراوش‌شده از غشا با عنوان $J_{w,1}$ مشخص شد. مقدار ظرفیت و قدرت غشاهای نانوفیلتری ساخته‌شده در حذف نمک از آب بر حسب حذف نمک سدیم سولفات مطالعه شد. شار عبوری ($J_{w,1}$, L/m^2h) با معادله (۳) به تخمین زده شد [۳۷]:

$$J_{w,1} = V/A\,(\Delta t) \qquad (۳)$$

در این معادله، V حجم آب عبوری از غشا (L)، A سطح مقطع مؤثر غشا (m^2) و t زمان (h) هستند. برای اندازه‌گیری درصد پس‌زنی نمک از معادله (۴) استفاده شد:

$$R\,(\%) = (1-(C_p/C_f)) \times 100 \qquad (۴)$$

در این معادله، C_p و C_f به‌ترتیب مقدارهای غلظت نمک در آب عبوری از غشا و خوراک هستند. نسبت غلظت‌ها از نسبت رسانندگی محلول‌ها، با رسانش‌سنجی محاسبه شد. از محلول پودر شیر به‌عنوان عامل گرفتگی معمولی به‌منظور بررسی قابلیت ضدگرفتگی غشاهای تولیدشده با توجه به نسبت بازیابی شار استفاده شد. بدین منظور، پس از ۶۰ min اندازه‌گیری شار جریان آب خالص ($J_{w,1}$, $L/m^2.h$)، محلول پودر شیر (۸۰۰۰ mg/L) درون سلول ریخته شد و شار عبوری از غشا به‌مدت ۱ h (J_p, $L/m^2.h$) در فشار ۵ bar اندازه‌گیری شد. پس از آن، غشای آلوده‌شده در آب مقطر به‌مدت ۱ h نگه‌داری شد. سپس، شار خالص آب برای غشاهای شسته‌شده دوباره ($J_{w,2}$, $L/m^2.h$) اندازه‌گیری شد. نسبت بازیابی شار (FRR) از معادله (۵) محاسبه شد [۳۶]:

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}}\right) \times 100 \quad (۵)$$

از معادله‌های (۶) تا (۸) نیز برای محاسبه پارامترهای گرفتگی از جمله نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر (R_r)، نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر (R_{ir}) و گرفتگی کلی (R_t) برای مطالعه فرایند گرفتگی با جزئیات بیشتر استفاده شد [۴۰-۳۸]:

$$R_r(\%) = \left(\frac{J_{w,2} - J_p}{J_{w,1}}\right) \times 100 \quad (۶)$$

$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J_{w,1}}\right) \times 100 \quad (۷)$$

$$R_t(\%) = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w,1}}\right) \times 100 \quad (۸)$$

نتایج و بحث

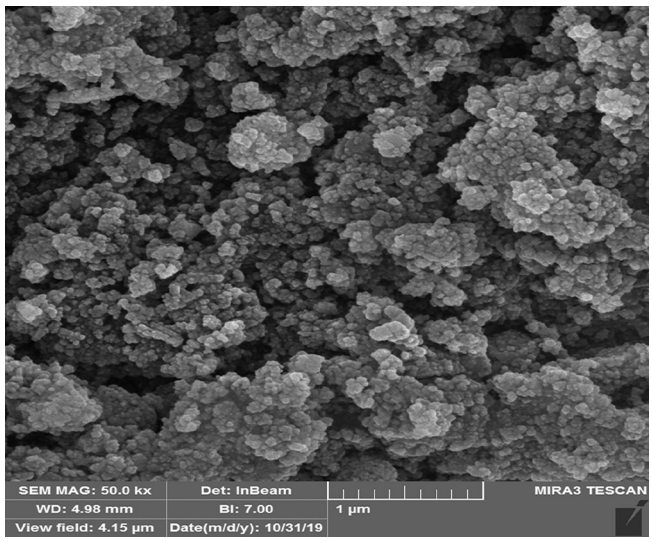
خواص نانوذرات کبالت فریت تهیه‌شده

اندازه ذرات و شکل نانوذرات کبالت فریت تهیه‌شده با عکس‌های میکروسکوپی الکترونی تعیین شد (شکل ۲). عکس‌ها نشانگر توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت برای نانوذرات کبالت فریت تهیه‌شده است. همچنین عکس‌های میکروسکوپ الکترونی تشکیل نانوذرات با قطر متوسط حدود ۳۳ nm را تأیید کرد. بررسی پراش پرتو X نانوذرات تهیه‌شده برای شناسایی نوع فاز و اندازه بلور انجام شد. داده‌های شکل ۳ مربوط به الگوهای پراش پرتو X نانوذرات تهیه‌شده نشان داد، تمام قله‌های پراکندگی بسیار نزدیک به ساختار مکعبی هستند. مطابق با داده‌های فایل JCPDS: 22-1086 که مؤید وجود فاز کبالت فریت خالص است. اندازه متوسط بلورها، محاسبه‌شده با معادله Debye Scherrer، ۱۷/۰۷ nm بود.

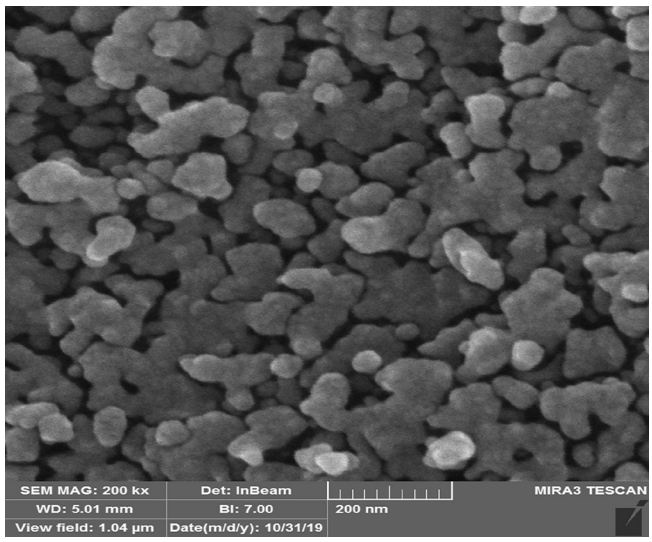
طیف FTIR نانوذرات کبالت فریت در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، دو پیک جذب در ۵۹۲/۱۸ و ۳۸۱/۹۳ cm^{-1} مربوط به پیوندهای Fe-O (به‌طور کلی پیوند فلز- اکسیژن) و Co-O (اکسیژن- فلز) هستند. این پیک‌ها به پیوندهای تشکیل‌شده از اسپینل کبالت فریت مربوط هستند که نتایج پراش پرتو X وجود فاز بلوری را در نانوذرات تهیه‌شده تأیید کرد. ساختار اسپینل یکی از ساختارهای سه‌تایی مواد است. ساختار اسپینلی را یون‌های اکسیژن می‌سازند. در این ساختار یون‌های اکسیژن شبکه مکعبی وجه مرکز پر (face centered cubic, FCC) تشکیل می‌دهند و نیمی از یون‌های Fe^{3+} محل‌های چهارضلعی را (که آن‌ها را جایگاه‌های A می‌دانند) پر می‌کنند. نیمه دیگر، به‌همراه یون‌های Co^{2+} در موقعیت‌های هشت‌ضلعی (که آن‌ها را جایگاه‌های B می‌نامند) قرار می‌گیرند.

مطالعه ساختار غشاهای ساخته‌شده

عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از ساختار غشاها با مقدار غلظت‌های مختلف نانوذرات کبالت فریت در شکل ۵ نشان داده شده است. در عکس‌ها سطح غشای پلی‌اتر سولفون خالص بدون هیچ



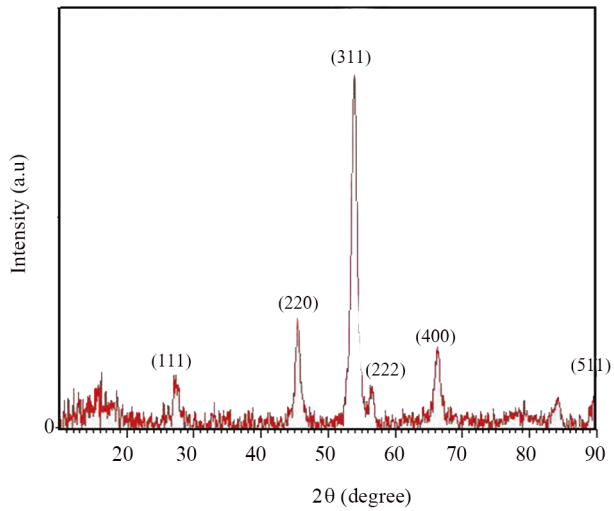
(a)



(b)

شکل ۲- عکس‌های SEM نانوذرات کبالت فریت سنتزشده.

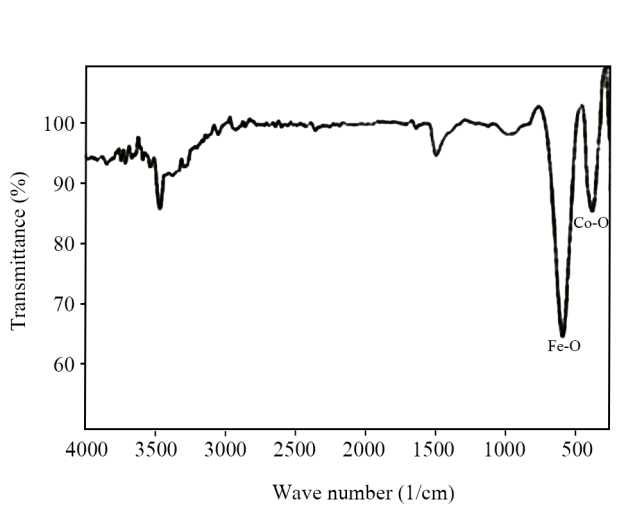
Fig. 2- SEM images of synthesized cobalt-ferrite nanoparticles.



شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات کبالت فریت.

Fig. 3. XRD pattern of cobalt-ferrite nanoparticles.

ذره‌ای واضح است. همچنین، سطح غشاهای نانوفیلتری اصلاح‌شده با نانوذرات کبالت فریت در عکس‌ها مشخص است. وجود این ذرات در سطح غشا به سطح صاف‌تر منجر می‌شود. در این شرایط سطح متراکم و آب‌دوست تشکیل می‌شود که می‌تواند آلودگی رسوب‌کننده روی سطح غشا را کم کند. وجود نانوذرات کبالت فریت در سطح غشا طی فرایند تبادل فاز اتفاق می‌افتد. نانوذرات کبالت فریت طی فرایند تبادل فاز به سطح تماس غشا-آب مهاجرت می‌کنند تا انرژی

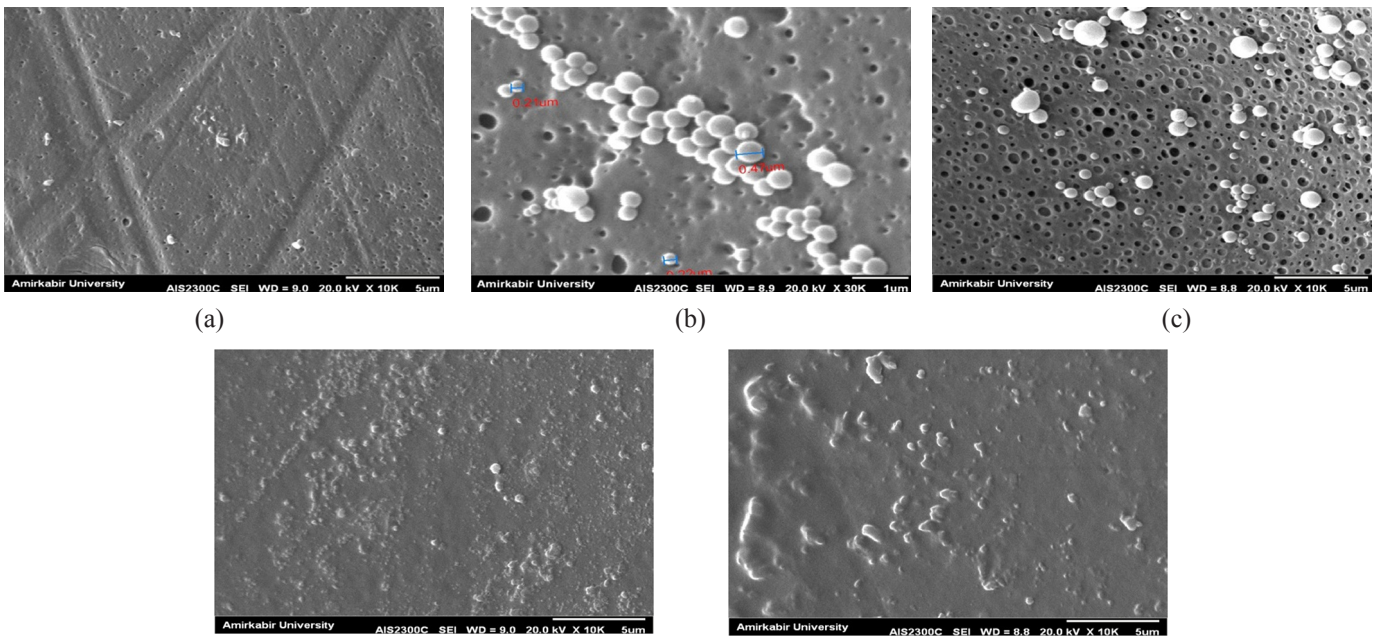


شکل ۴- طیف FTIR نانوذرات کبالت فریت.

Fig. 4. FTIR spectrum of cobalt-ferrite nanoparticles.

بین‌سطحی را کاهش دهند [۲۰].

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، هنگامی که غلظت نانوذرات کبالت فریت در ساختار پلی‌اتر سولفون افزایش می‌یابد، مقدار نانوذرات مدور کبالت فریت در سطح بالای غشا افزایش می‌یابد و در غشای ۵، سطح پلی‌اتر سولفون به‌طور یکنواخت به‌وسیله نانوذرات پوشیده می‌شود. در شکل ۶ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشاهای ساخته‌شده و تغییرات به‌وجودآمده در ساختار آن با افزودن نانوذرات نشان داده

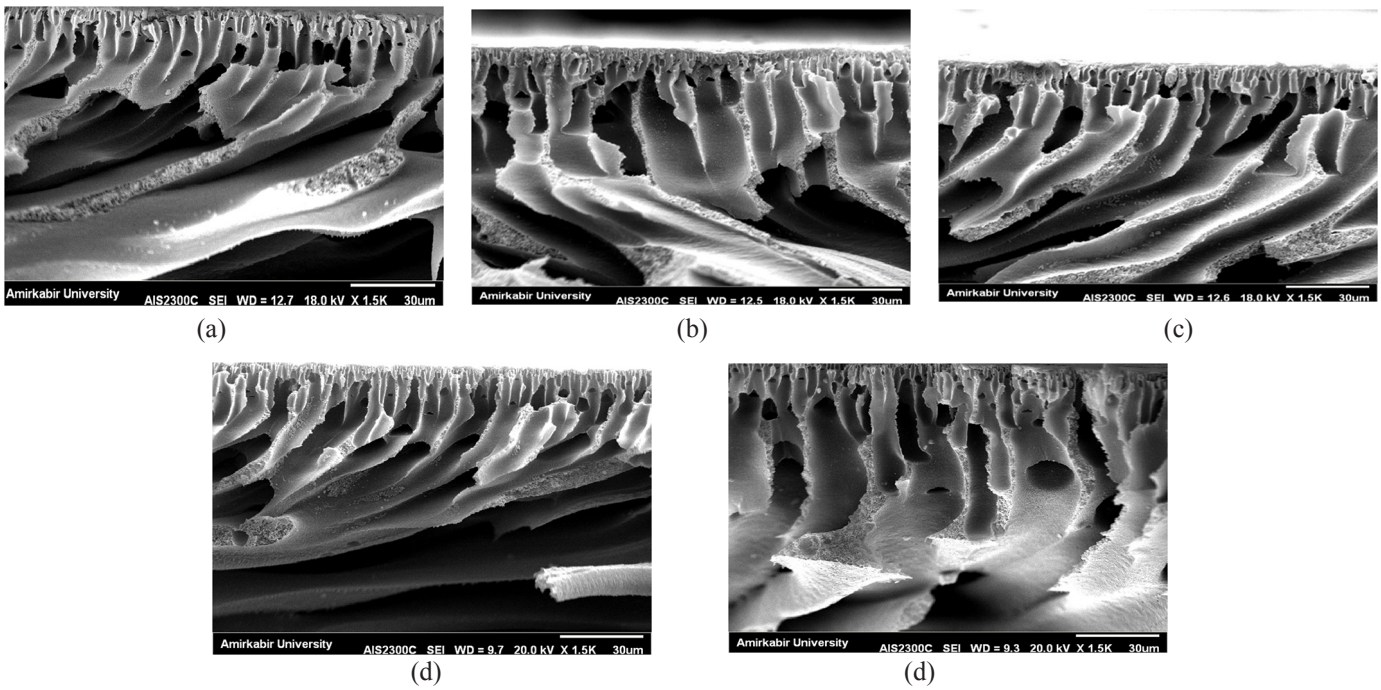


(a) (b) (c)

(d) (d)

شکل ۵- عکس‌های SEM از سطح غشاهای تهیه‌شده: (a) M1، (b) M2، (c) M3، (d) M4 و (d) M5.

Fig. 5. Surface SEM images of fabricated membranes: (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, and (e) M5.



(a) (b) (c)

(d) (d)

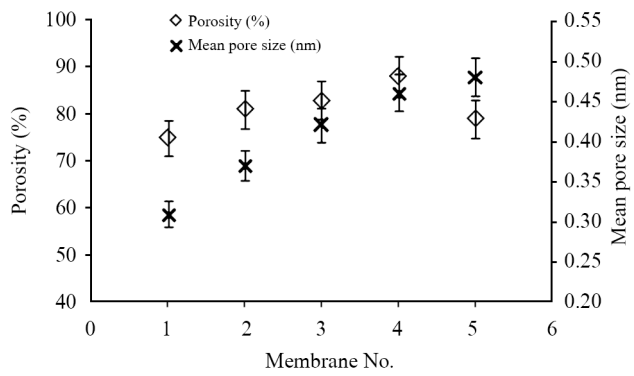
شکل ۶- عکس‌های SEM غشاهای ساخته‌شده: (a) غشای خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات (b) ٪۰/۰۵ وزنی، (c) ٪۰/۱ وزنی، (د) ٪۰/۵ وزنی و (ه) ٪۱ وزنی.

Fig. 6. SEM images of fabricated membranes: (a) neat membrane, and mixed matrix membranes containing of (b) 0.05 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.5 wt%, and (e) 1 wt% nanoparticle.

شده است. تمام غشاهای ساخته‌شده از لایه بالایی چگال، زیرلایه متخلخل با ساختار حفره‌های انگشت‌مانند تشکیل شدند که در نتیجه ساختار غشایی نامتقارن را می‌سازند [۴۱]. در این عکس‌ها به‌وضوح دیده می‌شود، ساختار انگشت‌مانند و تخلخل غشا با افزودن نانوذرات مغناطیسی کبالت به‌طور شایان توجهی افزایش یافته و موجب افزایش اندازه متوسط منفذهای غشا با افزایش نانوذرات شده است (شکل ۷).

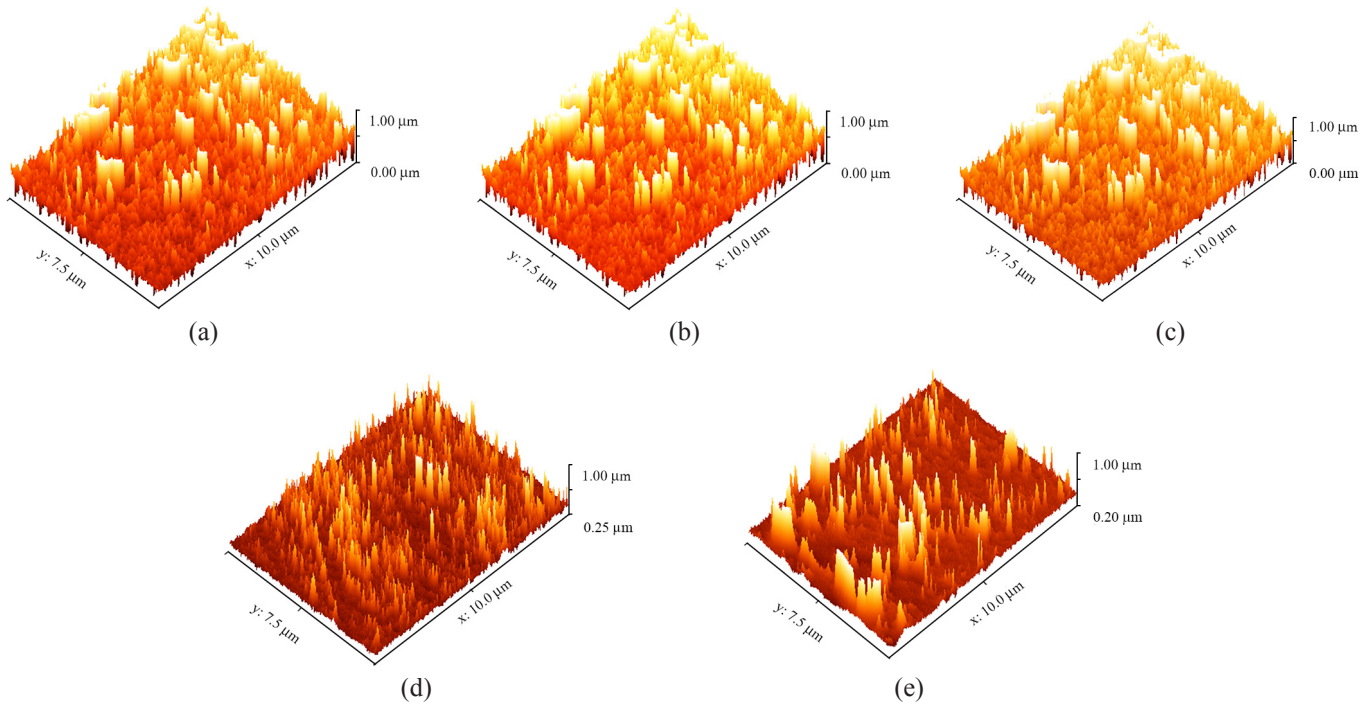
افزودن نانوذرات مغناطیسی سبب سرعت در جابه‌جایی میان حلال و ضدحلال در حمام انعقاد شده که در نتیجه آن تعداد منفذها افزایش یافت [۴۲]. با وجود این، افزودن نانوذرات کبالت فریت با مقادیر بیش از ٪۰/۵ وزنی موجب تشکیل لایه‌های چگال با افزایش ضخامت و زیرلایه‌ها با تخلخل کمتر شد (شکل۷). در غلظت‌های بیشتر نانوذرات با افزایش گرانروی محلول پلیمری، سرعت تبادل حلال و ضدحلال کمتر شده و تخلخل غشا کاهش یافت. همچنین کلوخگی نانوذرات در سطح غشا اتفاق افتاد [۴۱،۴۲].

در این مطالعه، زبری سطحی غشای ترکیبی تهیه‌شده با استفاده میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. شکل ۸ عکس‌های سه‌بعدی از سطح غشا را نشان می‌دهد. در این عکس‌ها، روشن‌ترین منطقه، بالاترین نقطه سطح غشا و مناطق تاریک، فرورفتگی‌ها یا منفذهای غشا را نشان می‌دهد. پارامترهای زبری از سطوح غشاهای ترکیب‌شده با کبالت فریت در جدول ۲ آمده است. زبری سطح غشای پلی‌اتر سولفون خالص بیشتر از غشاهای دارای نانوذرات است که مطابق با عکس‌های میکروسکوپ نیروی اتمی است. پس از اینکه نانوذرات کبالت فریت مخلوط شد، برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌های بزرگ



شکل ۷- تخلخل و اندازه متوسط منفذ غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 7. The prosity and mean pore size of fabricated membranes



شکل ۸- عکس‌های AFM غشاهای ساخته‌شده: (a) غشای خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات: (b) ٪۰/۰۵ وزنی، (c) ٪۰/۱ وزنی، (d) ٪۰/۵ وزنی و (e) ٪۱ وزنی.

Fig. 8. AFM images of fabricated membranes: (a) neat membrane, and mixed matrix membranes containing of nanoparticle (b) 0.05 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.5 wt%, and (e) 1 wt%.

به‌وسیله بسیاری از این نانوذرات جایگزین شد، که به سطح غشای صاف منجر شد. همان‌طور که در عکس‌های بررسی سطح (شکل ۸) دیده می‌شود، پس از افزایش غلظت نانوذرات کبالت فریت به ماتریس غشای پلی‌اتر سولفون، زبری سطح غشا به‌طور واضح تغییر یافت و به سطح بسیار صاف نسبت به غشای اول (M1) تغییر پیدا کرد. مقدار R_a از ۶۰ nm برای غشای M1 به ۱۶ nm برای غشای M5 دارای ٪۱ وزنی نانوذرات کاهش یافت. همان‌طور که در بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی بیان شد، در مقدار بارگذاری بیشتر نانوذرات کبالت، تعداد ذراتی که به سطح مهاجرت می‌کنند، افزایش می‌یابد و لایه نازک و چگال یکنواخت به‌وسیله نانوذرات بر سطح غشای پلی‌اتر سولفون تشکیل می‌شود. این لایه موجب ایجاد سطحی صاف‌تر در مقایسه با غشای M1 می‌شود. تغییر زبری سطح غشا با روش‌های مختلف اصلاح غشا مانند پوشش روی سطح غشا یا اصلاح ماتریس مخلوط با نانوذرات نیز توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است [۴۳].

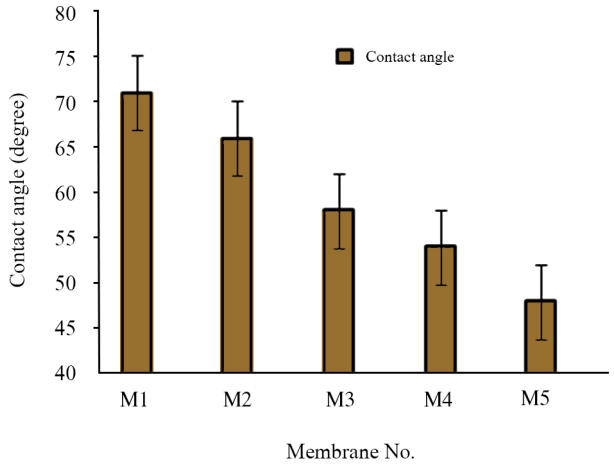
جدول ۲- پارامترهای زبری سطح برای غشاهای ساخته‌شده.

Table 2. The surface roughness parameters for fabricated membranes.

Sample	R_q (nm)	R_a (nm)	R_t (nm)
M1	82	60	594
M2	58	44	358
M3	56	41	369
M4	50	34	442
M5	26	16	300

زاویه تماس آب

برای بررسی آب‌دوستی غشا، از اندازه‌گیری زاویه تماس آب به‌طور گسترده استفاده می‌شود. به‌طور کلی، آب‌دوستی بیشتر به زاویه تماس کوچک‌تر مربوط است. آب‌دوستی سطحی بیشتر مانع از رسوب آلودگی به‌دلیل وجود لایه متراکم آب روی سطح غشا می‌شود که می‌تواند خواص ضدگرفتگی غشا را طی فرایند فیلترکردن بهبود بخشد [۳۶]. نتایج زاویه تماس میان قطره‌های آب و سطح غشا در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، زاویه تماس از ۷۱° برای غشای پلی‌اتر سولفون خالص تا ۴۸° برای غشای دارای ٪۱ وزنی نانوذرات (M5) کاهش یافت. بزرگ‌ترین زاویه تماس برای M1



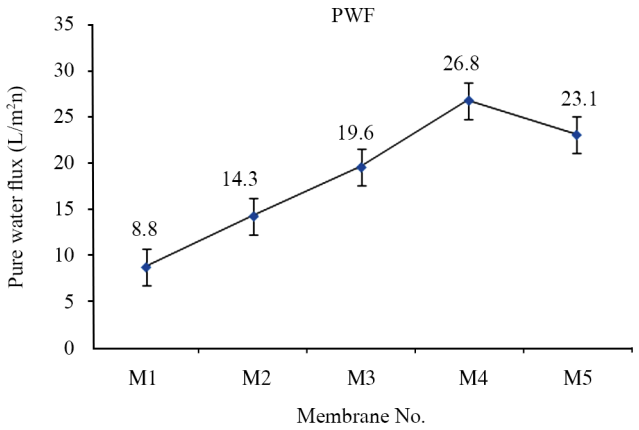
شکل ۹- زاویه تماس غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 9. The water contact angle of the fabricated membranes.

به ماهیت آب‌گریز پلی‌اتر سولفون مربوط است. پس از قرارگرفتن نانوذرات کبالت فریت در ماتریس غشا، زاویه تماس آب کاهش یافت. وجود گروه‌های آب‌دوست هیدروکسیل بر سطح نانوذرات، باعث افزایش آب‌دوستی سطحی غشاهای ترکیبی در مقایسه با غشای پلی‌اتر سولفون خالص شد. همچنین گزارش‌ها نشان داد، کاهش زبری سطح غشا موجب افزایش آب‌دوستی سطح آن شد [۱۶]. وجود نانوذرات مغناطیسی در سطح غشا و برهم‌کنش میان آن‌ها، ناشی از نیروهای الکتروستاتیک و لاندن، موجب ایجاد لایه‌ای چگال در سطح غشا شد که به‌دنبال آن زبری سطح کاهش و آب‌دوستی بهبود یافت. نتیجه مشابهی در مقاله‌های پیشین با نانوذرات $TiO_2/SiO_2/CoFe_2O_4$ گزارش شده است [۴۴].

عملکرد فیلترکردن غشاها

شار آب غشاهای ساخته‌شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج حاکی از اثر شایان توجه نانوذرات بر افزایش آب‌دوستی سطح غشا بوده است. با توجه به نتایج زاویه تماس (شکل ۹)، بیشترین شار خالص آب در غشای دارای ٪۰/۵ وزنی نانوذرات به‌دست‌آمد، با وجود اینکه آب‌دوستی سطح غشای دارای ٪۱ وزنی نانوذرات بیشتر بود. در غلظت زیاد (٪۱)، کلوخگی نانوذرات روی سطح غشای موجب افزایش گرفتگی حفره‌ها و کاهش تخلخل غشایی شد [۴۴]. افزون بر این، برهم‌کنش میان نانوذرات در سطح غشا که در غلظت‌های زیاد نانوذرات اتفاق می‌افتد، سبب ایجاد لایه‌ای بسیار متراکم و یکنواخت روی سطح غشای پلی‌اتر سولفون می‌شود. در این حالت، گرفتگی حفره‌های سطحی می‌تواند به بیشترین مقدار برسد و

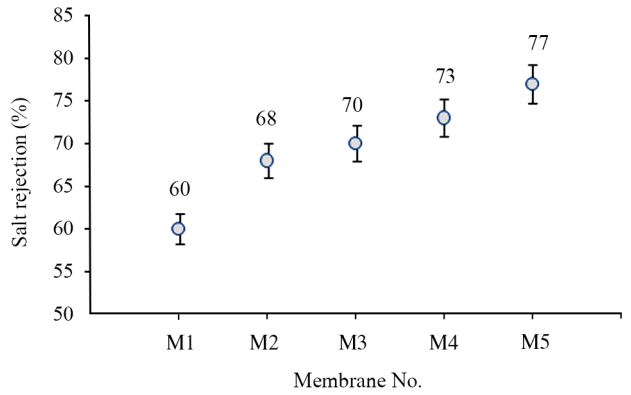


شکل ۱۰- اثر غلظت نانوذرات در ماتریس غشا بر شار آب خالص.

Fig. 10. The effect of nanoparticles concentration in membrane matrix on pure water flux.

به کاهش شار منجر شود.

اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت بر جداسازی نمک در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، جداسازی ابتدا از ٪۶۰ برای غشای پلی‌اتر سولفون خالص تا ٪۶۸ برای غشای M2 بهبود یافته است. همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد، پدیده گرفتگی منفذها، به‌دلیل قرارگرفتن نانوذرات در سطح بالایی غشا و کاهش اندازه منفذهای غشا، مقدار عبور آب را از غشا کاهش می‌دهد که با کاهش مقدار عبور نمک از ماتریس غشا همراه است. افزون بر این، نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس (شکل ۹) آب‌دوستی بیشتر برای M2 را در مقایسه با غشای پلی‌اتر سولفون خالص تأیید کرد. به‌طور کلی پذیرفته شده است، سطح آب‌دوست می‌تواند موجب کاهش آلودگی رسوب‌یافته



شکل ۱۱- اثر غلظت نانوذرات در ماتریس غشا بر پس‌زنی نمک سدیم سولفات.

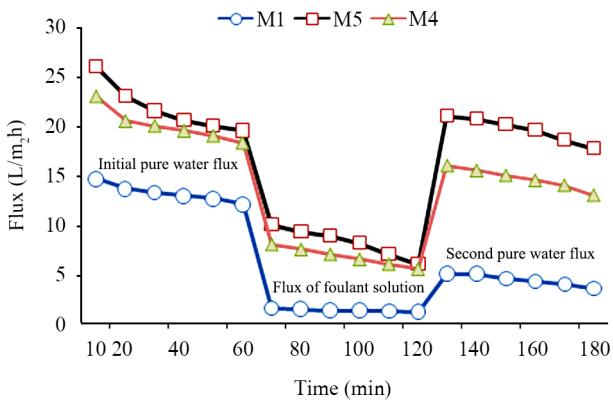
Fig. 11. The effect of nanoparticles concentration in membrane matrix on sodium sulfate salt rejection.

روی سطح غشا شود که موجب جداسازی بهتر می‌شود [۴۵]. غشایی با سطح زبر قابلیت بیشتری برای به‌دام‌انداختن مولکول‌های نمک روی سطح خود دارد. همچنین، ایجاد لایه متمرکز ایستا روی سطح غشا به‌دلیل افزایش زبری، امکان جذب نمک در ماتریس غشایی را افزایش داده و در نتیجه پس‌زنی نمک را کاهش می‌دهد [۴۶]. همچنین نانوذرات کبالت فریت با داشتن گروه‌های عاملی منفی در سطح خود موجب دفع یون‌های منفی سولفات در محلول آبی سولفات سدیم می‌شوند که بر بهبود پس‌زنی نمک مطابق با سازوکار Donnan نقش بسزایی دارند. جداسازی با افزایش بیشتر نسبت بارگذاری نانوذرات تا ۱٪ وزنی در ماتریس غشا افزایش می‌یابد. دلیل این پدیده کلوخگی نانوذرات روی سطح غشا در غلظت زیاد نانوذرات است که لایه مقاوم چگال روی سطح غشا تشکیل می‌دهد (عکس‌های شکل ۵ (ه)) و در نتیجه آن پس‌زنی نمک افزایش می‌یابد.

خواص ضدگرفتگی غشاهای تهیه‌شده

گرفتگی در غشاهای پلی‌اترسولفون، به‌دلیل برهم‌کنش‌های آب‌گریزی میان سطح غشا و آلودگی، از مهم‌ترین اشکالات است. گرفتگی سبب کاهش شار یا افزایش فشار کاربردی می‌شود و طول عمر غشا را کاهش می‌دهد. از این‌رو، کاهش گرفتگی یکی از هدف‌های اصلی پژوهشگران است. نتایج نشان داد، با به‌کارگیری نانوذرات، قابلیت ضدگرفتگی غشاها به‌طور شایان توجهی بهبود یافته است. این پدیده به افزایش آب‌دوستی سطحی غشا مربوط می‌شود که می‌تواند لایه آبپوشیده چگال‌تر و پایدار ایجاد کند. افزایش آب‌دوستی موجب ضعیف‌شدن واکنش میان مولکول‌های پروتئینی و سطح غشا می‌شود. این موضوع به نوبه خود به شستن آسان سطح غشا منجر شده و در نتیجه موجب افزایش قابلیت بازیافت در غشا می‌شود. افزون بر آب‌دوستی، زبری سطح نیز از سایر پارامترهایی است که خواص ضدگرفتگی را کنترل می‌کند. برای بررسی خواص ضدگرفتگی غشاهای نانوفیلتری پلی‌اتر سولفون خالص و اصلاح‌شده، آزمایش‌های فیلترکردن چرخه‌ای با محلول پودر شیر با مقدار آلودگی (۸۰۰۰ mg/L) انجام شد [۴۷]. شار وابسته به زمان طی عملیات تصفیه در شکل ۱۲ نشان شده است. در روند فیلترکردن چرخه‌ای، سه فاز دیده می‌شود. اولین فاز در منحنی با عنوان فیلترکردن آب نامیده می‌شود. فاز دوم، به فیلترکردن محلول آلوده مربوط بوده که ۱ h است. فاز سوم نیز به پاک‌سازی غشا با آب خالص (حدود ۱۵ min غوطه‌وری در آب مقطر) مربوط است.

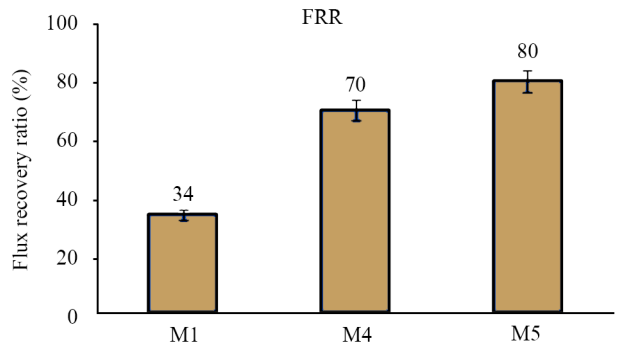
شار خالص آب دوباره به‌مدت ۱ h اندازه‌گیری شد. کاهش شار آب خالص با زمان نشانگر رخدادن پدیده گرفتگی در غشاهاست.



شکل ۱۲- تغییرات شار با زمان برای غشاهای تهیه‌شده: شار آب خالص اولیه، محلول پودر شیر و آب خالص ثانویه.

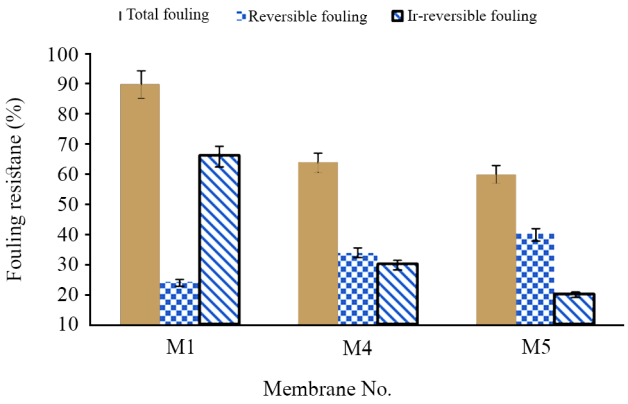
Fig. 12. Flux changes versus time for the prepared membranes: initiall pure water flux, flux of foulant solution and second pure water flux.

همچنین، کاهش شار آب خالص محلول پروتئینی در غشاهای M1، M4 و M5 می‌تواند به جذب آلودگی (به‌ویژه پروتئین‌ها) یا رسوب روی سطح غشا مرتبط باشد. اثرهای قطبش غلظتی بر شار عبوری می‌تواند به‌طور شایان توجهی با همزدن شدید در سامانه بسته غشا و محلول، کاهش یابد. بنابراین، کاهش شار عبوری از غشا به‌طور عمده به‌وسیله گرفتگی غشا ایجاد می‌شود. همچنین، به‌دلیل جذب برگشت‌ناپذیر برخی از مولکول‌های آلوده که ممکن است، در منافذ غشا به‌دام بیفتند یا در سطح‌های غشا رسوب کنند، مقدار شار آب به‌طور کامل به مقدار اولیه آن پس از شست‌وشو بازنمی‌گردد. این پدیده با اندازه‌گیری نسبت بازیابی شار (FRR) ارزیابی می‌شود که در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مقدار زیاد نسبت بازیابی شار بدین معنی بوده که خواص ضدگرفتگی برای آن غشا مناسب است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، غشای پلی‌اتر سولفون خالص به‌دلیل آب‌گریزی زیاد، کمترین نسبت بازیابی شار (۴۱٪) را دارند. این در حالی است که افزودن نانوذرات کبالت فریت به محلول پلیمری سبب بهبود نسبت بازیابی شار به مقدار شایان توجهی شده است. در بهترین حالت در غلظت ۱٪ وزنی نانوذرات، نسبت بازیابی شار ۸۰٪ اندازه‌گیری شد. افزایش آب‌دوستی سطح غشا و کاهش زبری آن با به‌کارگیری نانوذرات از عامل‌های اصلی این بهبود است [۴۱،۴۸،۴۹]. گزارش‌ها نشان می‌دهد، غشای با زبری کمتر، دارای قابلیت‌های ضدگرفتگی قوی‌تر است و گرفتگی غشا با افزایش زبری سطح غشا افزایش می‌یابد [۱۶]. افزون بر این، تمایل زیاد به جذب آلاینده‌ها به‌ویژه در بخش‌های شیارمانند سطح غشا،



شکل ۱۳- نسبت بازیابی شار برای غشاهای تهیه‌شده پس از آزمون گرفتگی با پودر شیر در غشای پلی‌اتر سولفون خالص (M1) و غشاهای اصلاح‌شده (M4 و M5)

Fig. 13. The FRR for the prepared membranes after fouling test by milk powder neat PES membrane (M1) and modified membranes (M4 and M5).



شکل ۱۴- پارامترهای گرفتگی (شامل نسبت‌های گرفتگی کل، برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر) برای غشاهای پلی‌اتر سولفون خالص (M1) و اصلاح‌شده (M4 و M5)

Fig. 14. The fouling parameters (R-total, R-reversible, R-irreversible) for the neat PES membrane (M1) and modified membranes (M4 and M5).

سبب تقویت گرفتگی می‌شود [۵۰]. برای بررسی جزئیات پدیده گرفتگی، مقادیر نسبت‌های گرفتگی برگشت‌پذیر (R_r)، برگشت‌ناپذیر (R_{ir}) و کل (R_t) محاسبه شده و در شکل ۱۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، افزودن مقدار کم نانوذرات (۰/۵٪ وزنی) به پلی‌اتر سولفون باعث کاهش نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر از ۶۶٪ به ۳۰٪ می‌شود. در مقابل، نسبت برگشت‌پذیری از ۲۳٪ به ۳۴٪ افزایش یافت. این به‌دلیل کمتربودن آب‌دوستی سطحی و بیشتربودن مقدار زبری برای غشای پلی‌اتر سولفون خالص نسبت به غشای M4 بود، که نشانگر جداسازی بهتر آلاینده‌های جذب‌شده با فرایند شست‌وشو بود. همچنین، افزایش مقدار غلظت نانوذرات تا ۱٪ وزنی به افزایش نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر از ۳۴٪ به ۴۰٪ منجر شد. مقایسه روند پارامترهای زبری (جدول ۲) با تغییرات نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر نشان داد، کاهش زبری سطحی در غشاهای ۵ و ۴ باعث کاهش مقدار گرفتگی برگشت‌ناپذیر شد. البته طبق گزارش‌ها، کاهش زبری سطح پدیده غالب در کاهش گرفتگی نسبت به بهبود آب‌دوستی است [۵۱]. مقایسه نتایج این مطالعه با سایر پژوهش‌ها در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳- مقایسه عملکرد غشای تهیه‌شده در این پژوهش با نتایج گزارش‌شده در سایر مطالعات برای پس‌زنی سدیم سولفات.

Table 3. Comparison between the performances of prepared membrane in this study with reported results for other studies in sodium sulfate rejection.

Membrane	Nanoparticle	Nanoparticle concentration (wt%)	Feed concentration (mg/L)	Pressure (bar)	Water flux (L/m^2h)	Rejection (%)	Refrence
polyethersulfone	GO	0.5	1000	5	13.9	-	52
polyethersulfone	Al_2O_3	1.0	1000	5	35.03	50	53
polyethersulfone	MMGO	0.5	20	4	58	89	54
polyethersulfone	TiO_2	0.78	-	2	65	17	55
polyethersulfone	UiO-66	0.15	-	10	11.02	91.18	56
polyethersulfone	HNTs-SO_3H	1.0	1000	4	3.16	-	57
polyethersulfone	$CoFe_2O_4$	1.0	1000	4.5	> 23	> 77	Current study

MMGO: Metformin/GO/Fe_3O_4 (MMGO); HNTs-SO_3H: Sulfonated halloysite nanotubes.

مقدار عملکرد جداسازی غشاها رابطه مستقیمی با خواص فیزیکی-شیمیایی آن‌ها و نیز شرایط عملیاتی فرایند دارد. مطابق با جدول ۳، عملکرد جداسازی غشاهای ساخته در کار حاضر قابل مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده است.

نتیجه‌گیری

غشای ماتریس ترکیبی پلی‌اتر سولفون-نانوذرات کبالت فریت با روش محلول پلیمری و غوطه‌وری درون حمام آب ساخته شد و اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت در محلول پلیمری بر ساختار و خواص عملکردی غشا بررسی شد. نتایج عکس‌های میکروسکوپی الکترونی نشان داد، نانوذرات آب‌دوست کبالت فریت خودبه‌خود به سطح تماس غشا-آب مهاجرت می‌کنند تا انرژی بین‌سطحی را کاهش دهند. بررسی عکس‌های میکروسکوپی الکترونی از مقطع عرضی غشا نشانگر این است که تمام غشاهای ساخته‌شده نامتقارن هستند. استفاده از نانوذرات کبالت فریت در ماتریس غشا موجب کاهش زاویه تماس آب از مقدار 71^{o} تا 48^{o} شد. عکس‌های میکروسکوپی نیروی اتمی نشانگر کاهش زبری غشا با افزایش غلظت نانوذرات است که در پی آن به‌دلیل هموارشدن سطح غشای دارای نانوذرات، پروتئین‌های کمتری در سطح غشا به‌دام افتاده و خواص ضدگرفتگی غشا نیز تقویت می‌شود. شار آب خالص عبوری از غشا ابتدا با افزودن نانوذرات به محلول پلیمری بهبود یافت و در بیش از غلظت ٪۱/۰ وزنی، مقدار آن کاهش یافت. همچنین، با افزودن نانوذرات درصد پس‌زنی نمک سدیم سولفات از ٪۶۰ برای غشای خالص تا حدود ٪۸۰ برای غشای دارای ٪۱ وزنی نانوذرات افزایش یافت. غشای با غلظت ٪۱ وزنی نانوذرات کبالت فریت به‌عنوان غشای بهینه با بهترین عملکرد انتخاب شد.

قدردانی

از دانشگاه اراک به‌دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی و نیز از آقای علی احمدی از گروه فیزیک دانشگاه اراک، برای بحث‌های ارزشمندشان در راستای تهیه نانوذرات تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Hosseini S.M., Nemati M., and Rafiei N., Surface Modification of Cation Exchange Membranes Using Chitosan-*co*-PANI/Graphene Oxide Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*. *(Pertsian),* **31**, 435-446, 2019.
2. Jafarzadeh Y., Mirzababaei M., Shahbazi M.J., Ghofrani B., Esmaeili E., Rezaei N., and Moradi M., Preparation, Characterization and Analysis of Fouling Mechanisms of TiO_2-Embedded PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol*. *(Pertsian),* **29**, 543-558, 2017.
3. Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Modification of Structural Properties of Nanocomposite Membranes for Improving Dye Separation from Textile Effluents, *Iran. J. Polym*. *Sci. Technol*. *(Pertsian),* **31**, 475-492, 2019.
4. You S.J., Semblante G.U., Lu S.C., Damodar R.A., and Wei T.C., Evaluation of the Antifouling and Photocatalytic Properties of Poly(vinylidene fluoride) Plasma-Grafted Poly(acrylic acid) Membrane with Self-Assembled TiO_2, *J. Hazard. Mater*., **237**, 10-19, 2012.
5. 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*. *(Pertsian),* **30**, 75-88, 2017.
6. Shi F., Ma Y., Ma J., Wang P., and Sun W., Preparation and Characterization of PVDF/TiO_2 Hybrid Membranes with Different Dosage of Nano-TiO_2, *J. Membr. Sci*., **389**, 522-531, 2012.
7. Razmjou A., Mansouri J., and Chen V., The Effects of Mechanical and Chemical Modification of TiO_2 Nanoparticles on the Surface Chemistry, Structure and Fouling Performance of PES Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci*., **378,** 73-84, 2011.
8. Leong S., Razmjou A., Wang K., Hapgood K., Zhang X., and Wang H., TiO_2 Based Photocatalytic Membranes: A Review, *J. Membr. Sci*., **472**, 167-184, 2014.
9. Bali Eslami A., Peyravi M., Jahanshahi M., and Hosseinpour H., Fabrication and Investigation of Polyamine Thin Film Composite Membrane based on Poly(2,5-benzimidazole) with

High Chemical Stability, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Pertsian),* **31**, 551-561, 1397.

10. Shi Q., Su Y., Zhu S., Li C., Zhao Y., and Jian Z., A Facile Method for Synthesis of Pegylated Polyethersulfone and Its Application in Fabrication of Antifouling Ultrafiltration Membrane, *J. Membr. Sci*., **303**, 204–212, 2007.
11. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Astinchap B., Zinadini S., and Razavizadeh S.H., Nano-Zno Embedded Mixed Matrix Polyethersulfone (PES) Membrane: Influence of Nanofiller Shape on Characterization and Fouling Resistance, *Appl. Surf. Sci*., **349**, 66-77, 2015.
12. Peyravi M., Rahimpour A., Jahanshahi M., Javadi A., and Shockravi A., Tailoring the Surface Properties of PES Ultrafiltration Membranes to Reduce the Fouling Resistance Using Synthesized Hydrophilic Copolymer, *Micropor. Mesopor. Mater*., **160**, 114-125, 2012.
13. Moghimifar V., Esmaili Livari A., Raisi A., and Aroujalian A., Enhancing the Antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Using Nax Zeolite and Titanium Oxide Nanoparticles, *RSC Adv.*, **5**, 55964-55976, 2015.
14. Noeiaghaei T., Kim J.O., and Chae S.R., Recent Advances In Nano-Hybrid Membranes for Advanced Water Treatment, *Curr. Org. Chem*., **18**, 2381-2404, 2014.
15. Ng L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., and Hilal N., Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review, *Desalination*, **308**, 15-33, 2013.
16. Rana D. and Matsuura T., Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chem. Rev*., **110**, 2448-2471, 2010.
17. Muhamad M.S., Salim M.R., and Lau W.J., Preparation and Characterization of PES/SiO_2 Composite Ultrafiltration Membrane for Advanced Water Treatment, *Korean J. Chem. Eng*., **32**, 2319-2329, 2015.
18. Shen J., Ruan H., Wu L., and Gao C., Preparation and Characterization of PES–SiO_2 Organic–Inorganic Composite Ultrafiltration Membrane for Raw Water Pretreatment, *Chem. Eng. J*., **168**, 1272–1278, 2011.
19. Leng C., Wei J., Liu Z., Xiong R., Pan C., and Shi J., Facile Synthesis of PANI-Modified $CoFe_2O_4$–TiO_2 Hierarchical Flower-Like Nanoarchitectures with High Photocatalytic Activity, *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1643-1654, 2013.
20. Yao Y., Qin J., Chen H., Wei F., Liu X., Wang J., and Wang S., One-Pot Approach for Synthesis of N-Doped TiO_2/$ZnFe_2O_4$ Hybrid as an Efficient Photocatalyst for Degradation of Aqueous Organic Pollutants, *J. Hazard. Mater*., **291**, 28-37, 2015.
21. Chang S. and Haoxue Q., Tuning Magnetic Properties of Magnetic Recording Media Cobalt Ferrite Nanoparticles by Co-Precipitation Method, *IEEE Trans. Magn*., **108**, 1-4, 2009.
22. Zhao L.J., Zhang H.J., and Xing Y., Studies on the Magnetism of Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Method, *J. Solid State Chem*., **181**, 254-252, 2008.
23. Maaz K., Mumtaz A., and Hasanaian S.K., Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared by Chemical Route, *J. Magn. Magn. Mater*., **308**, 289- 291, 2007.
24. Vinunisha P.A., Mely L.A., Jeronsia J.E., Raja K., Tamilarsi D.Q.S., Fernandez A.C., Krishnan S., and Das S.J., Investigation of Optical, Electrical and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Naïve Co-Precipitation Technique, *Opt. Spektrosk*., **127**, 9917-9925, 2016.
25. Veiseh O., Guun J.W., and Zhang M., Design and Fabrication of Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging, *Adv. Drug Delivery Rev*., **62**, 284-304, 2010.
26. Zhang S., Niu H., Zhao X., and Shi Y., Arsenite and Arsenate Adsorption on Co-Precipitated Bimetal Oxide Magnetic Nanomaterials: $MnFe_2O_4$ And $CoFe_2O_4$, *Chem. Eng. J*., **158**, 599-607, 2010.
27. Jainae K., Sanuwong K., Nauangjamnong J., Sukpirom N., and Unob F., Extraction and Recovery of Precious Metal Ions in Wastewater by Polystyrene- Coated Magnetic Particles Functionalized with 2-(3-(2-Aminoethylthiol)Propylthio) Ethanamine, *Chem. Eng. J*., **160**, 586-593, 2010.
28. Qiu W., Yang D., Xu J., Hong B., Jin H., Jin D., Peng X., Li J., Ge H., and Wang X., Efficient Removal of Cr(VI) by Magnetically Separable $CoFe_2O_4$/Activated Carbon Composite, *J. Alloys Compd*., **687**, 179-184, 2016.
29. Song B.Y., Eom Y., and Lee T.G., Removal and Recovery of Mercury from Aqueous Solution Using Magnetic Silica Nanocomposite, *Appl. Surf. Sci*., **257**, 4754-4759, 2011.
30. Kamranifar M., Allahresani A., and Naghizadeh A., Synthesis and Characterizations of a Novel $CoFe_2O_4$@Cus Magnetic Nanocomposite and Investigation of Its Efficiency for Photocatalytic Degradation of Penicillin G Antibiotic in Simulated Wastewater, *J. Hazard. Mater*., **366**, 545-555, 2019.
31. Zangeneh H., Zinatizadeh A.A., Zinadini S., Feyzi M., and Bahnemann D.W., Preparation and Characterization of a Novel Photocatalytic Self-Cleaning PES Nanofiltration Membrane by Embedding a Visible-Driven Photocatalyst Boron Doped-TiO_2-

$SiO_2/CoFe_2O_4$ Nanoparticles, *J. Alloys Compd*., **209**, 764-775, 2019.

32. Heidary F., Nemati Kharat A., and Khodabakhshi A.R., Preparation, Characterization and Transport Properties of Novel Cation-Exchange Nanocomposite Membrane Containing $BaFe_{12}O_{19}$ Nanoparticles, *J. Cluster Sci*., **27**, 193-211, 2016.
33. Hosseini S. M., Rafiei N., Salabat A., and Ahmadi A., Fabrication of New Type of Barium Ferrite/Copper Oxide Composite Nanoparticles Blended Polyvinylchloride Based Heterogeneous Ion Exchange Membrane, *Arabian J. Chem*., **13**, 2470-2482, 2020.
34. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., and Nagawade A.V., Structural, Electrical, Magnetic and Dielectric Properties of Rare-Erth Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by the Co-Precipitation Method, *J. Magn. Magn. Mater*., **355**, 201-209, 2014.
35. Eckertova L., *Physics of Thin Films*, 2nd ed., Plenum, 1986.
36. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Novel Antibifouling Nanofiltration Polyethersulfone Membrane Fabricated from Embedding TiO_2 Coated Multiwalled Carbon Nanotube, *Sep. Purif. Technol*., **90,** 69-82, 2012.
37. Bagheripour E., Moghadassi A., and Hosseini S.M., Preparation of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Filled with PANI-*co*-MWCNT Composite Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng*., **33**, 1462-1471, 2016.
38. Hamid N.A.A., Ismail A.F., Matsuura T., Zularisam A.W., Lau W.J., Yuliwati E., and Abdullah M.S., Morphological and Separation Performance Study of Polysulfone/Titanium Dioxide (PSF/TiO_2) Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *Desalination*, **273**, 85-92, 2011.
39. Daneshvar N., Aleboyeh A., and Khataee A.R., The Evaluation of Electrical Energy per Order (E_{EO}) for Photooxidative Decolorization of Four Textile Dye Solutions by the Kinetic Model, *Chemosphere*, **59**, 761-767, 2005.
40. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *J. Membr. Sci*., **375**, 284-294, 2011.
41. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., Zangeneh H., and Beygzadeh M., Novel High Flux Antifouling Nanofiltration Membranes for Color Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe_3O_4 Nanoparticles, *Desalination*, **349**, 145-154, 2014.
42. Madaeni S.S., Moahamadi Sarab Badieh M., Vatanpour V., and Ghaemi N., Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Polydimethylsiloxane/Polyethersulfone Composite Membranes for Gas Separation, *Polym. Eng. Sci*., **52**, 2664-2674, 2012.
43. Hosseini S.M., Bagheripour E., and Ansari M., Adapting the Performance and Physico-Chemical Properties of PES Nanofiltration Membrane by Using of Magnesium Oxide Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng*., **34**, 1774-1780, 2017.
44. Sanpo N., Berndt C.C., Wen C., and Wang J., Transition Metal-Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications, *Acta Biomater*., **9**, 5830-5837, 2013.
45. Celik E. and Choi H., Protein Fouling Behavior of Carbon Nanotube/Polyethersulfone Composite Membranes During Water Filtration, *Water Res*., **45**, 5287-5294, 2011.
46. Chao D., Yu Y.I., and Chen P., Zirconium/Polyvinyl Alcohol Modified Flat-Sheet Polyvinyldene Fluoride Membrane for Decontamination of Arsenic: Material Design and Optimization, Study of Mechanisms, and Application Prospects, *Chemosphere*, **155**, 630-639, 2016.
47. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., and Vatanpour V., Magnetic Field-Augmented Coagulation Bath During Phase Inversion for Preparation of $ZnFe_2O_4/SiO_2$/PES Nanofiltration Membrane: A Novel Method for Flux Enhancement and Fouling Resistance, *J. Ind. Eng. Chem*., **46**, 9-18, 2017.
48. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Astinchap B., and Zinadini S., Nano-ZnO Embedded Mixed Matrix Polyethersulfone (PES) Membrane: Influence of Nanofiller Shape on Characterization and Fouling Resistance, *Appl. Surf. Sci*., **349**, 66-77, 2015.
49. Rahimi Z., Zinatizadeh A.A.L., and Zinadini S., Preparation of High Antibiofouling Amino Functionalized MWCNTs/PES Nanocomposite Ultrafiltration Membrane for Application in Membrane Bioreactor, *J. Ind. Eng. Chem*., **29**, 366-374, 2015.
50. Vrijenhoek E.M., Hong S., and Elimelech M., Influence of Membrane Surface Properties on Initial Rate of Colloidal Fouling of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *Chem. Rev*., **188**, 115-128, 2001.
51. Vatanpour V., Madaeni S.S., Rajabi L., Zinadini S., and Derakhshan A.A., Boehmite Nanoparticles as A New Nanofiller for Preparation of Antifouling Mixed Matrix Membranes, *J.*

Membr. Sci., **410**, 132-143, 2012.

52. Gholami N. and Mahdavi H., Nanofiltration Composite Membranes of Polyethersulfone and Graphene Oxide and Sulfonated Graphene Oxide, *Adv. Polym. Technol*., **37**, 3529-3541, 2018.
53. Bagheripour E., Moghadassi A.R., and Hosseini S.M., Fabrication of Polyvinyl Chloride Based Nanocomposite Nanofiltration Membrane: Investigation of SDS/Al_2O_3 Nanoparticle Concentration and Solvent Ratio Effects, *Asia-Pac. J. Chem. Eng*., **10**, 791-798, 2015.
54. Abdi G., Alizadeh A., Zinadini S., and Moradi G., Removal of Dye And Heavy Metal Ion Using a Novel Synthetic Polyethersulfone Nanofiltration Membrane Modified by Magnetic Graphene Oxide/Metformin Hybrid, *J. Membr. Sci*., **552**, 326-335, 2018.
55. Zhang Q., Fan L., Yang Z., Zhang R., Liu Y.-N., He M., Su Y., and Jiang Z., Loose Nanofiltration Membrane for Dye/Salt Separation Through Interfacial Polymerization with In-Situ Generated TiO_2 Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci*., **410**, 494-504, 2017.
56. He Y., Tang Y.P., Ma D., and Chung T.S., UiO-66 Incorporated Thin-Film Nanocomposite Membranes for Efficient Selenium and Arsenic Removal, *J. Membr. Sci*., **541**, 262-270, 2017.
57. Wang Y., Zhu J., Dong G., Zhang Y., Guo N., and Liu J., Sulfonated Halloysite Nanotubes/Polyethersulfone Nanocomposite Membrane for Efficient Dye Purification, *Sep. Purif. Technol*., **150**, 243-251, 2015.