Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 1, 29-41
Arril-May 2021
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.1791

Structural Modification of Polymeric PES Membrane by SiO_2/ZIF-8 Nanoparticles for Forward Osmosis Process

Saina Akbari and Majid Peyravi*

Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology,
Postal Code 47148-71167, Babol, Iran,

Received: 25 February 2020, accepted: 5 April 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Despite the wide application of nanofiltration (NF) membranes in forward osmosis (FO) process, one of the most important challenges of this process is the internal concentration polarization (ICP) phenomenon. Different methods have been investigated to reduce the effect of this undesirable phenomenon and it is suggested that one of these methods is loading of hydrophilic nanoparticles in the membrane structure. In this study, SiO_2/ZIF-8 nanoparticles were used to improve the structure and performance of polyethersulfone membranes (PES) in FO process.
Methods: At first, polyethersulfone membrane was synthesized by phase inversion method. In the next step, ZIF-8 and SiO_2/ZIF-8 nanoparticles as filler were synthesized at room temperature. Thin film composite membranes were prepared by the interfacial polymerization (IP) of two reactive organic (TMC) and aqueous (MPD) monomers. Finally, the produced membranes and nanocomposite were characterized by contact angle, FTIR spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and porosity measurements. Also, the performance of all membranes composed of at least two different components was investigated using reverse and forward osmosisi processes.
Finding: The outcomes demonstrated that the presence of a small amount of SiO_2/ZIF-8 nanoparticle in the membrane led to an increase in the membrane hydrophilicity and porosity, and also improved the water flux and rejection of the FO. The water flux of TFN FO membrane was reported to increase remarkably from 15.23 to 25.13 L/m^2.h when 10 mM NaCl and 2 M NaCl salt were utilized as feed solution (FS) and draw solution (DS), respectively. The improvement in FO water flux was ascribed to the lower S parameter of modified PES sublayer and the reduction of internal concentration polarization (ICP).

Keywords:
forward osmosis,
polyethersulfone polymeric membrane,
hydrophilicity,
porosity,
SiO_2/ZIF-8 nanoparticle

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

Please cite this article using:
Akbari S. and Peyravi M., Structural Modification of Polymeric PES Membrane by SiO_2/ZIF-8 Nanoparticles for Forward Osmosis Process, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 29-41, 2021.

مقاله پژوهشی

اصلاح ساختاری غشای پلیمری پلی‌اتر سولفون با نانوذرات SiO_2/ZIF-8 برای فرایند اسمز مستقیم

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وچهارم، شماره ۱،
صفحه ۴۱-۲۹، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.1791

ساینا اکبری، مجید پیروی*

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

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۶، پذیرش: ۱۴۰۰/۱/۱۶

چکیده

فرضیه: با وجود کاربرد گسترده غشاهای نانوفیلتری در فرایند اسمز مستقیم (FO)، پدیده قطبش غلظت درونی همچنان از مهم‌ترین چالش‌های این فرایند است. روش‌های مختلفی به‌منظور کاهش اثر این پدیده نامطلوب پیشنهاد شده است که یکی از آن‌ها بارگذاری نانوذرات آب‌دوست در ساختار غشاست. در این پژوهش، از نانوذرات SiO_2/ZIF-8 برای بهبود ساختار و عملکرد غشاهای پلی‌اترسولفونی (PES) در فرایند اسمز مستقیم استفاده شده است.

روش‌ها: ابتدا، غشای پلی‌اترسولفون با روش وارونگی فاز تهیه شد. در مرحله بعد، نانوذرات ZIF-8 و SiO_2/ZIF-8 به‌عنوان پرکننده در دمای محیط سنتز شدند. غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک به‌عنوان لایه رویی برای فرایند اسمز مستقیم با روش پلیمرشدن بین‌سطحی و از واکنش میان دو مونومر واکنش‌پذیر آلی تری‌مزوئیل کلرید (TMC) و آبی متافنیلن دی‌آمین (MPD) به‌دست آمدند. در نهایت، برای ارزیابی نانوذرات و غشاهای ساخته‌شده، آزمون‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوبی الکترونی پویشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش‌سنجی پرتو X (XRD) و اندازه‌گیری مقدار تخلخل غشا به‌کار گرفته شدند. همچنین، عملکرد غشاهای ساخته‌شده پایه و کامپوزیتی (غشایی که حداقل از دو ماده مختلف تشکیل شده است) و نانوکامپوزیتی لایه‌نازک با فرایندهای اسمز مستقیم و معکوس بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج حاکی از وجود مقدار کمی SiO_2/ZIF-8 در غشاست که سبب افزایش آب‌دوستی و تخلخل آن شده و شار و پس‌زنی فرایند FO را نیز بهبود داده است. شار آب غشای اسمز مستقیم لایه‌نازک نانوکامپوزیتی به‌طور چشمگیری از ۱۵/۲۳ $L/m^2.h$ به ۲۵/۱۳ $L/m^2.h$ افزایش یافت، زمانی که از محلول ۱۰ میلی‌مولار و ۲ مولار NaCl، به‌ترتیب به‌عنوان محلول خوراک (FS) و محلول اسمزی (DS) استفاده شد. بهبود شار آب اسمز مستقیم را می‌توان به کمترشدن مؤلفه ساختاری غشا (S) در زیرلایه اصلاح‌شده PES و کاهش قطبش غلظت درونی نسبت داد.

واژه‌های کلیدی

اسمز مستقیم،
غشای پلیمری پلی‌اترسولفون،
آب‌دوستی،
تخلخل،
نانوذره SiO_2/ZIF-8

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
Majidpeyravi@nit.ac.ir

مقدمه

آب یکی از مؤلفه‌های ضروری برای حفظ محیط سالم در جوامع امروزی به‌شمار می‌آید. نمک‌زدایی از آب شور و تصفیه فاضلاب راه‌حل‌هایی برای تأمین آب شیرین در کشورهایی است که با مشکل کمبود آب روبه‌رو هستند [۱]. اسمز مستقیم (forward osmosis, FO) به‌دلیل برتری‌هایی که دارد، از جمله بازیابی آب زیاد، صرف انرژی و تمایل به گرفتگی کم به‌عنوان مرحله پیش‌تصفیه در سامانه‌های نمک‌زدایی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است [۴-۲]. مفهوم اصلی فرایند FO حرکت خودبه‌خود آب از راه غشای نیمه‌تراوا از محلول با غلظت کمتر نمک (به‌عنوان محلول خوراک به محلول با غلظت بیشتر نمک به‌عنوان محلول اسمزی (draw solution) است [۵]. تفاوت فشار اسمزی محلول خوراک و محلول اسمزی باعث می‌شود تا آب از محلول خوراک به سمت محلول اسمزی جریان یابد. نمک‌ها بر اساس ماهیت نیمه‌تراوای غشای استفاده‌شده، در محلول باقی می‌مانند [۸-۶].

غشای کامپوزیتی لایه‌نازک (thin film composite, TFC) نوع عمده‌ای از غشای FO بوده که از یک لایه فعال (active layer, AL) بسیار نازک در بالای زیرلایه نگه‌دارنده متخلخل (sublayer, SL) تشکیل شده است. به‌طور کلی، لایه فعال در غشاهای TFC را می‌توان با روش پلیمرشدن بین‌سطحی تهیه کرد [۹،۱۰]. از آنجا که پدیده قطبش غلظت درونی (internal concentration polarization, ICP) از مهم‌ترین چالش‌های فرایندهای اسمز مستقیم است، روش‌های مختلفی برای کاهش اثر این پدیده نامطلوب بررسی و پیشنهاد شده است. بر اساس مدل‌های نظری ICP راهکارهایی از قبیل کاهش ضخامت زیرلایه نگه‌دارنده [۱۱،۱۲] و افزایش تخلخل آن بررسی شده است. نتایج بررسی‌ها نشان داد، بارگذاری نانوذرات آب‌دوست در ساختار غشای اسمز مستقیم می‌تواند تغییرات گسترده‌ای را در ویژگی‌ها و عملکرد اسمز مستقیم غشاهای حاصل ایجاد کند. همچنین، استفاده از ترکیبات هیبریدی در ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی می‌تواند پیشرفت‌های امیدوارکننده‌ای را برای بهبود ساختار غشاهای اسمز مستقیم ایجاد کند [۱۳].

عمادزاده و همکاران [۱۴] با استفاده از نانوذرات TiO_2 به‌منظور بهبود عملکرد پایه نگه‌دارنده پلی‌سولفون، غشای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک ساختند. نتایج نشان داد، با افزودن نانوذرات، آب‌دوستی و تخلخل غشای پایه افزایش یافته و موجب کاهش ICP و عملکرد فرایند اسمز مستقیم از نظر تراوایی شده است. صفرپور و همکاران [۱۵] غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک را با ترکیب نانوذرات گرافن اکسید و تیتانیم دی‌اکسید در لایه فعال غشا سنتز کردند. آن‌ها دریافتند، با ترکیب این نانوذرات در لایه فعال غشا، گرفتگی غشا به‌طور محسوسی کاهش یافته و نیز ترکیب ٪۰/۰۲ وزنی این نانوذره به‌عنوان مقدار بهینه بیشترین پس‌زنی و شار را نسبت به غشای بدون نانوذره و سایر مقدارهای نانوذره نشان داده است. قنبری و همکاران [۱۶] غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک را برای کاهش مؤلفه ساختاری غشا (S) سنتز کردند. آن‌ها نانولوله‌های هالویسایت (HNTs) را در زیرلایه پلی‌سولفونی غشا به‌کار گرفتند. یافته‌ها نشان داد، با افزایش ٪۰/۵ وزنی نانوذرات در لایه زیری غشا، شار آب افزایش و شار نمک کاهش می‌یابد. دست‌یابی به نتیجه مطلوب بدین دلیل است که با اضافه‌کردن نانوذرات HNTs در غشا ضخامت غشا کاهش یافته و تخلخل آن افزایش می‌یابد. در نتیجه این دو عامل، S کاهش و در پی آن ICP نیز کاهش می‌یابد که دلیل اصلی افزایش شار آب در فرایند اسمز مستقیم است.

در کار پیشین، با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 غشای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک سنتز شد. نتایج نشان داد، ترکیب ۰/۰۲ این نانوذرات در غشای پلی‌اترسولفون به بهبود تراوایی غشا نسبت به آب و کاهش چشمگیر ICP منجر شده است. به‌طوری که شار آب ۲۸/۸۰ (لایه فعال در تماس با محلول خوراک) و ۳۸/۰۸ L/m^2h (لایه فعال در تماس با محلول اسمزی) را به‌همراه افزایش بسیار کمی در شار نمک نشان داد. همچنین، افزایش تراوایی آب به کاهش S و در نتیجه کاهش ICP نسبت داده شد [۱۷]. همچنین در یکی دیگر از کارهای پیشین، با استفاده از چارچوب آلی فلزی آب‌دوست (UiO-66) و آب‌گریز (ZIF-8) و مخلوطی از آن‌ها، مطالعاتی برای ساخت غشای کامپوزیتی لایه‌نازک (TFC) کارآمد در فرایند FO برای کنترل ICP بررسی شده است. این پژوهش نشان داد، استفاده از UiO-66 در لایه نگه‌دارنده باعث افزایش تراوایی آب و کاهش گزینش‌پذیری شده است. همچنین، استفاده از ZIF-8 در لایه نگه‌دارنده باعث کاهش تراوایی آب و افزایش گزینش‌پذیری شده است. اما، استفاده از مخلوط UiO-66 و ZIF-8 (ZIF-8@UiO-66) در زیرلایه نگه‌دارنده (TFC-ZIF-UiO) تراوایی آب و گزینش‌پذیری را تا حد مطلوبی در فرایند FO افزایش داده است [۱۸].

در این پژوهش، از نانوذرات SiO_2/ZIF-8 برای بهبود ساختار و عملکرد غشاهای اسمز مستقیم استفاده شد. از نانوذرات ZIF-8 به‌دلیل وجود اتصال‌دهنده‌های آلی موجود در ساختار آن که تمایل بهتری میان چارچوب آلی فلزی (MOF) و پلیمرهای آلی فراهم می‌کند، افزون بر تخلخل زیاد آن استفاده شد. اما، به‌دلیل آب‌دوستی کم این نانوذرات، SiO_2 با خاصیت آب‌دوستی زیاد به‌کار گرفته شد. هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی قابلیت نانوذرات SiO_2/ZIF-8 در بهبود خواص غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک اسمز مستقیم بر پایه پلی‌اترسولفون از نظر تراوایی، گزینش‌پذیری، آب‌دوستی و کنترل ICP بود. SiO_2/ZIF-8

به‌عنوان نانوذرات با خاصیت تخلخل زیاد و آب‌دوستی به‌عنوان بهبوددهنده خصوصیات غشاهای اسمز مستقیم انتخاب شد.

تجربی

مواد

پلی‌اترسولفون (Ultrason 6020) به‌عنوان پلیمر اصلی و سازنده، پلی(وینیل‌پیرولیدون) و دی‌متیل‌فرامید با خلوص ٪۹۸ هر دو محصول Merck به‌ترتیب به‌عنوان ایجادکننده حفره‌های سطح غشا و حلال برای آماده‌سازی محلول ریخته‌گری به‌کار گرفته شدند. برای سنتز نانوذرات SiO_2/ZIF-8، از اتانول با خلوص ٪۹۹/۸ محصول Merck، آمونیاک (٪۳۰)، تترااتیل ارتوسیلیکات محصول Sigma و نانوبلور ZIF-8 استفاده شد.. نانوبلور ZIF-8 نیز با استفاده از روی نیترات ۶ آبه و ۲–متیل‌ایمیدازول ٪۹۹ هر دو محصول Sigma و متانول محصول Merck در دمای محیط سنتز شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز نانوذرات ZIF-8 و SiO_2/ZIF-8

برای سنتز نانوذرات ZIF-8، ۰/۷۴ g روی نیترات ۶ آبه (محلول ۱) و ۲/۰۵ g از ۲–متیل‌ایمیدازول (محلول ۲) به‌طور جداگانه در ۵۰ mL متانول با همزن مغناطیسی به‌مدت ۳۰ min در دمای ۲۵°C حل شدند. پس از آن، محلول ۱ به محلول ۲ اضافه شد و به‌مدت ۲ h تحت هم‌زن مغناطیسی باقی ماند تا مایع سفیدرنگی به‌دست آید. پس از آن، بلورهای ZIF-8 در دستگاه مرکزگریز مدل Centric 250IVD ساخت شرکت DOMEL جداسازی و با متانول شست‌وشو داده شده سپس درون گرم‌خانه مدل BM120E ساخت ایران در دمای ۴۰°C خشک شدند. به‌منظور سنتز نانوذرات SiO_2/ZIF-8، ابتدا مخلوط دارای ۰/۲ g نانوبلور ZIF-8، و ۵۰ mL آب مقطر، ۸ mL آمونیاک و ۲۵۰ mL اتانول تهیه شد. سپس، ۵ mL تترااتیل ارتوسیلیکات قطره‌قطره طی همزدن به آن اضافه شد. پس از آن، ماده حاصل به‌مدت ۱۲ h تحت همزدن در دمای محیط باقی ماند تا محلولی شیری‌رنگ به‌دست آید. سپس، با روش مرکزگریزی، ماده جامد شیری‌رنگ جدا و به‌مدت یک‌شب درون گرم‌خانه با دمای ۵۰°C نگه‌داری شد [۱۹].

ساخت زیرلایه نانوکامپوزیتی

در پژوهش حاضر، برای ساخت غشای نامتقارن پلی‌اترسولفون از روش وارونگی فاز با رسوب‌دهی غوطه‌وری استفاده شد. بر این اساس، محلول کاملاً یکنواختی از پلیمر در حلال مناسب تهیه شد. ابتدا، ٪۱۴ وزنی پلی‌اترسولفون، ٪۲ وزنی پلی‌وینیل پیرولیدون و نیز مقدارهای ۰/۲، ۰/۴ و ٪۰/۶ وزنی نانوذره SiO_2/ZIF-8 در حلال دی‌متیل‌فرامید حل شدند. فرایند حل‌شدن به‌مدت ۶ h ادامه یافت. سپس، محلول پلیمری دور از نور به‌مدت ۲ h بدون همزدن نگه‌داشته شد تا حباب‌های احتمالی از محلول خارج شوند. سپس، محلول با فیلم‌کش روی پارچه پلی‌استری با ضخامت ۱۰۰ µm کشیده شده و بلافاصله درون حمام شامل آب مقطر غوطه‌ور شد تا جدایی فاز اولیه رخ دهد (غشاها درون آب به‌مدت یک‌روز نگه‌داری شدند). در نهایت، غشاها از آب خارج شده و در دمای محیط میان کاغذ صافی قرار داده شدند تا خشک شوند [۱۹].

ساخت غشای کامپوزیتی اسمز مستقیم

غشاهای لایه‌نازک کامپوزیتی با روش پلیمرشدن بین‌سطحی تهیه شدند که در آن دو مونومر فعال آلی (تری‌مزوئیل کلرید) (TMC) و آبی (متافنیلن دی‌آمین) (MPD) با هم واکنش داده و ساختار شبکه‌ای را تشکیل دادند. در این روش، ابتدا زیرلایه فرافیلتری به‌مدت ۲ min در محلول آبی دارای ٪۲ متافنیلن دی‌آمین غوطه‌ور شد. غشای غوطه‌ور پس از خروج از محلول آبی، به‌منظور اطمینان از حذف محلول آمینی اضافه روی سطح و نیز به‌منظور حذف حباب‌های کوچک تشکیل‌شده روی سطح به‌صورت عمودی در دمای محیط قرار گرفت و با نوار لاستیکی سطح غشای اشباع‌شده پاک شد. پس از این مرحله، زیرلایه پلی‌اترسولفونی به‌مدت ۳۰ s در محلول آلی ٪۰/۱ وزنی تری‌مزوئیل کلرید درون نرمال هگزان غوطه‌ور شد. پس از آن، غشا از محلول بیرون آورده شد و برای تثبیت لایه و انجام فرایند پلیمرشدن، به‌مدت ۵ min درون گرم‌خانه با دمای ۸۰°C قرار داده شد. سپس، غشاها از گرم‌خانه خارج شده و تا زمان بررسی درون آب مقطر و دور از نور نگه‌داری شدند [۲۰].

ساخت سامانه آزمایشگاهی اسمز مستقیم

برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته‌شده در فرایند اسمز مستقیم از سامانه جریان عرضی مطابق شکل ۱ استفاده شد. محلول خوراک و محلول اسمزی با دو پمپ مجزا به درون محفظه غشایی هدایت می‌شوند که هر یک از دو محلول با یک سمت غشا در تماس قرار می‌گیرند. برای کنترل دقیق فشار در هر دو سمت محفظه غشا از فشارسنج استفاده شد. جریان خوراک و محلول اسمزی پس از ورود به محفظه غشایی از روی سطح غشا عبور می‌کنند و از آن خارج می‌شوند. محلول خوراک و اسمزی با استفاده از دو پمپ دیافراگم



شکل ۱- سامانه آزمایشگاهی در فرایند اسمز مستقیم.

Fig. 1. Laboratory system in forward osmosis process.

مدل KJ-2000 ساخت تایوان به‌طور مجزا با سرعت یکسان جریان می‌یابند. جریان‌های ورودی پس از تماس با سطح غشا از طرف دیگر خارج می‌شوند و به ظرف اولیه بازمی‌گردند. این سامانه شامل دو شیر در خروجی محفظه برای کنترل فشار روی سطح غشا و دو شیر برای کنترل جریان است. همچنین، دو فشارسنج در مسیر خوراک و محلول اسمزی قرار داده شد. محفظه دربرگیرنده غشا (سل) شامل دو کانال مجزا با طول ۸۰ mm عرض ۳۷ mm و ارتفاع ۵ mm برای ورود و خروج جریان بود که به‌وسیله غشای FO از هم جدا می‌شدند. سطح مؤثر این محفظه حدود ۳۰ cm^2 و در هر دو طرف محفظه یکسان بود.

اندازه‌گیری مشخصات جداسازی غشا

مؤلفه‌های اصلی جداسازی غشاهای اسمز مستقیم با فرایند عرضی در سامانه اسمز معکوس اندازه‌گیری شدند. در این حالت، فشار ۲/۵ bar در سمت خوراک اعمال شده و فاز تراوش‌کرده از غشا به‌منظور تعیین خواص از نظر شار و غلظت نمک نسبت به فشار اعمالی ارزیابی شد. بر این اساس، قابلیت تراوایی آب (A, $L/m^2h.bar$) با استفاده از آب خالص به‌عنوان خوراک و به‌کمک معادله (۱) اندازه‌گیری شد:

$$A = \frac{J}{\Delta P} \qquad (۱)$$

در این معادله، ΔP فشار اعمال‌شده در سمت خوراک و J شار آب عبوری از غشا در فشار عملیاتی مدنظر است. مقدار پس‌زنی نمک سدیم کلرید (R) و قابلیت نفوذپذیری آن (B) با استفاده از محلول ۴۰ میلی‌مولار نمک سدیم کلرید به‌عنوان خوراک با سامانه اسمز معکوس در فشار ۲/۵ bar اندازه‌گیری شد. برای محاسبه مقدار پس‌زنی (R,٪)، رسانش‌سنج مدل WA-2017SD ساخت تایوان به‌کار گرفته شد. مقدار رسانندگی الکتریکی خوراک و محلول نفوذکرده از غشا اندازه‌گیری شد و مقدار R از معادله (۲) به‌دست آمد:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_F} \qquad (۲)$$

در این معادله، C_F رسانندگی الکتریکی جریان خوراک و C_p رسانندگی الکتریکی جریان تراوش کرده است. بدین‌ترتیب قابلیت نفوذپذیری نمک (B, $L/m^2.h$) از معادله (۳) به‌دست آمد [۲۱]:

$$B = \left(\frac{1-R}{R}\right)[A\,(\Delta P - \Delta\pi)] \qquad (۳)$$

در این معادله، A، ΔP، $\Delta\pi$ و R به‌ترتیب تراوایی آب، اختلاف فشار هیدرولیکی، اختلاف فشار اسمزی و پس‌زنی نمک هستند.

اندازه‌گیری عملکرد اسمز مستقیم

عملکرد فرایند اسمز مستقیم (شار آب) به‌کمک فرایند طراحی‌شده مانند شکل ۱ اندازه‌گیری شد. محلول خوراک و اسمزی با سرعت یکسان ۸۰۰ mL/min به جریان درآمدند. از محلول نمک سدیم کلرید ۲ مولار به‌عنوان محلول اسمزی و محلول ۱۰ میلی‌مولار آب نمک به‌عنوان خوراک استفاده شد. برای به‌دست‌آوردن داده‌های متوسط، آزمایش‌ها سه‌مرتبه تکرار شدند. با اندازه‌گیری تغییرات وزن خوراک در بازه زمانی مشخص، شار آب اسمز مستقیم (J_w, $L/m^2.h$) از معادله (۴) به‌دست آمد:

$$J_w = \frac{\Delta V_{feed}}{A_s \Delta t} = \frac{\Delta m_{feed}}{A_s \Delta t \rho_{feed}} \qquad (۴)$$

در این معادله، ΔV_{feed} و Δm_{feed} به‌ترتیب تغییرات حجم و وزن خوراک، ρ_{feed} چگالی خوراک، A_s مساحت سطح فعال غشا و Δt زمان انجام فرایند هستند. شار نمک (J_s, $g/m^2.h$) غشاهای FO با اندازه‌گیری تغییرات مقدار رسانندگی الکتریکی محلول خوراک و تبدیل آن به غلظت نمک، از معادله (۵) تعیین شد:

$$J_s = \frac{V_t C_t - V_0 C_0}{A_m \times \Delta t} \qquad (۵)$$

در این معادله، V_t و C_t به‌ترتیب حجم نهایی و غلظت نهایی خوراک و V_0 و C_0 به‌ترتیب حجم اولیه و غلظت اولیه خوراک هستند [۲۲].

اندازه‌گیری مؤلفه ساختاری غشا

مؤلفه ساختاری غشا (S) از ویژگی‌های مهم غشاهای اسمز مستقیم است که با توجه به معادله (۶)، به ضخامت (l)، پیچ‌وخم حفره‌ای غشا (τ) و مقدار تخلخل (ε) وابسته است:

$$\tau = \frac{\varepsilon S}{l} \qquad (۶)$$

غشایی با S بزرگ تحت تأثیر شدید پدیده نامطلوب ICP است. بر این اساس مدل کلاسیک ICP، S با استفاده از متناسب‌سازی داده‌های تجربی که در بخش تعیین عملکرد غشای FO به‌دست آمده‌اند، از معادله‌های (۷) و (۸) تعیین می‌شود [۲۳]:

در حالتی که لایه گزینش‌پذیر غشا به سمت محلول خوراک باشد:

$$S = \frac{D}{J_w}\left[\ln\frac{A\pi_{draw} + B}{A\pi_{feed} + J_w + B}\right] \qquad (۷)$$

و در حالتی که لایه گزینش‌پذیر غشا به سمت محلول اسمزی باشد:

$$S = \frac{D}{J_w}\left[\ln\frac{A\pi_{draw} - J_w + B}{A\pi_{feed} + B}\right] \qquad (۸)$$

در این معادله، D ضریب نفوذ جزء حل‌شده ($۱/۶\times۱۰^{-۹}$ m^2/s) و π_{feed} و π_{draw} به‌ترتیب فشارهای اسمزی محلول خوراک (۰/۵ bar) و محلول اسمزی (۹۹ bar) هستند. می‌توان با استفاده از معادله‌های (۷) و (۸) با داشتن شار آب، S را اندازه گرفت [۱۷].

تعیین تخلخل و شعاع متوسط حفره‌های غشا

مقدار تخلخل غشا (٪) با روش وزن‌سنجی (خشک و تر) از معادله (۹) تعیین شد:

$$\varepsilon = \frac{(m_{wet} - m_{dry})}{\frac{(m_{wet} - m_{dry})}{\rho_w} + \frac{m_{dry}}{\rho_p}} \qquad (۹)$$

در این معادله، m_{dry} و m_{wet} به‌ترتیب وزن غشای خشک و تر و ρ_w و ρ_p نیز به‌ترتیب چگالی آب و غشا هستند [۱۶].

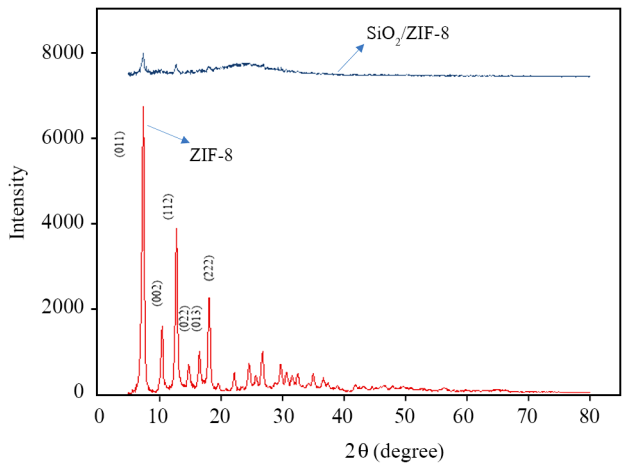
نتایج و بحث

پراش‌سنجی پرتو X (XRD)

ترکیب فاز و ساختار نمونه‌ها با آزمون پراش پرتو X به‌کمک پراش‌سنج X'Pert PRO MPD PA ساخت هلند بررسی شد. شکل ۲ الگوهای XRD ذرات ZIF-8 و SiO_2/ZIF-8 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، تعدادی پیک تیز در محدوده °۵ تا °۸۰ ظاهر شدند که نشانگر بلورش زیاد ذرات ZIF-8 است. تمام پیک‌های پراش تیز را می‌توان با پیک‌های (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳) و (۲۲۲) معین کرد. با توجه به شکل، سیلیکا جامدی بی‌نظم است. بنابراین، می‌توان پیک پراش گسترده جدید را در محدوده °۲۳ تشخیص داد و باقی پیک‌ها را به پیک‌های پراش ذره ZIF-8 نسبت داد [۲۴]. همچنین، کاهش پیک‌ها در SiO_2/ZIF-8 نسبت به ZIF-8 به‌دلیل بیشتربودن نسبت SiO_2 به ZIF-8 در نانوذرات SiO_2/ZIF-8 است.

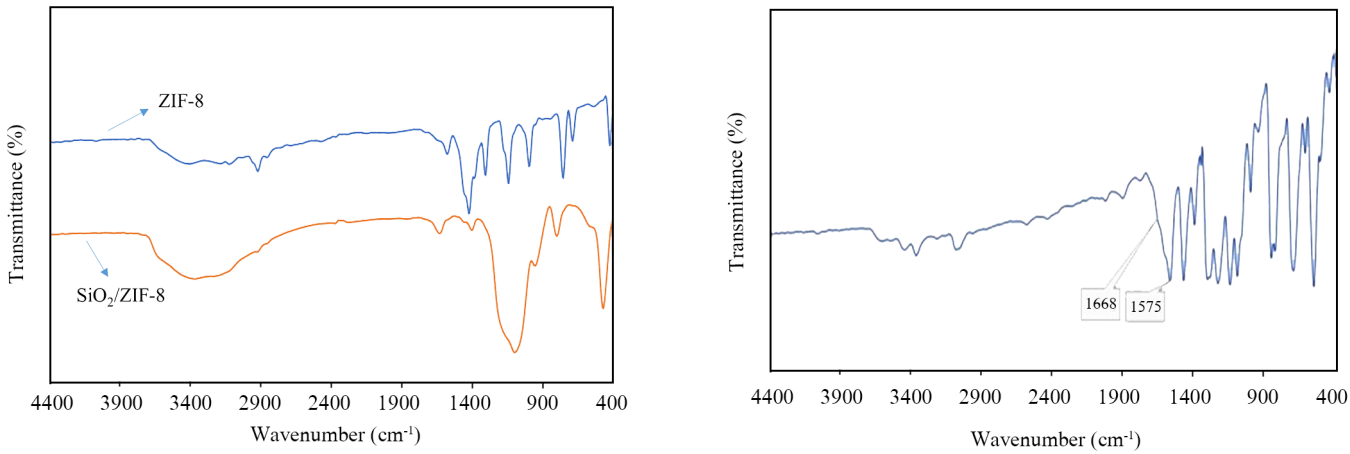
طیف‌سنجی FTIR

برای تأیید بیشتر ذرات تشکیل‌شده ZIF-8 و SiO_2، آزمون FTIR با طیف‌سنج مدل Bruker-IFS ساخت آلمان انجام شد. شکل ۳ (a) طیف FTIR ذرات ZIF-8 و SiO_2/ZIF-8 را نشان می‌دهد. برای ذرات ZIF-8، چهار پیک مشخصه در ۲۹۲۶، ۱۶۰۰، ۱۱۴۵ و ۹۹۵ cm^{-1} وجود دارد که به‌ترتیب ارتعاش‌های C-H، C=N و C-N را در حلقه ایمیدازول مشخص می‌کند. این پیک‌ها در ذرات SiO_2/ZIF-8 نیز ظاهر شدند. همچنین، دو پیک جدید ظاهرشده در محدوده ۴۷۱ و



شکل ۲- الگوهای XRD نانوذرات ZIF-8 و SiO_2/ZIF-8.

Fig. 2. XRD patterns of ZIF-8 and SiO_2/ZIF-8 nanoparticles.



شکل ۳- طیف‌های FTIR: (a) نانوذرات ZIF-8 و SiO_2/ZIF-8 و (b) غشای کامپوزیتی لایه‌نازک.

Fig. 3. FTIR spectra of: (a) ZIF-8 and SiO_2/ZIF-8 nanoparticles and (b) thin film composite membrane.

cm^{-1} ۱۰۹۰ به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si نسبت داده شدند [۲۴]. در شکل ۳ (b) طیف FTIR لایه رویی غشا برای تأیید تشکیل لایه رویی غشا نشان داده شده است. پیک‌های مشخصه آمید ظاهرشده در ۱۵۷۵ و cm^{-1} ۱۶۶۸ تأیید می‌کند، پلیمرشدن MPD و TMC در سطح بیرونی غشا به‌خوبی انجام شده است [۲۵].

بررسی زاویه تماس

آب‌دوستی سطح یا خاصیت ترشدگی غشاهای اسمز مستقیم ساخته‌شده با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل Cannon ساخت ژاپن بررسی شد. زاویه تماس نشانگر تمایل مایع به خیس‌کردن سطح جامد است. زاویه تماس کمتر به معنی تمایل بیشتر آب برای خیس‌کردن سطح و در نتیجه آب‌دوستی زیاد سطح است. همان‌طور که در جدول ۱ آمده است، کمترین زاویه تماس به غشای PES 0.2 مربوط است. دلیل این است که افزودن نانوذرات SiO_2/ZIF-8 تا غلظت ۰/۲٪ وزنی به ساختار غشا، باعث افزایش آب‌دوستی سطح غشا شده است. همچنین، افزایش نانوذرات تا ۰/۲٪ وزنی موجب افزایش زبری در زیرلایه غشا می‌شود و در نتیجه آن زاویه تماس آب کاهش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد، دلیل افزایش زاویه تماس در غلظت‌های بیشتر افزایش تجمع نانوذرات و کاهش تخلخل است.

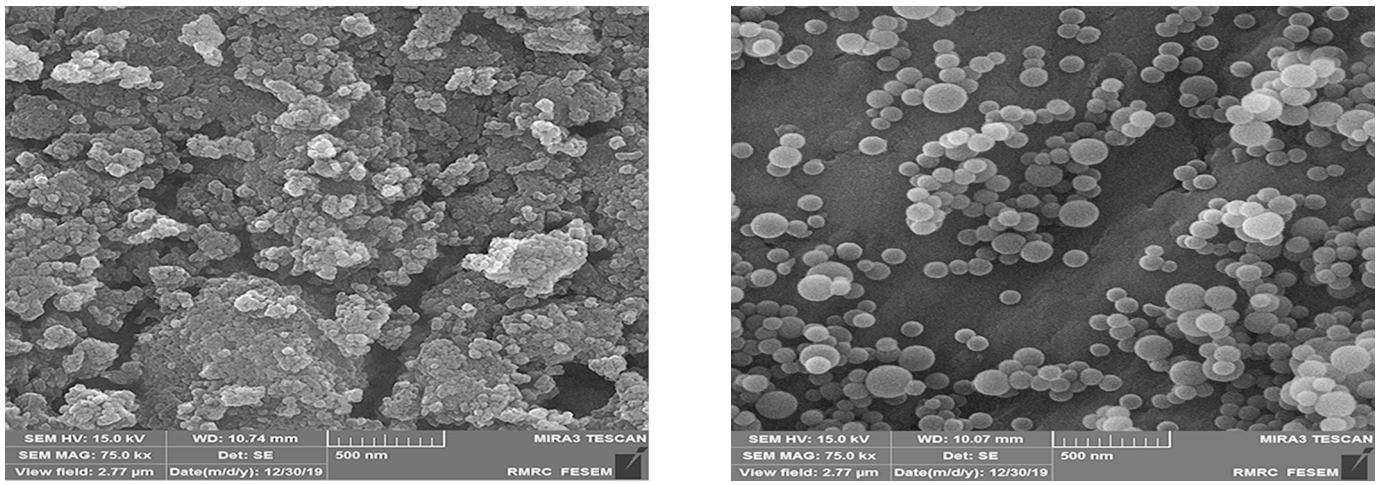
میکروسکوپی FE-SEM

ساختار ذرات سنتزشده با میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل TeScan-Mira III بررسی شد. عکس‌های FE-SEM ذرات ZIF-8 نشان داده‌شده در شکل ۴ ساختار چندوجهی نامنظم را نشان می‌دهد. با پوشش‌دهی SiO_2 روی ZIF-8، به‌وضوح دیده می‌شود، این تصویر به ساختار کروی تغییر پیدا کرده است که دلیل آن وجود ذرات SiO_2 است [۲۴،۲۶]. ساختار غشای سنتزشده نیز با آزمون FE-SEM بررسی شد. شکل‌شناسی سطح مقطع عرضی غشاهای ساخته‌شده در شکل ۵ بیانگر این مطلب است که تمام غشاهای ساخته‌شده ساختار نامتقارن دارند و شامل لایه بالایی ضخیم

جدول ۱- خواص و شار آب غشاهای ساخته‌شده.

Table 1. Properties and water flux of the produced membranes.

Membrane	Contact angel (degree)	Porosity (%)	S parameter (mm)	Water permeability ($L/m^2h.bar$)
PES	72.00±1.11	75.0±0.3	0.86±0.05	80.56±3.32
PES0.2	58.75±0.98	81.1±0.3	0.51±0.05	136.95±5.42
PES0.4	62.17±0.79	80.3±0.4	0.57±0.03	120.84±4.61
PES0.6	66.31±0.68	79.2±0.3	0.68±0.04	112.78±4.51

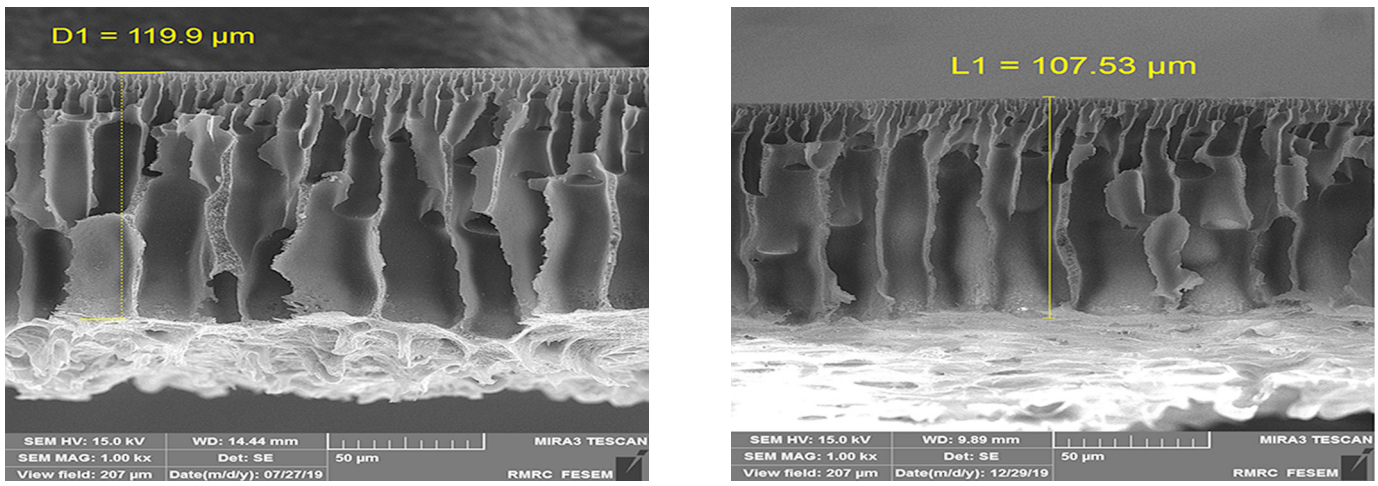


(a) (b)

شکل ۴- عکس‌های FE-SEM نانوذرات: (a) ZIF-8 و (b) SiO_2/ZIF-8.

Fig. 4. FE-SEM images of nanoparticles: (a) ZIF-8 and (b) SiO_2/ZIF-8.

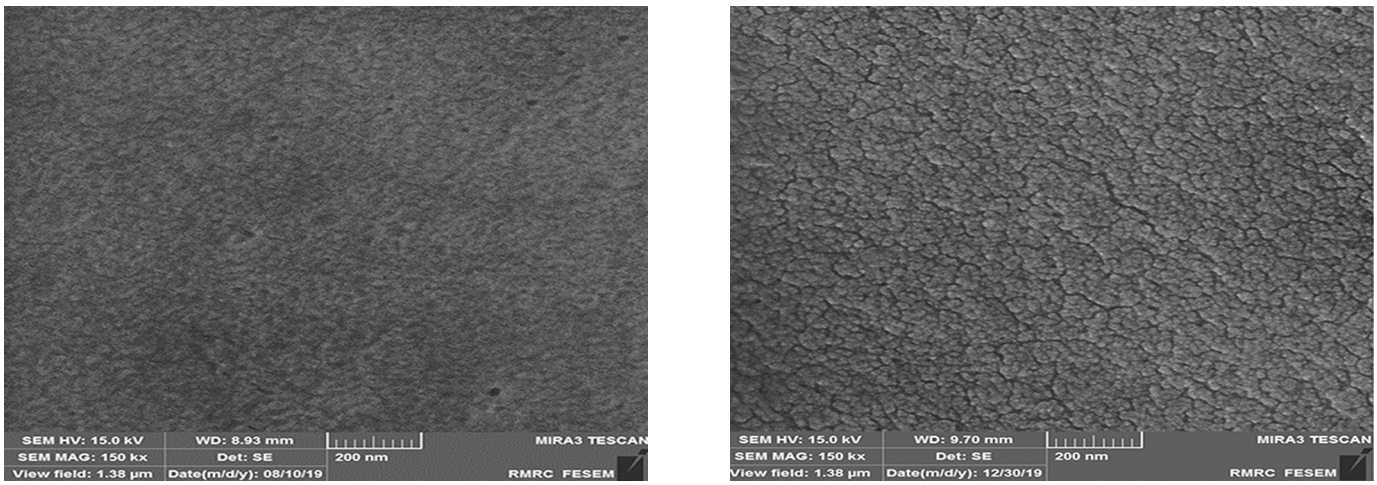
متخلخل با حفره‌های نزدیک هم درون ماتریس پلیمری و لایه‌ای با حفره‌های انگشتی است. در عکس‌هایی از مقطع عرضی غشاها دیده می‌شود، در زیرلایه‌های نانوکامپوزیتی وجود نانوذرات آب‌دوست SiO_2/ZIF-8 در محلول پلیمری سبب نفوذ راحت‌تر آب از حمام انقعاد به فیلم پلیمری می‌شود که با گسترش در حفره‌ای انگشتی و کاهش ضخامت همراه است. همچنین همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، غشای ساخته‌شده ساختار متخلخل‌تری نسبت به غشای بدون نانوذره دارد. با افزودن SiO_2/ZIF-8 به غشا همانند سایر نانوذرات آب‌دوست که به‌دلیل ماهیت آب‌دوستی گرایش به سمت آب دارند، احتمال نفوذ بخشی در حمام آب وجود دارد. این موضوع سبب شده است تا حرکت نانوذرات به سمت لایه رویی غشا متمایل شود و احتمال تجمع نانوذرات در نواحی سطحی افزایش یابد که می‌تواند سبب افزایش تخلخل شود. گفتنی است، بخش عمده مقدار نانوذرات باقی‌مانده در غشا موجب افزایش آب‌دوستی می‌شوند. در غلظت کم، نانوذرات SiO_2/ZIF-8 به‌دلیل تمایل زیاد به آب به‌عنوان ضدحلال و نیز ناپایدارکردن محلول قالب‌ریزی‌شده نسبت به ضدحلال، می‌توانند فرایند وارونگی فاز را شتاب دهند. در نتیجه، وجود این نانوذرات به افزایش بی‌ثباتی ترمودینامیکی فیلم



(a) (b)

شکل ۵- عکس‌های FE-SEM از سطح مقطع عرضی غشاها: (a) PES و (b) PES0.2.

Fig. 5. Cross sectional FE-SEM images of membranes: (a) PES and (b) PES0.2.



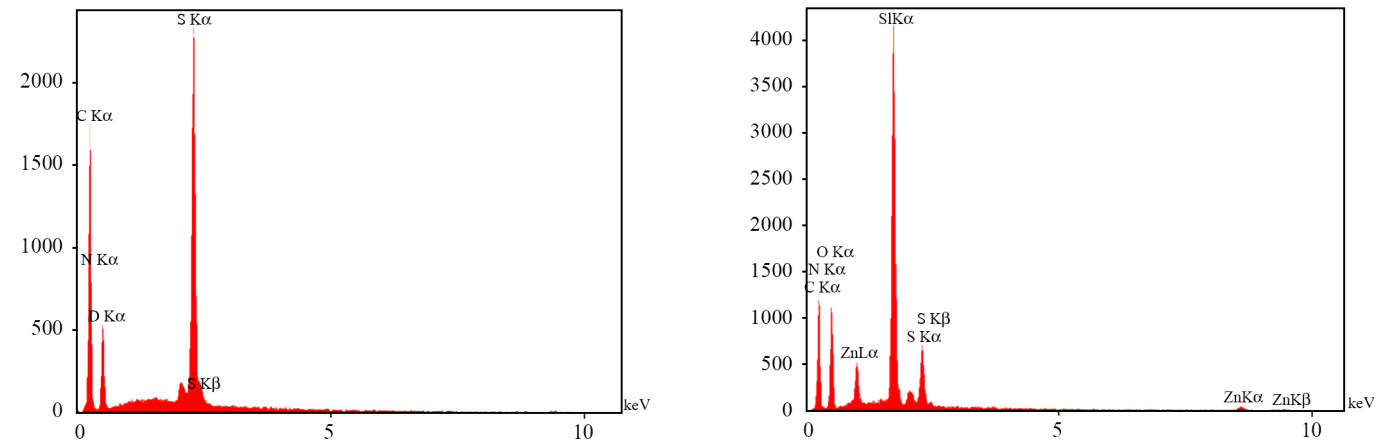
(a) (b)

شکل ۶- عکس‌های FE-SEM سطح غشاهای ساخته‌شده: (a) PES و (b) PES0.2.

Fig. 6. Surface FE-SEM images of the produced membranes: (a) PES and (b) PES0.2.

پلیمری منجر شده و ساختار متخلخل‌تری تشکیل شده است [۱۷]. الگوهای EDX از سطح غشای خام و غشای دارای نانوذره نیز در شکل ۷ نشان داده شدند. الگوی EDX سطح غشا وجود عنصر Zn و Si را در سطح غشا تأیید می‌کند که دلیلی برای وجود نانوذرات SiO_2/ZIF-8 در غشاست.

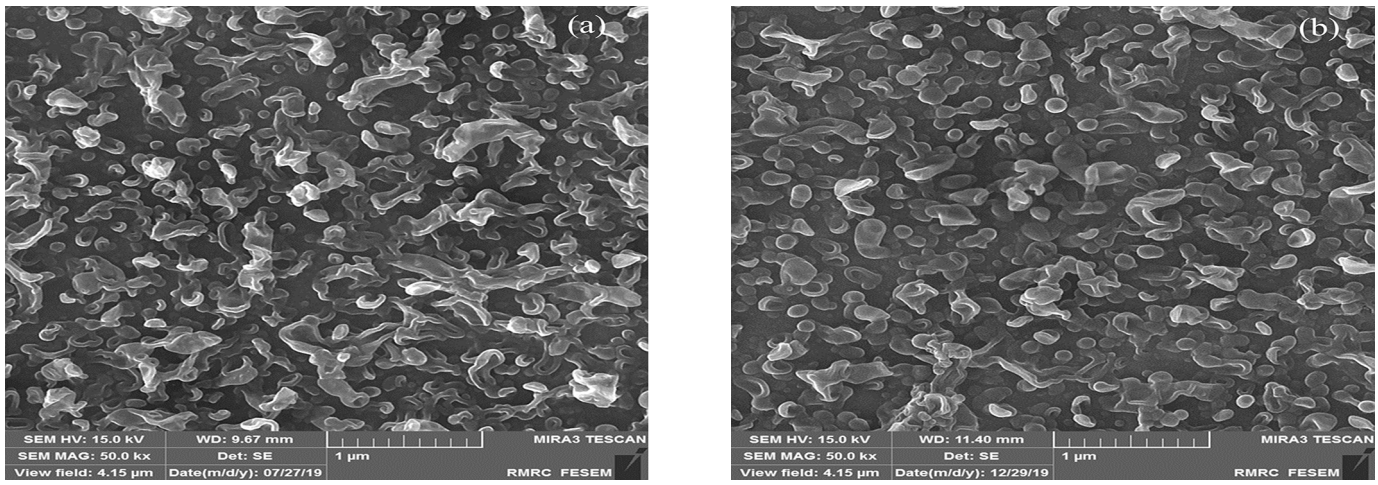
همچنین عکس‌های FE-SEM سطح لایه بالایی غشا، تشکیل این لایه را روی زیرلایه تأیید می‌کند. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، غشاهای کامپوزیتی اسمز مستقیم سنتزشده دارای ساختاری ناهموار در سطح هستند که این نوع ساختار ویژگی قابل پیش‌بینی برای غشاهای پلی‌آمیدی است که از واکنش پلیمرشدن بین‌سطحی متافنیلن‌دی‌آمین (MPD) و تری‌مزوئیل کلرید (TMC) ساخته می‌شوند. ضخامت لایه مزبور حدود ۵۰۰ nm است. همان‌طور که دیده می‌شود، با اضافه‌کردن نانوذرات ساختار لایه رویی غشا تغییر کرده است که این موضوع به‌دلیل واکنش نانوذرات توزیع‌شده در نواحی سطحی با مونومر آمینی و آلی در فرایند پلیمرشدن سطحی است. به‌عبارت دیگر، گروه‌های اکسیژن‌دار در نانوذرات $ZIF\text{-}8/SiO_2$ موجود در نواحی سطحی با مونومر MPD وارد واکنش می‌شوند. از طرفی، گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های کلرید اسید موجود در مونومر TMC برهم‌کنش دارند که



(a) (b)

شکل ۷- الگوهای EDX غشاها: (a) PES و (b) PES0.2.

Fig. 7. EDX patterns of membranes: (a) PES and (b) PES0.2.



(a) (b)

شکل ۸- عکس‌های FE-SEM از سطح بالایی غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک: (a) TFC و (b) TFN0.2.

Fig 8. Top surface FE-SEM images of thin film composite membranes: (a) TFC and (b) TFN0.2.

بر مقدار واکنش مونومرهای MPD و TMC اثر می‌گذارد.

بررسی شار زیرلایه غشاهای اسمز مستقیم

با توجه به نتایج جدول ۱، با افزایش نانوذرات SiO_2/ZIF-8 تا ٪۰/۲ وزنی، شار افزایش یافته است. این به‌دلیل خاصیت آب‌دوستی و تخلخل زیاد غشا با افزایش نانوذرات است. اما در مقدارهای بیشتر نانوذرات، کاهش شار با افزایش نانوذرات دیده می‌شود که این موضوع به‌دلیل کاهش تخلخل غشا و نیز بسته‌شدن حفره‌های غشا در اثر افزایش بیش از حد مقدار نانوذرات است.

عملکرد غشاهای ساخته‌شده در فرایند اسمز معکوس

مشخصات جداسازی غشاهای اسمز مستقیم در سامانه اسمز معکوس در فشار bar ۲/۵ اندازه‌گیری شدند. تراوش‌پذیری آب، نفوذپذیری و پس‌زنی نمک در جدول ۲ آمده است. غشاهای سنتزشده در مقایسه با غشاهای تجاری تراوش‌پذیری بیشتر و پس‌زنی نمک قابل قبول‌تری دارند. با افزایش نانوذرات تا ٪۰/۲ وزنی، شار آب افزایش می‌یابد که این به‌دلیل افزایش تخلخل غشا تا این مقدار وزنی و نیز آب‌دوستی زیاد نانوذرات است. افزایش آب‌دوستی باعث می‌شود، مولکول‌های آب با سرعت بیشتری از غشای اسمز مستقیم عبور کنند. از طرفی با افزایش مقدار نانوذرات مسیرهای عبور آب برای غشا بیشتر می‌شود که این دلیل اصلی برای افزایش شار غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک است. اما، در مقدارهای بیشتر نانوذرات کاهش شار با افزایش نانوذرات دیده می‌شود که به‌دلیل کاهش تخلخل و بسته‌شدن حفره‌های غشا در اثر اضافه‌کردن بیش از حد نانوذرات است. همچنین، کاهش ضخامت

جدول ۲- مقایسه خواص جداسازی غشاهای TFC/TFN ساخته‌شده با غشاهای تجاری CTA.

Table 2. Comparison the separation properties of TFC/TFN membranes produced with commercial CTA membranes.

Membrane	A^* ($L/m^2h.bar$)	B^* ($L/m^2.h$)	Rejection (%)	Ref.
TFC	1.92±0.18	0.28 ± 0.15	94.53±0.46	Current study
TFN0.2	2.98±0.20	0.52 ± 0.14	93.45±0.51	Current study
TFN0.4	2.75±0.15	0.47 ± 0.11	93.63±0.47	Current study
TFN0.6	2.57±0.17	0.42 ± 0.19	93.91±0.49	Current study
CTA-W	0.33	0.15	81.90	21
CTA-NW	0.46	0.1	94.10	21

*A:Water permeability, B: Salt permeability

جدول ۳- مقایسه عملکرد شار آب در فرایند FO غشاهای TFC/TFN ساخته‌شده با غشاهای تجاری CTA.

Table 3. Comparison of performance the FO water flux of TFC/TFN membranes produced with commercial CTA membranes.

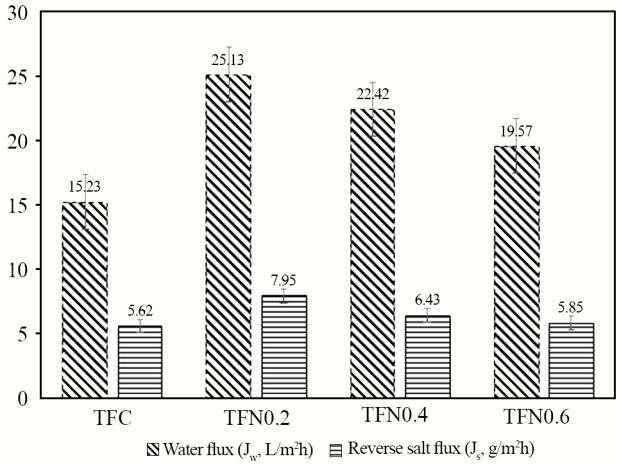
Membrane	J_w ($L/m^2.h$)	J_s ($g/m^2.h$)	Feed solution (Mm)	Draw solution (M)	Ref
TFC	15.23±0.51	5.62±0.28	10	2	Current study
TFN0.2	25.13±0.78	7.95±0.24	10	2	Current study
TFN0.4	22.42±0.69	6.43±0.25	10	2	Current study
TFN0.6	19.57±0.63	5.85±0.27	10	2	Current study
CTA-W	12.10	-	10	2	21
CTA-NW	8.50	-	10	2	21

لایه زیری به‌دلیل کاهش ناحیه مقاومت در برابر انتقال جرم به‌عنوان علت دیگری بر افزایش شار غشا می‌تواند به‌شمار آید. همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، با توجه به زیادبودن مقدار پس‌زنی در غشای خالص، پس از افزایش نانوذرات تا ٪۰/۲ وزنی، این مقدار تغییر چندانی نداشته است که این نشانگر کارایی قابل قبول غشای بهینه است. دلیل این اتفاق نیز می‌تواند بدین صورت باشد که وجود ذرات SiO_2 فقط برای افزایش شار آب بوده و نقشی در تغییرات پس‌زنی نمک نداشته است. از طرفی دیگر، به‌دلیل اندازه حفره‌های ذرات ZIF-8، این نانوذرات قابلیت عبور ذرات نمک را ندارند که می‌تواند تا حدی مقدار کاهش پس‌زنی نمک را جبران کند.

عملکرد غشاهای ساخته‌شده در فرایند اسمز مستقیم

در جدول ۳ عملکرد فرایند اسمز مستقیم غشاهای سنتزشده با غشاهای تجاری مقایسه شده است. بر اساس نتایج. غشای سنتزشده شار آب بیشتری نسبت به غشای تجاری دارد. همچنین، اثر نانوذرات بر فرایند اسمز مستقیم در شکل ۹ نشان داده شده است. شار آب و شار معکوس نمک با محلول ۱۰ میلی‌مولار کلرید سدیم به‌عنوان خوراک و محلول ۲ مولار سدیم کلرید به‌عنوان محلول اسمزی اندازه‌گیری شده که در این حالت محلول خوراک در تماس با لایه فعال است. شار آب اسمز مستقیم از ۱۵/۲۳ $L/m^2.h$به ۲۵/۱۳ $L/m^2.h$ با افزایش غلظت نانوذرات SiO_2/ZIF-8 افزایش می‌یابد. در واقع، زیرلایه‌ای که تراوش‌پذیری آب بیشتری داشته است، دارای شار آب بیشتری نیز بوده است. این افزایش شار به‌دلیل وجود نانوذرات SiO_2/ZIF-8 در ساختار ماتریس زیرلایه است که آب‌دوستی و تخلخل زیرلایه را بهبود داده است. مؤلفه ساختاری (S) که از خواص مهم غشای اسمز مستقیم است، می‌تواند تکمیل‌کننده توجیهات روند نتایج حاصل از شار آب غشاهای ساخته‌شده باشد. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، بارگذاری نانوذرات SiO_2/ZIF-8 به‌طور چشمگیری به کاهش مؤلفه ساختاری غشاهای بهبودیافته منجر شده است. به‌عنوان مثال، مقدار به‌دست‌آمده برای مؤلفه S غشای TFN0.2 نسبت به غشای خام کمتر بوده است. این نتیجه بیانگر بهبود شایان توجه بهره‌وری انتقال جرم به‌وسیله غشای مزبور است. البته تمام این بهبودهای حاصل‌شده برای ترکیب نانوذرات تا ٪۰/۲ وزنی است. در مقدارهای بیشتر نانوذرات، کاهش شار غشاهای نانوکامپوزیتی نشانگر این است که اضافه‌کردن بیش از حد نانوذرات نه فقط اثر مثبتی بر عملکرد غشاهای سنتزشده ندارد، بلکه باعث کاهش عملکرد غشا نیز می‌شود.

همچنین با توجه به شار معکوس جزء حل‌شونده در شکل ۹، با اضافه‌کردن نانوذرات به ساختار غشا شار معکوس جزء حل‌شونده



شکل ۹- شار آب و شار نمک برگشتی از غشاهای ساخته‌شده در فرایند اسمز معکوس.

Fig 9. Water flux and reverse salt flux of the produced membranes in forward osmosis process.

به‌مقدار بسیار ناچیزی افزایش یافته است که این افزایش مطابق با کاهش پس‌زنی غشا در اثر اضافه‌کردن نانوذرات است. نتایج عملکرد غشاهای ساخته‌شده در فرایند اسمز مستقیم به‌طور واضح دلالت بر آن دارد که کارایی غشای بهبودیافته با استفاده از نانوذرات SiO_2/ZIF-8 نسبت به غشاهای تجاری اسمز مستقیم ساخته‌شده بیشتر است. نتیجه مزبور نشانگر این موضوع بوده که ترکیب نانوذرات در لایه زیری غشا روش بسیار مناسبی برای بهبود عملکرد غشاهای اسمز مستقیم است.

نتیجه‌گیری

در فرایند اسمز مستقیم برای بهترشدن کارایی غشا، نانوذرات SiO_2/ZIF-8 به‌خوبی درون زیرلایه غشاهای کامپوزیتی لایه‌نازک قرار گرفتند. نتایج نشان داد، نانوذرات SiO_2/ZIF-8 می‌توانند غشای اسمز مستقیم را تا مقدار پذیرفتنی از لحاظ کارایی و قابلیت بهبود دهند. همچنین بررسی خواص غشا نشان داد، وجود نانوذرات SiO_2/ZIF-8 در زیرلایه غشا باعث بهبود خواص آن، شامل تراوش‌پذیری و مؤلفه ساختاری شده است. شار آب غشای اسمز مستقیم نانوکامپوزیتی لایه‌نازک به‌طور چشمگیری از ۱۵/۲۳ $L/m^2.h$ به ۲۵/۱۳ $L/m^2.h$ افزایش یافت. بهبود شار آب اسمز مستقیم را می‌توان نیز به کمترشدن S از ۰/۸۶ mm به ۰/۵۱ mm نسبت داد. خاصیت آب‌دوستی و تخلخل نانوذرات SiO_2/ZIF-8 باعث بیشترشدن سرعت انتقال آب از داخل غشا شده است. فرصت بهبود هم‌زمان شار آب اسمز مستقیم و آب‌دوستی زیرلایه و لایه فعال همراه با نبود عوارض جانبی در گزینش‌پذیری غشا، نانوذرات SiO_2/ZIF-8 را برای بهبود غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک اسمز مستقیم پیشنهاد می‌دهد.

مراجع

1. Wafa S., Pathak N., Shon H., and Hilal N., Forward Osmosis Membranes and Processes: A Comprehensive Review of Research Trends and Future Outlook, *Desalination,* **485**, 114455, 2020.
2. Zirehpour A., Rahimpour A., Khoshhal S., Firouzjaei M.D., and Ghoreyshi A.A., The Impact of MOF Feasibility to Improve the Desalination Performance and Antifouling Properties of FO Membranes, *RSC Adv*., **6**, 70174-70185, 2016.
3. Youngpil C., Mulcahy D., Zou L., and Kim S., A Short Review of Membrane Fouling in Forward Osmosis Processes, *Membranes*, **7**, 30, 2017.
4. Zirehpour A., Rahimpour A., and Ulbricht M., Nano-sized Metal Organic Framework to Improve the Structural Properties and Desalination Performance of Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane, *J. Membr. Sci.*, **531**, 59-67, 2017.
5. Khorshidi B., Bhinder A., Thundat T., Pernitsky D., and Sadrzadeh M., Developing High throughput Thin Film Composite Polyamide Membranes for Forward Osmosis Treatment of SAGD Produced Water, *J. Membr. Sci*., **511**, 29-39, 2016.
6. Hawari A., Kamal N., and Altaee A., Combined Influence of Temperature and Flow Rate of Feeds on the Performance of Forward Osmosis, *Desalination*, **398**, 98-105, 2016.
7. Hartanto Y., Zargar M., Cui X., and Shen Y., Thermoresponsive Cationic Copolymer Microgels as High Performance Draw Agents in Forward Osmosis Desalination, *J. Membr. Sci.*, **518**, 273-281, 2016.
8. Qasim M., Mohamed B., Darwish N.N., Darwish N.A., and Hilal N., Reverse Osmosis Desalination: A State-of-the-Art Review, *Desalination*, **459**, 59-104, 2019.
9. Zi Y., Zhou Y., Feng Z., Rui X., Zhang T., and Zhang Z., A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification, *Polymers*, **11**, 1252, 2019.
10. Khorshidi B., Thundat T., Fleck B., and Sadrzadeh M., Thin Film Composite Polyamide Membranes: Parametric Study on the Influence of Synthesis Conditions, *RSC Adv*., **5**, 54985-54997, 2015.
11. Fan X., Liu Y., Quan X., and Chen S., Highly Permeable Thin-Film Composite Forward Osmosis Membrane Based on Carbon Nanotube Hollow Fiber Scaffold with Electrically Enhanced Fouling Resistance, *Environ. Sci. Technol.,* **52**, 1444-1452, 2018.
12. Rastogi Navin K., Forward Osmosis: Principles, Applications, and Recent Developments, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 3-35, 2020.
13. Emadzadeh D., Lau W., Matsuura T, Rahbari-Sisakht M., and

Ismail A.F, A Novel Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane Prepared from PSf–TiO_2 Nanocomposite Substrate for Water Desalination, *Chem. Eng. J.*, **237**, 70-80, 2014.

14. Emadzadeh D., Lau W., Matsuura T., and Ismail A.F., Synthesis and Characterization of Thin Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane with Hydrophilic Nanocomposite Support to Reduce Internal Concentration Polarization, *J. Membr. Sci.*, **449**, 74-85, 2014.
15. Safarpour M., Khataee A.R., and Vatanpour V., Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane Modified by Reduced Graphene Oxide/TiO_2 with Improved Desalination Performance, *J. Membr. Sci.,* **489**, 43-54, 2015.
16. Ghanbari M., Emadzadeh D., Lau W., Riazi H., Almasi D., and Ismail A.F., Minimizing Structural Parameter of Thin Film Composite Forward Osmosis Membranes Using Polysulfone/ Halloysite Nanotubes as Membrane Substrates, *Desalination*, **377**, 152-161, 2016.
17. Darabi R.R., Peyravi M., Jahanshahi M., and QhoreyshiAmiri A.A., Decreasing ICP of Forward Osmosis (TFN-FO) Membrane through Modifying PES-Fe_3O_4 Nanocomposite Substrate, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 2311-2324, 2017.
18. Arjmandi M., Peyravi M., Chenar M.P., and Jahanshahi M., Channelization of Water Pathway and Encapsulation of DS in the SL of the TFC FO Membrane as a Novel Approach for Controlling Dilutive Internal Concentration Polarization, *Environ. Sci*., *Water Res. Technol.*, **5**, 1436-1452, 2019.
19. Ma N., Wei J., Qi S., Zhao Y., and Gao Y., Nanocomposite Substrates for Controlling Internal Concentration Polarization in Forward Osmosis Membranes, *J. Membr. Sci.*, **441**, 54-62, 2013.
20. Wei J., Qiu C., and Tang. C., Synthesis and Characterization of Flat-Sheet Thin Film Composite Forward Osmosis Membranes, *J. Membr. Sci.,* **372**, 292-302, 2011.
21. Zhang S., Wang K.Y., Chung T.S., Chen H., Jean Y.C., and Amy G., Well-constructed Cellulose Acetate Membranes for Forward Osmosis: Minimized Internal Concentration Polarization with an Ultra-Thin Selective Layer, *J. Membr. Sci.,* **360**, 522-535, 2010.
22. Xu Y., Li X., Lin Y., Malde C., and Wang R., Synthesis of ZIF-8 Based Composite Hollow Fiber Membrane with a Dense Skin Layer for Facilitated Biogas Upgrading in Gas-Liquid Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.*, **585**, 238-252, 2019.
23. Zhou Z., Lee J.Y., and Chung T.S., Thin Film Composite Forward-Osmosis Membranes with Enhanced Internal Osmotic Pressure for Internal Concentration Polarization Reduction, *Chem. Eng. J.*, **249**, 236-245, 2014.
24. Wu C., Liu Q., Chen R., Liu J., Zhang H., Li R., Takahashi K., Liu P., and Wang J., Fabrication of ZIF-8@SiO_2 Micro/Nano Hierarchical Superhydrophobic Surface on AZ31 Magnesium Alloy with Impressive Corrosion Resistance and Abrasion Resistance, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **9**, 11106-11115, 2017.
25. Zha S., Guoyin Zhang P., Liu N., Robert L., and Yu J., Experimental Study of PES/SiO_2 Based TFC Hollow Fiber Membrane Modules for Oilfield Produced Water Desalination with Low-Pressure Nanofiltration Process, *J. Ind. Eng. Chem.,* **44**, 118-125, 2016.
26. Fu Y.Y, Yang C.X., and Yan X.P., Fabrication of ZIF-8@SiO_2 Core–Shell Microspheres as the Stationary Phase for High-Performance Liquid Chromatography, *Chem. A: Eur. J.,* **19**, 13484-13491, 2013.