Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 36, No. 4, 393-407
October-November 2023
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3421.2245

Fabrication of Bi-layer Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Chitosan/Zeolite Nanocomposite Layer

Mahdi Najafpour, Zahra Jiriaei Sharahi, Saba Sohrabnejad, Sahar Karami, Sayed Mohsen Hosseini*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Postal Code 38156-8-8349, Arak, Iran

Received: 15 July 2023, accepted: 18 November 2023

ABSTRACT

Hypothesis: This study constituted the effect of chitosan-zeolite active nanocomposite layer formation on the morphological, physico-chemical and separation properties, as well as the anti-fouling performance of the polyethersulfone-based nanofiltration membrane.
Methods: The nanofiltration-based membrane was prepared by phase inversion method and its surface was modified through the dip-coating technique in the polymeric solution. The properties of the prepared membranes were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry, 3D surface images, contact angle, water content, pure water flux, salt and heavy metal rejection and anti-fouling performance techniques.
Findings: The FTIR analysis results confirmed the formation of the chitosan/zeolite nanocomposite layer on the polyether sulfone-based membrane. Moreover, the scanning electron microscopy images of the surface and cross-section of the prepared membranes showed the formation of an active layer on the membrane surface. The results of surface analysis showed that the surface modification reduced the surface roughness of the membrane. In addition, the use of zeolite nanoparticles on the surface layer caused to an increase in the membrane water content. The pure water flux of bilayer modified membrane showed an increase in water content of > 54% compared to the virgin membrane. The sodium sulfate salt rejection was measured > 70% for the bi-layer modified membrane. The chromium rejection increased from 69% for the virgin membrane to > 95% for the modified bi-layer membrane. The water contact angle results exhibited that the surface hydrophilicity of the membrane increased with the surface modification. The modified membranes showed superior antifouling ability as the flux recovery ratio increased from 85% to 93.6% and the irreversible resistance decreased considerably to 6.4%.

Keywords:
nanofiltration,
bi-layer membrane,
nanocomposite,
chitosan/zeolite,
heavy metals removal

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: S-Hosseini@Araku.ac.ir

Please cite this article using:
Najafpour M., Jiriaei Sharahi Z., Sohrabnejad S., Karami S., Hosseini S.M., Fabrication of Bi-layer Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Chitosan/Zeolite Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 393-407, 2023.

مقاله پژوهشی

ساخت غشای دولایه نانوصافشی بر پایه پلی‌اترسولفون با استفاده از لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-زئولیت

مهدی نجف‌پور، زهرا جیریایی شراهی، صبا سهراب‌نژاد، سحر کرمی، سید محسن حسینی*

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

دریافت: ۱۴۰۲/۴/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۲۷

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی وششم، شماره ۴،
صفحه ۴۰۷-۳۹۳، ۱۴۰۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3421.2245

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، اثر شکل‌گیری لایه فعال نانوکامپوزیتی کیتوسان-زئولیت بر خواص ساختاری، شیمی-فیزیکی و جداسازی و عملکرد ضدجرم‌گرفتگی غشای نانوصافشی بر پایه پلی‌اترسولفون مطالعه شد.

روش‌ها: غشای پایه نانوصافشی با روش تغییر فاز تهیه شد و سپس به‌کمک روش غوطه‌وری عمقی در محلول پلیمری اصلاح سطحی شد. مشخصات غشاهای تهیه‌شده با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپی الکترونی پویشی، پراش‌سنجی پرتو X، عکس‌های سه‌بعدی سطح، زاویه تماس، محتوای آب، شار آب خالص، پس‌زنی نمک و فلز سنگین و عملکرد ضدجرم‌گرفتگی ارزیابی شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، شکل‌گیری لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-زئولیت را بر سطح غشای پایه پلی‌اترسولفون تأیید کرد. همچنین، عکس‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی از سطح و مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده ایجاد لایه فعال روی سطح غشا را نشان داد. نتایج بررسی سطح غشا نشان داد، اصلاح سطح غشا سبب کاهش زبری سطح شده است. به‌کارگیری نانوذرات زئولیت در لایه سطحی باعث افزایش مقدار محتوای آب غشا شد. شار آب خالص غشای اصلاح‌شده دولایه ٪۵۴ نسبت به غشای پایه افزایش یافت. همچنین مقدار پس‌زنی نمک سدیم سولفات برای غشای اصلاح‌شده دولایه بیش از ٪۷۰ اندازه‌گیری شد. مقدار جداسازی یون کروم نیز از ٪۶۹ برای غشا پایه به ٪۹۵ برای غشای اصلاح‌شده افزایش یافت. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس آب نشان داد، خاصیت آب‌دوستی سطحی غشاها در اثر اصلاح سطح افزایش یافته است. افزون بر این، غشای اصلاح‌شده دولایه خاصیت ضدجرم‌گرفتگی زیادی نشان داد، به‌طوری که مقدار بازیابی شار از ٪۸۵ به ٪۹۳/۶ افزایش و مقدار مقاومت بازگشت‌ناپذیر از ٪۱۵ به ٪۶/۴ کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی
نانوصافش،
غشای دولایه،
نانوکامپوزیت،
کیتوسان-زئولیت،
حذف فلزات سنگین

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
S-Hosseini@Araku.ac.ir

مقدمه

امروزه به‌دلیل افزایش جمعیت کره زمین، خشکسالی و کمبود منابع آب شیرین، پاک‌سازی و بازیافت آب‌های آلوده موضوع بسیار مهم و حیاتی تلقی می‌شود. طبق مطالعات پژوهشگران فقط ٪۳ از کل آب‌های روی زمین شیرین هستند که عمده این منابع در یخچال‌های قطبی قرار داشته و انسان‌ها حدوداً فقط به ٪۱ از آب‌های شیرین دسترسی دارند [۱،۲]. از طرفی با پیشرفت فزاینده صنایعی همچون فولاد، پتروپالایش و نساجی که باعث ایجاد آلودگی و تخریب منابع آبی کره زمین شده‌اند، تصفیه آب و پساب‌ها بسیار اهمیت پیدا می‌کند [۳]. یکی از راه‌حل‌های مطرح‌شده برای مرتفع‌کردن مشکل کم‌آبی، بازیافت و استفاده دوباره از فاضلاب‌هاست. در این راستا فرایندهای مختلفی همچون تقطیر، مخازن حذف زیستی و اکسایش به‌کار گرفته می‌شوند که عمده این روش‌ها مصرف انرژی و هزینه بهره‌برداری زیادی دارند. در این میان، فرایندهای غشایی با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد و انعطاف‌پذیری چون مصرف انرژی کم، آلایندگی کم و دقت جداسازی زیاد به‌طور چشمگیری گسترش یافته‌اند [۴،۵]. سامانه نانوصافشی یکی از مهم‌ترین فرایندهای غشایی است که به‌دلیل مصرف انرژی و هزینه کمتر نسبت به سایر فرایندهای غشایی به‌ویژه اسمز معکوس در کارهای تصفیه آب بسیار مورد توجه واقع شده است. امروزه از نانوصافش در انواع مراحل تصفیه آب از جمله نمک‌زدایی، حذف مواد شیمیایی، سبک‌سازی و حذف فلزات سنگین و رنگ استفاده می‌شود که با توجه به پس‌زنی مطلوب یون‌های چندظرفیتی، مقدار نفوذ زیاد و هزینه کم پیشرفت بسیار زیادی داشته است [۶،۷]. شار عبوری از این غشاها حدود ده برابر اسمز معکوس است. نانوصافش خاصیت بافری آب را حفظ می‌کند و مانع تغییرات زیاد pH می‌شود [۸–۱۱]. از مهم‌ترین ویژگی‌های غشاهای نانوصافشی می‌توان به آب‌دوستی زیاد، بار سطحی مناسب، پایداری شیمیایی مطلوب و مقاومت زیاد در برابر گرفتگی و رسوب اشاره کرد [۱۲–۱۴]. اصلاح و بهبود عملکرد غشاهای نانوصافشی در برابر جرم‌گرفتگی، دما و پایداری شیمیایی نیز موضوع مهم وضروری به‌نظر می‌رسد. این اصلاحات که به‌صورت ساختاری و نیز سطحی انجام می‌شود، به‌طور عمده در راستای بهبود خواص جداسازی و ضدجرم‌گرفتگی است. روش‌های متنوعی برای اصلاح این غشاها وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به پوشش سطحی، پلاسما و استفاده از نانوذرات معدنی اشاره کرد [۱۵–۲۰].

استفاده از نانوذرات یکی از روش‌هایی است که به‌واسطه آسانی ساخت و کارایی زیاد بسیار مورد توجه است. در این روش، نانوذرات معدنی نظیر زئولیت و تیتانیم اکسید را روی سطح غشا رسوب می‌دهند یا آن را وارد ساختار می‌کنند.

نانوذرات به‌وسیله سطح بسیار زیادی که در واحد جرم دارند و برخی خواص ویژه و منحصربه‌فرد خود، اثر چشمگیری بر خواص غشاها داشته‌اند [۲۱–۲۳]. به‌کمک این اصلاحات با توجه به گروه‌های عاملی و بار نانوذرات می‌توان به‌صورت هدفمند جداسازی را انجام داد و مشکلات و معایب غشا را مرتفع کرد. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه اصلاح سطح غشاها انجام شده است. Shenvi و همکاران [۲۴] غشای پلی‌اترسولفون اصلاح‌شده با کیتوسان را بررسی کردند. غشای پایه با روش غوطه‌وری تهیه شده و سپس با کیتوسان اصلاح شد. نتایج افزایش شار آب خالص و نیز افزایش پس‌زنی نمک به‌مقدار ٪۳۴ برای نمک سدیم کلرید و ٪۵۳ برای نمک منیزیم سولفات را نشان داد. Kim و همکاران [۲۵] اصلاح غشاهای اسمز معکوس پلی‌سولفونی را به‌کمک آمین و نانوذرات زئولیت بررسی کردند. نتایج مقدار پس‌زنی زیاد نمک سدیم کلرید و نیز شار آب خالص را نشان داد.

باقری‌پور و همکاران [۲۶] غشای پلی‌اترسولفون اصلاح‌شده با غلظت‌های متفاوت نانوکامپوزیت کربن فعال-کیتوسان را بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که آب‌دوستی غشا به‌طور شایان توجهی بهبود یافته است. اصلاح نانوذرات با کیتوسان موجب افزایش موقعیت‌های جذب شد و پس‌زنی نمک از ٪۶۸ برای غشا اصلاح‌نشده به ٪۹۵ برای غشا اصلاح‌شده افزایش داشت و به‌دلیل افزایش آب دوستی، خواص ضدجرم‌گرفتگی نیز بهبود یافت. Xu و همکاران [۲۷] غشای لایه نازک پلی‌آمیدی اسمز معکوس را طی دو مرحله ابتدا با سدیم هیپوکلریت، کلردار کرده و سپس به‌کمک اتصال زنجیرهای کیتوسان به سطح غشا، اصلاح کردند. غشای اصلاح‌شده با غلظت mg/L ۲۰۰ سدیم هیپوکلریت، مدت زمان کلردارکردن min ۵ و غلظت mg/L ۱۰۰۰ کیتوسان با بهترین عملکرد به‌عنوان غشای بهینه انتخاب شد. عملکرد این غشا با سدیم کلرید، منیزیم کلرید و سدیم سولفات بررسی شد. نتایج نشان داد، مقدار شار و پس‌زنی برای تمام نمک‌ها در غشاهای اصلاح‌شده نسبت به نمونه غشای اولیه بیشتر شده است. پژوهش دیگری درباره غشای لایه نازک پلی‌آمیدی اصلاح‌شده با زئولیت نشان داد، استفاده از این نانوذرات سبب افزایش شایان توجه نفوذپذیری آب و پس‌زنی نمک سدیم کلرید می‌شود [۲۸]. به‌طور کلی، زئولیت‌ها به‌دلیل ویژگی تبادل‌های یونی، آسانی تمیزکاری، نوع ساختار، خواص جذبی و افزایش بازده جداسازی کاربرد گسترده‌ای در تصفیه آب دارند. همچنین گزارش‌ها نشان می‌دهد، کیتوسان به‌عنوان پلی‌ساکاریدی طبیعی به‌دلیل داشتن ساختار بی‌نظیر، خواص چندبعدی، زیست‌سازگاری زیاد، گروه‌های

عاملی متنوع و عملکرد چندمنظوره توجه بسیاری از پژوهشگران را در زمینه‌های مختلف نظیر غشاها جلب کرده است. غشاهای دارای کیتوسان به‌دلیل وجود گروه‌های آمین و هیدروکسیل ظرفیت مناسبی در حذف فلزات و رنگ‌های آلی دارند [۳۲-۲۹]. تاکنون پژوهش‌های معدودی درباره اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر پایه پلی‌اترسولفون به‌کمک لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-زئولیت انجام شده است و بررسی مطالعات گزارشی درباره به‌کارگیری این نوع از غشاها در حذف فلز سنگین کروم از پساب را نشان نمی‌دهد. در این پژوهش اصلاح سطح غشای پلی‌اترسولفون با لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان و زئولیت انجام شد. اثر غلظت نانوذرات زئولیت در لایه نانوکامپوزیتی به‌کارگرفته‌شده بر خواص شیمی-فیزیکی و جداسازی غشاها نیز ارزیابی شد.

تجربی

مواد

از کیتوسان (وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰، ساخت شرکت Acros آمریکا)، نانوذرات زئولیت (اندازه کمتر از ۱۰۰ nm، ساخت آلمان)، دی‌متیل استامید (وزن مولکولی ۸۷/۱۲، چگالی ۰/۹۴ g/L، ساخت کره جنوبی)، اتیلن گلیکول (ساخت شرکت Merck آلمان) و پلی‌اترسولفون (وزن مولکولی ۵۸۰۰۰، ساخت شرکت BASF آلمان) استفاده شد. سایر مواد شیمیایی مصرفی در آزمایش‌ها، ساخت شرکت Merck آلمان بودند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشای پلی‌اترسولفون و اصلاح آن

در این پژوهش، ابتدا غشاهای پلی‌اترسولفون با روش تغییر فاز طی غوطه‌وری درون حمام ضدحلال ساخته شده، سپس با لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان-زئولیت به روش غوطه‌وری در محلول پلیمری اصلاح سطحی شدند [۳]. برای انجام این کار ابتدا مقدار مشخصی از پلی‌اترسولفون و پلی‌وینیل پیرولیدن در حلال دی‌متیل استامید در دمای محیط به‌مدت ۵ h به‌کمک همزن مغناطیسی Velp Scientifica, Multistirrer 6 ساخت ایتالیا حل شد تا محلول یکنواختی به‌دست آمد. سپس این محلول به‌مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار گرفت تا حباب‌های هوای درون آن خارج شوند. در گام بعد محلول پلیمری روی سطح صاف شیشه‌ای با استفاده از فیلم‌کش به ضخامت ۲۰۰ µm به‌طور یکنواخت قالب‌گیری شد. سپس، برای تکمیل فرایند ساخت، شیشه‌ها درون حمام آب مقطر غوطه‌ور شده تا جدایی فاز انجام و غشا از سطح شیشه جدا شود. در نهایت، غشاها با آب مقطر شسته شده و به‌مدت ۲۴ h درون آب مقطر نگهداری شده و در ادامه به‌مدت یک شبانه‌روز در میان دو کاغذ صافی خشک شدند.

پس از تهیه غشای پایه و انتخاب و برش بهترین نمونه، عملیات اصلاح غشا طی دو مرحله انجام شد. در مرحله اول مقدار مشخصی کیتوسان (۰/۴٪ وزنی) در دمای معمولی با افزودن چند قطره استیک اسید به آب بدون یون، با استفاده از همزن مغناطیسی Parsonic مدل 11S ساخت ایران، حل و همگن شد. سپس، هر یک از غشاهای پایه به‌مدت ۳۰ min در محلول مدنظر درون دستگاه حمام فراصوتی قرار گرفتند. در مرحله بعد مقادیر مشخصی از نانوذرات زئولیت با همزن مغناطیسی درون آب مقطر توزیع شد. پس از اطمینان از توزیع یکنواخت نانوذرات در محلول، مقدار ۰/۵ mL اتیلن گلیکول به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی به محلول اضافه شد. سپس، غشاهایی که در مرحله اول با کیتوسان پوشش یافتند، درون محلول دارای نانوذرات قرار داده شدند و مقدار ۰/۶٪ وزنی پتاسیم پرسولفات به‌عنوان آغازگر قطره‌قطره به محلول اضافه شد و غشاها به‌مدت ۳۰ min درون دستگاه فراصوت قرار گرفتند. نمونه‌ها به‌مدت ۹۰ min درون آون SANEE. V. S. Co ساخت ایران در دمای ۶۰°C قرار داده شده و پس از آن به‌مدت ۳۰ min با آب بدون یون شسته شدند. ترکیب درصد محلول‌های استفاده‌شده در ساخت و اصلاح غشاها در جدول ۱ آمده است.

بررسی ساختاری و شیمیایی غشاها

برای بررسی شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3,TESCAN استفاده شد. طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Bruker, Alpha Series برای بررسی ساختار شیمیایی غشاها و پراش‌سنج پرتو X ساخت شرکت HITACHI به‌کار گرفته شد. مقدار زبری سطح غشاها، به‌کمک عکس‌های سه‌بعدی سطح بررسی شد. عکس‌های سه‌بعدی با نرم‌افزار Femtoscan نسخه 2.3.10 ارزیابی شدند.

مقدار محتوای آب و آزمون زاویه تماس

برای انجام این آزمون ابتدا نمونه‌ها با اندازه یکسان از غشاها برش داده شده و پس از خشک‌کردن درون آون و رسیدن به وزنی ثابت، وزن آن‌ها ثبت شد. در گام بعد نمونه‌ها به‌مدت ۲۴ h درون آب مقطر قرار گرفتند و پس از آن با کاغذ صافی رطوبت اضافی سطح نمونه‌ها گرفته شد و وزن‌کشی انجام شد [۳۳].

جدول ۱- ترکیب‌بندی محلول‌ها در غشاهای تهیه‌شده در این پژوهش.

Table 1. Compostion of solutions for the prepared membranes in this study.

Membarne	Zeolite (%wt)	Chitosan solution (%wt)	PES (%wt)	PVP (%wt)	DMAC (%wt)
P0	0.00	0.0	18	1	81
M0	0.00	0.4	18	1	81
M1	0.25	0.4	18	1	81
M2	0.50	0.4	18	1	81
M3	1.00	0.4	18	1	81

$$\text{Water content}\,\% = [(W_{wet} - W_{dry})/W_{dry}] \times 100 \quad (۱)$$

در این معادله، W_{dry} و W_{wet} به‌ترتیب وزن خشک و تَر غشاهاست.

به‌منظور حداقل‌سازی خطای آزمایش، اندازه‌گیری‌ها برای هر غشا سه مرتبه تکرار و سپس مقدار میانگین آن‌ها گزارش شده است. با آزمون زاویه تماس مقدار آب‌دوستی و آب‌گریزی سطحی غشاها نیز بررسی شد. تمام آزمون‌ها در دمای محیط و با قطره آب یون‌زدایی‌شده انجام شد. به‌منظور کاهش خطا در پنج نقطه از غشا این آزمایش تکرار شد.

درصد تخلخل غشاها و میانگین اندازه منفذهای سطحی

فضاهای آزاد موجود در ساختار غشا، تخلخل نامیده می‌شود. مقدار تخلخل از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\%\,\text{Porosity} = \left(\frac{W_w - W_d}{A \times L \times d_m}\right) \times 100 \quad (۲)$$

در این معادله، A سطح مؤثر غشا بوده که در تماس مستقیم با خوراک است ($۰/۰۰۱۱۹۴\ m^2$)، L ضخامت غشا (m) و d چگالی آب ($۳۱۰۰۰\ kg/m$) است.

برای اندازه‌گیری میانگین اندازه منفذهای سطحی نیز از نتایج داده‌های تخلخل و شار آب خالص استفاده می‌شود. با استفاده از معادله (۳) شعاع متوسط منفذها به‌دست آمد:

$$R_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\ \text{porosity})\ 8\eta LQ}{\text{porosity} \times A \times \Delta P}} \quad (۳)$$

در این معادله، η گران‌روی آب ($۸/۹ \times ۱۰^{-۴}$ Pa.s)، L ضخامت غشا (m)، Q شار آب خالص عبوری (m^3/s)، A سطح مؤثر غشا ($۰/۰۰۱۱۹۴\ m^2$) و ΔP فشارعملیاتی (۵ bar) است [۳۴،۳۵].

شار و پس‌زنی غشا

برای اندازه‌گیری مقدار شار و پس‌زنی از ماژول صافشی انتهابسته استفاده شد. برای اعمال نیروی محرکه از مخزن نیتروژن استفاده شد که دارای شیر تنظیم فشار خروجی بود. همچنین برای یکنواخت‌شدن و دقت بیشتر در اندازه‌گیری، غشاها به‌مدت ۱۵ min فشرده‌سازی شدند. سپس، مقادیر سیال خروجی از غشا در مدت زمان معین در استوانه مدرج جمع‌آوری و ثبت شد. شار غشاها با توجه به حجم سیال خروجی در واحد زمان و مقدار سطح غشا که در تماس با خوراک است، محاسبه شد [۳۴،۳۵]:

$$F = \frac{Q}{A \times t} \quad (۴)$$

در این معادله، F مقدار شار غشا و نشان‌دهنده شار آب خالص ($l/m^2.h$)، Q مقدار شار غشا (L)، A مساحت سطح غشا در تماس با خوراک ($۰/۰۰۱۱۹۴\ m^2$) و t زمان عبور آب مقطر (h) است. برای بررسی مقدار جداسازی غشاها از محلول نمک سدیم سولفات با غلظت ۱۰۰۰ mg/L استفاده شد. مقدار غلظت نمونه‌ها بر اساس رسانندگی نمونه و با رسانش‌سنج JENWAY4510 اندازه‌گیری شد. مقدار پس‌زنی از معادله (۵) محاسبه شد. در این معادله C_p نشان‌دهنده غلظت محلول خروجی از غشا و C_f غلظت اولیه محلول خوراک است.

$$\%\,\text{Rejection} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (۵)$$

جداسازی فلز

برای بررسی عملکرد جداسازی فلز از محلول کروم سولفات ($CrSO_4$) به‌عنوان خوراک با غلظت ۱۰۰ ppm نسبت به کروم استفاده شد. آزمایش در فشار ۵ bar انجام شد.

عملکرد در برابر جرم‌گرفتگی

مقاومت در برابر جرم‌گرفتگی از خواص مهم غشاهاست. در این آزمایش از محلول ppm ۸۰۰۰ شیر خشک برای بررسی خواص ضدجرم‌گرفتگی استفاده شد. برای این کار ابتدا شار آب خالص غشاها در فشار bar ۵ به‌مدت h ۱ اندازه‌گیری شد و سپس شار شیرخشک برای غشاها ارزیابی شد. در مرحله بعدی غشا به‌مدت min ۱۵ با آب بدون یون شسته شد و دوباره شار آب خالص اندازه‌گیری شد تا بیانگر مقدار جرم‌گرفتگی باشد. بازیابی شار (flux recovery, FR) از معادله (۶) به‌دست آمد:

$$FR\% = (J_{w,2}/J_{w,1}) \times 100 \quad (۶)$$

همچنین مقادیر جرم‌گرفتگی کل، جرم‌گرفتگی بازگشت‌پذیر و جرم‌گرفتگی بازگشت‌ناپذیر به‌ترتیب از معادله‌های زیر محاسبه شد:

$$R_t(\%) = (1 - (J_P / J_{w,1})) \times 100 \quad (۷)$$

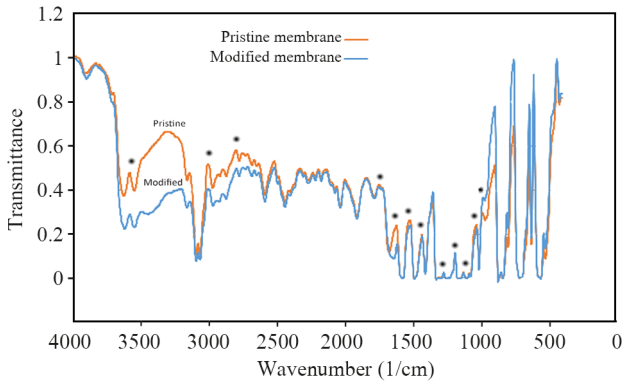
$$R_r(\%) = ((J_{w,2} - J_p)/J_{w,1}) \times 100 \quad (۸)$$

$$R_{ir}(\%) = ((J_{w,1} - J_{w,2})/J_{w,1}) \times 100 \quad (۹)$$

در این معادله‌ها $J_{w,1}$ شار آب مقطر اولیه، $J_{w,2}$ شار آب مقطر ثانویه و J_p نشانگر شار شیرخشک است [۳۶،۳۷].

نتایج و بحث

براساس طیف‌سنجی انجام‌شده برای غشای پلی‌اترسولفون در شکل ۱ پیک‌ها در محدوده ۱۴۰۷، ۱۴۸۸ و cm^{-1} ۱۵۸۱ به پیوندهای آروماتیکی مربوط است. همچنین، پیک‌ها در محدوده ۱۱۰۸ و cm^{-1} ۱۱۶۹ به گروه‌های عاملی سولفونی (C—SO_2—C) مربوط است. پیک در محدوده ۱۲۲۵ و cm^{-1} ۱۲۹۰ نشانگر گروه اتری (C-O-C) است [۳۸]. پس از انجام اصلاحات با کیتوسان و زئولیت، پیک‌ها در محدوده cm^{-1} ۲۸۷۶ به گروه C-H و پیک جذبی در محدوده cm^{-1} ۱۶۲۰ تا cm^{-1} ۱۷۰۰ به ارتعاش کششی NH_2 نسبت داده شدند. پیک‌های پهن در محدوده cm^{-1} ۳۶۰۰–۳۰۰۰ بر اثر ارتعاش متقارن گروه‌های NH موجود در کیتوسان و OH موجود در کیتوسان و زئولیت است [۳۹]. پیک‌ها در محدوده cm^{-1} ۱۰۵۰–۹۵۰ به گروه‌های Si-O و Al-O موجود



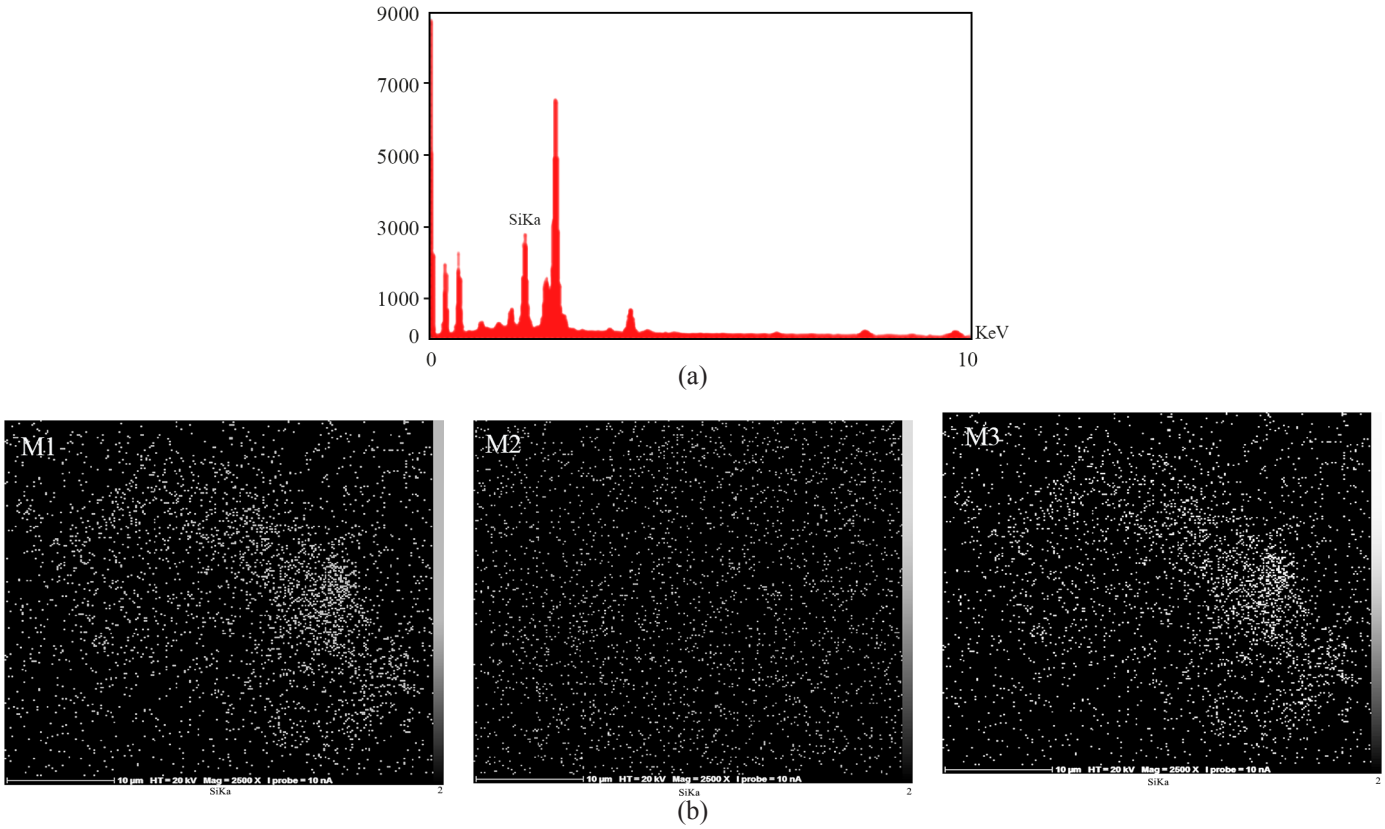
شکل ۱- طیف‌های FTIR غشای اصلاح‌شده و غشای پایه.

Fig. 1. FTIR spectra of the modified membrane and pristine membrane.

در زئولیت نسبت داده شدند [۴۰].

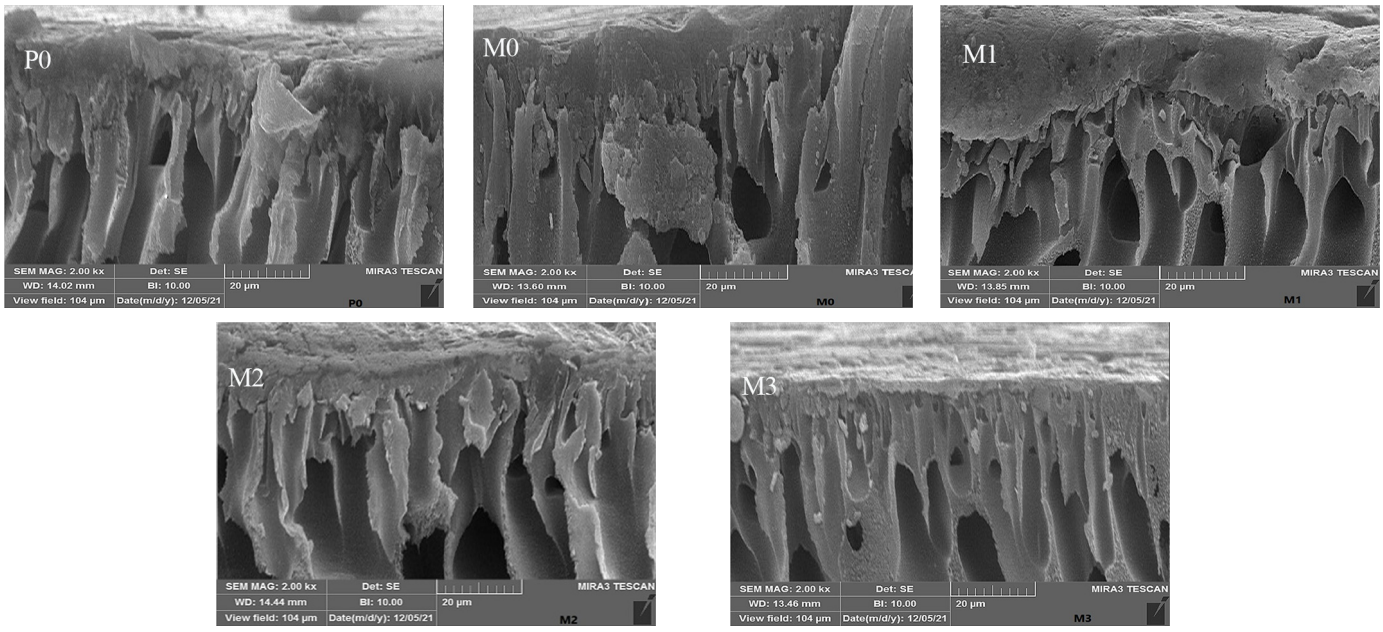
برای بررسی و صحت اطمینان از لایه‌نشانی و قرارگرفتن نانوذرات روی سطح غشا و نیز بررسی نوع پراکنش نانوذرات زئولیت، تجزیه عنصری سیلیسیم (Si) انجام شد. نقشه‌های عنصری در شکل ۲ نشان داد، با افزایش مقدار نانوذرات تراکم و مقدار کلوخگی افزایش می‌یابد. شکل ۳ نتایج عکس‌های میکروسکوپ الکترونی با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ از مقطع عرضی غشاها را نشان می‌دهد که در این تصاویر تخلخل غشاها، شکل‌حفره‌ها و لایه فعال غشا قابل مشاهده است. بررسی عکس‌ها نشان می‌دهد، غشاها ساختاری نامتقارن دارند. یک لایه متراکم فعال و یک زیرلایه بسیار متخلخل دیده می‌شود. تصاویر نشان می‌دهد، اصلاح سطح موجب افزایش ضخامت لایه فعال غشا شده است. این مسئله نشانگر این است که یک لایه فعال بسیار نازک دیگر، روی سطح متراکم غشا ایجاد شده است و احتمال می‌رود، این افزایش ضخامت موجب کاهش شار و شار غشا و از طرفی باعث افزایش عملکرد جداسازی شود. سطح زیاد نانوذرات به‌کاررفته و اتصال زنجیرهای کیتوسان به این سطوح و از طرف دیگر نیروی پیوند قوی دوقطبی-دوقطبی میان سطح غشای پلی‌اترسولفون و لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان در اثر برهم‌کنش اتم‌های اکسیژن پلی‌اترسولفون با گروه‌های عاملی لایه نانوکامپوزیتی، در کنار نشت لایه ایجادشده به بدنه اصلی غشای پایه، در کنار ایجاد اتصال‌های عرضی میان نواحی و زنجیرهای کیتوسان به‌کمک پلی(اتیلن گلیکول) سبب ایجاد شبکه‌های درهم‌تنیده میان دو لایه می‌شود.

شکل ۴ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی غشاها را با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ نشان می‌دهد، نانوذرات با نسبت مناسبی روی سطح غشا قرارگرفته‌اند. در نمونه M0 یک لایه کیتوسان روی سطح غشای پایه لایه‌نشانی شده است. همچنین برخی ذرات مشاهده‌شده



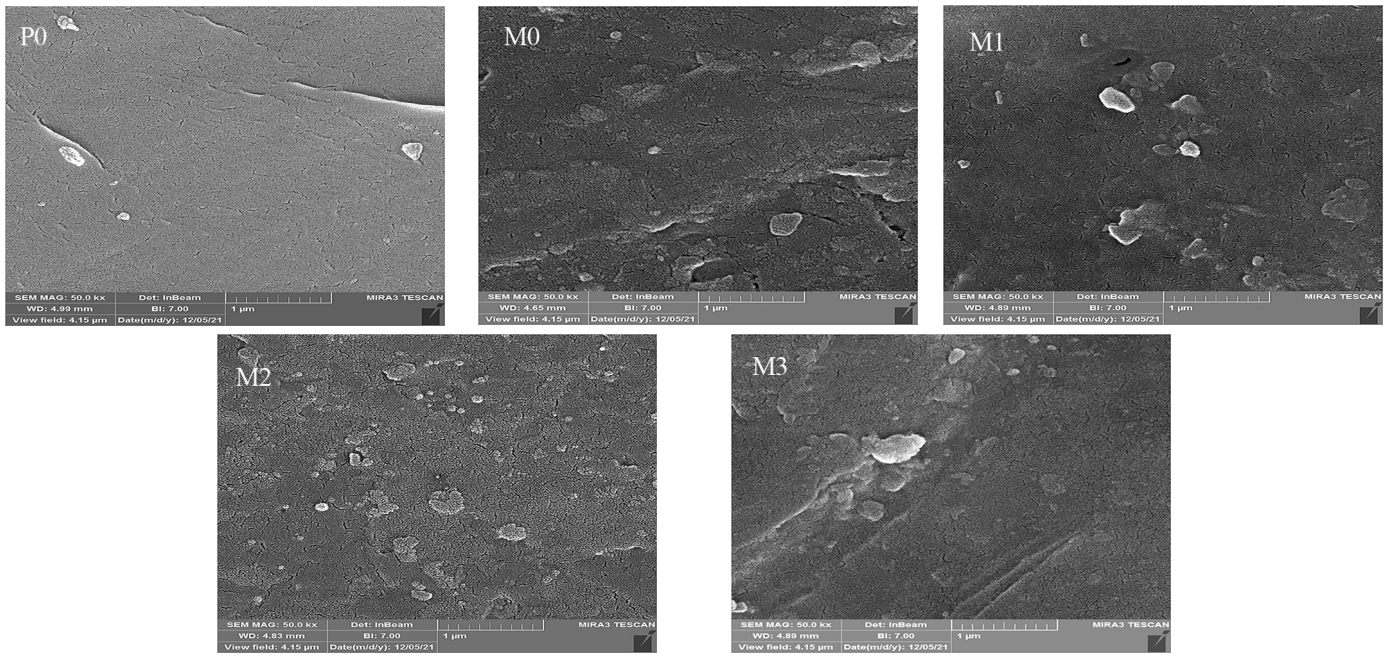
شکل ۲- (a) الگوی EDX و (b) نقشه عنصری سیلیسیم در غشاهای اصلاح‌شده.

Fig. 2. (a) EDX pattern and (b) Si element mapping of the modified membranes.



شکل ۳- عکس‌های SEM از مقطع عرضی غشاها.

Fig. 3. The cross sectional SEM images of membranes.



شکل ۴- عکس‌های SEM از سطح غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 4. SEM surface images of the fabricated membranes.

روی سطح نمونه‌های P0 و M0 می‌تواند به بخش‌های کوچکی از پلیمرهای تجمع‌یافته پلی‌اترسولفون و کیتوسان نسبت داده شود [۹]. در نمونه M1 پوشش پراکنده نانوذرات دیده می‌شود. در نمونه M2 نانوذرات پوشش نسبتاً مناسبی روی سطح ایجاد کرده‌اند، اما در بخش‌هایی از سطح ناهمگنی نیز مشاهده می‌شود و در بخش‌هایی به‌دلیل تجمع نانوذرات شکاف‌هایی نیز ایجاد شده است. در نمونه M3 پوشش متراکم نانوذرات زئولیت و مقداری کلوخگی و انباشتگی در سطح دیده می‌شود. همچنین به‌دلیل غلظت زیاد نانوذرات، سطح منفذها به‌خوبی پوشش یافته‌اند که می‌تواند سبب کاهش شار و افزایش پس‌زنی غشا شود.

تصاویر سه‌بعدی

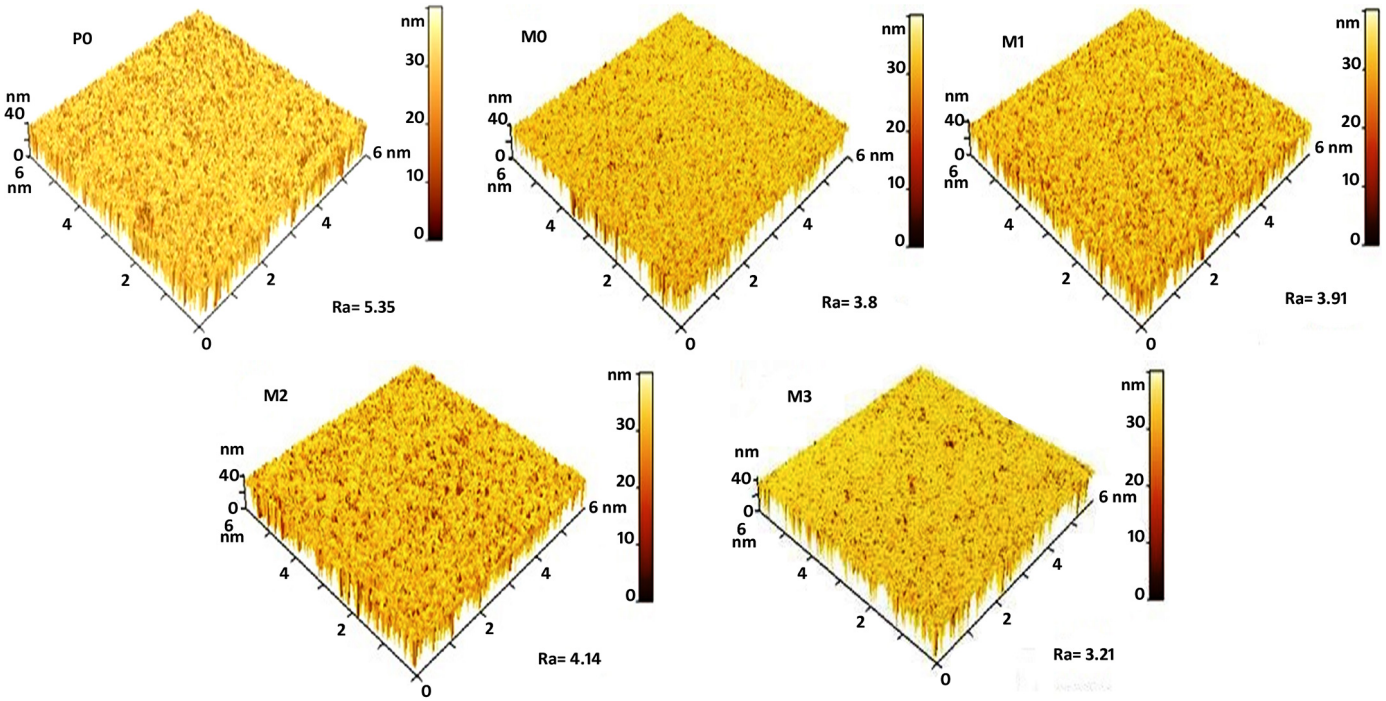
بررسی تصاویر سه‌بعدی غشاها نشان داد، با لایه‌نشانی کیتوسان روی سطح غشای پایه، مقدار زبری سطح کاهش یافته است. علت آن را می‌توان پُرکردن خلل‌وفرج غشا با استفاده از تک‌لایه کیتوسان بیان کرد. با توجه به شکل ۵، با افزودن نانوذرات تا مقدار ٪۰/۵ مقدار زبری سطح به‌دلیل ناهمگنی و نبود پخش یکنواخت افزایش یافته است. در نمونه دارای ٪۱ نانوذره (M3) به‌دلیل ازدیاد نانوذرات و پوشش تقریباً یکنواخت‌تر و ایجاد تک‌لایه یکنواخت جدید، خلل‌وفرج و منفذهای غشا پر شده و زبری کاهش یافته است. نتایج این ارزیابی در جدول ۲ نیز آمده است.

درصد محتوای آب

مقدار محتوای آب غشا تابع مقدار تورم و آب‌دوستی آن است. در شکل ۶ مقدار محتوای آب غشاهای پایه و اصلاح‌شده نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در نمونه غشای اصلاح‌شده با کیتوسان، مقدار محتوای آب غشا تغییر چندانی نداشته است که می‌تواند به‌دلیل ایجاد لایه‌ای صاف و یکنواخت از کیتوسان روی غشای پایه باشد که خلل‌وفرج سطح غشا را پوشش داده است [۹،۴۱]. با افزودن نانوذرات زئولیت درصد محتوای آب صعودی رشد کرده که می‌توان آن را به خاصیت جذبی و آب‌دوستی نانوذرات زئولیت نسبت داد، به‌طوری که در غشای نمونه M3 مقدار محتوای آب از سایر غشاها بیشتر است. با بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی برای نمونه‌های M1 و M2 سطح به سمت نایکنواختی پیش می‌رود که می‌تواند دلیلی بر افزایش مقدار محتوای آب این نمونه‌ها باشد. شایان ذکر است، هر چقدر مقدار نایکنواختی سطح افزایش یابد، مقدار محتوای آب غیرواقعی افزایش خواهد یافت [۴۲].

نتایج آزمون زاویه تماس

به‌طورکلی کاهش زاویه تماس قطره با سطح نشانگر آب‌دوستی بیشتر است. همچنین آب‌دوستی به خواص شیمیایی و هندسی سطوح ارتباط دارد [۴۳]. با توجه به شکل ۷ نتایج بیانگر آب‌دوست‌ترشدن سطح غشاست که دلیل آن وجود گروه‌های آب‌دوست آمین و هیدروکسیل



شکل ۵- عکس‌های سه‌بعدی از سطح غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 5. The 3D surface images of the fabricated membranes.

موجود در ساختار کیتوسان و نیز گروه‌های عاملی زئولیت است. در نمونه‌های اصلاح‌شده با افزایش مقدار نانوذرات آب‌دوستی غشا افزایش یافته و زاویه تماس کاهش یافته است که می‌توان علت آن را ساختار آب‌دوست زئولیت و کاهش زبری سطح بیان کرد.

تخلخل

با توجه به شکل ۸ مقدار تخلخل غشا در نمونه M0 کاهش یافته است که می‌توان علت آن را نفوذ کیتوسان به داخل ساختار و خلل‌وفرج غشای پایه عنوان کرد. با افزایش نانوذرات زئولیت به‌دلیل ساختار بسیار متخلخل و سه‌بعدی این ذرات، تخلخل دوباره افزایش یافته است.

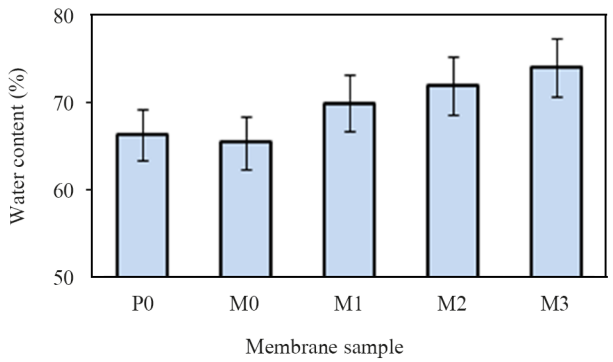
جدول ۲- مقدار زبری سطح غشاهای تهیه‌شده.

Table 2. The amount of roughness for the the prepared membranes.

Membrane	Roughness (nm)
P0	5.35
M0	3.80
M1	3.91
M2	4.14
M3	3.21

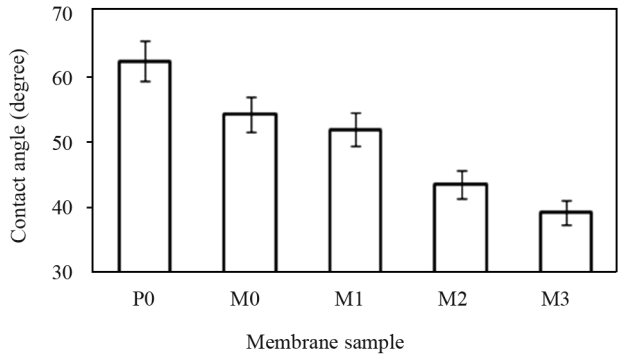
اندازه منفذها

اندازه منفذهای غشا با ایجاد لایه کیتوسان افزایش یافته است (شکل ۹) که علت آن را می‌توان به ایجاد منفذهای درشت‌تر روی سطح به‌دلیل وجود لایه جدید کیتوسان نسبت داد. با افزودن نانوذرات زئولیت اندازه این منفذها روند کاهشی به خود گرفته است که علت آن قرارگیری نانوذرات روی سطح منفذها یا کوچک‌ترکردن اندازه آن‌هاست که به‌طور کلی باعث کاهش شعاع متوسط منفذها شده است.



شکل ۶- مقدار محتوای آب غشاهای تهیه‌شده.

Fig. 6. The amount of water content of the prepared membranes.

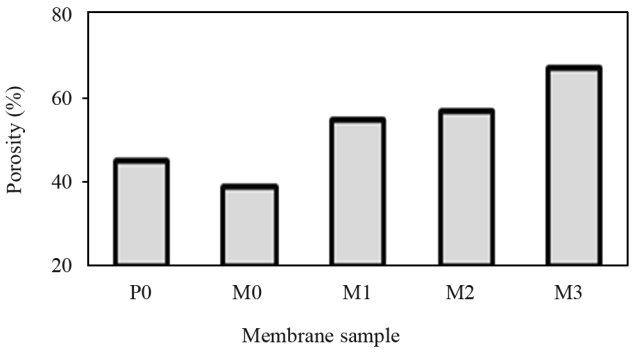


شکل ۷- مقادیر زاویه تماس آب غشاهای ارزیابی‌شده در این پژوهش.

Fig. 7. The amount of water contact angle for the investigated membranes in this study.

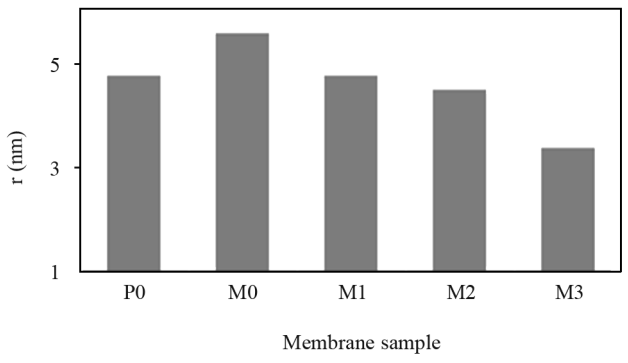
شار آب خالص

متوسط اندازه منفذها، تخلخل غشا، آب‌دوستی و تراکم لایه سطحی از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر شار است. به‌طور کلی، با افزایش مقدار آب‌دوستی، تخلخل و اندازه منفذها و تراکم کاهش و شار غشا افزایش می‌یابد. همچنین زبری نیز از عوامل مؤثر بر شار غشاست [۴۲،۴۳]. با



شکل ۸- مقدار تخلخل غشاهای ساخته‌شده.

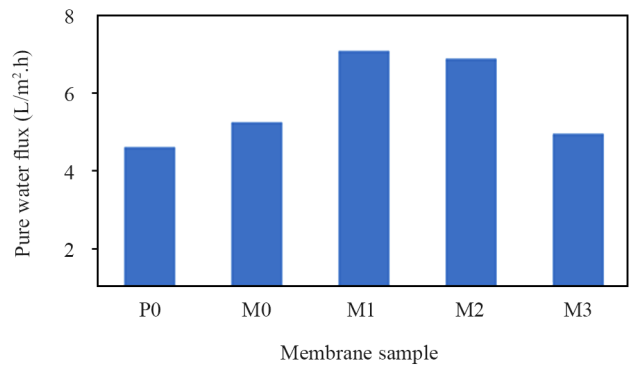
Fig. 8. The porosity for the fabricated membranes.



شکل ۹- اثر اصلاح سطح بر اندازه متوسط منفذ.

Fig. 9. The effect of surface modification on mean pore size.

توجه به شکل ۱۰ در نمونه غشای اصلاح‌شده با کیتوسان (M0)، شار غشا نسبت به غشای پایه کمی افزایش یافته که علت آن را می‌توان افزایش اندازه منفذهای غشا بر اثر اصلاح و افزایش مقدار آب‌دوستی بر اثر گروه‌های عاملی آب‌دوست موجود در کیتوسان بیان کرد. در نمونه غشای M1 با افزایش نانوذرات به غشا، تخلخل غشا و نیز مقدار آب‌دوستی سطح افزایش یافته که باعث شده است، شار غشا بهبود پیدا



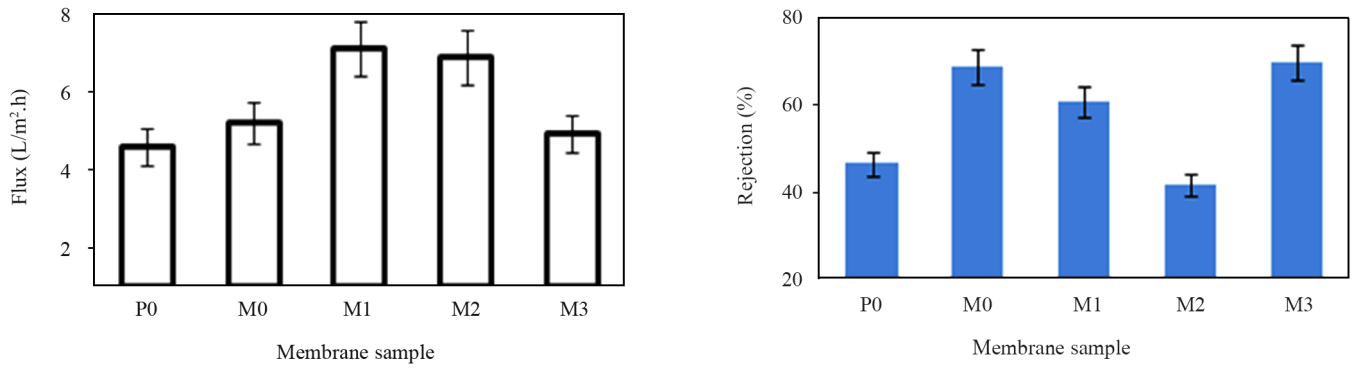
شکل ۱۰- شار آب خالص غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 10. The pure water flux of the fabricated membranes.

جدول ۳- خواص شیمی-فیزیکی و جداسازی غشاهای تهیه‌شده.

Table 3. The physico-chemical and separation properties of the prepared membranes.

Membrane	Water content (%)	Contact angle (degree)	Porosity (%)	Water flux (L/m².h)	Na_2SO_4 rejection (%) (1000 mg/L)	$CrSO_4$ rejection (%) (100 mg/L)
P0	66.4±4.0	62.7±5.1	45±3.8	4.6±0.3	46.5±5.1	69.0±4.2
M0	65.5±2.6	54.4±4.9	39±2.1	5.2±0.2	69.0±4.3	70.1±5.5
M1	70.1±3.4	52.1±3.8	55±4.4	7.1±0.3	61.0±2.2	84.2±5.0
M2	72.0±4.1	43.7±4.2	57±3.5	6.9±0.4	41.5±4.1	59.0±6.1
M3	74.2±4.5	39.3±3.1	67±2.4	4.9±0.2	70.0±5.5	95.3±3.4



(a) (b)

شکل ۱۱- اثر اصلاح سطح بر (a) شار و (b) پس‌زنی نمک سدیم سولفات.

Fig. 11. The effect of surface modification on (a) the flux and (b) Na_2SO_4 salt rejection.

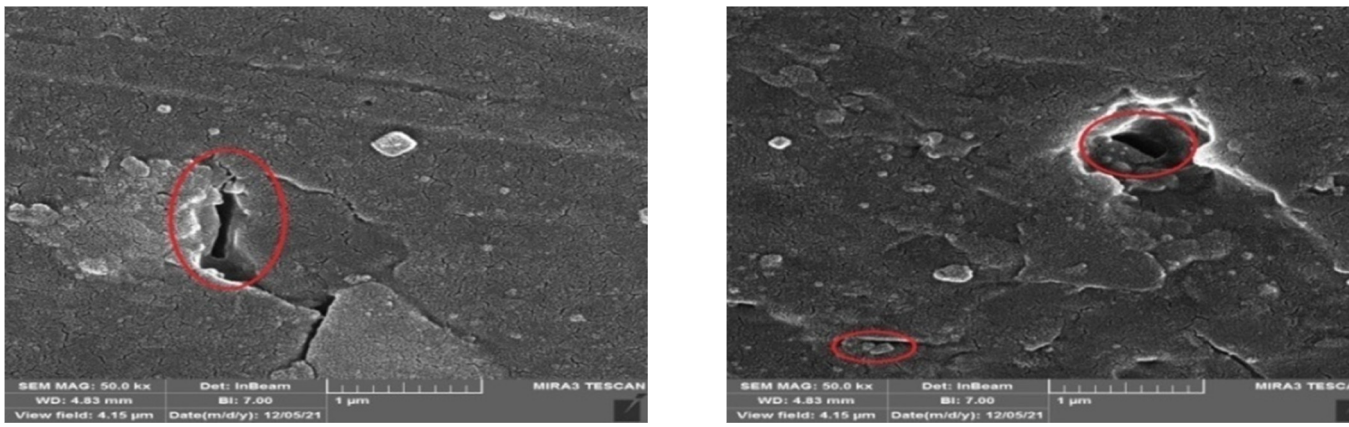
کند. شار غشا در نمونه M2، نسبت به نمونه M1 کاهش یافته و اندازه منفذها نیز کاهشی بوده و تخلخل و آب‌دوستی افزایش یافته است. در غشای نمونه M3 با توجه به کاهش اندازه منفذها و افزایش تراکم لایه سطحی شار غشا دوباره کاهش یافته است.

پس‌زنی نمک

نتایج مربوط به شار آب و پس‌زنی نمک سدیم سولفات غشاها در شکل ۱۱ آمده است. عواملی نظیر مقدار و نوع نانوذرات و چگونگی پراکندگی آن‌ها در سطح از عوامل مؤثر بر عملکرد آن‌هاست. در نمونه M0 مقدار پس‌زنی نمک افزایش یافت که می‌توان آن را به افزایش مقدار بار سطحی و عملکرد جذبی غشا در اثر وجود زنجیرهای کیتوسان نسبت داد. افزایش مقدار آب‌دوستی و کاهش زبری سطح در این نمونه با کاهش پدیده قطبش غلظتی سبب افزایش نمک‌زدایی شده است. در نمونه‌های اصلاح‌شده با کیتوسان و زئولیت مقدار پس‌زنی کاهش یافته است. در نمونه M2 با بررسی عکس‌های الکترونی پویشی در شکل ۱۲ مشخص شده وجود منفذهای سطحی به‌واسطه تجمع نانوذرات و ایجاد نقص در ساختار باعث عبور ذرات نمک و کاهش پس‌زنی شده است. در نمونه M3، با افزایش نانوذرات و افزایش ظرفیت جذب غشا و از طرف دیگر کاهش اندازه منفذها که به غربالگری یون‌های نمک کمک می‌کند و نیز کاهش زبری سطح، پس‌زنی نمک بهبود یافته است.

جداسازی فلز سنگین

مقدار جداسازی فلز سنگین در نمونه‌های اصلاح‌شده دارای کیتوسان و زئولیت به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی فراوان آمین و هیدروکسیل، با خواص جداسازی و جذبی زیاد افزایش یافته است. این گروه‌های



(a) (b)

شکل ۱۲- عکس‌های SEM نمونه تهیه‌شده دارای ۰/۵٪ وزنی نانوذرات.

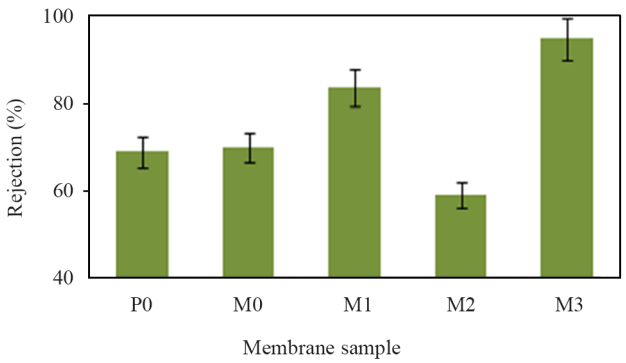
Fig. 12. The SEM images of the prepared sample containing of 0.5 wt% nanoparticles.

عاملی با تقویت بار سطحی غشا و امکان تشکیل پیوند با یون‌های فلزی بین اتم نیتروژن از گروه آمین با داشتن جفت الکترون تنها و اوربیتال‌های خالی یون‌های فلزی سبب افزایش مقدار پس‌زنی غشا می‌شوند. همچنین، ایجاد لایه متراکم نانوکامپوزیتی روی سطح غشای پایه پلی‌اترسولفون با محدودسازی منافذ عبور باعث تقویت عملکرد غربالگری غشا می‌شود [۴۰].

از دلایل دیگر افزایش مقدار پس‌زنی غشا، می‌توان به خاصیت تبادل کاتیونی و جذبی زئولیت نیز اشاره کرد. در نمونه دارای ۰/۲۵٪ وزنی زئولیت، عملکرد جداسازی به‌مقدار ۱۴٪ افزایش یافته است. در نمونه غشای M2 با توجه به بررسی عکس‌های الکترونی، کلوخگی نانوذرات سبب تفکیک زنجیرهای پلیمری و ایجاد منفذهای سطحی و نقص ساختاری شده که به‌دلیل وجود این منفذها در سطح غشا مقدار دقت جداسازی کاهش یافته است. در نمونه غشای M3 به‌دلیل تراکم بیشتر نانوذارت و در پی آن بار سطحی بیشتر غشا، افزایش عملکرد جذبی غشا و یکنواخت‌ترشدن سطح آن، مقدار جداسازی فلز دوباره بهبود یافته است. نتایج پس‌زنی غشاها در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

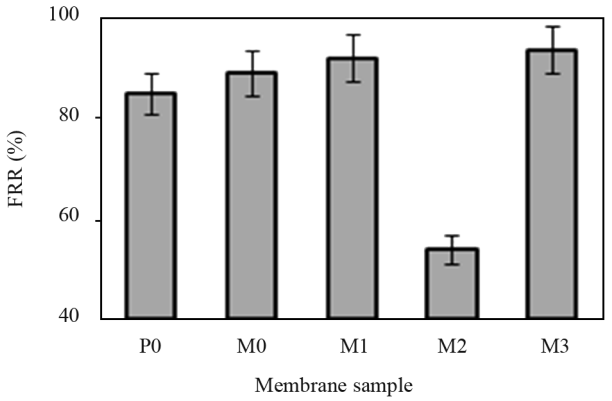
بررسی جرم‌گرفتگی

نسبت بازیابی شار غشا معیاری از خاصیت ضدجرم‌گرفتگی آن است. هر چقدر این نسبت بیشتر باشد، عملکرد ضدجرم‌گرفتگی غشا بهتر است. همان‌طور که در شکل ۱۴ مشخص است، نسبت بازیابی برای غشاهای اصلاح‌شده بیشتر شده که نشانگر بهبود خواص ضدجرم‌گرفتگی آن است. در نمونه غشای M2 علت بازیابی شار کم، وجود منفذ در سطح غشا بوده که با قرارگرفتن پروتئین داخل منفذ باعث مسدودشدن آن و کاهش شار و به دنبال آن نسبت بازیابی



شکل ۱۳- پس‌زنی یون فلز سنگین مربوط به غشای پایه و اصلاح‌شده.

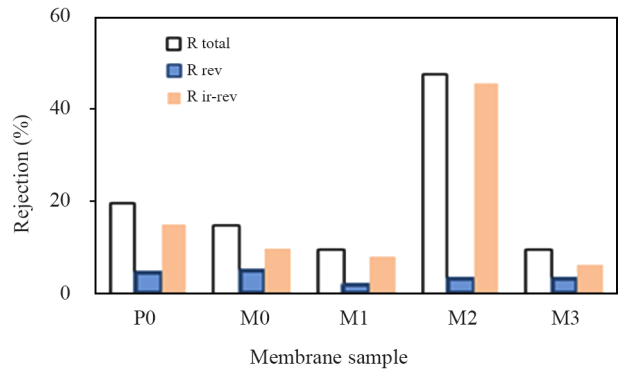
Fig. 13. The heavy metal ion rejection of the pristine membrane and modified ones.



شکل ۱۴- نسبت بازیابی شار برای غشاهای اصلاح‌شده و غشای پایه.

Fig. 14. Flux recovery ratios (FRR) for the modified membranes and pristine ones.

کم شده است. در شکل ۱۵ مقدار جرم‌گرفتگی کل، جرم‌گرفتگی بازگشت‌پذیر و جرم‌گرفتگی بازگشت‌ناپذیر نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، غشاهای اصلاح‌شده مقاومت بهتری در برابر جرم‌گرفتگی نسبت به غشای پایه دارند. غشای دارای ۱٪ وزنی نانوذرات زئولیت عملکرد بهتری نسبت به سایر غشاها دارد. در نمونه غشای M2 وجود منفذهای سطحی و زبری سطح که در عکس‌های میکروسکوپ الکترونی مشاهده شد، علت اصلی کاهش خواص ضدجرم‌گرفتگی است و اما به‌طور کلی غشاهای اصلاح‌شده عملکرد ضدجرم‌گرفتگی بهتری نسبت به غشای پایه نشان دادند. هر چقدر آب‌دوستی غشا افزایش یابد، غشا تمایل بیشتری برای جذب آب به سطح خود دارد. در عمل مولکول‌های آب، سطح خیلی نازکی را روی سطح غشا ایجاد می‌کنند که همانند سدی مانع اتصال پروتئین‌ها



شکل ۱۵- پارامترهای جرم‌گرفتگی ارزیابی‌شده در غشاهای اصلاح‌شده و نمونه پایه.

Fig. 15. Investigated fouling parameters for the modified and pristine membranes.

جدول ۴- مقایسه نتایج غشاهای تهیه‌شده در این مطالعه با برخی پژوهش‌ها.

Table 4. A typical comparison between the prepared membranes in this study with some researches.

Membrane	Water flux ($L/m^2.h$)	Rejection, Na_2SO_4 (%)	Cr removal (%)	Ref.
PES-Ch/ Zeolite	5-7	60-70	> 95	This study
PES-Ch/PANI	9-10	64-66	> 80	[9]
PES-CNFs	4-8	54-87	-	[43]

به سطح غشا می‌شود. همچنین، نتایج این پژوهش با سایر پژوهش‌ها در جدول ۴ مقایسه شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش غشای پلی‌اترسولفون با استفاده از روش غوطه‌وری تهیه شد. اصلاح سطحی غشا با کیتوسان و نانوذرات زئولیت انجام و سپس ارزیابی شد. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه وجود لایه جدید کیتوسان و زئولیت را روی سطح غشای پایه تأیید کرد. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح و مقطع عرضی غشا، ساختاری نامتقارن را نشان داد. بررسی عکس‌های سطح غشا حاکی از وجود منفذهای سطحی و مقداری کلوخگی روی سطح غشاها بود. عکس‌های سه‌بعدی نشان داد، با لایه‌نشانی کیتوسان روی سطح غشا زبری سطح کاهش یافته و در نمونه‌های M1 و M2 زبری سطح به‌دلیل ناهمگنی نانوذرات در سطح افزایش یافته است. همچنین، در نمونه M3 زبری سطح غشا به‌دلیل افزایش بیشتر نانوذرات و پوشش یکنواخت سطح کاهش یافته است. تمام غشاهای اصلاح‌شده مقدار زاویه تماس کمتری نسبت به غشای پایه نشان دادند که بیانگر افزایش آب‌دوستی سطح پس از اصلاح است. تقریباً تمام غشاهای اصلاح‌شده شار آب خالص بیشتری نسبت به غشای پایه نشان دادند. همچنین، پس‌زنی نمک برای غشای پایه از ٪۴۶/۵ به ٪۷۰ برای غشای اصلاح‌شده افزایش یافت. بررسی جداسازی فلز سنگین افزایش مقدار جداسازی یون کروم را از ٪۶۹ برای غشای پایه به ٪۹۵ برای غشای اصلاح‌شده نشان داد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک برای حمایت مالی از این پژوهش، کمال تشکر را دارند.

مراجع

1. Hosseini S.M., Rabiei Karahroudi N., Rafiei M., Ahmadi A., and Sadra Solhi S., Fabrication of Thin Film Heterogeneous Cation Exchange Membrane in Chitosan Nanocomposite Layer with Copper Oxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **34**, 283-297, 2022.
2. Macknick J., Newmark R., Heath G., and Hallett K.C., A Review of Operational Water Consumption and Withdrawal Factors for Electricity Generating Technologies, *Contract*, **313**, 275-311, 2011.
3. 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. (Persian),* **31**, 435-446, 2018.
4. Sayes C.M., Fortner J.D., Guo W., Boyd M.D., Ausman K.D., Tao Y.J., Sitharaman B., Wilson L.J., Hughes J.B., West J.L., and Colvin V.L., The Differential Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerenes, *Nano Lett*, **4**, 1221-1227, 2014.
5. Mirzamohammadi M., Koudzari Farahani S., Parvizian F., and Hosseini S.M., Surface Modification of Nanofiltration Membrane Using Polyvinyl Alcohol and Chitosan-Functionalized Activated Carbon Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **4**, 349-358, 2021.
6. Radcliffe D.O., Walters M.J., Ainscough T., Williams M.P., Mohammad A.W., and Hilal N., Nanofiltration Membranes and Processes: A Review of Research Trends Over the Past Decade, *J. Water Process Eng.*, **19**, 164-171, 2017.
7. Lofrano G., Carotenuto M., Libralato G., Domingos R.F., Markus A., Dini L., Gautam R.K., Baldantoni D., Rossi M., amd Sharma S.K., Polymer Functionalized Nanocomposites for Metals Removal from Water and Wastewater: An Overview, *Water Res.*, **92**, 22-37, 2016.
8. Dutta K. and De S., Aromatic Conjugated Polymers for

Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater: A Short Review, *Environ. Sci. Water Res. Technol*., **3**, 793-805, 2017.

9. Karami S., Jiriaei Sharahi Z., Koudzari Farahani S., Solhi S., and Hosseini S.M., Novel Thin-Film, Chitosan-Polyaniline Nanofiltration Membrane Effectively Removes Toxic Heavy Metals from Wastewaters, *Iran. J. Toxic.,* **17**, 105-116, 2023.
10. Koyuncu I. and Topacik D., Effect of Organic Ion on the Separation of Salts by Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci*., **195**, 247-263, 2002.
11. Song Y.J., Sun P., Henry L.L., and Sun B.H., Mechanisms of Structure and Performance Controlled Thin Film Composite Membrane Formation via Interfacial Polymerization Process, *J. Membr. Sci*., **251**, 67-79, 2005.
12. Zhang Y.F., Xiao C.F., Liu E.H., Du Q.Y., Wang X., and Yu H.L., Investigations on the Structures and Performances of a Polypiper-Azine Amide/Polysulfone Composite Membrane, *Desalination*, **191**, 291-295, 2006.
13. Du R.H. and Zhao J.S., Properties of Poly(N,N-dimethyl aminoethyl methac-rylate)/Polysulfone Positively Charged Composite Nanofiltration Membrane, *J. Membr*. *Sci*., **239**, 183-188, 2004.
14. Ghaee A., Shariaty-Niassar M., Barzin J., and Matsuura T., Effects of Chitosan Membrane Morphology on Copper Ion Adsorption, *J. Chem. Eng*., **165**, 46-55, 2010.
15. Chiang Y., Hsub Y., Ruaan R., Chuang C., and Tung K., Nanofiltration Membranes Synthesized from Hyperbranched Polyethyleneimine, *J. Membr. Sci*., **326**, 19-26, 2009.
16. Wang L., Boutilier M.S.H., Kidambi P.R., Jang D., Hadjiconstantinou N.G., and Karnik R., Fundamental Transport Mechanisms, Fabrication and Potential Applications of Nanoporous Atomically Thin Membranes, *Nat. Nanotechnol*., **12**, 509-522, 2017.
17. Somrani A., Hamzaoui A.H., and Pontie M., Study on Lithium Separation from Salt Lake Brines by Nanofiltration (NF) and Low Pressure Reverse Osmosis (LPRO), *Desalination*, **317**, 84-192, 2013.
18. Li X., Li J., Fang X., Bakzhan K., Wang L., and Van der Bruggen B., A Synergetic Analysis Method for Antifouling Behavior Investigation on PES Ultrafiltration Membrane with Self-Assembled TiO_2 Nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci*., **469**, 164-176, 2016.
19. Rong G., Hua D., Cuihua L., Jianhong L., and Jing X., Effect of Casting Solvent on the Morphology and Performance of Sulfonated Polyether Sulfone Membranes, *J. Membr. Sc*i., **277**, 148-156, 2006.
20. Tang C.Y., Kwon Y.N., and Leckie J.O., Probing the Nanoand Micro-scales of Reverse Osmosis Membranes-A Comprehensive Characterization of Physiochemical Properties of Uncoated and Coated Membranes by XPS, TEM, ATRFTIR, and Streaming Potential Measurements, *J. Membr. Sci*., **287**, 146-156, 2007.
21. Xu G.R., Wang J., and Li C.J., Strategies for Improving the Performance of the Polyamide Thin Film Composite (PA-TFC) Reverse Osmosis (RO) Membranes: Surface Modifications and Nanoparticles Incorporations, *Desalination*, **328**, 83-100, 2013.
22. Bhattacharya A. and Misra B.N., Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers Techniques, Factors and Applications, *Prog. Polym. Sci*., **29**, 767-814, 2004.
23. 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.
24. Shenvi S.S., Rashid S.A., Ismail A.F., Kassim M.A., and Isloor A.M., Preparation and Characterization of PPEES/Chitosan Composite Nanofiltration Membrane, *Desalination*, **315**, 135-141, 2013.
25. Kim S.G., Hyeon D.H., Chun J.H., Chun B.H., and Kim S.H., Nanocomposite Poly(arylene ether sulfone) Reverse Osmosis Membrane Containing Functional Zeolite Nanoparticles for Seawater Desalination, *J. Membr. Sci.*, **443**, 10-18, 2013.
26. Bagheripour E., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., Ray M.B., Parvizian F., and Van der Bruggen B., Highly Hydrophilic and Antifouling Nanofiltration Membrane Incorporated with Water-Dispersible Composite Activated Carbon/Chitosan Nanoparticles, *Chem. Eng. Res. Des*., **132**, 812-821, 2018.
27. Xu J., Feng X., and Gao C., Surface Modification of Thin-Film-Composite Polyamide Membranes for Improved Reverse Osmosis Performance, *J. Membr. Sci*., **370**, 116-123, 2011.
28. Ma N., Wei J., Liao R., and Tang C.Y., Zeolite-Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes: Towards Enhanced Performance for Forward Osmosis, *J. Membr. Sci*., **405-406**, 49-157, 2012.
29. Hu Y., Wang M., Wang D., Gao X., and Gao C., Feasibilit Study

on Surface Modification of Cation Exchange Membranes by Quaternized Chitosan for Improving Its Selectivity, *J Membr. Sci.,* **319**, 5-9, 2008.

30. Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., and Mamba B.B., Chitosan-Based Nanomaterials: A State-of-the-Art Review, *Int. J. Biol. Macromol*., **59**, 46-58, 2013.
31. Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A., and Hosseini S.M., Nanomaterials for the Efficient Abatement of Wastewater Contaminants by Means of Reverse Osmosis and Nanofiltration, *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants Micro and Nano Technologies*, Elsevier, 111-144, 2020.
32. Pabalan R.T. and Bertetti F.P., Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, *Rev. Mineral Geochem.*, **45**, 453-517, 2001.
33. Rahimpour A., UV Photo-Grafting of Hydrophilic Monomers onto the Surface of Nano-porous PES Membranes for Improving Surface Properties, *Desalination*, **265**, 93-101, 2011.
34. Mansourpanah Y., Madaeni S., Rahimpour A., Farhadian A., and Taheri A., Formation of Appropriate Sites on Nanofiltration Membrane Surface for Binding TiO_2 Photo-Catalyst: Performance, Characterization and Fouling Resistant Capability, *J. Membr. Sci.*, **330**, 297-306, 2009.
35. Louie J.S., Pinnau I., Ciobanu I., Ishida K.P., Ng A., and Reinhard M., Effects of Polyether-Polyamide Block Copolymer Coating on Performance and Fouling of Reverse Osmosis Membranes, *J. Membr. Sci*., **280**,762-770, 2006.
36. Abdi G., Alizadeh A., Zinadani S., and Moradi G., Removal of Dye and Heavy Metal Ions Using Novel Synthetic Polyethersulfune Nanofiltration Membrane Modi-Fied by Magnetic Graphene Oxide/Metformin Hybrid, *J. Membr. Sci*., **552**, 326-335, 2018.
37. Zhu S., Zhao S., Wang Z., Tian X., Shi M., Wang J., and Wang S., Improved Performance of Polyamide Thin-Film Composite Nanofiltration Membrane by Using Polyetersulfone/Polyaniline Membrane as the Substrate, *J. Membr. Sci*., **493**, 263-274, 2015.
38. Fan L., Luo C., Li X., Lu F., Qiu H., and Sun M., Fabrication of Novel Magnetic Chitosan Grafted with Grapheme Oxide to Enhance Adsorption Prpperties for Methyl Blue, *J. Hazard. Mater.*, **215**, 272-279, 2012.
39. Dong H., Zhao L., Zhang L., Chen H., Gao C., and Winston Ho W.S., High-Flux Reverse Osmosis Membranes Incorporated with NaY Zeolite Nanoparticles for Brackish Water Desalination, *J. Membr. Sci.*, **476**, 373-383, 2015.
40. Hamidi A.R., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., and Madaeni S.S., Electro-Chemical Characterization of Adsorptive Heterogeneous Cation Exchange Membranes Modified by Simultaneous Using Ilmenite-*co*-Iron Oxide Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng*., **32**, 429-435, 2015.
41. Hosseini S.M., Banijamali M.S., Farahani S.K., and Bandehali S., Enhancing Antifouling and Separation Characteristics of Carbon Nanofiber Embedded Polyether Sulfone Nanofiltration Membrane, *Korean J. Chem. Eng*., **39**, 2491-2498, 2022.
42. Hosseini S.M., Madaeni S.S., and Khodabakhshi A.R., The Electrochemical Characterization of Ion Exchange Membranes in Different Electrolytic Environments: Investigation of Concentration and pH Effects, *Sep. Sci. Technol*., **47**, 455-462, 2012.
43. Vatanpor 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.