



بهبود عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون نانوکامپوزیتی اصلاح شده با گروه‌های آمینی مختلف: افزایش شار و بهبود خواص جداسازی آلاینده‌ها از پساب

سوران کمری، افسانه شهبازی*

پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۰۴
بازنگری: ۱۳۹۹/۰۵/۲۶
پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲۷
ارائه آنلاین: ۱۳۹۹/۰۶/۰۱

کلمات کلیدی:

پسماندهای کشاورزی
نانوکامپوزیت های زیست سازگار
غشاهای NF
نانوفیلتر
تصفیه آب

خلاصه: در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت های زیست سازگار $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2-CS$ با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 ، سیلیس های بی شکل استخراج شده از پسماندهای کشاورزی پوسته برنج و کلس گندم و گروه های عاملی APTMS و CS سنتز شدند و به عنوان یک نانوفیلتر کارآمد جهت اصلاح ساختار غشاهای PES NF بکار برده شدند. آنالیزهای ساختاری، ساختار خوب نانوکامپوزیت های سنتز شده و غشاهای ساخته شده را تایید کردند. غشای NFM-WS اصلاح شده با نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2-CS$ با $L m^{-2}h^{-1}$ ۷۰/۶ شار آب خالص بالاتری نسبت به غشای NFM-RH اصلاح شده با نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ با $L m^{-2}h^{-1}$ ۶۵/۴ داشت. غشاهای ساخته شده برای تصفیه پسابهای ساختگی و شبیه سازی شده مورد استفاده قرار گرفت. هر دو غشا بالاترین حذف نمک را با بالای ۸۰٪ برای Na_2SO_4 و کمترین حذف نمک را با حدود ۱۰٪ برای $MgCl_2$ نشان دادند. کارایی غشاهای NFM-RH و NFM-WS برای حذف یون های فلز سنگین Cd^{2+} تقریباً مشابه و به ترتیب ۹۷ و ۹۸٪ بود. غشاهای NFM-RH و NFM-WS کارایی بالایی با بالای ۹۸٪ برای حذف رنگ MR نشان دادند. غشاهای NFM-RH و NFM-WS به ترتیب با FRR بالای ۸۸ و ۹۳٪ نسبت بازیابی شار عالی از خود نشان دادند. همچنین، Rt و Rir غشای NFM-RH به ترتیب حدود ۶۹ و ۱۲٪ و Rt و Rir غشای NFM-WS به ترتیب حدود ۵۰ و ۷٪ بودند که همگی نشان از خواص ضد گرفتگی عالی غشاهای NF ساخته شده داشتند. در مجموع، غشاهای NF ساخته شده جهت تصفیه آب بسیار کارآمد بوده و از نظر زیست محیطی نیز ارزان قیمت بوده و با توجه به منبع اولیه تولید آن ها زیست سازگار می باشند.

۱- مقدمه

طریق پسابهای صنعتی می تواند باعث شوری آب و کاهش کیفیت آن برای مصرف انسان شود [۴]. یونهای فلزات سنگین نیز از طریق پسابهای صنعتی به طور گسترده در محیط زیست تخلیه می شوند که با توجه به پایداری و عدم تجزیه زیستی آنها در محیط زیست حتی در غلظت های بسیار پایین نیز باعث تجمع زیستی در زنجیره های غذایی می شوند و طیف گسترده ای از عوارض و اختلالات از جمله مسمومیت های حاد، سرطانها، صدمات روحی و جسمی را ایجاد می کنند [۵]. همچنین، بسیاری از پسابهای صنعتی حاوی بسیاری از رنگهای آلی می باشند که با تخلیه در محیط زیست، منابع آبهای سطحی را آلوده کرده، باعث بیماریهای مختلف و جهش های ژنتیکی در انسان شده، شفافیت آب را کاهش داده، مانع نفوذ نور در آب شده و باعث اختلال در فعالیتهای فتوسنتزی موجودات زنده آب

با رشد جمعیت و صنعتی شدن مشکلات زیست محیطی بسیاری برای جوامع بشری شامل بحران آب توسط آلاینده های صنعتی به خصوص نمکهای معدنی، یونهای فلزات سنگین و رنگهای آلی ایجاد شده که توسعه فناوریهای تصفیه آب و پسابهای صنعتی را ضرورت داده است [۱]. پسابهای صنعتی در صورتی که تصفیه و خالص سازی شوند می توانند به عنوان یک منبع آب ارزشمند برای مصرف انسان در نظر گرفته شوند [۲]. از طرف دیگر، تخلیه پسابهای صنعتی حاوی نمکها، یونهای فلزات سنگین و رنگها به محیط زیست منجر به آلودگی آب و خاک و تجمع این آلاینده ها در محیط زیست میشود [۳]. رهاسازی نمکهای معدنی در منابع آب مورد استفاده انسان از

* نویسنده عهده دار مکاتبات: a_shahbazi@sbu.ac.ir



در مقابل تجمع و اکسیداسیون یکی از مهم‌ترین مواد پوششی محافظتی برای نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشند [۳]. به منظور دستیابی به سیلیس بیشکل در دسترس، زیست‌سازگار و ارزان قیمت، می‌توان آن را از پسماندهای کشاورزی حاوی سیلیس بیشکل استخراج کرد. پوسته برنج و کلش گندم از جمله پسماندهای کشاورزی سرشار از سیلیس بی شکل می‌باشند که می‌توانند به عنوان یک منبع پایدار جهت تولید سیلیس بیشکل برای پوشش سطح نانوذرات Fe_3O_4 مورد استفاده قرار گیرند [۱۲]. اما از آنجایی که سیلیس از نظر گروه های عاملی جذب کننده فقیر می‌باشد، به تنهایی نمی‌تواند یک اصلاح کننده خوب برای غشاء باشد. از طرف دیگر، مواد آلی مانند (۳-آمینوپروپیل) تریمتوکسیسیلان (APTMS) و کیتوسان (CS) با توجه به خواص جذب‌کنندگی بالای خود می‌توانند به عنوان مواد کارآمد برای عاملدار کردن سطح سیلیس مورد استفاده قرار گیرند [۱۳]. بنابراین، با پیوند دادن گروه های عاملی APTMS و CS بر روی سطح سیلیس، می‌توان نانوکامپوزیت های کارآمد، زیست سازگار و ارزان قیمت تولید کرد. در این مطالعه، نانوذرات Fe_3O_4 با سیلیس های بی شکل استخراج شده از پسماندهای کشاورزی پوسته برنج و کلش گندم پوشش داده شدند و با گروه های عاملی APTMS و CS عاملدار گردیدند و به عنوان نانوکامپوزیت های نو، زیست سازگار و ارزان قیمت جهت اصلاح ساختار غشای PES NF مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار نانوکامپوزیت های سنتز شده و غشاهای NF ساخته شده با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی پراش پوتو ایکس^۸ (XRD)، طیف سنجی عبوری تبدیل فوریه مادون قرمز^۹ (FT-IR)، مغناطیس‌سنجی نمونه مرتعش^{۱۰} (VSM)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۱} (SEM)، پتانسیل زتا، اندازه گیری زاویه تماس آب و تخلخل مورد مطالعه قرار گرفتند. غشاهای NF ساخته شده برای آزمایشات اندازه گیری شار آب خالص، حذف نمکهای معدنی، حذف یونهای فلز سنگین، حذف رنگ آلی و بررسی خواص ضدگرفتگی بکار برده شدند و کارایی آنها مقایسه شد.

می‌شوند [۶]. بنابراین، غلظت این آلاینده ها در پسابهای صنعتی قبل از تخلیه به محیط زیست باید به سطوح استاندارد کاهش یابد تا علاوه بر کاهش مشکلات زیست‌محیطی به حل مشکل بحران آب نیز کمک شود. بدین ترتیب، استفاده از روشهای نو، مقرون به صرفه و کارآمد جهت تصفیه پسابهای صنعتی از این آلاینده ها از نظر زیست‌محیطی و سلامتی کاملاً ضروری می‌باشد. تاکنون، فناوریهای مختلفی برای حذف آلاینده ها از آب و پسابهای صنعتی شامل ترسیب شیمیایی^۱، تبادل یونی^۲، اکسیداسیون شیمیایی^۳، جذب سطحی^۴ و فیلتراسیون غشایی^۵ بکار برده شده است [۷]. در میان این فناوریها، نانوفیلتراسیون^۶ (NF) به عنوان یک فناوری پایدار، ارزان قیمت، با کاربرد آسان، با مصرف انرژی پایین و کارایی بالا علاقه زیادی را به خود جلب کرده است [۸]. در میان غشاهای NF، غشای پلیاترسولفون^۷ (PES) با توجه به خواص منحصر به فرد آن مانند پایداری بالای حرارتی و شیمیایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد [۵]. به هر حال، کارایی جداسازی این غشاء به دلیل نداشتن گروه های عاملی جذب کننده مؤثر در ساختار خود به طور طبیعی پایین است و کارایی جداسازی آن به دلیل گرفتگی سریع ایجاد شده با حذف آلاینده ها به طور چشم گیری کاهش می‌یابد و مصرف انرژی و هزینه های نگهداری آن به طور فزایندهای افزایش می‌یابد [۹]. بنابراین، جهت افزایش کارایی جداسازی و کاهش گرفتگی غشاء، ساختار آن باید با استفاده از تعبیه نانومواد عاملدار به گروه های عاملی جذب کننده مؤثر در ساختار و تضعیف اثر متقابل بین غشاء و عوامل گرفتگی با اثرگذاری روی آب‌دوستی و شارژ سطحی آن اصلاح شود [۱۰]. نانوذرات Fe_3O_4 از جمله مهم‌ترین نانومواد است که با توجه به پایداری بالای مکانیکی و حرارتی به عنوان یک اصلاح کننده کارآمد جهت اصلاح ساختار غشای PES به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱]. از طرف دیگر، نانوذرات Fe_3O_4 بدون یک لایه پوششی محافظتی تمایل به تجمع و اکسیداسیون دارند که مساحت سطح مخصوص آنها را کاهش داده و باعث ترک خوردگی غشاء می‌شود [۱۲]. مواد بی شکل مانند سیلیس (SiO_2) با خواص محافظتی

- 1 Chemical precipitation
- 2 Ion exchange
- 3 Chemical oxidation
- 4 Adsorption
- 5 Membrane filtration
- 6 Nanofiltration
- 7 Polyethersulfone

- 8 X-ray diffraction
- 9 Fourier transform infrared spectroscopy
- 10 Vibrating sample magnetometer
- 11 Scanning electron microscopy

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مورد استفاده

سیلیس بی شکل از پوسته برنج و کلش گندم به روش شستشوی اسیدی^۴ انجام شد [۱۴]. برای این منظور، ۵۰ g از پوسته برنج و کلش گندم با آب دی‌یونیزه چند مرتبه شستشو داده شده و به ترتیب در محلولهای اسیدی ۱ N از HCl و HNO₃ تیمار گردیدند. سپس، با آب دی‌یونیزه چند مرتبه شستشو داده شده تا pH آنها خنثی گردد و در آن در دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در نهایت، در کوره الکتریکی در دمای ۶۰۰°C به مدت ۶ ساعت با یک شیب دمایی ملایم (۱۰°C بر دقیقه) احتراق داده شدند. سپس، ۱/۴ از سیلیس های استخراج شده و ۲ g از ماده NaOH در ۴۰ mL آب دی‌یونیزه مخلوط شده و در دمای ۸۰°C به مدت ۲۴ ساعت رفلکس^۵ شدند تا محلول سدیم سیلیکات ۱ N بدست آید. در مرحله بعد، ۲ g از نانوذرات Fe₃O₄ بدست آمده به ۴۰۰ mL آب دی‌یونیزه تحت اتمسفر گاز نیتروژن اضافه شده و در دمای ۸۰°C به مدت ۱ ساعت سونیکیت شدند تا یک پراکندگی خوب بدست آید. سپس، محلول سدیم سیلیکات به صورت قطره قطره به مخلوط بدست آمده از مرحله قبل تحت اختلاط مکانیکی شدید اضافه شده، pH آن با استفاده از محلول HCl در ۶ تنظیم شده و در دمای ۸۰°C به مدت ۵ ساعت رفلکس گردید. ماده Fe₃O₄@SiO₂ بدست آمده با استفاده از آهن‌ریبا جداسازی شده، با آب دی‌یونیزه چند مرتبه شستشو داده شده و در دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. در مرحله بعد، ماده Fe₃O₄@SiO₂ سنتز شده با استفاده از گروه های عاملی APTMS و CS عاملدار گردید [۱۳]. برای این منظور، ماده Fe₃O₄@SiO₂ در آن خلأ در دمای ۱۰۰°C به مدت ۶ ساعت خشک شد تا رطوبت آن به طور کامل گرفته شود. جهت عاملدار کردن ماده Fe₃O₄@SiO₂ سنتز شده از پوسته برنج، ۲ g از ماده APTMS به صورت قطره قطره به ۴۰ mL از محلول n-Hexane حاوی ۲ g از ماده Fe₃O₄@SiO₂ اضافه شده و در دمای ۸۰°C به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. همچنین، جهت عامل دار کردن ماده Fe₃O₄@SiO₂ سنتز شده از کلش گندم، ۳ g از ماده CS در ۳۰۰ mL اسید استیک ۳٪ مخلوط شده و ۱ g از ماده Fe₃O₄@SiO₂ به آن اضافه شد، ۲ mL از محلول گلو تارآلدئید به آن اضافه شده و در دمای ۶۰°C به مدت ۲ ساعت رفلکس گردید. نانوکامپوزیت های سنتز شده Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ و Fe₃O₄@

مواد مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از پوسته برنج^۱ (RH)، کلش گندم^۲ (WS)، اسید هیدروکلریک (۳۷٪ HCl)، اسید نیتریک (۶۵٪ HNO₃)، کلرید آهن (II) ۴ آبه (FeCl₂.4H₂O)، کلرید آهن (III) ۶ آبه (FeCl₃.6H₂O)، محلول آمونیا (۲۵٪ NH₄OH)، نرمال هگزان (n-Hexane)، (۳-آمینوپروپیل) تریمتوکسیسیلان (APTMS)، اسید استیک (۹۶٪ CH₃COOH)، گلو تارآلدئید (۲۵٪ C₅H₈O₂ CS)، کیتوسان (CS)، N,N-دیمتیلاستامید (DMAC)، پلیاتر سولفون (PES)، پلیوینیلپیرولیدون (PVP)، کلرید سدیم (NaCl)، سولفات سدیم (Na₂SO₄)، کلرید منیزیم (MgCl₂)، سولفات منیزیم (MgSO₄)، نترات کادمیوم (II) (Cd(NO₃)₂)، متیل رد (MR)، بوبین سرم آلبومین (BSA)، هیدروکسید سدیم (۹۷٪ NaOH) که همگی از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شدند.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت های زیست سازگار با استفاده از پوسته

برنج و کلش گندم

جهت سنتز نانوکامپوزیت های زیست سازگار، از پسماندهای کشاورزی پوسته برنج و کلش گندم به عنوان ماده اولیه استفاده شد. در این فرآیند، ابتدا نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ به روش هم رسوبی^۳ شیمیایی سنتز شدند [۱۲]. برای این منظور، ۴ g از ماده FeCl₂.4H₂O و ۱۰/۴ g از ماده FeCl₃.6H₂O به صورت مکانیکی در ۴۰۰ mL آب دی‌یونیزه تحت اتمسفر گاز نیتروژن حل شده و به منظور انحلال کامل نمک‌های آهن، محلول به دست آمده به مدت ۱ ساعت در دستگاه اولتراسونیک (دمای ۵۰°C) قرار داده شد. سپس، ۱۲۰ mL از محلول NH₄OH تحت اتمسفر گاز نیتروژن و اختلاط مکانیکی شدید به صورت قطره قطره به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه اختلاط یافت تا pH آن به حدود ۸ رسید. نانوذراتهای Fe₃O₄ بدست آمده با استفاده از آهن‌ریبا جداسازی شده و با آب دی‌یونیزه چند مرتبه شستشو داده شد و در آن در دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در مرحله بعد، استخراج

4 Acid leaching
5 Reflux

1 Rice husk
2 Wheat straw
3 Chemical co-precipitation

VECTOR 22, BRUKER,) FT-IR، (ips, Netherlands SEM، (MDKB, Daneshpajouh, Iran) VSM، (USA) (MIRA3, TESCAN, Czech Republic)، پتانسیل زتا (ZEN3600, Malvern, UK)، اندازه گیری زاویه تماس آب^۵ (G10, KRUSS, Germany) و تخلخل انجام شدند. برای انجام آنالیز SEM سطح و سطح مقطع غشاهای، به ترتیب ابتدا غشاهای قبل از تصویربرداری در نیتروژن مایع فرو برده شده، منجمد شده، شکسته شده و با پودر طلا پوشش داده شدند. اندازه گیری وزنه های خشک و تر غشاهای برای محاسبه تخلخل کل^۶ و میانگین شعاع حفره^۷ غشاهای با استفاده از معادلات (۱) و (۲) انجام گرفت. اندازه گیریها سه مرتبه تکرار شده و مقادیر میانگین گزارش شدند [۳]:

$$\varepsilon = \frac{W_1 - W_2}{A \times l \times d_w} \times 100 \quad (1)$$

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (2)$$

که در آن W_2 وزن خشک و W_1 وزن تر غشاهای بر حسب kg ، ε تخلخل کل بر حسب $\%$ ، l ضخامت غشاهای خشک بر حسب m ، d_w چگالی آب بر حسب 998 kg m^{-3} ، η ویسکوزیته آب بر حسب Pa s ، Q حجم آب خالص نفوذ کرده بر حسب $10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ، میانگین شعاع حفره بر حسب nm ، ΔP فشار عملیاتی بر حسب 0.4 MPa می باشد.

۲-۵- آزمایشات فیلتراسیون غشاهای

جهت انجام آزمایشات فیلتراسیون غشاهای، یک دستگاه نانوفیلتراسیون استیل ضد زنگ مورد استفاده قرار گرفت. شار آب خالص^۸ غشاهای NF ساخته شده در فشار 0.4 MPa اندازه گیری شد. برای این منظور، غشاهای در آب دی یونیزه به مدت ۱۲ ساعت خیسانده شده، در سلولهای NF قرار داده شده و توسط فیلتراسیون آب دی یونیزه در فشار 0.6 MPa به مدت ۳۰ دقیقه فشرده سازی

با $\text{SiO}_2\text{-CS}$ استفاده از یک آهن ربا جداسازی شده و چند مرتبه با آب دی یونیزه شستشو داده شده و در دمای 50°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

۲-۳- ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با نانوکامپوزیت های سنتز شده

غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با مقدار 0.5% wt از نانوکامپوزیت های سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2\text{-CS}$ نسبت به وزن محلول نهایی به روش فاز معکوس^۱ ساخته شدند [۳]. اجزاء و مقادیر محلولهای ریخته گری^۲ در جدول ۱ نشان داده شده است. ابتدا مقدار $15/7 \text{ g}$ از محلول DMAc به عنوان فاز حلال^۳ وزن شده و مقدار 0.1 g از نانوکامپوزیت های سنتز شده به آن اضافه شده و به مدت ۱ ساعت سونیکیت شدند تا به خوبی پراکنده شوند. سپس، مقدار 0.2 g از ماده PVP به عنوان عامل ایجاد کننده تخلخل به محلولها اضافه شده و به مدت ۱ ساعت سونیکیت شدند. در گام بعدی، مقدار 4 g از ماده PES به عنوان پلیمر بستر به محلولها اضافه شده، به مدت ۱ ساعت سونیکیت شده و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت اختلاط یافتند تا محلولها همگن شوند. محلولهای همگن بدست آمده در آن در دمای 50°C به مدت ۲ ساعت حرارت داده شده تا حبابهای هوای موجود در آنها خارج شوند. پس از سرد شدن تا دمای محیط، محلولها روی یک صفحه شیشه ای تمیز ضد خش ریخته شده و با استفاده از چاقوی ریخته گری با ضخامت 0.2 mm قالبگیری شده و بلافاصله در آب دی یونیزه به عنوان فاز غیرحلال^۴ در دمای محیط فرو برده شده تا غشاهای منعقد شوند. غشاهای ساخته شده در آب دی یونیزه تازه به مدت ۲۴ ساعت به منظور تکمیل جدایی فاز نگهداری شده و در لای کاغذهای فیلتر در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

۲-۴- تعیین خصوصیات ساختاری

به منظور تعیین خصوصیات ساختاری نانوکامپوزیت های سنتز شده و غشاهای ساخته شده، آنالیزهای XRD (X'pert, Phil-)

- 5 Water contact angle
- 6 Overall porosity
- 7 Mean pore radius
- 8 Pure water flux

- 1 Phase inversion method
- 2 Casting solutions
- 3 Solvent
- 4 Non-solvent

گرفتگی^۳ آلی و پروتئینی در pH ۷ استفاده شد. در این راستا، آب دی‌یونیزه توسط غشاها فیلتر شده و شار آب خالص اولیه ($J_{w,1}$) اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد، محلول BSA در محلول خوراک جایگزین شد و شار محلول BSA اندازه‌گیری شد. سپس، غشاها با آب دی‌یونیزه شستشو داده شده و در آب دی‌یونیزه به مدت ۳۰ دقیقه استراحت داده شدند. در نهایت، آب دی‌یونیزه توسط غشاهای شسته شده و تمیز شده فیلتر شده و شار آب خالص ثانویه ($J_{w,2}$) اندازه‌گیری شد. جهت محاسبه نسبت بازیابی شار^۴ غشاها (FRR) از معادله (۵) استفاده شد [۱۶]:

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

به منظور بررسی جزئیات بیشتر از خواص ضد گرفتگی غشاها، معادلات (۶-۸) جهت محاسبه نسبت گرفتگی کل^۵ (R_t)، نسبت گرفتگی برگشت پذیر^۶ (R_r) و نسبت گرفتگی برگشتناپذیر^۷ (R_{ir}) مورد استفاده قرار گرفتند [۱۷]:

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$R_r = \left(\frac{J_{w,2} - J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (8)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خصوصیات ساختاری نانوکامپوزیت های سنتز شده

شکل ۱ (الف) آنالیز XRD نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@SiO_2$

شدند تا یک شار نفوذپذیری آب پایدار بدست آید. سپس، شار آب خالص هر ۱۰ دقیقه به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای محیط با استفاده از معادله (۳) اندازه‌گیری شد [۱۵]:

$$J_{w,1} = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (3)$$

که در آن $J_{w,1}$ شار آب خالص بر حسب $L m^{-2} h^{-1}$ ، V حجم آب خالص نفوذ کرده بر حسب L ، A مساحت مؤثر غشا بر حسب m^2 و Δt زمان نفوذپذیری آب بر حسب ساعت می باشند.

کارایی نانوفیلتراسیون غشاهای NF ساخته شده با استفاده از فیلتراسیون محلولهای نمکهای $NaCl$ ، Na_2SO_4 ، $MgCl_2$ و $MgSO_4$ با غلظت $0.5 g L^{-1}$ در pH ۷ ارزیابی شد. میزان حذف نمک با استفاده از دستگاه EC متر (FiveEasy, Swit-zerland) و معادله (۴) اندازه‌گیری شد [۴]:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (4)$$

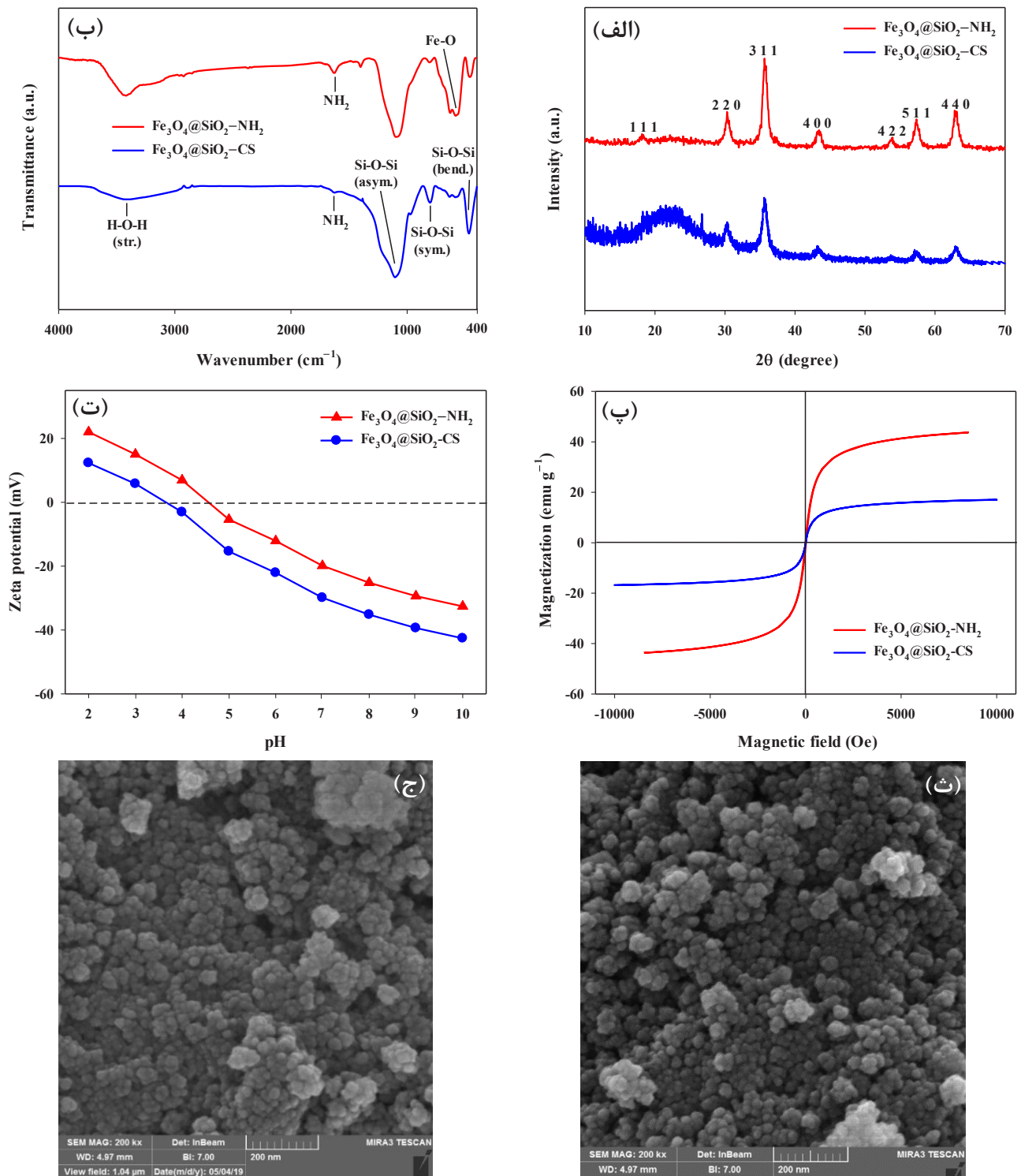
که در آن R حذف نمک بر حسب $\%$ ، C_p غلظت نمک در آب نفوذ کرده بر حسب $g L^{-1}$ و C_f غلظت نمک در محلول خوراک^۱ بر حسب $g L^{-1}$ می باشند.

کارایی غشاهای NF ساخته شده جهت حذف یونهای فلز سنگین با استفاده از فیلتراسیون محلول یونهای Cd^{2+} با غلظت $0.1 g L^{-1}$ در pH ۵ ارزیابی شد. میزان حذف یونهای فلز سنگین با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Phoenix 986, Biotech, UK) و معادله (۴) اندازه‌گیری شد.

به منظور تست کارایی غشاهای NF ساخته شده جهت حذف رنگ، محلول رنگ MR با غلظت $0.2 g L^{-1}$ در pH ۷ فیلتر شد. میزان حذف رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (XS_2 , UVIKON, UK) در طول موج $527 nm$ و معادله (۴) تعیین شد. جهت ارزیابی خواص ضد گرفتگی^۲ غشاهای NF ساخته شده، از فیلتراسیون محلول BSA با غلظت $0.5 g L^{-1}$ به عنوان عامل

- 1 Feed solution
- 2 Antifouling properties

- 3 Foulant
- 4 Flux recovery ratio
- 5 Total fouling ratio
- 6 Reversible fouling ratio
- 7 Irreversible fouling ratio



شکل ۱. آنالیزهای (الف) XRD، (ب) VSM، (ج) FT-IR، (د) پتانسیل زتا، (ه) و (و) SEM نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$.

Fig. 1. Analyses of (a) XRD, (b) VSM, (c) FT-IR, (d) zeta potential, (e) and (f) SEM of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ nanocomposites.

جدول ۱. اجزاء و مقادیر محلول های ریخته گری.

Table 1. Ingredients and amounts of casting solutions.

نام غشا	PES (wt.%)	PVP (wt.%)	نانوکامپوزیت (wt.%)	DMAc (wt.%)
NFM-RH	۲۰	۱	۰/۵	۷۸/۵
NFM-WS	۲۰	۱	۰/۵	۷۸/۵

خاصیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ می باشد. خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ به ترتیب در حدود $44/55$ و $17/89 \text{ emu g}^{-1}$ در 9000 بود که نشان دهنده رفتار سوپر پارامغناطیسی آنها بود [۱۴]. آنالیز پتانسیل زتای نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ در شکل ۱ (ت) نشان داده شده است. مقدار پتانسیل زتای نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ در $pH 7$ به ترتیب برابر با $19/8$ و $29/9 \text{ mV}$ بدست آمد که به دلیل بار منفی گروه های عاملی آمینی بر روی سطح نانوکامپوزیت ها می باشد [۳].

شکل ۱ (ث) و (ج) تصویر SEM نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، ذرات نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ از لحاظ شکل و اندازه، کروی و هم اندازه بوده و قطر آنها در حدود 13 nm می باشد [۱۲].

۳-۲- تعیین خصوصیات ساختاری غشاهای ساخته شده

شکل ۲ تصاویر SEM سطح و سطح مقطع غشاهای NF ساخته شده را نشان می دهد. تصویر SEM سطح، سطح صاف غشاها بدون ترک و تجمع^۶ نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ بر روی سطح غشاها را نشان داد که تأیید کرد پایداری غشاها بعد از تعبیه کردن نانوکامپوزیت ها در ماتریس غشاها بدون تغییر مانده است [۱۸]. تصویر SEM سطح مقطع ساختار نامتقارن غشاها با یک لایه سطحی متراکم و یک لایه زیری متخلخل انگشت مانند^۸ را نشان داد. افزودن نانوکامپوزیت ها به محلولهای

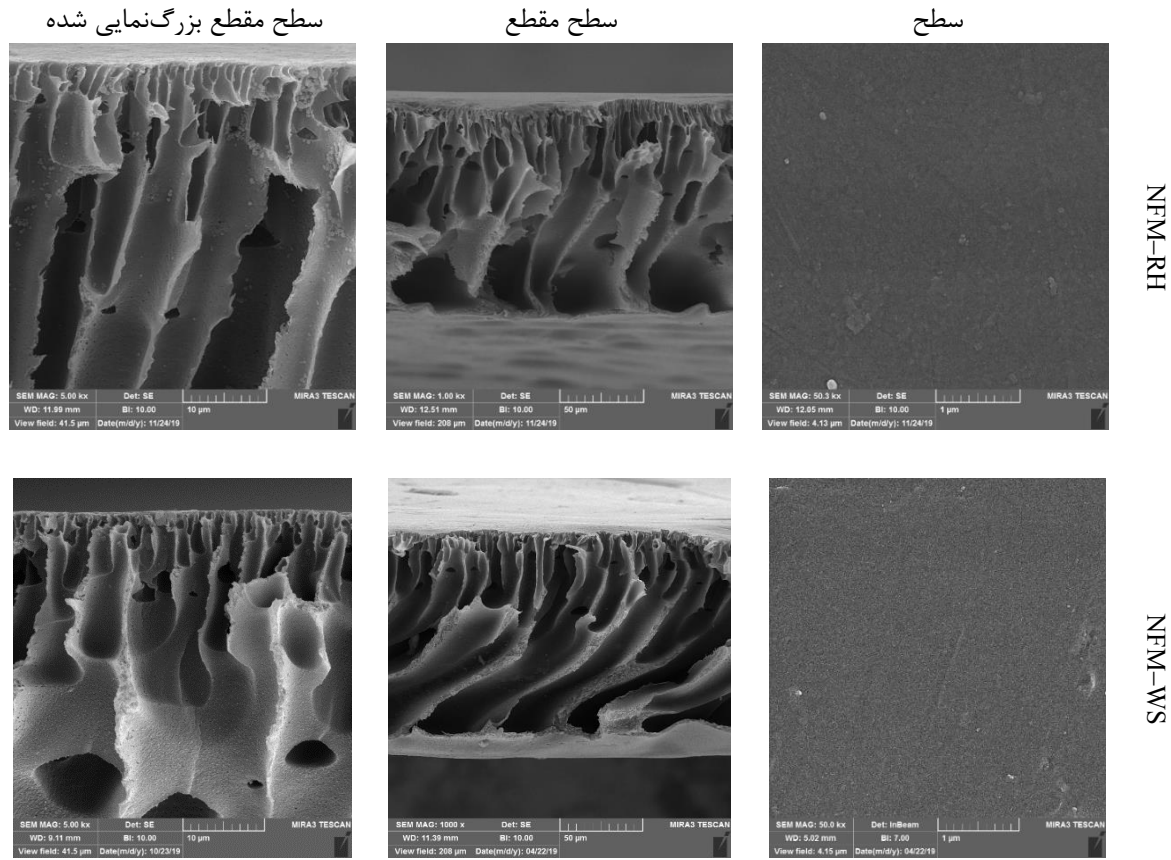
$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ و NH_2 را نشان می دهد. پیکهای پراش^۱ مشاهده شده در زوایای $24, 41, 48, 59, 74, 80$ و 89° در مقیاس $\theta 2$ به ترتیب مربوط به صفحات $111, 220, 311, 400, 400, 22$ Fe_3O_4 می باشند که تأیید کننده ساختار اسپینل^۲ مکعبی کریستالی و الگوی فریت اسپینل^۳ نانوذرات Fe_3O_4 می باشد که در مرکز نانوکامپوزیت ها قرار دارند. پیک پهن تپه مانند در محدوده زوایای $40-20^\circ$ در مقیاس $\theta 2$ مربوط به سیلیس بیشکل بوده که اطراف نانوذرات Fe_3O_4 را احاطه کرده و ساختار هسته-پوسته^۴ را تشکیل داده است [۱۲].

آنالیز FT-IR نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-CS$ در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. باند جذبی در محدوده 579 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O می باشد که مربوط به خاصیت مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 می باشد که در مرکز نانوکامپوزیت ها قرار دارند. باندهای جذبی در محدوده های $472, 807$ و 1089 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی خمشی، متقارن و نامتقارن ساختار شبکه سیلوکسان^۵ (Si-O-Si) سیلیس بی شکل می باشند که اطراف نانوذرات Fe_3O_4 را احاطه کرده اند. باند جذبی پهن در محدوده 3405 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H مولکولهای آب جذب شده بر روی سطح سیلیس می باشد. باند جذبی ضعیف در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی N-H می باشد که اثبات کننده پیوند گروه های عاملی APTMS و CS بر روی سطح نانوکامپوزیت ها می باشد [۱۳].

شکل ۱ (پ) نشان دهنده آنالیز VSM نانوکامپوزیت های

- 1 Diffraction
- 2 Spinel
- 3 Spinel ferrite
- 4 Core-shell
- 5 Siloxane

- 6 Superparamagnetic
- 7 Aggregation
- 8 Finger-like



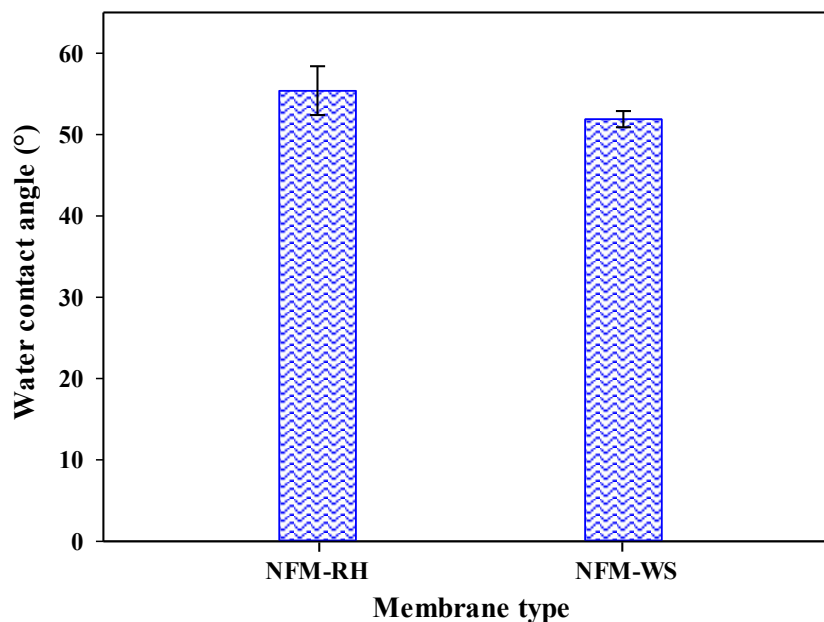
شکل ۲. تصاویر SEM سطح و سطح مقطع غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 2. SEM images of top-surface and cross-section of the fabricated NF membranes.

جدول ۲. تخلخل کل و میانگین شعاع حفره غشاهای NF ساخته شده.

Table 2. Overall porosity and mean pore radius of the fabricated NF membranes.

نوع غشا	تخلخل کل (%)	میانگین شعاع حفره (nm)
NFM-RH	80.2 ± 0.6	۴/۹۲
NFM-WS	83.7 ± 2.8	۴/۷۱



شکل ۳. زاویه تماس آب غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 3. Water contact angle of the fabricated NF membranes.

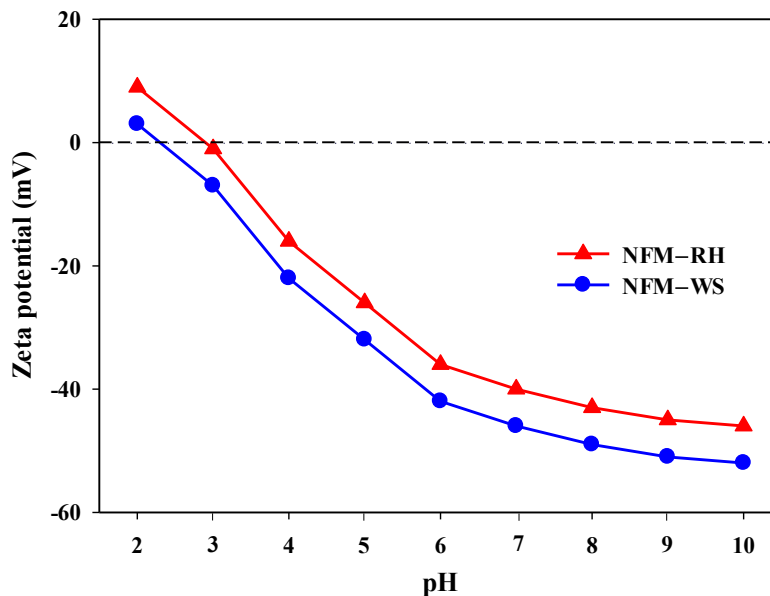
در طول فرآیند فاز معکوس می‌گردد که نتیجه آن افزایش تخلخل کل و میانگین شعاع حفره غشاها در طول فرآیند جایگزینی محلول DMAC و آب می باشد [۲۰]. همچنین، این تفاوت در تخلخل کل و میانگین شعاع حفره غشاها میتواند به ساختار نانوکامپوزیت ها و گروه های عاملی موجود بر روی سطح آنها مربوط باشد.

زاویه تماس آب غشاهای NF ساخته شده در شکل ۳ نشان داده شده است. زاویه تماس آب غشاهای NFM-RH و NFM-WS اصلاح شده با نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2-CS$ به ترتیب $55/4^\circ$ و $51/9^\circ$ بود. زاویه تماس آب پایین غشاها به این دلیل است که در طول تشکیل غشاها اکثر نانوکامپوزیت های آب دوست تمایل به حرکت به سوی سطح بالای غشا را دارند که انرژی اتصال سطح غشا را کاهش می دهند. بنابراین، نانوکامپوزیت های آب دوست نشأت گرفته از سطح غشا به آسانی مولکولهای آب را جذب کرده و سطح غشاء را مرطوب میکنند که نتیجه آن زاویه تماس آب پایین غشاها می باشد [۱۵]. همچنین، این تفاوت در زاویه تماس آب غشاها به ساختار نانوکامپوزیت ها و تعداد و نوع گروه های عاملی موجود بر روی سطح آنها مربوط می باشد که بر روی میزان آب دوستی سطح غشاها تأثیر می گذارند.

ریخته گری موجب کاهش ضخامت لایه سطحی و افزایش حفرات انگشت مانند در لایه زیری شده است که به دلیل تغییر در سینتیک و ترمودینامیک سیستم می باشد. افزودن نانوکامپوزیت ها به محلولهای ریخته گری از طریق افزایش نرخ انتقال جرم بین فازهای حلال و غیرحلال در طول انعقاد غشاها، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند فاز معکوس را تحت تأثیر قرار می دهد و در نهایت از طریق ایجاد حفره های بزرگتر ساختار نامتقارن غشاها را تحت تأثیر قرار می دهد [۱۹].

جدول ۲ تخلخل کل و میانگین شعاع حفره غشاهای NF ساخته شده را ارائه می دهد. با افزودن نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2-CS$ به محلولهای ریخته گری، تخلخل کل غشاهای NFM-RH و NFM-WS به ترتیب $80/2\%$ و $83/7\%$ و میانگین شعاع حفره آنها به ترتیب $4/92\text{ nm}$ و $4/71\text{ nm}$ بدست آمد. تخلخل کل و میانگین شعاع حفره بالای غشاها به دلیل حضور نانوکامپوزیت های آب دوست^۱ در ماتریس غشاها و حرکت آنها به سوی لایه سطحی غشاها در طول فرآیند انعقاد^۲ غشاها می باشد که باعث سرعت بخشیدن به تبادل فازهای حلال و غیرحلال

1 Hydrophilic
2 Coagulation



شکل ۴. آنالیز پتانسیل زتای غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 4. Zeta potential analysis of the fabricated NF membranes.

حدود $65/4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ و شار آب خالص غشای NFM-WS اصلاح شده با نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CS}$ حدود $70/6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ بود. شار آب خالص بالای غشاهای به دلیل تعبیه نانوکامپوزیت ها در ماتریس غشاهای می باشد که باعث کاهش اثر متقابل زنجیره های پلیمر غشاهای گردیده و با افزایش سازگاری اجزاء آلی و معدنی غشاهای از توده شدن پلیمر غشاهای جلوگیری کرده و فشردگی لایه انتخابی^۱ را کاهش می دهد که در نهایت منجر به افزایش شار آب خالص غشاهای میگردد [۲۲]. همچنین، تفاوت در شار آب خالص غشاهای به دلیل تفاوت در ساختار و گروه های عاملی موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ساختار آنها می باشد که باعث ایجاد تخلخل و آب دوستیهای مختلف در غشاهای می شوند.

۳-۳-۲ حذف نمکها

شکل ۶ کارایی حذف نمکها توسط غشاهای NF ساخته شده را نشان می دهد. غشاهای NFM-RH و NFM-WS اصلاح شده با نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2\text{-CS}$ به ترتیب با حدود ۸۰ و ۹۰٪ بالاترین حذف نمک را برای Na_2SO_4 نشان دادند و کمترین حذف نمک غشاهای با حدود

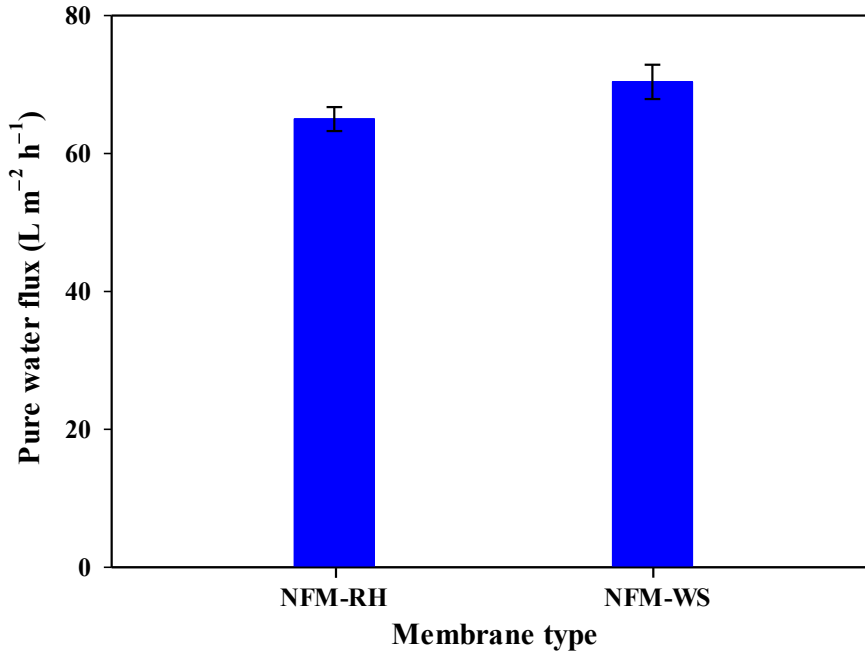
شکل ۴ آنالیز پتانسیل زتای غشاهای NF ساخته شده را نشان می دهد. غشاهای پتانسیل زتای منفی در محدوده مقادیر pH مورد مطالعه را نشان دادند. به خوبی ثابت شده است که شارژ سطحی منفی غشای PES اصلاح نشده مربوط به گروه های عاملی $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ موجود در پلیمر PES و گروه های عاملی $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ موجود در عامل تخلخل PVP می باشد [۲۱]. همچنین، غشاهای NFM-RH و NFM-WS اصلاح شده با نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CS}$ شارژ سطحی منفی مضاعف نشان دادند که به دلیل وجود گروه های عاملی آمینی موجود در نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ماتریس غشاهای می باشد. همچنین، تفاوت در پتانسیل زتا و میزان شارژ سطحی منفی غشاهای با تعداد و نوع گروه های عاملی موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ساختار آنها در ارتباط می باشد.

۳-۳-۳ کارایی فیلتراسیون غشاهای NF ساخته شده

۳-۳-۱ شار آب خالص

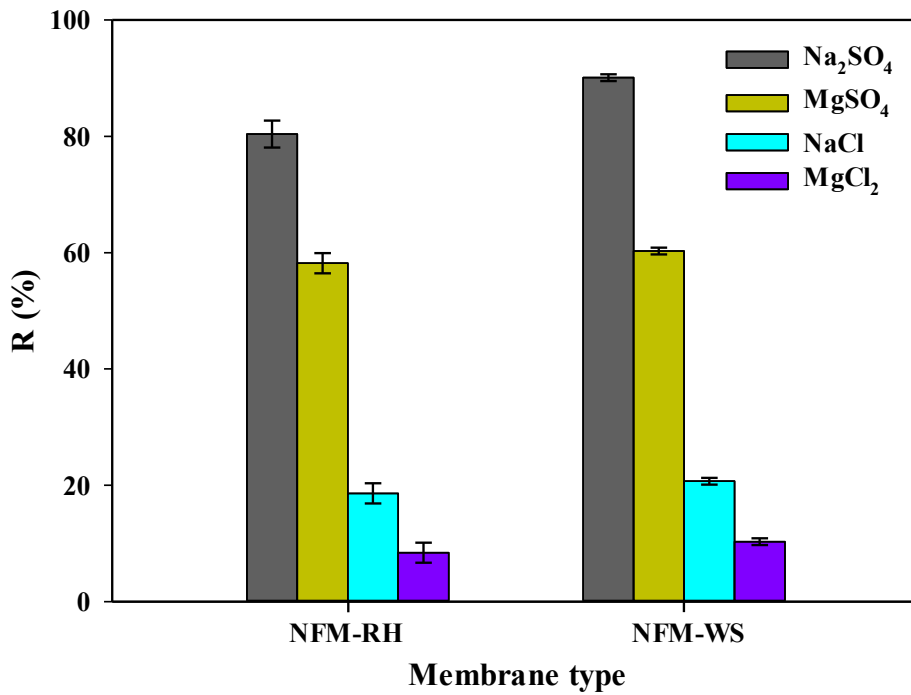
شار آب خالص غشاهای NF ساخته شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که نتایج نشان می دهند، شار آب خالص غشای NFM-RH اصلاح شده با نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

1 Selective layer



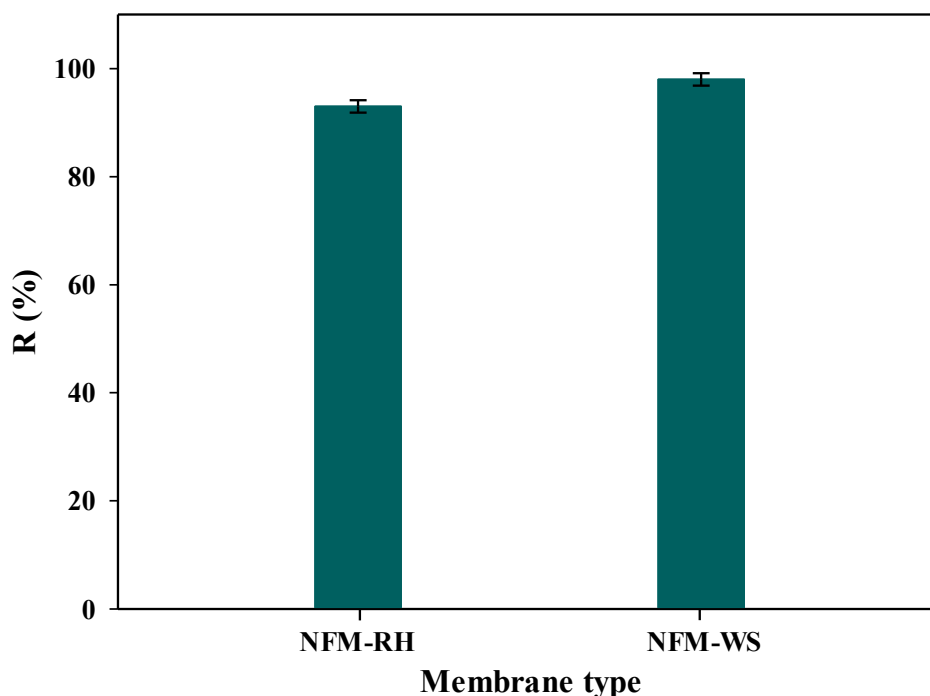
شکل ۵. شار آب خالص غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 5. Pure water flux of the fabricated NF membranes.



شکل ۶. نتایج حذف نمک ها توسط غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 6. Results of salts rejection by the fabricated NF membranes.



شکل ۷. نتایج حذف یون های فلز سنگین Cd²⁺ توسط غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 7. Results of Cd²⁺ heavy metal ions removal by the fabricated NF membranes.

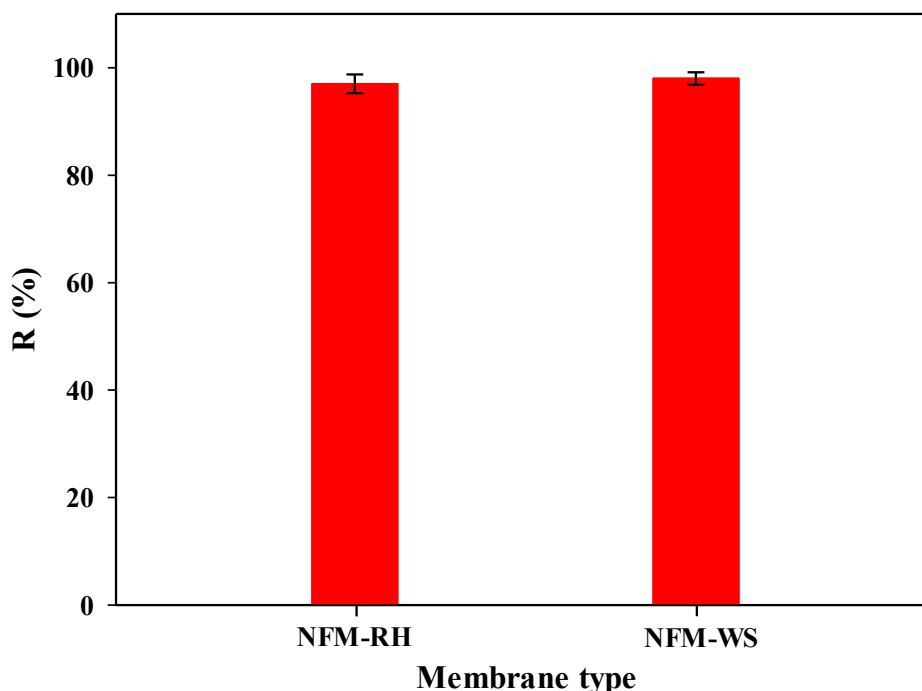
۳-۳-۳ حذف یونهای فلز سنگین

کارایی حذف یونهای فلز سنگین غشاهای NF ساخته شده در شکل ۷ نشان داده شده است. براساس نتایج بدست آمده، غشاهای NFM-RH و NFM-WS اصلاح شده با نانوکامپوزیت های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CS}$ به ترتیب ۹۳ و ۹۸٪ حذف برای یونهای فلز سنگین Cd^{2+} نشان دادند. عامل اصلی برای حذف بالای یونهای فلز سنگین، تعبیه نانوکامپوزیت های عاملدار به گروه های عاملی آمینی در ماتریس غشاها است. در این راستا، تشکیل کمپلکس^۳ بین یونهای فلز سنگین و گروههای عاملی آمینی موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ماتریس غشاها باعث چلاته^۴ شدن یونهای فلز سنگین و حذف آنها توسط غشاها می شود. به علاوه، با افزودن نانوکامپوزیت ها در ماتریس غشاها،

۱۰٪ مربوط به MgCl_2 بود. براساس نتایج آنالیز پتانسیل زتا (شکل ۴)، تعبیه کردن نانوکامپوزیت های با شارژ سطحی منفی در ساختار غشاها، شدت شارژ منفی سطح غشاها را افزایش داده است. براساس مکانیسم اثر متقابل دافعه الکترواستاتیک^۱، غشاهای با شارژ سطحی منفی کاتیونهای با بار بالا مانند Mg^{2+} را جذب کرده و آنیونهای با بار بالا مانند SO_4^{2-} را دفع می کنند. همچنین، شعاع هیدراته^۲ SO_4^{2-} با 0.38 nm بزرگتر از Cl^- با 0.33 nm می باشد که دلایل اصلی برای حذف بالای Na_2SO_4 و حذف پایین MgCl_2 می باشند [۴]. همچنین، تفاوت در میزان حذف نمکها توسط غشاها مربوط به اختلاف در میزان پتانسیل زتای آنها می باشد که ناشی از تعداد و نوع گروه های عاملی موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ساختار غشاها می باشد.

3 Complex
4 Chelation

1 Electrostatic repulsive
2 Hydrated radius



شکل ۸. نتایج حذف رنگ MR توسط غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 8. Results of MR dye retention by the fabricated NF membranes.

دادند. این پدیده می تواند با ممانعت اندازه^۲ ایجاد شده توسط لایه انتخابی غشاها توضیح داده شود. همچنین، شارژ منفی سطح غشاها (شکل ۴) با توجه به ممانعت دونان^۳ در حذف رنگ با شارژ مثبت MR مؤثر می باشد. بنابراین، میتوان گفت فاکتور اصلی تأثیرگذار در حذف رنگ MR توسط غشاها اثر فضایی^۴ می باشد. از طرف دیگر، با توجه به اینکه MR یک رنگ با شارژ مثبت می باشد تمایل بالایی به جذب بر روی گروههای عاملی آمینی نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ماتریس غشاها و ایجاد پیوندهای غیر کووالانسی مانند پیوندهای هیدروژنی دارد که باعث افزایش حذف آن توسط غشاها می شود [۶]. با این وجود، غشاها اختلاف ناچیزی در میزان حذف رنگ نشان دادند که به دلیل تفاوت در شارژ سطح غشاها می باشد که ناشی از تعداد و نوع گروه های عاملی موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت های تعبیه

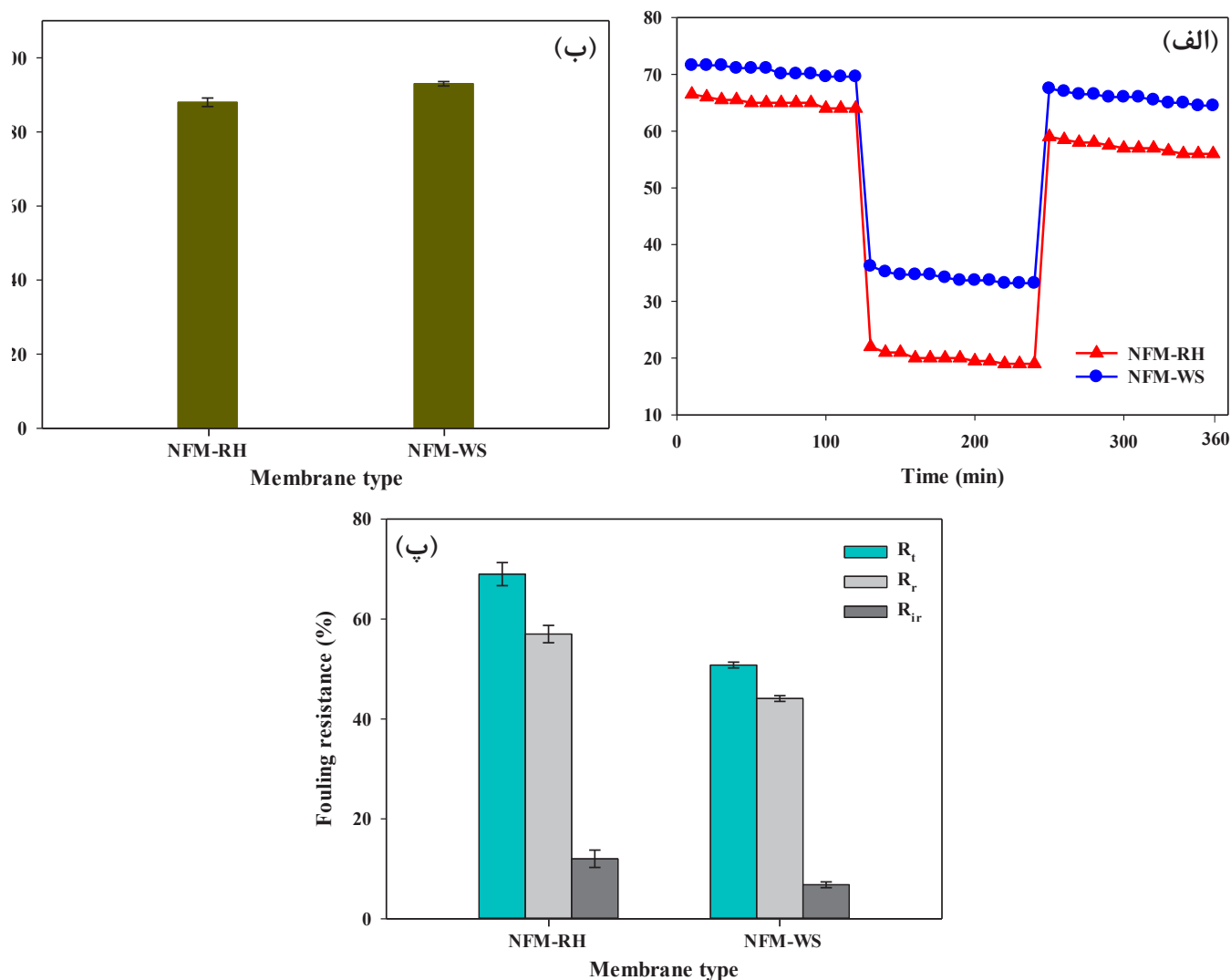
پتانسیل زتای غشاها منفیتر شد (شکل ۴) که باعث افزایش ممانعت الکترواستاتیک^۱ یونهای فلز سنگین با شارژ مثبت در غشاهای با شارژ منفی شده که در نهایت منجر به افزایش حذف یونهای فلز سنگین توسط غشاها شد [۵]. همچنین، تفاوت اندکی در میزان حذف یونهای فلز سنگین توسط غشاها مشاهده می شود که به دلیل تفاوت در تعداد گروههای عاملی موجود بر روی سطح نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ساختار غشاها می باشد.

۳-۳-۴- حذف رنگ

شکل ۸ کارایی حذف رنگ توسط غشاهای NF ساخته شده را نشان می دهد. غشاهای NFM-RH و NFM-WS اصلاح شده با نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@SiO_2$ - و $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ با CS بیش از ۹۷٪ حذف رنگ بالایی را برای رنگ MR نشان

2 Size exclusion
3 Donnan exclusion
4 Steric effect

1 Electrostatic exclusion



شکل ۹. (الف) شار آب نفوذ کرده در واحد زمان، (ب) FRR و (پ) مقاومت به گرفتگی غشاهای NF ساخته شده.

Fig. 9. (a) Water permeation flux, (b) FRR and (c) fouling resistance of the fabricated NF membranes.

نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4@SiO_2-CS$ و $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ بسیار بالا بود. سپس، با تغییر محلول خوراک از آب دی‌یونیزه به محلول BSA، شار محلول BSA غشاها به طور ناگهانی کاهش یافت و در طول ۱۲۰ دقیقه دوم فیلتراسیون تثبیت شد که این کاهش شار ممکن است به دلیل تجمع پروتئین روی سطح غشاها و مسدود شدن حفرات غشاها باشد [۱۶]. پس از آن، با شستشو و تمیز کردن غشاها و تغییر محلول خوراک از محلول BSA به آب دی‌یونیزه،

شده در ساختار غشاها می باشد.

۳-۳-۵- خاصیت ضد گرفتگی

خواص ضد گرفتگی غشاهای NF ساخته شده در شکل ۹ (الف-پ) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۹ (الف) نشان داده شده است، در طول ۱۲۰ دقیقه اول فیلتراسیون آب دی‌یونیزه، شار آب خالص غشاهای NFM-RH و NFM-WS اصلاح شده با

تخلخل کل و میانگین شعاع حفره غشاها افزایش و شارژ منفی سطح غشاها افزایش یافت. علاوه بر این، نتایج آزمایشات فیلتراسیون غشاها نشان دادند که با افزودن نانوکامپوزیت ها در ماتریس غشاها، شار آب خالص غشاها به میزان چشمگیری افزایش یافت. رفتار غشاهای NF ساخته شده در حذف نمکها مشابه رفتار معمول غشاهای NF بود. غشاها در حذف یونهای فلز سنگین، رنگ و خواص ضدگرفتگی کارایی عالی نشان دادند. در مجموع، غشاهای NF ساخته شده در این مطالعه غشاهایی کارآمد، زیست سازگار و ارزان قیمت برای تصفیه آب و پسابهای صنعتی آلوده به نمکها، یونهای فلز سنگین و رنگها می باشند و می توانند برای کاربردهای زیست محیطی متنوعی مورد استفاده قرار گیرند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند تا مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه شهید بهشتی بابت حمایتهای مالی از این مقاله اعلام دارند.

منابع

- [1] H. Jayasanthan Kumari, P. Krishnamoorthy, T.K. Arumugam, S. Radhakrishnan, D. Vasudevan, An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent, *International Journal of Biological Macromolecules*, 96 (2017) 324-333.
- [2] T. Ahmad, T. Belwal, L. Li, S. Ramola, R.M. Aadil, Abdullah, Y. Xu, L. Zisheng, Utilization of wastewater from edible oil industry, turning waste into valuable products: A review, *Trends in Food Science & Technology*, 99 (2020) 21-33.
- [3] S. Kamari, A. Shahbazi, Biocompatible Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanocomposite as a green nanofiller embedded in PES-nanofiltration membrane matrix for salts, heavy metal ion and dye removal: Long-term operation and reusability tests, *Chemosphere*, 243 (2020) 125282.
- [4] J. Wang, Y. Zhang, J. Zhu, J. Hou, J. Liu, B. Van der Bruggen, Zwitterionic functionalized layered double hydroxides nanosheets for a novel charged mosaic

شار آب خالص غشاها در طول ۱۲۰ دقیقه سوم فیلتراسیون تا حدی زیادی بازیابی شد. همانطور که شکل ۹ (ب) نشان می دهد، FRR غشاهای NFM-RH و NFM-WS به ترتیب ۸۸ و ۹۳٪ بود که نشان دهنده خواص ضد گرفتگی عالی غشاها به دلیل تغییر در شیمی سطح غشاها ایجاد شده توسط نانوکامپوزیت های تعبیه شده در ساختار غشاها می باشد. R_p ، R_{ir} و R_{tr} غشاها در شکل ۹ (پ) آورده شده است. نتایج مربوطه نشان می دهند که R_{tr} و R_{ir} غشاها کمتر از R_p آنها بود. R_{tr} و R_{ir} غشای NFM-RH به ترتیب ۶۹ و ۱۲٪ و R_p و R_{tr} غشای NFM-WS به ترتیب ۵۰ و ۷٪ بود که نشان دهنده رفتار عالی غشاها برای تصفیه پسابهای واقعی می باشد. در این بخش نیز تغییراتی در مقادیر خواص ضد گرفتگی غشاها مشاهده می شود که به دلیل متفاوت بودن ساختار نانوکامپوزیت ها و تعداد و نوع گروه های عاملی موجود بر روی سطح آنها می باشد که در ساختار غشاها تعبیه شده اند.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی سنتز شد. سپس، سیلیس بیشکل از پسماندهای کشاورزی پوسته برنج و کلش گندم به روش اسیدشویی استخراج گردید. نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده با سیلیس های استخراج شده پوشش داده شد و با گروههای عاملی APTMS و CS عاملدار گردید تا نانوکامپوزیت های زیست سازگار $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ به دست آیند. سپس، نانوکامپوزیت های سنتز شده به عنوان یک نانوفیلر کارآمد جهت اصلاح ساختار غشاهای NF PES مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار کریستالی نانوذرات Fe_3O_4 بیشکل بودن سیلیس های استخراج شده و موفقیت آمیز بودن پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از سیلیسهای استخراج شده با استفاده از آنالیز XRD تایید شد. آنالیز FT-IR عاملدار شدن موفقیت آمیز سطح سیلیس ها را با استفاده از گروههای عاملی APTMS و CS ثابت کرد. تصاویر SEM سطح غشاها سطح صاف و بدون ترک غشاهای NF ساخته شده را تایید کرد. تصاویر SEM سطح مقطع غشاها ساختار نامتقارن و متخلخل غشاهای NF ساخته شده را تایید کرد. همچنین، دیگر آنالیزها نشان دادند که با افزودن نانوکامپوزیت ها در ساختار غشاها به مقدار ۰/۵ wt %، زاویه تماس آب غشاها کاهش،

- response surface methodology for optimization of cadmium adsorption from aqueous solutions by Fe₃O₄@SiO₂@APTMS core-shell magnetic nanohybrid, *Surfaces and Interfaces*, 17 (2019) 100374.
- [13] L. Fan, C. Luo, X. Li, F. Lu, H. Qiu, M. Sun, Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue, *Journal of Hazardous Materials*, 215-216 (2012) 272-279.
- [14] S. Kamari, F. Ghorbani, Extraction of highly pure silica from rice husk as an agricultural by-product and its application in the production of magnetic mesoporous silica MCM-41, *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2020).
- [15] J. Zhu, M. Tian, Y. Zhang, H. Zhang, J. Liu, Fabrication of a novel "loose" nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification, *Chemical Engineering Journal*, 265 (2015) 184-193.
- [16] R. Zhang, M. He, D. Gao, Y. Liu, M. Wu, Z. Jiao, Y. Su, Z. Jiang, Polyphenol-assisted in-situ assembly for antifouling thin-film composite nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 566 (2018) 258-267.
- [17] L. Zhang, H. Guan, N. Zhang, B. Jiang, Y. Sun, N. Yang, A loose NF membrane by grafting TiO₂-HMDI nanoparticles on PES/ β -CD substrate for dye/salt separation, *Separation and Purification Technology*, 218 (2019) 8-19.
- [18] R. Bi, Q. Zhang, R. Zhang, Y. Su, Z. Jiang, Thin film nanocomposite membranes incorporated with graphene quantum dots for high flux and antifouling property, *Journal of Membrane Science*, 553 (2018) 17-24.
- [19] S. Balta, A. Sotto, P. Luis, L. Benea, B. Van der Bruggen, J. Kim, A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO, *Journal of Membrane Science*, 389 (2012) 155-161.
- [20] P.V. Chai, E. Mahmoudi, Y.H. Teow, A.W. Mohammad, Preparation of novel polysulfone-Fe₃O₄/GO mixed-matrix membrane for humic acid rejection, *Journal of Water Process Engineering*, 15 (2017) 83-88.
- membrane with high salt permeability, *Journal of Membrane Science*, 51 (2016) 27-37.
- [5] G. Moradi, S. Zinadini, L. Rajabi, A. Ashraf Derakhshan, Removal of heavy metal ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin boehmite nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 390 (2020) 124546.
- [6] J. Wang, J. Zhu, M.T. Tsehaye, J. Li, G. Dong, S. Yuan, X. Li, Y. Zhang, J. Liu, B. Van der Bruggen, High flux electroneutral loose nanofiltration membranes based on rapid deposition of polydopamine/polyethyleneimine, *Journal of Materials Chemistry A*, 5(28) (2017) 14847-14857.
- [7] Y. He, D.L. Zhao, T.-S. Chung, Na⁺ functionalized carbon quantum dot incorporated thin-film nanocomposite membranes for selenium and arsenic removal, *Journal of Membrane Science*, 564 (2018) 483-491.
- [8] J. Wang, R. He, X. Han, D. Jiao, J. Zhu, F. Lai, X. Liu, J. Liu, Y. Zhang, B. Van der Bruggen, High performance loose nanofiltration membranes obtained by a catechol-based route for efficient dye/salt separation, *Chemical Engineering Journal*, 375 (2019) 121982.
- [9] R. Liu, Y. Sui, X. Wang, Metal-organic framework-based ultrafiltration membrane separation with capacitive-type for enhanced phosphate removal, *Chemical Engineering Journal*, 371 (2019) 903-913.
- [10] F. Gao, G. Zhang, Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, Improved Antifouling Properties of Poly(Ether Sulfone) Membrane by Incorporating the Amphiphilic Comb Copolymer with Mixed Poly(Ethylene Glycol) and Poly(Dimethylsiloxane) Brushes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(35) (2015) 8789-8800.
- [11] J. Rowley, N.H. Abu-Zahra, Synthesis and characterization of polyethersulfone membranes impregnated with (3-aminopropyltriethoxysilane) APTES-Fe₃O₄ nanoparticles for As(V) removal from water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1) (2019) 102875.
- [12] A.M. Sanati, S. Kamari, F. Ghorbani, Application of

B. Van der Bruggen, Surface zwitterionic functionalized graphene oxide for a novel loose nanofiltration membrane, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(5) (2016) 1980-1990.

[21] S.A. Al Malek, M.N. Abu Seman, D. Johnson, N. Hilal, Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone, *Desalination*, 288 (2012) 31-39.

[22] J. Zhu, M. Tian, J. Hou, J. Wang, J. Lin, Y. Zhang, J. Liu,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

S. Kamari, A. Shahbazi, Performance Enhancement of Nanocomposite Nano-filtration Membranes Modified by Various Amine Groups: Increase in Flux and Improvement of Separation Properties of Pollutants from Wastewater, Amirkabir J. Civil Eng., 53(11) (2022) 4913-4930.

DOI: [10.22060/ceej.2020.18631.6912](https://doi.org/10.22060/ceej.2020.18631.6912)



