



Fabrication and Modification of Modified Polyether-Sulfone Nanofiltration Membranes Using Synthesized Nanoparticles by Tris (Hydroxymethyl)Aminomethane in Order to Improve Separation Efficiency and Anti-Fouling Properties

Samaneh Movahedi fard¹, Fahime Parvizian^{1*} and Kaveh Khosravi²

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Arak University, Arak, Iran

f-parvizian@araku.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5507.3450

Received: July 19, 2024

Accepted: January 06, 2025

Introduction

Water shortage as a major global crisis affects about one third of the world's population and by 2025 this amount will increase to two thirds [1].

Separation is one of the necessary parts in the processes of chemical, petrochemical, food and pharmaceutical industries and several other processes. Efficient separation processes are needed to obtain valuable products in the food and pharmaceutical industries, to provide high-quality and healthy water for various industries and communities, as well as to remove and recover toxic and microbial or valuable components from industrial wastewaters [2].

Among the separation processes, membrane processes have been very popular and of interest in recent decades. Environmentally friendly tools and high productivity have been widely used in the field of water purification [1, 3-4].

Four of the most widely used membrane processes under pressure are ultrafiltration, microfiltration, nanofiltration and reverse osmosis.

Polyether sulfone is used for water purification processes in the preparation of nanofiltration and ultrafiltration membranes due to its remarkable properties, including good mechanical properties, high thermal stability, toughness, and chemical resistance

to organic solvents [5]. However, the inherent hydrophobic property of polyether-sulfone makes this material susceptible to fouling and deposition on the membrane surface and limits its wider application in membrane-based water treatment processes [6].

The balance between water permeability and salt return, as well as fouling problems such as bottlenecks, further limit the wider development of this technology. Moreover, to improve this problem, a wide range of nanomaterials such as nanoparticles, organic nanocrystals and carbon nanotubes have been used in the modification of nanofiltration membranes [5].

Tris (hydroxymethyl) aminomethane is a colorless crystal at room temperature, a biodegradable, non-corrosive, thermally stable compound, in aqueous solution with a pH of approximately 10.5, an excellent catalyst, a very inexpensive and non-toxic compound which has been widely used in biochemistry and molecular biology as a buffer solution component.

Nanoscale material size often results in higher steric reactivity and changes in surface properties. Moreover, this has led to the use of nano materials for various applications. In addition, nanomaterials offer a relatively larger active surface than the corresponding bulk forms due to their small particle size [7].

Iron oxide nanoparticles are mainly used to remove

salts and heavy metals from water systems [8]. Moreover, magnetic nanoparticles have high reactivity, excellent adsorption capacity to remove many pollutants and good ion exchange capacity along with low preparation cost. However, they do not disperse properly in organic solvents and need to be modified to achieve high efficiency [9]. In this research, nanoparticles have been used as a base, and hydrophilic nanoparticles have been made using tris hydroxy methyl aminomethane. Finally, nanofiltration membranes were surface modified by synthesized nanoparticles and their performance was investigated.

Materials and Methods

Membrane and Nanoparticle Fabrication

First, by dissolving the polymer powder of polyether sulfone and polyvinylpyrrolidone in the solvent-N, N-dimethylacetamide, the polymer solution was prepared in the room and the complete dissolution of the polymer in the solvent was done by a magnetic stirrer in a period of five hours. Then, the obtained solution is drawn on the glass by means of an adhesive film, and the polymer layer on the glass is immersed in a double distilled water bath at room temperature until phase separation occurs. Moreover, after coagulation of the membrane, transfer it to another pure water bath for a day so that the solvent is completely removed and it is ready for the next use.

5 mmol of $4\text{H}_2\text{O}.\text{FeC}_{12}$ and 10 mmol of $6\text{H}_2\text{O}.\text{FeC}_{13}$ were poured into a 100 ml flask equipped with a magnetic magnet, and 100 ml of distilled water was added to it. The mixture was heated under nitrogen atmosphere at 80°C for one hour. Then 10 ml of concentrated ammonia (25%) was quickly added to the mixture. The solution was stirred for another hour under the same conditions. Then it was cooled to room temperature. Afterwards, he formed black precipitate was separated by a magnet and washed twice with distilled water and ethanol and dried in a vacuum oven at 60°C .

One gram of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesized in the previous step was poured into a 100 ml flask with 40 ml of ethanol and 6 ml of distilled water and subjected to ultrasonic waves for 20 minutes. Then 1.5 ml of 20% ammonia was added and subjected to ultrasound for another 20 minutes. Next, 1.4 ml of tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added. Then, the balloon containing the reaction mixture was stirred for 12 hours under nitrogen atmosphere at ambient temperature. Then the formed $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ black precipitate was separated from the reaction mixture by a magnet. Then it was washed several times with water and ethanol and dried in a vacuum oven at a temperature of 60 degrees Celsius.

One gram of coated nanoparticles was poured into a 100 ml round bottom flask and 40 ml of toluene was added to it. Afterwards, the reaction mixture was

subjected to ultrasonic radiation for 30 minutes, a homogeneous suspension was created. Then 0.9 ml of 3-chloropropyltrimethoxysilane was added. Moreover, the reaction mixture was refluxed under nitrogen atmosphere at 110°C for 26 hours. The sediment was separated from the reaction mixture with the help of a magnet and was washed several times with toluene and dried in a vacuum oven at 60°C .

One gram of chlorinated SiO_2 nanoparticles was poured into a 100 ml flask with 30 ml of toluene and subjected to ultrasonic waves for 20 minutes. Then 20 mmol (2.423 g) of tris-hydroxy methyl aminomethane was added to the contents of the balloon and the reaction mixture was placed under nitrogen atmosphere under ultrasonic waves for 1 hour and then under nitrogen atmosphere at 110 degrees Celsius for 26 hours. refluxed. Moreover, the product was washed with hot toluene and then with ethanol and dried in a vacuum oven at 60°C .

The polyethersulfone membranes were modified for 48 hours at 90°C with a 10% by weight solution of monoethanolamine. After that, the membranes were immersed in solutions with 2 wt% glutaraldehyde, 4 mM sulfuric acid and different percentages of silica nanoparticles for 45 minutes at 43 degrees Celsius [10].

Membrane Analyses

Information about the structure and functional groups of nanoparticles, molecular structure and chemical bonding of pure and modified polyethersulfone membranes is reported using the FTIR & ATR. After modifying the membrane, the SEM images of the surface of the constructed membranes was examined. Furthermore, the prepared samples were coated with a thin layer of gold. These images were taken under high vacuum conditions at 15 Kv. Moreover, the contact angle is one of the methods of observing the hydrophilicity of the surface of the constructed membranes. To calculate the tangential contact angle from the drop to the solid surface, the angle between the tangent and the solid surface is the contact angle. For this purpose, 3 small samples from different parts of the membrane were cut from each membrane. In addition, this was done to minimize the test error. Then a drop of water was dripped on the surface of these samples and finally the average value was reported for each sample. Moreover, AFM and 3D images of the surface were used to check the surface roughness of the manufactured membranes and report the parameters related to the roughness.

Results and Discussion

FTIR and ATR Results

Fig. 1 shows spectra of the synthesized nanoparticles, the base membrane and the membrane modified by nanoparticles. According to the spectrum related to the

synthesized nanoparticles, the broad peak in the range of 3000 to 3500 corresponds to the stretching vibrations of OH and the peak in the range of 1630 indicates the torsional vibrations of this functional group. Also, Si-O stretching vibrations are observed in the range of 1100. The peak in the range of 2850 also indicates the placement of 3-chloropropyltrimethoxysilane on Fe_3O_4 nanoparticles. Also, the peak in the range of 1648 indicates the vibrations of the N-H bond. According to the results obtained from the IR spectrum, it can be claimed that Fe_3O_4 nanoparticles are well covered. The peaks at points 1486 and 1578 in the spectrum related to the base membrane are characteristic of polyether

sulfone [11]. The interaction between nanoparticles and the surface of the membrane can be seen in the C spectrum. After modifying the surface with mono ethanolamine and nanoparticles, the peaks related to NH bonding are observed in the range of 3300 and 1650 on the membrane surface. Also, the broad peak in the range of 3000 to 3500 is related to the OH functional group. These cases indicate the change of membrane surface after modification. As can be seen, the absorption peak in the range of 3000 to 3500 after modification is wider and more specific than the initial state, which is probably due to the presence of OH functional groups on the surface of nanoparticles.

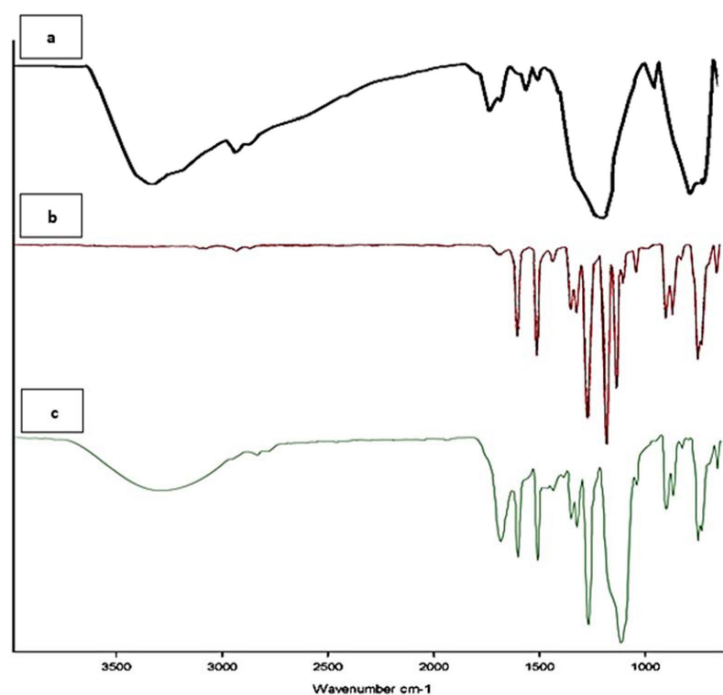


Fig. 1 FTIR & ATR: a) synthesized nanoparticles, b) basic membrane and c) modified membrane.

Surface Roughness & AFM Images of Membranes

AFM analysis images in $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ space for the original membrane and the optimal sample are shown in Fig. 2. The parameters related to surface roughness are also presented in Table 1. According to the results, the surface roughness has increased significantly after modification. This result proves the placement of modifying factors on the surface of the membrane. the placement of mono ethanolamine and nanoparticles on the surface of the membrane caused roughness on the surface of the membranes after modification. Chemical bond between nanoparticles, mono ethanolamine and membrane surface can also be another factor of this increase [12].

Membrane	Average Surface Roughness (Nm)
M_1	5.43
M_6	461.53

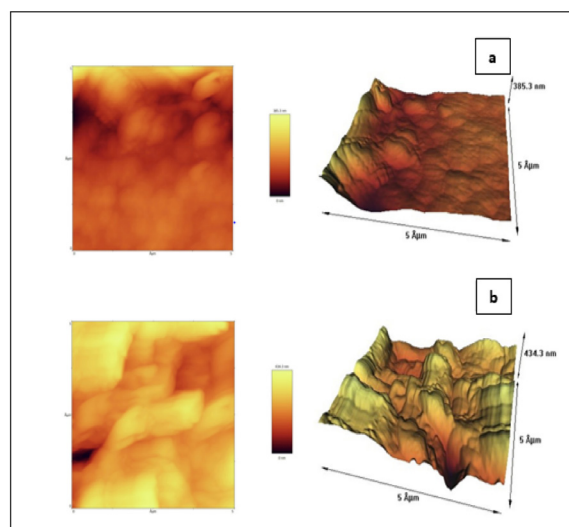


Fig. 2 3D images of the surface: a) the original membrane, b) modified membrane with 0.1% by weight of nanoparticles

Separation of Lead Metal and Obstruction Results

Lead metal has been chosen as a sample to investigate the performance of the membrane in the removal of heavy metals. Pore size and absorption by functional groups are among the main factors in the separation of nanofiltration membranes [12]. The effect of removal based on the size of particles and pores is clearly seen in the results. The reduction in the size of the surface passing channels after the membrane modification shows that the modified membranes had a better performance in heavy metal removal. With the increase in the concentration of nanoparticles, the surface coverage by its modifiers is more, the dense layer formed on the surface is thicker and as a result, the separation rate of lead metal has increased compared to the original sample. Moreover, the removal rate of lead metal increased from 41% for the unmodified membrane to 87% for the M6 membrane. Furthermore, the research has shown that hydroxyl functional groups have the ability to bind with heavy metal [13]. Among the membranes modified by increasing the concentration of nanoparticles from 0.02 to 0.1% by weight, the hydroxyl groups on the surface of the membrane and as a result the active sites for removing ions on the surface of the membrane have increased. This has caused an increase in metal separation in membranes after modification.

To evaluate the anti-fouling properties of the membranes, the flux recovery ratio (FRR) has been used. In this method, the flow of pure water was measured for 60 minutes and then the flow of milk powder solution was measured for 60 minutes. Then the membranes were washed with distilled water for 30 minutes and the pure water flux was measured for them again for 60 minutes. As can be seen in Fig. 3, the flux recovery rate in the modified membranes has increased significantly compared to the original membrane. The polar and hydrophilic agents on the surface of the membrane have less tendency to absorb hydrophobic components in the milk solution, and therefore these components are temporarily trapped on the surface of the modified membranes and after washing the membrane, a significant amount is separated from its surface. It can be said that the hydrophilic factors of the membrane surface after modification are more compatible with water molecules, which has increased the flux recovery rate after modification. Conclusions

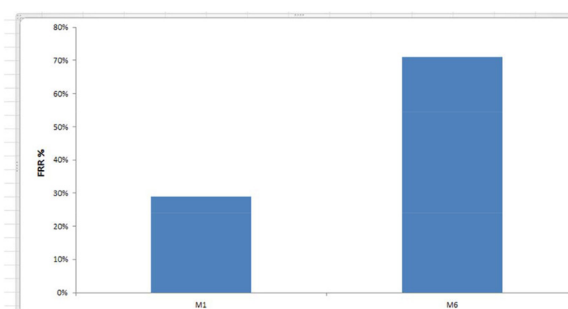


Fig. 3 FRR% values for fabricated membranes.

Conclusions

The purpose of this research was to evaluate the performance of polyether sulfone membranes modified by synthesized nanoparticles to remove salts and reduce the anti-fouling properties of the membranes. Also, the following results are a summary of the research: A- FESEM and FTIR analyzes indicate the successful synthesis of nanoparticles.

B- SEM, ATR and AFM analyzes also confirm the placement of nanoparticles and hydrophilic agents modifying the surface of the membrane. C- According to the results, the modified membrane with 0.1% by weight of nanoparticles had the best performance in separating sodium sulfate salt and lead metal. At first, the amount of flux increased after modification due to the presence of surface hydrophilic agents, and from the concentration of 0.06 and above due to blockage of the holes, the amount of flux decreased.

D- The flux recovery rate after modification has increased to a significant amount compared to the original membrane, which indicates the positive effect of nanoparticles in improving the anti-fouling properties of the membrane after modification.

E- The increase in the hydrophilicity of the membrane surface was proved using the surface contact angle test. By increasing the concentration of nanoparticles and as a result increasing the number of hydrophilic agents on the surface of the membrane, the surface has become more hydrophilic and as a result the surface contact angle has decreased.

Nomenclatures

AFM: Atomic force microscopy

ATR: Attenuated total reflection

FRR: Flux recovery ratio

TEOS: Tetraethyl orthosilicate

References

- Ekambaram, K., & Doraisamy, M. (2017). Surface modification of PVDF nanofiltration membrane using Carboxymethylchitosan-Zinc oxide bionanocomposite for the removal of inorganic salts and humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 525, 49-63. [oi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.071](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.071).
- Madaeni, S. S., Tavakolian, H. R., & Rahimpour, F. (2011). Cleaning optimization of microfiltration membrane employed for milk sterilization. *Separation Science and Technology*, 46(4), 571-580. doi.org/10.1080/01496395.2010.534118.
- Lynn Maria, S. (2014). Hybrid poly POSS-amide Membranes for Nanofiltration. Bachelor's thesis, University of Twente.
- Ahmed, S.F., Mehejabin, F., Momtahin, A., Tasannum, N., Faria, N.T., Mofijur, M., Hoang, A.T., Vo, D.V.N. and Mahlia, T.M.I. (2022). Strategies to improve membrane performance in

- wastewater treatment. *Chemosphere*, 306, 135527. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135527.
5. Luque-Alled, J.M., Abdel-Karim, A., Alberto, M., Leaper, S., Perez-Page, M., Huang, K., Vijayaraghavan, A., El-Kalliny, A.S., Holmes, S.M. and Gorgojo, P. (2020). Polyethersulfone membranes: From ultrafiltration to nanofiltration via the incorporation of APTS functionalized-graphene oxide. *Separation and Purification Technology*, 230, 115836. doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115836.
6. Bai, L., Wu, H., Ding, J., Ding, A., Zhang, X., Ren, N., Li, G. and Liang, H. (2020). Cellulose nanocrystal-blended polyethersulfone membranes for enhanced removal of natural organic matter and alleviation of membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122919. doi.org/10.1016/j.cej.2019.122919.
7. Goh, P. S., Ng, B. C., Lau, W. J. and Ismail A. F. (2015). Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment. *Separation & Purification Reviews* 44, 3: 216-249. Goh, P. S., Ng, B. C., Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2015). Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment. *Separation & Purification Reviews*, 44(3), 216-249. doi.org/10.1080/15422119.2014.926274.
8. Gholami, A., Moghadassi, A. R., Hosseini, S. M., Shabani, S., & Gholami, F. (2014). Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1517-1522. doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.041.
9. Hosseini, S. M., Afshari, M., Fazlali, A. R., Farahani, S. K., Bandehali, S., Van der Bruggen, B., & Bagheripour, E. (2019). Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄-polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 390-398. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.025.
10. Qin, A., Li, X., Zhao, X., Liu, D., & He, C. (2015). Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO₂ nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface. *ACS applied materials & interfaces*, 7(16), 8427-8436. doi.org/10.1021/acsami.5b00978.
11. Belfer, S., Fainchtein, R., Purinson, Y., & Kedem, O. (2000). Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of Membrane Science*, 172(1-2), 113-124. doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00316-1.
12. Qin, A., Li, X., Zhao, X., Liu, D., & He, C. (2015). Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO₂ nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface. *ACS applied materials & interfaces*, 7(16), 8427-8436. doi.org/10.1021/acsami.5b00978.
13. Wu, S. P., Dai, X. Z., Kan, J. R., Shilong, F. D., & Zhu, M. Y. (2017). Fabrication of carboxymethyl chitosan-hemicellulose resin for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Chinese Chemical Letters*, 28(3), 625-632. doi.org/10.1016/j.cclet.2016.11.015.

ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون اصلاح شده با استفاده از نانوذرات سنتز شده به وسیله تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان جهت بهبود عملکرد جداسازی فلز سرب و خواص ضد گرفتگی

سمانه موحدی فرد^۱، فهیمه پرویزیان^{۱*} و کاوه خسروی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۷

چکیده

در این پژوهش، ابتدا غشاهای نانوفیلتراسیون پلیمری بر پایه پلی اتر سولفون به روش غوطه وری در حمام غیرحلال ساخته شده و سپس به وسیله نانوذرات آهن اصلاح شده با تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان به صورت سطحی اصلاح شدند. جهت شناسایی نانوذرات و بررسی مورفولوژی غشاهای ساخته شده از آنالیزهای SEM، ATR، FTIR و AFM استفاده شده است. آزمایشات زاویه تماس سطحی، خواص ضد گرفتگی، شار و پس زنی نمک و جداسازی فلز سرب نیز جهت ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده انجام گردیده است. با توجه به نتایج، میزان جداسازی نمک Na_2SO_4 از ۵۲٪ مربوط به غشاء پایه به مقدار ۸٪ مربوط به غشاء M_6 (غشاء اصلاح شده با ۰/۱٪ وزنی نانوذرات) و میزان جداسازی فلز سرب نیز از ۴۱٪ مربوط به غشاء پایه به ۸۷٪ مربوط به غشاء M_6 افزایش یافته است. زاویه تماس آب سطح غشاء از مقدار ۶۳° برای غشاء پایه به مقدار ۱۸° برای غشاء M_6 کاهش یافته که نشان دهنده افزایش آبدوستی غشاها پس از اصلاح می باشد. افزایش چشم گیر نرخ بازیابی شار (از مقدار ۲۸٪ برای غشاء پایه به ۷۱٪ مربوط به غشاء M_6) نیز نشان دهنده بهبود خواص ضد گرفتگی پس از اصلاح غشاء می باشد. غشاء M_6 کمترین زاویه تماس، بیشترین پس زنی نمک Na_2SO_4 و فلز سرب را در کنار شار قابل قبول ارائه داده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش، غشاهای اصلاح شده به وسیله نانوذرات سنتز شده با تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان می توانند به طور موثر در فرآیند جداسازی غشایی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، اصلاح سطح / لایه نشانی، تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان، جداسازی نمک، جداسازی فلز سنگین، ضد گرفتگی

*مسئول مکاتبات

f-parvizian@araku.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5507.3450)

مقدمه

جداسازی یکی از مراحل ضروری در فرآیندهای صنایع شیمی، پتروشیمی، صنایع غذایی و دارویی و چندین فرآیند دیگر است. فرآیندهای جداسازی از جمله فرآیندهای پرکاربرد جهت تصفیه آب در سرتاسر جهان می‌باشند [۱ و ۲]. در بین فرآیندهای جداسازی، فن‌آوری غشایی به‌علت مزایای متعدد از قبیل عدم نیاز به تغییر فاز، حجم کم مورد نیاز جهت استقرار تجهیزات غشایی، عملکرد ساده و غیر پیچیده، ابزارهای سازگار با محیط زیست و بهره‌وری بالا در زمینه تصفیه آب بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۱ و ۳-۶]. غشاهای پلیمری به‌علت مزایای متعدد از قبیل انعطاف‌پذیری بالا، مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی قابل قبول، هزینه پایین در شیرین‌سازی و تصفیه آب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلی وینیلیدن فلوراید، سلولز استات، پلی سولفون، پلی اتر ایمید، پلی وینیل کلراید، پلی اتر سولفون، پلی ایمید و پلی آمید از جمله پلیمرهای مورد استفاده در فرآیندهای غشایی بوده‌اند [۷-۹]. چهار مورد از پرکاربردترین فرآیندهای غشایی تحت فشار، الترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس هستند [۱۰]. غشاهای نانوفیلتراسیون که به‌عنوان غشاهای اسمز معکوس کم فشار نیز شناخته می‌شوند، خواص و ساختاری بین اسمز معکوس والترافیلتراسیون دارند. یکی از مزایای اصلی این غشاها فشار عملیاتی کمتر نسبت به غشاهای اسمز معکوس در کنار شار و پس‌زنی قابل قبول نمک‌های چند ظرفیتی می‌باشد. فن‌آوری‌های مبتنی بر غشاهای نانوفیلتراسیون روش‌های مفید و سازگار با محیط زیست هستند که عملکرد چشم‌گیری در جداسازی یون‌ها، رنگ‌ها، اسیدهای آمینه، آنتی بیوتیک‌ها، پپتیدها و تصفیه پساب‌های صنعتی داشته‌اند [۱۱-۱۴]. باوجود کاربرد وسیع و استقبال فراوان از فرآیندهای فیلتراسیون غشایی و به‌ویژه نانوفیلتراسیون در زمینه نمک‌زدایی و تصفیه آب و

فاضلاب، استفاده از فرآیندهای غشایی با محدودیت‌ها و چالش‌های مختلفی مواجه است. این محدودیت‌ها در برخی موارد باعث کاهش بازده و طول عمر مفید غشاء شده است. از جمله مهم‌ترین چالش‌های فرآیندهای غشایی عبارت است از گرفتگی غشاء، طول عمر، پایداری و جداسازی ناقص غشاء [۱۵-۱۷]. پلی اتر سولفون به‌دلیل ویژگی‌های قابل توجه خود از جمله خواص مکانیکی خوب، پایداری حرارتی بالا، چقرمگی و مقاومت شیمیایی در برابر حلال‌های آلی، جهت فرآیندهای تصفیه آب در تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون و الترافیلتراسیون مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱۸]. بابو و همکارانش [۱۹] غشاء نانوفیلتراسیون کامپوزیتی PES/PVA را به‌منظور جداسازی رنگدانه با استفاده از روش غوطه‌وری ساختند و عملکرد غشاء را با استفاده از فیلتراسیون جریان عرضی مورد بررسی قرار دادند. مشاهده شد که پس از اصلاح شار تقریباً مشابه آب خالص بوده و حداکثر پس‌زنی در حدود ۹۷/۷٪ برای نمونه اصلاح شده با ۱٪ وزنی PVA حاصل گردید. پیدایش و همکارانش [۲۰] غشاء نانوفیلتراسیون ترکیبی جدیدی با استفاده از اتصال نانولوله‌های کربنی پیوندی با اتیلن دی آمین با بار مثبت روی سطح بالایی پلی اتر سولفون نامتقارن ساختند و اثرات اصلاح با نانولوله‌ها را بر آب‌دوستی و جداسازی فلزات ارزیابی کردند. غشاهای هیبریدی نرخ پس‌زنی Ni ، Ca ، Cu ، Cd ، Mg ، Zn و Pb را به‌ترتیب ۹۶/۷٪، ۹۵/۰۱٪، ۹۲/۴٪، ۹۱/۹٪، ۹۱/۳٪، ۹۰/۷٪ و ۹۰/۵٪ نشان دادند. علاوه‌بر این، شار آب خالص غشاهای ترکیبی در مقایسه با غشای PES خالص به‌مقدار ۱۲۲٪ افزایش یافته است. خواص ضد رسوب نیز پس از اصلاح به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. داداری و همکارانش [۲۱] غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون با خواص گرفتگی پایین، ضد باکتری بودن و کارایی بالا جهت حذف فلزات سنگین را با استفاده از نانوذرات نیکل آلومینا ساختند. کاهش زاویه تماس در غشاهای اصلاح شده از 64° به 47°

بیانگر بهبود یافتن آب‌دوستی و خاصیت ترشوندگی بوده است. همچنین غشاهای اصلاح شده عملکرد فوق‌العاده‌ای در حذف فلزات سنگین داشته‌اند و در بهترین حالت (غشاء اصلاح شده با ۵٪ وزنی نانوذرات) میزان پس‌زنی فلزات سنگین مقدار ۹۹/۱۵٪ برای Zn^{+2} ، ۹۹/۲۷٪ برای Pb^{+2} و ۹۸/۹۱٪ برای Fe^{+2} و ۹۸٪ برای Cu^{+2} بوده است. تعادل بین نفوذپذیری آب و پس‌زنی نمک‌ها و همچنین مشکلات گرفتگی مانند گلوگاهی توسعه گسترده‌تر فن‌آوری‌های غشایی پلیمری را محدودتر می‌کند. جهت بهبود این مشکل طیف وسیعی از نانومواد مانند نانوذرات، نانوکریستال‌های آلی و نانولوله‌های کربنی در اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده شده‌اند [۲۲ و ۱۸].

تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان، مولکول آبدوست کوچکی است که از یک گروه آمین و سه گروه هیدروکسیل تشکیل شده است و در صورت استفاده از آن در فرآیند اصلاح با محیط زیست سازگار است. این ماده در سال‌های اخیر در فرآیندهای جداسازی مورد توجه قرار گرفته و در برخی فرآیندهای غشایی نیز استفاده شده است [۲۳ و ۲۴]. چن و همکارانش [۲۵] یک شبکه ترکیبی آلی آبدوست را به‌وسیله پیرو گالول^۱ و به‌کمک تریس هیدروکسی متیل آمینو متان روی غشاء آبگریز پلی وینیلیدین فلوئوراید تشکیل دادند و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی غشاها را به‌طور منظم و اصولی مورد آزمایش قرار دادند. با توجه به نتایج، زاویه تماس آب کاهش پیدا کرده و شار آب خالص غشاهای اصلاح شده نیز افزایش چشم‌گیری داشته است. همچنین، بازده جداسازی امولسیون روغن در آب نیز بیش از ۹۹٪ گزارش شده است. اندازه مواد در مقیاس نانو اغلب منجر به واکنش‌پذیری بالاتر و تغییر خواص سطحی می‌شود. این امر موجب استفاده از نانومواد جهت کاربردهای مختلف شده است. علاوه بر این نانومواد به‌دلیل اندازه ذرات کوچک، سطح فعال نسبتاً بزرگتری از فرم‌های توده مربوطه ارائه می‌دهند [۲۶].

تاکنون استفاده از نانوذرات اکسید فلزات) مانند Fe_3O_4 ، SiO_2 ، TiO_2 و ... (با موفقیت در اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون گزارش شده است [۲۷-۲۹]. نانوذرات اکسید آهن عمدتاً جهت حذف نمک‌ها و فلزات سنگین از سیستم‌های آبی استفاده می‌شود [۳۰]. لیو و همکارانش [۳۱] غشاهای نانوفیلتراسیون با بازدهی بالا را از طریق ترکیب مقادیر مختلف کامپوزیت‌های نانولوله‌های هالوسایت عامل‌دار شده با Fe_3O_4 در ماتریس غشاء تهیه کردند. غشاهای اصلاح شده علاوه‌بر شار آب بالا ($8/39 \text{ L/m}^2\text{h}$) مقدار پس‌دهی بالایی از رنگ‌ها را ارائه دادند (۹۲/۱٪ برای قرمز کنگو و ۸۴/۷٪ برای متیلن بلو). خاصیت ضد رسوب غشاهای اصلاح شده نیز به‌طور چشم‌گیری افزایش یافت. حسینی و همکارانش [۳۲] عملکرد جداسازی و توانایی ضد رسوب غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون اصلاح شده توسط نانوذرات Fe_3O_4/PVP را مورد بررسی قرار دادند. پس از اصلاح، محتوی آب غشاها افزایش و زاویه تماس آب سطح غشاها کاهش یافت که بیانگر افزایش آب‌دوستی غشاها پس از اصلاح بوده‌است. همه غشاهای اصلاح‌شده شار آب بالاتری را در مقایسه با غشاء اصلاح‌نشده نشان دادند ($3/14 \text{ L/m}^2\text{h}$ برای غشای اولیه و $9/96 \text{ L/m}^2\text{h}$ برای نمونه بهینه). پس‌زنی نمک نیز مقدار ۸۲٪ برای غشاء اولیه و بین ۷۷ تا ۹۰٪ برای غشاهای اصلاح شده اندازه‌گیری شد. نانوذرات مغناطیسی دارای واکنش‌پذیری بالا، ظرفیت جذب عالی برای از بین بردن بسیاری از آلاینده‌ها و ظرفیت تبادل یونی خوب در کنار هزینه تهیه پایین هستند. با این حال پراکندگی مناسبی در حلال‌های آلی ندارند و جهت دستیابی به راندمان بالا به اصلاح نیاز دارند [۳۳]. در این پژوهش از نانوذرات Fe_3O_4 به‌عنوان پایه استفاده شده است و نانوذرات آبدوست با استفاده از تریس هیدروکسی متیل آمینو متان ساخته شده‌اند.

محلول به دست آمده به وسیله یک فیلم کش بر روی شیشه کشیده شد و لایه پلیمری موجود بر روی شیشه در حمام آب دوبار تقطیر شده و در دمای اتاق غوطه ور گردید تا زمانی که جدایی فاز رخ دهد. بعد از انعقاد غشاء، آن را به یک حمام آب خالص دیگر به مدت یک روز منتقل کرده تا حلال کاملاً از آن خارج شود و برای مصارف بعدی آماده باشد.

ساخت نانوذرات

روش کار عمومی برای سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن^۱ (MNPs)

۵ mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و ۱۰ mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را در یک بالن ۱۰۰ mL مجهز به یک مغناطیسی ریخته و به آن ۱۰۰ mL آب مقطر اضافه گردید. مخلوط در محیط نیتروژن و در دمای 80°C به مدت ۱ h حرارت داده شد. سپس، ۱۰ mL آمونیاک غلیظ (۲۵٪) به سرعت به مخلوط اضافه گردید. محلول به مدت ۱ h دیگر در همین شرایط هم زده شده و سپس در دمای محیط سرد گردید. رسوب سیاه شکل گرفته به وسیله آهنربا جدا شده و با آب دو بار تقطیر و اتانول شست و شو داده شد و در آن خلاء با دمای 60°C خشک گردید.

سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشش دار شده با سیلیکا ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$)

۱ gr از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده در مرحله قبل را به همراه ۴۰ mL اتانول و ۶ mL آب مقطر در یک بالن ۱۰۰ mL ریخته و به مدت ۲۰ min تحت امواج فراصوت قرار داده شد. سپس ۵/۱ mL آمونیاک ۲۰٪ اضافه گردید و به مدت ۲۰ min دیگر تحت امواج فراصوت قرار داده شد. در ادامه ۴/۱ mL تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) اضافه گردید. سپس بالن حاوی مخلوط واکنش به مدت ۱۲ h در محیط نیتروژن و دمای محیط هم زده شد. سپس رسوب سیاه $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ تشکیل شده، به وسیله آهنربا از مخلوط واکنش جدا شد.

در نهایت غشاهای نانوفیلتراسیون به وسیله نانوذرات سنتز شده به صورت سطحی اصلاح شدند و عملکرد آنها مورد بررسی قرار گرفت. تفاوت این پژوهش نسبت به دیگر تحقیقات انجام شده در این زمینه استفاده از نانوذرات سنتز شده مغناطیسی به کمک تریس هیدروکسی میتل آمینو متان جهت اصلاح سطح غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون و بررسی عملکرد غشاهای اصلاح شده جهت جداسازی نمکها و فلزات سنگین می باشد.

مواد و روشها

مواد شیمیایی

پودر پلیمر پلی اتر سولفون با وزن ملکولی g/mol ۵۸۰۰۰ تهیه شده از مرک آلمان به عنوان پلیمر پایه غشاء، پلیمر پلی وینیل پیرولیدن با وزن ملکول g/mol ۲۵۰۰۰ تولید شده از مرک آلمان به عنوان حفره ساز، دی میتیل استامید تهیه شده از شرکت مرک به عنوان حلال و از آب یونیزه شده به عنوان غیر حلال استفاده شد. گلو تار آلدهید ۲۵٪ وزنی محلول در آب، اسید سولفوریک (۹۸٪) و مونواتانول آمین تهیه شده از شرکت دکتر مجلی نیز برای انجام اصلاح سطحی استفاده خریداری شدند. تمامی مواد و حلالهای مورد استفاده جهت سنتز نانوذرات نیز از شرکت مرک خریداری شده است. همچنین برای بررسی عملکرد غشاء تشکیل شده از محلول ۰/۰۱ مولار نمک سولفات سدیم و محلول ۳۰۰ ppm نیترات سرب استفاده شد. گرفتگی غشاهای نیز با استفاده از محلول شیر خشک مورد ارزیابی قرار گرفت.

ساخت غشاء نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون

جهت تهیه محلول پلیمری، ابتدا پودر پلیمر پلی اتر سولفون و پلی وینیل پیرولیدن در حلال N,N-دی میتیل استامید در دمای اتاق حل شد سپس انحلال کامل پلیمر در حلال توسط همزن مغناطیسی در مدت زمان ۵ h در دمای اتاق صورت گرفت. سپس

1. Magnetic NanoParticles (MNPs)

و سپس با اتانول شسته شد و در آن خلاء با دمای 60°C خشک گردید. طرحی از نانوذرات سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است [۳۴ و ۳۵].

اصلاح سطحی غشا

جهت اصلاح اولیه غشاهای پلی اتر سولفون، ابتدا غشاها به وسیله چسب و وزنه های شیشه ای مناسب در کف پتری دیش قرار داده شدند. سپس محلول ۱۰٪ وزنی مونواتانول آمین روی نمونه ها ریخته شد و غشاها به مدت ۴۸ h در دمای 90°C در آن قرار گرفتند. پس از آن مونواتانول آمین باقی مانده دور ریخته شده و غشاها به وسیله اتانول خالص چندین بار شسته شدند [۳۶ و ۳۷]. سپس غشاها در محلول هایی با ۲٪ وزنی گلو تار آلدهید، millimolar ۴ اسید سولفوریک و درصدهای مختلفی از نانوذرات سنتز شده به مدت ۴۵ min در دمای 43°C غوطه ور شدند [۳۸]. غشاهای ساخته شده به ترتیب M_1 (غشای اولیه و بدون اصلاح)، M_2 ، M_3 ، M_4 ، M_5 و M_6 نام گذاری گردیدند. ترکیب غشاهای تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

آنالیز غشاء

شار، میزان پس زنی و رفتار ضد گرفتگی غشاها

میزان شار عبوری و جداسازی محلول خوراک توسط غشاهای تهیه شده با استفاده از مخزن انتها بسته (با مساحت سطح فعال برابر با $11/94\text{ cm}^2$ و قطر داخلی $4/5\text{ cm}$) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

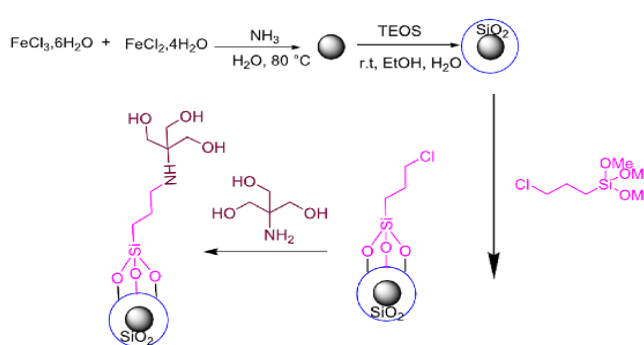
رسوب حاصل چندین مرتبه با آب و اتانول شست و شو داده شد و در آن خلاء با دمای 60°C خشک گردید.

عامل دار کردن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ با ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان^۱

۱ gr از نانوذرات پوشش دار شده با SiO_2 را در یک بالن ته گرد ۱۰۰ mL ریخته و به آن ۴۰ mL تولوئن اضافه گردید. مخلوط واکنش ۳۰ min تحت تابش فراصوت قرار گرفت تا اینکه یک سوسپانسیون همگن ایجاد شود. سپس ۹/۰ mL ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان اضافه گردید. مخلوط واکنش در محیط نیتروژن و دمای 110°C به مدت ۲۶ h رفلاکس شد. رسوب به کمک آهنربا از مخلوط واکنش جدا شد و چندین مرتبه با تولوئن شست و شو داده شد و در آن خلاء با دمای 60°C خشک گردید.

عامل دار کردن نانوذرات مغناطیسی به وسیله تریس هیدروکسی متیل آمینو متان

۱ gr از نانوذرات کلردار شده را همراه با ۳۰ mL تولوئن در بالن ۱۰۰ mL ریخته و به مدت ۲۰ min تحت امواج فراصوت قرار داده شدند. سپس ۲۰ (۲/۴۲۳ gr) تریس هیدروکسی متیل آمینو متان به محتویات بالن اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۱ h در محیط نیتروژن تحت امواج فراصوت قرار داده شد و سپس به مدت ۴۸ h در محیط نیتروژن و دمای 110°C رفلاکس شد. محصول با تولوئن داغ



شکل ۱ طرحی از نانوذرات سنتز شده [۳۵]

1. ChloroPropyl)TrimethoxySilane

جدول ۱ ترکیب مواد سازنده غشاهای تهیه شده (درصد وزنی)

نانوذرات (درصد وزنی)	پلی ونیل پیرولیدین درصد وزنی)	دی متیل استامید (درصد وزنی)	پلی اترسولفون (درصد وزنی)	شماره غشاء
۰	۱	۱۱	۱۸	M ₁
۰/۰۲	۱	۱۱	۱۸	M ₂
۰/۰۴	۱	۱۱	۱۸	M ₃
۰/۰۶	۱	۱۱	۱۸	M ₄
۰/۰۸	۱	۱۱	۱۸	M ₅
۰/۱	۱	۱۱	۱۸	M ₆

عملکرد غشاهای ساخته شده در یک مخزن انتها بسته بررسی گردید. به منظور کاهش اثر پلاریزاسیون غلظتی و عدم تشکیل یک برروی سطح غشاء، از همزن الکتریکی استفاده شده است. مخزن گاز نیتروژن جهت تأمین فشار و در واقع نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم، به همراه یک شیر تنظیم کننده فشار در خروجی آن از دیگر وسایل لازم برای انجام آزمایشات است. در حین جداسازی برای هر نمونه فشار برابر ۵ bar تنظیم گردیده است. سیستم جداسازی مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است.

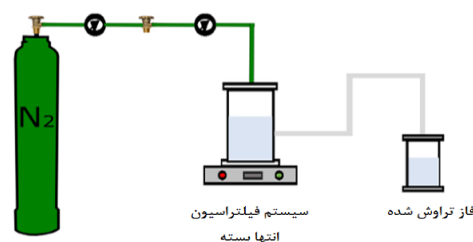
مقدار شار (L)، A مساحت سطح فعال غشاء (m²) و Δt زمان فرآیند جداسازی برحسب ساعت است. درمورد مقدار پس‌زنی، c_p و c_f به ترتیب مقادیر غلظت محلول سدیم سولفات در محلول تراوش شده از غشاء و محلول ورودی می‌باشند که با استفاده از هدایت سنج اندازه‌گیری شده‌اند [۳۹ و ۴۰]. جهت ارزیابی و مقایسه آب‌دوستی و خواص ضد گرفتگی غشاهای اصلاح شده نسبت نمونه اصلاح نشده، نرخ بازیابی شار (FRR) به طور دقیق اندازه‌گیری شده است. در این فرآیند ابتدا شار آب خالص به مدت ۶۰ min اندازه‌گیری شد. پس از آن محفظه آزمایش به وسیله محلول شیر خشک پر و مجدداً شار برای ۶۰ min دیگر اندازه‌گیری شد. سپس غشاء به مدت ۳۰ min به وسیله آب خالص شست و شو داده شده و مجدداً شار آب خالص به مدت ۶۰ min دیگر اندازه‌گیری گردید. جهت محاسبه نرخ بازیابی شار از فرمول زیر استفاده گردیده است:

$$FRR (\%) = (J_{w2}/J_{w1}) \times 100 \quad (3)$$

که در رابطه بالا J_{w1} شار آب خالص قبل از فیلتراسیون محلول شیر خشک و J_{w2} شار آب خالص پس از فیلتراسیون با محلول شیر خشک می‌باشد.

روش‌های شناسایی

اطلاعات درباره ساختار و گروه‌های عاملی نانوذرات، ساختار مولکولی و پیوند شیمیایی غشاهای پلی اتر سولفون خالص و اصلاح شده، با استفاده از تبدیل فوریه طیف مادون قرمز (FTIR) و بازتابش کلی کاهش یافته (ATR) گزارش می‌شود.



شکل ۲ سیستم فیلتراسیون انتها بسته [۴۱]

ابتدا غشاها به مدت ۱۰ min و در فشار ۵ bar در تماس با آب بدون یون قرار داده شدند تا ساختار غشاء در زیر فشار یکنواخت گردد. سپس غشاها در فشار ۵ bar در تماس با محلول خوراک قرار گرفتند. مقدار شار خالص عبوری از غشا و مقدار پس‌زنی نمک با استفاده از فرمول‌های زیر محاسبه شده است:

$$J_v = V / (A \times \Delta t) \quad (1)$$

$$Rejection = 1 - (c_p / c_f) \quad (2)$$

که در روابط بالا J_v شار آب خالص (L/m²h)،

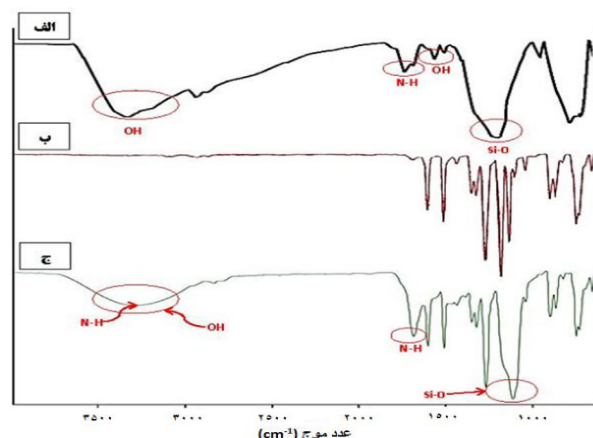
همچنین پیک موجود در محدوده 1648 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند N-H می‌باشد [۳۵ و ۴۲]. با توجه به نتایج به‌دست آمده از طیف IR می‌توان ادعا کرد که نانوذرات Fe_3O_4 به‌خوبی پوشش داده شده‌اند. پیک‌های موجود در نقاط 1486 cm^{-1} و 1578 cm^{-1} در طیف مربوط به غشاء پایه از مشخصه‌های پلی اتر سولفون می‌باشند [۴۳]. برهم‌کنش بین نانوذرات و سطح غشاء در طیف ج قابل مشاهده می‌باشد. پس از اصلاح سطح به‌وسیله مونواتانول آمین و نانوذرات پیک‌های مربوط به پیوند NH در محدوده 3300 cm^{-1} و 1650 cm^{-1} در سطح غشاء مشاهده می‌شود [۳۵ و ۴۲]. همچنین پیک پهن موجود در محدوده 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} نیز مربوط به گروه عاملی OH می‌باشد. این موارد بیانگر تغییر سطح غشاء پس از اصلاح می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک جذبی موجود در محدوده 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} پس از اصلاح پهن‌تر و مشخص‌تر از حالت اولیه می‌باشد که این امر احتمالاً به‌علت وجود گروه‌های عاملی OH در سطح نانوذرات می‌باشد. همچنین ارتعاشات کششی Si-O در محدوده 1100 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیک موجود در محدوده 2850 cm^{-1} نیز نشان‌دهنده قرار گرفتن ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان روی نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد. همچنین پیک موجود در محدوده 1648 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند N-H می‌باشد [۳۵ و ۴۲].

جهت بررسی مورفولوژی سطح و مقطع عرضی غشاها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شده است. از آزمایش زاویه تماس سطح نیز جهت مقایسه میزان آب‌دوستی سطح غشاها قبل و بعد از اصلاح سطح استفاده شده است. پارامترهای مربوط به زبری سطح توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و تصاویر ۳ بعدی سطح مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل عنصری غلظت فلز سنگین سرب در خوراک و فاز تراوش شده به‌وسیله طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) انجام شده است.

بحث و نتایج

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و بازتابش کلی کاهش یافته

طیف‌های مربوط به نانوذرات سنتز شده، غشاء پایه و غشاء اصلاح شده به‌وسیله نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. با توجه به طیف مربوط به نانوذرات سنتز شده، پیک پهن موجود در محدوده 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی OH و پیک موجود در محدوده 1630 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات پیچشی این گروه عاملی می‌باشد. همچنین ارتعاشات کششی Si-O در محدوده 1100 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیک موجود در محدوده 2850 cm^{-1} نیز نشان‌دهنده قرار گرفتن ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان روی نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد.



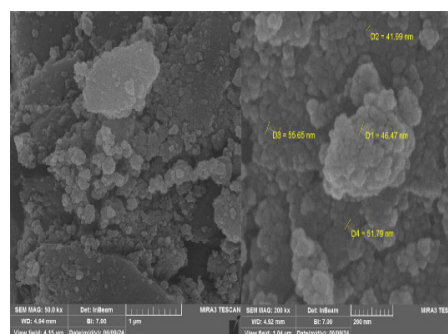
شکل ۳ طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و بازتابش کلی کاهش یافته: (الف) نانوذرات سنتز شده، (ب) غشاء پایه و (ج) غشاء M_6

در شکل دیده می‌شود. سطح غشاء پلی اترسولفون اولیه نسبتاً صاف می‌باشد. در صورتی که پس از اصلاح، وجود عوامل اصلاح‌کننده روی سطح کاملاً قابل تشخیص می‌باشد. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، نرخ ایجاد رسوب عوامل اصلاح‌کننده روی سطح غشاها با افزایش غلظت افزایش یافته است. وجود عوامل اصلاح‌کننده، اتصال عرضی بین نانوذرات با سطح و تشکیل پیوندهای متقابل در ساختار غشاء باعث ایجاد ساختار ناهموار سطح پس از اصلاح می‌باشد [۴۴]. در لایه تشکیل شده به دلیل وجود نانوذرات ساختارهای قلمبه شده (گره مانند) کوچکی قابل مشاهده می‌باشد. با تغییر مورفولوژی ایجاد شده، سطح فعال بزرگ‌تری انتظار می‌رود که می‌تواند برای نرخ شار آب بالاتر مفید باشد [۴۵]. وجود این عوامل روی سطح غشاء باعث افزایش زبری سطح نسبت به حالت اولیه می‌باشد. شکل ۶ نیز به صورت واضح تر اتصال نانوذرات به مونواتانول آمین را به تصویر کشیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات عمدتاً از طریق مونواتانول آمین به سطح غشاء متصل شده‌اند. پراکندگی ذرات در سطح غشاء اصلاح شده نیز در شکل ۷ قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات با پراکندگی مناسب و به صورت یکنواخت روی سطح غشاء قرار گرفته‌اند. عکس‌های مقطع عرضی غشاهای اولیه و اصلاح شده در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. همه غشاها مورفولوژی مقطعی متخلخل و انگشت مانند با لایه بالایی متراکم دارند که از جمله ویژگی‌های رایج در ساختار غشاهای متخلخل نامتقارن می‌باشد. لایه متراکم سطحی، جریان آب خالص را به دلیل منافذ کوچکتر محدود می‌کند، اما عملکرد جداسازی را با جلوگیری از عبور املاح از این لایه بهبود می‌بخشد [۴۶]. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است عوامل اصلاح‌کننده سطح پس از اصلاح علاوه بر سطح غشاء درون حفرات سطحی نیز قرار گرفته‌اند و باعث کاهش اندازه کانال‌ها و حفرات سطح غشاء شده‌اند.

با توجه به نتایج به دست آمده از طیف IR می‌توان ادعا کرد که نانوذرات Fe_3O_4 به خوبی پوشش داده شده‌اند. پیک‌های موجود در نقاط 1486 cm^{-1} و 1578 cm^{-1} در طیف مربوط به غشاء پایه از مشخصه‌های پلی اتر سولفون می‌باشند [۴۳]. برهم‌کنش بین نانوذرات و سطح غشاء در طیف ج قابل مشاهده می‌باشد. پس از اصلاح سطح به وسیله مونواتانول آمین و نانوذرات پیک‌های مربوط به پیوند NH محدود به 3300 cm^{-1} و 1650 cm^{-1} در سطح غشاء مشاهده می‌شود [۳۵ و ۴۲]. هم‌چنین پیک پهن موجود در محدوده 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} نیز مربوط به گروه عاملی OH می‌باشد. این موارد بیانگر تغییر سطح غشاء پس از اصلاح می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک جذبی موجود در محدوده 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} پس از اصلاح پهن‌تر و مشخص‌تر از حالت اولیه می‌باشد که این امر احتمالاً به علت وجود گروه‌های عاملی OH در سطح نانوذرات می‌باشد.

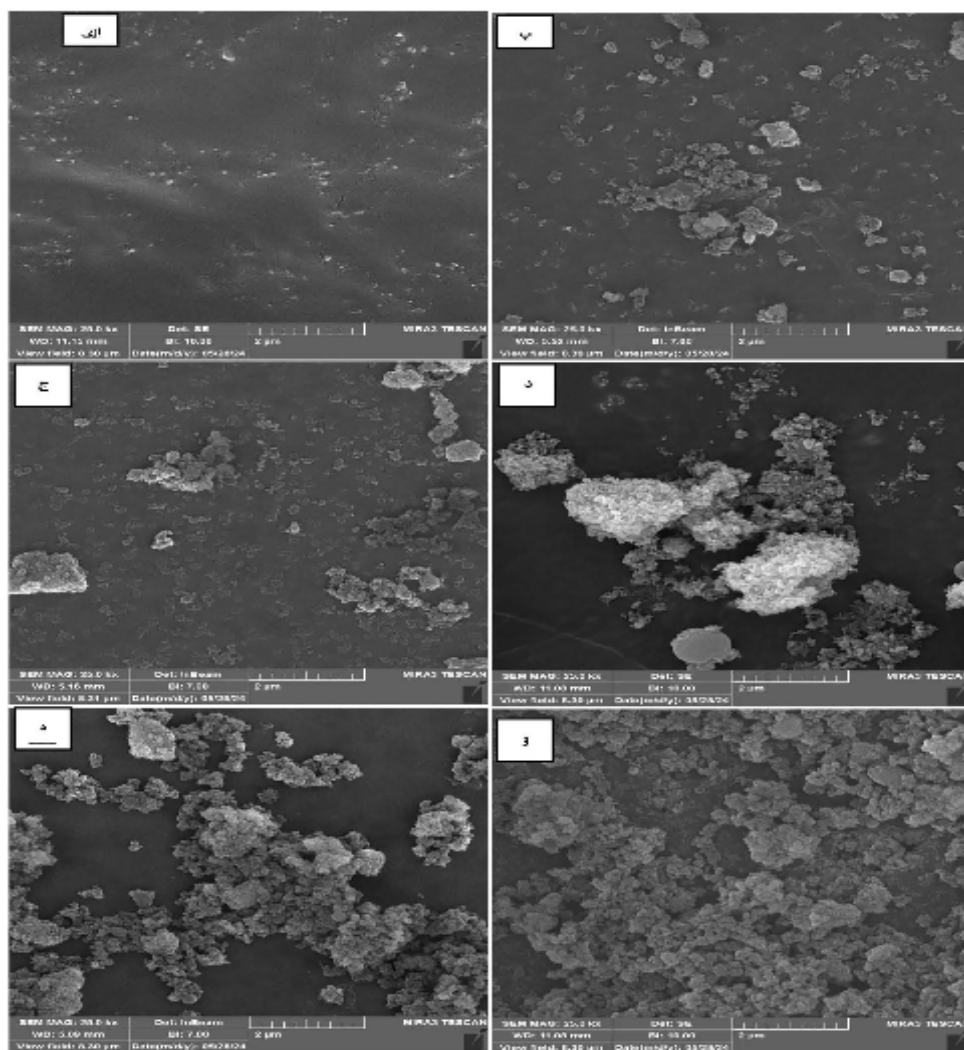
تصاویر میکروسکوپ الکترونی

عکس‌های SEM مربوط به نانوذرات سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. نانوذرات سنتز شده دارای مورفولوژی نسبتاً کروی هستند، توزیع اندازه ذرات در محدوده ۴۲ تا ۵۶ nm می‌باشد.

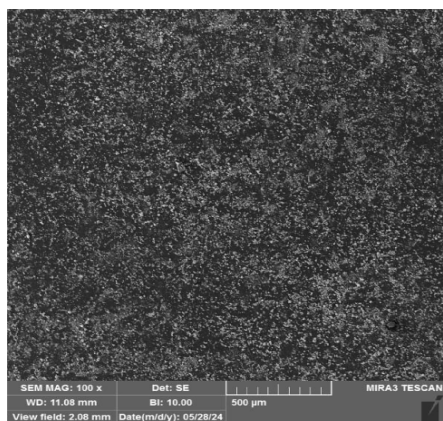


شکل ۴ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوذرات

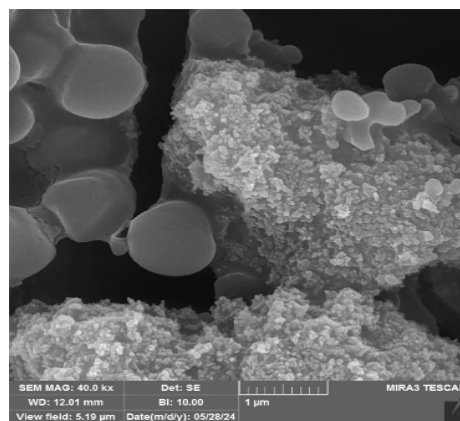
به دلیل وجود جاذبه بین نانوذرات، آن‌ها تمایل به قرارگیری به صورت خوشه‌ای دارند. شکل ۵ نیز نشان‌دهنده عکس‌های میکروسکوپ الکترونی سطح غشاهای M_3 ، M_4 ، M_3 ، M_2 ، M_1 و M_6 می‌باشد. عناصر اصلاح‌کننده روی سطح غشاها پس از اصلاح به وضوح



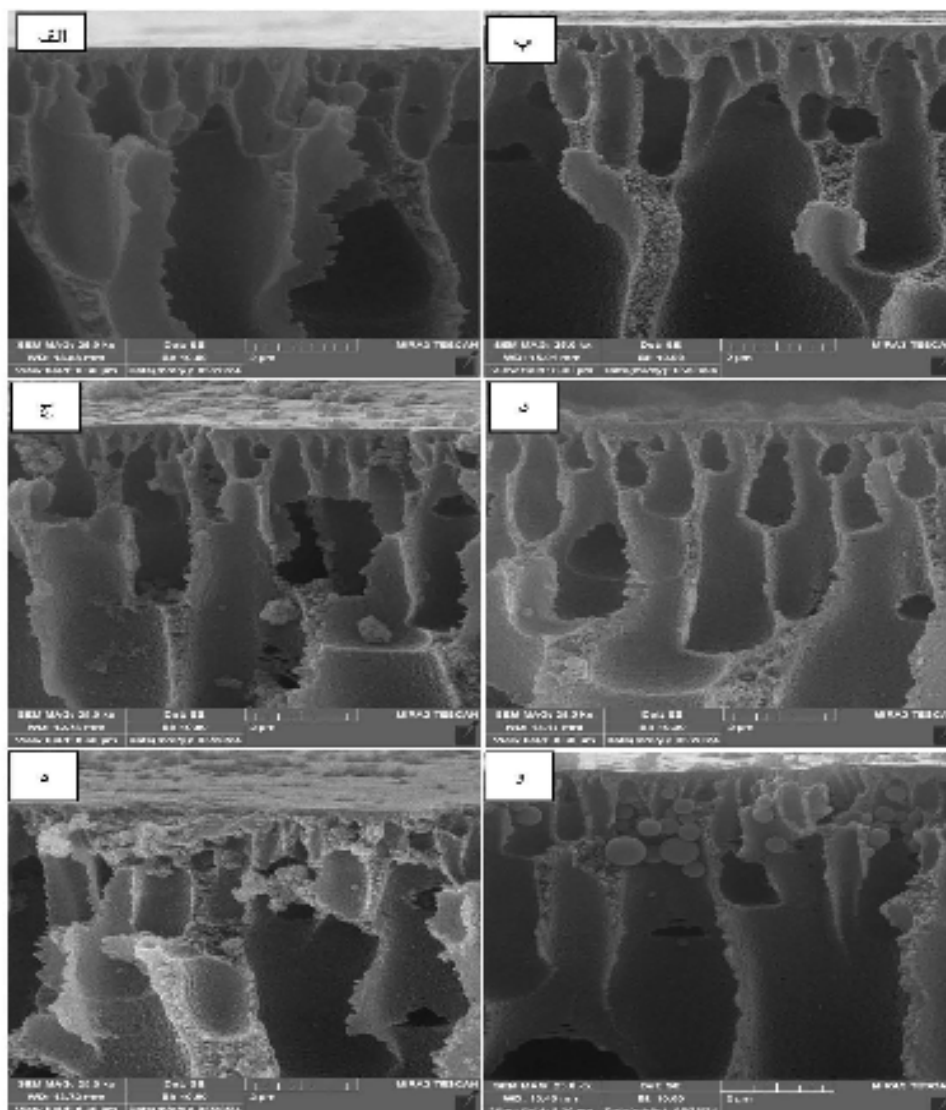
شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح: الف) غشاه اولیه (M_1)، ب) غشاه اصلاح شده با ۰.۲٪ وزنی نانوذره (M_2)، ج) غشاه اصلاح شده با ۰.۴٪ وزنی نانوذره (M_3)، د) غشاه اصلاح شده با ۰.۶٪ وزنی نانوذرات (M_4)، ه) غشاه اصلاح شده با ۰.۸٪ وزنی نانوذره (M_5)، و) غشاه اصلاح شده با ۱.۰٪ وزنی نانوذره (M_6)



شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی از پراکندگی نانوذرات در سطح غشاه M_6



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی از نحوه قرارگیری نانوذرات بر موناتانول آمین



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی: الف) غشاء اولیه (M_1)، ب) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۲٪ وزنی نانوذره (M_2)، ج) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۴٪ وزنی نانوذره (M_3)، د) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۶٪ وزنی نانوذرات (M_4)، ه) غشاء اصلاح شده با ۰/۰۸٪ وزنی نانوذره (M_5)، و) غشاء اصلاح شده با ۰/۱٪ وزنی نانوذره (M_6)

شده است. به‌طور کلی، زاویه تماس کوچکتر نشان‌دهنده آبدوستی بهتر غشاها می‌باشد [۴۷]. افزایش آبدوستی باعث افزایش شار و کاهش گرفتگی در غشاها می‌گردد [۴۸]. زاویه تماس غشاء اولیه و غشاهای اصلاح شده در جدول ۲ آمده است. با توجه به جدول، غشاء اولیه بیشترین زاویه تماس را ارائه داده است که این امر نشان‌دهنده آب‌گریزی نمونه قبل از اصلاح می‌باشد. پس از اصلاح و با افزایش غلظت نانوذرات زاویه تماس رفته‌رفته کاهش می‌یابد.

افزایش ضخامت لایه جداساز سطحی غشاء پس از اصلاح نیز که به‌علت قرار گرفتن عوامل اصلاح‌کننده روی سطح غشاء می‌باشد به‌وضوح قابل مشاهده است. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت نانوذرات، ضخامت لایه سطحی جداساز نیز (به‌خصوص در غلظت‌های ۰/۰۸ و ۰/۱٪ وزنی نانوذره) افزایش یافته است.

زاویه تماس سطح

از آزمایش زاویه تماس جهت اندازه‌گیری آبدوستی سطح غشاهای اولیه و اصلاح شده استفاده

غشاء باعث ایجاد ناهمواری در سطح غشاها پس از اصلاح شده است. پیوند شیمیایی بین نانوذرات، مونواتانول آمین و سطح غشاء نیز می‌تواند عامل دیگر این افزایش باشد [۴۴].

بررسی شار و پس‌زنی نمک سولفات سدیم

تغییرات شار محلول ۰/۰۱ مولار نمک سولفات سدیم در غلظت‌های مختلف نانوذرات در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل، شار در غشاها پس از اصلاح در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. بیشترین شار گزارش شده مربوط به غشاء M_3 می‌باشد. این امر به دلیل حضور گروه‌های عاملی آبدوست هیدروکسیل و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌باشد. همان‌طور که گفته شد عوامل سطحی به‌صورت ساختارهای قلمبه شده (گره مانند) کوچکی پس از اصلاح روی سطح غشاء قرار گرفته‌اند. از چنین تغییر مورفولوژی سطحی ایجاد شده‌ای سطح فعال بزرگ‌تری انتظار می‌رود که در نتیجه می‌تواند برای نرخ شار آب بالاتر مفید باشد [۴۵]. پس از آن شار در غلظت‌های بالاتر از نانوذرات (بالاتر از ۰/۰۶٪) کاهش یافت (تا مقدار L/m^2h برای ۰/۱٪ وزنی). این کاهش احتمالاً به علت انسداد حفرات و کاهش اندازه متوسط حفرات سطحی در غلظت‌های بالاتر نانوذرات می‌باشد. افزایش غلظت و انباشتگی نانوذرات موجب گرفتگی برخی از حفرات سطحی و عدم عبور جریان از آنها می‌شود [۴۹]. عکس‌های SEM مربوط به مقطع عرضی غشاها نیز به وضوح انسداد حفرات و لایه چگال تشکیل شده روی سطح غشاء را با افزایش غلظت نانوذرات نشان می‌دهد. اثر اصلاح سطحی و غلظت نانوذرات بر پس‌زنی نمک سولفات سدیم نیز در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، پس‌زنی نمک سولفات سدیم در نتیجه اصلاح سطح در تمامی نمونه‌ها نسبت به نمونه اصلاح نشده افزایش یافته است (این مقدار از ۵۲٪ در غشاء M_1 تا ۸۱٪ در غشاء M_6 افزایش یافته است).

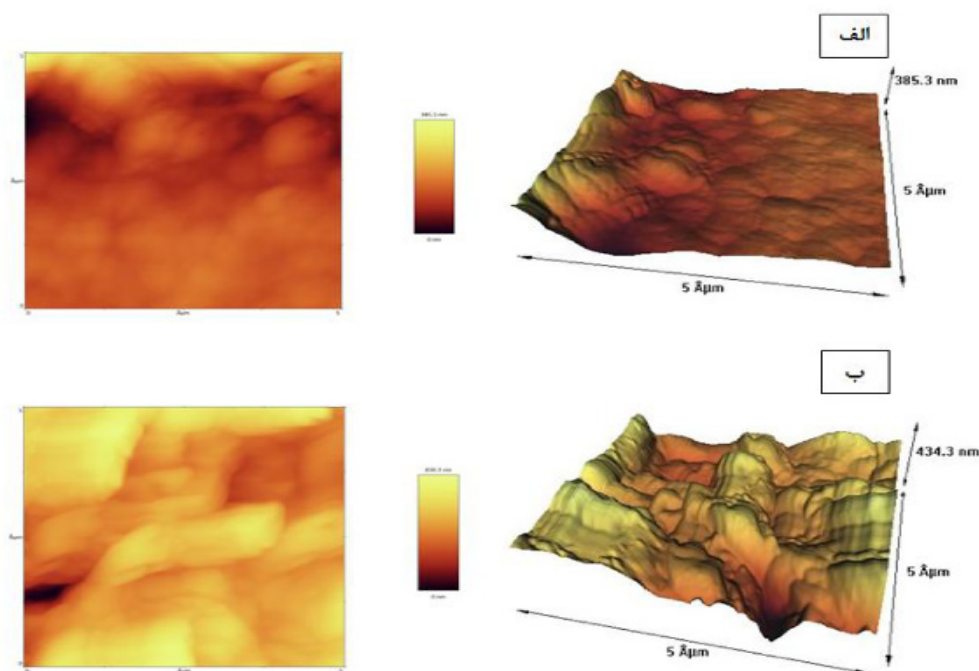
جدول ۲ زاویه تماس سطح غشاهای اولیه و اصلاح شده

شماره غشاء	زاویه تماس (°)
M_1	۶۳
M_2	۴۲
M_3	۳۷
M_4	۲۵
M_5	۲۱
M_6	۱۸

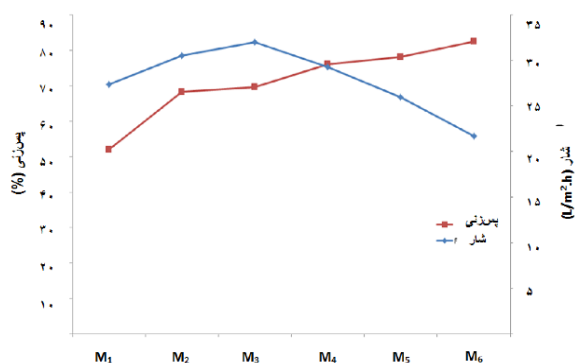
با توجه به این نکته که نانوذرات شامل گروه‌های عاملی آبدوست می‌باشند در نتیجه گروه‌های هیدروکسیل بسیاری در محیط‌های آبی به‌وجود خواهد آمد و زاویه تماس در سطح غشاهای اصلاح شده کاهش می‌یابد. وجود نانوذرات مغناطیسی آبدوست در روند کاهشی زاویه تماس آب مشاهده شده نیز موثر می‌باشد [۴۶]. علاوه بر این، تعداد قابل توجه گروه‌های عاملی آبدوست به‌علت حضور مونواتانول آمین روی سطح غشاء نیز در آبدوستی بیشتر سطح تاثیرگذار بوده است. با توجه به نتایج زاویه تماس سطح از ۶۳° (مربوط به غشاء اصلاح نشده) به ۱۸° کاهش یافته است. کمترین زاویه تماس نیز مربوط به نمونه‌های M_4 و M_5 می‌باشد که حاوی بیشترین غلظت از نانوذرات هستند.

زبری سطح و تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی غشاها

تصاویر آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی در فضای $5 \mu m$ در $5 \mu m$ برای غشاء اولیه و نمونه بهینه در شکل ۹ نشان داده شده است. پارامترهای مربوط به زبری سطح نیز در جدول ۳ ارائه داده شده است. با توجه به نتایج، زبری سطح پس از اصلاح به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. این نتیجه اثبات کننده قرار گرفتن عوامل اصلاح‌کننده روی سطح غشاء می‌باشد. همان‌طور که در عکس‌های SEM نیز قابل مشاهده است قرار گرفتن مونواتانول آمین و نانوذرات روی سطح



شکل ۹ تصاویر سه بعدی سطح: الف) غشاء اولیه، ب) غشاء اصلاح شده با ۱٪ وزنی از نانوذرات (M_6)



شکل ۱۰ مقایسه شار و پس‌زنی نمک سولفات سدیم برای غشاهای خالص و اصلاح شده

جدول ۳ پارامترهای زبری سطح غشاهای M_1 و M_6

غشاء	زبری متوسط سطح (nm)
M_1	۵/۴۳
M_6	۴۶۱/۵۳

حفرات سطحی غشاء باعث کاهش فضای عبور یون در آنها شده که منتهی به روند افزایشی پس‌زنی با افزایش غلظت نانوذرات می‌باشد. بنابراین تحت این شرایط ممانعت فضایی از جمله دلایل تفاوت در میزان پس‌زنی به‌شمار می‌آید.

جداسازی فلز سرب

فلز سرب با غلظت ۳۰۰ ppm به‌عنوان نمونه جهت بررسی عملکرد غشاء در حذف فلزات سنگین انتخاب شده است. نتایج جداسازی فلز سرب در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که گفته شد نانوذرات دارای گروه‌های عاملی آب‌دوست می‌باشند و به‌منظور ارتقاء خاصیت آب‌دوستی و انتخاب‌پذیری، جهت اصلاح غشاء از آنها استفاده شده است. با توجه به نتایج، استفاده از نانوذرات در اصلاح غشاء باعث افزایش آب‌دوستی سطح پس از اصلاح شده است [۵۰]. از طرفی توزیع مناسب نانوذرات روی سطح غشاء نیز باعث ایجاد سایت‌های فعال بیشتر جهت حذف یون‌های نمک می‌گردد. ممانعت فضایی از جمله مکانیسم‌های تعیین‌کننده در حذف یون‌ها توسط غشاهای نانوفیلتراسیون به‌شمار می‌آید [۵۱]. لایه چگال سطحی ایجاد شده پس از اصلاح، قرارگیری عوامل اصلاح‌کننده در ساختار حفرات سطحی و کاهش سایز



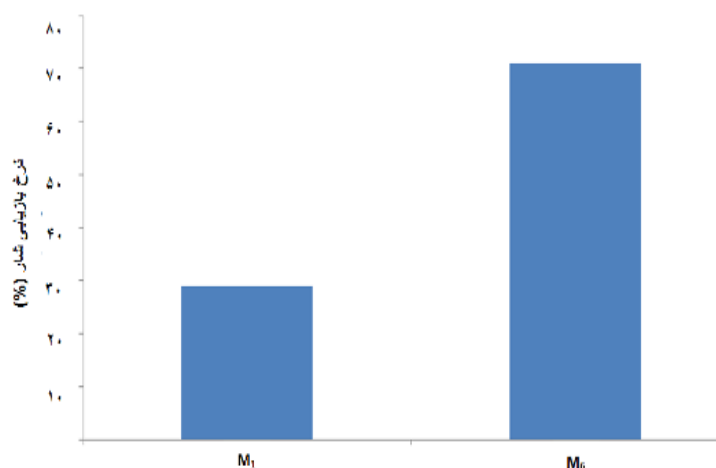
شکل ۱۱ مقایسه درصد جداسازی فلز سرب برای غشاهای خالص و اصلاح شده

و در نتیجه جایگاه‌های فعال جهت حذف یون‌ها روی سطح غشاء افزایش یافته است. این امر باعث روند افزایشی در جداسازی فلز در غشاها پس از اصلاح بوده است.

گرفتگی

جهت ارزیابی خواص ضد گرفتگی غشاها از نسبت بازیابی شار (FRR) استفاده شده است. در این روش ابتدا به مدت ۶۰ min شار آب خالص و پس از آن ۶۰ min شار محلول شیر خشک اندازه‌گیری گردید. سپس غشاها به مدت ۳۰ min توسط آب مقطر شست و شو داده شدند و مجدداً ۶۰ min شار آب خالص برای آنها اندازه‌گیری گردید. همان‌طور که در شکل ۱۲ دیده می‌شود نرخ بازیابی شار در غشاهای اصلاح شده به مقدار قابل توجهی نسبت به غشاء اولیه افزایش یافته است. عوامل قطبی و آب‌دوست سطح غشاء تمایل کمتری به جذب اجزاء آب‌گریز در محلول شیر دارند و لذا این اجزاء به‌طور موقت در سطح غشاهای اصلاح شده به دام افتاده و پس از شست و شوی غشاء به مقدار قابل توجهی از سطح آن جدا شده است. در واقع می‌توان گفت عوامل آب‌دوست سطح غشاء پس از اصلاح با مولکول‌های آب سازگارتر هستند که این امر باعث افزایش نرخ بازیابی شار پس از اصلاح بوده است.

اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 توسط لیگاندهای آلی مختلف حاوی اهدا کننده‌های الکترون با چگالی بالا، باعث ایجاد پیوندهای هماهنگی با اکثر یون‌های فلزی می‌گردد که در نتیجه باعث حذف بیشتر فلز سرب در نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه اولیه گردیده است [۵۲]. اندازه منافذ و جذب توسط گروه‌های عاملی از جمله عوامل اصلی در جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون هستند [۵۳]. تأثیر حذف براساس اندازه ذرات و منافذ به صورت آشکار در نتایج مشاهده می‌شود. کاهش اندازه کانال‌های عبوری سطح پس از اصلاح غشاء نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح شده عملکرد بهتری در حذف فلز سنگین داشته‌اند. با افزایش غلظت نانوذرات، تعداد سایت‌های جذب سطح غشاء افزایش یافته، پوشش سطحی توسط عوامل اصلاح‌کننده آن بیشتر شده، لایه چگال تشکیل شده روی سطح ضخیم‌تر شده و در نتیجه میزان جداسازی فلز سرب نسبت به نمونه اولیه افزایش یافته است. میزان جداسازی فلز سرب از ۴۱٪ برای غشاء اصلاح نشده به ۸۷٪ برای غشاء M₆ افزایش یافته است. تحقیقات نشان داده‌اند که گروه‌های عاملی هیدروکسیل قابلیت اتصال با فلز سنگین را دارند [۵۴]. در میان غشاهای اصلاح شده، با افزایش غلظت نانوذرات از ۰/۰۲ تا ۰/۱٪ وزنی، گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح غشا



شکل ۱۲ مقادیر FRR/ برای غشاهای ساخته شده

نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اترسولفون با موفقیت با نانوذرات آهن سنتز شده با تریس هیدروکسی متیل آمینو متان اصلاح شدند. این اصلاحات به شکل چشم گیری عملکرد غشاها را بهبود بخشید. افزودن نانوذرات به غشاها نتایج کلیدی زیر را به دنبال داشت:

افزایش آب دوستی و کاهش گرفتگی: اصلاح سطح با نانوذرات، زاویه تماس آب را از 63° به 18° کاهش داد. این افزایش قابل توجه در آب دوستی باعث بهبود خواص ضد گرفتگی غشاء و افزایش نرخ بازیابی شار شد.

بهبود نرخ پس زنی: با افزایش غلظت نانوذرات تا

۱/۰٪ وزنی، نرخ پس زنی به طور قابل توجهی افزایش یافت. غشاء M₆ (غشاء اصلاح شده با ۱/۰٪ وزنی نانوذرات) بهترین عملکرد را داشت و نرخ پس زنی سرب را از ۴۱٪ در غشاء خالص به ۸۷٪ رساند.

تأثیر بر شار عبوری: افزودن نانوذرات تا ۰/۰۶٪ وزنی، باعث افزایش شار عبوری شد، اما در غلظت های بالاتر شار عبوری کاهش یافت.

به طور کلی، این پژوهش نشان می دهد که اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون با مقدار بهینه نانوذرات آهن، راهکاری موثر برای تولید غشاهایی با عملکرد بالا، آب دوستی بیشتر، و مقاومت بهتر در برابر گرفتگی است. این غشاها برای کاربردهای جداسازی و تصفیه، به ویژه در حذف فلزات سنگین مانند سرب، بسیار مناسب هستند.

مراجع

- [1]. Ekambaram, K., & Doraisamy, M. (2017). Surface modification of PVDF nanofiltration membrane using Carboxymethylchitosan-Zinc oxide bionanocomposite for the removal of inorganic salts and humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 525, 49-63. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.071.
- [۲]. مدایینی، س. س. (۱۳۸۱). غشا و فرآیندهای غشایی، انتشارات طاق بستان، دانشگاه رازی کرمانشاه، چاپ اول.
- [3]. Schneider, L. M. (2014). Hybrid polyPOSS-amide Membranes for Nanofiltration (Bachelor's thesis, University of Twente).
- [4]. Kang, G. D., & Cao, Y. M. (2014). Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review. *Journal of Membrane Science*, 463, 145-165. doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055.
- [5]. Zhu, W. P., Sun, S. P., Gao, J., Fu, F. J., & Chung, T. S. (2014). Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 456, 117-127. doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.001.

- [6]. Ahmed, S.F., Mehejabin, F., Momtahin, A., Tasannum, N., Faria, N.T., Mofijur, M., Hoang, A.T., Vo, D.V.N. and Mahlia, T.M.I., (2022). Strategies to improve membrane performance in wastewater treatment. *Chemosphere*, 306, 135527. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135527.
- [7]. McCloskey, B. D., Park, H. B., Ju, H., Rowe, B. W., Miller, D. J., & Freeman, B. D. (2012). A bioinspired fouling-resistant surface modification for water purification membranes. *Journal of Membrane Science*, 413, 82-90. doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.021.
- [8]. Mansoori, S., Davarnejad, R., Matsuura, T., & Ismail, A. F. (2020). Membranes based on non-synthetic (natural) polymers for wastewater treatment. *Polymer Testing*, 84, 106381. doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106381.
- [9]. Zhao, Y., Liao, Y., Li, C., Yin, Y., Wang, R., & Liu, Y. (2024). Constructing nanofiltration membrane on hydrophobic PVDF and PTFE substrates via reverse interfacial polymerization. *Separation and Purification Technology*, 334, 125944. doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125944.
- [10]. Bandehali, S., Parvizi, F., Moghadassi, A., & Hosseini, S. M. (2020). High water permeable PEI nanofiltration membrane modified by L-cysteine functionalized POSS nanoparticles with promoted antifouling/separation performance. *Separation and Purification Technology*, 237, 116361. doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116361.
- [11]. Gan, F., Jiang, S., Zhou, J., Wang, J., Wen, J., Mo, J., Han, S., Fan, L., Yi, N. and Wu, Y., (2022). Architecting dual coordination interactions in polyimide for constructing structurally controllable high-performance nanofiltration membranes. *European Polymer Journal*, 181, 111702. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111702.
- [12]. Baker, R. W. (2023). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- [13]. Hailemariam, R. H., Woo, Y. C., Damtie, M. M., Kim, B. C., Park, K. D., & Choi, J. S. (2020). Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review. *Advances in colloid and interface science*, 276, 102100. doi.org/10.1016/j.cis.2019.102100.
- [14]. Koh, J. H., Kim, Y. W., Park, J. T., Min, B. R., & Kim, J. H. (2008). Nanofiltration membranes based on poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-poly (styrene sulfonic acid). *Polymers for Advanced Technologies*, 19(11), 1643-1648. doi.org/10.1002/pat.1182.
- [15]. Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W., & Leysen, R. (2003). A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, 22(1), 46-56. doi.org/10.1002/ep.670220116.
- [16]. Zhao, D., Qiu, L., Song, J., Liu, J., Wang, Z., Zhu, Y., & Liu, G. (2019). Efficiencies and mechanisms of chemical cleaning agents for nanofiltration membranes used in produced wastewater desalination. *Science of The Total Environment*, 652, 256-266. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.221.
- [17]. Tul Muntha, S., Kausar, A., & Siddiq, M. (2017). Advances in polymeric nanofiltration membrane: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(8), 841-856. doi.org/10.1080/03602559.2016.1233562.
- [18]. Luque-Alled, J.M., Abdel-Karim, A., Alberto, M., Leaper, S., Perez-Page, M., Huang, K., Vijayaraghavan, A., El-Kalliny, A.S., Holmes, S.M. and Gorgojo, P., (2020). Polyethersulfone membranes: From ultrafiltration to nanofiltration via the incorporation of APTS functionalized-graphene oxide. *Separation and Purification Technology*, 230, 115836. doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115836.
- [19]. Babu, J., & Murthy, Z. V. P. (2017). Treatment of textile dyes containing wastewaters with PES/PVA thin film composite nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 183, 66-72. doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.002.
- [20]. Peydayesh, M., Mohammadi, T., & Nikouzad, S. K. (2020). A positively charged composite loose nanofiltration membrane for water purification from heavy metals. *Journal of Membrane Science*, 611, 118205. doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118205.
- [21]. Dadari, S., Rahimi, M., & Zinadini, S. (2022). Removal of heavy metal from aqueous medium using novel high-performance, antifouling, and antibacterial nanofiltration polyethersulfone membrane modified with green synthesized Ni-doped Al₂O₃. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(9), 2424-2443.
- [22]. Bai, L., Wu, H., Ding, J., Ding, A., Zhang, X., Ren, N., Li, G. and Liang, H., 2020. Cellulose nanocrystal-blended polyethersulfone membranes for enhanced removal of natural organic matter and alleviation of membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 382, p.122919. doi.org/10.1016/j.cej.2019.122919.
- [23]. Liu, B. L., Ooi, C. W., Ng, I. S., Show, P. L., Lin, K. J., & Chang, Y. K. (2020). Effective purification of lysozyme from chicken egg white by tris (hydroxymethyl) aminomethane affinity nanofiber membrane. *Food Chemistry*, 327, 127038. doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127038.
- [24]. Khot, S. S., Anbhule, P. V., Desai, U. V., & Wadgaonkar, P. P. (2018). Tris-hydroxymethylaminomethane (THAM): An efficient organocatalyst in diversity-oriented and environmentally benign synthesis of spirochromenes. *Comptes Rendus Chimie*, 21(9), 814-821. doi.org/10.1016/j.crci.2018.05.005.
- [25]. Wang, J., Yang, L., Xie, J., Wang, Y., & Wang, T. J. (2020). Surface amination of silica nanoparticles using tris (hydroxymethyl) aminomethane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(49), 21383-21392. doi.

org/10.1021/acs.iecr.0c04346.

- [26]. Goh, P. S., Ng, B. C., Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2015). Inorganic nanomaterials in polymeric ultrafiltration membranes for water treatment. *Separation & Purification Reviews*, 44(3), 216-249. doi.org/10.1080/15422119.2014.926274.
- [27]. Puerari, R.C., Gonçalves, R.A., Justino, N.M., Vicentini, D.S. and Matias, W.G., (2020). The influence of amine-functionalized SiO₂ nanostructures upon nanofiltration membranes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, p.100287. doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100287.
- [28]. Bagheripour, E., Moghadassi, A. R., Parvizi, F., Hosseini, S. M., & Van der Bruggen, B. (2019). Tailoring the separation performance and fouling reduction of PES based nanofiltration membrane by using a PVA/Fe₃O₄ coating layer. *Chemical Engineering Research and Design*, 144, 418-428. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.02.028.
- [29]. Wei, S., Chen, Y., Hu, X., Wang, C., Huang, X., Liu, D., & Zhang, Y. (2020). Monovalent/Divalent salts separation via thin film nanocomposite nanofiltration membrane containing aminated TiO₂ nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 112, 169-179. doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.014.
- [30]. Gholami, A., Moghadassi, A. R., Hosseini, S. M., Shabani, S., & Gholami, F. (2014). Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1517-1522. doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.041.
- [31]. Liu, X., Chen, Y., Deng, Z., & Yang, Y. (2020). High-performance nanofiltration membrane for dyes removal: Blending Fe₃O₄-HNTs nanocomposites into poly (vinylidene fluoride) matrix. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 42(1), 93-102. doi.org/10.1080/01932691.2019.1662308.
- [32]. Hosseini, S. M., Afshari, M., Fazlali, A. R., Farahani, S. K., Bandehali, S., Van der Bruggen, B., & Bagheripour, E. (2019). Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄-polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 390-398. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.025.
- [33]. Hosseini, S. M., Afshari, M., Fazlali, A. R., Farahani, S. K., Bandehali, S., Van der Bruggen, B., & Bagheripour, E. (2019). Mixed matrix PES-based nanofiltration membrane decorated by (Fe₃O₄-polyvinylpyrrolidone) composite nanoparticles with intensified antifouling and separation characteristics. *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 390-398. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.025.
- [34]. Alimohammadi, E., Kaveh, K., & Ali, Z. M. (2022). Preparation of triazine-based functionalized HY zeolite and its application in the green synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyran and 1, 4-dihydropyrano [2, 3-c] pyrazole derivatives as a novel mesoporous recyclable nanocatalyst. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(12), 4721-4734.
- [35]. Afsharnadery, F., Khosravi, K., & Zolfigol, M. A. (2021). A novel magnetically recyclable semi-dendrimer catalyst-based ethanolpyridole supported on ferrite nanoparticles (HNPs@ Py) for the synthesis of biscoumarin and dihydropyrano [3, 2-c] chromene derivatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(8), e6297. doi.org/10.1002/aoc.6297.
- [36]. Hoseinpour, V., Ghaee, A., Vatanpour, V., & Ghaemi, N. (2018). Surface modification of PES membrane via aminolysis and immobilization of carboxymethylcellulose and sulphated carboxymethylcellulose for hemodialysis. *Carbohydrate polymers*, 188, 37-47. doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.106.
- [37]. Wang, L., Cai, Y., Jing, Y., Zhu, B., Zhu, L., & Xu, Y. (2014). Route to hemocompatible polyethersulfone membranes via surface aminolysis and heparinization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 422, 38-44. doi.org/10.1016/j.jcis.2014.02.005.
- [38]. Qin, A., Li, X., Zhao, X., Liu, D., & He, C. (2015). Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO₂ nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(16), 8427-8436. doi.org/10.1021/acsami.5b00978.
- [39]. Song, W., Li, Z., Li, Y., You, H., Qi, P., Liu, F., & Loy, D. A. (2018). Facile sol-gel coating process for anti-biofouling modification of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane based on novel zwitterionic organosilica. *Journal of Membrane Science*, 550, 266-277. doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.076.
- [40]. Zhu, J., Hou, J., Zhang, Y., Tian, M., He, T., Liu, J., & Chen, V. (2018). Polymeric antimicrobial membranes enabled by nanomaterials for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 550, 173-197. doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.071.
- [41]. Özdemir, S., Uzal, N., & Gökçek, Ö. B. (2021). Investigation of the treatability of pre-coagulated slaughterhouse wastewater using dead-end filtration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96(7), 1927-1935. doi.org/10.1002/jctb.6716.
- [42]. Zhan, Z. M., Tang, Y. J., Zhu, K. K., Xue, S. M., Ji, C. H., Tang, C. Y., & Xu, Z. L. (2021). Coupling heat curing and surface modification for the fabrication of high permselectivity polyamide nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 623, 119073. doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119073.

- [43]. Belfer, S., Fainchtein, R., Purinson, Y., & Kedem, O. (2000). Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of Membrane Science*, 172(1-2), 113-124. doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00316-1.
- [44]. Qin, A., Li, X., Zhao, X., Liu, D., & He, C. (2015). Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO_2 nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(16), 8427-8436. doi.org/10.1021/acsami.5b00978.
- [45]. Emadzadeh, D., Ghanbari, M., Lau, W.J., Rahbari-Sisakht, M., Rana, D., Matsuura, T., Kruczek, B. and Ismail, A.F., (2017). Surface modification of thin film composite membrane by nanoporous titanate nanoparticles for improving combined organic and inorganic antifouling properties. *Materials Science and Engineering: C*, 75, pp.463-470. doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.079.
- [46]. Koulivand, H., Shahbazi, A., & Vatanpour, V. (2019). Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe_3O_4 -MDA nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 64-75. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.03.003.
- [47]. Shao, L., Wang, Z. X., Zhang, Y. L., Jiang, Z. X., & Liu, Y. Y. (2014). A facile strategy to enhance PVDF ultrafiltration membrane performance via self-polymerized polydopamine followed by hydrolysis of ammonium fluotitanate. *Journal of Membrane Science*, 461, 10-21. doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.006.
- [48]. Gao, Y., Zhao, S., Qiao, Z., Zhou, Y., Song, B., Wang, Z., & Wang, J. (2018). Reverse osmosis membranes with guanidine and amine enriched surface for biofouling and organic fouling control. *Desalination*, 430, 74-85. doi: 10.1016/j.desal.2017.12.055.
- [49]. Salimi, A., & Yousefi, A. A. (2003). Analysis method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polymer Testing*, 22(6), 699-704. doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00003-5.
- [50]. Tomar, S., Shahadat, M., Ali, S. W., Joshi, M., & Butola, B. S. (2023). Treatment of textile-wastewater using green technologies. *Green Chemistry for Sustainable Water Purification*, 129-156. doi.org/10.1002/9781119852322.ch6.
- [51]. Zhu, W. P., Sun, S. P., Gao, J., Fu, F. J., & Chung, T. S. (2014). Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 456, 117-127. doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.001.
- [52]. Sharahi, F. J., & Shahbazi, A. (2017). Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb (II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology. *Chemosphere*, 189, 291-300. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.050.
- [53]. Zhu, W. P., Sun, S. P., Gao, J., Fu, F. J., & Chung, T. S. (2014). Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 456, 117-127. doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.001.
- [54]. Wu, S. P., Dai, X. Z., Kan, J. R., Shilong, F. D., & Zhu, M. Y. (2017). Fabrication of carboxymethyl chitosan-hemicellulose resin for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Chinese Chemical Letters*, 28(3), 625-632. doi.org/10.1016/j.cclet.2016.11.015.