



## Research Paper

## Fabrication of Antifouling Nanofiltration Polyethersulfone Membranes Functionalized with the Fumarate Ferroxane Nanoparticles for Dyes Removal from Aqueous Media

Golshan Moradi<sup>1</sup>, Masoud Rahimi<sup>2\*</sup> and Sirus Zinadini<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PhD Scholar, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>2</sup>Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

<sup>3</sup>Asist. Professor, Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran

## Article information

**Received:** July 23, 2021  
**Revised:** September 23, 2021  
**Accepted:** September 25, 2021

## Keywords:

Antifouling  
 Dye Removal  
 Fumarate Ferroxane  
 Nanoparticles  
 Nanofiltration Membrane

\*Corresponding author:  
[m.rahimi@razi.ac.ir](mailto:m.rahimi@razi.ac.ir)



## Abstract

The presence of dyes in the aquatic environment can cause soil/water pollution, problems for human health, and abnormal plant growth behavior. In the present study, functionalized polyethersulfone nanofiltration membranes were prepared by ferroxane fumarate nanoparticles. Ferroxane fumarate nanoparticles were characterized by SEM and FTIR analyzes. The effect of nanoparticles on the performance and properties of membranes was determined in terms of membrane pore size, porosity, hydrophilicity, and separation of milk powder solution by membranes. The hydrophilicity of the membranes was determined by studying the pure water flux and the contact angle of the water. Hydrophilicity increased significantly in membranes containing 0.5% wt. of ferroxane fumarate nanoparticles. The results of measuring the pure water flux passing through the prepared membranes showed that after functionalization of the polysulfone nanofiltration membrane by ferroxane fumarate nanoparticles, the permeability of this membrane increased more than three times. The maximum flux recovery ratio and the minimum irreversible permeability decay rate obtained by the M0.5 membrane were 95.20 and 4.8%, respectively. Moreover, M0.5 showed the highest rejection for dyes of direct red 16 (99%) and methylene blue (98%). The related results proved that an antifouling fumarate ferroxane functionalized membrane can be efficiently applied for the removal of dyes.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## Introduction

Water contamination has become a crucial problem due to the rapid population growth and industrial development. Various methods such as adsorption, ion exchange, coagulation and flocculation, chemical precipitation, and

membrane filtration have been used to remove toxic and organic pollutants from water and wastewater. Among these methods, membrane filtration technology is considered the most promising method for water and wastewater treatment. Small pore size (between 1-10 nm), high permeate flux, and low energy consumption



of nanofiltration (NF) make it the promising membrane filtration method for the removal of dye from water and wastewater. Hence, in the present study, the fumarate ferroxane functionalized polyethersulfone (PES) NF membranes were prepared for removal of a cationic dye of methylene blue (MB) and an anionic dye of direct red 16 (DR16) from aqueous media.

### Materials and methods

At first, the fumarate ferroxane nanoparticles were synthesized and then incorporated (at different concentrations of 0.3, 0.5, and 1 wt.%) into the PES NF membrane via the phase inversion technique. The compositions of casting solutions are shown in Table 1. In order to characterize the synthesized fumarate ferroxane nanoparticles the scanning electron microscope (SEM, TESCAN, MIRAI, Czech) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Nicolet Avatar 370) were used. SEM analysis was also used to study the morphology of the prepared membranes. The overall porosity and mean pore radius of the membranes were calculated by the gravimetric method and Guerout–Elford–Ferry equation, respectively. Water contact angle measurements were carried out to study the surface hydrophilicity of the membranes. A contact angle between a 2- $\mu$ l water droplet and different spots on the membrane surface was measured.

Table 1 The composition of the casting solutions

Membrane code	PES (wt.%)	Fumarate ferroxane (wt.%)	PVP (wt.%)	DMAc (wt.%)
PES	0	0	1	79.0
M0.3	20	0.3	1	78.7
M0.5	20	0.5	1	78.5
M0.1	20	1	1	78

Pure water flux, antifouling properties, and dye removal were investigated by a laboratory-scale stirred dead-end filtration system with a volume capacity of 125 mL and an effective membrane area of 12.56 m<sup>2</sup> (Fig. 1). The pressurized nitrogen gas was used to push the liquid across the testing membrane. After submerging each testing membrane in deionized water for 30 min, it was placed in the filtration cell. Then, the filtration cell was poured with deionized water and pressurized at the transmembrane pressure of 6 atm for 30 min to achieve steady flux. Then, the transmembrane pressure was reduced to 4

atm and the pure water flux was measured during 1.5 h filtration.



Fig. 1 The schematic of the used dead-end filtration.

The antifouling properties of the fumarate ferroxane functionalized polyethersulfone (PES) NF membranes were investigated through powdered milk solution (8000 mg/l aqueous solutions of powdered milk) filtration experiment. The pure water flux was measured. next, the dead-end filtration cell was poured with the powdered milk solution and the flux was measured. In the end, the fouled membrane was placed in the deionized water bath for 20 min to remove the loosely attached foulants from the membrane surface and the membrane once again was pressurized to 4 atm and the pure water flux of the cleaned membrane was measured. The flux recovery ratio (FRR) irreversible fouling ratio ( $DR_{ir}$ ), reversible fouling ratio ( $DR_r$ ), and total fouling ratio ( $DR_t$ ) were then calculated to explain the antifouling properties of the prepared membranes.

In order to investigate the Direct Red 16 and Methylene blue dye rejection with the fumarate ferroxane functionalized polyethersulfone (PES) NF membranes, after pure water flux measurements, the dead-end filtration cell was filled with the dye solution at the concentration of 50 ppm under a pressure of 4 atm and the rejections were calculated.

### Results

The overall porosity and mean pore radius of the fumarate ferroxane functionalized polyethersulfone (PES) NF membranes are listed in Table 2. As shown, the overall porosity of the membranes varied from 70 to 80%. The incorporation of the fumarate ferroxane

nanoparticles up to 0.5 wt.% led to an increase in the pore radius and porosity due to increasing the mass transfer between solvent (DMAc) and non-solvent (water) during the phase inversion process. However, a further increase in the concentration of the fumarate ferroxane nanoparticles (> 0.5 wt.%) decreased membrane porosity and pore radius. This can be assigned to the delayed phase separation due to increasing the viscosity of the casting solution.

Table 2 Porosity and mean pore radius of the fabricated membranes

Membrane	Porosity (%)	Mean pore radius (nm)
PES	70±2.0	4.15
M0.3	76±2.4	4.28
M0.5	80±2.7	4.73
M1	77±2.3	4.52

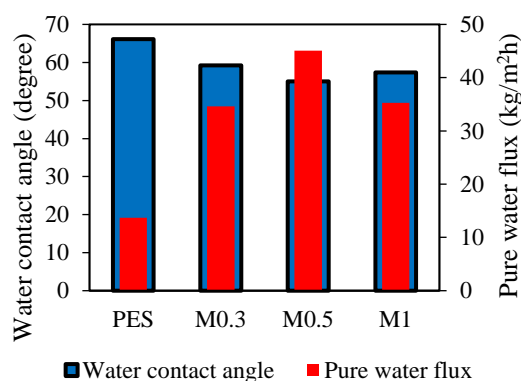


Fig. 2 Water contact angle and pure water flux of the fabricated membranes

From Fig. 2, it was found that the water contact angle increased after the insertion of the hydrophilic fumarate ferroxane nanoparticles. The 0.5 wt.% fumarate ferroxane nanoparticles embedded membrane (M0.5) indicated a remarkably ameliorated surface hydrophilicity

(water contact angle of 50°) which has favored satisfactory antifouling behavior. The results of pure water flux (PWF) measurements in Fig. 2 shows that due to the presence of hydrophilic functional groups on the PES membrane surface after functionalization with fumarate ferroxane nanoparticles, the PWF increased significantly in comparison to PES membrane.

### Conclusion

- The 0.5 wt.% fumarate ferroxane nanoparticles embedded membrane (M0.5) indicated a remarkably ameliorated surface hydrophilicity (water contact angle of 50°) which has favored satisfactory antifouling behavior.
- The pure water flux (PWF) measurements results showed that due to the presence of hydrophilic functional groups on the membrane surface after functionalization with fumarate ferroxane nanoparticles, the PWF increased more than 3 times in comparison to PES.
- The maximum flux recovery ratio (FRR) and minimum irreversible permeability decay rate ( $DR_{ir}$ ) were attained to be 95.2 and 4.8%, respectively, for M0.5.
- M0.5 showed the highest rejection for dyes of direct red 16 (99%) and methylene blue (98%).

### Data Availability

The data used in this research are presented in the paper.

### Conflict of Interests

The authors of this paper declare no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: [www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

مقاله پژوهشی

## تهیه غشاهای ضد گرفتگی نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون عامل دار شده به وسیله نانوذرات فومارات فروکسان جهت حذف رنگ‌زها از محیط‌های آبی

گلشن مرادی<sup>۱</sup>، مسعود رحیمی<sup>۲\*</sup> و سیروس زین‌الدینی<sup>۳</sup><sup>۱</sup>دانشجوی دکتری، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران<sup>۲</sup>استاد، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران<sup>۳</sup>استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

## اطلاعات مقاله

## چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۵/۰۱]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۷/۰۱]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۷/۰۳]

## واژه‌های کلیدی:

حذف رنگ‌زا

ضد گرفتگی

غشای نانوفیلتراسیون

نانوذرات فومارت فروکسان

\*نویسنده مسئول:

[m.rahimi@razi.ac.ir](mailto:m.rahimi@razi.ac.ir)

حضور انواع رنگ‌زا در محیط آبی می‌تواند سبب ایجاد آلودگی خاک/آب، مشکلات برای سلامتی انسان و رفتار غیرعادی رشد گیاهی شود. در مطالعه حاضر، غشاهای نانوفیلتراسیون پلی-اتر سولفون عامل دار شده توسط نانوذرات فومارات فروکسان تهیه شدند. نانوذرات فومارات فروکسان به وسیله آنالیزهای SEM و FTIR شناسایی شدند. تأثیر نانوذرات بر عملکرد و ویژگی‌های غشاها به لحاظ اندازه حفره غشا، تخلخل، آب‌دوستی و جداسازی محلول پودر شیر خشک توسط غشاها تعیین شد. آب‌دوستی غشاها توسط مطالعه شار آب خالص عبوری و زاویه تماس آب تعیین شد. در غشای حاوی ۰/۵ wt.% نانوذرات فومارات فروکسان آب‌دوستی به طرز قابل توجهی افزایش یافت. نتایج حاصل از اندازه‌گیری شار آب خالص عبوری از غشاهای تهیه شده نشان داد که پس عامل دار کردن غشای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون به وسیله نانوذرات فومارات فروکسان نفوذپذیری این غشا بیش از سه برابر افزایش یافت. نسبت بازیابی شار بیشینه و نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر کمینه توسط غشای M0.5 و به ترتیب ۹۵/۲۰ و ۴/۸ به دست آمدند. هم‌چنین، بیشینه بازدهی حذف تک آلاینده‌های رنگ‌زا Direct red 16 (۹۹٪) و Methylene blue (۹۸٪) به وسیله غشای M0.5 حاصل شد. نتایج حاصل از مطالعات انجام شده ثابت کرد که غشای ضد گرفتگی عامل دار شده توسط نانوذرات فومارات فروکسان می‌تواند به طرز مؤثری به منظور حذف رنگ‌زا مورد استفاده قرار بگیرد.

## ۱- مقدمه

تخلیه می‌شوند که سبب ایجاد بیماری‌های مختلف و مرگ سالانه تقریباً ۴۸۵۰۰۰ نفر می‌شود (Yee et al. 2021). بنابراین، تاکنون استانداردهای دقیق فزاینده‌ای به منظور کنترل غلظت انواع آلاینده‌ها (رنگ‌زا و فلزات سنگین) در فاضلاب‌های صنعتی و آب‌ها تدوین شده است که راه را برای

امروزه با پیشرفت صنعت و فناوری میزان آلاینده‌های سمی موجود در محیط‌زیست و منابع آبی افزایش یافته است. از طرف دیگر، رشد جمعیت، تقاضا را برای آب آشامیدنی سالم افزایش داده است (Paseta et al. 2019). همه‌روزه، تقریباً ۲ Mton فاضلاب صنعتی و کشاورزی به آب‌های جهان



آبی به شمار می‌رود (Hamid et al. 2020). غشای نانوفیلتراسیون به دلیل محدوده اندازه حفرات ۱ تا ۱۰nm یکی از کاربردی‌ترین روش‌های غشایی به‌منظور حذف رنگ‌زا از محیط‌های آبی به شمار می‌رود (Mahmoudian et al. 2018). در نتیجه، گسترش غشاهای جدید نانوفیلتراسیون با بازدهی بالا به‌منظور حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی و هم-چنین نفوذپذیری بالا امری ضروری است. اکثر غشاهایی که برای تصفیه و تهیه آب آشامیدنی به کار می‌روند به دلیل هزینه کم‌تر و کارایی بهتر از مواد پلیمری ساخته شده‌اند (Lin et al. 2020). در میان طیف گسترده‌ای از غشاهای پلیمری، غشای پلی‌اترسولفون به دلیل پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی (دمای انتقال شیشه بالا و در حدود ۲۲۰°C) بالا از محبوبیت خاصی در ساخت غشاهای پلیمری از جمله غشاهای نانوفیلتراسیون برخوردار است (Rahimpour et al. 2010). باین‌وجود، گرفتگی بالای غشای پلی‌اترسولفون هنوز هم به‌عنوان مهم‌ترین مشکل شناخته شده است که کاربرد این غشا را برای عملکردهای طولانی‌مدت محدود کرده است (Mehrho et al. 2021). ویژگی‌های سطح غشا نقش بسیار کلیدی در عملکرد آن بازی می‌کنند و میزان کاهش نسبی کوتاه‌مدت یا طولانی-مدت شار را مشخص می‌کنند.

ظهور انواع مختلف گرفتگی هم چون ایجاد لایه گرفتگی کیک-مانند بر سطح غشا و انسداد حفرات غشا با برهم‌کنش بین عوامل گرفتگی و سطح غشا ارتباط دارد (Ghaemi et al. 2015). تجمع عوامل ایجاد کننده گرفتگی (پروتئین‌ها، ذرات معلق و لجن) و به‌هم‌چسبیدن آن‌ها در سطح منجر به تشکیل لایه‌هایی روی سطح غشا می‌شود که این لایه‌ها باعث افزایش مقاومت در برابر عبور سیال می‌شوند و با گذشت زمان، افزایش ضخامت این لایه‌ها در سطح منجر به کاهش شار خروجی از غشا می‌شود (Chen et al. 2011). این تعاملات می‌توانند از طریق روش‌های شیمیایی کاهش یابند. اما، به‌کاربردن مواد شیمیایی علاوه بر افزایش هزینه‌ها ممکن است باعث کاهش استحکام غشا و در نتیجه کاهش عمر مفید غشا شود که مطلوب نیست (Bai et al. 2020). با تغییر ویژگی‌های سطح و اصلاح سطح غشا می‌توان این محدودیت‌ها را برطرف کرد. با هدف تهیه غشاهایی با ویژگی ضدگرفتگی و بازدهی جداسازی برتر، روش‌های اصلاح سطح متعددی پیشنهاد شده است (Moradi et al. 2020a). ترکیب نانوذرات با پیکره غشا یکی از مؤثرترین روش‌ها

توسعه روش‌های نوین تصفیه فاضلاب باز کرده است. از طرف دیگر، احیای پساب و استفاده مجدد از آن را می‌توان به‌عنوان ابزاری مؤثر برای گسترش برنامه‌های کشاورزی و به‌عنوان کمکی برای حل مشکل فقدان آب در نظر گرفت یا به‌عبارتی دیگر می‌توان گفت که آب بازیافت شده از پساب را می‌توان برای مصارف غیر از مصارف آشامیدنی همانند مصارف کشاورزی و فضای سبز استفاده کرد و برای مصارف آشامیدنی از آب‌های باکیفیت استفاده کرد (Pendergast and Hoek 2011).

تاکنون روش‌های زیادی به‌منظور تصفیه آب‌های حاوی آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به جذب، تبادل یونی، رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی و فرایندهای غشایی اشاره کرد (Moradi et al. 2020a). اگرچه جذب فرآیندی ساده و مرسوم جهت حذف انواع آلاینده‌های آبی به شمار می‌رود اما به‌منظور افزایش ظرفیت پیوندی جاذب‌ها اغلب باید جاذب مورد استفاده با سایر جاذب‌ها و مواد ترکیب شود. در روش تبادل یونی نیز با وجود قابلیت استفاده مجدد از رزین معیوبی از جمله حساسیت بالا به pH، گرفتگی توسط آلاینده و کاهش کارایی در حضور اسیدهای آزاد وجود دارد که مانع از استفاده گسترده این روش در حذف آلاینده‌های آبی هم چون فلز سنگین در مقیاس صنعتی شده است. روش انعقاد و لخته‌سازی نیز از فرآیندهای مرسوم تصفیه آب است که به‌دلیل عدم حذف کامل آلاینده‌ها در غلظت‌های بالا، نیاز به به-کارگیری روش‌های مکمل (ته‌نشینی) و تولید لجن روشی مقرون‌به‌صرفه محسوب نمی‌شود (Moradi et al. 2020b).

در این میان، جداسازی غشایی در چهار دهه‌ی گذشته به‌عنوان یکی از فرآیندهای جداسازی کارآمد و مؤثر شناخته شده است (Marjani et al. 2020). مزیت‌های فرآیندهای غشایی عبارت است از: مقرون‌به‌صرفه بودن، نصب راحت، عدم ایجاد تغییر فاز و افزودنی‌های شیمیایی و مصرف پایین انرژی که باعث استفاده‌ی روزافزون فرآیندهای غشایی در زمینه‌های مختلفی از جمله تصفیه آب آشامیدنی، شیرین-سازی آب‌های شور و آب دریا، تصفیه پساب، صنایع نساجی، صنایع لبنی و دیالیز می‌شود (Makhetha and Moutloali 2021). به‌عبارت‌دیگر، فرآیندهای غشایی با مزایای فراوان نسبت به سایر روش‌های موجود به‌عنوان یک روش کاربردی به‌منظور حذف انواع آلاینده‌ها از جمله رنگ‌زا از محیط‌های

نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون (PES) عامل‌دار شده جهت حذف رنگ‌زای کاتیونی methylene blue (MB) و آنیونی direct red 16 (DR16) از محیط‌های آبی بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

آهن کلرید، فوماریک اسید، هیدروکلریک اسید، سدیم نیترات، هگزا متیلن تترا آمین و پلی‌وینیل‌پیرولیدین (وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ g/mol) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. پلی‌اترسولفون (وزن مولکولی ۵۸۰۰۰ g/mol) و دی متیل استامید از شرکت BASF آلمان خریداری شد. DR16 با وزن مولکولی ۶۳۷/۵۵ g/mol از شرکت الوان ثابت و MB با وزن مولکولی ۳۱۹/۸۵ g/mol از شرکت Sigma Aldrich آمریکا تهیه شد.

### ۲-۲- ساخت نانوذرات فومارات فروکسان

به‌منظور ساخت نانوذرات فومارات فروکسان، ابتدا لپیدوکروسیت مطابق روش معطری و همکاران تهیه شد (Moattari et al. 2015). سپس، ۷/۶۴ g لپیدوکروسیت و ۵ g فوماریک اسید با ۲۰۰ ml آب مقطر در یک بالن تخت به حجم ۵۰۰ ml باهم ترکیب شدند. مخلوط سوسپانسیون حاصله به مدت ۳۰ min در حمام آلتراسونیک قرار گرفت. سپس به مدت ۲۰ h در دمای خود بازگردانی شده و در ۴۰۰۰ rpm برای مدت ۳۰ min سانتریفیوژ شد. در مرحله بعدی، از ۲۰۰ ml اتانول به‌منظور شستشوی فوماریک اسید واکنش نیافته استفاده شد. جامد حاصله در دمای ۸۰°C در آون خشک و در نهایت خرد و غربال شد.

### ۲-۳- ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی

در مطالعه حاضر به‌منظور تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی عامل دار شده توسط نانوذرات فومارات فروکسان از روش جدایش فاز استفاده شده است (Balkanloo et al. 2020). بدین منظور، ۰/۳، ۰/۵ و ۱٪ وزنی نانوذرات فومارات فروکسان به‌صورت جداگانه در حلال دی متیل استامید پراکنده شد و به مدت ۱ h در حمام آلتراسونیک قرار داده شد (جدول ۱). سپس، ۲۰ wt.% پلی‌اترسولفون و ۱ wt.% پلی وینیل پیرولیدون به محلول مذکور اضافه شد و به مدت ۲۴ h بر روی همزن در ۴۰۰ rpm هم زده شد. به‌منظور حصول اطمینان از حذف مؤثر حباب‌های هوا از محلول، محلول حاصله به مدت ۱ hr در حمام آلتراسونیک قرار داده شد. در

به‌منظور اصلاح غشا است (Pirsahab et al. 2019). به‌عنوان مثال، در پژوهشی گزارش شد که با افزودن ۵٪ وزنی نانوذرات بوهمیت عامل‌دار شده با فن اسید به پیکره غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون، بازدهی حذف رنگ شیرین بیان از ۹۰ به ۹۶٪ افزایش یافت. به‌علاوه، با به‌کارگیری روش اصلاحی مذکور نسبت بازیابی شار غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون به ۹۶/۴٪ افزایش یافت (Oulad et al. 2020). در این مطالعه تلاش شد که روشی نوین و کارآمد جهت ساخت غشاهای ضدگرفتگی نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون به‌منظور حذف مؤثر رنگ‌زا از آب ارائه شود. با توجه به این نکته که ضعیف‌تر شدن برهم-کنش بین غشا و عوامل گرفتگی یکی از روش‌های نویدبخش به‌منظور کنترل گرفتگی غشا است، در این مطالعه از روش ساده و کارآمد ترکیب با نانوذرات آب‌دوست فومارات فروکسان به‌منظور کاهش گرفتگی و افزایش بازدهی حذف رنگ‌زا توسط غشای پلی‌اترسولفون بهره گرفته شده است.

نانوذرات فروکسان زیرمجموعه‌ای از نانوذرات آهن عامل‌دار شده هستند که از واکنش بین کربوکسیلیک اسیدها و اکسی-هیدروکسیدهای آهن تهیه می‌شوند (Moattari et al. 2015). گزارش شده است که نانوذرات فروکسان سبب افزایش آب‌دوستی و شار عبوری از غشاهای پلیمری می‌شوند (Cortalezzi et al. 2003). هم‌چنین، نتایج حاصل از استفاده از نانوذرات پاراآمینوبنزوات فروکسان جهت ساخت غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون عامل دار شده تأیید کردند که نانوذرات فروکسان می‌توانند به طرز مؤثری در بهبود آب‌دوستی، رفتار ضدگرفتگی و حذف رنگ‌زا غشای پلی‌اترسولفون عمل کنند (Moradi et al. 2020a). در این مطالعه، به‌منظور بهبود ویژگی‌های ضدگرفتگی، افزایش نفوذپذیری و افزایش بازدهی حذف رنگ‌زا توسط غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون از روش اصلاحی افزودن نانوذرات به پیکره غشا بهره گرفته شد. از این‌رو، غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون اصلاح‌شده توسط نانوذرات فومارات فروکسان با قابلیت بالای ضدگرفتگی و بازدهی بالای حذف رنگ‌زا جهت تصفیه طولانی مدت آب و پساب حاوی مواد رنگ‌زا تهیه شد. دلیل استفاده از نانوذرات فومارات فروکسان حضور گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل فراوان در ساختار این نانوذرات است که می‌تواند منجر به افزایش آب‌دوستی و بازدهی هر چه بیشتر جداسازی توسط غشای پلی‌اترسولفون شود. لذا، هدف از پژوهش حاضر سنتز غشای

می‌شود. غشای مورد مطالعه قبل از هرگونه آزمایش، ابتدا به مدت ۲۰ min در آب مقطر غوطه‌ور شده است. بعد از قرار گرفتن غشا در داخل محفظه انتها بسته در سیستم جداسازی مورد استفاده، ظرف از آب مقطر پر شده و در فشار ۴ bar، به حالت پایا می‌رسد. لازم به ذکر است که با توجه به محدوده اندازه حفرات غشای نانوفیلتراسیون، فشار عملیاتی مناسب برای این فرآیند ۴ bar است (Vatanpour and Haghighat 2019). سپس، شار آب خالص  $J_{w,1}$  ( $\text{kg}/\text{m}^2 \text{h}$ ) در دمای  $25^\circ\text{C}$  با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$J_{w,1} = \frac{M}{A.t} \quad (1)$$

که،  $M$  جرم آب نفوذ یافته بر حسب  $\text{kg}$ ،  $A$  سطح مؤثر غشا بر حسب  $\text{m}^2$  و  $t$  مدت زمان انجام جداسازی بر حسب  $h$  است. به منظور اندازه‌گیری بازدهی حذف رنگ‌زا DR16 و MB، محفظه سیستم جداسازی توسط محلول حاوی  $50 \text{ ppm}$  از هر رنگ‌زا پر شده و در زمان‌های مختلف میزان بازدهی حذف با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌شود.

$$R(\%) = (1 - C_p/C_f) \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت فلز مربوطه در نفوذ یافته و خوراک هستند.

## ۲-۵- رفتار ضد گرفتگی

به منظور ارزیابی ویژگی‌های ضد گرفتگی غشای نانوکامپوزیتی پلی‌اترسولفون عامل‌دار شده توسط نانوذرات فومارات فروکسان، پارامترهای نسبت بازیابی شار، نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر، نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر و نسبت کل تعیین شده‌اند. به این منظور، بعد از آزمون عبور دهی آب خالص و محاسبه شار آب خالص،  $J_{w,1}$  ( $\text{l}/\text{m}^2 \text{h}$ )، محفظه جداسازی به سرعت به وسیله محلول آبی شیر خشک با غلظت  $8000 \text{ ppm}$  پر و شار محلول شیر خشک،  $J_p$  ( $\text{l}/\text{m}^2 \text{h}$ ) اندازه‌گیری شد. سپس، غشای گرفته شده به مدت ۲۰ min با آب مقطر شست‌وشو و شار آب خالص عبوری از آن مجدداً اندازه‌گیری شد  $J_{w,2}$  ( $\text{l}/\text{m}^2 \text{h}$ ). به منظور مطالعه رفتار ضد گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده، پارامتر نسبت بازیابی شار (FRR)<sup>۱</sup> برای کلیه غشاهای تعیین شد. عموماً مقادیر بالای FRR نشان‌دهنده قابلیت ضد گرفتگی

ادامه، محلول به مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق نگهداری شد. محلول توسط یک فیلم کش (ضخامت غشا  $150 \mu\text{m}$ ) بر روی یک سطح شیشه‌ای ریخته شده و فیلم پلیمری حاصل به همراه سطح شیشه‌ای به سرعت در داخل حمام آب در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار داده شد. سپس غشا از شیشه جدا شد و به مدت ۲۴ h در ظرف حاوی آب مقطر قرار داده شد. در مرحله بعدی، غشاهای تهیه شده بر روی کاغذ صافی قرار داده شدند و به مدت یک شبانه‌روز در دمای اتاق خشک شدند. تهیه غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسولفون پایه مشابه روش توضیح داده شده جهت تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی بود با این تفاوت که نانوذرات فومارات فروکسان جهت تهیه غشا مورد استفاده قرار نگرفت. در این مطالعه غشای پایه با نماد PES و غشاهای نانوکامپوزیتی عامل دار شده توسط نمادهای M0.3، M0.5، M1 و نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ ترکیب مواد سازنده غشاهای تهیه شده (wt%)

Table 1 Composition of the fabricated membranes (wt%)

Membrane Code	PES	Fumarate Ferrooxane	DMAc	PVP
PES	20	0	79	1
M0.3	20	0.1	78.9	1
M0.5	20	0.3	78.5	1
M1	20	0.5	78	1



شکل ۱- شماتیک سیستم جداسازی انتها بسته

Fig. 1 Schematic of dead-end filtration system

## ۲-۴- آزمون‌های جداسازی

به منظور اندازه‌گیری شار آب خالص و بازدهی حذف رنگ‌زا، از یک سیستم جداسازی محفظه هم‌زده شده با انتهای بسته از جنس استیل ضد زنگ با حجم  $150 \text{ ml}$  که به خط گاز نیتروژن متصل است، استفاده شده است (شکل ۱). خوراک در ورودی محفظه فیلتراسیون با سرعت  $400 \text{ rpm}$  هم زده

<sup>1</sup>Flux Recovery Rate

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)<sup>۳</sup> با دستگاه AVATAR ساخت شرکت Thermo کشور آمریکا به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی در سطح نانوذرات فومارات فروکسان در ناحیه عدد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. برای تعیین زاویه تماس آب غشاهای تهیه‌شده از قطره چسبیده به سطح (با حجم  $2 \mu\text{l}$ ) استفاده شد. به این منظور، نمونه‌های غشا در اندازه  $2 \times 4 \text{ cm}$  بریده شده و با آب مقطر شسته شده‌اند. این نمونه‌ها روی یک نگهدارنده سیاه‌رنگ چسبانده شده‌اند. برای محاسبه زاویه تماس، مماسی از قطره بر سطح جامد رسم می‌شود که زاویه بین مماس و سطح جامد زاویه تماس است. این زاویه تماس با استفاده از نرم‌افزار ImageJ نسخه ۱/۴۳ تعیین شده است. برای به‌حداقل‌رساندن خطای مربوط به اندازه‌گیری‌ها، زاویه تماس در چندین مکان مختلف بر روی سطح نمونه اندازه‌گیری شده و سپس میانگین آن‌ها به‌عنوان زاویه تماس نهایی گزارش شده است. به‌منظور تعیین غلظت رنگ در محلول خوراک و تراوش‌یافته از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراءبنفش<sup>۴</sup> مدل Specord 250 ساخت کارخانه Analytik Jena استفاده شده است. طول‌موج جذب بیشینه برای رنگزای DR16 و MB به‌ترتیب  $526 \text{ nm}$  و  $663 \text{ nm}$  است.

### ۳- یافته‌ها و بحث

#### ۳-۱- شناسایی نانوذرات فومارات آلوموکسان

به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات فومارات آلوموکسان از آنالیز SEM استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۲ الف) مشاهده می‌شود، این نانوذرات ساختاری به شکل دو هرم چهارضلعی دارند. این ساختار پیش‌تر نیز برای این نانوذرات مشاهده شده است (Moattari et al. 2015). به‌منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار این نانوذرات از آنالیز FTIR استفاده شد که نتایج آن در شکل (۲ ب) به نمایش گذاشته شده است.

دو پیک مشاهده شده در نواحی  $1423 \text{ cm}^{-1}$  و  $1530 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن کربوکسیلات است که تأییدکننده اتصال موفقیت‌آمیز بین فوماریک اسید و سطح نانوذرات لیپیدوکروسیت است. پیک ظاهرشده در  $1685 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به

بالتر غشاهای نانوفیلتراسیون است. FRR از رابطه (۳) محاسبه می‌شود.

$$FRR(\%) = \left( \frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (3)$$

به‌منظور بررسی دقیق‌تر فرآیند گرفتگی و توصیف مقاومت گرفتگی غشا، چندین نسبت تعریف‌شده‌اند. نسبت گرفتگی کلی، DR<sub>t</sub>، به‌صورت رابطه (۴) تعریف شده است.

$$DR_t = \left( 1 - \frac{J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (4)$$

نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر (DR<sub>r</sub>) و نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر (DR<sub>ir</sub>) نیز به‌صورت روابط (۵) و (۶) تعریف شده‌اند.

$$DR_r = \left( \frac{J_{w,2} - J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$DR_{ir} = \left( \frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J} \right) \times 100 \quad (6)$$

نسبت گرفتگی کل (R<sub>t</sub>) حاصل جمع نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر و نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر است.

#### ۳-۲- شناسایی و تعیین ویژگی نانوذرات

به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات فومارات فروکسان و هم‌چنین بررسی ریخت‌شناسی مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۲</sup> (مدل دستگاه TESCA, MIRA III ساخت کشور چک) در ولتاژ  $25 \text{ kV}$  و بزرگ‌نمایی‌های متفاوت استفاده شد. جهت آماده‌سازی غشاها به‌منظور گرفتن تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده، ابتدا غشاها به مدت  $30 \text{ s}$  درون نیتروژن با دمای  $170^\circ\text{C}$  قرار داده شده‌اند تا به‌طور کامل یخ بزنند. غشاهای یخ‌زده بدون این‌که تغییری در ساختار آن‌ها ایجاد شود بلافاصله شکسته می‌شوند. این تکه‌های شکسته شده روی یک نگهدارنده مخصوص چسبانده شده و سپس به‌منظور پوشش‌دهی با ذرات طلا در دستگاه مخصوص پاشنده تحت خلأ قرار داده می‌شوند. اتم‌های طلا بدون اینکه تغییری در ساختار غشا ایجاد کنند، روی سطح مقطع و سطح بالایی غشا یک لایه نازک و رسانا تشکیل می‌دهند.

در نهایت برای گرفتن تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه‌ها در داخل دستگاه اصلی قرار داده می‌شوند.

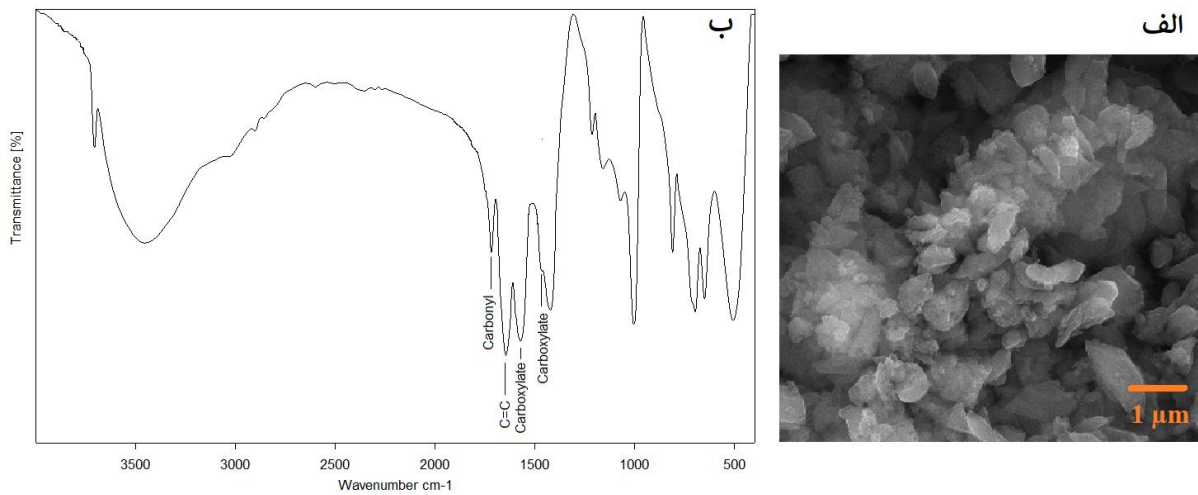
<sup>3</sup>Fourier-transform infrared spectroscopy

<sup>4</sup>UV-Vis Spectrometer

<sup>2</sup>Scanning electron microscope



ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل متعلق به کربوکسیلیک آزاد مولکول‌های فوماریک اسید واکنش داده نشده است. پیک ظاهر شده در  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C است.



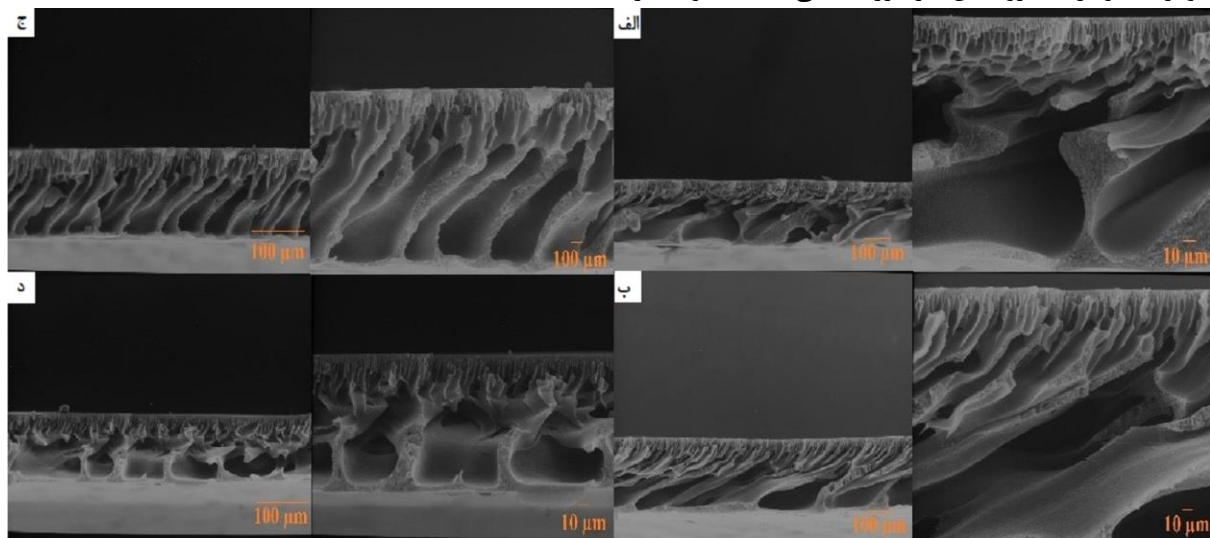
شکل ۲- الف) تصویر SEM و ب) طیف FTIR نانوذرات فومارت فروکسان تهیه شده

Fig. 2 SEM image and FTIR spectrum of the fabricated fumarate ferroxane nanoparticles

شکل (۳) نشان داده شده است. تمامی غشاهای نوعی ساختار نامتقارن با یک لایه متراکم نازک در لایه بالایی و یک لایه متخلخل انگشتی در لایه‌ی زیرین را به نمایش گذاشته‌اند.

### ۲-۳- ریخت‌شناسی غشاهای

تصاویر SEM حاصل از برش مقطع عرضی غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده با نسبت‌های وزنی متفاوت از نانوذرات فومارت فروکسان در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت در



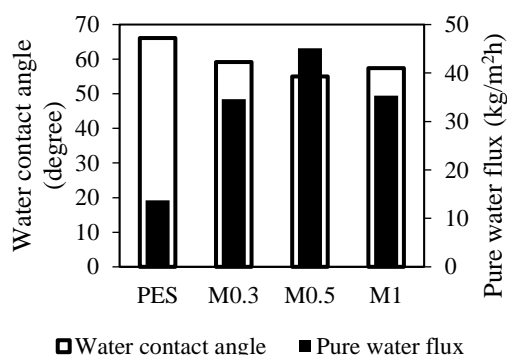
شکل ۳- تصاویر برش عرضی غشای الف) پلی اترسولفون پایه و غشاهای نانوکامپوزیتی عامل دار شده به‌وسیله: ب) ۰/۳، ج) ۰/۵ و د) ۱ wt.% نانوذرات فومارت فروکسان

Fig. 3 Cross-section SEM images of a) bare PES membrane and nanocomposite membrane functionalized with b) 0.3, c) 0.5 and d) 1 wt.% fumarate ferroxane nanoparticles

طول فرآیند جدایش فاز افزایش داده و منجر به تشکیل حفرات و کانال‌های بزرگ‌تری شده است. در غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۱ wt.% نانوذرات فومارت فروکسان کلوخه‌های این نانوذرات مشاهده می‌شود. ویژگی‌های مربوط به ریخت‌شناسی (اندازه حفرات و تخلخل) و آب‌دوستی سطح

غشای پلی‌اترسولفون پایه دارای ساختاری تقریباً متراکم است درحالی‌که غشاهای نانوکامپوزیتی عامل دار شده توسط نانوذرات فومارت فروکسان دارای حفرات انگشتی پهن‌تری در ساختار خود هستند. ماهیت آب‌دوست نانوذرات فومارت فروکسان سرعت انتقال جرم بین حلال و ضدحلال را در

غشاهای نانوکامپوزیتی عامل دار شده توسط این نانوذرات ایجاد شده است. به عبارت دیگر، ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی موجود بر سطح غشاهای نانوکامپوزیتی عامل دار شده و مولکول‌های آب سبب افزایش آب‌دوستی سطح این غشاها می‌شود (Kamari and Shahbazi 2020). به عنوان مثال، زاویه تماس آب از حدود ۶۶/۱ در غشای پایه (PES) به ۵۵/۰ درجه در غشای M0.5 کاهش پیدا کرده است. با افزایش غلظت نانوذرات فومرات فروکسان (۱ wt%) زاویه تماس آب غشای زمینه مخلوط به علت وجود کلوخه-های این نانوذرات کاهش می‌یابد.



شکل ۴- زاویه تماس آب و شار آب خالص غشاهای تهیه شده  
Fig. 4 Water contact angle and pure water flux of the fabricated membranes

در شکل (۴) نتایج حاصل از اندازه‌گیری شار آب خالص عبوری از غشای پایه و غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات فومرات فروکسان در فشار عملیاتی ۴ bar نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شار آب خالص عبوری از غشاهای نانوکامپوزیتی بیش‌تر از غشای پلی‌اترسلوفون پایه است. نتایج شار آب خالص عبوری با نتایج به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری تخلخل (افزایش تخلخل)، اندازه حفره (افزایش اندازه حفره متوسط) و زاویه تماس آب (افزایش آب‌دوستی) سازگار است.

افزایش آب‌دوستی، تخلخل و متوسط اندازه حفره در غشاهای نانوکامپوزیتی سبب افزایش میزان شار آب خالص عبوری از این غشاها شده است. مقدار شار آب خالص بیشینه توسط غشای M0.5 (۴۵/۱ kg/m<sup>2</sup>h) حاصل شده است. دلیل این مشاهده می‌تواند بیش‌ترین آب‌دوستی، اندازه حفرات و تخلخل این غشا در میان غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده باشد. در غلظت‌های بالای نانوذرات فومرات فروکسان (۱ wt%) شار آب خالص عبوری تا حدی کاهش یافته است که دلیل آن می‌تواند کاهش آب‌دوستی و تخلخل

غشا از جمله عوامل تأثیرگذار بر شار عبوری از غشا هستند. از این‌رو، در این بخش به بررسی اندازه حفرات و تخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات فومرات فروکسان پرداخته شده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری اندازه حفرات و تخلخل غشاهای تهیه شده در جدول (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ترکیب نانوذرات فومرات فروکسان با پلی‌اترسلوفون سبب افزایش اندازه حفرات و تخلخل غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اترسلوفون شده است. متوسط اندازه حفرات و تخلخل در غشای پایه به ترتیب ۴/۱۵ nm و ۷۰٪ است. با افزودن ۰/۱ و ۰/۵wt% نانوذرات فومرات فروکسان به پیکره غشای پلی‌اترسلوفون اندازه حفرات و تخلخل به ترتیب به ۴/۲۸ nm و ۷۶٪ (M0.3) و ۴/۷۳ nm و ۸۰٪ (M0.5) افزایش یافته‌اند. در حین فرآیند جدایش فاز، نانوذرات آب‌دوست فومرات فروکسان تمایل دارند خودشان را به سطح غشا برسانند تا انرژی را در سطح مشترک غشا به حداقل برسد. این پدیده سبب افزایش سرعت جایگزینی حلال و ضد حلال در حین فرآیند جدایش فاز شده و در نهایت باعث تشکیل حفرات بزرگ‌تر و افزایش تخلخل غشا می‌شود (Koulivand et al. 2020). در غلظت‌های بالاتر نانوذرات فومرات فروکسان (۱ wt%)، تشکیل کلوخه‌های این نانوذرات سبب کاهش اندازه حفرات و تخلخل غشا شده است.

جدول ۲- تخلخل و متوسط شعاع حفرات غشاهای تهیه شده.

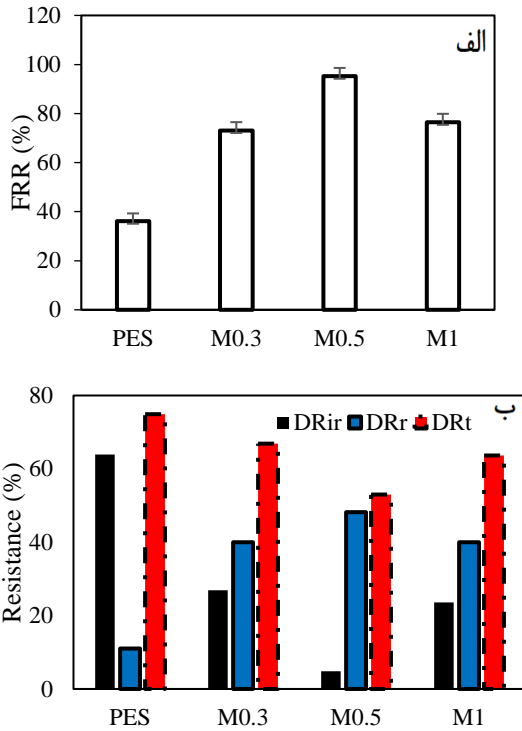
Table 2 Porosity and mean pore radius of the fabricated membranes.

Membrane	Pore size (nm)	Porosity (%)
PES	4.15	70±2.0
M0.3	4.28	76±2.4
M0.5	4.73	80±2.7
M1	4.52	77±2.3

### ۳-۳- آب‌دوستی و شار آب خالص

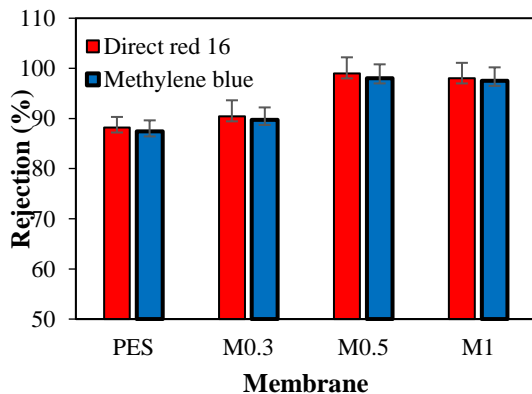
یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های غشا که می‌تواند بر شار و ویژگی‌های ضدگرفتگی اندازه‌گیری و نتایج آن‌ها در شکل (۴) نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن نانوذرات فومرات فروکسان به پیکره غشای پلی‌اترسلوفون سبب افزایش آب‌دوستی سطح این غشا شده است. این افزایش آب‌دوستی به دلیل حضور گروه‌های عاملی آب‌دوست متعلق به نانوذرات غشا تأثیر بگذارد، آب‌دوستی است. از این‌رو، در مطالعه حاضر به منظور بررسی آب‌دوستی غشاهای تهیه شده، زاویه تماس آب این غشاها فومرات فروکسان (هیدروکسیل و کربوکسیل) قرار گرفته در سطح

فومارات فروکسان به پیکره غشای پلی اترسولفون) سبب تشکیل یک لایه آب نازک از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب روی سطح غشا می‌شود. این لایه نازک آب تشکیل شده روی سطح غشا از جذب عوامل گرفتگی بر روی غشا جلوگیری به عمل آورده و سبب بهبود ویژگی‌های ضد گرفتگی غشا می‌شود (Barzegar et al. 2020).



شکل ۵- الف) نسبت بازبازی شار و ب) نسبت‌های گرفتگی غشاهای تهیه شده

Fig. 5: a) Flux recovery ratio and b) fouling resistance of the fabricated membranes



شکل ۶- بازدهی حذف رنگ‌زا توسط غشاهای تهیه شده  
Fig. 6 Dye removal of the prepared membranes

در این غشا باشد (M1). کاهش شار آب خالص عبوری از غشای کامپوزیت پلیمری در غلظت‌های بالای پرکننده توسط پژوهشگران گزارش شده است (Zangeneh et al. 2020).

### ۳-۴- ویژگی‌های ضد گرفتگی

همان‌طور که در بخش‌های پیشین ذکر شد، حضور نانوذرات فومارات فروکسان باعث بهبود آب‌دوستی سطح غشاهای نانوکامپوزیتی می‌شود. به‌منظور بررسی ویژگی‌های ضد گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات فومارات فروکسان، از جداسازی محلول آبی پودر شیرخشک (به‌عنوان عامل گرفتگی) استفاده شده است. به‌این ترتیب که ابتدا شار آب خالص عبوری از غشا به مدت ۶۰ min اندازه‌گیری شده، سپس، محفظه جداسازی انتها بسته توسط محلول شیر خشک پر شده و شار محلول شیر خشک عبوری از غشا به مدت ۱۸۰ min اندازه‌گیری شده است. در مرحله بعدی، غشای گرفته شده به مدت ۲۰ min با آب مقطر شست‌وشو داده شده و سپس شار آب خالص عبوری از غشای تمیز شده به مدت ۱۲۰ min اندازه‌گیری شده است. نتایج حاصل از محاسبه نسبت بازیابی شار غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده در شکل (۵-الف) ارائه شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با به‌کارگیری روش اصلاحی مذکور، نسبت بازیابی شار غشای پلی اترسولفون افزایش یافته است. بالاترین نسبت بازیابی شار ۹۵/۲٪ توسط غشای M0.5 به دست آمده است. نتایج به دست آمده از محاسبه نسبت بازیابی شار حاکی از بهبود قابلیت ضد گرفتگی غشای نانوفیلتراسیون پلی- اترسولفون در حضور نانوذرات فومارات فروکسان است. این امر می‌تواند مربوط به غنی‌سازی گروه‌های آب‌دوست در غشاهای نانوکامپوزیتی باشد که مانع رسوب عوامل گرفتگی روی سطح غشا و در نتیجه کاهش گرفتگی می‌شود. به‌منظور درک بیش‌تر از روند پدیده گرفتگی، نسبت‌های مقاومت گرفتگی برگشت‌پذیر، برگشت‌ناپذیر و کلی محاسبه شده و نتایج آن در شکل (۵-ب) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نسبت مقاومت برگشت‌پذیر در غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش یافته است. بالاترین نسبت مقاومت گرفتگی برگشت‌پذیر (۴۸/۲٪) و پایین‌ترین نسبت مقاومت گرفتگی برگشت‌ناپذیر (۴/۸٪) که با بالاترین نسبت بازیابی شار (۹۵/۲٪) ادغام شده است نشان‌دهنده بهترین ویژگی ضد گرفتگی است که در غشای M0.5 حاصل شده است. حضور گروه‌های عاملی آب‌دوست (حاصل از افزودن نانوذرات

## ۳-۵- حذف رنگ‌زا

وسیله غشای پایه به ترتیب ۸۸/۲۱ و ۸۷/۴۳٪ بود؛ درحالی‌که بازدهی حذف این دو رنگ‌زا در بهترین حالت به وسیله غشای نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۵٪ وزنی نانوذرات فومارات فروکسان به ترتیب ۹۹ و ۹۸٪ بوده است. غشاهای نانوکامپوزیتی به دلیل حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل دارای بار سطحی منفی بیش‌تری نسبت به غشای پایه بوده و در نتیجه میزان حذف رنگ‌زا آنیونی DR16 توسط این غشا از غشای پایه بیش‌تر است. افزایش آب‌دوستی غشاهای پلی-اترسولفون با عامل دار شدن به وسیله نانوذرات فومارات فروکسان نقش مؤثری در حذف رنگ‌زا کاتیونی MB توسط این غشاها دارد.

عملکرد جداسازی غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات فومارات فروکسان به وسیله‌ی آزمایش عملکرد جداسازی آلاینده‌های رنگی با استفاده از سیستم انتها بسته مورد ارزیابی قرار گرفته شده است. به این منظور، اندازه‌گیری حذف رنگ‌زا آنیونی DR16 و رنگ‌زا کاتیونی MB با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی در غلظت خوراک ۵۰ mg/l و فشار عملیاتی ۴ bar بررسی شد (شکل ۶). همان‌طور که در شکل (۶) نشان داده شده است، بازدهی حذف هر دو رنگ‌زا توسط غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات فومارات فروکسان بیش‌تر از غشای پایه است. بازدهی حذف DR16 و MB به-

جدول ۳- مقایسه بازدهی حذف رنگ‌زا غشای تهیه شده در مطالعه حاضر با جاذب‌ها و غشاهای دیگر.

Table 3 Comparison between dye removal rate of the prepared membrane in the current study and other adsorbents/membranes.

Used membrane or adsorbent	Process	pH	initial concentration	Dye	Removal (%)	References
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NPs	جذب	3	10	Sunset	97	Zandipak and Sobhanardakani (2016)
				Yellow	83	
				Tartrazine	69	
				Eriochrome Black T		
CNTs	جذب	6	20	Indigo	77	Sobhanardakani et al. (2017)
				Carmin		
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NPs	جذب	6	40	Malachite green	92	Sobhanardakani et al. (2016)
				Janus green	90	
PES-nanofiltration membrane	جداسازی غشایی در فشار ۲bar	7	60	Methyl orange	96.7	Mehrjo et al. (2021)
hyperbranched polyethyleneimine modified MWCNT	جداسازی غشایی در فشار ۱۰bar	6	100	Indigo Carmin Orange G	87.1 83.1	Peydayesh et al. (2019)
PES membrane by embedding goethite-tannic acid nanoparticles	جداسازی غشایی در فشار ۲bar	6	50	Direct red 16	92.6	Saniei et al. (2020)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> PES membrane	جداسازی غشایی در فشار ۲bar	7	30	Methyl red	96	Kamari and Shahbazi (2020)
PES nanomembrane modified with Fumarate Ferroxane	جداسازی غشایی در فشار 4 bar	6	50	DR16 MB	99 98	Present Study

هرچه آب‌دوستی سطح غشا بیش‌تر باشد، برهم‌کنش‌های بین محلول حاوی رنگ‌زا و غشا کاهش پیدا کرده که در نتیجه گرفتگی توسط رنگ‌زا کاهش می‌یابد (Bai et al. 2019). این پدیده سبب کاهش گرفتگی شده و افزایش بازدهی حذف رنگ را ضمانت می‌کند. باین وجود، غشاهای نانوکامپوزیتی در حذف رنگ‌زا DR16 بهتر عمل می‌کنند.

هرچه آب‌دوستی سطح غشا بیش‌تر باشد، برهم‌کنش‌های بین محلول حاوی رنگ‌زا و غشا کاهش پیدا کرده که در نتیجه گرفتگی توسط رنگ‌زا کاهش می‌یابد (Bai et al. 2019).

فواصل روی سطح غشاء زیاد شد که موجب کاهش درصد حذف شد. به طور کلی در نتیجه افزایش تخلخل و بهبود آبدوستی، شار عبوری از غشاء افزایش یافت.

۳- با افزایش غلظت نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه آهنگ رسوب‌گذاری بر سطح غشاء هم افزایش یافت، به طوری که در غشاء با غلظت  $0.05 \text{ mg/l}$  حداکثر میزان رسوب مشاهده شد.

۴- با توجه به ضرایب همبستگی  $R^2$ ، داده‌های جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و داده‌های تعادلی از ایزوترم لانگمویر بهتر پیروی می‌کنند. بر اساس پارامترهای به دست آمده از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی مشخص گردید که جذب شیمیایی کنترل کننده فرآیند جذب است.

در پایان پیشنهاد می‌گردد در سایر مطالعات مشابه نسبت به ارزیابی کارایی نانوذرات اکسید تیتانیوم سیاه در حذف سایر فلزات سنگین از پساب‌های نفتی اقدام گردد و به بررسی کارایی سایر نانوذرات اصلاح شده در حذف فلزات سنگین از پساب‌های نفتی با استفاده از فرآیند اسمز مستقیم پرداخته شود.

#### دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل قابل ارسال است.

#### تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

#### References

- Bai, L., Liu, Y., Ding, A., Ren, N., Li, G. and Liang, H. (2019). Fabrication and characterization of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals (CNCs) for enhanced desalination performance and dye removal. *Chem. Eng. J.*, 358, 1519-1528. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.147.
- 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. *Chem. Eng.*

کم‌تر بودن بازدهی حذف MB در مقایسه به DR16 می‌تواند در ارتباط با کم‌تر بودن جرم مولکولی MB نسبت به DR16 و کم‌تر بودن میزان بازدهی حذف آن بر اثر ممانعت اندازه‌ای باشد. در جدول (۳) نتایج حاصل از چندین مطالعه مختلف در زمینه استفاده از جاذب‌ها و غشاهای نانوفیلتراسیون پلی-اترسولفون عامل دار شده به منظور حذف رنگ‌زا از محیط آبی با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بازدهی حذف رنگ‌زا توسط غشای نانوکامپوزیتی تهیه‌شده در این مطالعه از بازدهی حذف غشاهای مشابه بیش‌تر است. از این رو، روش ارائه شده در این پژوهش روشی پربازده جهت حذف رنگ‌زا از محیط آبی به شمار می‌رود. به عبارت دیگر، افزودن گروه‌های عاملی آبدوست هیدروکسیل و کربوکسیل از طریق اضافه کردن نانوذرات فومارات فروکسان به ساختار غشای پلی‌اترسولفون سبب افزایش بازدهی حذف رنگ‌زا توسط این غشا شده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی غشای نانوکامپوزیت ساخته شده از نانوذرات اکسید تیتانیوم سیاه اصلاح شده برای حذف فلز سنگین سرب از پساب‌های نفتی انجام گرفت که براساس آن نتایج زیر به دست آمد:

۱- با توجه به نتایج حاصل غشاء با غلظت  $0.05 \text{ mg/l}$  از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه در مدت‌زمان  $50 \text{ min}$  فشار  $145 \text{ bar}$  و  $\text{pH}$  برابر  $8/5$  بیش‌ترین کارایی را در حذف و دفع فلزات سنگین و نمک داشت.

۲- مقدار شار عبوری نمک سدیم‌سولفات با افزایش غلظت نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سیاه افزایش داشته در حالی که مقدار دفع تا غلظت  $0.01 \text{ mg/l}$  کاهش چندانی نداشت اما پس‌از آن با افزایش بیش‌تر غلظت نانوذرات ( $0.05 \text{ mg/l}$ ،

J., 382, 122919. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122919

Balkanloo, P. G., Mahmoudian, M. and Hosseinzadeh, M. T. (2020). A comparative study between MMT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PES, MMT-HBE/PES, and MMT-acid activated/PES mixed matrix membranes. *Chem. Eng. J.*, 396, 125188. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125188.

Barzegar, H., Zahed, M. A. and Vatanpour, V. (2020). Antibacterial and antifouling



- properties of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}$  nanocomposite blended polyethersulfone membrane applied in dye separation. *J. Water Process Eng.*, 38, 101638. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101638.
- Chen, W., Su, Y., Peng, J., Zhao, X., Jiang, Z., Dong, Y., Zhang, Y., Liang, Y. and Liu, J. (2011). Efficient wastewater treatment by membranes through constructing tunable antifouling membrane surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 45(15), 6545-6552. DOI: 10.1021/es200994n.
- Cortalezzi, M. M., Rose, J., Wells, G. F., Bottero, J. Y., Barron, A. R. and Wiesner, M. R. (2003). Ceramic membranes derived from ferroxane nanoparticles: a new route for the fabrication of iron oxide ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 227(1-2), 207-217. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.08.027.
- Ghaemi, N., Madaeni, S. S., Daraei, P., Rajabi, H., Zinadini, S., Alizadeh, A., Heydari, R., Beygzadeh, M. and Ghouzivad, S. (2015). Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: application of new functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 263, 101-112. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.103.
- Hamid, M. F., Abdullah, N., Yusof, N., Ismail, N. M., Ismail, A. F., Salleh, W. N., Jaafar, J., Aziz, F. and Lau, W. J. (2020). Effects of surface charge of thin-film composite membrane on copper (II) ion removal by using nanofiltration and forward osmosis process. *J. Water Process Eng.*, 33, 101032. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.101032.
- Kamari, S. and Shahbazi, A. (2020). Biocompatible  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$  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, 125282. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125282.
- Koulivand, H., Shahbazi, A., Vatanpour, V. and Rahmandoust, M. (2020). Development of carbon dot-modified polyethersulfone membranes for enhancement of nanofiltration, permeation and antifouling performance. *Sep. Purif. Technol.*, 230, 115895. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115895.
- Lin, Y., Shen, Q., Kawabata, Y., Segawa, J., Cao, X., Guan, K., Istirokhatun, T., Yoshioka, T. and Matsuyama, H. (2020). Graphene quantum dots (GQDs)-assembled membranes with intrinsic functionalized nanochannels for high-performance nanofiltration. *Chem. Eng. J.*, 127602. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127602.
- Mahmoudian, M., Balkanloo, P. G. and Nozad, E. (2018). A facile method for dye and heavy metal elimination by pH sensitive acid activated montmorillonite/polyethersulfone nanocomposite membrane. *Chinese J. Polym. Sci.*, 36(1), 49-57. DOI: 10.1007/s10118-018-2004-3.
- Makhetha, T. and Moutloali, R. (2021). Incorporation of a novel  $\text{Ag-Cu@ ZIF-8@ GO}$  nanocomposite into polyethersulfone membrane for fouling and bacterial resistance. *J. Membr. Sci.*, 618, 118733. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118733.
- Marjani, A., Nakhjiri, A. T., Adimi, M., Jirandehi, H. F. and Shirazian, S. (2020). Effect of graphene oxide on modifying polyethersulfone membrane performance and its application in wastewater treatment. *Sci. Rep.*, 10 (1), 1-11. DOI: 10.1038/s41598-020-58472-y.
- Mehrjo, F., Pourkhabbaz, A. and Shahbazi, A. (2021). PMO synthesized and functionalized by p-phenylenediamine as new nanofiller in PES-nanofiltration membrane matrix for efficient treatment of organic dye, heavy metal, and salts from wastewater. *Chemosphere* 263,128088. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128088.
- Moattari, R. M., Rahimi, S., Rajabi, L. and Derakhshan, A. A. (2015). Statistical investigation of lead removal with various functionalized carboxylate ferroxane nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 283, 276-291. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.025.
- Moradi, G., Zinadini, S. and Rajabi, L. (2020a). Development of high flux nanofiltration membrane using para-amino benzoate ferroxane nanoparticle for enhanced antifouling behavior and dye removal. *Process Saf. Environ. Prot.*, 144, 65-78 DOI: 10.1016/j.psep.2020.06.044
- Moradi, G., Zinadini, S. and Rajabi, L. (2020b). Development of the tetrathioterephthalate filler incorporated PES nanofiltration membrane with efficient heavy metal ions rejection and superior antifouling properties. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(6), 104431. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104431.



- Oulad, F., Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A. and Derakhshan, A. A. (2020). Fabrication and characterization of a novel tannic acid coated boehmite/PES high performance antifouling NF membrane and application for licorice dye removal. *Chem. Eng. J.*, 397, 125105. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125105.
- Paseta, L., Antorán, D., Coronas, J. and Téllez, C. (2019). 110th anniversary: polyamide/metal-organic framework bilayered thin film composite membranes for the removal of pharmaceutical compounds from water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (10), 4222-4230. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b06017.
- Pendergast, M. M. and Hoek, E. M. (2011). A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.*, 4 (6), 1946-1971. DOI: 10.1039/C0EE00541J.
- Peydayesh, M., Mohammadi, T. and Bakhtiari, O. (2019). Water desalination via novel positively charged hybrid nanofiltration membranes filled with hyperbranched polyethyleneimine modified MWCNT. *J. Ind. Eng. Chem.*, 69, 127-140. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.09.007.
- Pirsaheb, M., Farahani, M. H. D. A., Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M. and Vatanpour, V. (2019). Fabrication of high-performance antibiofouling ultrafiltration membranes with potential application in membrane bioreactors (MBRs) comprising polyethersulfone (PES) and polycitrate-Alumoxane (PC-A). *Sep. Purif. Technol.*, 211, 618-627. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.10.041.
- Rahimpour, A., Madaeni, S. S. and Mansourpanah, Y. (2010). Nano-porous polyethersulfone (PES) membranes modified by acrylic acid (AA) and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) as additives in the gelation media. *J. Membr. Sci.*, 364(1-2), 380-388. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.08.046.
- Saniei, N., Ghasemi, N., Zinatizadeh, A. A., Zinadini, S., Ramezani, M. and Derakhshan, A. A. (2020). Preparation and characterization of a novel antifouling nano filtration polyethersulfone (PES) membrane by embedding goethite-tannic acid nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.*, 241, 116646. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116646.
- Sobhanardakani, S., Ghoochian, M., Jameh-Bozorghi, S. and Zandipak, R. (2017). Assessing of removal efficiency of Indigo carmine from wastewater using MWCNTs. *Iran. J. Sci. Technol., Trans. A: Sci.*, 41 (4), 1047-1053. DOI: 10.1007/s40995-017-0312-z.
- Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Khoshsafar, H. and Zandipak, R. (2016). Removal of cationic dyes from aqueous solutions using NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Water Supply: Res. Technol. - AQUA*, 65 (1), 64-74. DOI: 10.2166/aqua.2015.046.
- Vatanpour, V. and Haghghat, N. (2019). Improvement of polyvinyl chloride nanofiltration membranes by incorporation of multiwalled carbon nanotubes modified with triethylenetetramine to use in treatment of dye wastewater. *J. Environ. Manage.*, 242, 90-97. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.04.060.
- Yee, S. K., Ong, N. T. J., Lim, S. C. J., Zin, N. M., Dahlan, S. H., Ashyap, A. Y. I. and Soon, C. F. (2021). Microwave sensing of ammonia and iron concentration in water based on complementary double split-ring resonator. *Sens. Actuators Rep.*, 100044. DOI: 10.1016/j.snr.2021.100044.
- Zandipak, R. and Sobhanardakani, S. (2016). Synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.*, 57(24), 11348-11360. DOI: 10.1080/19443994.2015.1050701.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. and Zinadini, S. (2020). Self-cleaning properties of L-Histidine doped TiO<sub>2</sub>-CdS/PES nanocomposite membrane: Fabrication, characterization and performance. *Sep. Purif. Technol.*, 240, 116591. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116591.

### How to cite this paper:

Moradi, G., Rahimi, M. and Zinadini, S. (2022). Fabrication of antifouling nanofiltration polyethersulfone membranes functionalized with the fumarate ferroxane nanoparticles for dyes removal from aqueous media. *Environ. Water Eng.*, 8(2), 350-364. DOI: 10.22034/JEWE.2021.296401.1600

