



## Fabrication of nanofiltration membranes based on polyethersulfone and modified with silica and carbon nanofillers to increase the efficiency of flux and treatment of pollutants from wastewater

F. Mehrjo<sup>1</sup>, A. Shahbazi<sup>2</sup>, A. R. Pourkhabbaz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Environmental and Natural Resources, University of Birjand, Birjand, Iran

<sup>2</sup> Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, 1983969411, Tehran, Iran

### Review History:

Received: Dec. 13, 2020

Revised: May, 11, 2021

Accepted: Jun. 25, 2021

Available Online: Jun. 27, 2021

### Keywords:

Technology

Flux

PMO-PPD

CQDs

Antifouling

**ABSTRACT:** Nanofiltration technology is a type of pressure-based membrane process that has been considered due to its cost and environmental compatibility to remove organic dyes, heavy metals, and salts from wastewater. In this study, nanofillers of PMO-PPD silica and carbon CQDs were used in the fabrication of membranes to compare their efficiency in the nanofiltration system. By successful analysis of FE-SEM, TEM, XRD, FTIR, contact angle (Bare PES = 63, nanofillers of PMO-PPD = 53.2 and CQDs = 56.4 °), porosity (Bare PES = 66.7, nanofillers of PMO-PPD = 76.3 and CQDs = 74 %), and measurement of pore radius (Bare PES = 3.68, nanofillers of PMO-PPD = 5.13 and CQDs = 05.05 nm), the successful synthesis of nanofillers and their presence in the fabricated membranes were confirmed. Fabricated membranes with a weight percentage of 0.5 % with values of 47.1 and 43.8 L/M<sup>2</sup>h for PMO-PPD and CQDs nanofillers, respectively, higher flux than membrane without nanofillers (PES Bare) with a value of 17.6 L/M<sup>2</sup>h and show better hydrophilicity of these nanofillers. Antifouling parameters showed that both nanofillers improved the antifouling properties of the membrane. Removal rate of contaminants were for the membranes of Bare PES (21.5 % NaCl, 61.5 % MO, and 63.2 % Pb), PES-PMO-PPD 0.5 wt.% (24.8% NaCl, 85.2 % MO, and 1 71.1 % Pb), and PES-CQDs were 0.5 wt.% (27.93 % NaCl, 72.93% MO, and 89.76% Pb). The percentage of contaminant removal in nanofiller membranes was higher than PES Bare. The different characteristics of flux, antifouling, and removal of contaminants from the wastewater for comparison of PMO-PPD and CQDs nanofillers were due to the difference in the type of functional groups in these two nanofillers. The results showed that the fabricated membranes for nanofiltration technology were very effective in improving the flux and removing contaminants from the wastewater.

### 1- Introduction

Lack of clean water due to environmental pollution caused by the rapid growth of industry, infrastructure and climate change has been raised as a serious challenge [1]. With the rapid growth of industries and population growth around the world, many pollutants, including organic dyes, heavy metals and salts, are discharged into rivers and lakes and pose a serious threat to health and water pollution [2]. Synthetic dyes are a large group of chemicals used in industries such as textiles, leather, paper, pharmaceuticals, dyes, cosmetics, and more. Colored wastewater is discharged to surface waters without proper treatment and will cause adverse changes such as reduced light saturation, limited growth of aquatic plants, adverse effects on aquatic life, mutagenesis and cancer [3-5]. Heavy metals and salt contaminants can also cause environmental problems when discharged to surface and groundwater sources, even at low concentrations. The use of wastewater containing these pollutants without careful management can lead to adverse environmental consequences, including soil salinization, soil degradation,

poisoning, reduced crop yields and pollution of surface and groundwater resources. Salt wastewater is also produced by many industries, including food processing plants, leather industries and oil refineries [6-8]. Heavy metals are naturally present in low concentrations in soil and rocks, but human activities such as industry, traffic, burning fossil fuels, and agriculture increase and propagate them to the environment and thus threaten biological life [9, 10]. Heavy metal removal is one of the most important concerns in wastewater treatment. Because they are toxic, resistant to biodegradation, and have a high tendency for bioaccumulation in living organisms and cause serious health problems [11]. Therefore, the removal of these pollutants from the wastewater as an important issue in controlling pollution and water treatment and meeting the growing global demand for clean water should be considered using new water treatment technologies [12]. Nanofiltration technology is used as a type of pressure-based membrane process, usually due to its cost, high efficiency, mild conditions and environmentally friendly characteristics in wastewater treatment. In particular, nanofiltration has excellent properties under selective conditions for the removal

\*Corresponding author's email: a\_shahbazi@sbu.ac.ir



Copyrights for this article are retained by the author(s) with publishing rights granted to Amirkabir University Press. The content of this article is subject to the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY-NC 4.0) License. For more information, please visit <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>.

of some organic dyes, salt ions and heavy metals due to the separation of physical separation, electrostatic interaction and Donan deviation [2]. The high-pressure nanofiltration membrane process is capable of producing large amounts of high-quality water. Excellent contaminant removal capacity, reduced membrane cost, reduced energy consumption and increased membrane life compared to reverse osmosis have made nanofiltration widely accepted and popular all over the world. Therefore, the aim of this study was to fabricate PES-based nanofiltration membranes modified with PMO-PPD silica and carbon CQDs to increase flux efficiency and remove contaminants such as methyl orange (MO) dye, sodium chloride (NaCl) and heavy metal lead from the wastewater.

## 2- Materials and methods

In this study, PMO nanoparticles were first synthesized and functionalized with PPD functional group. Then the synthesis of CQDs nanoparticles was performed using the easy pyrolysis method. In the next step, membranes were fabricated using PMO-PPD and CQDs nanofillers with weight percentage to the weight of PES polymer to DMAc solvent. The characterization of synthesized nanofillers and fabricated membranes was also reviewed and approved. The performance of nanofiltration membranes using a filtration device to remove contaminants was investigated.

## 3- Results and discussion

The FE-SEM image showed the surface morphology of PMO-PPD nanofillers as rope-shaped units and the TEM image showed nanofiller CQDs as uniform spherical points. The XRD pattern confirmed the functionalization of PMO nanoparticles with PPD group and FTIR analysis confirmed the presence of hydrophilic amino groups in PMO-PPD nanofiller and carboxyl and hydroxyl in CQDs nanofiller. The FE-SEM image showed the top surface of the membranes smooth and without compaction of the nanofillers, with an asymmetric structure with a dense top layer and a porous bottom layer for the cross-section of the membranes. Also, by adding nanofillers with a weight percentage of 0.5%, they reduced the contact angle analysis, and increased the porosity and radius of the cavities, which in turn increased the pure water flux for both nanofillers. The difference in the percentage of contaminant removal in PMO-PPD and CQDs nanofillers was due to the difference in the type of functional groups in which the percentage of contaminant removal in fabricated membranes with nanofillers was higher than PES Bare membrane.

## 4- Conclusions

In this study, PMO-PPD silica nanofillers and carbon CQDs successfully increased membrane nanofiltration efficiency, which can be used for a variety of environmental applications, including the treatment of salt, dye and heavy metals pollution from wastewater. Therefore, this technology can be used in industrial projects such as desalination units, textile industry, leather and paper industry, water and sewage

companies because of its economic cost (reducing the cost of materials in the manufacture of membranes and providing nanofiltration system).

## References

- [1] Zhang P, Gong JL, Zeng GM, Deng CH, Yang HC, Liu HY, Huan SY. Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*. 2017 Aug 15;322:657-66.
- [2] Chen L, Li N, Wen Z, Zhang L, Chen Q, Chen L, Si P, Feng J, Li Y, Lou J, Ci L. Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application. *Chemical Engineering Journal*. 2018 Sep 1;347:12-8.
- [3] Akbari A, Remigy JC, Aptel P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2002 Aug 1;41(7):601-9.
- [4] Cheng R, Jiang Z, Ou S, Li Y, Xiang B. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Polymer bulletin*. 2009 Jan;62(1):69-77.
- [5] Salahshoor Z, Shahbazi A. Review of the use of mesoporous silicas for removing dye from textile wastewater. *European Journal of Environmental Sciences*. 2014 Dec 9;4(2).
- [6] Hedayatipour M, Jaafarzadeh N, Ahmadmoazzam M. Removal optimization of heavy metals from effluent of sludge dewatering process in oil and gas well drilling by nanofiltration. *Journal of environmental management*. 2017 Dec 1;203:151-6.
- [7] Kim Y, Logan BE. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from saline wastewater in bioelectrochemical systems. *Desalination*. 2013 Jan 2;308:115-21.
- [8] Tabatabaei SH, Nourmahad N, Kermani SG, Tabatabaei SA, Najafi P, Heidarpour M. Urban wastewater reuse in agriculture for irrigation in arid and semi-arid regions-A review. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. 2020;9(2):193-220.
- [9] Baghaie AH, Aghili F. Evaluation of Lead and Cadmium Concentration of Arak City Soil and Their Non-Cancer Risk Assessment in 2017. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2018;17(8):769-80.
- [10] Sharahi FJ, Shahbazi A. Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb (II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology. *Chemosphere*. 2017 Dec 1;189:291-300.
- [11] Shahbazi A, Younesi H, Badiie A. Functionalized nanostructured silica by tetradentate-amine chelating ligand as efficient heavy metals adsorbent: applications to industrial effluent treatment. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014 Sep;31(9):1598-607.
- [12] Shahbazi A. Comparison of adsorption efficiency of Triton X-100 surfactant from industrial wastewater using synthetic and natural zeolites: isotherm and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(3).

**HOW TO CITE THIS ARTICLE**

*F. Mehrjo, A. Shahbazi, A. R. Pourkhabbaz, Fabrication of nanofiltration membranes based on polyethersulfone and modified with silica and carbon nanofillers to increase the efficiency of flux and treatment of pollutants from wastewater, Amirkabir J. Civil Eng., 54(3) (2022) 239-242.*

**DOI:** [10.22060/ceej.2021.19388.7155](https://doi.org/10.22060/ceej.2021.19388.7155)







## ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اتر سولفون و اصلاح شده با نانوفیلرهای سیلیسی و کربنی برای افزایش کارائی شار و حذف آلاینده ها از پساب

فرزاد مهرجو<sup>۱</sup>، افسانه شهبازی<sup>۲\*</sup>، علیرضا پورخباز<sup>۱</sup>

۱- دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲- پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۲۳

بازنگری: ۱۴۰۰/۰۲/۲۱

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۴

ارائه آنلاین: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶

### کلمات کلیدی:

فناوری

شار

PMO-PPD

CQDs

ضد گرفتگی

**خلاصه:** فناوری نانوفیلتراسیون یک نوع فرآیند غشایی فشار محور می باشد که به دلیل ارزان بودن و سازگاری با محیط زیست برای حذف رنگ های آلی، فلزات سنگین و نمک ها از پساب، مورد توجه بوده است. در این پژوهش از نانوفیلرهای سیلیسی -PMO-PPD و کربنی CQDs در ساخت غشاء برای مقایسه کارائی آن ها در سیستم نانوفیلتراسیون استفاده شد. با بررسی آنالیزهای -FE SEM، TEM، XRD، FTIR، زاویه تماس (Bare PES=۶۳°، زاویه تماس (PMO-PPD=۵۳/۲° و CQDs=۵۶/۴° درجه)، تخلخل (Bare PES=۶۶/۷، نانوفیلرهای PMO-PPD=۷۶/۳ و CQDs=۷۴ درصد) و اندازه گیری شعاع حفرات (Bare PES=۳/۶۸، نانوفیلرهای PMO-PPD=۵/۱۳ و CQDs=۵/۰۵ نانومتر)، سنتز موفقیت آمیز نانوفیلرها و حضور آن ها در غشاهای ساخته شده تایید شدند. غشاهای ساخته شده با درصد وزنی ۰/۵ درصد با مقادیر 47/1 L/M2h و ۴۳/۸ به ترتیب برای نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs شار بالاتری به نسبت غشاء فاقد نانوفیلر (Bare PES) با مقدار ۱۷/6 L/M2h داشتند و آب دوستی بهتر این نانوفیلرها را نشان می دهد. پارامترهای ضد گرفتگی مشخص کردند که هر دو نانوفیلر خصوصیات ضد گرفتگی غشاء را بهبود بخشیدند. میزان حذف آلاینده ها برای غشاهای Bare PES (۲۱/۵ درصد NaCl، ۶۱/۵ درصد MO و ۶۳/۲ درصد PES-PMO-PPD)، (۰/۵ wt. % Pb، ۲۴/۸ درصد NaCl، ۸۵/۲ درصد MO و ۷۱/۱ درصد Pb) و PES-CQDs (۰/۵ wt. % NaCl، ۲۷/۹۳ درصد MO و ۸۹/۷۶ درصد Pb) بودند. که درصد حذف آلاینده ها در غشاهای دارای نانوفیلر بیشتر از PES Bare بوده است. متفاوت بودن خصوصیات شار، ضد گرفتگی و حذف آلاینده ها از پساب برای مقایسه نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs، به دلیل تفاوت در نوع گروه های عاملی موجود در این دو نانوفیلر بوده است. نتایج نشان دادند که غشاهای ساخته شده برای فناوری نانوفیلتراسیون در جهت بهبود شار و حذف آلاینده ها از پساب بسیار کارآمد بوده است.

### ۱- مقدمه

بدون تصفیه مناسب به آب های سطحی تخلیه می شوند و باعث تغییرات نامطلوبی از جمله کاهش میزان اشباع نور، محدود شدن رشد گیاهان آبی، اثرات نامطلوب بر زندگی آبیان، جهش زایی و ایجاد سرطان خواهند شد [۵-۳]. فلزات سنگین و آلاینده های نمکی نیز ممکن است سبب بروز مشکلات محیط زیستی در هنگام تخلیه به منابع آب های سطحی و زیرزمینی، حتی در غلظت های کم شوند. به طوری که استفاده از پساب حاوی این آلاینده ها بدون مدیریت دقیق می تواند منجر به پیامدهای نامطلوب زیست محیطی، از جمله شور شدن خاک، تخریب خاک، مسمومیت، کاهش عملکرد محصولات کشاورزی و آلودگی منابع آب های سطحی و زیرزمینی شود. همچنین پساب های نمکی توسط بسیاری از صنایع از جمله کارخانه های فرآوری مواد غذایی، صنایع چرم و پالایشگاه های نفتی تولید می شوند [۸-۶].

عدم وجود آب تمیز به دلیل آلودگی های محیط زیست ناشی از رشد سریع صنعت، پیدایش زیرساخت ها و تغییرات آب و هوایی به عنوان یک چالش جدی مطرح شده است [۱]. انواع آلاینده های موجود در آب می توانند تهدیدهای جدی را برای گیاهان، حیوانات و انسان ایجاد کنند. با رشد سریع صنایع و افزایش جمعیت در سراسر جهان، آلاینده های زیادی، از جمله رنگ های آلی، فلزات سنگین و نمک ها به رودخانه ها و دریاچه ها تخلیه و باعث تهدید شدید سلامت و آلودگی آب می شوند [۲]. رنگ های سنتزی گروه بزرگی از مواد شیمیایی می باشند که در صنایعی مانند نساجی، چرم، کاغذ، داروسازی، رنگ، لوازم آرایشی و غیره کاربرد دارند. پساب های رنگی

\* نویسنده عهده دار مکاتبات: a\_shahbazi@sbu.ac.ir



آن، ویژگی‌های مکانیکی و پایداری خوب بسیار مورد توجه هستند. PMO سلیسی تاکنون به طور موفقیت‌آمیز با گروه‌های عاملی مختلفی عامل‌دار شده که در این تحقیق با گروه عاملی آمینی پارافینیل دی‌آمین (PDA<sup>۴</sup>) عامل‌دار شد و به عنوان یک نانوفیلر در ساخت غشاء استفاده شد [۱۷]. نقاط کوانتومی کربن (CQDs<sup>۵</sup>)، نانوذرات کربنی با ابعاد کمتر از ۱۰ نانومتر با فلورسانس صفر برجسته است. آن‌ها به طور معمول نانوذرات نیمه‌کروی با هسته‌های آمورف به نانوکریستالی هستند که قطر آن‌ها در محدوده ۳ تا ۲۰۰ نانومتر است و از زمان کشف در سال ۲۰۰۴، در زمینه‌های مختلفی از جمله سلول‌های سوختی، دیودهای ساطع کننده نور، زیست‌شناسی و دستگاه‌های فتوولتائیک مورد استفاده قرار گرفته‌اند. CQDs به دلیل وجود گروه‌های زیادی از جمله کربوکسیل و کربونیل آب دوست، پراکندگی یکنواختی در آب دارد. که به راحتی می‌توان از آن‌ها به عنوان نانوفیلرهای امیدوار کننده برای ساخت غشاء استفاده کرد [۱۹ و ۱۸].

پژوهش‌های مشابهی توسط برخی محققین در زمینه نانوفیلتراسیون غشایی صورت گرفته است. در پژوهشی یک استراتژی جدید با چارچوب آلی فلزی برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون با شار افزایش یافته برای حذف کارآمد رنگ بررسی شد و که با افزایش شار و روند مناسبی برای حذف آلاینده رنگی توانست راهی جدید برای ساخت غشاهای پیشرفته با بازده انرژی با معماری بازسازی شده به سمت کاربردهای مختلف جداسازی باز کند [۱۴]. در پژوهشی دیگر که به بررسی کارایی فرآیند نانوفیلتراسیون غشایی بر پایه پلی‌آمید در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیم، کروم شش ظرفیتی و مس از آب‌های حاوی سولفات پرداخته شد این مورد حاصل شد که غشاء نانوفیلتراسیون، راندمان بالایی در حذف هر چهار فلز سنگین داشته است [۲۰]. همچنین در پژوهش دیگری نانوکامپوزیت زیست سازگار  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  به عنوان یک نانوفیلر سبز جاسازی شده در ماتریس غشاء PES برای حذف نمک، رنگ و فلزات سنگین بررسی شد که بهبود بخشیدن نانوفیلر استفاده شده شار آب خالص و حذف آلاینده‌ها برای غشاهای ساخته شده در این پژوهش حاصل شد [۲۱]. فرآیند غشایی نانوفیلتراسیون فشار قوی قادر به تولید مقادیر زیادی آب با کیفیت بالا است. ظرفیت بسیار عالی حذف آلاینده‌ها، کاهش قیمت غشاء، کاهش مصرف انرژی و افزایش طول عمر غشاها نسبت به اسمز معکوس باعث استقبال گسترده و محبوبیت نانوفیلتراسیون در سراسر جهان شده است. از این‌رو هدف از این پژوهش ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه PES و

فلزات سنگین به طور طبیعی در غلظت‌های کم در خاک و سنگ‌ها حضور دارند، اما فعالیت‌های انسانی همانند صنعت، ترافیک، سوزاندن سوخت‌های فسیلی و کشاورزی سبب افزایش و انتشار آن‌ها به محیط زیست می‌شود و در نتیجه زندگی زیستی را تهدید می‌کنند [۱۰ و ۹]. حذف فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها در تصفیه پساب است. زیرا آن‌ها سمی هستند، در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و تمایل زیادی برای تجمع زیستی در بدن موجودات زنده دارند و باعث مشکلات جدی در سلامتی می‌شوند [۱۱]. از این رو، حذف این آلاینده‌ها از پساب به عنوان یک مسئله مهم در کنترل آلودگی و تصفیه آب و رفع تقاضای رو به رشد جهان برای آب تمیز باید با استفاده از فناوری‌های نوین تصفیه آب در نظر گرفته شود [۱۲]. از جمله روش‌های متداول حذف فلزات سنگین می‌توان به رسوب شیمیایی، تبادل یونی، الکترولیز، اسمز معکوس، فرآیند تبخیر، جذب سطحی و جذب بیولوژیک از پساب اشاره کرد [۱۳].

فناوری نانوفیلتراسیون به عنوان یک نوع فرآیند غشایی فشار محور، معمولاً به دلیل ارزان بودن، کارایی بالا، شرایط ملایم و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست در تصفیه پساب به کار می‌رود. به طور خاص، نانوفیلتراسیون دارای ویژگی‌های عالی در شرایط انتخابی حذف برخی از رنگ‌های آلی، یون‌های نمکی و فلزات سنگین به علت خروج جداسازی فیزیکی، تعامل الکترواستاتیک و انحراف دونان می‌باشد [۲]. در این راستا، مواد پلیمری پلی اترسولفون<sup>۱</sup> (PES) با خواص قابل توجهی از جمله پایداری حرارتی، سختی و مقاومت به اسیدهای معدنی یکی از پرکاربردترین پلیمرها در تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون می‌باشد که در بسیاری از پژوهش‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴]. با وجود مزایای مختلف پلیمر PES در ساخت غشاها، گرفتگی یکی از موانع اصلی برای کاربردهای گسترده‌تر در فناوری نانوفیلتراسیون است، زیرا می‌تواند هزینه عملیاتی ساخت غشا را افزایش دهد. از این‌رو، مخلوط کردن محلول پلیمر غشایی با نانوذرات، یکی از تلاش‌های قابل توجهی است که برای حل مشکل گرفتگی غشاء انجام شده است [۱۶ و ۱۵]. نانوذره ارگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی (PMO<sup>۲</sup>) یک زیر مجموعه‌ای جالب از مواد سیلیس مزومتخلخل است، که می‌تواند با تراکم پیش‌سازهای سیلسکویکسان<sup>۳</sup> آلیاژ شده در حضور قالب‌های نرم آلی به دست آید. این مواد به دلیل توزیع همگن گروه‌های آلی در داخل چارچوب، دارای مساحت سطحی بالا، قطر منافذ، حجم منافذ، قرار گرفتن آلاینده‌ها بر روی دیواره

- 1 Polyethersulfone
- 2 Periodic Mesoporous Organosilicas
- 3 Silsesquioxane

- 4 P-phenylenediamine
- 5 Carbon Quantum Dots

قرار گرفت. ۴/۵ میلی‌مول TEVS (۱/۱ میلی‌لیتر) به آرامی به ترکیب موجود تحت شرایط گازی نیتروژن اضافه شد. ترکیب به دست آمده در دمای ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت ریفلاکس شد. سپس PMO سیلیسی شده به دست آمده چندین بار با تولوئن خشک شسته و در ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در ادامه، ۱ گرم PMO سیلیسی شده در ۳۰ میلی‌لیتر استونیتریل پراکنده شد. سپس ۴/۵ میلی‌مول از Br به ترکیب موجود تحت شرایط گازی نیتروژن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. ۱ گرم PMO-Br در ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به حالت تعلیق درآمده و در دمای ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در حالت ریفلاکس قرار داده شد. سپس ۱۳/۵ میلی‌مول PPD تحت شرایط گازی نیتروژن اضافه شد و PMO-PPD به دست آمده در حالت ریفلاکس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. محصول نهایی (نانوفیلر PMO-PPD) به دست آمده سه مرتبه با تولوئن خشک شسته شد. همچنین، سنتز نانوذره CQDs از طریق پژوهش‌های پیشین با استفاده از روش تجزیه در اثر حرارت آسان انجام شد [۲۴]. برای این منظور، ۱ گرم سیتریک اسید به عنوان منبع کربن در یک ظرف شیشه‌ای قرار داده شد و به مدت ۱ ساعت در آن در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. در مرحله بعد، محلول ۰/۵ میلی‌لیتر NaOH با هم زدن مداوم خنثی شد. سرانجام، محلول حاصل با استفاده از دستگاه فریز درایر خشک شد تا نانوفیلر CQDs آماده شود.

### ۲-۳- ساخت غشاهای اصلاح شده با نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs

نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs با درصد وزنی (۰/۵ wt.%) نسبت به وزن پلیمر PES به حلال DMAC (به عنوان حلال پلیمریزاسیون) به طور جداگانه برای تهیه دو غشاء مجزا اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار داده شدند تا نانوفیلرها به خوبی در حلال حل شوند. همزمان با تهیه محلول‌های حاوی نانوفیلر، یک محلول فاقد نانوفیلر نیز تحت عنوان محلول اصلاح نشده (Bare PES) و برای مقایسه تأثیر نانوفیلرها تهیه شد. بلافاصله پس از اینکه نانوفیلرها به خوبی در حلال DMAC حل شدند، نمونه‌ها در همزن قرار داده شد. سپس در حین هم خوردن به مدت ۳۰ دقیقه، ۱ گرم پلیمر متخلخل کننده PVP (نسبت به وزن پلیمر PES) را به محلول اضافه کرده و بعد از مدت زمان ۳۰ دقیقه، آن را درون دستگاه اولتراسونیک در معرض امواج فراصوت برای مدت ۳۰ دقیقه قرار دادیم تا اینکه PVP در نمونه‌ها به خوبی حل شود. سپس مقدار

اصلاح شده با نانوفیلرهای سیلیسی PMO-PPD و کربنی CQDs برای افزایش کارایی شار و حذف آلاینده‌های رنگ متیل اورانژ (MO<sup>۱</sup>)، نمک سدیم کلراید (NaCl) و فلز سنگین سرب از پساب می‌باشد.

### ۲- مواد و روش‌ها

#### ۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد استفاده شده در پژوهش عبارتند از پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP<sup>۲</sup>)، سورفاکتانت P-۱۲۳، بیس (تری اتوکسیسیل) اتان (BTESE<sup>۳</sup>)، دی‌متیل استامید (DMAc<sup>۴</sup>)، پارافینیل دی‌آمین (PPD)، تولوئن (C<sub>۷</sub>H<sub>۸</sub>)، تری‌اتوکسی وینیل سیلان (TEVS<sup>۵</sup>)، استونیتریل (C<sub>۲</sub>H<sub>۳</sub>N)، آلبومین سرم گاوی (BSA<sup>۶</sup>)، سدیم کلراید (NaCl)، نیترات سرب ((Pb(NO<sub>۳</sub>)<sub>۲</sub>))، متیل اورانژ (MO)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، اتانول (C<sub>۲</sub>H<sub>۵</sub>OH)، برم (Br)، اسید کلریدریک (HCl<sup>۷</sup>) و سیتریک اسید (C<sub>۶</sub>H<sub>۸</sub>O<sub>۷</sub>) که تمامی مواد از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند.

#### ۲-۲- سنتز نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs

نانوذره PMO با گروه عاملی PPD بر اساس پژوهش‌های پیشین سنتز و عامل‌دار شد [۲۳ و ۲۲]. ابتدا ۰/۵ گرم سورفاکتانت P-۱۲۳ در ۷ میلی‌لیتر آب مقطر در ۴۰ درجه سانتی‌گراد حل و به مدت ۸ ساعت هم زده شد. همچنین، ۰/۹۹۵ میلی‌لیتر سیلیس BTESE به ترکیبی از ۷ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱/۲ میلی‌لیتر HCl در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. سورفاکتانت P-۱۲۳ آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به محلول BTESE اضافه و هم زده شد تا محلول شیری به دست آید. محلول حاصل به اتوکلاو منتقل و به مدت ۱۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. PMO به دست آمده توسط اتانول به مدت سه روز سوکسوله شده و در ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۰ ساعت خشک شد. سپس برای عامل‌دار شدن PMO با PPD، ۱ گرم PMO در ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به مدت ۶۰ دقیقه اولتراسونیک شد و در دمای ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت تحت ریفلاکس

- 1 Methyl Orange
- 2 Polyvinylpyrrolidone
- 3 Bis(triethoxysilyl)ethane
- 4 Dimethylacetamide
- 5 Triethoxyvinylsilane
- 6 Bovine Serum Albumin
- 7 Hydrochloric Acid

جدول ۱. ترکیبات غشاهای ساخته شده با استفاده نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs

Table 1. Composition of fabricated membranes using PMO-PPD and CQDs nanofillers

نام غشاء	PVP (wt.%)	PES (wt.%)	PMO-PPD (wt.%)	CQDs (wt.%)	DMAc (wt.%)	کل %
Bare PES	۱	۲۱	۰	۰	۷۸	۱۰۰
PES-PMO-PPD 0.5 wt.%	۱	۲۱	۰/۵	۰	۷۷/۵	۱۰۰
PES-CQDs 0.5 wt.%	۱	۲۱	۰	۰/۵	۷۷/۵	۱۰۰

(Netherland) مجهز به آند مس (Cu) و طول موج (λ) برابر با ۱/۵۴۰۶ نانومتر استفاده شد. برای تأیید اصلاح PMO با گروه عاملی PPD و گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح نانوفیلر CQDs از آنالیز FTIR<sup>۳</sup> استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی غشاهای تهیه شده با هر دو نانوفیلر، سطح بالایی و مقطع عرضی غشاها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM; MIRA3 TESCAN, Czech Republic) تصویربرداری شد. برای تصویربرداری از مقطع عرضی غشاء، تکه‌های کوچکی از هر غشاء در سطح مقطعی مشخص برش داده شد و در نیتروژن مایع غوطه‌ور شد تا منجمد شوند. سپس با استفاده از پنس، غشاهای منجمد شکسته شده و تصویربرداری مقطع عرضی از محل این شکستگی‌ها صورت گرفت. تمایل آب به خیس کردن سطح غشایی مستقیماً تحت تأثیر آب دوستی غشاء قرار می‌گیرد و میزان آب دوستی سطح غشایی با اندازه‌گیری آنالیز زاویه تماس (G10 Kruss, Germany) مشخص شد. تخلخل و اندازه شعاع حفرات غشاء به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) اندازه‌گیری شدند. به منظور کاهش خطای آزمایش و دقت کار، برای هر نمونه اندازه‌گیری ۳ بار تکرار و میانگین آن‌ها گزارش شد [۲۵].

$$(\varepsilon) = (Ww - Wd) / (A \times l \times dw) \quad (1)$$

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

۲۱ گرم پلیمر نسبت به وزن محلول نهایی به آرامی به نمونه‌ها اضافه شد و آن بر روی دستگاه همزن برای مدت ۲ ساعت قرار داده و اجازه دادیم کاملاً پلیمر PES حل شود. سپس اجازه می‌دهیم محلول تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر قرار داده تا اینکه به طور کامل محلول همگنی به دست آید. در مرحله بعد جهت خارج شدن حباب‌های هوا، نمونه‌های به دست آمده به مدت ۱ ساعت درون آون و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در پایان، محلول به دست آمده را بر روی یک سطح تمیز و کاملاً صاف (شیشه) ریخته و غشاها به کمک فیلم کش با ضخامت ۱۵۰ میکرون به دست آمدند. غشاهای ساخته شده درون حمام آب مقطر نگهداری شدند. غشاهای ساخته شده در بین کاغذهای A4 خشک شده و ۱۲ ساعت قبل از استفاده با سیستم نانوفیلتراسیون درون حمام آب مقطر قرار داده شد. در جدول ۱ ترکیب‌های غشاهای ساخته شده با درصد وزنی آن‌ها مشخص شده است.

۲-۳-۱- عیین خصوصیات نانوفیلرهای سنتز شده و غشاهای ساخته شده برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطحی نانوفیلر PMO-PPD سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM; MIRA3 TESCAN, Czech Republic) استفاده شد. همچنین ویژگی مورفولوژی نانوفیلر CQDs با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM<sup>۱</sup>-Zeiss-EM10C-80Kv-Germany) بررسی شد. برای بررسی وجود نظم ساختاری و ساختار کریستالی نانوفیلر PMO-PPD با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD<sup>۲</sup>; Angu-) lar range of 0.6-10 degrees (2θ), X'Pert PRO MPD,

1 Transmission Electron Microscopy

2 X-ray powder diffraction

3 Fourier-transform infrared spectroscopy



خواص ضدگرفتگی غشاء، سل‌های دستگاه با محلول BSA که پروتئینی هست که از گاو گرفته می‌شود و به عنوان یک عامل گرفتگی بسیار قوی پر شده و شار آن به مدت ۹۰ دقیقه اندازه‌گیری شد ( $J_p, L/M^2h$ ) (در غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۷ pH و دمای اتاق). برای محاسبه شار غشاء از معادله (۳) محاسبه شدند [۲۶].

$$J_{w1} = V/(A.\Delta t) \quad (3)$$

در فرمول (۳)،  $J$  شار آب خالص و  $V$  حجم آب عبوری از غشاء (لیتر) در بازه زمانی  $\Delta t$  (ساعت) و از سطح مقطع  $A$  (متر مربع) را نشان می‌دهد. برای محاسبه سایر انواع شار (شار BSA و ثانویه آب خالص) نیز از همین معادله استفاده شد. پس از فیلتراسیون BSA، غشاها را با آب مقطر شسته و به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر استراحت دادیم. در ادامه مجدداً سل‌ها را با آب مقطر پر کردیم و شار ثانویه آب خالص ( $J_{w2}, L/M^2h$ ) را اندازه‌گیری شده و نرخ بازیابی شار را از طریق معادله (۴) محاسبه شد [۲۷].

$$FRR(\%) = (J_{w2}/J_{w1}) \times 100 \quad (4)$$

مقدار نرخ بازیابی شار ( $FRR'$ ) بیشتر، بیانگر خاصیت ضدگرفتگی بهتر غشاء و بازگشت بهتر شار بعد از گرفتگی است. همچنین برای مطالعه دقیق‌تر گرفتگی غشاء، مقادیر هر یک از پارامترهای گرفتگی کل ( $R_t$ )، گرفتگی برگشت‌پذیر ( $R_p$ ) و گرفتگی برگشت‌ناپذیر ( $R_{ir}$ ) به ترتیب از طریق معادله‌های (۵)، (۶) و (۷) محاسبه شدند [۲۸].

$$R_t = (1 - J_p/J_{w1}) \times 100 \quad (5)$$

$$R_p = (J_{w2} - J_p/J_{w1}) \times 100 \quad (6)$$

$$R_{ir} = (J_{w1} - J_{w2}/J_{w1}) \times 100 \quad (7)$$



شکل ۱. نمونه‌های تحت آزمایش در دستگاه نانوفیلتراسیون غشایی

Fig.1. Samples tested in membrane nanofiltration device

که در معادله‌های (۱) و (۲)،  $\epsilon$  تخلخل (درصد)،  $W_w$  وزن مرطوب غشاء (به گرم)،  $W_d$  وزن خشک غشاء (به گرم)،  $A$  مساحت سطحی غشاء (متر مربع)،  $I$  ضخامت غشاء (سانتی‌متر) و  $dw$  چگالی آب (۰/۹۹۸ گرم بر سانتی‌متر مربع)،  $r_m$  شعاع حفرات غشاء (نانومتر)،  $\eta$  ویسکوزیته آب (۰/۰۰۰۸۹ Pa.s)،  $Q$  حجم آب خالص نفوذ یافته در واحد زمان (مترمکعب بر ثانیه) و  $\Delta P$  فشار عملیاتی غشاء (۰/۴ MPa) می‌باشد.

#### ۲-۴- عملکرد نانوفیلتراسیون غشایی

کارایی غشاها را نانوفیلتراسیون ساخته شده با استفاده از دستگاه فیلتراسیون تحت فشار و سل‌های ۲۰۰ میلی‌لیتری (حاوی نمونه‌های تحت آزمایش) و با سطح مؤثر غشای ۱۹/۶۲ سانتی‌متر مربع سنجیده شد (شکل ۱).

برای دستیابی به شار ثابت، پیش از شروع آنالیز شار و حذف آلاینده‌های نمکی NaCl، رنگ MO و فلز سنگین سرب، ابتدا غشاها را مورد نظر در مدت زمان ۳۰ دقیقه با فشار ۵ بار متراکم و سپس شار آب خالص ( $J_{w1}, L/M^2h$ ) (آب نفوذ یافته از دستگاه نانوفیلتراسیون) به مدت ۶۰ دقیقه در فشار ۴ بار و هر ۱۰ دقیقه در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. در ادامه برای بررسی

در شکل ۲-پ، الگوهای XRD از PMO، PMO-Br و PMO-PPD نمایش داده شده‌اند. در همه نمونه‌ها شدت و تیزی قله پراکندگی در  $2\theta \approx 0.8^\circ$  و دو قله ضعیف گسترده در زاویه بالاتر که به ترتیب به صفحه‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) و (۲۰۰) مربوط هستند. آرایش مرتب شده با منافذ 2D با ساختار شش ضلعی<sup>۱</sup> در تقارن 6pmm پیشنهاد شده است. در PMO-Br و PMO-PPD، کاهش در شدت قله (۱۱۰) لیگاند مستحکمی بر سطح PMO و افزایش ضخامت دیواره را نشان می‌دهد. علاوه بر این، حفظ الگوهای XRD پس از عملکرد PMO تأیید می‌کند که ساختار کریستاله در اثر اصلاح PMO تخریب یا آسیب ندیده است [۲۷ و ۲۱].

در شکل ۲-ت و ث به ترتیب شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندها در سطح نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs با استفاده از آنالیز FTIR نشان داده شده است. در طول سنتز PMO و جمع شدگی منبع سورفکتانت و سیلیس، جمع شدگی گروه‌های سیلانول روی سطح میسلار سورفکتانت تشکیل شده است. از این‌رو، در طیف FTIR، قله‌های جذب گروه‌های سیلانول (Si-OH) در ۳۴۲۶ سانتی‌متر (یک قله گسترده) و ۹۶۵ سانتی‌متر ظاهر شده‌اند. با این وجود، شدت قله‌های سیلانول با تغییر سطح PMO کاهش یافته است [۳۰]. دو قله جدید در PMO-Br و PMO-PPD به ترتیب در ۲۹۴۵ و ۲۸۵۶ سانتی‌متر به کشش و برش لرزش  $\text{CH}_2$  اختصاص داده شده‌اند. در PMO-Br، باند جذب مادون قرمز در ۶۷۴ سانتی‌متر به لرزش کششی C-Br اختصاص داده شده است [۳۱]. طیف PMO-PPD قله‌های تیز مشخصه را در ۱۵۶۳ سانتی‌متر نشان می‌دهد که نسبت به ارتعاشات خمشی N-H در گروه عاملی NH- در ساختار PPD نشان می‌دهد [۲۱]. این نتایج تأیید می‌کنند که PPD به صورت شیمیایی بر روی سطح PMO پیوند زده شده است. علاوه بر این، نتایج FTIR برای نانوفیلر CQDs نشان می‌دهد که قله کشیده گسترده در ۳۴۰۰ سانتی‌متر متعلق به گروه هیدروکسیل (OH-) است. قله‌های ۱۶۴۰ و ۱۷۳۰ سانتی‌متر به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات کشیده شده کربن کربن (C-C) و کربونیل (C=O) است. همچنین، قله‌های ۱۲۳۰ و ۱۴۰۰ سانتی‌متر به ترتیب مربوط به اپوکسی (C-O) و کربوکسیل (C-OH) هستند. این نتایج نشان می‌دهد که نانوفیلر CQDs به خوبی سنتز شده است [۳۲].

حذف تمامی آلاینده‌ها پس از مدت زمان ۱۲۰ دقیقه فیلتراسیون برای غشاهای با نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs در فشار ۴ بار اندازه‌گیری شدند. حذف نمک NaCl در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۷ و دمای اتاق بررسی شد. حذف فلز سنگین سرب در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۵ و دمای اتاق بررسی و محلول خوراک رنگ MO در غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۷ و دمای اتاق آماده شد. راندمان حذف نمک NaCl با محاسبه هدایت الکتریکی با دستگاه Cond.Meter AZ8351 در محلول خوراک و خروجی از نانوفیلتراسیون غشایی آنالیز شد. غلظت فلز سنگین سرب در محلول خوراک و خروجی با دستگاه جذب اتمی شعله آنالیز شد. برای کارایی حذف، اندازه‌گیری غلظت محلول خوراک و خروجی رنگ MO از نانوفیلتراسیون غشایی با استفاده از دستگاه-DR 2800 Spec trophotometer-Hach و طول موج ۴۷۵ نانومتر آنالیز شد. درصد حذف آلاینده‌ها از طریق معادله (۸) محاسبه شدند [۲۹].

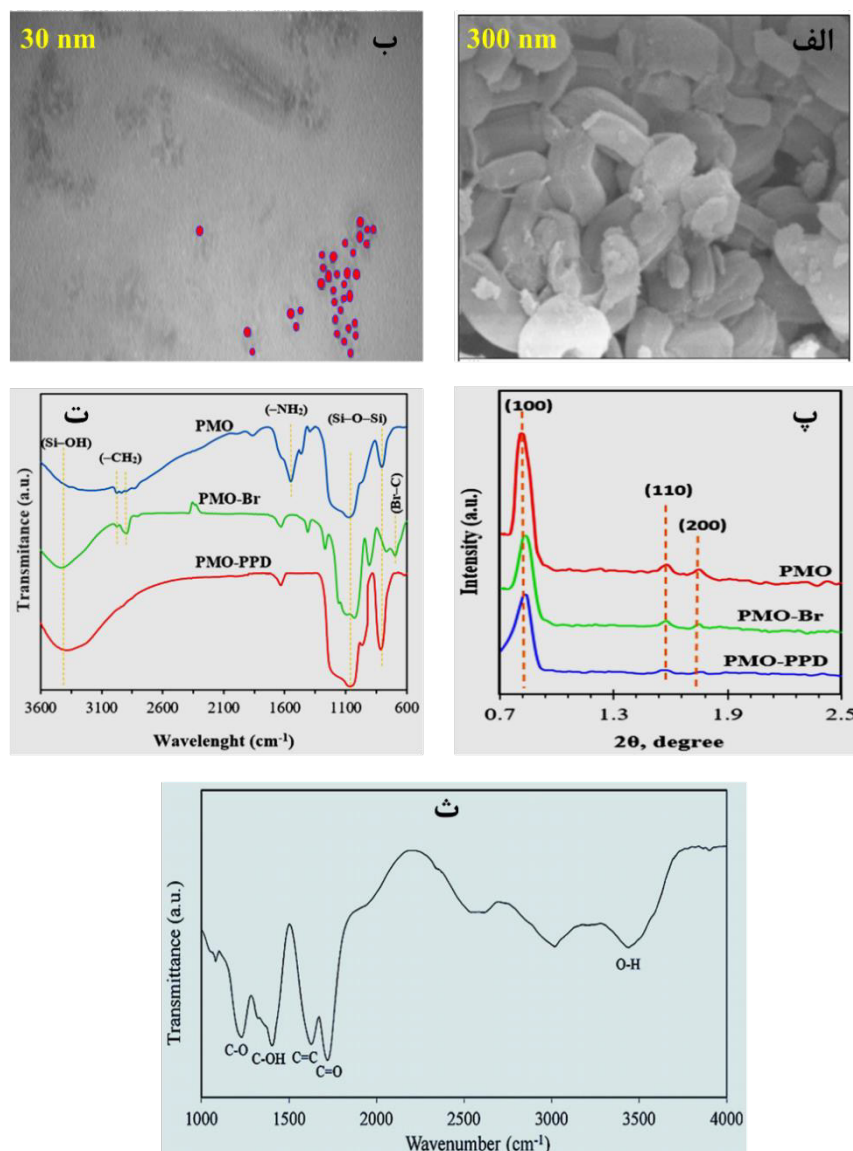
$$R(\%) = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (8)$$

در معادله (۸)، R (درصد) راندمان حذف و C و  $C_0$  بر حسب میلی‌گرم بر لیتر نیز به ترتیب نشان دهنده غلظت آلاینده‌ها در محلول خروجی و خوراک دستگاه نانوفیلتراسیون غشایی هستند. به منظور کاهش خطای آزمایش و دقت کار، برای هر نمونه متوسط، اندازه‌گیری با ۳ بار تکرار، انجام و میانگین آن‌ها گزارش شدند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین خصوصیات نانوفیلرهای سنتز شده

در شکل ۲-الف، تصویر FE-SEM برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطحی نانوفیلر PMO-PPD نشان داده شده است. مورفولوژی PMO به وسیله FE-SEM نشان دهنده تعداد زیادی واحدهای طنابی-شکل دارای اندازه نسبتاً یکسان در حدود ۳۰۰ نانومتر می‌باشد [۱۷]. در شکل ۲-ب تصویر TEM برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطحی نانوفیلر CQDs در شکل نشان داده شده است. بر اساس تصویر TEM، نقاط کوانتومی کربن (نشان داده شده توسط دایره)، به طور یکنواخت به شکل کروی در قطر ۵-۲ نانومتر توزیع شده‌اند.



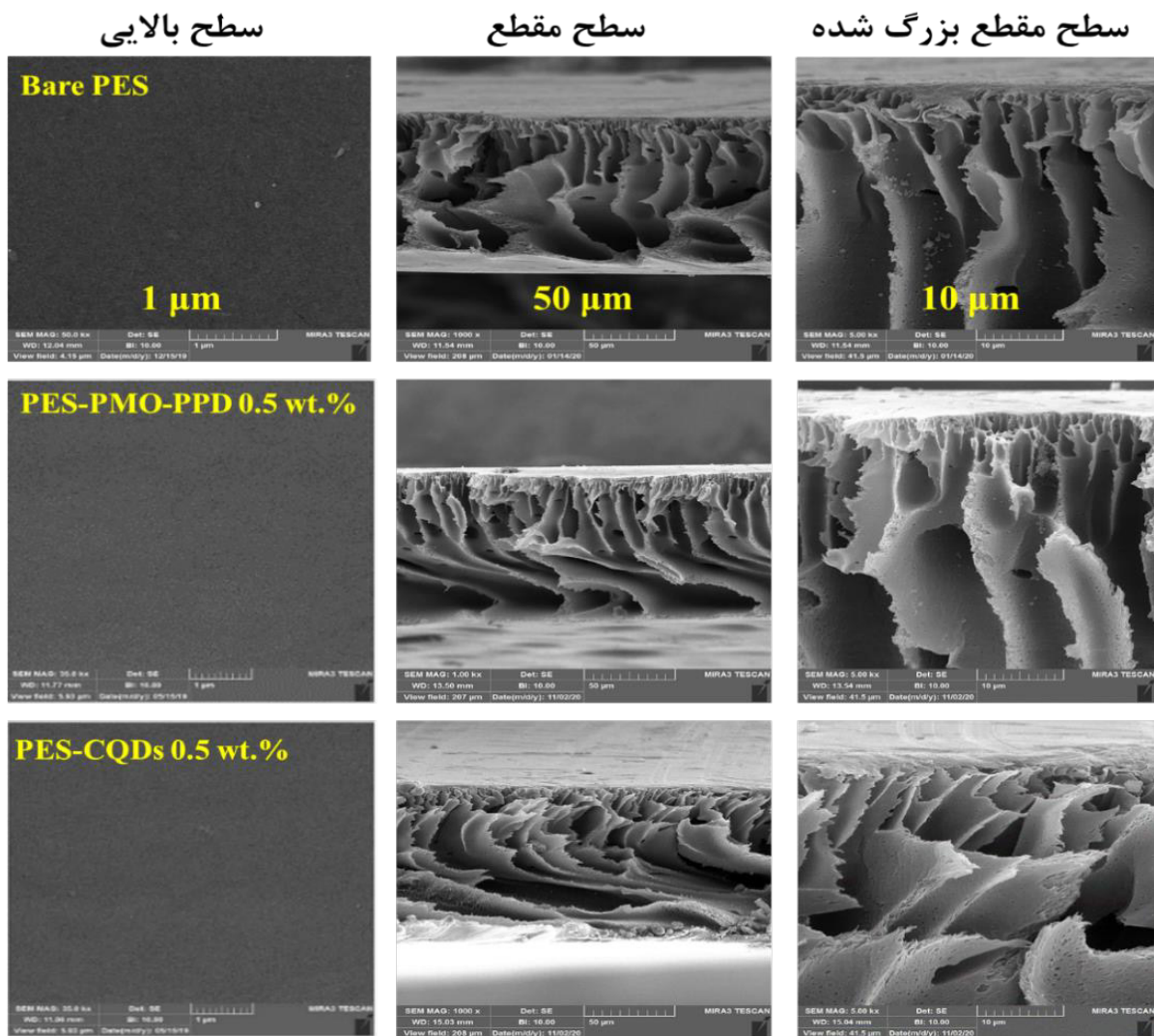
شکل ۲. (الف) FE-SEM برای PMO-PPD، (ب) TEM برای CQDs، (پ) XRD برای PMO-PPD، (ت) FTIR برای PMO-PPD، (ث) FTIR برای CQDs

Fig. 2. (a) FE-SEM for PMO-PPD, (b) TEM for CQDs, (c) XRD for PMO-PPD, (d) FTIR for PMO-PPD, (e) FTIR for CQDs

ساخته شده مشاهده نشده است، که نشان دهنده دوام غشاء پس از افزودن نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs بوده است [۳۳]. بر اساس تصاویر مقطع عرضی غشایی، ساختار نامتقارن با لایه بالای متراکم و لایه زیرین متخلخل نشان داده شده است. کاملاً مشخص است که لایه بالایی نفوذ را محدود کرده و راندمان جدا کننده را بالا می‌برد. ساختار نامتقارن و متخلخل از تمام غشاهای ساخته شده نشان داده شده است که علاوه بر این، اضافه کردن نانوفیلرها روند فرآیند انعقاد را تغییر نداد، بلکه تراکمی از نانوذرات

۳-۲- تعیین خصوصیات غشاهای ساخته شده

تصویر FE-SEM (سطح بالایی و مقطع عرضی) برای غشاهای ساخته شده در شکل ۳ نشان داده شده است. FE-SEM برای سطح غشاها در مقیاس ۱ میکرومتر انجام شد. همچنین سطح مقطع و سطح مقطع بزرگ شده در مقیاس ۵۰ و ۱۰ میکرومتر انجام شد. بر اساس تصاویر سطح غشایی، سطح بالایی همه غشاها توزیع صاف و یکنواخت نانوذرات و بدون تراکمی از نانوفیلرها نشان داده شدند. علاوه بر این، شکافی در سطح بالایی غشاهای



شکل ۳. تصویر FE-SEM (سطح و مقطع عرضی) برای غشاهای ساخته شده

Fig. 3. The FE-SEM image (surface and cross section) for fabricated membranes

آنالیز زاویه تماس، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده در جدول ۲ نشان داده شده است. آنالیز زاویه تماس غشاء Bare PES نسبت به غشاهای دارای نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs بیشتر بوده است و زاویه تماس آب کمتر در غشاهای حاوی نانوفیلر، سطح بالاتر آنها برای خیس شدن را تأیید می‌کند. به طوری که نانوفیلرها به راحتی مولکول‌های آب را جذب کرده و سطح غشاء را خیس می‌کند و در نتیجه زاویه تماس آب غشا کم می‌شود [۳۵]. آب دوستی بیشتر غشا با نانوفیلر CQDs به دلیل حضور گروه‌های عاملی آب دوست (کربوکسیل و کربونیل) نسبت به غشاء Bare PES می‌باشد. به دلیل وابستگی قدرتمند گروه عاملی PPD با

مشاهده نشد و اثر پراکندگی خوب نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs را در ساخت غشاء نشان می‌دهد. افزایش نانوفیلر می‌تواند با تأثیرگذاری بر دو عامل جنبشی و ترمودینامیکی، مورفولوژی غشاء را تغییر داده و باعث افزایش کانال‌های بزرگ‌تر، ویسکوزیته محلول، انتقال جرم و اندازه منافذ در غشاها شود. در حقیقت، می‌توان گروه‌های آب دوست زیاد PMO-PPD و CQDs را دلیل اصلی انتقال سریع جرم در روند وارونگی فاز دانست. این پدیده می‌تواند در مرحله اول این فرآیند بین حلال و غیرحلال اتفاق بیفتد. بنابراین، گسترش سریع منافذ می‌تواند توسط انتقال سریع جرم ایجاد شود [۳۲ و ۳۴].

جدول ۲. زاویه تماس آب، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده

Table 2. Contact angle of water, porosity, and measurement of pore radius for fabricated membranes

شعاع حفرات (نانومتر)	تخلخل (%)	آنالیز تماس آب (°)	غشاء
۳/۶۸	۶۶/۷±۲/۸	۶۳±۰/۶	Bare PES
۵/۱۳	۷۶/۳±۲/۶	۵۳/۲±۱	PES-PMO-PPD 0.5 wt. %
۵/۰۵	۷۴/۰±۲/۳	۵۶/۴±۱	PES-CQDs 0.5 wt. %

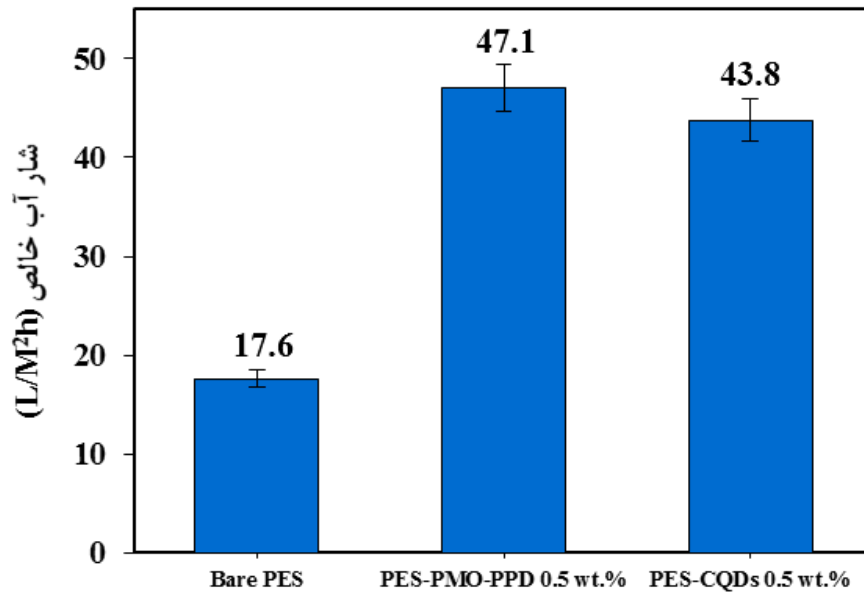
بالاتر از غشاهای فاقد نانوذرات بود [۳۲]. همان طور که مشخص است مقدار شار آب خالص در غشاء با نانوفیلر PMO-PPD بیشتر از غشاء با نانوفیلر CQDs بوده است. که این تفاوت به دلیل ساختار و گروه‌های عاملی موجود در نانوفیلرها می‌باشد که بر روی سطح غشاهای ساخته شده رفته است [۳۶]. نتایج ضدگرفتگی برای مقایسه دو نانوفیلر PMO-PPD و CQDs در شکل‌های ۴ تا ۶ نشان داده شده است. نتایج حاصل از شار محلول BSA پس از ۹۰ دقیقه فیلتراسیون برای سه غشاء Bare PES، PES-PMO-PPD ۰.۵ wt % و PES-CQDs ۰.۵ wt % در سیستم نانوفیلتراسیون به ترتیب ۵/۳، ۱۷/۶ و ۱۵/۹ L/M<sup>2</sup>h به دست آمدند (شکل ۵). که تأیید می‌کند که نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs در ساختار غشاهای ساخته شده از ویژگی‌های ضدگرفتگی بسیار خوبی برخوردار بودند. همچنین، نتایج مقدار نرخ FRR نشان دادند که با افزودن نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs در ساخت غشاء، مقدار FRR بهبود یافته است (شکل ۶). نتایج پارامترهای مقاومت گرفتگی مقایسه دو نانوفیلر شامل R<sub>p</sub>، R<sub>ir</sub> و R<sub>tr</sub> در شکل ۷ نشان داده شده است. مقدار R<sub>p</sub> با افزودن نانوفیلرها در ساخت غشاها کاهش یافته است. مقدار R<sub>p</sub> کمتر ویژگی‌های بهتری از ضدگرفتگی غشاء را نشان می‌دهد. مقادیر R<sub>ir</sub> و R<sub>tr</sub> برای کل غشاهای ساخته شده با نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs کمتر از Bare PES مشاهده شد. محتوای R<sub>ir</sub> در غشاء Bare PES به دلیل کمتر بودن شار آب خالص بیشتر بود و شرایط آب دوستی را با مکانی که بسیاری از مولکول‌های آب روی سطح غشاء قرار دارند، را حفظ می‌کند. همچنین، مقدار گرفتگی R<sub>p</sub> در غشاهای ساخته شده با نانوفیلرها در مقایسه با Bare PES افزایش یافت. که می‌تواند به سرعت با تمیز کردن با آب خالص از بین برود [۳۶ و ۳۷]. که به توجه به توضیحات داده شده برای این پارامترها، می‌توان گفت هر دو نانوفیلر رفتار بسیار خوبی از خود نشان دادند و خصوصیات

مولکول‌های آب، خصوصیات آب دوستی غشاها با حضور نانوفیلر PMO-PPD در ساخت غشاء افزایش یافته و نسبت به غشاء CQDs زاویه تماس کمتر و آب دوستی بیشتری داشت [۲۱]. میزان تخلخل و شعاع حفرات در هر دو نانوفیلر به دلیل وابستگی بیشتر آن‌ها به آب، این مقادیر بالاتر از غشاء Bare PES مشاهده شد. همچنین میزان تخلخل و شعاع حفرات در نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs تقریباً نزدیک به هم (که در نانوفیلر PMO-PPD مقداری بیشتر) و اضافه کردن هر دو نانوفیلر خصوصیات تخلخل و حفرات را بهبود بخشید. به طوری که حضور گروه‌های عاملی آب دوست در ماتریس غشاها در هر دو نانوفیلر در طی فرآیند انعقاد موجب سرعت بخشیدن به تبادل فازهای حلال و غیرحلال در طول فرآیند وارونگی فاز شده که نتیجه آن افزایش تخلخل و شعاع حفرات غشاهای ساخته شده می‌باشد [۱۵].

۳-۳- کارایی نانوفیلتراسیون غشائی

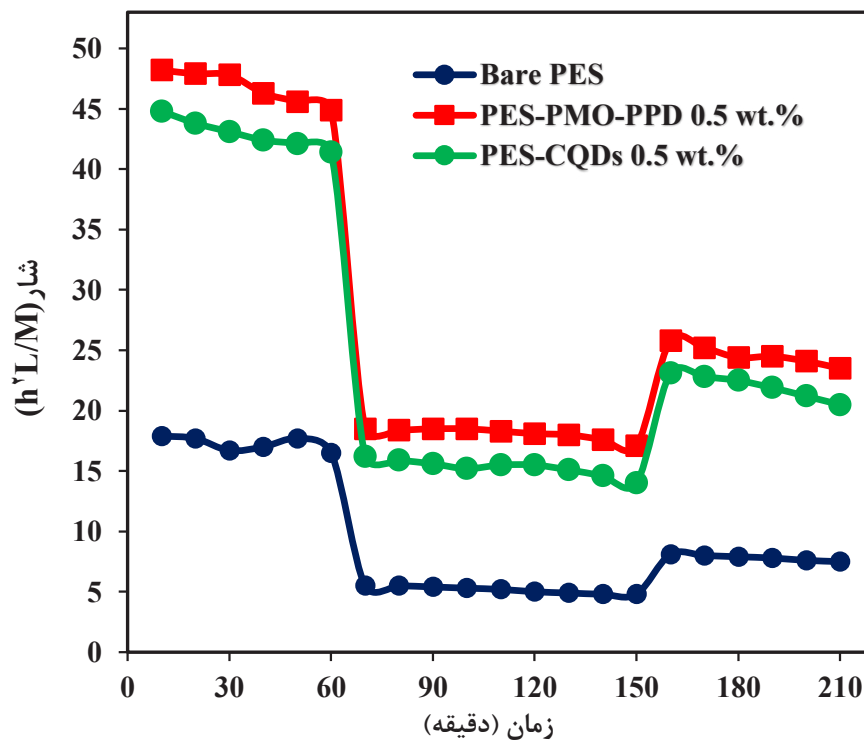
۳-۳-۱- پارامترهای شار و گرفتگی غشاء

شار آب خالص در غشاهای ساخته شده برای مقایسه نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs در سیستم نانوفیلتراسیون غشائی در شکل ۴ نمایش داده شده است. شار آب خالص در غشاهای هر دو نانوفیلر بیشتر از غشاء فاقد نانوفیلر (Bare PES) بوده است. که می‌توان گفت غشاهای ساخته شده با نانوفیلرها، با دارا بودن گروه‌های آب دوست، تخلخل و میانگین شعاع حفرات بالاتر (که در جدول ۲ نشان داده شده است)، شار آب خالص نسبت به غشاء فاقد نانوفیلر (Bare PES) بهبود پیدا کرد. که در پژوهشی مشابه در توسعه غشاهای پلی‌اتر سولفون با نانوذرات کربنی اصلاح شده برای افزایش عملکرد شار و ضدگرفتگی نانوفیلتراسیون نتیجه مشابهی به دست آمد و شار آب خالص در غشاهای ساخته شده با نانوذرات کربنی



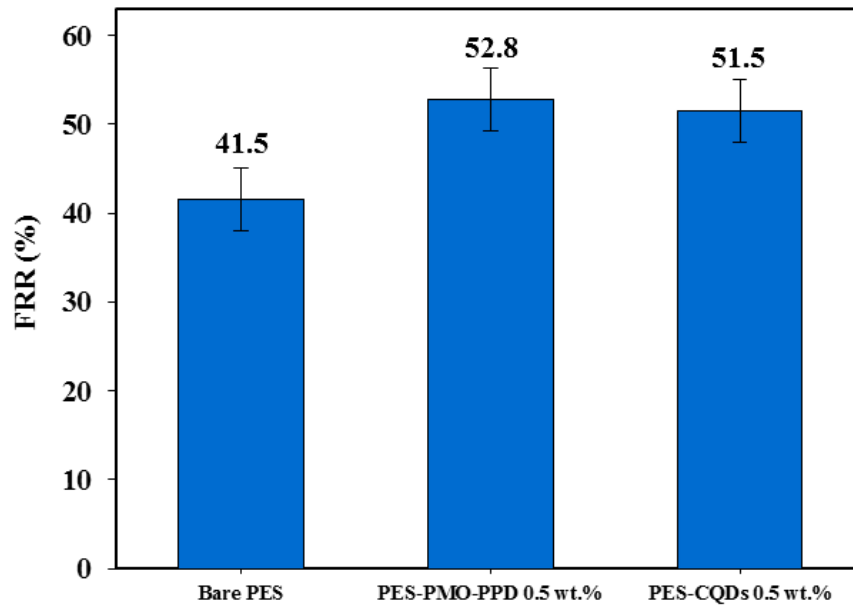
شکل ۴. شار آب خالص برای غشاهای ساخته شده

#### 4. The pure water flux for fabricated membranes



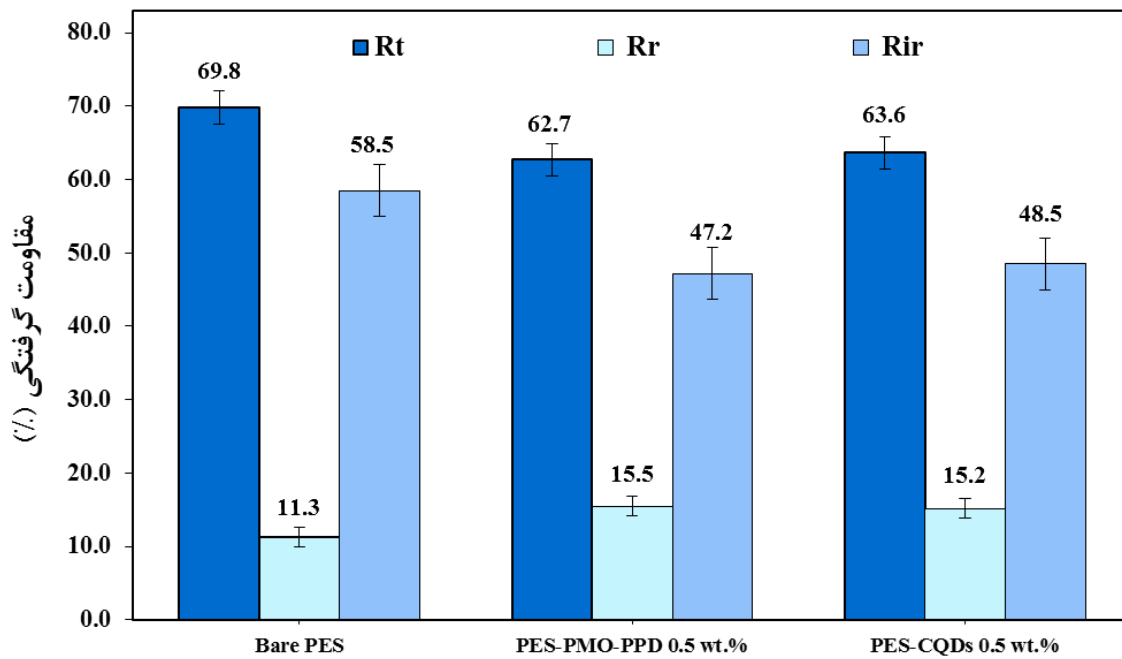
شکل ۵. شار بازه های زمانی برای غشاهای ساخته شده در ۳ مرحله: شار آب خالص (۶۰-+ دقیقه)، محلول BSA (۶۱ تا ۱۵۰ دقیقه)، شار ثانویه آب خالص (۱۵۱-+ دقیقه)

Fig. 5. Flux interval for fabricated membranes in 3 steps: pure water flux (0-60 min), BSA solution (61-150 min), and secondary flux of pure water



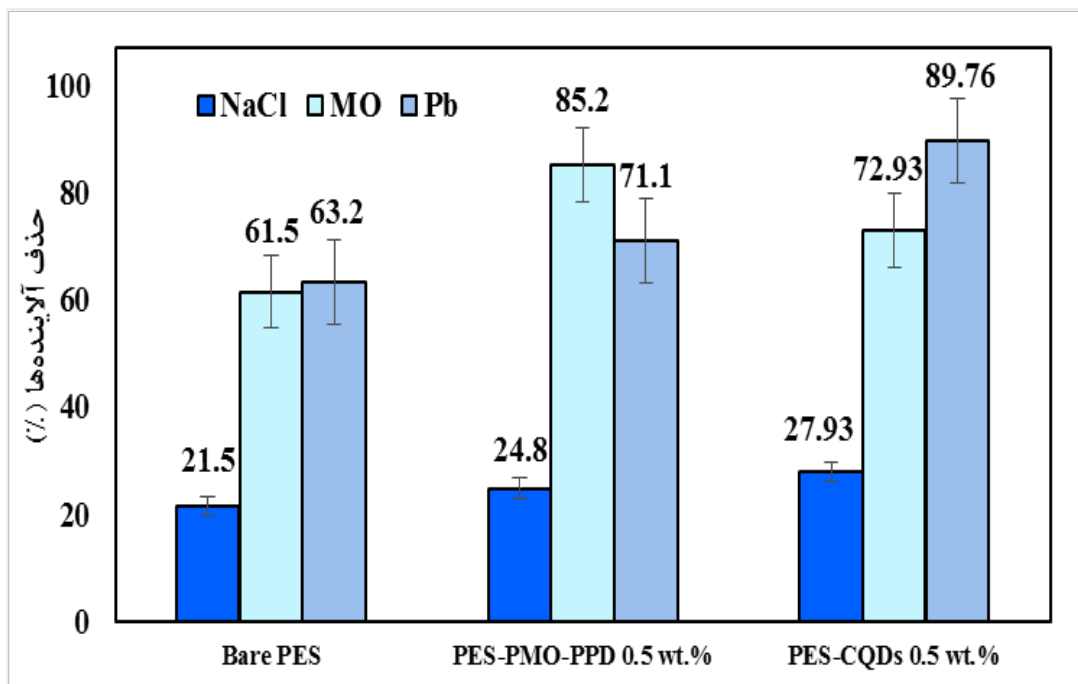
شکل ۶. میزان FRR برای غشاهای ساخته شده

Fig. 6. FRR rate for fabricated membranes



شکل ۷. پارامترهای مقاومت گرفتگی برای غشاهای ساخته شده

Fig. 7. Parameters of fouling resistance for fabricated membranes



شکل ۸. درصد حذف آلاینده‌ها برای غشاهای ساخته شده

Fig. 8. The percentage of pollutants removal for fabricated membranes

در حذف فلزات سنگین موثر است و تعادل بین اندازه حفرات، زبری سطح، بار سطحی و نوع فعل و انفعالات دلیل این روند است. به طوری که در هر دو نانوفیلتر به دلیل مقادیر بالای تخلخل و اندازه حفرات و حضور گروه‌های عاملی گفته شده موجب شار بسیار بالایی به نسبت غشاء Bare PES شده است. که از این‌رو، تعامل بالای سرب با سطح غشاهای ساخته شده با نانوفیلتر موجب افزایش سایت‌های جذب شده، که حذف سرب را در سیستم نانوفیلتراسیون بهبود بخشید [۳۸]. همچنین حضور نانوفیلرها با گروه‌های عاملی در ماتریس غشاء موجب شده که بار سطحی غشاهای ساخته شده منفی شده و موجب افزایش حذف الکترواستاتیکی یون‌های فلز سنگین با بار مثبت با سطح غشاهای مخلوط با بار منفی شده و در نتیجه موجب افزایش حذف فلز سنگین سرب شده است [۳۵]. میزان حذف NaCl کمتر را باید به مسیرهای سطحی مونتاژ شده در سطح غشاء نسبت داد، که نه تنها اجازه نفوذ آب را می‌دهد بلکه می‌تواند به یون‌های کوچک کلرید نیز اجازه نفوذ دهد [۱۸]. متفاوت بودن درصد حذف آلاینده‌ها در مقایسه نانوفیلترهای PMO-PPD و CQDs، به دلیل تفاوت در نوع گروه‌های عاملی این دو نانوفیلتر می‌باشد.

ضدگرفتگی غشاء را بسیار بهبود بخشیدند و متفاوت بودن این پارامترها در مقایسه نانوفیلترهای PMO-PPD و CQDs به دلیل تفاوت در نوع گروه‌های عاملی این دو نانوفیلتر می‌باشد.

### ۳-۲- حذف آلاینده‌ها

حذف آلاینده‌ها از پساب با استفاده از غشاهای ساخته شده و مقایسه دو نانوفیلتر PMO-PPD و CQDs در شکل ۸ نشان داده است. برای این منظور حذف نمک NaCl، رنگ MO و فلز سنگین سرب بررسی شد. درصد حذف آلاینده‌ها در غشاهای هر دو نانوفیلتر بیشتر از غشاء فاقد نانوفیلتر (Bare PES) مشاهده شد. وجود گروه‌های عاملی با بار منفی -NH<sub>2</sub> و -NH<sub>2</sub> برای نانوفیلتر PMO-PPD و گروه‌های عاملی کربوکسیل و کربونیل برای نانوفیلتر CQDs بر روی سطح غشاء به دلیل انحراف دونان می‌تواند موجب افزایش حذف رنگ‌هایی با بار منفی شده و همچنین ایجاد نیروی دافعه بین رنگ آنیونی و سطح غشاء، منجر به بهبود عملکرد جدایی رنگ MO از پساب در سیستم نانوفیلتراسیون غشائی شده است [۳۶]. برخی از عوامل از جمله اندازه حفرات به ویژه فعل و انفعالات الکترواستاتیکی



#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه PES و اصلاح شده با نانوفیلرهای سیلیسی PMO-PPD و کربنی CQDs برای افزایش کارایی شار و حذف آلاینده‌ها از پساب مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا نانوذره PMO بر اساس سورفاکتانت P-۱۲۳ و منبع سیلیس BTESE سنتز و با گروه آمینی PPD عامل‌دار شد. همچنین سنتز نانوذره CQDs از طریق روش تجزیه در اثر حرارت آسان و با منبع کربن سیتریک اسید انجام شد. سپس نانوذرات سنتز شده به عنوان نانوفیلرهای مناسب در ساخت غشاء به کار برده شدند. تصویر FE-SEM مورفولوژی سطحی نانوفیلر PMO-PPD را به صورت واحدهای طنابی-شکل و تصویر TEM نانوفیلر CQDs را به صورت نقاط کروی یکنواخت نشان دادند. الگوی XRD عامل‌دار شدن نانوذره PMO را با گروه PPD تایید کرد و آنالیز FTIR حضور گروه‌های آب دوست آمینی در نانوفیلر PMO-PPD و کربوکسیل و هیدروکسیل را در نانوفیلر CQDs تایید کرد. تصویر FE-SEM سطح بالای غشاها را صاف و بدون تراکم از نانوفیلرها، با ساختاری نامتقارن با لایه بالایی متراکم و لایه زیرین متخلخل برای مقطع عرضی غشاها نشان داد. همچنین با اضافه کردن نانوفیلرها با درصد وزنی ۰/۵ درصد موجب کاهش آنالیز زاویه تماس، و افزایش تخلخل و شعاع حفرات شدند که در نتیجه شار آب خالص را برای هر دو نانوفیلر افزایش داد. نتایج آزمایش‌های شار و پارامترهای ضدگرفتگی نشان دادند که افزودن نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs در ساختار غشاء موجب بهبود این خصوصیات به نسبت غشاء Bare PES شد. متفاوت بودن درصد حذف آلاینده‌ها در نانوفیلرهای PMO-PPD و CQDs، به دلیل تفاوت در نوع گروه‌های عاملی در آن‌ها می‌باشد که درصد حذف آلاینده‌ها در غشاهای ساخته شده با نانوفیلرها بیشتر از غشاء Bare PES بود. در مجموع می‌توان گفت که نانوفیلرهای سیلیسی PMO-PPD و کربنی CQDs به طور موفقیت آمیز موجب افزایش کارایی نانوفیلتراسیون غشائی شده است که می‌توان از آن‌ها برای کاربردهای محیط زیستی متنوعی از جمله تصفیه آلاینده‌های نمکی، رنگی و فلزات سنگین از پساب مورد استفاده قرار داد. از این رو، این فناوری به دلیل به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی (کاهش قیمت مواد در ساخت غشاء و تهیه سیستم نانوفیلتراسیون) را می‌توان در پروژه‌های کاربردی صنعتی از جمله واحدهای آب شیرین کن، صنعت نساجی، چرم و کاغذ، شرکت‌های آب و فاضلاب و توسعه منابع آب و نیرو توسعه داد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشکده منابع طبیعی-محیط زیست دانشگاه بیرجند، پژوهشکده علوم محیطی دانشگاه شهید بهشتی تهران و ستاد توسعه فناوری‌های آب، خشکسالی، فرسایش و محیط زیست معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری برای حمایت‌های مالی از مقاله تشکر و قدردانی می‌کنند.

#### منابع

- [1] Zhang P, Gong JL, Zeng GM, Deng CH, Yang HC, Liu HY, Huan SY. Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*. 2017 Aug 15;322:657-66.
- [2] Chen L, Li N, Wen Z, Zhang L, Chen Q, Chen L, Si P, Feng J, Li Y, Lou J, Ci L. Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application. *Chemical Engineering Journal*. 2018 Sep 1;347:12-8.
- [3] Akbari A, Remigy JC, Aptel P. Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2002 Aug 1;41(7):601-9.
- [4] Cheng R, Jiang Z, Ou S, Li Y, Xiang B. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Polymer bulletin*. 2009 Jan;62(1):69-77.
- [5] Salahshoor Z, Shahbazi A. Review of the use of mesoporous silicas for removing dye from textile wastewater. *European Journal of Environmental Sciences*. 2014 Dec 9;4(2).
- [6] Hedayatipour M, Jaafarzadeh N, Ahmadmoazzam M. Removal optimization of heavy metals from effluent of sludge dewatering process in oil and gas well drilling by nanofiltration. *Journal of environmental management*. 2017 Dec 1;203:151-6.
- [7] Kim Y, Logan BE. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from saline wastewater in bioelectrochemical systems. *Desalination*. 2013 Jan

- [16] Pang WY, Ahmad AL, Zaulkiflee ND. Antifouling and antibacterial evaluation of ZnO/MWCNT dual nanofiller polyethersulfone mixed matrix membrane. *Journal of environmental management*. 2019 Nov 1;249:109358.
- [17] Lee CH, Park SS, Choe SJ, Park DH. Synthesis of periodic mesoporous organosilica with remarkable morphologies. *Microporous and mesoporous materials*. 2001 Aug 1;46(2-3):257-64.
- [18] Sun H, Wu P. Tuning the functional groups of carbon quantum dots in thin film nanocomposite membranes for nanofiltration. *Journal of Membrane Science*. 2018 Oct 15;564:394-403.
- [19] Zhao DL, Chung TS. Applications of carbon quantum dots (CQDs) in membrane technologies: A review. *Water research*. 2018 Dec 15;147:43-9.
- [20] Malakootian M, Golpayegani AA, Rajabizadeh A. Survey of nanofiltration process efficiency in Pb, Cd, Cr and Cu ions removal from sulfate-containing waters. *J. Water. Wastewater*. 2013;5:13-20.
- [21] Kamari S, Shahbazi A. Biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 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*. 2020 Mar 1;243:125282.
- [22] Bao XY, Zhao XS, Li X, Chia PA, Li J. A novel route toward the synthesis of high-quality large-pore periodic mesoporous organosilicas. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004 Apr 15;108(15):4684-9.
- [23] De Canck E, Ascoop I, Sayari A, Van Der Voort P. Periodic mesoporous organosilicas functionalized with a wide variety of amines for CO<sub>2</sub> adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(24):9792-9.
- [24] He Y, Zhao DL, Chung TS. Na<sup>+</sup> functionalized carbon quantum dot incorporated thin-film nanocomposite membranes for selenium and arsenic removal. *Journal of Membrane Science*. 2018 Oct 15;564:483-91.
- [25] Sangeetha K, Sudha PN, Sukumaran A. Novel chitosan based thin sheet nanofiltration membrane for rejection
- 2;308:115-21.
- [8] Tabatabaei SH, Nourmahnad N, Kermani SG, Tabatabaei SA, Najafi P, Heidarpour M. Urban wastewater reuse in agriculture for irrigation in arid and semi-arid regions-A review. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. 2020;9(2):193-220.
- [9] Baghaie AH, Aghili F. Evaluation of Lead and Cadmium Concentration of Arak City Soil and Their Non-Cancer Risk Assessment in 2017. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2018;17(8):769-80. [10] Sharahi FJ, Shahbazi A. Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an efficient Pb (II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology. *Chemosphere*. 2017 Dec 1;189:291-300.
- [11] Shahbazi A, Younesi H, Badiei A. Functionalized nanostructured silica by tetradentate-amine chelating ligand as efficient heavy metals adsorbent: applications to industrial effluent treatment. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014 Sep;31(9):1598-607.
- [12] Shahbazi A. Comparison of adsorption efficiency of Triton X-100 surfactant from industrial wastewater using synthetic and natural zeolites: isotherm and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(3).
- [13] Tabatabaei SH, Liaghat A, Heidarpour M. Use of zeolite to control heavy metals in municipal wastewater applied for irrigation. *Japanese Journal of Ion Exchange*. Japanese Association of Ion Exchange Press. 2004;15:2-7.
- [14] Yang F, Sadam H, Zhang Y, Xia J, Yang X, Long J, Li S, Shao L. A de novo sacrificial-MOF strategy to construct enhanced-flux nanofiltration membranes for efficient dye removal. *Chemical Engineering Science*. 2020 Nov 2;225:115845.
- [15] Chai PV, Mahmoudi E, Teow YH, Mohammad AW. Preparation of novel polysulfone-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO mixed-matrix membrane for humic acid rejection. *Journal of Water Process Engineering*. 2017 Feb 1;15:83-8.

- permeation and antifouling performance. *Separation and Purification Technology*. 2020 Jan 2;230:115895.
- [33] Xu Z, Wu T, Shi J, Wang W, Teng K, Qian X, Shan M, Deng H, Tian X, Li C, Li F. Manipulating migration behavior of magnetic graphene oxide via magnetic field induced casting and phase separation toward high-performance hybrid ultrafiltration membranes. *ACS applied materials & interfaces*. 2016 Jul 20;8(28):18418-29.
- [34] Ekambaram K, Doraisamy M. 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*. 2017 Jul 20;525:49-63.
- [35] Kamari S, Shahbazi A. High-performance nanofiltration membrane blended by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-CS bionanocomposite for efficient simultaneous rejection of salts/heavy metals ions/dyes with high permeability, retention increase and fouling decline. *Chemical Engineering Journal*. 2020 Dec 2:127930.
- [36] Zinadini S, Zinatizadeh AA, Rahimi M, Vatanpour V, Zangeneh H, Beygzadeh M. Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Desalination*. 2014 Sep 15;349:145-54.
- [37] Xing L, Guo N, Zhang Y, Zhang H, Liu J. A negatively charged loose nanofiltration membrane by blending with poly (sodium 4-styrene sulfonate) grafted SiO<sub>2</sub> via SI-ATRP for dye purification. *Separation and Purification Technology*. 2015 May 26;146:50-9.
- [38] Mahmoudian M, Balkanloo PG, Nozad E. A facile method for dye and heavy metal elimination by pH sensitive acid activated montmorillonite/polyethersulfone nanocomposite membrane. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2018 Jan 1;36(1):49-57.
- of heavy metal chromium. *International journal of biological macromolecules*. 2019 Jul 1;132:939-53.
- [26] Mehrjo F, Pourkhabbaz A, Shahbazi A. 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*. 2021 Jan;263:128088.
- [27] Koulivand H, Shahbazi A, Vatanpour V. Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MDA nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*. 2019 May 1;145:64-75.
- [28] Koulivand H, Shahbazi A, Vatanpour V, Rahmandoust M. Novel antifouling and antibacterial polyethersulfone membrane prepared by embedding nitrogen-doped carbon dots for efficient salt and dye rejection. *Materials Science and Engineering: C*. 2020 Jun 1;111:110787.
- [29] Hou T, Guo K, Wang Z, Zhang XF, Feng Y, He M, Yao J. Glutaraldehyde and polyvinyl alcohol crosslinked cellulose membranes for efficient methyl orange and Congo red removal. *Cellulose*. 2019 May;26(8):5065-74.
- [30] Shahbazi A, Younesi H, Badieli A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*. 2011 Apr 1;168(2):505-18.
- [31] Nakai K, Oumi Y, Horie H, Sano T, Yoshitake H. Bromine addition and successive amine substitution of mesoporous ethylenesilica: Reaction, characterizations and arsenate adsorption. *Microporous and mesoporous materials*. 2007 Mar 23;100(1-3):328-39.
- [32] Koulivand H, Shahbazi A, Vatanpour V, Rahmandoust M. Development of carbon dot-modified polyethersulfone membranes for enhancement of nanofiltration,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

*F. Mehrjo, A. Shahbazi, A. R. Pourkhabbaz, Fabrication of nanofiltration membranes based on polyethersulfone and modified with silica and carbon nanofillers to increase the efficiency of flux and treatment of pollutants from wastewater, Amirkabir J. Civil Eng., 54(3) (2022) 1175-1190.*

**DOI:** [10.22060/ceej.2021.19388.7155](https://doi.org/10.22060/ceej.2021.19388.7155)

