

A PSf/Amino Acid-Modified Montmorillonite Mixed Matrix Membrane for Arsenic Removal from Water: Preparation and Evaluation of Its Properties

Elham Shokri^{1,2}, Reza Yegani^{1,2*}, and Naeimeh Kazemian³

1. Faculty of Chemical Engineering, 2. Membrane Technology Research Center, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

3. East Azerbaijan Province Water and Wastewater Company, P.O. Box: 1571, Tabriz, Iran

Received: 30 September 2016, accepted: 19 December 2016

ABSTRACT

Polysulfone (PSf) mixed matrix membranes were prepared by embedding pristine montmorillonite (Mt) together with amino acid (M-AA)-modified Mt in order to remove arsenic from water. The qualitative and quantitative comparisons were made between mixed matrix membranes and pure PSf membrane by FE-SEM, XRD, contact angle, AFM, pure water flux (PWF) and mechanical strength tests. The XRD and FTIR results showed that Mt was successfully modified with amino acid, and the amino functional groups were protonated. After modification with amino acid, the Zeta potential of Mt changed from negative to positive. Maximum improvement in PWF, porosity and hydrophilicity was obtained for PSf/Mt mixed matrix membrane due to hydrophilic properties of Mt. However, the modified Mt showed good interaction with PSf and increased the mechanical strength of mixed matrix membranes. Furthermore, the adsorption experiments showed the PSf/M-AA membranes with better arsenic removal efficiency because of positive surface charge of M-AA. The obtained results showed that by increasing M-AA content from 0 to 1.5 wt%, pure water flux, surface hydrophilicity, roughness, mechanical strength and arsenic adsorption capacity of the membranes increased. The neat PSf membrane showed a very low adsorption capacity for As (V), however the adsorption capacities of 1.4 and 16 mg/g were obtained for the mixed matrix membranes each containing 1.5 wt% of Mt and M-AA. Finally, membrane re-usability of the 1.5 wt% M-AA embedded PSf membrane was assessed by conducting five cycles of adsorption experiments and membrane regeneration in a dead-end filtration system. The obtained results confirmed the applicability of the prepared membrane for multiple cycles.

Keywords:

polysulfone,
mixed matrix membrane,
montmorillonite,
amino acid,
arsenic

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryegani@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Shokri E., Yegani R., and Kazemian N., A PSf/Amino Acid-Modified Montmorillonite Mixed Matrix Membrane for Arsenic Removal from Water: Preparation and Evaluation of Its Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 75-88, 2017.

ساخت و بررسی غشاهای ماتریس ترکیبی پلی سولفون - مونت موریلونیت اصلاح شده با اسید آمینه برای حذف آرسنیک از آب

الهام شکری^۱، رضا یگانی^{۱*}، نعیمه کاظمیان^۲

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵:

۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- مرکز تحقیقات جامع فناوری غشا

۳- تبریز، شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، صندوق پستی ۱۵۷۱

دریافت: ۱۳۹۵/۷/۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سیام، شماره ۱،

صفحه ۸۸-۷۵، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/jipst.2017.1463

چکیده

در این پژوهش، غشاهای ماتریس ترکیبی پلی سولفون (PSf) با پخش مونت موریلونیت طبیعی (Mt) و اصلاح شده با اسید آمینه (M-AA) برای حذف آرسنیک از آب ساخته شد. آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی، پراش پرتو X، میکروسکوپ نیروی اتمی، تعیین زاویه تماس، گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی برای مقایسه غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی سولفونی انجام شد. آزمون‌های طیف سنجی زیرقرمز و پراش پرتو X، اصلاح موفق مونت موریلونیت با اسید آمینه و پروتون دار بودن گروه عاملی آمینی را نشان داد. پتانسیل زتای مونت موریلونیت پس از اصلاح با اسید آمینه از منفی به مثبت تغییر یافت. بیشترین بهبود گذردهی آب خالص، تخلخل و خواص آبدوستی در غشای ماتریس ترکیبی PSf/Mt به دلیل خواص آبدوستی مونت موریلونیت به دست آمد. هرچند، مونت موریلونیت اصلاح شده برهم کنش بهتری با پلی سولفون داشت و مقاومت مکانیکی را بیشتر افزایش داد. افزون بر این، آزمون‌های جذب مشخص کرد، بازده حذف غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA به علت بار مثبت سطح مونت موریلونیت اصلاح شده، بهتر است. نتایج به دست آمده نشان داد، مقدار گذردهی آب خالص، آبدوستی، زبری، استحکام مکانیکی و ظرفیت جذب آرسنیک غشاهای PSf/M-AA با افزایش مقدار M-AA از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی بیشتر می شود. پلی سولفون خالص ظرفیت جذب ناچیزی نشان داد، در حالی که ظرفیت جذب غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی ۱/۵٪ وزنی Mt و M-AA به ترتیب تا ۱/۴ و ۱۶ mg/g به دست آمد. در نهایت، قابلیت استفاده مجدد غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA با ۱/۵٪ وزنی در پنج مرحله آزمون‌های جذب و کاهش در سامانه فیلترکردن انتهابسته بررسی شد. نتایج به دست آمده قابلیت استفاده غشای ساخته شده را برای چند مرحله متداول تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی

پلی سولفون،
غشای ماتریس ترکیبی،
مونت موریلونیت،
اسید آمینه،
آرسنیک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ryegani@sut.ac.ir

مقدمه

وجود آرسنیک در آب آشامیدنی از مشکلات اصلی جهان به‌ویژه کشورهای در حال توسعه به‌شمار می‌رود [۱]. آرسنیک در آب به‌طور عمده به شکل اکسی‌انیون‌های پنج‌ظرفیتی (آرسنات) و سه‌ظرفیتی (آرسنیت) یافت می‌شود. مقدار زیاد این ماده در آب موجب ایجاد بیماری‌های پوستی، شش، کبد و انواع سرطان‌ها شده و حتی در مقادیر بیشتر می‌تواند به مرگ منجر شود [۲]. با توجه به اثرهای خطرناک آرسنیک بر سلامتی انسان، سازمان بهداشت جهانی آب مقدار مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی را از حد مجاز ۵۰ ppb به ۱۰ ppb کاهش داده است [۳]. بدین ترتیب، تمایل کشورها و پژوهشگران برای گسترش روش‌های جدید حذف آرسنیک از آب افزایش یافته است. روش‌های مختلفی مانند رسوب‌دهی [۴]، انعقاد [۵-۷]، تبادل یون [۸]، جذب [۹-۱۱] و فیلتر کردن غشایی [۱۶-۱۲] برای حذف آرسنیک از آب استفاده شده‌اند. هر یک از این روش‌ها از لحاظ اقتصادی و کارایی مزایا و معایبی دارند که استفاده از آن‌ها را با مشکلاتی همراه می‌کند. برای مثال، جداسازی جاذب‌ها از آب در جذب ناپیوسته، کاهش فشار زیاد و طولانی بودن مسیر نفوذ در جذب ستونی از مشکلات اساسی روش جذب است که مهم‌ترین روش حذف آرسنیک به‌شمار می‌رود [۲۰-۱۷، ۳]. فرایندهای غشایی نیز به‌عنوان یکی از روش‌های مهم به‌طور فراوان برای حذف آرسنیک از آب استفاده شده‌اند. از میان فرایندهای غشایی، نانوفیلتر کردن و اسمز معکوس قابلیت حذف آرسنیک از آب را دارند که در مقایسه با غشاهای میکروفیلتر کردن و فرافیلتر کردن در فشار عملیاتی کارایی بیشتری داشته و هزینه‌بر هستند.

غشاهای میکروفیلتر کردن-فرافیلتر کردن با وجود مزایای زیاد از جمله کار در فشار کم، به دلیل متخلخل بودن، قابلیت حذف آرسنیک از آب را ندارند. در نتیجه، پژوهشگران بر توسعه فناوری‌های جدید کم‌هزینه و کارآمد برای حذف آرسنیک متمرکز شده‌اند. غشای جذبی پلیمری به‌عنوان دسته جدیدی از فرایندهای غشایی، می‌تواند روش مناسبی برای حذف آلاینده‌های کوچک از آب در فشار عملیاتی کم باشد [۲۳-۲۱، ۱۷]. ایده غشای جذبی پلیمری برای اولین بار در فرایندهای زیستی مطرح شده و سپس در سال‌های اخیر برای حذف آلاینده‌های فلزی از جمله آرسنیک [۲۶-۲۴، ۱۸]، فلئوئورید [۲۰]، سرب [۲۷]، سولفور [۱۹] و مواد فنولی [۲۸] از آب توسعه یافته است. غشاهای جذبی پلیمری دسته‌ای از غشاهای میکروفیلتر کردن-فرافیلتر کردن هستند که گروه‌های عاملی با جفت‌کننده‌های شیمیایی در سطوح داخلی حفره‌های غشای پلیمری قرار گرفته یا جاذب‌های معدنی درون ماتریس پلیمری پخش شده‌اند. غشاهای ساخته شده با

پخش ذرات معدنی درون ماتریس پلیمری، غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی نامیده می‌شوند که هم‌زمان گزینش‌پذیری روش جذب با ساخت آسان و گذردهی زیاد غشاهای میکروفیلتر کردن-فرافیلتر کردن را دارند [۲۹، ۲۲، ۲۱].

مسئله مهم در کارایی غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی مربوط به انتخاب ماده معدنی به‌عنوان جاذب با ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری زیاد، قیمت کم و کاهش‌پذیری مناسب است [۱۷]. در پژوهش‌های متعددی، مواد معدنی متفاوتی مانند اکسید فلزی آهن-منگنز [۲۴]، زیرکونیا [۱۸] و نانولوله‌های تیتانیم [۲۵] درون ماتریس پلیمری پخش شده و برای حذف آرسنیک از آب استفاده شده‌اند. مشکل اساسی مطرح شده در غشاهای ماتریس ترکیبی تهیه شده در پژوهش‌های پیشین، خروج اکسیدهای فلزی به داخل جریان آب و قیمت زیاد آن‌هاست. بهترین راه‌حل برای مشکل مطرح شده درباره اکسیدهای فلزی، استفاده از مواد طبیعی ارزان‌قیمت و غیرسمی با قدرت جذب و گزینش‌پذیری زیاد درون ماتریس پلیمری است. در این زمینه، Chatterjee برای اولین بار از لاتریت به‌عنوان جاذب طبیعی برای پخش در پلیمر و حذف آرسنیک استفاده کرد که البته بازده نسبتاً کمی در مقایسه با غشاهای اکسید فلزی داشت [۳۰].

از میان مواد طبیعی، کانی‌های خاک‌رس به‌ویژه مونت‌موریلونیت (Mt) به دلیل داشتن قیمت کم، سطح به حجم زیاد و قدرت لایه‌لایه شدن از جمله پرکننده‌هایی به‌شمار می‌روند که در داخل ماتریس پلیمری و غشاهای متخلخل پخش شده و در کارهای دیگر به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها استفاده شده‌اند [۳۴-۳۱]. مونت‌موریلونیت از خاک‌های رس معدنی رده اسمکتیت‌ها به‌شمار می‌رود که هر لایه آن متشکل از یک هشت‌وجهی آلومینیمی بوده که بین دو لایه سیلیسی ساندریج شده است. لایه‌ها در جهت‌های a و b پیوسته هستند و نیروهای ضعیف بین‌مولکولی اجازه ورود آب و سایر مولکول‌ها را به داخل لایه‌ها می‌دهد. ساختار مونت‌موریلونیت در **طرح** ۱ نشان داده شده است.

جانیشینی آهن یک‌شکل (isomorph) به جای آلومینیم یا کلسیم جای منیزیم و آهن در مونت‌موریلونیت باعث ایجاد بار الکتریکی منفی در لایه‌ها شده و همین موضوع باعث می‌شود که Mt اصلاح‌نشده جاذب خوبی برای حذف آلاینده‌های آنیونی مانند آرسنیک نباشد [۳۵، ۱۰]. برای استفاده از مزایای Mt به‌عنوان جاذب ارزان و غیرسمی برای پخش در ماتریس پلیمری و حذف آلاینده معدنی، لازم است تا کاتیون‌های بین لایه‌ای آن را با مولکول‌های آلی اصلاح کرده و بار سطحی را از منفی به مثبت تغییر داد. برای اصلاح Mt از مواد سطح‌فعال متعددی استفاده شده است که از میان آن‌ها، خاک‌های رس

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌سولفون (PSf) با نام تجاری Udel P-1700 ساخت شرکت Solvay بلژیک به‌عنوان پلیمر استفاده شد. N-متیل‌پیرولیدون (NMP)، پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) با وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ g/mol به ترتیب به‌عنوان حلال و افزودنی از شرکت Merck تهیه شده و برای ساخت غشا استفاده شد. خاک رس اصلاح‌نشده سدیم مونت‌موریلونیت با نام تجاری کلویزیت Na⁺ (Cloisite) با ظرفیت تبادل یون ۹۲/۶ meq/100g از شرکت Southern Clay آمریکا تهیه شد که توزیع اندازه ذرات آن در جدول ۱ آمده است.

مونت‌موریلونیت پس از اصلاح با آرژنین (۹۹٪ ۱۷۴/۲۰ g/mol)، داخل ماتریس پلیمری استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه فراصوت Sonopuls HD3200، ساخت شرکت Bandelin، پراش سنج پرتو X مدل D500 Siemens ساخت آلمان، طیف‌سنج VERTEX 70 FTIR ساخت آلمان، دستگاه پتانسیل زتا مدل ZEN 3600، میکروسکوپ الکترونی پوششی مجهز به تفنگ الکترون گسیل میدانی مدل MIRA3 FEG-SEM Tescan، دستگاه کشش مدل STAM-D ساخت شرکت ستام ایران، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل PGX ساخت شرکت Thwing-PGX، Albert Instrument، دستگاه جذب اتمی مدل Varian 220-Graphite، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Nanosurf Mobile و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Nanosurf به‌کار گرفته شد.

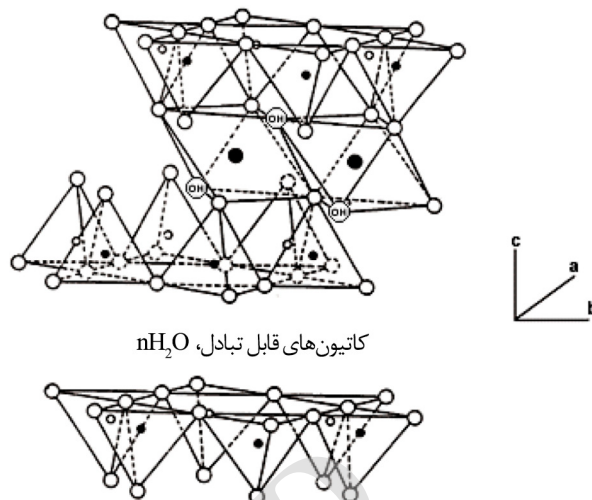
روش‌ها

اصلاح و بررسی ساختاری Mt با اسید آمینه

اصلاح خاک رس با جانشین‌کردن یون‌های مثبت سدیم Mt با اسید آمینه با روش تبادل یون انجام شد. بدین منظور، ابتدا ۰/۲ g از Mt در ۲۵ mL آب مقطر به مدت ۱۲ h در دمای ۳۰°C پخش شد. در ظرف دیگری مقدار معینی از Arg معادل سه برابر ظرفیت کاتیونی Mt در ۲۵ mL

جدول ۱- توزیع اندازه ذرات مونت‌موریلونیت.

اندازه ذرات (μm)	فراوانی ذرات (%)
۱۳>	۹۰
۶>	۵۰
۲>	۱۰



منیزیم، آهن، آلومینیم ●
سیلیکون، گاهی آلومینیم ○
هیدروکسیل (OH) ●
اکسیژن ○

طرح ۱- ساختار مونت‌موریلونیت [۱۶].

اصلاح‌شده با گروه‌های آمین دار در جذب آلاینده‌ها از آب کارآمدتر هستند [۲،۳۶،۳۷].

با وجود کارآمدی خاک‌های رس اصلاح‌شده با گروه‌های آمینی متداول مانند کاتیون‌های چهارتایی آمونیوم، مشکل استفاده از حلال‌ها و مواد سطح‌فعال خطرناک برای محیط زیست مطرح است که احتمال خارج شدن آن‌ها به داخل آب وجود دارد. برای حل این مشکل و بهره‌مندی از قابلیت Mt اصلاح‌شده با گروه‌های آمینی در جذب آلاینده‌های با بار منفی، در این پژوهش از اسید آمینه‌ها استفاده شد که اصلاح‌کننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر، غیرسمی و حتی در مقادیر کم لازم برای بدن هستند.

اسید آمینه‌ها گروه‌های عاملی آمینی و کربوکسیلی دارند و در pHهای مختلف می‌توانند بار مثبت، منفی و خنثی داشته باشند. اسید آمینه آرژنین (Arg) به دلیل داشتن pH ایزوالکتریک برای اصلاح Mt با روش ساده تبادل کاتیون بسیار استفاده شده است. در این پژوهش، غشاهای جدید ماتریس ترکیبی پلی‌سولفون با مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده (M-AA) ساخته شد و اثر افزودن ذرات خاک رس اصلاح‌شده بر ساختار و عملکرد غشا در حذف آرسنیک از آب بررسی شد. ارزیابی ذرات اصلاح‌شده با استفاده از آزمون‌های FTIR، XRD و پتانسیل زتا و بررسی غشا با آزمون‌های XRD، FE-SEM، تخلخل، گذردهی آب خالص، استحکام مکانیکی، زاویه تماس و AFM انجام شد. در نهایت عملکرد غشاهای پلیمری ساخته شده در حذف آرسنیک با استفاده از آزمون‌های ایستا و پویا بررسی شد.

اصلاح شده و نحوه پراکنش ذرات خاک رس درون ماتریس پلیمری غشاهای ماتریس ترکیبی استفاده شد. آند دستگاه از جنس مس بوده و آزمون در محدوده ۲۰ برابر ۵۰-۲ انجام شد. در این روش با تاباندن پرتو X به نمونه، پرتو بازتابیده اندازه گیری می شود که با توجه به طول موج پرتو (λ)، فاصله صفحه های خاک رس با استفاده از قانون براگ ($n\lambda = 2d \sin\theta$) محاسبه می شود.

آزمون طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

آزمون FTIR برای مطالعه ساختار شیمیایی و گروه های شیمیایی خاک های رس اصلاح شده با استفاده از طیف سنج FTIR در بازه عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

آزمون پتانسیل زتا

پتانسیل زتای Mt و Mt-AA در pH های مختلف اندازه گیری شد. pH های متفاوت با استفاده از کلریدریک اسید و سود تنظیم شد.

میکروسکوپ الکترونی پوشی گسیل میدانی (FE-SEM)

برای مطالعه کیفی ساختار غشاها از میکروسکوپ الکترونی پوشی مجهز به تفنگ الکترون گسیل میدانی استفاده شد. برای مشاهده سطح مقطع عرضی غشاها، نمونه ها در نیتروژن مایع شکسته شده و پس از پوشش دهی با طلا، تصویربرداری در ولتاژ ۵ kV انجام شد.

تخلخل غشا

برای تعیین تخلخل غشا از روش غوطه وری ASTM D3800 استفاده شد. در این روش، نمونه های غشایی در ابعاد کوچک برش خورده به مدت ۲۴ h درون محلول ایزوبوتانول غوطه ور شدند. وزن نمونه های برش خورده پیش و پس از خیس شدن دقیق اندازه گیری شده و مقدار تخلخل غشا از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\varepsilon = \frac{(w_w - w_d)/\rho_w}{(w_w - w_d)/\rho_w + w_d/\rho_p} \times 100 \quad (1)$$

آب مقطر حل شد. در حالی که pH محلول با اضافه کردن کلریدریک اسید ۰/۱ مولار روی عدد ۳ تنظیم شده بود. در ادامه، محلول دارای Arg به محلول حاوی ذرات Mt اضافه شده و به مدت ۴ h در دمای 70°C همزده شد. پس از مشاهده رسوب ذرات، محلول درون دستگاه مرکزگریز با سرعت زیاد قرار گرفت و پس از چند بار شست و شو با آب مقطر به مدت ۱۲ h درون گرمخانه با دمای 70°C خشک شد.

ساخت غشا

برای ساخت غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلیمری از روش جدایی فاز با ضدحلال استفاده شد. ترکیب درصد محلول اولیه غشاهای ساخته شده در جدول ۲ آمده است. برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی، ابتدا مقدار معینی از Mt یا M-AA در مقدار مشخصی از حلال NMP به کمک امواج فراصوت در دستگاه، Sonopuls HD3200 پخش شد. هم زمان، ۷/۸ g پلی سولفون و ۲/۶ g پلی اتیلن گلیکول به تعلیق ذرات خاک رس و حلال اضافه و در دمای 60°C به مدت ۸ h همزده شد تا محلول همگن پلیمری حاصل شود. پس از حصول محلول همگن، اجازه داده شد تا حباب های هوا از محلول خارج شوند. سپس، مقداری از محلول همگن روی شیشه ریخته شده و به وسیله تیغه راهنما با ضخامت $150 \mu\text{m}$ روی شیشه کشیده شد. مجموعه شیشه و محلول کشیده شده بلافاصله داخل حمام آب با دمای 40°C انداخته شد تا جدایی فاز رخ دهد. غشاها به مدت سه روز در آب قرار گرفتند و پس از اتمام جدایی فاز، در دمای 70°C به مدت ۲۴ h خشک شدند. ضخامت نمونه ها پس از خشک شدن تا $120 \mu\text{m}$ کاهش یافت.

بررسی ساختاری M-AA و غشاهای ماتریس ترکیبی

آزمون پراش پرتو X (XRD)

از پراش سنج پرتو X (آزمون XRD) با ولتاژ ۳۵ kV و جریان ۳۰ mA برای اطلاع از فاصله صفحه های لایه ای Mt در نمونه های

جدول ۲- ترکیب درصد وزنی محلول های اولیه ساخت غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی سولفون.

غشا	نسبت خاک رس به PSf	PSf (%wt)	PEG (%wt)	NMP (%wt)	مقدار خاک رس (%wt)
PSf	-	۱۵	۱۰	۷۵	-
PSf/MAA-۰/۵	۰/۵	۱۴/۹۲۵	۱۰	۷۵	۰/۰۷۵
PSf/MAA-۱/۰	۱	۱۴/۸۵	۱۰	۷۵	۰/۱۵
PSf/MAA-۱/۵	۱/۵	۱۴/۷۷۵	۱۰	۷۵	۰/۲۲۵
PSf/Mt-۱/۵	۱/۵	۱۴/۷۷۵	۱۰	۷۵	۰/۲۲۵

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

در ادامه، سینتیک جذب روی غشایی بررسی شد که بیشترین مقدار ظرفیت جذب را داشته است. بدین منظور، مقدار 0.1 g از غشای نمونه در 100 mL محلول آرسنیک با غلظت 100 ppb قرار داده شد که ده برابر حد مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی است. محلول با سرعت 180 rpm همزده شده و غلظت آرسنیک در محلول در بازه‌های زمانی مختلف سنجیده شد. در نهایت، بازه حذف آرسنیک از معادله (۴) محاسبه شد.

عملکرد دینامیکی غشا در فیلتر کردن انتهابسته

غشای انتخاب شده با بیشترین مقدار جذب در مدول انتهابسته مشابه مدول آزمون گذردهی آب خالص قرار داده شد. غلظت آرسنیک خوراک در 100 ppb تنظیم شد. پس از گذردهی 500 mL محلول آرسنیک‌دار، غلظت آرسنیک در جریان عبوری سنجیده شده و بازه حذف محاسبه شد. در ادامه، غشا با عبور 50 mL محلول سود شست‌وشو داده و مرحله دوم گذردهی محلول آرسنیک آغاز شد. این عملیات تا پنج مرحله انجام شده و کارایی غشای ماتریس ترکیبی ساخته شده در حذف آرسنیک از آب بررسی شد.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری Mt اصلاح شده با اسید آمینه

نتایج آزمون پراکنش پرتو X نمونه‌های Mt و $M-AA$ در شکل ۱ نشان داده است. طبق نتایج حاصل شده، پیک مشاهده شده در 2θ برابر $8/84^\circ$ مربوط به فاصله صفحه‌های 0.98 nm است. با اصلاح Mt ، فاصله صفحه‌ها تا $1/3 \text{ nm}$ افزایش یافته و پیک شاخص از $8/84^\circ$ به $6/95^\circ$ انتقال یافت. افزایش فاصله صفحات Mt ، تأییدکننده اصلاح موفق آن با اسید آمینه Arg است. با توجه به اندازه عرض مولکول Arg (3 \AA) و افزایش فاصله صفحه‌ها به اندازه $3/2 \text{ \AA}$ می‌توان انتظار داشت که آرایش مولکول‌های Arg بین صفحه‌های Mt به شکل تک‌لایه باشد [۴۰].

شکل ۲ نتایج آزمون FTIR را برای نمونه‌های Mt و $M-AA$ نشان می‌دهد. در طیف Mt ، نوارهای جذبی در اعداد موجی $3650-3400 \text{ cm}^{-1}$ ، 1658 ، $1500-1000$ و $600-400$ به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آب موجود در Mt ، ارتعاش‌های خمشی H-O-H، ارتعاش‌های کششی Si-O و در نهایت ارتعاش‌های خمشی Si-O و Al-O است. همان‌طور که

در این معادله، W_h و W_w به ترتیب وزن نمونه خشک و تر و ρ_p و ρ_w به ترتیب چگالی پلیمر و ایزوبوتانول است [۳۸].

گذردهی آب خالص

از سامانه انتهابسته استفاده شده در مقاله جعفرزاده و همکاران [۳۹]، برای محاسبه گذردهی آب خالص غشا استفاده شد. غشا با قطر $2/5 \text{ cm}$ در داخل مدول غشایی قرار گرفته و پس از فشرده شدن به مدت 30 min در فشار 2 bar ، زیر فشار $1/5 \text{ bar}$ قرار گرفت. در نهایت گذردهی آب خالص در حالت پایا در فشار $1/5 \text{ bar}$ از معادله (۲) محاسبه شد:

$$J_0 = \frac{M}{A \cdot t} \quad (2)$$

در این معادله، J_0 حجم آب عبوری در واحد زمان و M ، t و A به ترتیب وزن آب عبوری، زمان جمع‌آوری آب و سطح غشاست.

استحکام مکانیکی

استحکام مکانیکی غشاها با دستگاه کشش اندازه‌گیری شد. برای انجام آزمون، نمونه‌ها در اندازه‌های مشخص برش خورده و با سرعت 10 mm/s کشیده شدند. هر غشا حداقل سه مرتبه بررسی و متوسط نتایج گزارش شد.

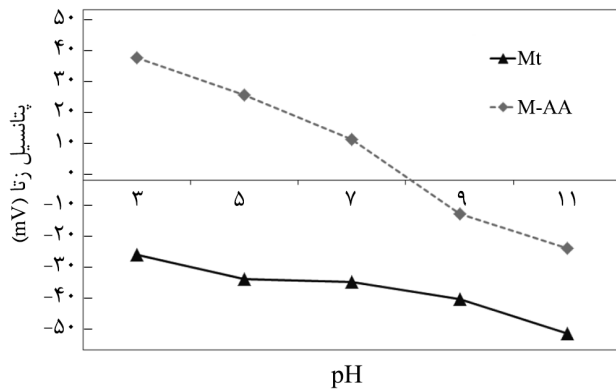
اندازه زاویه تماس و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

مقدار آب‌دوستی سطح غشاها با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مطالعه شد. روی نمونه‌ها آب مقطر به حجم $4 \mu\text{L}$ قرار گرفت. زاویه تماس آب با سطح محاسبه شده و میانگین سه زاویه تماس گزارش شد. برای بررسی مقدار زبری سطح غشاها از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) Nanosurf استفاده شد.

بررسی همدمای جذب و سرعت واکنش در جذب ایستا

برای بررسی همدمای جذب، مقدار 0.1 g از غشاهای ساخته شده داخل 100 mL محلول آرسنیک با غلظت‌های 5 ، 10 ، 15 و 20 ppm قرار داده شد. نمونه به مدت 24 h با سرعت 180 rpm همزده شده و پس از رسیدن به تعادل، غلظت آرسنیک موجود در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی بررسی شد. مقدار ظرفیت یون جذب شده به ازای هر گرم غشای جذبی و بازه حذف به ترتیب از معادلات (۳) و (۴) محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M_m} \quad (3)$$

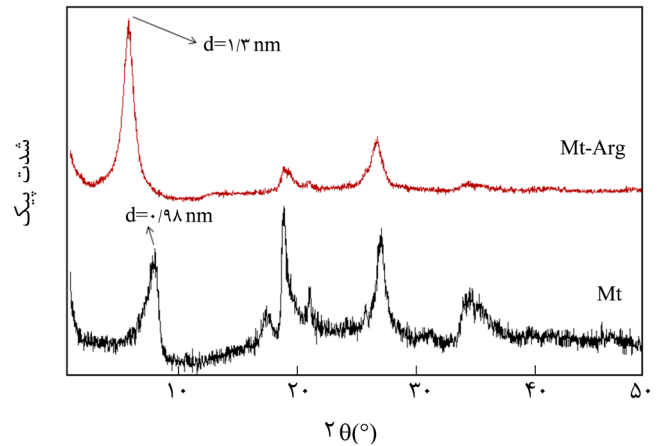


شکل ۳- پتانسیل زتای نمونه‌های Mt و M-AA.

آیون‌های آرسنیک را فراهم می‌کند. بار مثبت سطح نمونه M-AA در pH کم به علت پروتون‌دار بودن گروه‌های آمینی و بار منفی نمونه‌ها مربوط به از دست دادن پروتون گروه‌های کربوکسیلی در pH زیاد است.

بررسی ساختاری غشاها

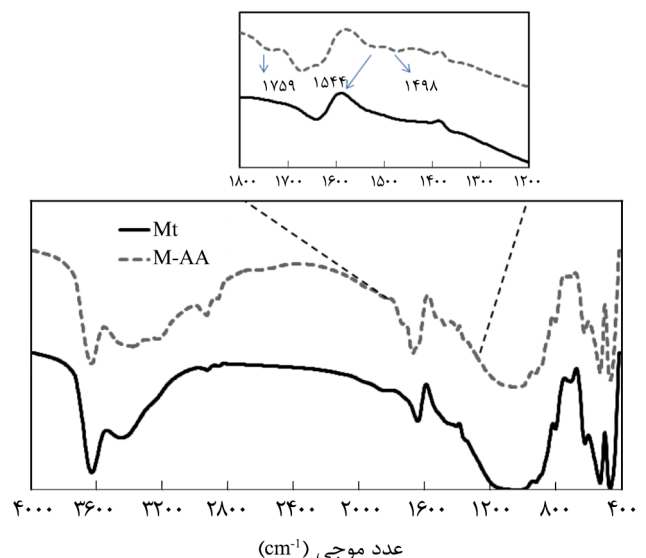
تصاویر FE-SEM مربوط به سطح مقطع غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی‌سولفونی دارای ۱/۵٪ وزنی Mt و M-AA در شکل ۴ نشان داده شده است. مشخص است، تمام غشاها ساختار نامتقارن با حفره‌های بزرگ، انگشتی شکل و سلولی دارند که ساختاری رایج در غشاهای ساخته شده به روش جدایی فاز با ضدحلال است [۴۲]. در ساختار غشای PSf حفره‌های بزرگ بیشتری در سطح مقطع عرضی غشا مشاهده می‌شود. با اضافه کردن Mt، حفره‌های بزرگ حذف شده و به شکل حفره‌های انگشتی باریک‌تر در عرض غشا کشیده شده است. در غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA، حفره‌های بزرگ نسبت به غشای خالص PSf کوچک‌تر شده و حفره‌های انگشتی نیز در عرض غشا کشیده‌تر هستند. باید توجه داشت، وجود افزودنی PEG می‌تواند به تشکیل حفره‌های بزرگ منجر شده و در ادامه مواد سطح فعال سازگار با ضدحلال باعث کوچک شدن حفره‌های بزرگ و تبدیل آن‌ها به حفره‌های یکنواخت و باریک‌تر در غشا شود [۴۳]. به همین دلیل، در غشای حاوی Mt که یک خاک رس معدنی آب‌دوست و سازگار با ضدحلال آب است، حفره‌های بزرگ کاملاً ناپدید شده و ساختار سطح مقطع عرضی غشا دارای حفره‌های منظم و باریک انگشتی شده است. با اصلاح Mt، مقدار آب‌دوستی آن کاهش یافته و آب‌گریزتر می‌شود. به همین دلیل با کاهش آب‌دوستی M-AA در مقایسه با Mt، مقدار رشد یکنواخت حفره‌های انگشتی کمتر است. سطح مقطع عرضی و سطح بالایی مربوط به غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA در ترکیب درصدهای مختلف در شکل ۵



شکل ۱- الگوی پراش پرتو X نمونه‌های Mt و M-AA.

در شکل ۲ مشخص است، در نمونه M-AA افزون بر پیک‌های شاخص مربوط به Mt، پیک‌های اعداد موجی ۱۴۹۸ و ۱۵۴۴ مربوط به گروه‌های آمینی Arg و پیک در ۱۷۵۹ مربوط به ارتعاش‌های کششی COOH است. عدم مشاهده پیک در عدد موجی ۱۴۱۲ که مربوط به گروه عاملی -COO- بوده حاکی از پروتون‌دار بودن گروه‌های آمینی و کربوکسیلی موجود در Arg بین لایه‌های سیلیکاتی Mt است [۴۰].

آزمون پتانسیل زتا برای تعیین بار سطحی نمونه‌های تهیه شده لازم و ضروری است. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. پتانسیل زتای Mt مطابق کارهای پیشین [۴۱] منفی به دست آمد، درحالی‌که برای نمونه‌های M-AA، با افزایش pH، پتانسیل زتا از مثبت به منفی تغییر یافت. مقدار مثبت پتانسیل زتا در pH کمتر از ۸ که نشان‌دهنده بار سطحی مثبت نمونه M-AA است، امکان جذب الکتروستاتیکی



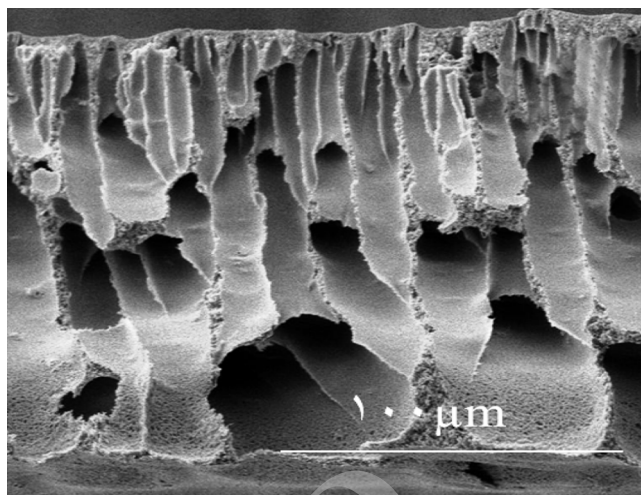
شکل ۲- طیف‌های FTIR نمونه‌های Mt و M-AA.

نشان داده شده است. با افزایش ترکیب درصد ذرات معدنی، اندازه حفره‌های بزرگ در سطح مقطع عرضی غشا کوچک‌تر شده و حفره‌های انگشتی کشیده‌تر شده‌اند. درباره اندازه حفره‌های سطحی نیز افزایش تعداد و تخلخل غشاها با زیاد شدن ترکیب درصد M-AA در ماتریس پلیمری قابل مشاهده است، علت آن می‌تواند مربوط به افزایش قدرت نفوذ راحت‌تر آب به داخل ماتریس پلیمری در زمان جدایی فاز باشد [۴۳،۴۴].

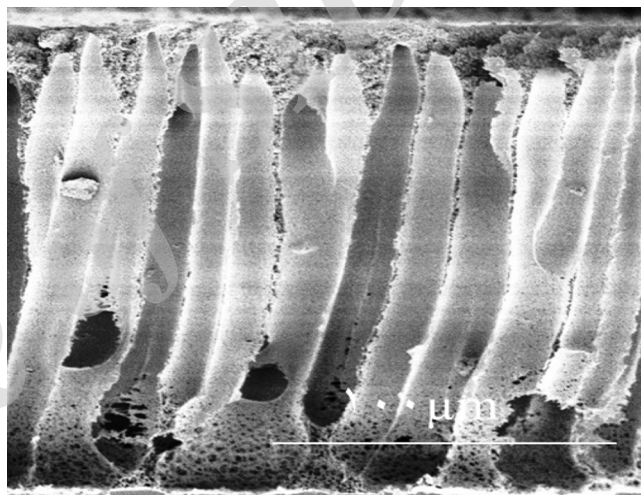
اثر وجود Mt و M-AA در اندازه زاویه تماس غشاهای ساخته شده در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار زاویه تماس PSf خالص 92° است. زاویه تماس غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA حاوی ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ وزنی اصلاح شده کمتر از غشای خالص PSf بود که حاکی از افزایش مقدار آب‌دوستی غشا با وجود ذرات است. افزون بر این نتایج نشان می‌دهد، زاویه تماس غشای PSf/Mt کمتر از غشای PSf/M-AA بوده که علت عمده آن کاهش مقدار آب‌دوستی Mt پس از اصلاح است.

تصاویر AFM غشاهای PSf، PSf/Mt و PSf/M-AA نیز در شکل ۷ نشان داده شده است. مقایسه زبری PSf/M-AA و PSf/Mt نشان‌دهنده زبری بیشتر غشای ماتریس ترکیبی با Mt اصلاح نشده است. از آنجا که Mt آب‌دوست‌تر از M-AA است و ذرات آب‌دوست‌تر بیشتر تمایل به حرکت به سمت سطح غشا را دارند، بیشتر زبری سطح را افزایش می‌دهند. به همین دلیل غشای ماتریس ترکیبی با ذرات Mt زبری بیشتری در مقایسه با غشاهای ماتریس ترکیبی با M-AA را دارد. مقایسه غشاهای PSf/M-AA در ترکیب درصد‌های مختلف نیز افزایش زبری غشا با افزایش ترکیب درصد ذرات را نشان می‌دهد که می‌تواند به علت افزایش مقدار آب‌دوستی غشا با وجود بیشتر ذرات اصلاح شده باشد.

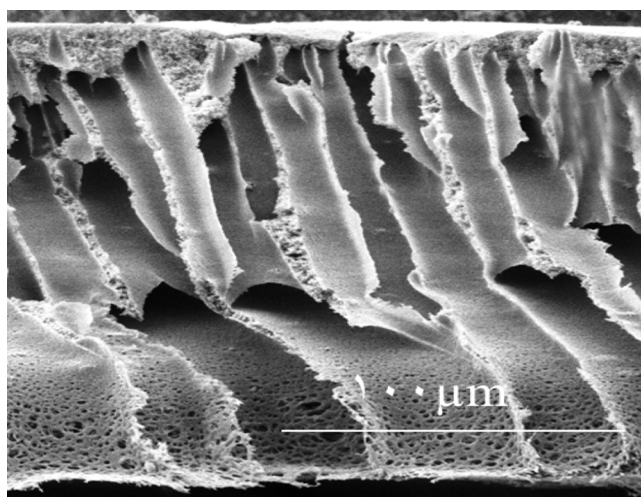
گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای PSf، ماتریس ترکیبی پلیمری PSf/M-AA در ترکیب درصد‌های وزنی مختلف و PSf/Mt در ۱/۵ وزنی در شکل ۸ نشان داده شده است. مقایسه نتایج غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA نشان می‌دهد، گذردهی آب خالص غشاها با افزایش ذرات با شیب ملایمی افزایش می‌یابد و این نتیجه می‌تواند به دلیل اندازه زیاد حفره‌های سطحی و حفره‌های انگشتی یکنواخت و کشیده شده در عرض غشا باشد. نتایج آزمون استحکام نیز افزایش استحکام مکانیکی غشاها را با وجود نانوذرات نشان می‌دهد که علت عمده آن اثر متقابل بین M-AA آلی‌دوست و زنجیرهای پلیمری است. مقایسه گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای خالص PSf و غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA در شکل ۸ نیز نشان می‌دهد، وجود Mt بیشتر از M-AA



(الف)

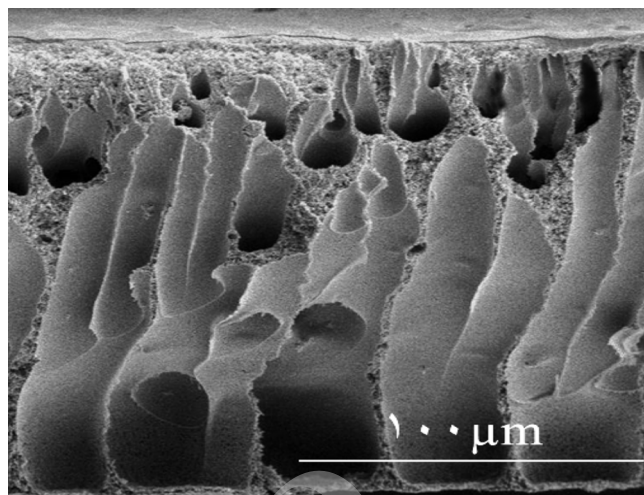
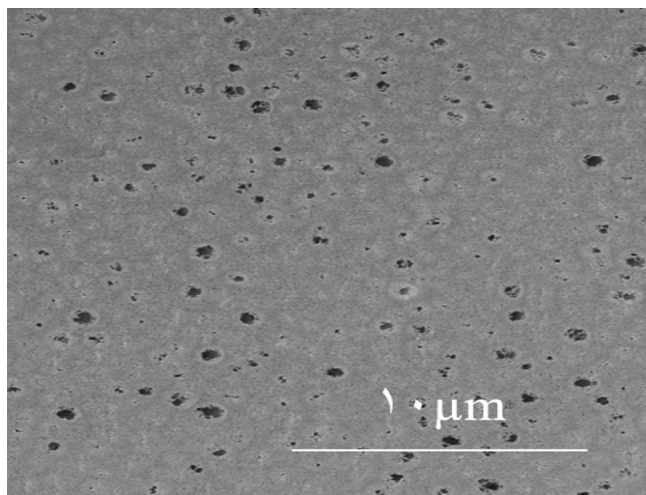


(ب)

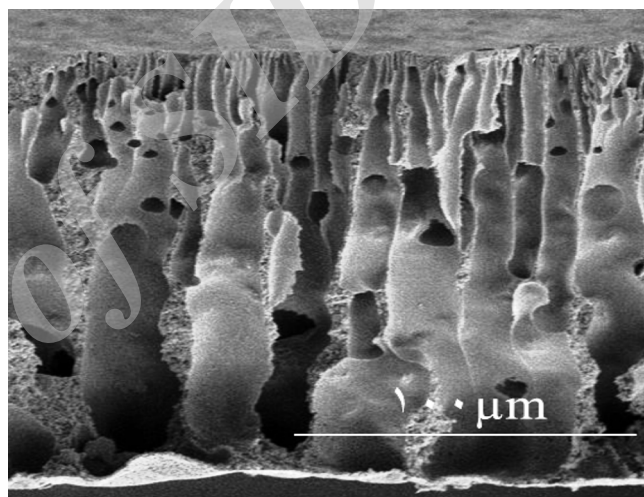
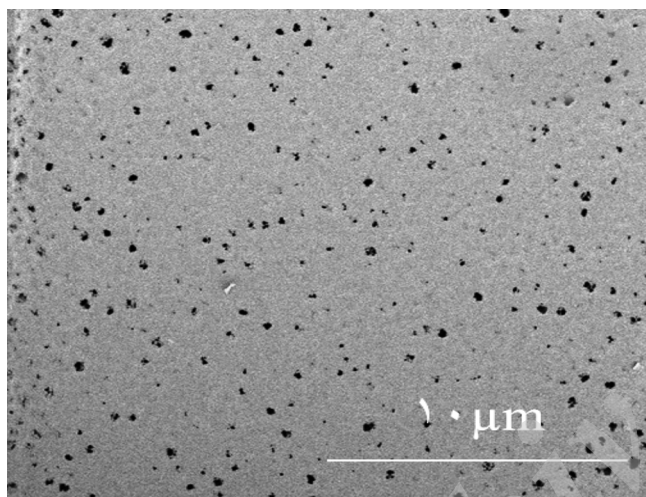


(ج)

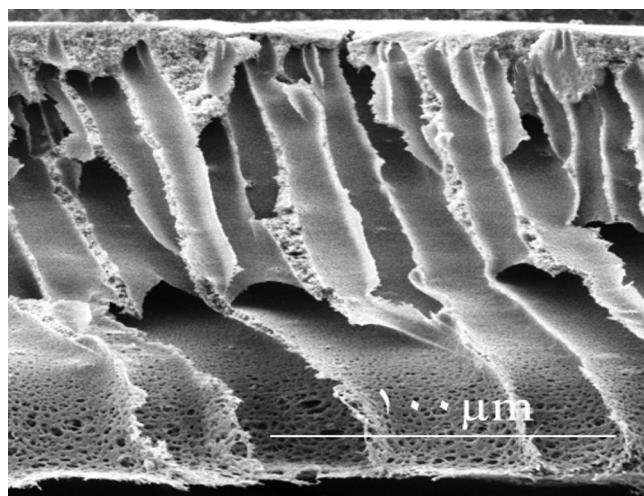
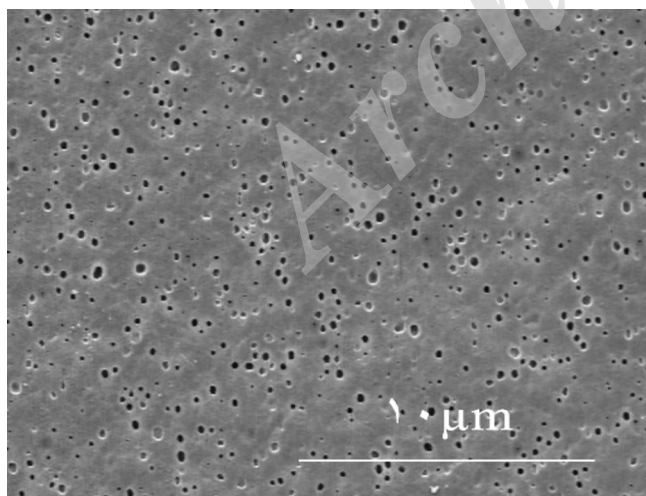
شکل ۴- تصاویر سطح مقطع عرضی غشاها: (الف) PSf، (ب) ۱/۵-PSf/Mt و (ج) ۱/۵-PSf/M-AA.



(الف)



(ب)

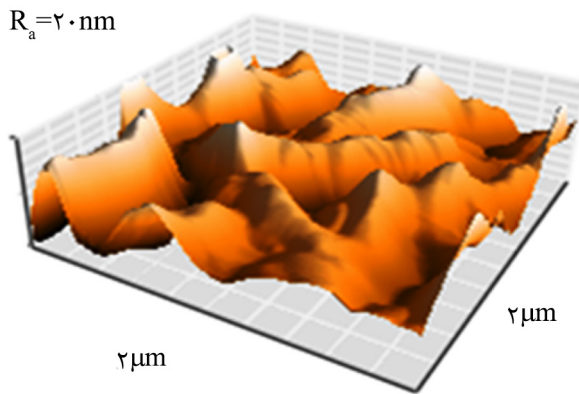


(ج)

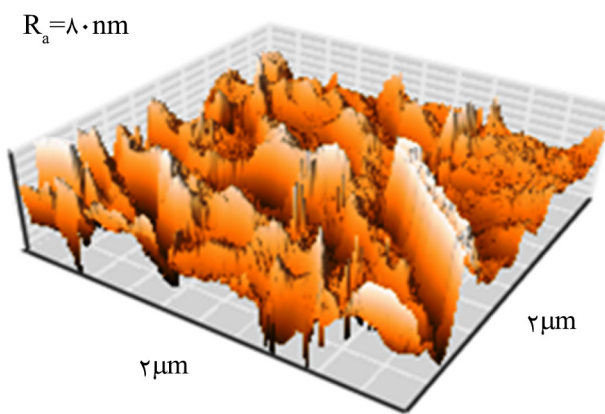
(۲)

(۱)

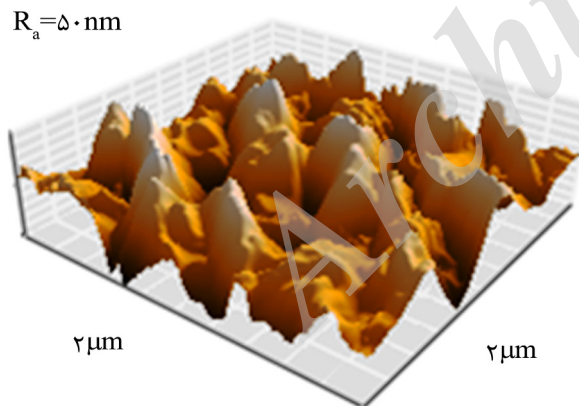
شکل ۵- تصاویر SEM از (۱) سطح مقطع عرضی و (۲) سطح رویی غشاهای: (الف) PSf/M-AA-۰/۵، (ب) PSf/M-AA-۱/۰ و (ج) PSf/M-AA-۱/۵.



(الف)



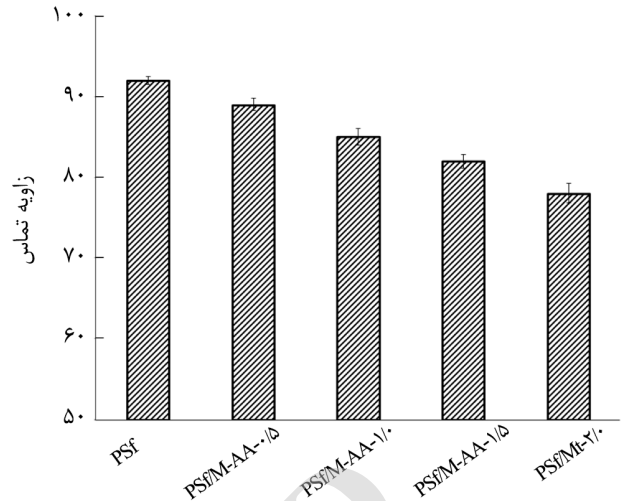
(ب)



(ج)

شکل ۷- تصاویر AFM غشاهای: (الف) PSf، (ب) PSf/Mt-1/5 و (ج) PSf/M-AA-1/5.

ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، غشای خالص PSf ظرفیت جذب بسیار کمی نسبت به آرسنیک نشان می‌دهد که علت آن نبود ذرات



شکل ۶- زاویه تماس غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی سولفون.

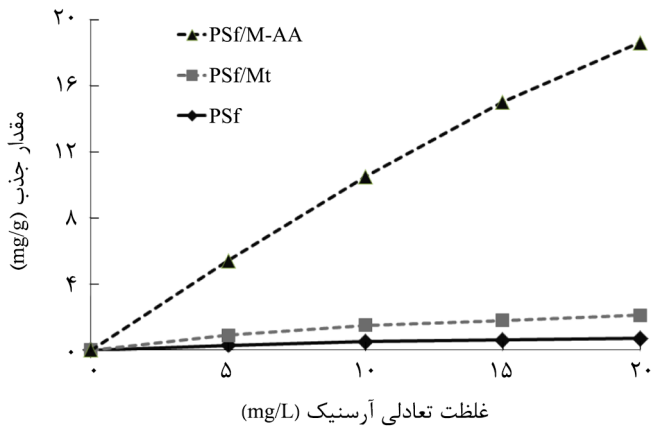
می‌تواند گذردهی آب خالص را افزایش دهد که احتمالاً به علت بیشتر بودن تخلخل سطحی به واسطه تعداد بیشتر حفره‌های سطحی است، در حالی که این غشا استحکام مکانیکی کمتری دارد. درباره نتایج آزمون استحکام مکانیکی که در شکل ۸ قابل مشاهده است، می‌توان ادعان داشت، اصلاح Mt با اسید آمینه باعث افزایش خاصیت آلی دوستی Mt شده و در نتیجه برهم‌کنش بین M-AA و زنجیرهای پلیمری افزایش می‌یابد. به همین دلیل استحکام مکانیکی غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA بیشتر از PSf/Mt است.

برای بررسی نحوه پراکنش Mt پیش و پس از اصلاح در داخل ماتریس پلیمری، آزمون پراش پرتو X از نمونه‌ها گرفته شد. نتایج این آزمون برای نمونه‌های PSf، Mt و غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA با ۱/۵٪ وزنی در شکل ۹ نشان داده شده است. برای Mt، پیک شاخص نشانگر فاصله صفحه‌های ۰/۹۸ nm است. برای غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/Mt و PSf/M-AA، افزون بر پیک مربوط به پلی سولفون خالص در ۲θ برابر ۱۷/۷° به ترتیب پیک‌هایی در ۴/۱۸° و ۵/۸° مشاهده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که پلیمر بین لایه‌های Mt وارد شده و فاصله لایه‌ها در غشا افزایش یافته است. مقایسه فاصله صفحه‌ها در نمونه‌های PSf/Mt و PSf/M-AA که به ترتیب ۱/۷ و ۱/۸۵ nm است، نشان‌دهنده نفوذ بهتر زنجیرهای پلیمری در غشای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA است. افزایش خاصیت آلی دوستی و فاصله صفحه‌های نمونه اصلاح شده به بهتر لایه‌لایه شدن رس در ماتریس پلیمری منجر می‌شود.

بررسی عملکردی غشاها

ظرفیت جذب تعادلی و سینتیک جذب

ارتباط بین ظرفیت جذب غشای خالص PSf و غشاهای ماتریس

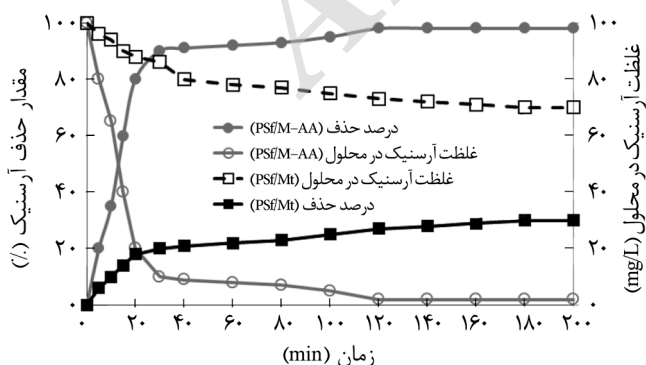


شکل ۱۰- مقدار جذب آرسنیک در غلظت‌های متفاوت اولیه آرسنیک برای غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی.

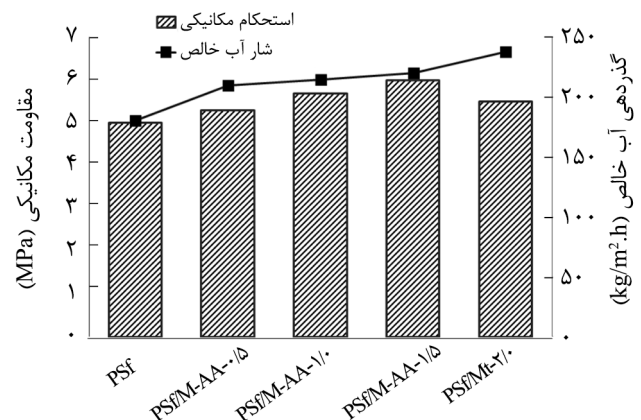
رسیده است. این درحالی است که سرعت جذب نمونه PSf/Mt کندتر بوده و حتی پس از ۲۰۰ min غلظت آرسنیک در آب به حد مجاز ۱۰ ppb نرسیده است.

عملکرد پویای غشا

برای مطالعه عملکرد پویای غشا، غشای PSf/M-AA-۱/۵ که بیشترین ظرفیت جذب و بازده حذف آرسنیک را داشت، مطالعه شد. غشای مدنظر در فیلترکردن انتهابسته برای خوراک ۵۰۰ mL آب دارای ۱۰۰ ppb آرسنیک استفاده شد. طبق روند توضیح داده شده در بخش دستگاه و روش‌ها، مقدار بازده حذف آرسنیک در هر مرحله فیلترکردن خوراک در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده، بازده ۹۸٪ را در مرحله اول نشان می‌دهد که می‌تواند غلظت آرسنیک در آب را تا ۲ ppb کاهش دهد. با افزایش تعداد مراحل

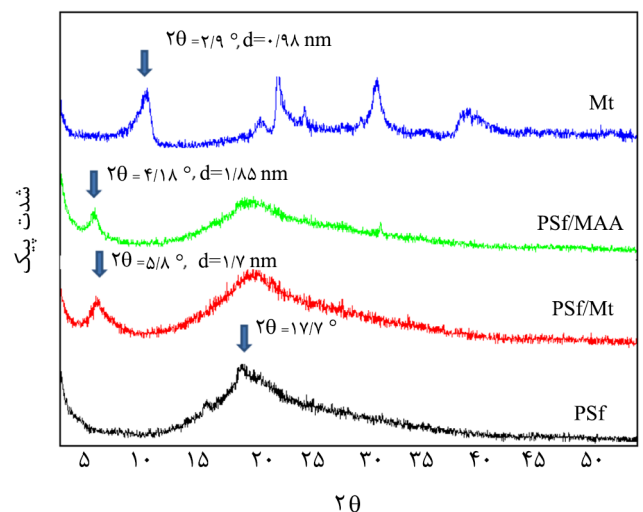


شکل ۱۱- درصد حذف آرسنیک و مقدار غلظت باقی‌مانده در محلول در زمان‌های مختلف جذب ایستا برای غشای خالص PSf و ماتریس ترکیبی PSf/M-AA-۱/۵.



شکل ۸- گذردهی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی پلی سولفون.

معدنی خاکرس به‌عنوان جاذب است. با پخش M-AA و Mt داخل ماتریس پلیمری، ظرفیت جذب غشاهای افزایش چشمگیری پیدا می‌کند. این افزایش قدرت جذب آرسنیک در غشای PSf/M-AA بیشتر است که می‌تواند به علت بار سطحی مثبت این نمونه طبق نتایج آزمون پتانسیل زتا باشد. سطح مثبت ذرات M-AA پخش شده در داخل غشا می‌تواند بهتر از Mt آنیون‌های آرسنیک را جذب کند. برای بررسی سینتیک جذب آرسنیک روی غشاهای ماتریس ترکیبی PSf/M-AA و PSf/Mt، بازده حذف و غلظت باقی‌مانده آرسنیک در محلول به‌عنوان تابعی از زمان در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، فرایند جذب برای نمونه PSf/M-AA سریع بوده و در ۳۰ min ابتدایی فرایند، ۹۰٪ از آرسنیک حذف شده و در نتیجه غلظت باقی‌مانده آرسنیک در آب به حد مجاز ۱۰ ppb



شکل ۹- نتایج آزمون پراش پرتو X برای غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی.

جدول ۳- پژوهش‌های انجام شده در زمینه جذب آرسنیک از آب با استفاده از غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی پلیمری.

ذره معدنی	پلیمر	غلظت آرسنیک در محلول اولیه (ppm)	ظرفیت جذب (mg/g)	تعداد مراحل بازیافت	مراجع
زیرکونیا	PVDF	۱۰۰	۲۰	۲	۴۵
Fe-MgO	PES	۱۰۰	۷۳	۲	۱۵
TiO ₂	PES	۲۰۰	۱۲۵	۱	۱۳
لاتریت	PAN	۱۰۰	۲/۵	۴	۸
M-AA	PSf	۲۰	۱۶/۵	۵	کار حاضر

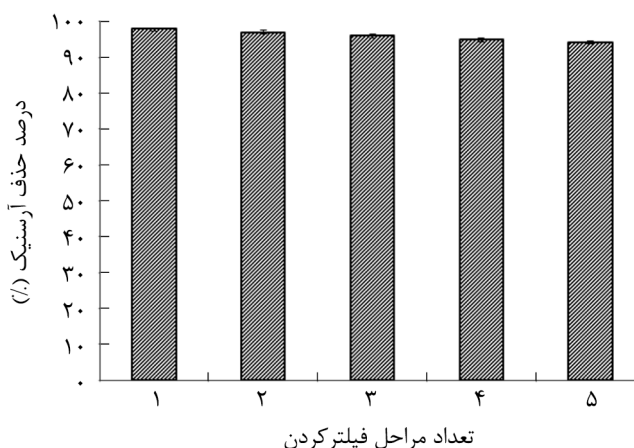
بازیافت در فیلترکردن است. قدرت کاهش زیاد این غشا طی پنج مرحله فیلترکردن، می‌تواند آن را در حذف آرسنیک به‌عنوان غشای جذبی کارآمد کند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از غشاهای جذبی ماتریس ترکیبی برای حذف آرسنیک از آب استفاده شد. غشاهای ماتریس ترکیبی از پلیمر پلی‌سولفون و مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح‌شده با اسید آمینه آرژنین ساخته شدند. غشاهای ساخته شده از لحاظ ساختاری و عملکردی در حذف آرسنیک بررسی شدند. آزمون‌های پراش پرتو X، طیف‌سنجی زیرقرمز و پتانسیل زتا، اصلاح موفق مونت‌موریلونیت با اسید آمینه آرژنین را تأیید کردند. با اضافه کردن ذرات M-AA و M-AA، حفره‌های بزرگ ظاهر شده در تصاویر FE-SEM پلی‌سولفون خالص در عرض غشا کشیده شدند. ذرات M-AA به دلیل آب‌دوستی بیشتر نسبت به M-AA سازگاری بیشتری با ضدحلال آب داشته و بیشتر به کشیده شدن حفره‌ها در عرض غشا منجر شدند. مقایسه غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی نشان داد، مقدار آب‌دوستی، گذردهی آب خالص، تخلخل سطحی و زبری سطح غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی ذرات M-AA نسبت به M-AA افزایش بیشتری یافته است. در غشاهای PSf/M-AA نیز بهبود خواص ساختاری با افزایش غلظت ذرات معدنی مشاهده شد. در آزمون‌های جذب ایستا، غشاهای حاوی M-AA به علت بار مثبت سطحی، عملکرد بسیار مناسبی در حذف آرسنیک از آب نشان دادند. غشای PSf/M-AA-۱/۵ برای فیلترکردن آب حاوی ۱۰۰ ppb آرسنیک طی پنج مرحله جذب و کاهش بررسی شد که بازده بیش از ۹۰٪ را نشان داد. این بازده نشان‌دهنده قابلیت غشای مزبور در کاهش غلظت آرسنیک به زیر حد مجاز طی پنج مرحله فیلترکردن است.

مقدار بازده کاهش پیدا می‌کند، اما این کاهش تا مرحله پنجم همچنان درصد حذف بیش از ۹۰٪ را نشان می‌دهد و بدان معنی است که غشای PSf/M-AA-۱/۵ می‌تواند به‌طور موفقیت‌آمیزی برای حذف آرسنیک استفاده شود.

چند غشای ماتریس ترکیبی برای حذف آرسنیک از آب استفاده شد که در **جدول ۳** آمده است. در مقایسه ظرفیت جذب این غشا با غشاهای پیشین باید توجه داشت که ظرفیت جذب ۱۶/۵ mg/g برای غلظت اولیه ۲۰ ppm در غشای ساخته شده به‌دست آمده است و این در حالی است که کارهای پیشین غلظت اولیه را ۱۰۰ ppm یا ۲۰۰ ppm انتخاب کرده‌اند. در این پژوهش به دلیل مشکلات وارد شدن آب با غلظت زیاد آرسنیک به محیط زیست، از غلظت‌های کمتر برای به‌دست آوردن ظرفیت جذب تعادلی استفاده شد. با در نظر گرفتن این توضیحات، غشای PSf/M-AA ظرفیت جذب قابل قبولی را در مقایسه با اکسیدهای فلزی نشان داده است. دومین مزیت این غشا در مقایسه با غشاهای پیشین مربوط به تعداد مراحل زیاد



شکل ۱۲- درصد حذف آرسنیک در فیلترکردن ۵۰۰ mL آب حاوی آرسنیک با غلظت ۱۰۰ ppb به‌وسیله غشای PSf/M-AA-۱/۵.

مراجع

- Smedley P.L. and Kinniburgh G., A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, *Appl. Geochem.*, **17**, 517-568, 2002.
- Ren X., Zhang Z., Luo H., Hu B., Dang Z., Yang C., and Li L. Adsorption of Arsenic on Modified Montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, **97-98**, 17-23, 2014.
- Sogaard E., *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*, Elsevier, Denmark, 299-300, 2014.
- Harper T.R. and Kingham N.W., Removal of Arsenic from Wastewater Using Chemical Precipitation Methods, *Water Env. Res.*, **64**, 200-203, 1992.
- Balasubramanian N. and Madhavan K., Arsenic Removal from Industrial Effluent Through Electrocoagulation, *Chem. Eng. Technol.*, **24**, 519-521, 2001.
- Parga J.R., Cocke D.L., Valverde V., Gomes J.A.G., Kesmez M., Moreno H., Weir M., and Mencer D., Characterization of Electrocoagulation for Removal of Chromium and Arsenic, *Chem. Eng. Technol.*, **28**, 605-612, 2005.
- Baskan M.B. and Pala A., A Statistical Experiment Design Approach for Arsenic Removal by Coagulation Process Using Aluminum Sulfate, *Desalination*, **254**, 42-48, 2010.
- Pakzadeh B. and Batista J.R., Surface Complexation Modeling of the Removal of Arsenic from Ion-Exchange Waste Brines with Ferric Chloride, *J. Hazard. Mater.*, **188**, 399-407, 2011.
- Pena M., Meng X., Korfiatis G.P., and Jing C., Adsorption Mechanism of Arsenic on Nanocrystalline Titanium Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1257-1262, 2006.
- Mohapatra D., Mishra D., Chaudhury G.R., and Das R.P., Arsenic (V) Adsorption Mechanism Using Kaolinite, Montmorillonite and Illite from Aqueous Medium, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **42**, 463-469, 2007.
- Yua X., Tonga S., Gea M., Wua L., Zuoa J., Cao C., and Song W., Synthesis and Characterization of Multi-Amino-Functionalized Cellulose for Arsenic Adsorption, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 380-387, 2013.
- Manna B. and Ghosh U.C., Adsorption of Arsenic from Aqueous Solution on Synthetic Hydrous Stannic Oxide, *J. Hazard. Mater.*, **144**, 522-531, 2007.
- Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M., and Blumenschein C.D., Kinetic and Thermodynamic Aspects of Adsorption of Arsenic onto Granular Ferric Hydroxide (GFH), *Water Res.*, **42**, 3371-3378, 2008.
- Chutia P., Kato S., Kojima T., and Satokawa S., Arsenic Adsorption from Aqueous Solution on Synthetic Zeolites, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 440-447, 2009.
- Guan X.H., Su T., and Wang J., Quantifying Effects of pH and Surface Loading on Arsenic Adsorption on Nano Active Alumina Using a Speciation-Based Model, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 39-45, 2009.
- Mandal S., Padhi T., and Patel R.K., Studies on the Removal of Arsenic (III) from Water by a Novel Hybrid Material, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 899-908, 2011.
- Ladhe A.R., Frailie P., Hua D., Darsillo M., and Bhattacharyya D., Thiol-functionalized Silica-Mixed Matrix Membranes for Silver Capture from Aqueous Solutions: Experimental Results and Modeling, *J. Membr. Sci.*, **326**, 460-471, 2009.
- Zheng Y.M., Zou S.W., Nanayakkara K.G., Matsuura T., and Chen J.P., Adsorptive Removal of Arsenic from Aqueous Solution by a PVDF/Zirconia Blend Flat Sheet Membrane, *J. Membr. Sci.*, **374**, 1-11, 2011.
- Lin L., Zhang L., Zhang C., Dong M., Liu C., Wang A., Chu Y., Zhang Y., and Cao Z., Membrane Adsorber with Metal Organic Frameworks for Sulphur Removal, *RSC Adv.*, **3**, 9889-9896, 2013.
- Chatterjee S. and De S., Adsorptive Removal of Fluoride by Activated Alumina Doped Cellulose Acetate Phthalate (CAP) Mixed Matrix Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **125**, 223-238, 2013.
- Yin J. and Deng B., Polymer-Matrix Nanocomposite Membranes for Water Treatment, *J. Membr. Sci.*, **479**, 256-275, 2015.
- Niedergall K., Bach M., Schiestel T., and Tovar G.E.M., Nanostructured Composite Adsorber Membranes for the Reduction of Trace Substances in Water: the Example of Bisphenol A, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 14011-14018, 2013.
- Farjadian F., Schwark S., and Ulbricht M., Novel Functionalization of Porous Polypropylene Microfiltration Membranes: Via Grafted Poly(aminoethyl methacrylate) Anchored Schiff Bases Toward Membrane Adsorbers for Metal Ions, *Polym. Chem.*, **6**, 1584-1593, 2015.
- Gohari R.J., Lau W.J., Matsuura T., and Ismail A.F., Fabrication and Characterization of Novel PES/Fe-Mn Binary Oxide UF Mixed Matrix Membrane for Adsorptive Removal of As(III)

- from Contaminated Water Solution, *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 64-72, 2013.
25. Gohari R.J., Lau W.J., Halakoo E., Ismail A.F., Korminouri F., Matsuura T., Gohari M. S.J., and Chowdhury M.N.K., Arsenate Removal from Contaminated Water by a Highly Adsorptive Nanocomposite Ultrafiltration Membrane, *New J. Chem.*, **35**, 8263-8272, 2015.
 26. Shokri E., Yegani R., Pourabbas B., and Kazemian N., Preparation and Characterization of Polysulfone/Organoclay Adsorptive Nanocomposite Membrane for Arsenic Removal from Contaminated Water, *Appl. Clay Sci.*, **132-133**, 611-620, 2016.
 27. Gohari R.J., Lau W.J., Matsuura T., Halakoo E., and Ismail A.F., Adsorptive Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by Novel PES/HMO Ultrafiltration Mixed Matrix Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **120**, 59-68, 2013.
 28. Mukherjee R. and De S., Adsorptive Removal of Phenolic Compounds Using Cellulose Acetate Phthalate-Alumina Nanoparticle Mixed Matrix Membrane, *J. Hazard. Mater.*, **265**, 8-19, 2014.
 29. Niedergall K., Bach M., Hirth T., Tovar G.E.M., and Schiestel T., Removal of Micropollutants from Water by Nanocomposite Membrane Adsorbers, *Sep. Purif. Technol.*, **131**, 60-68, 2014.
 30. Chatterjee S. and De S., Adsorptive Removal of Arsenic from Groundwater Using a Novel High Flux Polyacrylonitrile (PAN)-Laterite Mixed Matrix Ultrafiltration Membrane, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **1**, 227-243, 2015.
 31. Bae J.H., Song D.I., and Jeon Y.W., Adsorption of Anionic Dye and Surfactant from Water onto Organo Montmorillonite, *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 353-365, 2000.
 32. Naseem R. and Tahir S.S., Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as An Adsorbent, *Water Res.* **35**, 3982-3986, 2001.
 33. Liu P. and Zhang L. Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions or Suspensions with Clay Nano-Adsorbents, *Sep. Purif. Technol.*, **58**, 32-39, 2007.
 34. Bagherifam S., Komarneni S., Lakzian A., Fotovat A., Khorasani R., Huang W., Ma J., Hong S., Cannon F., and Wang Y., Highly Selective Removal of Nitrate and Perchlorate by Organoclay, *Appl. Clay Sci.*, **95**, 126-132, 2014.
 35. Yassine B., Charlotte H., Khalid D., Slimane K. and Nicolas M., Adsorptive Properties of Moroccan Clays for the Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution, *Appl. Clay Sci.*, **119**, 385-392, 2016.
 36. Li Z. and Bowman R.S., Retention of Inorganic Oxyanions by Organo-Kaolinite, *Water Res.*, **35**, 3771-3776, 2001.
 37. Dousová B., Fuitová L., Grygar T., Machovic V., Kolouseka D., Herzogová L., and Lhotka M., Modified Aluminosilicates as Low-Cost Sorbents of As(III) from Anoxic Groundwater, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 134-14, 2009.
 38. Shokri E., Yegani R., Heidari S., and Shoeyb Z., Effect of PE-g-MA Compatibilizer on the Structure and Performance of HDPE/EVA Blend Membranes Fabricated via TIPS Method, *Chem. Eng. Res. Des.*, **100**, 237-247, 2015.
 39. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Shokri E., Fabrication of ZSM-5 Zeolite-Containing Polyethylene Membranes via Thermally Induced Phase Separation Method, *J. Polym. Sci. Technol.*, **27**, 359-371, 2014.
 40. Parbhakar A., Cuadros J., Sephton M.A., Dubbin W., Coles B.J., and Weiss D., Adsorption of L-Lysine on Montmorillonite, *Colloids Surf.*, **142**, 149-307, 2007.
 41. Avena M.J., Cabrol R., and Pauli C.P.D., Study of Some Physicochemical Properties of Pillared Montmorillonites: Acid-Base Potentiometric Titrations and Electrophoretic Measurements, *Clays Clay Miner.*, **38**, 356-362, 1990.
 42. Crock C.A., Rogensues A.R., Shan W., and Tarabara V.V., Polymer Nanocomposites with Graphene-based Hierarchical Fillers as Materials for Multifunctional Water Treatment Membranes, *Water Res.*, **47**, 3984-3996, 2013.
 43. Wang D.M., Lin F.C., Wu T.T., and Lai J.Y., Formation Mechanism of the Macrovoids Induced by Surfactant Additives, *J. Membr. Sci.*, **142**, 191-204, 1998.
 44. Smolders C.A., Reuvers A.J., Boom R.M., and Wienk I.M., Microstructures in Phase-Inversion Membranes. Part 1. Formation of Macrovoids, *J. Membr. Sci.*, **73**, 259-275, 1992.