

Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt Ferrite Nanoparticles

Farhad Zareei, Samaneh Bandehali, Mohammad Ebrahimi,
and Sayed Mohsen Hosseini *

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Postal Code 138156-8-8349, Arak, Iran

Received: 19 September 2019, accepted: 10 October 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Mixed matrix polyether sulfone (PES)-based membranes, containing cobalt-ferrite nanoparticles, were prepared by polymer solution casting technique through phase inversion method in water bath.

Methods: The concentration effect of CoFe_2O_4 nanoparticles (NPs), synthesized in polymeric solution, on the morphology and separation performance was studied. Scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), porosity measurement, water contact angle, water flux, Na_2SO_4 rejection as well as membrane antifouling ability were used to characterize the fabricated membranes.

Findings: The SEM images showed the movement of cobalt ferrite NPs toward water-membrane interface to reduce surface energy during the fabrication process. The SEM images also showed an asymmetric structure with a dense active layer and a porous sub-layer with finger-like channels for the prepared membranes. The use of cobalt ferrite nanoparticles in the membrane matrix decreased the water contact angle from 71° to 48° . The results of AFM images also showed a smoother surface for the prepared mixed matrix membranes compared to the bare ones, which improved the membrane antifouling property in BSA rejection. Pure water flux (PWF) was initially enhanced by incorporation of cobalt ferrite NPs and then decreased by up to 1 wt% NPs due to NPs agglomeration. Moreover, Na_2SO_4 salt rejection increased from 60% for the neat membrane to 80% for the modified ones with 1.0 wt% cobalt-ferrite nanoparticles. The mixed matrix membrane containing 1.0 wt% cobalt-ferrite nanoparticles showed better performance compared to others.

Keywords:

polymeric membrane,
nanofiltration,
cobalt-ferrite nanoparticles,
purity,
antifouling ability,
separation performance

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s-hosseini@araku.ac.ir

Please cite this article using:

Zareei F., Bandehali S., Ebrahimi M., and Hosseini S.M., Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt-Ferrite Nanoparticles. *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 385-400, 2021.

ساخت و بررسی عملکرد جداسازی و خواص ضدگرفتگی غشای نانوفیلتری ماتریس ترکیبی بر پایه پلی اتر سولفون دارای نانوذرات کبالت فریت

فرهاد زارعی، سمانه بنده‌علی، محمد ابراهیمی، سید محسن حسینی*

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۳۴۹-۸-۱۳۸۱۵۶

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۷/۱۹

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۵،

صفحه ۴۰۰-۳۸۵، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1762

چکیده

فرضیه: در این مطالعه، غشاهای ماتریس ترکیبی بر پایه پلی اتر سولفون دارای نانوذرات کبالت فریت با روش ریخته‌گیری محلول پلیمری و غوطه‌وری در حمام آب تهیه شدند. روش‌ها: اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت تهیه‌شده در محلول پلیمری بر شکل‌شناسی و عملکرد جداسازی غشا بررسی شد. میکروسکوپی‌های الکترونی پویشی (SEM) و نیروی اتمی (AFM)، پراش پرتو X (XRD)، طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR)، اندازه‌گیری تخلخل، زاویه تماس آب، شار آب، پس‌زنی نمک سدیم سولفات و نیز قابلیت ضدگرفتگی غشا برای بررسی غشاهای ساخته‌شده انجام شد.

یافته‌ها: عکس‌های SEM از سطح غشا نشان داد، نانوذرات کبالت فریت طی فرایند ساخت غشا، خودبه‌خود به سطح مشترک غشا-آب مهاجرت می‌کنند تا انرژی بین‌سطحی را کاهش دهند. بررسی عکس‌های SEM، ساختار غشایی نامتقارن با لایه بالایی چگال و زیرلایه متخلخل با ساختار کانال‌های انگشتی‌مانند را در غشاهای تهیه‌شده نشان داد. استفاده از نانوذرات کبالت فریت در ماتریس غشا باعث کاهش زاویه تماس آب از مقدار 71° تا 48° شد. نتایج عکس‌های AFM حاکی از کاهش زبری غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص بود که موجب بهبود خواص ضدگرفتگی غشا در پس‌زنی پروتئین شد. شار آب خالص عبوری از غشا در ابتدا با جادادن نانوذرات در ماتریس پلیمری افزایش و در غلظت بیش از ۱٪ وزنی به دلیل کلوخگی نانوذرات، کاهش یافت. با افزودن نانوذرات درصد پس‌زنی نمک سدیم سولفات از ۶۰٪ برای غشای خالص تا حدود ۸۰٪ برای غشای دارای ۱٪ وزنی نانوذرات کبالت فریت افزایش یافت. غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱٪ وزنی نانوذرات کبالت فریت بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر غشاها نشان داد.

واژه‌های کلیدی

غشای پلیمری،
نانوفیلترکردن،
نانوذرات کبالت فریت،
خواص ضدگرفتگی،
عملکرد جداسازی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

s-hosseini@araku.ac.ir

مقدمه

آلودگی آب به دلیل حجم زیاد ترکیبات آلی خطرناک تجزیه‌ناپذیر یا سمی به چالش بسیار جدی تبدیل شده است [۱]. فاضلاب‌ها با روش‌های معمولی مانند فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و زیست‌شیمیایی تصفیه می‌شوند [۲]. با وجود این، روش‌های یادشده به دلیل تولید مقدار زیادی لجن، محصولات جانبی زیان‌بار، گونه‌های مقاوم زیستی و روش‌های عملیاتی پیچیده کارایی ندارند [۳]. فیلترکردن غشایی به دلیل هزینه کم، عملکرد جداسازی زیاد، کیفیت زیاد پساب، آسانی راه‌اندازی، مصرف شیمیایی ناچیز، به‌عنوان فناوری مناسب در زمینه تصفیه آب و فاضلاب صنعتی به‌شمار می‌آید [۴،۵]. با وجود این، از مشکلات این روش می‌توان به قطبش غلظتی و گرفتگی غشا با تجمع آلاینده‌های آلی یا زیست‌مولکول‌ها-میکروارگانیزم‌ها روی سطح غشا و گرفتگی منندهای آن اشاره کرد، که در نهایت به کاهش عملکرد جداسازی، افزایش هزینه عملیات و کوتاه‌شدن عمر غشا منجر می‌شود [۶،۷].

غشاهای پلیمری در تصفیه آب و فاضلاب به‌طور گسترده کاربرد دارند [۸]. پلی اتر سولفون از پسنیدیده‌ترین غشاهای پلیمری به دلیل مقاومت شیمیایی و مکانیکی عالی، استحکام زیاد، پایداری گرمایی و زیستی مناسب است [۹،۱۰]. با وجود این، ماهیت آب‌گریز غشای پلی اتر سولفون به دلیل برهم‌کنش قوی میان آلاینده‌های آب‌گریز و سطح غشا، به بسته‌شدن داخل (گرفتگی مندها) و خارج غشا (رسوب سطح) طی فرایند تصفیه منجر می‌شود. برای غلبه بر مشکلات بیان‌شده به‌منظور کاهش گرفتگی غشا، روش‌های مختلفی از قبیل پیوندزنی با مونومرهای آب‌دوست، تصفیه پلاسمای سرد، ترکیب با پلیمرهای آب‌دوست، پوشش‌دهی سطح و قراردادن نانوذرات آب‌دوست در ساختار غشا به‌کار گرفته شده است [۱۱-۱۶]. در پژوهش‌های کنونی ترکیب کردن نانوذرات آب‌دوست، به‌ویژه نانوذرات معدنی (به‌عنوان مثال Fe_3O_4 ، TiO_2 ، Al_2O_3 ، ZrO_2 ، SiO_2) به دلیل بازتولید، کارایی راحت، قابلیت صنعتی‌شدن، عملکرد جداسازی مناسب، مقاومت گرمایی و شیمیایی عالی و سازگاری با محیط‌های فاضلاب بسیار آلوده، مورد توجه است [۱۷،۱۸].

فریت‌های سخت و بلوری با فرمول کلی MFe_2O_4 ، که M کاتیون دو ظرفیتی مانند کبالت (CoFe_2O_4) است، بیشتر به دلیل فعالیت‌های نورکاتالیزی و انرژی پیوندی کمتر نسبت به اکسید فلزات تک‌عنصری جالب توجه هستند [۱۹،۲۰]. نانوذرات کبالت فریت (CoFe_2O_4) به‌عنوان نانومواد مغناطیسی برتر با بسیاری از مزایای جالب مانند ویژگی جذب گزینشی، فعالیت نورکاتالیزی، پایداری شیمیایی و سطح زیاد آن شناخته شده است [۲۱-۲۴]. این موضوع در کاربردهای

مختلف مانند رهایش دارو [۲۵] و فرایندهای جذب در تصفیه آب استفاده شده است.

در مطالعات پیشین [۲۶،۲۷] کارایی کبالت فریت در حذف As^{3+} ، As^{5+} ، Ag^+ و Au^{3+} از محلول‌های آبی گزارش شده است. Qiu و همکاران [۲۸] حذف مؤثر یون‌های Cr^{2+} با مواد کامپوزیتی کبالت فریت-کربن فعال را گزارش دادند. در مطالعه دیگری، از نانوکامپوزیت هسته-پوسته CoFe_2O_4 - SiO_2 برای حذف یون‌های Hg^{2+} از محلول‌های آبی استفاده شد [۲۹]. این نانوکامپوزیت می‌تواند یون‌های فلزی به‌ویژه یون‌های فلزات سنگین را به‌وسیله کبالت فریت جذب کند. در حال حاضر فقط تعداد کمی مطالعات درباره غشاهای نانوفیلتری با ترکیب نانوذرات کبالت فریت گزارش شده است.

بسیاری از پژوهشگران استفاده از کبالت فریت را در غشاهای گزارش کردند. کامرانی‌فر و همکاران [۳۰] نانوکامپوزیت مغناطیسی CoFe_2O_4 @ CuS را تهیه کردند و از کارایی آن برای تجزیه نورکاتالیزی آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین G در فاضلاب شبیه‌سازی شده استفاده کردند. زنگنه و همکاران [۳۱] غشای خودپاک‌کننده نورکاتالیزی جدید را با قراردادن نانوذرات کبالت فریت-تیتانیم اکسید در غشای پلی اتر سولفون تهیه کرده و خواص آن را بررسی کردند.

تاکنون پژوهشی درباره استفاده از نانوذرات کبالت فریت در شبکه غشای نانوفیلتری بر پایه پلی اتر سولفون گزارش نشده است.

در مطالعه حاضر، غشای نانوفیلتری نامتقارن بر پایه پلی اتر سولفون ترکیب‌شده با کبالت فریت طی روش وارونگی فاز ساخته شد. غشاهای تهیه‌شده برای افزایش بهره‌وری حذف یون‌های سولفات از آب به‌کار گرفته شدند. استفاده از سامانه‌های ماتریس ترکیبی با غشا همراه با نانوذرات می‌تواند خواص اضافی را برای افزایش کارایی سامانه بر اساس هم‌افزایی میان خواص اجزای مختلف ایجاد کند. ساخت و اصلاح غشای ماتریس ترکیبی نانوفیلتری بر پایه پلی اتر سولفون با استفاده از نانوذرات تهیه‌شده کبالت فریت انجام شد. اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت در ساختار غشا بر عملکرد جداسازی، خواص ضدگرفتگی و ساختار آن‌ها مطالعه شد. نانوذرات کبالت فریت با رسوب‌دهی شیمیایی تهیه شدند. همچنین، غشاهای ماتریس ترکیبی پلی اتر سولفون دارای نانوذرات کبالت فریت با روش وارونگی فاز و غوطه‌وری ساخته شدند. میکروسکوپی‌های الکترونی و نیروی اتمی، طیف‌سنجی زیرقرمز، اندازه‌گیری درصد تخلخل، مقدار پس‌زنی نمک سدیم سولفات، شار آب و زاویه تماس آب برای بررسی غشاهای تهیه‌شده به‌کار گرفته شدند. همچنین، خواص ضدگرفتگی غشاهای تهیه‌شده با محلول پودر شیر بررسی شد.

تجربی

مواد

پلی اتر سولفون (وزن مولکولی ۵۸۰۰۰) به عنوان پلیمر پایه از شرکت BASF آلمان تهیه شد. حلال دی متیل استامید و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن مولکولی ۲۵۰۰ g/mol محصول Merck آلمان به ترتیب به عنوان حلال و عامل حفزه ساز تهیه شدند. آب یون زدوده به عنوان ضدحلال، به کار گرفته شد. همچنین، از سدیم هیدروکسید، کبالت نیترات (Co(NO₃)₂·6H₂O(II)) و نانونیترات آهن نه آبه Fe(NO₃)₃·9H₂O محصول Merck آلمان استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از همزن مغناطیسی Velp Scientifica ساخت ایتالیا، گرم‌خانه مدل ۵ ساخت شرکت ایرانی بهداد و دستگاه فراصوت‌دهی مدل 11s ساخت شرکت ایرانی پارسونیک استفاده شد. طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) Galaxy series 5000، پراش‌سنج پرتو X مدل Philips Netherlands ساخت X' Pert Pw 3373، میکروسکوپ الکترونی (SEM) عبوری مدل AIS2100 ساخت Seron Technology کره، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت سوئیس، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس G10, Kruss ساخت آلمان و رسانش‌سنج Ohaus Corporation ساخت آمریکا به کار گرفته شدند.

روش‌ها

تهیه نانوذرات کبالت فریت

نانوذرات کبالت فریت با روش رسوب‌دهی شیمیایی تهیه شدند [۳۲-۳۴]. بدین منظور، کبالت نیترات و نانوذرات آهن نیترات ۹ آبه با نسبت استوکیومتری ۱ به ۲ (کبالت به آهن) در آب یون زدوده حل شده و با همزن مغناطیسی به مدت ۲ h در دمای ۶۰°C کاملاً مخلوط شدند. سپس، محلول آبی سدیم هیدروکسید ۱ مولار به تدریج به محلول اولیه اضافه شد تا pH محلول روی ۱۰ ثابت شود. در مرحله بعدی، رسوب قهوه‌ای رنگ به دست آمده جدا و چند مرتبه با آب یون زدوده و اتانول شست‌وشو داده شد. سپس، رسوب حاصل به مدت ۸ h در دمای ۹۰°C درون گرم‌خانه خشک شد و در پایان در دمای ۶۰۰°C به مدت ۳ h در کوره آهکی شد. در نهایت، نانوذرات با آهن‌ربای ساده جمع‌آوری شدند.

ساخت غشای نانوفیلتری

غشاهای نانوفیلتری ماتریس ترکیبی با روش متداول وارونگی فاز و

رسوب‌دهی با غوطه‌وری در حمام ضدحلال تهیه شدند. بدین منظور، مقادیر مشخصی از پلی اتر سولفون (۱۸٪ وزنی) و پلی وینیل پیرولیدون (۱٪ وزنی) درون ظرف شیشه‌ای در حلال دی متیل استامید با همزن مغناطیسی به مدت ۴ h مخلوط شدند. غلظت‌های پلی اتر سولفون و پلی وینیل پیرولیدون بر اساس مقاله‌های چاپ شده پیشین برای ساخت غشای نانوفیلتری انتخاب شدند. سپس، مقدار مشخصی از نانوذرات کبالت فریت (۰/۵، ۰/۱، ۰/۵ و ۱٪ وزنی)، به عنوان افزودنی‌های پرکننده در محلول پلیمری مخلوط شدند و همزدن مخلوط به مدت ۳ h ادامه یافت. همچنین، برای پخش بهتر نانوذرات و کاهش کلوخگی از فراصوت‌دهی به مدت ۳۰ min استفاده شد. محلول‌های پلیمری یکنواخت به دست آمده به مدت ۲۴ h در دمای معمولی برای حذف هر نوع حباب باقی مانده قرارداد شدند. سپس، محلول‌های پلیمری بدون حباب روی شیشه‌های صاف و تمیز با فیلم‌کش دستی با ضخامت ۱۵۰ μm پخش شدند و بلافاصله درون حمام آب یون زدوده به عنوان ضدحلال غوطه‌ور شدند. غشاهای متخلخل تهیه شده با این روش به داخل حمام‌های آب یون زدوده جدید برای حذف و استخراج هر ماده حل‌شدنی یا حلال باقی مانده در آن به مدت ۲۴ h منتقل شدند. سپس، غشاهای تهیه شده بین دو کاغذ صافی و در دمای محیط خشک شدند. ترکیب محلول‌های پلیمری استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

شناسایی

برای شناسایی ترکیب شیمیایی و ساختاری نانوذرات از طیف‌سنجی FTIR و برای اندازه‌گیری میانگین قطر بلورها، ساختار بلوری و خلوص نانوذرات از پراش پرتو X استفاده شد [۳۵]. همچنین، شکل و اندازه نانوذرات ترکیبی با میکروسکوپی الکترونی بررسی شد. زبری و شکل‌شناسی سطح غشاهای تهیه شده با میکروسکوپ نیروی اتمی ارزیابی شد. با اندازه‌گیری‌های AFM، حداکثر ارتفاع زبری (R_q)، مربع متوسط ریشه داده‌های در محور Z (R_q) و میانگین زبری (R_a) به دست آمد. برای بررسی شکل‌شناسی غشاهای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی، نمونه‌ها (۱ × ۱ cm) پس از انجام درون نیتروژن مایع، شکسته شده و پس از لایه‌نشانی با لایه نازکی از طلا تصویربرداری از غشاها با میکروسکوپ انجام شد. مقدار آب‌دوستی غشاهای نانوفیلتری نیز با اندازه‌گیری زاویه تماس تعیین شد. در اندازه‌گیری زاویه تماس آب، آب یون زدوده به عنوان مایع آزمایش شد. تمام اندازه‌گیری‌ها در دمای معمولی انجام شد و برای کاهش خطای اندازه‌گیری، میانگین زاویه‌های تماس در پنج موقعیت مختلف در هر غشا اندازه‌گیری شد. تخلخل نمونه‌های اصلاح شده (ε) و

جدول ۱- ترکیب درصد محلول ریخته‌گری پلیمری برای ساخت غشا.

Table 1. Composition of polymeric casting solution for membrane fabrication

Sample	Polyether sulfone (wt%)	Dimethylacetamide (wt%)	Polyvinylpyrrolidone (wt%)	Cobalt-ferrite nanoparticles (wt%)
M1	18	81.00	1	0.00
M2	18	80.95	1	0.05
M3	18	80.90	1	0.10
M4	18	80.50	1	0.50
M5	18	80.00	1	1.00

انتهاسته با مساحت سطح مؤثر $11/94 \text{ cm}^2$ استفاده شد. طرح کلی دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. پیش از شروع، ابتدا غشاهای تهیه‌شده به مدت 20 min و در فشار $0/6 \text{ MPa}$ با آب بدون یون فشرده شدند. شار آب خالص تراوش شده از غشا با عنوان $J_{w,1}$ مشخص شد. مقدار ظرفیت و قدرت غشاهای نانوفیلتری ساخته‌شده در حذف نمک از آب بر حسب حذف نمک سدیم سولفات مطالعه شد. شار عبوری ($J_{w,1}$, L/m^2h) با معادله (۳) به تخمین زده شد [۳۷]:

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

در این معادله، V حجم آب عبوری از غشا (L)، A سطح مقطع مؤثر غشا (m^2) و t زمان (h) هستند. برای اندازه‌گیری درصد پس‌زنی نمک از معادله (۴) استفاده شد:

$$R (\%) = (1 - (C_p/C_f)) \times 100 \quad (4)$$

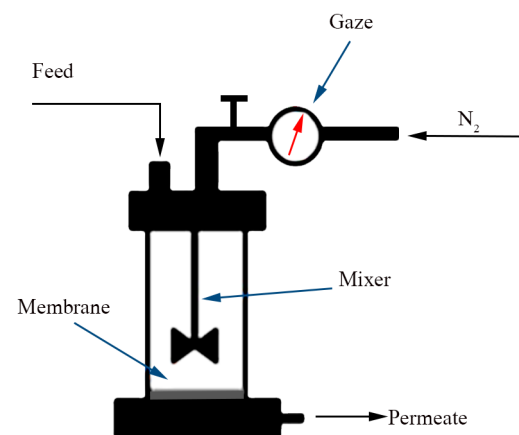
در این معادله، C_f و C_p به ترتیب مقادیر غلظت نمک در آب عبوری از غشا و خوراک هستند. نسبت غلظت‌ها از نسبت رسانندگی محلول‌ها، با رسانش سنجی محاسبه شد. از محلول پودر شیر به عنوان عامل گرفتگی معمولی به منظور بررسی قابلیت ضدگرفتگی غشاهای تولیدشده با توجه به نسبت بازیابی شار استفاده شد. بدین منظور، پس از 60 min اندازه‌گیری شار جریان آب خالص ($J_{w,1}$, $L/m^2.h$)، محلول پودر شیر (8000 mg/L) درون سلول ریخته شد و شار عبوری از غشا به مدت 1 h (J_p , $L/m^2.h$) در فشار 5 bar اندازه‌گیری شد. پس از آن، غشای آلوده‌شده در آب مقطر به مدت 1 h نگهداری شد. سپس، شار خالص آب برای غشاهای شسته‌شده دوباره ($J_{w,2}$, $L/m^2.h$) اندازه‌گیری شد. نسبت بازیابی شار (FRR) از معادله (۵) محاسبه شد [۳۶]:

اندازه متوسط حفره‌های غشایی از معادله‌های (۱) و (۲) تخمین زده شد [۳۶]:

$$\varepsilon (\%) = \left(\frac{W_w - W_d}{A \times i \times \rho_f} \right) \times 100 \quad (1)$$

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

در این معادله‌ها، W_w ، W_d ، A ، l و ρ_f به ترتیب وزن غشای مرطوب، وزن غشای خشک، سطح مؤثر غشا (m^2)، ضخامت غشا (m) و چگالی آب است. همچنین، Q حجم شار آب خالص عبوری از غشا (m^3/s)، η گرانیوی آب (10^{-4} Pa.s) و Δp فشار عملیاتی ($4/5 \text{ MPa}$) است. برای کاهش خطاهای آزمایشگاهی تمام آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار و متوسط مقادیر آن‌ها گزارش شدند. برای ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه‌شده از سلول آزمایشگاهی



شکل ۱- طرحی از سامانه فیلترکردن انتهاسته.

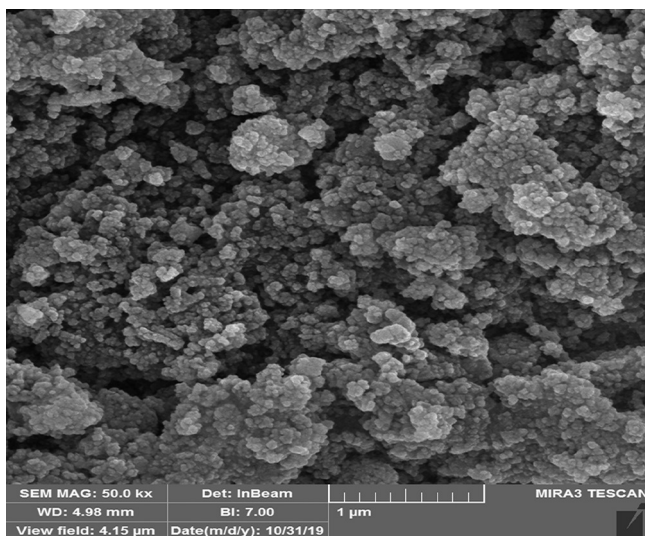
Fig. 1. Schematic of dead end filtration system.

نانوذرات تهیه شده برای شناسایی نوع فاز و اندازه بلور انجام شد. داده های شکل ۳ مربوط به الگوهای پراش پرتو X نانوذرات تهیه شده نشان داد، تمام قله های پراکندگی بسیار نزدیک به ساختار مکعبی هستند. مطابق با داده های فایل JCPDS: 22-1086 که مؤید وجود فاز کبالت فریت خالص است. اندازه متوسط بلورها، محاسبه شده با معادله Debye Scherrer، $17/07 \text{ nm}$ بود.

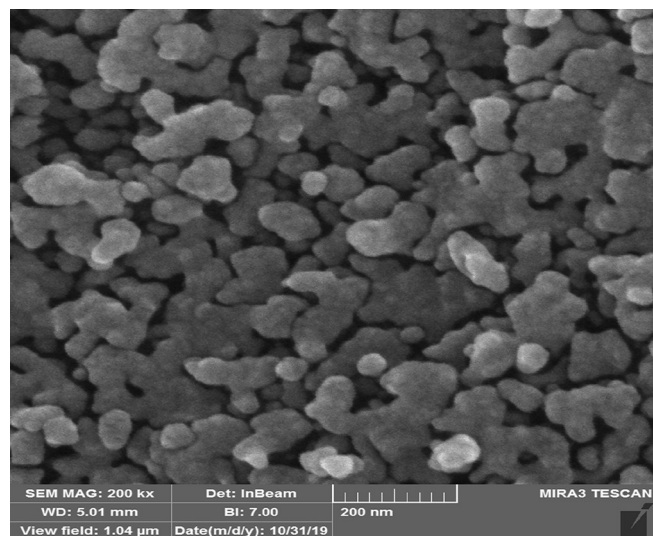
طیف FTIR نانوذرات کبالت فریت در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، دو پیک جذب در $592/18$ و $381/93 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای Fe-O (به طور کلی پیوند فلز-اکسیژن) و Co-O (اکسیژن-فلز) هستند. این پیک ها به پیوندهای تشکیل شده از اسپینل کبالت فریت مربوط هستند که نتایج پراش پرتو X وجود فاز بلوری را در نانوذرات تهیه شده تأیید کرد. ساختار اسپینل یکی از ساختارهای سه تایی مواد است. ساختار اسپینلی را یون های اکسیژن می سازند. در این ساختار یون های اکسیژن شبکه مکعبی وجه مرکز پر (face centered cubic, FCC) تشکیل می دهند و نیمی از یون های Fe^{3+} محل های چهار ضلعی را (که آنها را جایگاه های A می دانند) پر می کنند. نیمه دیگر، به همراه یون های Co^{2+} در موقعیت های هشت ضلعی (که آنها را جایگاه های B می نامند) قرار می گیرند.

مطالعه ساختار غشاهای ساخته شده

عکس های میکروسکوپ الکترونی از ساختار غشاها با مقدار غلظت های مختلف نانوذرات کبالت فریت در شکل ۵ نشان داده شده است. در عکس ها سطح غشای پلی اتر سولفون خالص بدون هیچ



(a)



(b)

شکل ۲- عکس های SEM نانوذرات کبالت فریت سنتز شده.

Fig. 2- SEM images of synthesized cobalt-ferrite nanoparticles.

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

از معادله های (۶) تا (۸) نیز برای محاسبه پارامترهای گرفتگی از جمله نسبت گرفتگی برگشت پذیر (R_p)، نسبت گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{ir}) و گرفتگی کلی (R_t) برای مطالعه فرایند گرفتگی با جزئیات بیشتر استفاده شد [۳۸-۴۰]:

$$R_p(\%) = \left(\frac{J_{w,2} - J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

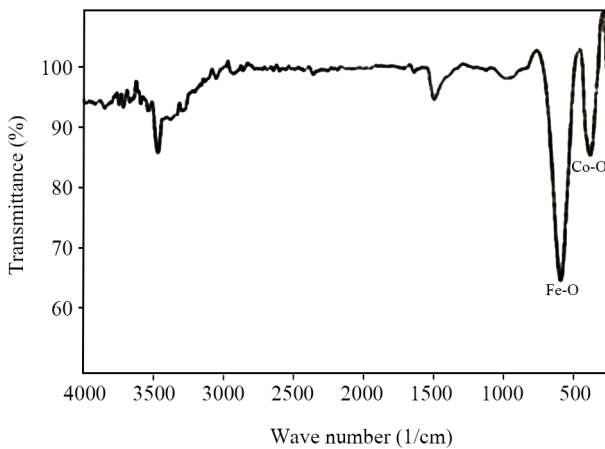
$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{J_{w,1} - J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$R_t(\%) = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (8)$$

نتایج و بحث

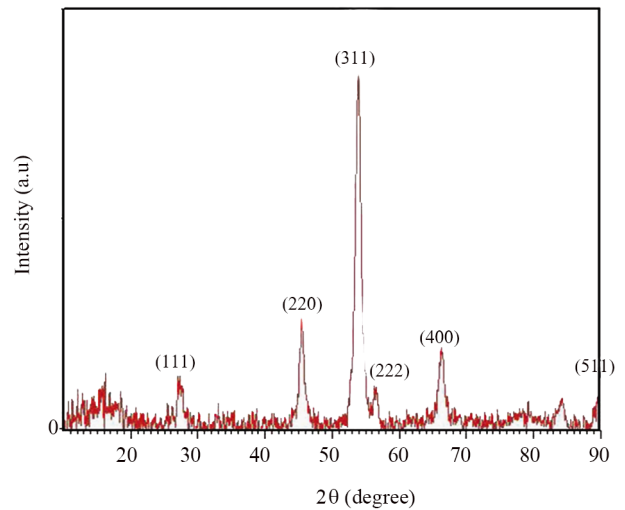
خواص نانوذرات کبالت فریت تهیه شده

اندازه ذرات و شکل نانوذرات کبالت فریت تهیه شده با عکس های میکروسکوپی الکترونی تعیین شد (شکل ۲). عکس ها نشانگر توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت برای نانوذرات کبالت فریت تهیه شده است. همچنین عکس های میکروسکوپ الکترونی تشکیل نانوذرات با قطر متوسط حدود 33 nm را تأیید کرد. بررسی پراش پرتو X



شکل ۴- طیف FTIR نانوذرات کبالت فریت.

Fig. 4. FTIR spectrum of cobalt-ferrite nanoparticles.



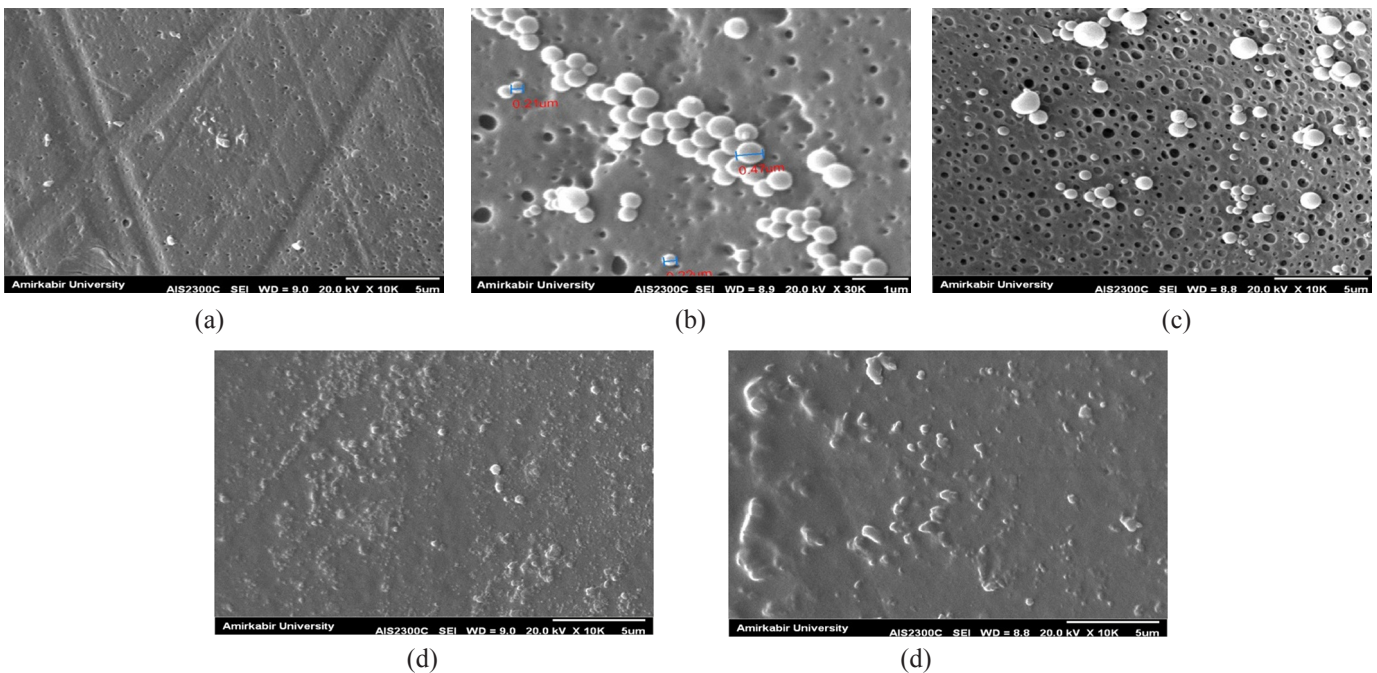
شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات کبالت فریت.

Fig. 3. XRD pattern of cobalt-ferrite nanoparticles.

بین سطحی را کاهش دهند [۲۰].

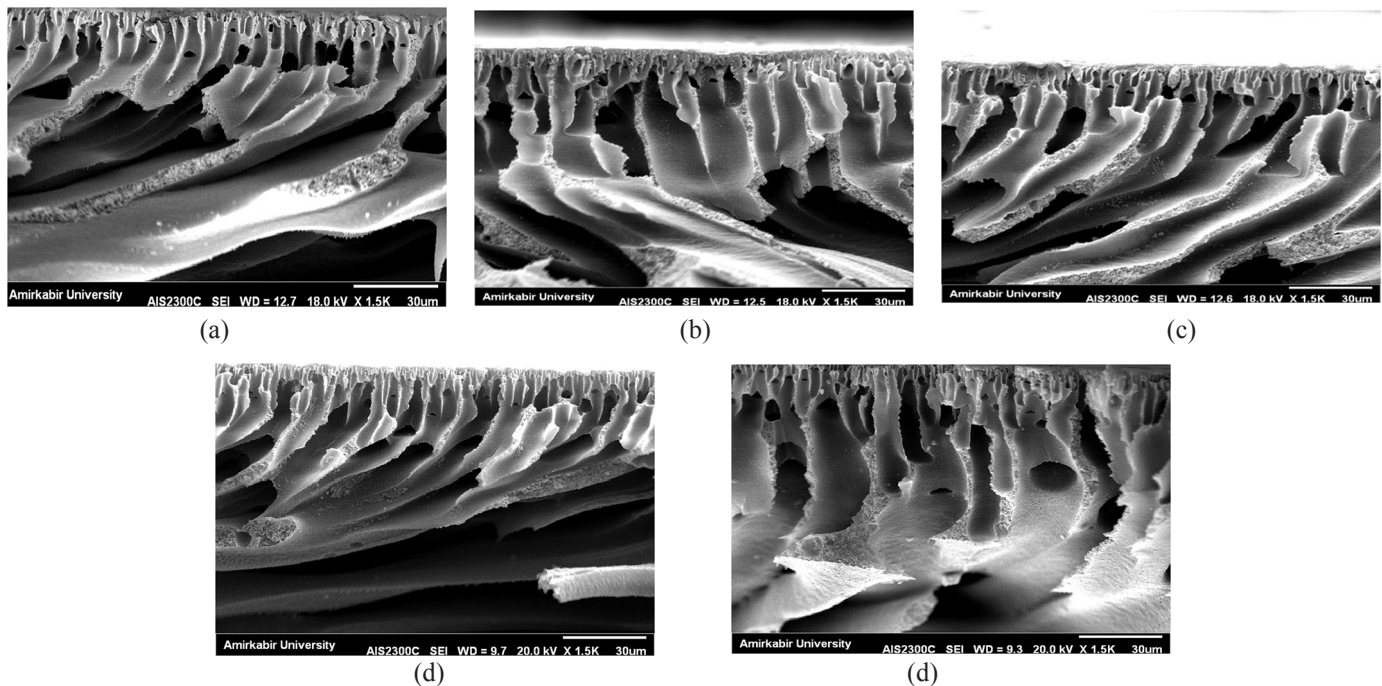
همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، هنگامی که غلظت نانوذرات کبالت فریت در ساختار پلی اتر سولفون افزایش می‌یابد، مقدار نانوذرات مدور کبالت فریت در سطح بالای غشا افزایش می‌یابد و در غشای ۵، سطح پلی اتر سولفون به‌طور یکنواخت به‌وسیله نانوذرات پوشیده می‌شود. در شکل ۶ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشاهای ساخته‌شده و تغییرات به‌وجودآمده در ساختار آن با افزودن نانوذرات نشان داده

ذره‌ای واضح است. همچنین، سطح غشاهای نانوفیلتری اصلاح‌شده با نانوذرات کبالت فریت در عکس‌ها مشخص است. وجود این ذرات در سطح غشا به سطح صاف‌تر منجر می‌شود. در این شرایط سطح متراکم و آب‌دوست تشکیل می‌شود که می‌تواند آلودگی رسوب‌کننده روی سطح غشا را کم کند. وجود نانوذرات کبالت فریت در سطح غشا طی فرایند تبادل فاز اتفاق می‌افتد. نانوذرات کبالت فریت طی فرایند تبادل فاز به سطح تماس غشا-آب مهاجرت می‌کنند تا انرژی



شکل ۵- عکس‌های SEM از سطح غشاهای تهیه‌شده: (a) M1، (b) M2، (c) M3، (d) M4 و (e) M5.

Fig. 5. Surface SEM images of fabricated membranes: (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, and (e) M5.

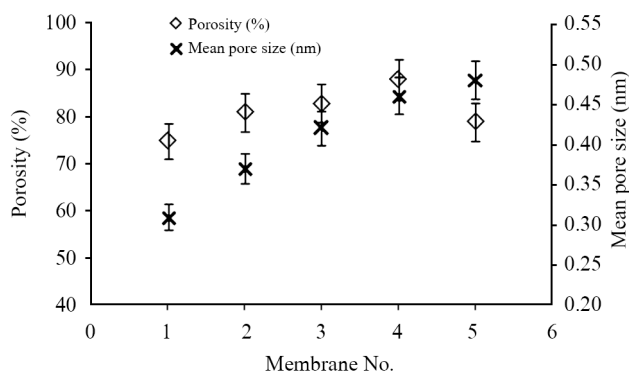


شکل ۶- عکس‌های SEM غشاهای ساخته‌شده: (a) غشای خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات (b) ۰/۰۵٪ وزنی، (c) ۰/۱٪ وزنی، (d) ۰/۵٪ وزنی و (e) ۱٪ وزنی.

Fig. 6. SEM images of fabricated membranes: (a) neat membrane, and mixed matrix membranes containing of (b) 0.05 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.5 wt%, and (e) 1 wt% nanoparticle.

بالاترین نقطه سطح غشا و مناطق تاریک، فرورفتگی‌ها یا منفذهای غشا را نشان می‌دهد. پارامترهای زبری از سطوح غشاهای ترکیب‌شده با کبالت فریت در **جدول ۲** آمده است. زبری سطح غشای پلی اتر سولفون خالص بیشتر از غشاهای دارای نانوذرات است که مطابق با عکس‌های میکروسکوپ نیروی اتمی است. پس از اینکه نانوذرات کبالت فریت مخلوط شد، برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌های بزرگ

شده است. تمام غشاهای ساخته‌شده از لایه بالایی چگال، زیرلایه متخلخل با ساختار حفره‌های انگشت‌مانند تشکیل شدند که در نتیجه ساختار غشایی نامتقارن را می‌سازند [۴۱]. در این عکس‌ها به وضوح دیده می‌شود، ساختار انگشت‌مانند و تخلخل غشا با افزودن نانوذرات مغناطیسی کبالت به‌طور شایان توجهی افزایش یافته و موجب افزایش اندازه متوسط منفذهای غشا با افزایش نانوذرات شده است (شکل ۷).

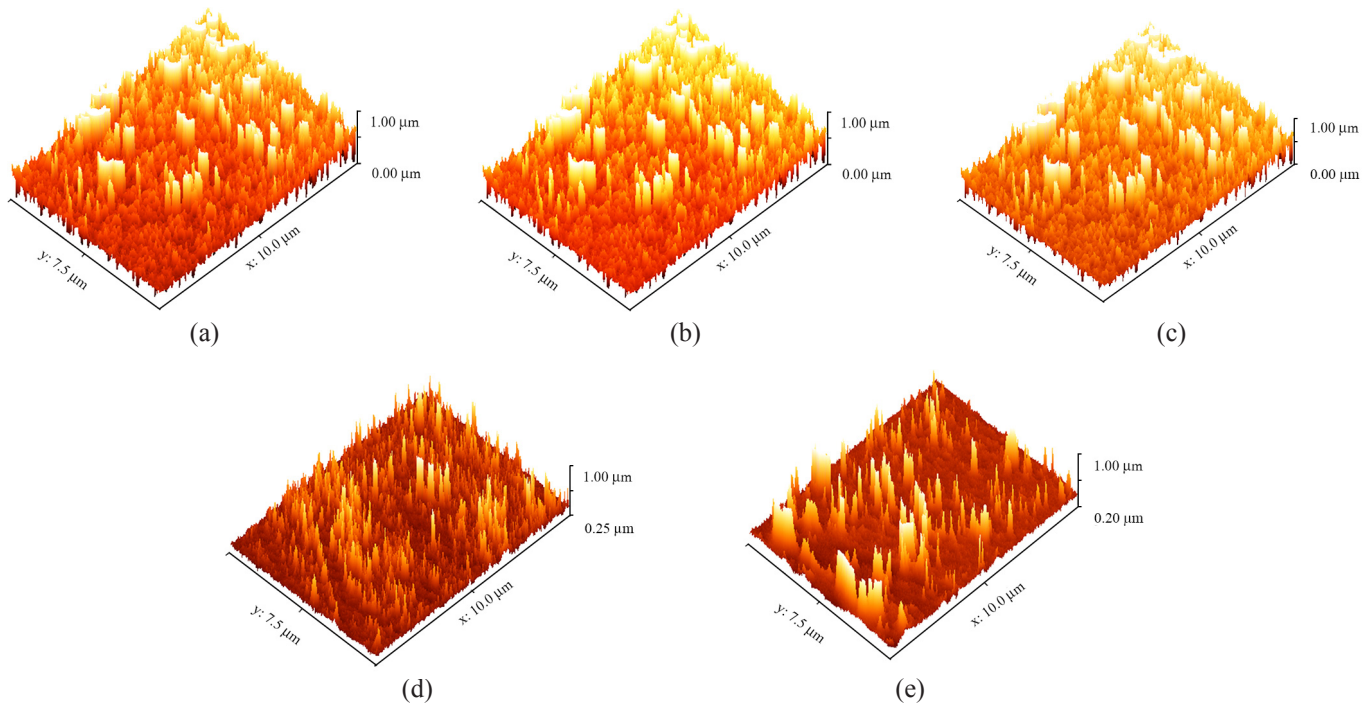


شکل ۷- تخلخل و اندازه متوسط منفذ غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 7. The porosity and mean pore size of fabricated membranes

افزودن نانوذرات مغناطیسی سبب سرعت در جابه‌جایی میان حلال و ضدحلال در حمام انعقاد شده که در نتیجه آن تعداد منفذها افزایش یافت [۴۲]. با وجود این، افزودن نانوذرات کبالت فریت با مقادیر بیش از ۰/۵٪ وزنی موجب تشکیل لایه‌های چگال با افزایش ضخامت و زیرلایه‌ها با تخلخل کمتر شد (شکل ۷). در غلظت‌های بیشتر نانوذرات با افزایش گرانیوی محلول پلیمری، سرعت تبادل حلال و ضدحلال کمتر شده و تخلخل غشا کاهش یافت. همچنین کلوخگی نانوذرات در سطح غشا اتفاق افتاد [۴۱، ۴۲].

در این مطالعه، زبری سطحی غشای ترکیبی تهیه‌شده با استفاده میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. شکل ۸ عکس‌های سه‌بعدی از سطح غشا را نشان می‌دهد. در این عکس‌ها، روشن‌ترین منطقه،



شکل ۸- عکس‌های AFM غشاهای ساخته‌شده: (a) غشای خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات: (b) ۰/۰۵٪ وزنی، (c) ۰/۱٪ وزنی، (d) ۰/۵٪ وزنی و (e) ۱٪ وزنی.

Fig. 8. AFM images of fabricated membranes: (a) neat membrane, and mixed matrix membranes containing of nanoparticle (b) 0.05 wt%, (c) 0.1 wt%, (d) 0.5 wt%, and (e) 1 wt%.

بیشتر نانوذرات کبالت، تعداد ذراتی که به سطح مهاجرت می‌کنند، افزایش می‌یابد و لایه نازک و چگال یکنواخت به وسیله نانوذرات بر سطح غشای پلی اتر سولفون تشکیل می‌شود. این لایه موجب ایجاد سطحی صاف‌تر در مقایسه با غشای M1 می‌شود. تغییر زبری سطح غشا با روش‌های مختلف اصلاح غشا مانند پوشش روی سطح غشا یا اصلاح ماتریس مخلوط با نانوذرات نیز توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است [۴۳].

زاویه تماس آب

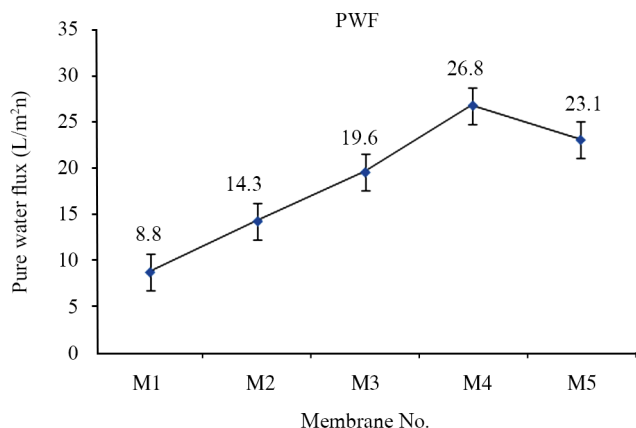
برای بررسی آب‌دوستی غشا، از اندازه‌گیری زاویه تماس آب به‌طور گسترده استفاده می‌شود. به‌طور کلی، آب‌دوستی بیشتر به زاویه تماس کوچک‌تر مربوط است. آب‌دوستی سطحی بیشتر مانع از رسوب آلودگی به دلیل وجود لایه متراکم آب روی سطح غشا می‌شود که می‌تواند خواص ضدگرفتگی غشا را طی فرایند فیلترکردن بهبود بخشد [۳۶]. نتایج زاویه تماس میان قطره‌های آب و سطح غشا در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، زاویه تماس از 71° برای غشای پلی اتر سولفون خالص تا 48° برای غشای دارای ۱٪ وزنی نانوذرات (M5) کاهش یافت. بزرگ‌ترین زاویه تماس برای M1

به‌وسیله بسیاری از این نانوذرات جایگزین شد، که به سطح غشای صاف منجر شد. همان‌طور که در عکس‌های بررسی سطح (شکل ۸) دیده می‌شود، پس از افزایش غلظت نانوذرات کبالت فریت به ماتریس غشای پلی اتر سولفون، زبری سطح غشا به‌طور واضح تغییر یافت و به سطح بسیار صاف نسبت به غشای اول (M1) تغییر پیدا کرد. مقدار R_q از ۶۰ nm برای غشای M1 به ۱۶ nm برای غشای M5 دارای ۱٪ وزنی نانوذرات کاهش یافت. همان‌طور که در بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی بیان شد، در مقدار بارگذاری

جدول ۲- پارامترهای زبری سطح برای غشاهای ساخته‌شده.

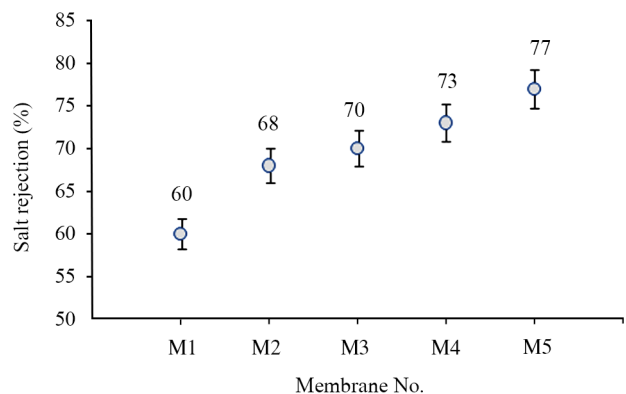
Table 2. The surface roughness parameters for fabricated membranes.

Sample	R_q (nm)	R_a (nm)	R_t (nm)
M1	82	60	594
M2	58	44	358
M3	56	41	369
M4	50	34	442
M5	26	16	300

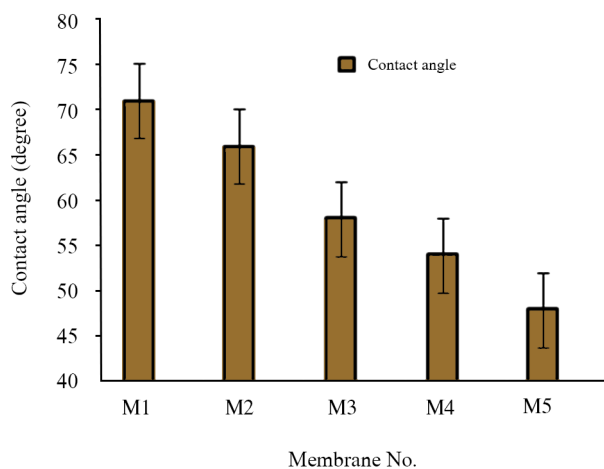


شکل ۱۰- اثر غلظت نانوذرات در ماتریس غشا بر شار آب خالص.
Fig. 10. The effect of nanoparticles concentration in membrane matrix on pure water flux.

به کاهش شار منجر شود. اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت بر جداسازی نمک در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، جداسازی ابتدا از ۶۰٪ برای غشای پلی اتر سولفون خالص تا ۶۸٪ برای غشای M2 بهبود یافته است. همانطور که پیش تر نیز بیان شد، پدیده گرفتگی منفذها، به دلیل قرارگرفتن نانوذرات در سطح بالایی غشا و کاهش اندازه منفذهای غشا، مقدار عبور آب را از غشا کاهش می دهد که با کاهش مقدار عبور نمک از ماتریس غشا همراه است. افزون بر این، نتایج اندازه گیری زاویه تماس (شکل ۹) آب دوستی بیشتر برای M2 را در مقایسه با غشای پلی اتر سولفون خالص تأیید کرد. به طور کلی پذیرفته شده است، سطح آب دوست می تواند موجب کاهش آلودگی رسوب یافته



شکل ۱۱- اثر غلظت نانوذرات در ماتریس غشا بر پس زنی نمک سدیم سولفات.
Fig. 11. The effect of nanoparticles concentration in membrane matrix on sodium sulfate salt rejection.

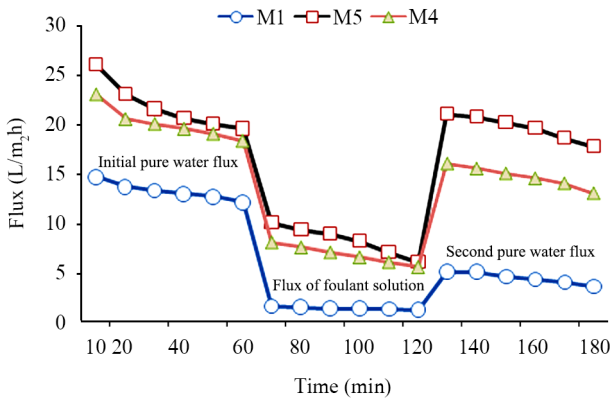


شکل ۹- زاویه تماس غشاهای ساخته شده.
Fig. 9. The water contact angle of the fabricated membranes.

به ماهیت آب گریز پلی اتر سولفون مربوط است. پس از قرارگرفتن نانوذرات کبالت فریت در ماتریس غشا، زاویه تماس آب کاهش یافت. وجود گروه های آب دوست هیدروکسیل بر سطح نانوذرات، باعث افزایش آب دوستی سطحی غشاهای ترکیبی در مقایسه با غشای پلی اتر سولفون خالص شد. همچنین گزارش ها نشان داد، کاهش زبری سطح غشا موجب افزایش آب دوستی سطح آن شد [۱۶]. وجود نانوذرات مغناطیسی در سطح غشا و برهم کنش میان آن ها، ناشی از نیروهای الکتروستاتیک و لاندن، موجب ایجاد لایه ای چگال در سطح غشا شد که به دنبال آن زبری سطح کاهش و آب دوستی بهبود یافت. نتیجه مشابهی در مقاله های پیشین با نانوذرات $TiO_2/SiO_2/CoFe_2O_4$ گزارش شده است [۴۴].

عملکرد فیلتر کردن غشاها

شار آب غشاهای ساخته شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج حاکی از اثر شایان توجه نانوذرات بر افزایش آب دوستی سطح غشا بوده است. با توجه به نتایج زاویه تماس (شکل ۹)، بیشترین شار خالص آب در غشای دارای ۰/۵٪ وزنی نانوذرات به دست آمد، با وجود اینکه آب دوستی سطح غشای دارای ۱٪ وزنی نانوذرات بیشتر بود. در غلظت زیاد (۱٪)، کلوخگی نانوذرات روی سطح غشای موجب افزایش گرفتگی حفره ها و کاهش تخلخل غشایی شد [۴۴]. افزون بر این، برهم کنش میان نانوذرات در سطح غشا که در غلظت های زیاد نانوذرات اتفاق می افتد، سبب ایجاد لایه ای بسیار متراکم و یکنواخت روی سطح غشای پلی اتر سولفون می شود. در این حالت، گرفتگی حفره های سطحی می تواند به بیشترین مقدار برسد و



شکل ۱۲- تغییرات شار با زمان برای غشاهای تهیه شده: شار آب خالص اولیه، محلول پودر شیر و آب خالص ثانویه.

Fig. 12. Flux changes versus time for the prepared membranes: initial pure water flux, flux of foulant solution and second pure water flux.

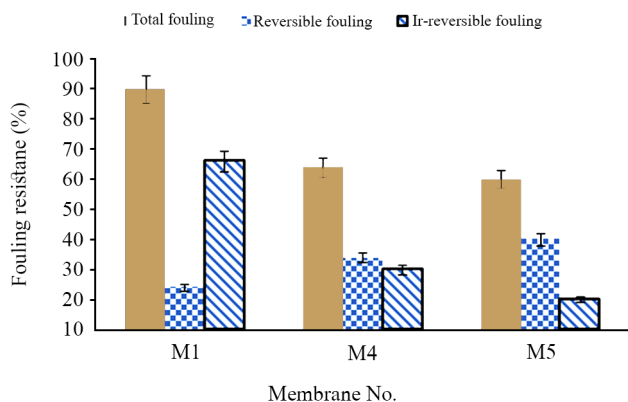
همچنین، کاهش شار آب خالص محلول پروتئینی در غشاهای M1، M4 و M5 می تواند به جذب آلودگی (به ویژه پروتئین ها) یا رسوب روی سطح غشا مرتبط باشد. اثرهای قطبش غلظتی بر شار عبوری می تواند به طور شایان توجهی با همزدن شدید در سامانه بسته غشا و محلول، کاهش یابد. بنابراین، کاهش شار عبوری از غشا به طور عمده به وسیله گرفتگی غشا ایجاد می شود. همچنین، به دلیل جذب برگشت ناپذیر برخی از مولکول های آلوده که ممکن است، در منافذ غشا به دام بیفتند یا در سطح های غشا رسوب کنند، مقدار شار آب به طور کامل به مقدار اولیه آن پس از شست و شو باز نمی گردد. این پدیده با اندازه گیری نسبت بازیابی شار (FRR) ارزیابی می شود که در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مقدار زیاد نسبت بازیابی شار بدین معنی بوده که خواص ضد گرفتگی برای آن غشا مناسب است. همان طور که نتایج نشان می دهد، غشای پلی اتر سولفون خالص به دلیل آب گریزی زیاد، کمترین نسبت بازیابی شار (۴۱٪) را دارند. این در حالی است که افزودن نانوذرات کبالت فریت به محلول پلیمری سبب بهبود نسبت بازیابی شار به مقدار شایان توجهی شده است. در بهترین حالت در غلظت ۱٪ وزنی نانوذرات، نسبت بازیابی شار ۸۰٪ اندازه گیری شد. افزایش آب دوستی سطح غشا و کاهش زبری آن با به کارگیری نانوذرات از عامل های اصلی این بهبود است [۴۱، ۴۸، ۴۹]. گزارش ها نشان می دهد، غشای با زبری کمتر، دارای قابلیت های ضد گرفتگی قوی تر است و گرفتگی غشا با افزایش زبری سطح غشا افزایش می یابد [۱۶]. افزون بر این، تمایل زیاد به جذب آلاینده ها به ویژه در بخش های شیارمانند سطح غشا،

روی سطح غشا شود که موجب جداسازی بهتر می شود [۴۵]. غشایی با سطح زبر قابلیت بیشتری برای به دام انداختن مولکول های نمک روی سطح خود دارد. همچنین، ایجاد لایه متمرکز ایستا روی سطح غشا به دلیل افزایش زبری، امکان جذب نمک در ماتریس غشایی را افزایش داده و در نتیجه پس زنی نمک را کاهش می دهد [۴۶]. همچنین نانوذرات کبالت فریت با داشتن گروه های عاملی منفی در سطح خود موجب دفع یون های منفی سولفات در محلول آبی سولفات سدیم می شوند که بر بهبود پس زنی نمک مطابق با سازوکار Donnan نقش بسزایی دارند. جداسازی با افزایش بیشتر نسبت بارگذاری نانوذرات تا ۱٪ وزنی در ماتریس غشا افزایش می یابد. دلیل این پدیده کلوخگی نانوذرات روی سطح غشا در غلظت زیاد نانوذرات است که لایه مقاوم چگال روی سطح غشا تشکیل می دهد (عکس های شکل ۵ (ه)) و در نتیجه آن پس زنی نمک افزایش می یابد.

خواص ضد گرفتگی غشاهای تهیه شده

گرفتگی در غشاهای پلی اتر سولفون، به دلیل برهم کنش های آب گریزی میان سطح غشا و آلودگی، از مهم ترین اشکالات است. گرفتگی سبب کاهش شار یا افزایش فشار کاربردی می شود و طول عمر غشا را کاهش می دهد. از این رو، کاهش گرفتگی یکی از هدف های اصلی پژوهشگران است. نتایج نشان داد، با به کارگیری نانوذرات، قابلیت ضد گرفتگی غشاها به طور شایان توجهی بهبود یافته است. این پدیده به افزایش آب دوستی سطحی غشا مربوط می شود که می تواند لایه آبیوشیده چگال تر و پایدار ایجاد کند. افزایش آب دوستی موجب ضعیف شدن واکنش میان مولکول های پروتئینی و سطح غشا می شود. این موضوع به نوبه خود به شستن آسان سطح غشا منجر شده و در نتیجه موجب افزایش قابلیت بازیافت در غشا می شود. افزون بر آب دوستی، زبری سطح نیز از سایر پارامترهایی است که خواص ضد گرفتگی را کنترل می کند. برای بررسی خواص ضد گرفتگی غشاهای نانوفیلتری پلی اتر سولفون خالص و اصلاح شده، آزمایش های فیلتر کردن چرخه ای با محلول پودر شیر با مقدار آلودگی (۸۰۰ mg/L) انجام شد [۴۷]. شار وابسته به زمان طی عملیات تصفیه در شکل ۱۲ نشان شده است. در روند فیلتر کردن چرخه ای، سه فاز دیده می شود. اولین فاز در منحنی با عنوان فیلتر کردن آب نامیده می شود. فاز دوم، به فیلتر کردن محلول آلوده مربوط بوده که ۱ h است. فاز سوم نیز به پاک سازی غشا با آب خالص (حدود ۱۵ min غوطه وری در آب مقطر) مربوط است.

شار خالص آب دوباره به مدت ۱ h اندازه گیری شد. کاهش شار آب خالص با زمان نشانگر رخ دادن پدیده گرفتگی در غشاهاست.



شکل ۱۴- پارامترهای گرفتگی (شامل نسبت‌های گرفتگی کل، برگشت پذیر و برگشت ناپذیر) برای غشاهای پلی اتر سولفون خالص (M1) و اصلاح شده (M4 و M5)

Fig. 14. The fouling parameters (R-total, R-reversible, R-irreversible) for the neat PES membrane (M1) and modified membranes (M4 and M5).

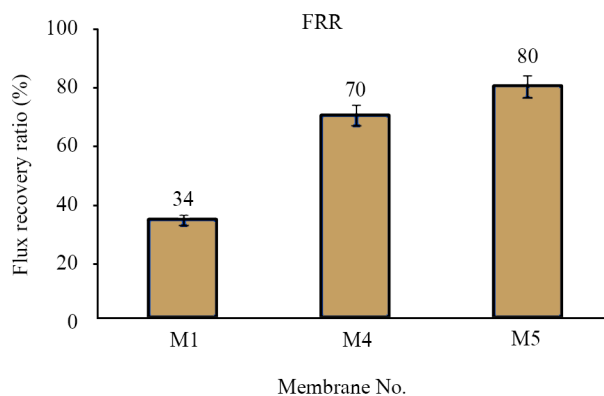
که نشانگر جداسازی بهتر آلاینده‌های جذب شده با فرایند شست و شو بود. همچنین، افزایش مقدار غلظت نانوذرات تا ۱٪ وزنی به افزایش نسبت گرفتگی برگشت پذیر از ۳۴٪ به ۴۰٪ منجر شد. مقایسه روند پارامترهای زبری (جدول ۲) با تغییرات نسبت گرفتگی برگشت ناپذیر نشان داد، کاهش زبری سطحی در غشاهای ۵ و ۴ باعث کاهش مقدار گرفتگی برگشت ناپذیر شد. البته طبق گزارش‌ها، کاهش زبری سطح پدیده غالب در کاهش گرفتگی نسبت به بهبود آب دوستی است [۵۱]. مقایسه نتایج این مطالعه با سایر پژوهش‌ها در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳- مقایسه عملکرد غشای تهیه شده در این پژوهش با نتایج گزارش شده در سایر مطالعات برای پس زنی سدیم سولفات.

Table 3. Comparison between the performances of prepared membrane in this study with reported results for other studies in sodium sulfate rejection.

Membrane	Nanoparticle	Nanoparticle concentration (wt%)	Feed concentration (mg/L)	Pressure (bar)	Water flux (L/m ² h)	Rejection (%)	Refrence
polyethersulfone	GO	0.5	1000	5	13.9	-	52
polyethersulfone	Al ₂ O ₃	1.0	1000	5	35.03	50	53
polyethersulfone	MMGO	0.5	20	4	58	89	54
polyethersulfone	TiO ₂	0.78	-	2	65	17	55
polyethersulfone	UiO-66	0.15	-	10	11.02	91.18	56
polyethersulfone	HNTs-SO ₃ H	1.0	1000	4	3.16	-	57
polyethersulfone	CoFe ₂ O ₄	1.0	1000	4.5	> 23	> 77	Current study

MMGO: Metformin/GO/Fe₃O₄ (MMGO); HNTs-SO₃H: Sulfonated halloysite nanotubes.



شکل ۱۳- نسبت بازیابی شار برای غشاهای تهیه شده پس از آزمون گرفتگی با پودر شیر در غشای پلی اتر سولفون خالص (M1) و غشاهای اصلاح شده (M4 و M5)

Fig. 13. The FRR for the prepared membranes after fouling test by milk powder neat PES membrane (M1) and modified membranes (M4 and M5).

سبب تقویت گرفتگی می شود [۵۰]. برای بررسی جزئیات پدیده گرفتگی، مقادیر نسبت‌های گرفتگی برگشت پذیر (R_p), برگشت ناپذیر (R_{ir}) و کل (R_t) محاسبه شده و در شکل ۱۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، افزودن مقدار کم نانوذرات (۰/۵٪ وزنی) به پلی اتر سولفون باعث کاهش نسبت گرفتگی برگشت ناپذیر از ۶۶٪ به ۳۰٪ می شود. در مقابل، نسبت برگشت پذیری از ۲۳٪ به ۳۴٪ افزایش یافت. این به دلیل کمتر بودن آب دوستی سطحی و بیشتر بودن مقدار زبری برای غشای پلی اتر سولفون خالص نسبت به غشای M4 بود،

زاویه تماس آب از مقدار 71° تا 48° شد. عکس‌های میکروسکوپی نیروی اتمی نشانگر کاهش زبری غشا با افزایش غلظت نانوذرات است که در پی آن به دلیل هموارشدن سطح غشای دارای نانوذرات، پروتئین‌های کمتری در سطح غشا به دام افتاده و خواص ضدگرفتگی غشا نیز تقویت می‌شود. شار آب خالص عبوری از غشا ابتدا با افزودن نانوذرات به محلول پلیمری بهبود یافت و در بیش از غلظت $1/0\%$ وزنی، مقدار آن کاهش یافت. همچنین، با افزودن نانوذرات درصد پس‌زنی نمک سدیم سولفات از 60% برای غشای خالص تا حدود 80% برای غشای دارای 1% وزنی نانوذرات افزایش یافت. غشای با غلظت 1% وزنی نانوذرات کبالت فریت به‌عنوان غشای بهینه با بهترین عملکرد انتخاب شد.

قدردانی

از دانشگاه اراک به دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی و نیز از آقای علی احمدی از گروه فیزیک دانشگاه اراک، برای بحث‌های ارزشمندشان در راستای تهیه نانوذرات تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Hosseini S.M., Nemati M., and Rafiei N., Surface Modification of Cation Exchange Membranes Using Chitosan-co-PANI/Graphene Oxide Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 435-446, 2019.
- Jafarzadeh Y., Mirzababaei M., Shahbazi M.J., Ghofrani B., Esmaeili E., Rezaei N., and Moradi M., Preparation, Characterization and Analysis of Fouling Mechanisms of TiO_2 -Embedded PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 543-558, 2017.
- Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Modification of Structural Properties of Nanocomposite Membranes for Improving Dye Separation from Textile Effluents, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 475-492, 2019.
- You S.J., Semblante G.U., Lu S.C., Damodar R.A., and Wei T.C., Evaluation of the Antifouling and Photocatalytic Properties of Poly(vinylidene fluoride) Plasma-Grafted Poly(acrylic acid) Membrane with Self-Assembled TiO_2 , *J. Hazard. Mater.*, **237**, 10-19, 2012.
- 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.
- Shi F., Ma Y., Ma J., Wang P., and Sun W., Preparation and Characterization of PVDF/ TiO_2 Hybrid Membranes with Different Dosage of Nano- TiO_2 , *J. Membr. Sci.*, **389**, 522-531, 2012.
- Razmjou A., Mansouri J., and Chen V., The Effects of Mechanical and Chemical Modification of TiO_2 Nanoparticles on the Surface Chemistry, Structure and Fouling Performance of PES Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **378**, 73-84, 2011.
- Leong S., Razmjou A., Wang K., Hapgood K., Zhang X., and Wang H., TiO_2 Based Photocatalytic Membranes: A Review, *J. Membr. Sci.*, **472**, 167-184, 2014.
- Bali Eslami A., Peyravi M., Jahanshahi M., and Hosseinpour H., Fabrication and Investigation of Polyamine Thin Film Composite Membrane based on Poly(2,5-benzimidazole) with

مقدار عملکرد جداسازی غشاها رابطه مستقیمی با خواص فیزیکی-شیمیایی آن‌ها و نیز شرایط عملیاتی فرایند دارد. مطابق با جدول ۳، عملکرد جداسازی غشاهای ساخته در کار حاضر قابل مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده است.

نتیجه‌گیری

غشای ماتریس ترکیبی پلی‌اتر سولفون-نانوذرات کبالت فریت با روش محلول پلیمری و غوطه‌وری درون حمام آب ساخته شد و اثر غلظت نانوذرات کبالت فریت در محلول پلیمری بر ساختار و خواص عملکردی غشا بررسی شد. نتایج عکس‌های میکروسکوپی الکترونی نشان داد، نانوذرات آب‌دوست کبالت فریت خودبه‌خود به سطح تماس غشا-آب مهاجرت می‌کنند تا انرژی بین‌سطحی را کاهش دهند. بررسی عکس‌های میکروسکوپی الکترونی از مقطع عرضی غشا نشانگر این است که تمام غشاهای ساخته‌شده نامتقارن هستند. استفاده از نانوذرات کبالت فریت در ماتریس غشا موجب کاهش

- High Chemical Stability, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 551-561, 1397.
10. Shi Q., Su Y., Zhu S., Li C., Zhao Y., and Jian Z., A Facile Method for Synthesis of Pegylated Polyethersulfone and Its Application in Fabrication of Antifouling Ultrafiltration Membrane, *J. Membr. Sci.*, **303**, 204-212, 2007.
 11. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Astinchap B., Zinadini S., and Razavizadeh S.H., Nano-Zno Embedded Mixed Matrix Polyethersulfone (PES) Membrane: Influence of Nanofiller Shape on Characterization and Fouling Resistance, *Appl. Surf. Sci.*, **349**, 66-77, 2015.
 12. Peyravi M., Rahimpour A., Jahanshahi M., Javadi A., and Shockravi A., Tailoring the Surface Properties of PES Ultrafiltration Membranes to Reduce the Fouling Resistance Using Synthesized Hydrophilic Copolymer, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **160**, 114-125, 2012.
 13. Moghimifar V., Esmaili Livari A., Raisi A., and Aroujalian A., Enhancing the Antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Using Nax Zeolite and Titanium Oxide Nanoparticles, *RSC Adv.*, **5**, 55964-55976, 2015.
 14. Noeiaghaei T., Kim J.O., and Chae S.R., Recent Advances In Nano-Hybrid Membranes for Advanced Water Treatment, *Curr. Org. Chem.*, **18**, 2381-2404, 2014.
 15. Ng L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., and Hilal N., Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review, *Desalination*, **308**, 15-33, 2013.
 16. Rana D. and Matsuura T., Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chem. Rev.*, **110**, 2448-2471, 2010.
 17. Muhamad M.S., Salim M.R., and Lau W.J., Preparation and Characterization of PES/SiO₂ Composite Ultrafiltration Membrane for Advanced Water Treatment, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 2319-2329, 2015.
 18. Shen J., Ruan H., Wu L., and Gao C., Preparation and Characterization of PES-SiO₂ Organic-Inorganic Composite Ultrafiltration Membrane for Raw Water Pretreatment, *Chem. Eng. J.*, **168**, 1272-1278, 2011.
 19. Leng C., Wei J., Liu Z., Xiong R., Pan C., and Shi J., Facile Synthesis of PANI-Modified CoFe₂O₄-TiO₂ Hierarchical Flower-Like Nanoarchitectures with High Photocatalytic Activity, *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1643-1654, 2013.
 20. Yao Y., Qin J., Chen H., Wei F., Liu X., Wang J., and Wang S., One-Pot Approach for Synthesis of N-Doped TiO₂/ZnFe₂O₄ Hybrid as an Efficient Photocatalyst for Degradation of Aqueous Organic Pollutants, *J. Hazard. Mater.*, **291**, 28-37, 2015.
 21. Chang S. and Haoxue Q., Tuning Magnetic Properties of Magnetic Recording Media Cobalt Ferrite Nanoparticles by Co-Precipitation Method, *IEEE Trans. Magn.*, **108**, 1-4, 2009.
 22. Zhao L.J., Zhang H.J., and Xing Y., Studies on the Magnetism of Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Method, *J. Solid State Chem.*, **181**, 254-252, 2008.
 23. Maaz K., Mumtaz A., and Hasanaian S.K., Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared by Chemical Route, *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 289- 291, 2007.
 24. Vinunisha P.A., Mely L.A., Jeronsia J.E., Raja K., Tamilaris D.Q.S., Fernandez A.C., Krishnan S., and Das S.J., Investigation of Optical, Electrical and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Naïve Co-Precipitation Technique, *Opt. Spektrosk.*, **127**, 9917-9925, 2016.
 25. Veiseh O., Guun J.W., and Zhang M., Design and Fabrication of Magnetic Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **62**, 284-304, 2010.
 26. Zhang S., Niu H., Zhao X., and Shi Y., Arsenite and Arsenate Adsorption on Co-Precipitated Bimetal Oxide Magnetic Nanomaterials: MnFe₂O₄ And CoFe₂O₄, *Chem. Eng. J.*, **158**, 599-607, 2010.
 27. Jainae K., Sanuwong K., Nauangjamnong J., Sukpirom N., and Unob F., Extraction and Recovery of Precious Metal Ions in Wastewater by Polystyrene- Coated Magnetic Particles Functionalized with 2-(3-(2-Aminoethylthiol)Propylthio) Ethanamine, *Chem. Eng. J.*, **160**, 586-593, 2010.
 28. Qiu W., Yang D., Xu J., Hong B., Jin H., Jin D., Peng X., Li J., Ge H., and Wang X., Efficient Removal of Cr(VI) by Magnetically Separable CoFe₂O₄/Activated Carbon Composite, *J. Alloys Compd.*, **687**, 179-184, 2016.
 29. Song B.Y., Eom Y., and Lee T.G., Removal and Recovery of Mercury from Aqueous Solution Using Magnetic Silica Nanocomposite, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4754-4759, 2011.
 30. Kamranifar M., Allahresani A., and Naghizadeh A., Synthesis and Characterizations of a Novel CoFe₂O₄@Cus Magnetic Nanocomposite and Investigation of Its Efficiency for Photocatalytic Degradation of Penicillin G Antibiotic in Simulated Wastewater, *J. Hazard. Mater.*, **366**, 545-555, 2019.
 31. Zangeneh H., Zinatizadeh A.A., Zinadini S., Feyzi M., and Bahnemann D.W., Preparation and Characterization of a Novel Photocatalytic Self-Cleaning PES Nanofiltration Membrane by Embedding a Visible-Driven Photocatalyst Boron Doped-TiO₂-

- SiO₂/CoFe₂O₄ Nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, **209**, 764-775, 2019.
32. Heidary F., Nemati Kharat A., and Khodabakhshi A.R., Preparation, Characterization and Transport Properties of Novel Cation-Exchange Nanocomposite Membrane Containing BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles, *J. Cluster Sci.*, **27**, 193-211, 2016.
33. Hosseini S. M., Rafiei N., Salabat A., and Ahmadi A., Fabrication of New Type of Barium Ferrite/Copper Oxide Composite Nanoparticles Blended Polyvinylchloride Based Heterogeneous Ion Exchange Membrane, *Arabian J. Chem.*, **13**, 2470-2482, 2020.
34. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., and Nagawade A.V., Structural, Electrical, Magnetic and Dielectric Properties of Rare-Erth Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by the Co-Precipitation Method, *J. Magn. Magn. Mater.*, **355**, 201-209, 2014.
35. Eckertova L., *Physics of Thin Films*, 2nd ed., Plenum, 1986.
36. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Novel Antibifouling Nanofiltration Polyethersulfone Membrane Fabricated from Embedding TiO₂ Coated Multiwalled Carbon Nanotube, *Sep. Purif. Technol.*, **90**, 69-82, 2012.
37. Bagheripour E., Moghadassi A., and Hosseini S.M., Preparation of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Filled with PANI-co-MWCNT Composite Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 1462-1471, 2016.
38. Hamid N.A.A., Ismail A.F., Matsuura T., Zularisam A.W., Lau W.J., Yuliwati E., and Abdullah M.S., Morphological and Separation Performance Study of Polysulfone/Titanium Dioxide (PSF/TiO₂) Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *Desalination*, **273**, 85-92, 2011.
39. Daneshvar N., Aleboyyeh A., and Khataee A.R., The Evaluation of Electrical Energy per Order (E_{EO}) for Photooxidative Decolorization of Four Textile Dye Solutions by the Kinetic Model, *Chemosphere*, **59**, 761-767, 2005.
40. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Antibifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, **375**, 284-294, 2011.
41. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., Zangeneh H., and Beygzadeh M., Novel High Flux Antibifouling Nanofiltration Membranes for Color Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe₃O₄ Nanoparticles, *Desalination*, **349**, 145-154, 2014.
42. Madaeni S.S., Moahamadi Sarab Badieh M., Vatanpour V., and Ghaemi N., Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Polydimethylsiloxane/Polyethersulfone Composite Membranes for Gas Separation, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 2664-2674, 2012.
43. Hosseini S.M., Bagheripour E., and Ansari M., Adapting the Performance and Physico-Chemical Properties of PES Nanofiltration Membrane by Using of Magnesium Oxide Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1774-1780, 2017.
44. Sanpo N., Berndt C.C., Wen C., and Wang J., Transition Metal-Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications, *Acta Biomater.*, **9**, 5830-5837, 2013.
45. Celik E. and Choi H., Protein Fouling Behavior of Carbon Nanotube/Polyethersulfone Composite Membranes During Water Filtration, *Water Res.*, **45**, 5287-5294, 2011.
46. Chao D., Yu Y.I., and Chen P., Zirconium/Polyvinyl Alcohol Modified Flat-Sheet Polyvinylidene Fluoride Membrane for Decontamination of Arsenic: Material Design and Optimization, Study of Mechanisms, and Application Prospects, *Chemosphere*, **155**, 630-639, 2016.
47. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., and Vatanpour V., Magnetic Field-Augmented Coagulation Bath During Phase Inversion for Preparation of ZnFe₂O₄/SiO₂/PES Nanofiltration Membrane: A Novel Method for Flux Enhancement and Fouling Resistance, *J. Ind. Eng. Chem.*, **46**, 9-18, 2017.
48. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Astinchap B., and Zinadini S., Nano-ZnO Embedded Mixed Matrix Polyethersulfone (PES) Membrane: Influence of Nanofiller Shape on Characterization and Fouling Resistance, *Appl. Surf. Sci.*, **349**, 66-77, 2015.
49. Rahimi Z., Zinatizadeh A.A.L., and Zinadini S., Preparation of High Antibiofouling Amino Functionalized MWCNTs/PES Nanocomposite Ultrafiltration Membrane for Application in Membrane Bioreactor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **29**, 366-374, 2015.
50. Vrijenhoek E.M., Hong S., and Elimelech M., Influence of Membrane Surface Properties on Initial Rate of Colloidal Fouling of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *Chem. Rev.*, **188**, 115-128, 2001.
51. Vatanpour V., Madaeni S.S., Rajabi L., Zinadini S., and Derakhshan A.A., Boehmite Nanoparticles as A New Nanofiller for Preparation of Antibifouling Mixed Matrix Membranes, *J.*

- Membr. Sci.*, **410**, 132-143, 2012.
52. Gholami N. and Mahdavi H., Nanofiltration Composite Membranes of Polyethersulfone and Graphene Oxide and Sulfonated Graphene Oxide, *Adv. Polym. Technol.*, **37**, 3529-3541, 2018.
53. Bagheripour E., Moghadassi A.R., and Hosseini S.M., Fabrication of Polyvinyl Chloride Based Nanocomposite Nanofiltration Membrane: Investigation of SDS/Al₂O₃ Nanoparticle Concentration and Solvent Ratio Effects, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **10**, 791-798, 2015.
54. Abdi G., Alizadeh A., Zinadini S., and Moradi G., Removal of Dye And Heavy Metal Ion Using a Novel Synthetic Polyethersulfone Nanofiltration Membrane Modified by Magnetic Graphene Oxide/Metformin Hybrid, *J. Membr. Sci.*, **552**, 326-335, 2018.
55. Zhang Q., Fan L., Yang Z., Zhang R., Liu Y.-N., He M., Su Y., and Jiang Z., Loose Nanofiltration Membrane for Dye/Salt Separation Through Interfacial Polymerization with In-Situ Generated TiO₂ Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **410**, 494-504, 2017.
56. He Y., Tang Y.P., Ma D., and Chung T.S., UiO-66 Incorporated Thin-Film Nanocomposite Membranes for Efficient Selenium and Arsenic Removal, *J. Membr. Sci.*, **541**, 262-270, 2017.
57. Wang Y., Zhu J., Dong G., Zhang Y., Guo N., and Liu J., Sulfonated Halloysite Nanotubes/Polyethersulfone Nanocomposite Membrane for Efficient Dye Purification, *Sep. Purif. Technol.*, **150**, 243-251, 2015.