

ساخت و بررسی عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با نانوکامپوزیت EDTA-GO در تصفیه‌ی نمک - رنگ - فلزات سنگین سرب و مس: بررسی اثر غلظت نمک در حذف رنگ آنیونی کونگو رد از پساب

زینب سلحشور* (دانشجوی دکتری)

افسانه شهبازی (دانشیار)

بزهشکده‌ی علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی

مهندسی عمران شریف، پاییز ۱۴۰۰ (دوره‌ی ۲ - ۳۷، شماره‌ی ۳/۲، ص. ۸۳-۹۲)، (پژوهشی)

در مطالعه‌ی حاضر، غشاهای نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون اصلاح شده با نانوفیلترهای EDTA-GO ساخته شده است. سپس عملکرد آن‌ها از نظر شار عبوری، گرفتگی، نمک‌زدایی و کارایی حذف یون‌های فلزی Cu^{2+} و Pb^{2+} و رنگ کونگو رد (در سیستم تک‌جزئی) و نمک - رنگ (در سیستم دو جزئی) بررسی شده است. با افزایش غلظت EDTA-GO از صفر تا ۲۵/۰ درصد وزنی، میزان آب‌دوستی، شار عبوری، تخلخل و خواص ضدگرفتگی بهبود یافته است. کارایی حذف فلزات Cu^{2+} و Pb^{2+} در غشاء NFM_2 نسبت به غشاء NFM_0 به ترتیب از ۲۱ به ۸۸ درصد و از ۱۹ به ۸۵ درصد افزایش یافته است. کارایی حذف رنگ CR تمامی غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده بیش از ۹۸٪ به دست آمده است. افزایش غلظت Na_2SO_4 در سیستم دو جزئی تأثیر قابل توجهی در کارایی حذف CR نداشته است. با توجه به کارایی غشاء اصلاح شده با نانوفیلتر EDTA-GO در نمک‌زدایی و حذف رنگ و فلزات سنگین Cu^{2+} و Pb^{2+} می‌توان از آن به عنوان غشاء مناسب در تصفیه‌ی پساب استفاده کرد.

واژگان کلیدی: غشاء نانوفیلتراسیون، EDTA-GO، فلزات سنگین، تصفیه‌ی پساب، گرفتگی.

z_salahshoor@sbu.ac.ir
a_shahbazi@sbu.ac.ir

۱. مقدمه

رشد جمعیت، صنعتی شدن و روند روزافزون نیاز بخش‌های مختلف به آب، خشکسالی، تغییرات اقلیمی و افت کمی و کیفی منابع آب در سال‌های آینده، مشکلات مرتبط با منابع و مصارف آب را حادتر خواهد کرد. در شرایط کاهش منابع آب، جست‌وجو برای منابع آبی جدید و نیاز به باز یافت آب، موضوع آلودگی آب به عنوان یک مشکل فراگیر مطرح است. بنابراین توسعه‌ی فناوری‌های تصفیه و استفاده‌ی مجدد از منابع آب غیرمتعارف در حل بحران آب ضروری است.^[۱] از طرفی تخلیه‌ی پساب‌های حاوی نمک‌های معدنی مانند Na_2SO_4 ، MgSO_4 و NaCl به منابع آب از طریق فاضلاب‌های صنعتی منجر به افزایش شوری و کاهش کیفیت آب برای مصارف انسانی می‌شود. رنگ‌های آلی سمی و سرطان‌زا مانند رنگ آزو کونگورد^۱ (CR) و یون‌های سستی فلزات سنگین از جمله سرب (Pb^{2+}) و مس (Cu^{2+})، که به‌طور

گسترده از طریق فاضلاب‌های صنعتی به آب‌های سطحی تخلیه می‌شوند، به دلیل پایداری بالا و تجزیه‌ناپذیری زیستی در غلظت بسیار کم نیز منجر به تجمع زیستی در زنجیره‌ی غذایی می‌شود و طیف گسترده‌ی بیماری‌ها، اختلال‌ها و مسمومیت را ایجاد می‌کنند.^[۲] Pb^{2+} به عنوان یکی از فلزات سنگین بسیار سمی است و می‌تواند به سیستم عصبی، کلیه‌ها و تولیدمثل به ویژه در کودکان آسیب برساند.^[۳-۶] Cu^{2+} از عناصر میکروالمنت است که در فرایندهای فیزیولوژیکی دخیل است. تغییر اندک در مقادیر Cu^{2+} در سلول منجر به اختلال‌ها و بیماری‌های گسترده‌ی می‌شود. به عنوان مثال، افزایش اندک Cu^{2+} در غذا و آب می‌تواند خطر ابتلا به بیماری‌های گوناگون، از جمله: بیماری‌های قلبی عروقی، کاهش تمرکز، آلزایمر، نارسایی کبدی، اختلال عملکرد کلیه و غیره را افزایش دهد. بنابراین پایش سطح Cu^{2+} و Pb^{2+} و حذف آن‌ها از محیط‌های طبیعی به دلیل سمیت بالا و سرطان‌زایی آن‌ها بسیار مهم و ضروری است.^[۷،۸] علاوه بر آن تخلیه‌ی فاضلاب‌های حاوی رنگ باعث کاهش شفافیت آب، نفوذ نور در آب و ایجاد اختلال در فعالیت‌های فتوسنتزی موجودات

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۰/۲۷/۱۳۹۹، اصلاحیه ۱/۲۱/۱۴۰۰، پذیرش ۲/۲۴/۱۴۰۰.

DOI:10.24200/J30.2021.57151.2886

رنگ Congo Red (CR) و محلول استاندارد یون‌های فلزات سنگین Pb^{2+} و Cu^{2+} ، پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$)، پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$)، فسفروز پنتوکساید (P_2O_5)، سدیم هیدروکساید ($NaOH$)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، اتانول و اسید هیدروکلریک از شرکت Merck آلمان تهیه شده است.

۲.۲. سنتز نانوکامپوزیت EDTA-GO

گرافن اکساید با روش اصلاح‌شده ی هامر (۱۹۵۸)،^[۱۸] سنتز شده است. مبنای روش اخیر اکسیداسیون چندمرحله‌یی گرافیت در حضور اکسیدکننده‌های قوی مثل H_2SO_4 ، $KMnO_4$ ، $K_2S_2O_8$ و H_2O_2 است. برای این منظور $K_2S_2O_8$ (۱ گرم)، P_2O_5 (۱ گرم) و H_2SO_4 غلیظ (۳ میلی‌لیتر) به ۲ گرم پودر گرافیت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد اضافه و پس از گذشت ۶ ساعت، محصول این مرحله با آب و اتانول شستشو داده شد، تا pH محلول به حدود ۷ برسد. پودر حاصل با سانتریفیوژ جدا و خشک شد. در مرحله‌ی بعد، $KMnO_4$ به تدریج به مخلوط H_2SO_4 غلیظ (۵۰ میلی‌لیتر) و پودر اکسیدشده (۲ گرم) که در حمام بخ (دمای صفر درجه‌ی سانتی‌گراد) قرار گرفته بودند، اضافه شد. سپس دمای مخلوط به ۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و ۲ ساعت در همان دما بر روی همزن مغناطیسی باقی ماند. پس از اضافه کردن تدریجی آب (۳۸۰ میلی‌لیتر) H_2O_2 (۳۰٪، ۴ میلی‌لیتر) به مخلوط در حال همزدن، رنگ مخلوط از قهوه‌یی به زرد روشن تغییر رنگ می‌دهد. پس از انجام واکنش به مدت ۲۴ ساعت، محصول حاصل (GO) فیلتر و چندین بار تا رسیدن pH در حدود خنثی با آب مقطر شسته شد.

به منظور اصلاح سطح گرافن اکساید با گروه EDTA^[۱۹]، ۱ گرم GO در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۱ ساعت به کمک حمام التراسونیک پراکنده شد. سپس مخلوط EDTA (۱/۵ میلی‌مول) و اتانول (۲۰ میلی‌لیتر) به GO پراکنده شده در اتانول در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد اضافه و بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در این مرحله EDTA با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح GO هیدرولیز و پیوندهای Si-OH- ایجاد شد. پس از گذشت ۱۲ ساعت، نانوکامپوزیت EDTA-GO فیلتر و به منظور حذف ناخالصی‌ها چندین بار با اتانول شسته و در آن خشک شد.

۳.۲. روش ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون

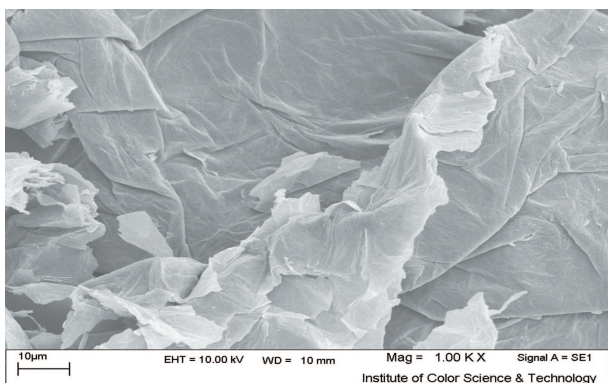
کلیه‌ی غشاهای نانوفیلتراسیون با استفاده از روش جدایش فاز تهیه شدند (شکل ۱).^[۲۰] برای این منظور محلول‌های همگن با درصد‌های وزنی مشخص (نسبت به وزن پلیمر) از PES/نانوکامپوزیت EDTA-GO و PVP به عنوان متخلخل‌کننده در حلال DMAc در دمای محیط با استفاده از همزن مغناطیسی تهیه شد. ترکیب اجزا با نسبت وزنی غشاهای ساخته شده در جدول ۱ ارائه شده است. پس از گذشت ۲۴ ساعت، که تمامی مواد کاملاً در حلال پراکنده شدند، جهت حذف حباب‌های هوا، ظروف محتوی مواد پلیمری به مدت ۲ تا ۳ ساعت درون آن در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس قرار داده شد. در پایان، محلول پلیمری همگن به کمک فیلم‌کش و با ضخامت 150μ بر روی شیشه‌های صاف قالب‌گیری شدند. غشاهای ساخته شده بلافاصله به یک حمام انعقاد (آب ۲ بار تقطیر) منتقل شد. بعد از شکل‌گیری غشاهای، نمونه‌های ساخته شده با آب ۲ بار تقطیر شسته و با استفاده از کاغذهای فیلتر خشک شدند.

زنده‌ی آب می‌شوند.^[۹] البته باید توجه داشت اگر فاضلاب‌های صنعتی به خوبی با روش‌های کارآمد تصفیه بازیابی شوند، می‌توانند به عنوان یک منبع آب با ارزش برای مصارف انسانی خصوصاً در کشورهایی که با بحران آب مواجه هستند، استفاده شوند.^[۱۰] بنابراین استفاده از روش‌های نوین، مقرون به صرفه و کارآمد در تهیه‌ی آب با کیفیت برای صنایع و جوامع مختلف و همچنین حذف اجزاء سمی از فاضلاب کاملاً ضروری است. نانوفیلتراسیون^۲ (NF) غشایی در میان فناوری‌های مختلف حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی، از جمله: ترسیب شیمیایی^۳، تبادل یونی^۴، اکسیداسیون شیمیایی^۵، جذب^۶ و فیلتراسیون غشایی^۷ به عنوان یک فناوری پایدار، ارزان قیمت، کاربرد آسان، مصرف پایین انرژی و بازدهی بالا توجه بسیاری را به خود جلب کرده است.^[۱۱] پلیمر پلی‌اتر سولفون^۸ (PES) به دلیل داشتن پایداری حرارتی، مقاومت مکانیکی و شیمیایی مناسب، یکی از مهم‌ترین مواد پلیمری است که به‌طور گسترده در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده می‌شود. با این حال، عملکرد جداسازی غشاهای مذکور به دلیل کمبود گروه‌های عاملی مؤثر در ساختار پلیمر و گرفتگی ناشی از آلاینده‌ها که متعاقباً باعث افزایش چشمگیر مصرف انرژی و هزینه‌های نگهداری می‌شود، به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. بنابراین، برای افزایش عملکرد جداسازی همراه با افزایش شار آب و کاهش گرفتگی، باید ماتریس PES اصلاح شود.^[۱۲،۱۳] امروزه استفاده از نانومواد به منظور افزایش آب‌دوستی سطح غشا با هدف اصلاح غشا و کاهش گرفتگی یکی از مؤثرترین روش‌هاست. نانومواد بر پایه‌ی کربن، یکی از اصلاح‌کننده‌های مؤثر در غشاهای نانوفیلتراسیون هستند که به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست، پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن، سطح ویژه‌ی بالا و پراکندگی خوب در محلول پلیمری بسیار به آن‌ها توجه شده است. نانوصفحات گرافن اکساید^۹ (GO) با گروه‌های عاملی مختلف از جمله اپوکسی، کربوکسیل و هیدروکسیل، خصوصیات آب‌دوستی و جذب عالی برای آلاینده‌ها را دارد و گزینه‌ی مناسب در ساخت غشا برای کاربردهای محیط‌زیستی است.^[۱۴،۱۵] با این حال، GO در غلظت‌های بالا در محلول پلیمری کلوخه می‌شود و سایت‌های فعال سطح غشا کاهش می‌یابد. با اصلاح سطح GO با گروه‌های عاملی مناسب از جمله گروه‌های آب‌دوست آمین، مانند EDTA^{۱۰} به عنوان ماده‌ی کلیت‌کننده می‌توان بر مشکل اشاره شده غلبه کرد. EDTA نه فقط می‌تواند منجر به پراکندگی همگن نانومواد در حلال‌های آلی شود، بلکه ساختار کلیت‌کننده‌ی EDTA و گروه‌های آمین فراوان باعث افزایش آب‌دوستی در فیلتراسیون محلول‌های آبی می‌شود. همچنین القای بار منفی بر روی سطح GO از طریق گروه‌های آمین می‌تواند بر همکنش پلیمر و اصلاح‌کننده را بهبود بخشد و سبب افزایش چشمگیر حذف آلاینده‌ها شود.^[۱۶،۱۷] در مطالعه‌ی حاضر، پس از سنتز نانوصفحات GO و نانوکامپوزیت EDTA-GO، به عنوان نانوفیلتر به‌منظور افزایش آب‌دوستی و بهبود مورفولوژی سطحی غشاهای پلیمری در ماتریس غشاهای PES برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون به روش جدایش فاز استفاده شده است. سپس عملکرد آن‌ها از نظر شار عبوری، گرفتگی، نمک‌زدایی و کارایی حذف یون‌های فلزات سنگین Pb^{2+} و Cu^{2+} و رنگ CR در سیستم تک‌جزئی و دوجزئی نمک - رنگ بررسی شده است.

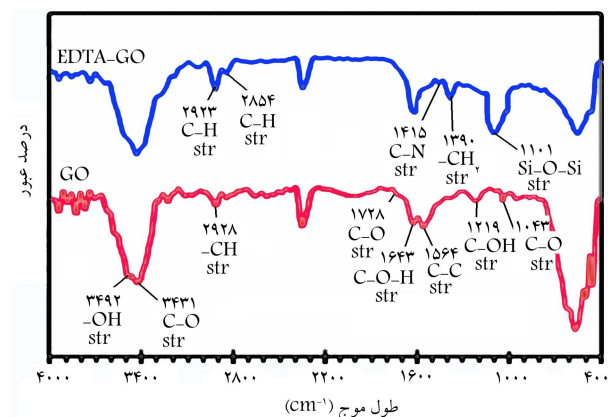
۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد

پلی اتر سولفون (PES) از شرکت BASF آلمان، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، دی‌متیل استامید (DMAc)، آلومین خون‌آبه‌ی گاوی (BSA)، گرافیت، EDTA،



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی GO در بزرگ‌نمایی ۲۰۰ میکرومتر.



شکل ۴. آنالیز FT-IR نانوصفحات GO و نانوکامپوزیت EDTA-GO.

کششی گروه‌های C-O-C و C-OH در ساختار GO در طول موج‌های ۱۳۷۰ و ۱۰۷۰ (cm^{-1}) مشاهده می‌شود. [۳] ظهور پیک جدید در طیف جذبی IR نانوکامپوزیت EDTA-GO در محدوده‌ی 1101 cm^{-1} است که مربوط به پیوند Si-O-C نشان‌دهنده‌ی اتصال موفقیت‌آمیز EDTA بر روی سطح GO است. وجود پیک گسترده در ۳۴۹۲ و ۱۶۴۳ (cm^{-1}) به پیوندهای هیدروژنی (O-H) و (H-O-H) در آب یا اسکلت کربن GO مرتبط است. [۱۹] [۲۱] همچنین حضور پیک در ۱۴۱۵ و ۲۸۵۴ (cm^{-1}) به ترتیب به گروه C-N و متیلن در ساختار EDTA در نانوکامپوزیت EDTA-GO نسبت داده می‌شود. پیک جذبی در 1579 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند N-H در گروه آمینی در EDTA و تأیید درستی سنتز EDTA-GO است. [۳]

۲.۳. شناسایی ویژگی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده

ویژگی مورفولوژی غشاها با استفاده از FE-SEM، سطح بالایی و مقطع عرضی غشاهای ساخته‌شده مطالعه شده است (شکل‌های ۵الف و ۵ب). تصاویر FE-SEM سطح بالایی نشان می‌دهند که سطح غشاها به صورت صاف، بدون ترک، و یا تجمع نانوکامپوزیت EDTA-GO بوده و با افزودن EDTA-GO به ماتریس غشا، ساختار غشا بدون تغییر باقی مانده است. همان‌گونه که به وضوح در تصاویر مقطع عرضی غشاها (شکل ۵ب) مشاهده می‌شود، غشاها ساختار نامتقارن با لایه‌ی جداساز متراکم و حفره‌های لوله‌یی مانند در زیر لایه دارند. با افزایش درصد وزنی EDTA-GO از ۱/۱ به ۵/۵، ضخامت لایه‌ی بالایی کاهش و منافذ لوله‌یی مانند زیرین به دلیل تغییرات سینتیکی و ترمودینامیکی فرایند جدایش فاز، که باعث

جدول ۲. مشخصات فیزیکی و شیمیایی Pb^{2+} ، Cu^{2+} و CR.

بیشینه‌ی طول موج جذب (nm)	وزن مولکولی (Da)	شعاع (\AA)	
		یونی	هیدراته
-	-	۲/۰۲	۴/۰۱
-	-	۱/۴۰	۴/۱۹
۴۹۸	۶۹۶/۶۶	-	-

پارامترهای گرفتگی کل (R_t)، گرفتگی برگشت پذیر (R_r) و گرفتگی برگشت‌ناپذیر (R_{ir}) به ترتیب از طریق معادله‌های ۵ الی ۷ محاسبه شده‌اند: [۲۱]

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

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

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

عملکرد غشاهای ساخته شده در نمک‌زدایی نمک‌های معدنی $NaCl$ ، Na_2SO_4 ، $MgSO_4$ و حذف یون‌های فلزات سنگین Pb^{2+} و Cu^{2+} و رنگ آبیونی CR ارزیابی شده است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی Pb^{2+} ، Cu^{2+} و CR در جدول ۲ ارائه شده است. غلظت محلول‌های خوراک در سیستم تک‌جزئی نمک‌ها، Pb^{2+} و Cu^{2+} و رنگ CR به ترتیب ۵/۰، ۱/۰ و ۲/۰ (gL^{-1}) بوده است. در سیستم دوجزئی نمک - رنگ، محلول خوراک از Na_2SO_4 با غلظت‌های مختلف (۱/۰، ۲۵/۰ و 1 gL^{-1}) و CR با غلظت ثابت (2 gL^{-1}) با استفاده از غشاء ایده‌آل فیلتر شد. تمام آزمایش‌های فیلتراسیون در فشار ۳ bar و در دمای اتاق به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد. میزان جداسازی BSA، Pb^{2+} ، Cu^{2+} و CR با استفاده از معادله‌ی ۸ تعیین شده است: [۲۱]

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (8)$$

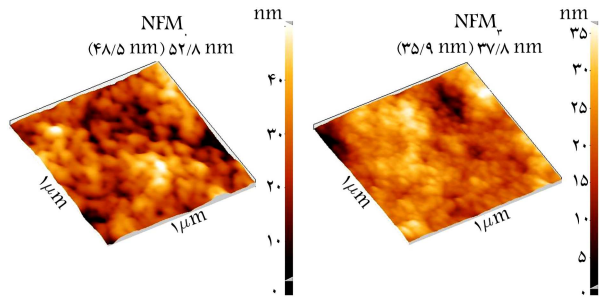
که در آن، R بیانگر کارایی حذف، C و C_0 نیز به ترتیب نشان‌دهنده‌ی غلظت BSA، نمک یا آلاینده در خوراک و خروجی غشا هستند. لازم به ذکر است که کلیه‌ی آزمایش‌ها با دست‌کم ۳ بار تکرار انجام شده است و میزان خطا (انحراف معیار) به صورت میله‌ی خطا در نمودار مشاهده می‌شود.

۳. نتایج و بحث

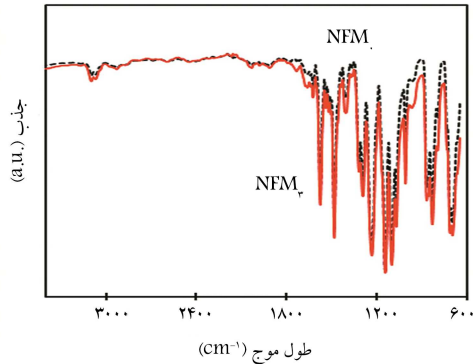
۳.۱. شناسایی ویژگی نانوکامپوزیت EDTA-GO

ریخت‌شناسی و ساختار سطحی نانوصفحات GO در بزرگ‌نمایی‌های ۲۰۰ نانومتر با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۳ مشاهده می‌شود، که مطابق تصاویر، GO ظاهری لایه‌لایه با ضخامت زیاد، سطح صاف و حاشیه‌های چین‌خورده دارد. [۱۹]

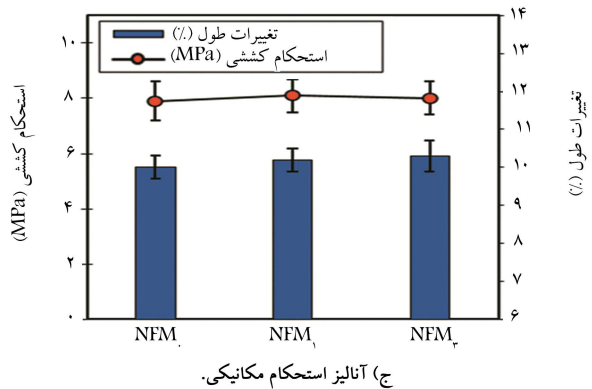
طیف‌سنج مادون قرمز انتقالی (FT-IR) برای بررسی پیوندهای شیمیایی و همچنین اطمینان از حضور گروه‌های عاملی EDTA بر روی سطح نانوصفحات GO در محدوده‌ی $(400 - 4000\text{ cm}^{-1})$ ثبت شد که در شکل ۴ مشاهده می‌شود. حضور پیک جذبی در ۳۴۴۰، ۳۴۳۵ و ۱۶۱۸ (cm^{-1}) در طیف FT-IR گرافن اکساید به ترتیب مرتبط با ارتعاش پیوند کششی C-O، -OH و C-C ساختار شبکه‌یی GO است. همچنین پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاش‌های



الف) تصاویر سطحی AFM؛

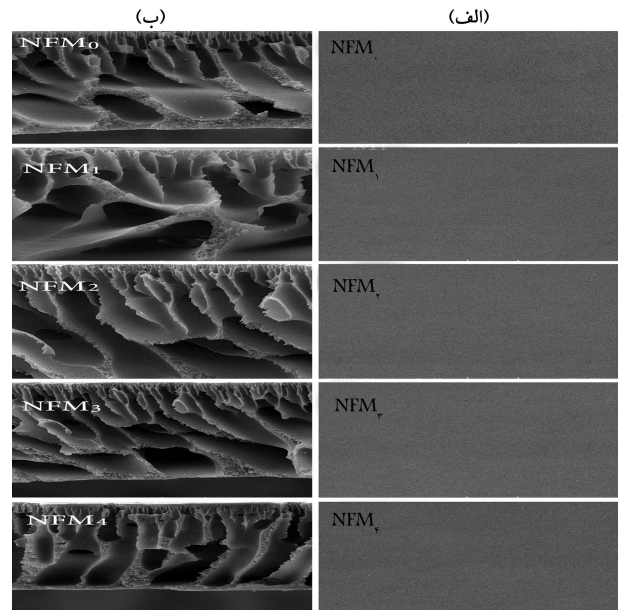


ب) آنالیز ATR-FTIR غشاهای نانوفیلتراسیون NFM₀ و NFM₂ ساخته شده؛



شکل ۶. شناسایی ویژگی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده .

نتایج حاصل از آنالیز ATR-FTIR به منظور بررسی شیمی سطح و گروه‌های عاملی سطح غشاهای NFM₀ و NFM₂ در شکل ۶ مشاهده می‌شود، که مطابق آن هر دو پیک مشابهت و هم‌پوشانی بسیار بالایی دارند. در الگوی طیف هر دو غشا، دو پیوند در گستره‌های ۱۱۴۷ و ۱۲۳۶ (cm^{-1}) که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و غیرمتقارن مربوط به پیوند $S=O$ در ساختار پلی‌اتر سولفون هستند، مشاهده می‌شود.^[۱۳] با توجه به آنالیز FT-IR، نانوکامپوزیت EDTA-GO در گستره‌های ۳۴۴۰، ۳۴۳۵، ۱۶۱۸، ۱۵۷۹، ۱۴۱۵، ۱۳۷۰، و ۱۰۷۰ (cm^{-1}) که به ترتیب مربوط به پیوندهای C-O، C=O، C=C، C=C، C-O، O-H است، پیک اصلی دارد (شکل ۴).^[۳] پیک‌های مشابهی در الگوی طیف ATR-FTIR مربوط به غشاء پلی‌اتر سولفون اصلاح شده با نانوفیلتراسیون EDTA-GO به ترتیب در گستره‌ی طول موج‌های ۳۴۰۰، ۱۶۲۰، ۱۴۰۵، ۱۳۶۱ و ۱۰۶۴ (cm^{-1}) مشاهده می‌شود. شدت پیک‌های مذکور به دلیل محتوای بسیار پایین EDTA-GO در ساختار غشاء NFM₂ ضعیف است. با وجود این، شدت بیشتر پیک‌های ذکر شده در طیف ATR-FTIR مربوط به غشاء اصلاح شده‌ی



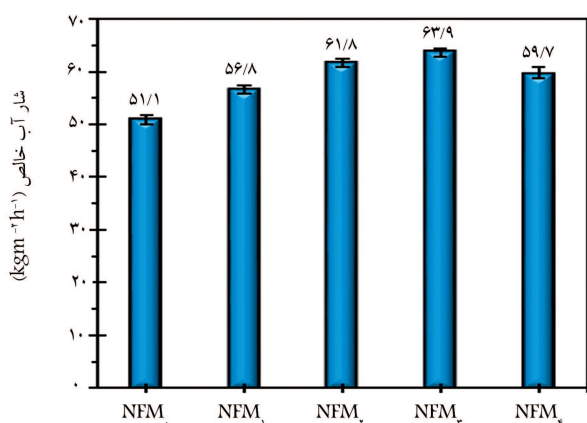
الف) تصاویر FE-SEM سطح بالایی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده؛
ب) تصاویر FE-SEM مقطع عرضی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده.

شکل ۵. شناسایی مورفولوژی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده .

جدول ۳. پارامترهای زبری سطح غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده.

غشا	پارامترهای زبری		
	$S_z (nm)$	$S_q (nm)$	$S_a (nm)$
NFM ₀	۵۲/۷	۸/۶۷	۷/۰۷
NFM ₂	۳۱/۳	۵/۸۳	۴/۹

افزایش نرخ انتقال جرم بین فاز حلال و غیرحلال در مرحله‌ی انعقادسازی است، افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست آمینی در سطح EDTA-GO، میزان بارگذاری آن در محلول‌های پلیمری در طی روند جدایش فاز افزایش می‌یابد و منجر به انتشار بیشتر آب در غشاهای منعقد شده می‌شود. بنابراین EDTA-GO به عنوان یک عامل تشکیل و افزایش دهنده‌ی منافذ است. اگرچه افزایش ۵/۰٪ وزنی در محلول پلیمری باعث افزایش ویسکوزیته‌ی محلول پلیمری و کاهش نرخ تبادل فازهای حلال و غیرحلال می‌شود. در نتیجه، سرعت انعقادسازی غشا کاهش می‌یابد و در نهایت، غشا با ساختاری متراکم‌تر و تخلخل کمتر شکل می‌گیرد.^[۱۳، ۱۴، ۲۱] تصاویر AFM غشاء اصلاح نشده PES و غشاء اصلاح شده با ۲۵٪ وزنی EDTA-GO با اندازه‌ی اسکن $1\mu m \times 1\mu m$ در شکل ۶ الف مشاهده می‌شود. نقاط تیره و روشن به ترتیب بیانگر پستی و بلندی‌ها هستند. پارامترهای زبری محاسبه شده از آنالیز AFM برای هر دو غشا در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که از نتایج مشاهده می‌شود، غشاء NFM₂ سطح صاف‌تری در مقایسه با غشاء NFM₀ دارد. سطح صاف‌تر و کاهش زبری، تأییدکننده‌ی پراکندگی خوب نانوفیلتر EDTA-GO در ماتریس غشاء PES است. با توجه به اینکه مولکول‌های ایجادکننده‌ی گرفتگی تمایل بالایی برای جذب در دره‌ها (پستی‌ها) و تشکیل فیلاتر کیک دارند، غشاها با سطح صاف‌تر، پایداری بالاتری نسبت به گرفتگی دارند. با کاهش گرفتگی میزان شار عبوری افزایش می‌یابد. بنابراین غشاء NFM₂ به دلیل سطح صاف‌تر، شار بالاتر و خاصیت ضدگرفتگی بهتری نسبت به غشاء NFM₀ دارد.^[۲۳، ۲۲]



شکل ۷. شار آب خالص غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده با غلظت‌های مختلف نانوفیلتر EDTA-GO در فشار ۳ bar و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

۳.۳. بررسی عملکرد غشا

۱.۳.۳. بررسی تغییرات شار آب خالص

روند تأثیر غلظت نانوفیلتر EDTA-GO در تغییرات داده‌های مربوط به شار آب خالص در شکل ۷ مشاهده می‌شود. عوامل مختلفی، از جمله: تخلخل، ضخامت لایه‌ی جداساز، اندازه‌ی حفره‌ها، و میزان آب‌دوستی ساختار غشا در روند شار عبوری از غشا تأثیر دارد. بنابراین با افزایش تخلخل، آب‌دوستی و اندازه‌ی حفره‌ها، شار عبوری افزایش می‌یابد.^[۲۵،۲۴] مطابق شکل ۷، شار عبوری از غشاهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت EDTA-GO در مقایسه با غشاء پایه‌ی PES به دلیل افزایش تخلخل و اندازه‌ی حفره‌های سطحی افزایش یافته است. البته میزان شار عبوری با افزایش غلظت نانوفیلتر تا ۵٪ وزنی، از ۶۱/۸ به ۵۹/۷ ($kgm^{-2}h^{-1}$) کاسته شده است که می‌تواند به علت کلوخه شدن نانوفیلتر EDTA-GO در ساختار غشا و ایجاد گرفتگی در حفره‌های غشا باشد. بنابراین غشاء NFM_۳ دارای بیشینه‌ی شار آب خالص ($64 kgm^{-2}h^{-1}$) در فشار ۳ bar است که تقریباً ($13 kgm^{-2}h^{-1}$) بیشتر از غشاء NFM_۰ ($51/14 kgm^{-2}h^{-1}$) است.

۲.۳.۳. گرفتگی

به منظور برآورد عمر مفید و هزینه‌های نگهداری غشاهای ساخته شده در تصفیه‌ی پساب واقعی، خواص ضدگرفتگی غشاهای ساخته شده با استفاده از فیلتراسیون محلول BSA بررسی شده است؛ چرا که پدیده‌ی گرفتگی از مهم‌ترین عوامل محدودکننده‌ی استفاده‌ی عملکردی فناوری غشاست. همچنین در عملکرد جداسازی، حذف و مقدار شار عبوری از غشا اثر منفی دارد. نتایج به دست آمده از مقدار شار عبوری قبل و بعد از محلول خوراک BSA و نیز محلول BSA در شکل (۸الف) مشاهده می‌شود که مطابق آن با تغییر محلول خوراک از آب خالص به BSA، شار محلول BSA تمام غشاها به‌طور ناگهانی در ۹۰ دقیقه‌ی دوم کاهش یافته است، که ممکن است به دلیل تجمع BSA در سطح غشا و گرفتگی منافذ باشد.^[۲۶،۱۷،۱۴] پس از آن با سستشو و تمیز کردن غشاها و تغییر محلول خوراک از BSA به آب خالص، شار آب ثانویه‌ی تمامی غشاها تا حدی بازیابی شده است، که بالاترین بازیابی آب خالص مربوط به غشاء NFM_۳ ۳۹/۱۳٪ است. همان‌طور که در شکل (۸ب) نیز مشاهده می‌شود، FRR غشاء NFM_۰ است؛ در حالی که مقادیر FRR غشاهای اصلاح شده‌ی NFM_۱، NFM_۲، NFM_۳ و NFM_۴ به ترتیب ۵۵/۱۳، ۶۰/۵۱، ۶۳/۳۳ و ۵۷/۲۴ درصد به دست آمده است که نسبت به غشاء اصلاح نشده‌ی NFM_۰

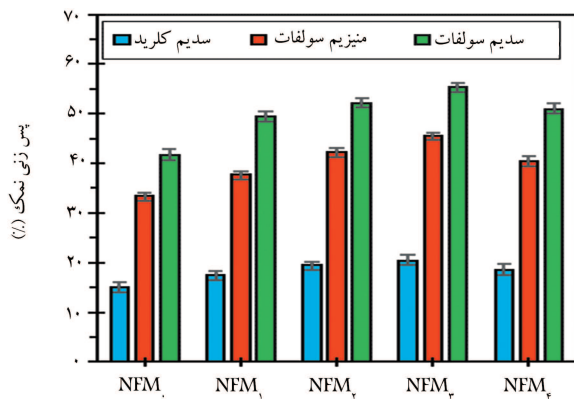
جدول ۴. زاویه‌ی تماس، تخلخل کلی و میانگین قطر حفره‌های غشاهای ساخته شده.

غشا	زاویه‌ی تماس (°)	تخلخل کلی (%)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
NFM _۰	۷۶/۱۷	۶۳/۱	۱/۰۱
NFM _۱	۷۰/۱۱	۶۹/۹	۱/۰۶
NFM _۲	۶۵/۲۴	۷۳/۳	۱/۱۸
NFM _۳	۵۴/۸۵	۷۵/۹	۱/۲۳
NFM _۴	۶۷/۳۱	۷۱/۵	۱/۱۴

NFM_۳ نسبت به غشاء NFM_۰ نشان از حضور EDTA-GO در ساختار غشا دارد.^[۲۳] نتایج استحکام مکانیکی غشاهای NFM_۰، NFM_۱، NFM_۲ و NFM_۳ در شکل ۶ مشاهده می‌شود که مطابق آن تغییر چشم‌گیری در استحکام کششی و تغییر طول غشاء پلی‌ترسولفون پس از اصلاح با نانوفیلتر EDTA-GO مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانومواد سبب تضعیف ویژگی‌های مربوط به استحکام مکانیکی غشا نشده است.^[۱۷،۸]

به منظور تعیین میزان آب‌دوستی سطح غشاهای ساخته شده، آنالیز زاویه‌ی تماس انجام شد. در جدول ۴، نتایج مربوط به آزمون آب‌دوستی و مقادیر زاویه‌ی تماس ارائه شده است. با توجه به مقادیر به دست آمده از آنالیز زاویه‌ی تماس، با افزایش محتوای نانوکامپوزیت EDTA-GO در ساختار غشاها، زاویه‌ی تماس کاهش یافته است. زاویه‌ی تماس با خاصیت آب‌دوستی غشا، یک رابطه‌ی معکوس دارد. بنابراین هر چه زاویه‌ی تماس سطح غشا کوچک‌تر باشد، غشا آب‌دوست‌تر و هر چه زاویه‌ی تماس سطح غشا مقادیر بزرگ‌تری باشد، غشا آب‌گریزتر است. به‌طور کلی آب‌دوستی غشاهای ترکیبی با افزایش درصد وزنی نانوکامپوزیت EDTA-GO تا ۲۵٪ وزنی افزایش یافته است. غشاء NFM_۳ کمترین میزان زاویه‌ی تماس ۵۴/۸۵ درجه را داشته است، که حضور گروه‌های آب‌دوست در ساختار EDTA-GO، میزان انرژی برهمکنش سطحی را کاهش می‌دهد و تمایل به مولکول‌های آب افزایش می‌یابد. اگرچه با افزایش میزان EDTA-GO از ۲۵٪ تا ۵٪ درصد وزنی، زاویه‌ی تماس کمی کاهش می‌یابد که ممکن است به دلیل تجمع نانوکامپوزیت در ماتریس غشا باشد و انرژی برهمکنش در سطح غشا را افزایش دهد. تخلخل کلی و میانگین شعاع منافذ غشاهای ساخته شده در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، تخلخل کلی و میانگین شعاع منافذ غشاهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت EDTA-GO بیشتر از غشاء اصلاح نشده‌ی NFM_۰ است. با افزایش درصد وزنی نانوکامپوزیت EDTA-GO از ۱٪ تا ۲۵٪، میزان تخلخل کلی از ۷۱/۹ به ۷۸/۹ درصد و میانگین قطر منافذ از ۱/۱۸ به ۱/۲۱ نانومتر افزایش یافته است.

این پدیده به دلیل مهاجرت EDTA-GO به سمت لایه‌ی بالایی غشاها در طی فرایند انعقاد است که باعث افزایش نرخ تبادل بین حلال و غیرحلال (جدایش آنی) و افزایش ناپایداری ترمودینامیکی ناشی از آن موجب ایجاد غشایی با ساختار متخلخل می‌شود. با این حال، با افزایش درصد وزنی EDTA-GO در محلول پلیمری از ۲۵٪ به ۵٪ درصد وزنی، تخلخل کلی و میانگین قطر منافذ کاهش می‌یابد؛ که احتمالاً می‌تواند به دلیل تجمع نانوکامپوزیت و افزایش ویسکوزیته‌ی محلول پلیمری و کاهش نرخ تبادل فازهای حلال و غیرحلال باشد.^[۲۳] به‌طور کلی، تخلخل غشاهای اصلاح شده با نانوفیلتر EDTA-GO در مقایسه با تخلخل غشاء PES اصلاح نشده افزایش یافته است که تصاویر FE-SEM نیز افزایش تخلخل را اثبات می‌کند.

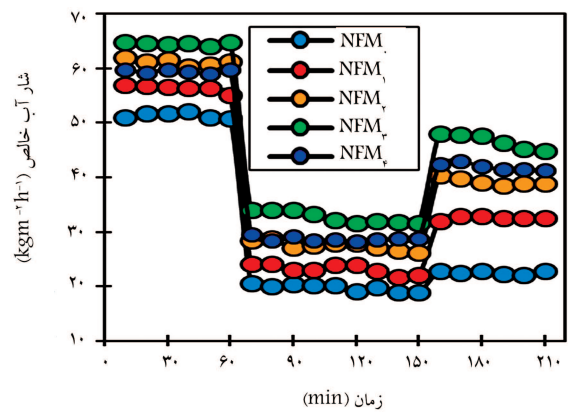


شکل ۹. نمک زدایی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده (غلظت نمک: 5 g l^{-1} / pH: ۶، فشار: ۳bar، دما: ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت ۹۰ دقیقه).

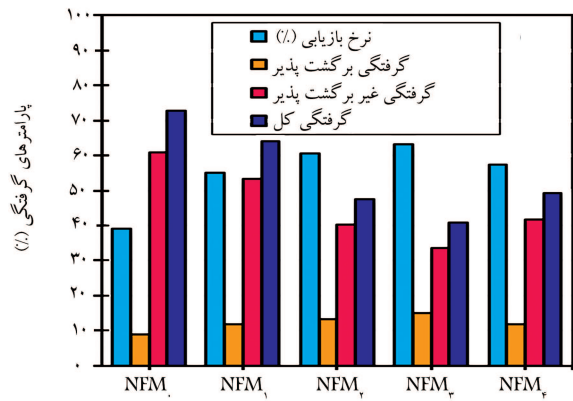
عملکرد فیلتراسیون غشایی، سایز ذرات، نیروی دافعه الکترواستاتیکی و میزان جذب ذرات مختلف بر سطح غشاست. [۲۷،۲۸] در ازاء افزایش غلظت نانوفیلتراسیون EDTA-GO، میزان بار منفی سطح غشاها در محلول افزایش می‌یابد و براساس نیروی دافعه الکترواستاتیکی، غشا با بار سطحی منفی کاتیون با ظرفیت بالا مانند Mg^{2+} را جذب و آنیون با ظرفیت بالا را دفع می‌کند. با توجه به اثر سایز ذرات، شعاع هیدراته‌ی SO_4^{2-} نسبت به Cl^- بیشتر بوده است، بنابراین میزان جداسازی NO_3^- و SO_4^{2-} نسبت به NaCl بیشتر است. به‌طور کلی رفتار جداسازی غشاها به صورت $\text{NaCl} < \text{MgSO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$ است که رفتار غشاهای نانوفیلتراسیون با بار منفی این‌گونه است. [۲۸-۳۰]

برای ارزیابی کارایی غشاهای ساخته شده در تصفیه‌ی آب‌های آلوده با یون‌های فلزات سنگین، از فیلتراسیون محلول یون‌های فلزات سنگین Cu^{2+} و Pb^{2+} استفاده شده است (شکل ۱۰). براساس نتایج، بالاترین کارایی حذف یون‌های فلزات سنگین Cu^{2+} و Pb^{2+} مربوط به غشای NFM_۲ به ترتیب ۸۵ و ۸۸ درصد و کمترین راندمان حذف، ۱۹ و ۲۱ درصد مربوط به غشا NFM_۵ بوده است. حذف فلزات با استفاده از روش فیلتراسیون غشایی می‌تواند به این دلایل رخ دهد: الف) تشکیل کمپلکس بین یون‌های فلزات سنگین و گروه عاملی آمینو EDTA-GO، که در ساختار غشا اضافه شده‌اند، منجر به حذف فلزات شود. ب) افزودن نانوکامپوزیت EDTA-GO در ماتریس غشا منجر به افزایش بار منفی در سطح غشا شود، در نتیجه باعث افزایش حذف یون‌های فلزات سنگین از طریق نیروی دافعه الکترواستاتیکی (یون‌های فلزات سنگین با بار مثبت در سطح غشا با بار منفی جذب می‌شوند) شود. ج) شعاع منافذ غشا در حذف یون‌های فلزات سنگین اثر دارد. ترتیب حذف یون‌های فلزات سنگین به صورت $\text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ برای تمامی غشاهای ساخته شده است که متناسب با شعاع هیدراته‌ی آن‌هاست.

اما از آنجا که غشاهای اصلاح شده با نانوفیلتراسیون EDTA-GO با شعاع منافذ بزرگتر، کارایی بالاتری در حذف یون‌های فلزات سنگین را در مقایسه با غشاهای PES با شعاع منافذ کوچک‌تر دارند، می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم‌های غالب برای حذف یون‌های فلزات سنگین با استفاده از غشاهای اصلاح شده، ویژگی‌های جذبی و حذف الکترواستاتیک غشاهای اصلاح شده است. [۲۸،۲۹] با وجود این، با افزایش غلظت EDTA-GO در ماتریس غشاها تا ۵٪ وزنی، کارایی حذف یون‌های فلزات سنگین کاهش جزئی داشته است، که ممکن است به دلیل تجمع احتمالی EDTA-GO در ساختار غشا باشد، که منجر به کاهش سطح مؤثر و کاهش سایت‌های جذبی فعال شده است.



الف) شار آب نفوذ کرده در واحد زمان؛



ب) پارامترهای مربوط به مقاومت در برابر گرفتگی.

شکل ۸. عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده در برابر گرفتگی.

بسیار بالاتر است. در میان غشاها، غشاهای اصلاح شده با درصد وزنی ۲۵٪ به دلیل مقدار بالای FRR، خواص بالای ضدگرفتگی دارد، که ممکن است به دلیل تغییر در شیمی سطح غشا ناشی از ترکیب PES با نانوکامپوزیت EDTA-GO در ماتریس غشایی باشد. گروه‌های عاملی آب دوست آمینو در نانوکامپوزیت EDTA-GO واقع در سطح غشا، پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب برقرار می‌کند و همواره یک لایه‌ی نازک آب در سطح غشا وجود دارد، که مانع جذب BSA به‌عنوان عامل گرفتگی در سطح غشا می‌شود. جزئیات بیشتر خواص ضدگرفتگی، از جمله: نسبت گرفتگی کل (R_t)، نسبت گرفتگی برگشت پذیر (R_r) و نسبت گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{ir}) در شکل (۸ب) مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح شده با نانوفیلتراسیون EDTA-GO، دارای بیشترین R_r و کمترین مقدار R_t و R_{ir} نسبت به غشای NFM_۵ هستند. R_t و R_{ir} برای غشاهای اصلاح نشده‌ی NFM_۵ به ترتیب ۶۰/۸۶ و ۷۲/۸۲ درصد بوده و به‌طور قابل توجهی در غشاهای اصلاح شده با ۲۵٪ وزنی نانوفیلتراسیون به ترتیب ۳۳/۶۶ و ۴۱ درصد کاهش داشته‌اند که نشان‌دهنده‌ی قابلیت استفاده از NFM_۲ در تصفیه‌ی پساب واقعی است.

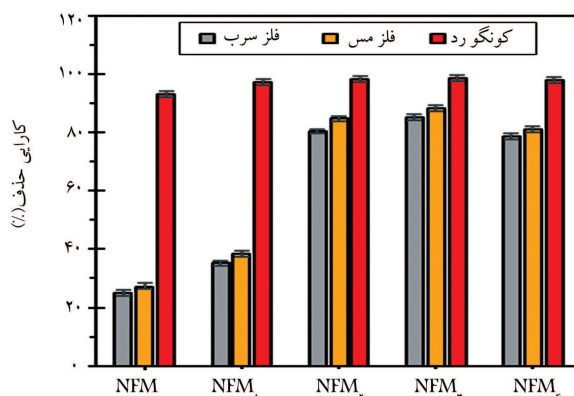
۳.۳.۳. بررسی کارایی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده در نمک زدایی و حذف فلزات سنگین و رنگ

به منظور بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده در فیلتراسیون نمک‌ها، از محلول نمک‌های NaCl ، MgSO_4 ، Na_2SO_4 استفاده شده است. در شکل ۹، کارایی نمک زدایی غشاهای ساخته شده ارائه شده است. برای همه‌ی غشاها، بالاترین و کمترین میزان جداسازی نمک به ترتیب برای NaCl و Na_2SO_4 است. اساس

بالای Na_2SO_4 ، نیروی دافعه الکتروستاتیکی غشا کاهش می‌یابد و منجر به افزایش جزئی در منافذ غشایی می‌شود، که عبور رنگ CR از غشا را تسهیل می‌کند.^[8] در شرایط مذکور، مکانیسم غالب برای حذف CR با ویژگی‌های جذبی و اندازه‌ی حفره‌های غشا مرتبط است. همچنین درصد حذف نمک در حضور رنگ تقریباً ثابت و حدود ۸/۵۴٪ بوده است که از این نتایج می‌توان دریافت که نمک‌زدایی Na_2SO_4 از غشاء NFM_2 در سیستم تک جزئی نمک و چندجزئی مشابه است که نشان می‌دهد حضور آلاینده‌های دیگر، همانند رنگ، اثر قابل توجهی در کارایی غشا در نمک‌زدایی ندارد. لازم به ذکر است حتی در بالاترین غلظت Na_2SO_4 ، درصد حذف رنگ CR ۹۶٪ است. نتایج اخیر نشان می‌دهد که غشاء NFM_2 ، پتانسیل بالایی در تصفیه‌ی پساب محتوی هم‌زمان نمک و رنگ دارد.

۴. نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر، GO به روش هامر سنتز و پس از اصلاح سطح با گروه‌های عاملی کلیت‌کننده‌ی EDTA، به دو صورت نانوماده (GO) و نانوکامپوزیت (EDTA-GO)، به‌عنوان اصلاح‌کننده در ماتریس غشاء PES با استفاده از روش جدایش فاز افزوده شده است. اثر غلظت EDTA-GO در ماتریس غشاهای نانوفیلتراسیون در مورفولوژی، شیمی سطح و عملکرد غشا، از جمله: شار، تخلخل و آب‌دوستی، گرفتگی و نمک‌زدایی بررسی شده است. شار، تخلخل، آب‌دوستی و ویژگی‌های مقاومت در برابر گرفتگی در غشاهای اصلاح شده با GO و EDTA-GO افزایش قابل توجهی نسبت به غشاء اصلاح نشده NFM_2 داشته‌اند. رفتار غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده در نمک‌زدایی، مشابه رفتار معمول غشاهای نانوفیلتراسیون بوده است. همچنین کارایی غشاهای ساخته شده در حذف رنگ CR و یون‌های فلزات سنگین Pb^{2+} و Cu^{2+} در سیستم تک‌جزئی آزمون شد، که غشاء NFM_2 با ۲۵٪ وزنی، بالاترین عملکرد و کارایی را در حذف یون‌های فلزات سنگین و رنگ آلی از پساب نشان داده است. کارایی بالای غشاء NFM_2 با ۲۵٪ وزنی نانوکامپوزیت EDTA-GO به‌عنوان غشاء ایده‌آل (بیشترین میزان آب‌دوستی و شار، بهترین خواص ضدگرفتگی و بیشترین کارایی حذف رنگ و یون Pb^{2+} و Cu^{2+}) در حذف هم‌زمان رنگ - نمک نشان داد که غشاهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت EDTA-GO برای توسعه‌ی یک غشاء کارآمد با خواص ضدگرفتگی در تصفیه‌ی آب، پساب و کاربردهای محیط‌زیستی در حذف رنگ و یون‌های فلزات سنگین می‌تواند کارآمد باشد.



شکل ۱۰. کارایی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده در حذف یون‌های فلزات سنگین Pb^{2+} و Cu^{2+} و رنگ آلی CR (غلظت فلزات = 10^{-1} gL^{-1})، غلظت رنگ 10^{-2} gL^{-1} ، $\text{pH} = 6$ ، فشار ۳ bar، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه.

کارایی حذف رنگ آلی CR توسط غشاهای ساخته شده، در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود. در تمامی غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده، کارایی حذف بیش از ۹۸٪ بوده است. در غشاهای نانوفیلتراسیون، پدیده‌ی ممانعت فضایی و دافعه‌ی الکتروستاتیکی (پدیده‌ی دونان) در جداسازی و حذف ذرات باردار نقش دارند. همان‌طور که در شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت نانوفیلتر EDTA-GO تا ۲۵٪ وزنی در ساختار غشا، حذف رنگ $98/01$ تا $98/78$ درصد توسط غشا افزایش یافته است، که این افزایش در اثر غریبال از طریق دافعه‌ی الکتروستاتیکی بوده است. چرا که هر دو سطح غشا و CR، بار منفی دارند و به واسطه‌ی پدیده‌ی دافعه‌ی دونان، CR حذف شده است. غشای NFM_2 نیز بیشترین کارایی در حذف رنگ CR را به میزان $98/78$ ٪ داشته است.

۴.۳.۳ اثر غلظت نمک در حذف رنگ آنیونی کونگورد از پساب شبیه‌سازی شده

غشاء NFM_2 با شار بالای آب خالص، نمک‌زدایی خوب، کارایی بالا در حذف آلاینده‌ها به‌عنوان غشاء ایده‌آل در تصفیه‌ی هم‌زمان نمک-رنگ بررسی شده است. بدین منظور کارایی غشا در فیلتراسیون محلول دوجزئی حاوی Na_2SO_4 با غلظت‌های مختلف (10^{-1} ، 10^{-2} ، 10^{-3} و 10^{-4} gL^{-1}) و CR با غلظت ثابت (10^{-2} gL^{-1}) مطالعه شده است. نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت Na_2SO_4 در محلول خوراک از 10^{-1} به 10^{-4} gL^{-1} ، درصد حذف رنگ CR از $98/7$ ٪ به $96/5$ ٪ درصد کاهش یافته است که می‌تواند به این دلیل باشد که در غلظت

پانویس‌ها

1. Congo red (CR)
2. Nanofiltration membrane
3. Chemical precipitation

4. Ion exchange
5. Chemical oxidation
6. Adsorption
7. Membrane filtration
8. Polyethersulfone
9. Graphene oxide nanosheet

10. Ethylenediaminetetraacetic acid
11. Dead-end system

منابع (References)

1. Greenlee, L.F., Law;er, D.F., Freeman, B.D. and et al. "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges", *Water Research*, **43**(9), pp. 2317-2348 (2009).
2. Abbasi, F., Sohrab, F., Baghani, J. and et al. "Improving water consumption efficiency", Agricultural Technical and Engineering Research Institute (2015).
3. Moradi, G., Zinadini, S., Rajabi, L. and et al. "Removal of heavy metal ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin Boehmite nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, **390**, pp.124546 (2020).
4. Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L. and et al. "The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters", *Enzyme and Microbial Technology*, **41**(1-2), pp. 98-102 (2007).
5. Shahbazi, A., Marnani, N.N. and Salahshoor, Z. "Synergistic and antagonistic effects in simultaneous adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto chitosan functionalized EDTA-silane/mGO", *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **22**, pp.101398 (2019).
6. Shahbazi, A., Younesi, H. and Badiei, A. "Batch and fixed-bed column adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **91**(4), pp. 739-750 (2013).
7. Elumalai, S., Yoshimura, M. and Ogawa, M. "Simultaneous delamination and rutile formation on the surface of Ti3C2Tx MXene for copper adsorption", *Chemistry-An Asian Journal*, **15**(7), pp. 1044-1051 (2020).
8. Kamari, S. and Shahbazi, A. "High-performance nanofiltration membrane blended by Fe3O4@ SiO2-CS biocomposite for efficient simultaneous rejection of salts/heavy metals ions/dyes with high permeability, retention increase and fouling decline", *Chemical Engineering Journal*, pp.127930 (2020).
9. Wang, J., Zhu, J., Tsehaye, M.T. and et al. "High flux electroneutral loose nanofiltration membranes based on rapid deposition of polydopamine/polyethyleneimine", *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(28), pp. 14847-14857 (2017).
10. Ahmad, T., Belwal, T., Li, L. and et al. "Utilization of wastewater from edible oil industry, turning waste into valuable products: A review", *Trends in Food Science & Technology*, **99**, pp. 21-33 (2020).
11. Wang, J., He, R., Han, X. and et al. "High performance loose nanofiltration membranes obtained by a catechol-based route for efficient dye/salt separation", *Chemical Engineering Journal*, **375**, pp.121982 (2019).
12. Gao, F., Zhang, G., Zhang, Q. and et al. "Improved antifouling properties of poly(Ether Sulfone) membrane by incorporating the amphiphilic comb copolymer with mixed poly(Ethylene Glycol) and poly(Dimethylsiloxane) brushes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**(35), pp. 8789-8800 (2015).
13. Koulivand, H., Shahbazi, A. and Vatanpour, V. "Synthesis of PES membrane using amino-functionalized magnetic Fe3O4 nanoparticles for nanofiltration of RG19 dye wastewater", *Sjce. Journals Sharif*, **36.2**(3.1), pp. 151-157 (in Persian) (2020).
14. Vatanpour, V., Shokravi, A., Zarrabi, H. and et al. "Fabrication and characterization of anti-fouling and anti-bacterial Ag-loaded graphene oxide/polyethersulfone mixed matrix membrane", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **30**, pp. 342-352 (2015).
15. Yan, H., Yang, H., Li, A. and et al. "PH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water", *Chemical Engineering Journal*, **284**, pp. 1397-1405 (2016).
16. Madadrang, C.J., Kim, H.Y., Gao, G. "Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal", *ACS Applied Materials & interfaces*, **4**(3), pp. 1186-1193 (2012).
17. Koulivand, H., Shahbazi, A., Vatanpour, V. and et al. "Novel antifouling and antibacterial polyethersulfone membrane prepared by embedding nitrogen-doped carbon dots for efficient salt and dye rejection", *Materials Science and Engineering C*, **111**, pp.110787 (2020).
18. Hummers Jr, W.S. and Offeman, R.E. "Preparation of graphitic Oxide", *Journal of the American Chemical Society*, **80**(6), pp. 1339-1339 (1958).
19. Marnani, N.N. and Shahbazi, A. "A novel environmental-friendly nanobiocomposite synthesis by EDTA and chitosan functionalized magnetic graphene oxide for high removal of Rhodamine B: adsorption mechanism and separation property", *Chemosphere*, **218**, pp. 715-725 (2019).
20. Kamari, S. and Shahbazi, A. "Biocompatible Fe3O4@ SiO2-NH2 nanocomposite as a green nanofiller embedded in PES-nanofiltration membrane matrix for salts, heavy metal ion and dye removal: Long-term operation and reusability tests", *Chemosphere*, **243**, pp.125282 (2020).
21. Koulivand, H., Shahbazi, A. and Vatanpour, V. "Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe3O4-MDA nanoparticles", *Chemical Engineering Research and Design*, **145**, pp. 64-75 (2019).
22. Vatanpour, V., Yekavalangi, M.E. and Safarpour, M. "Preparation and characterization of nanocomposite PVDF ultrafiltration membrane embedded with nanoporous SAPO-34 to improve permeability and antifouling performance", *Separation and Purification Technology*, **163**, pp. 300-309 (2016).
23. Salahshoor, Z., Shahbazi, A. and Maddah, S. "Magnetic field -influenced nanofiltration membrane blended by CS -EDTA -mGO as multi -functionality green modifier to enhance nanofiltration performance," *Efficient removal of Na2SO4/Pb2+/RR195 and cyclic wastewater treatment Chemosphere*, **278**, pp.130379 (2021).

24. Chai, P.V., Mahmoudi, E., Teow, Y.H. and et al. "Preparation of novel polysulfone-Fe₃O₄/GO mixed-matrix membrane for humic acid rejection", *Journal of Water Process Engineering*, **15**, (2017). pp. 83-88

25. Mehrjo, F., Pourkhabbaz, A. and 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*, **263**, pp.128088 (Jan., 2021).

26. Lin, Y., Shen, Q., Kawabata, Y. and et al. "Graphene quantum dot (GQDs)-assembled membranes with intrinsic functionalized nanochannels for high-performance nanofiltration", *Chemical Engineering Journal*, pp.127602 (2020).

27. Liu, C., Wang, W., Zhu, L. and et al. "High-performance nanofiltration membrane with structurally controlled PES substrate containing electrically aligned CNTs", *Journal of Membrane Science*, **605**, pp.118104 (2020).

28. Koulivand, H., Shahbazi, A., Vatanpour, V. and et al. "Development of carbon dot-modified polyethersulfone membranes for enhancement of nanofiltration, permeation and antifouling performance", *Separation and Purification Technology*, **230**, pp.115895 (2020).

29. Wang, J., Zhang, Y., Zhu, J. and et al. "Zwitterionic functionalized layered double hydroxides nanosheets for a novel charged mosaic membrane with high salt permeability", *Journal of Membrane Science*, **510**, pp. 27-37 (2016).

30. Mahdavi, M.R., Delnavaz, M. and Vatanpour V. "Treatment of saline water treatment by nanofiltration process with polyamide membrane modified by multi-walled carbon nanotube", *Sjce. Journals Sharif*, **31.2**(3.1), pp. 39-46 (in Persian) (2019).