



Experimental Investigation of Heavy Metal Separation from Petroleum Wastewater Using Modified Polysulfone Composite Membranes

Maryam Beit Sady¹, Ferial Nosratinia^{2*}, Ahmad Khoshgard³, Mehdi Ardjmand⁴

1. PhD. Sftudent, Dept. of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran (Corresponding Author) f_nosrati@azad.ac.ir and f_nosrati@iaau.ac.ir
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Prof., Dept. of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580397.3549>

Original Paper

Abstract

Oil effluents contain persistent volatile organic compounds, hydrocarbons, chlorinated substances, and heavy metals. The emission of organic compounds is of interest to many research and environmental organizations due to their destructive environmental effects and the risks they pose to the workers of these complexes. In this study, the fabrication of modified composite membranes for the removal of heavy metals from industrial effluents was studied experimentally. Membranes were fabricated by interfacial polymerization method and FTIR, XRD, EDX, SEM and contact angle analyses were performed. By increasing the concentration of Fe₃O₄/APTES nanoparticles from 0 to 0.3 wt%, the contact angle of the nanocomposite membranes decreased from 3.74° to 4.54°. After 60 minutes, the water flux through the M0 membrane is approximately 25.91 L/m².hr and the water flux through the M1, M2 and M3 membranes is 36.91, 98.103 and 36.125 L/m².hr, respectively. The performance of different membranes for the removal of heavy metals-strontium (Sr), copper (Cu), lead (Pb) and cobalt (Co)-present in water under operating conditions of 10 bar pressure, 2 L/min flow rate, 60 minutes time and ambient temperature showed that the modified membrane with 0.1 wt% Fe₃O₄/APTES concentration (M2) has the best performance compared to other membranes. The highest percentage of heavy metal removal was obtained with the M2 membrane, achieving 36.57% for Sr, 56.86% for Cu, 64.72% Pb and 65.89% for heavy metals. The M2 membrane can recover about 21.8% of the water flux compared to 8.2% of the M0 membrane, indicating the higher performance of the M2 membrane in improving the water flux through the membrane.

Keywords:
Membrane,
Nanocomposite, Heavy
Metals, Oil
Wastewater,
Polymerization.



Received: Aug. 7, 2025
Revised: Oct. 12, 2025
Accepted: Oct. 25, 2025

To cite this article:

Beit Sady, M., Nosratinia, F., Khoshgard, A., Ardjmand, M., 2026. Experimental investigation of heavy metal separation from petroleum wastewater using modified polysulfone composite membranes. *Water and Wastewater*, 36(5), 83-105
<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580397.3549>.

Use your device to scan and read the article online



1. Introduction

Water consumed in domestic life and industrial production cycles, when returned to its primary sources, no longer possesses the same quality characteristics as the original raw water. Rather, it exists as a liquid that, in addition to the constituents of the consumed water, contains various substances utilized in daily activities. Industrial wastewater contains a diverse array of chemical and biological compounds used in industrial processes ([Hajrasouliha and Hosseinzadeh, 2025](#)). The availability of safe and clean water represents one of the most critical challenges confronting humanity. As water consumption progressively increases, various contaminants are introduced into water resources through multiple pathways, and this issue is projected to become more critical in the future ([Amini et al., 2017](#)). Innovation in the development of novel water treatment technologies is one approach to addressing this challenge. Researchers are making concerted efforts to mitigate these problems through the application of new methods and technologies. Membrane technology is among these promising approaches ([Fadaei et al., 2024](#)).

2. Research method

2.1. Chemical materials used in this study

Polysulfone polymer (PSF)
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, >95%) as solvent
Polyvinylpyrrolidone (PVP, >97%)
Iron (III) chloride (FeCl_3)
Sodium acetate (NaAc)
Ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)
(3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES)
Bovine Serum Albumin (BSA)

2.2. Devices and equipment used in this research

Scanning Electron Microscopy (SEM)
Optical Contact Angle Measurement System
Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

2.3. Synthesis of modified iron oxide nanoparticles

Step (1): Synthesis of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4)
Step (2): Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles
Step (3): Surface modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ with APTES

2.4. Preparation of nanocomposite membranes

The membranes were fabricated using the phase inversion technique via thin-film polymer solution casting followed by immersion in a coagulation bath. Fe_3O_4 nanoparticles were employed as the modifying agent. Based on the concentration of modified Fe_3O_4 nanoparticles incorporated into the composite membranes, the samples were coded as follows: M0 (neat membrane, 0 wt% nanoparticles), M1 (nanocomposite with 0.05 wt% nanoparticles), M2 (nanocomposite with 0.1 wt% nanoparticles), and M3 (nanocomposite with 0.3 wt% nanoparticles). The membrane fabrication conditions are summarized in Table 1.

Table 1. Membrane manufacturing conditions

Membrane	PSF (%W _i)	PVP (%W _i)	NMP (%W _i)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ (%W _i)
M0	17.5	0.5	82	0
M1	17.5	0.5	81.95	0.05
M2	17.5	0.5	81.9	0.1
M3	17.5	0.5	81.7	0.3

2.5. Membrane performance evaluation

Fig. 1 illustrates the cross-flow membrane system employed for evaluating the performance of the fabricated nanocomposite membranes. The effective membrane area utilized was 14.72 cm^2 . The membrane process was conducted under operational conditions of 10 bar pressure, 2 L/min flow rate, and ambient temperature.

To determine the permeate water flux through the membranes, Equations 1 and 2 were applied ([Rahimpour et al., 2012](#))

$$J = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} \quad (1)$$

Where

A_m is the effective membrane area, ΔV is the volume of water permeated through the membrane, and Δt is the permeation time. In this work, the pure water flux through the membranes was investigated at a pressure of 10 bar, flow rate of 2 L/min, 60 minute duration, and ambient temperature. Furthermore, heavy metal rejection was calculated using Equation 2 ([Fonouni et al., 2017](#)):

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100 \quad (2)$$

Where

C_p and C_f represent the heavy metal concentration in the permeate and the feed,



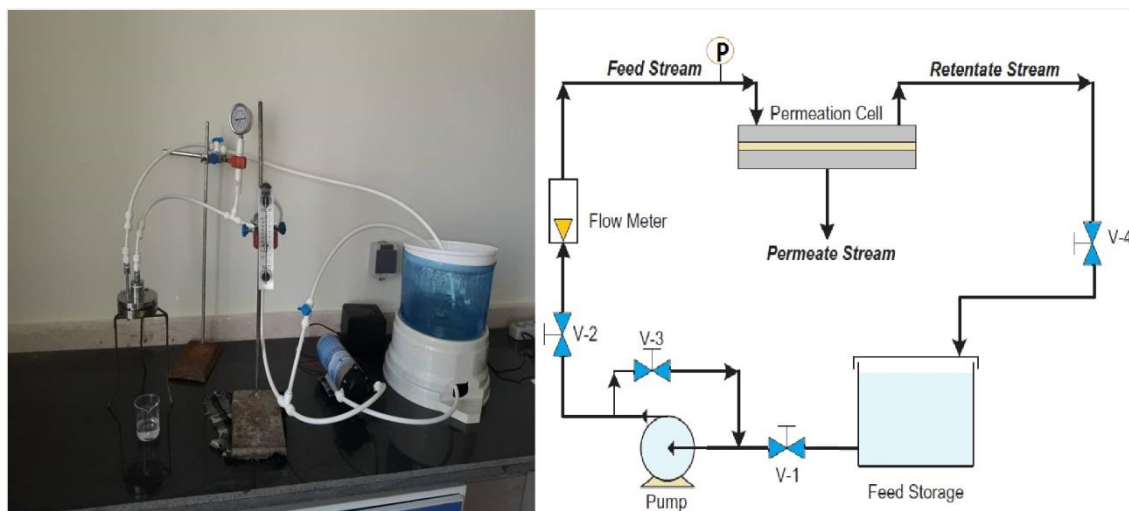


Fig. 1. A view of the membrane system for membrane performance evaluation

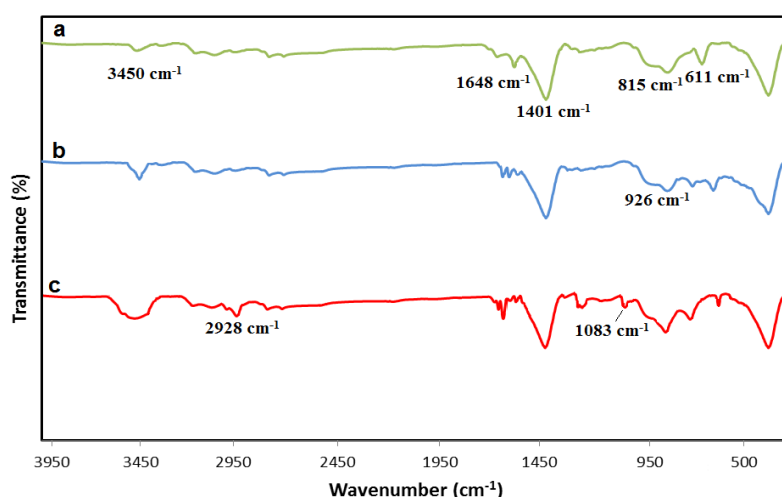


Fig. 2. FTIR spectra of M0 and M2 membranes

respectively. The rejection performance for heavy metal removal from petroleum wastewater (strontium nitrate $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ at 42.35 mg/L, lead nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ at 38.65 mg/L, copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ at 28.31 mg/L, and cobalt nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ at 37.15 mg/L) was tested under a pressure of 10 bar, flow rate of 2 L/min, 60 minutes duration, and ambient temperature.

3. Results and discussion

Fig. 2 displays the FTIR spectra of the M0 and M2 membranes. The absorption bands at 1160 and 1300 cm^{-1} correspond to symmetric and asymmetric O=S=O stretching vibrations, respectively. The peak at 1401 cm^{-1} is attributed to C=C aromatic ring stretching vibrations associated with the PSF polymer backbone (Jiang et al., 2019). The absorption bands observed in

the range of 830–1110 cm^{-1} can be ascribed to Si-O covalent bonds (Li et al., 2020).

The broad band between 3200 and 3400 cm^{-1} is related to O-H stretching vibrations, indicating the presence of hydroxyl groups. The peak at 1431 cm^{-1} corresponds to water adsorption and -CH₂ stretching vibrations (Yan et al., 2015).

The absorption bands at 1524 and 1724 cm^{-1} indicate strong bonding of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTES}$ (Kurtan and Baykal, 2014). Additionally, the peak at 3009 cm^{-1} is associated with the aromatic ring and aromatic C-H stretching vibrations.

Fig. 3 presents the SEM analysis results for the different membranes. To investigate the effect of nanoparticles on membrane morphology, cross-sectional images of the membranes were acquired using SEM. The asymmetric structure of these membranes can be broadly categorized into



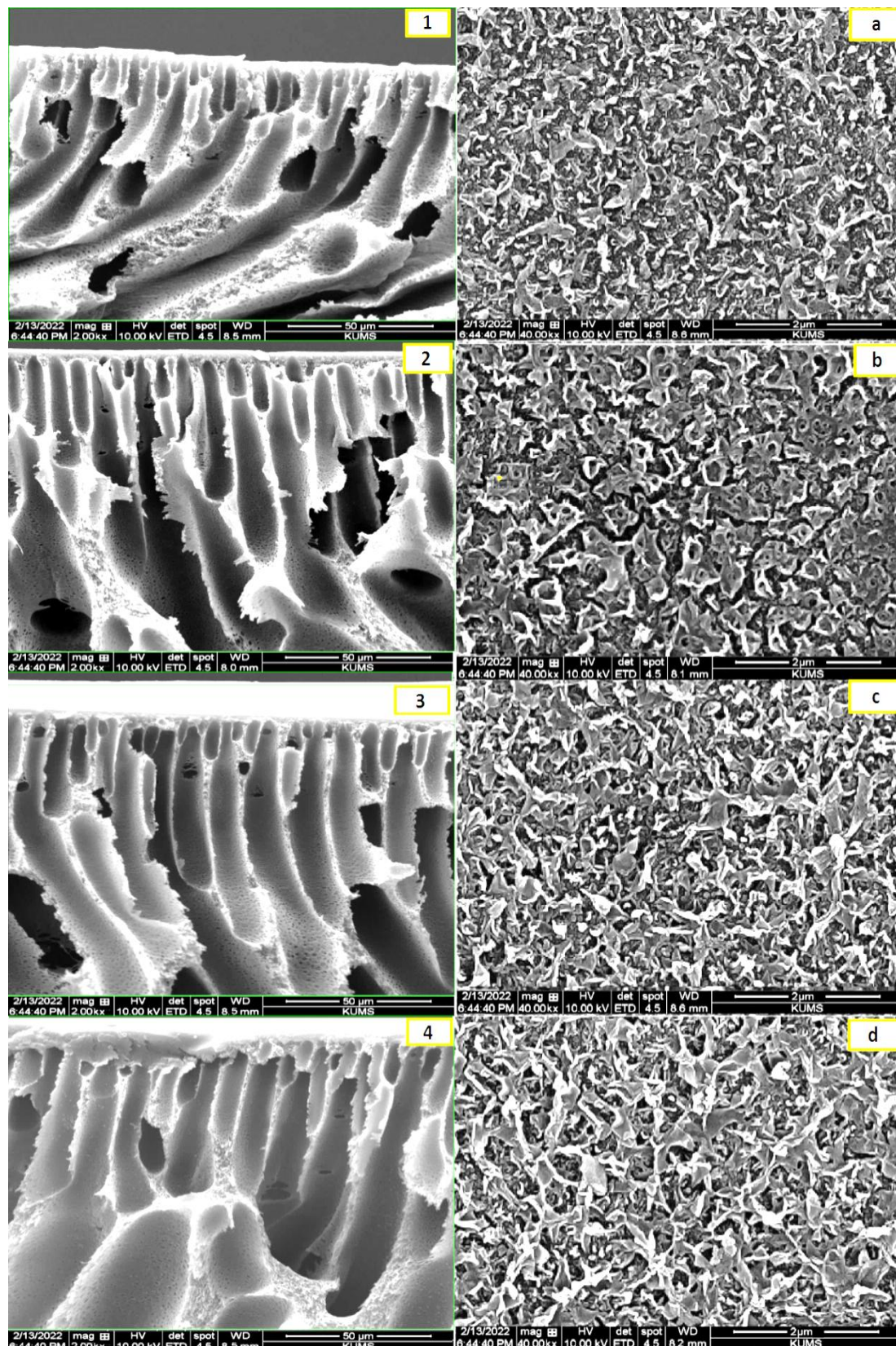


Fig. 3. SEM images of the surface of the membrane M0, M1, M2 and M3 (a, b, c and d) with $\times 40$ magnification and the cross section of the membranes (1, 2, 3 and 4) with $\times 2$ magnification



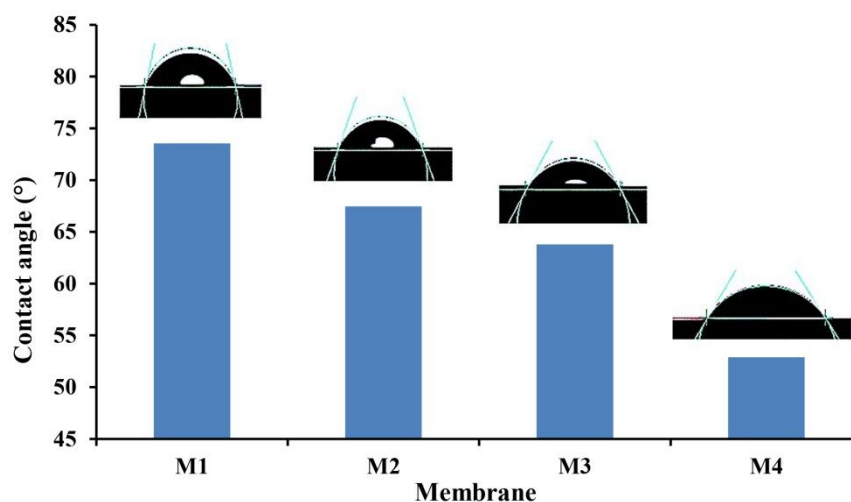


Fig. 4. Contact angle of different membranes

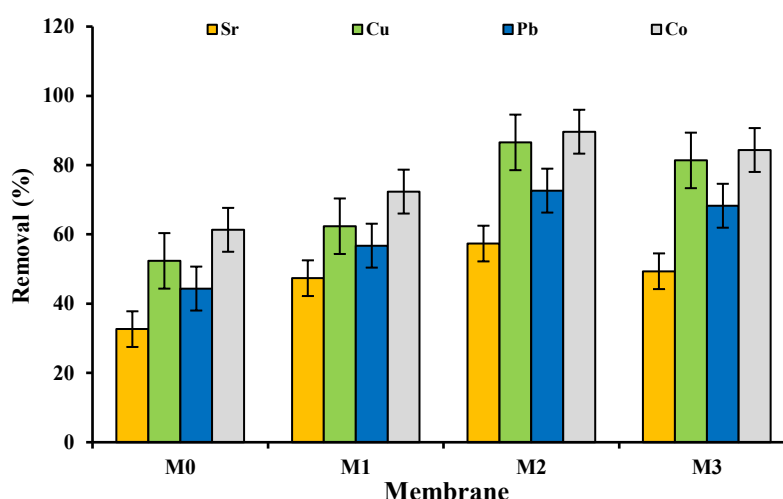


Fig. 5. The performance of different membranes to remove heavy metals in water under the conditions of initial concentration of heavy metals 50 mg/L, pressure of 10 bar, flow rate of 2 L/min, time 60 minutes and ambient temperature

two distinct regions: (a) a sponge-like structure forming the bottom layer, which provides mechanical support and structural integrity, and (b) a finger-like structure located near the membrane surface.

It is observed that the membranes containing nanoparticles (M1, M2, and M3) exhibit more uniform and finer pore structures. Furthermore, no nanoparticle agglomeration was observed on the surface of the modified membranes.

Fig. 4 shows the contact angle analysis of the various membranes. The water contact angle of the nanocomposite membranes decreased from 74.3° to 54.4° with increasing nanoparticle loading. This reduction in contact angle is attributed to the hydrophilic nature of the nanoparticles and the consequent enhancement in

membrane hydrophilicity. To minimize measurement errors, four tests were performed for each sample, and the average values were reported. The minimum contact angle was observed for the M3 membrane at 54.4°.

3.2. Heavy metal removal results using membranes

Fig. 5 illustrates the performance of different membranes for the removal of heavy metals-strontium (Sr), copper (Cu), lead (Pb), and cobalt (Co)-from water under operational conditions of 10 bar pressure, 2 L/min flow rate, 60 minute duration, and ambient temperature. The membrane modified with 0.05 wt% nanoparticles (M2) exhibited the best performance among all tested membranes, which can be attributed to the



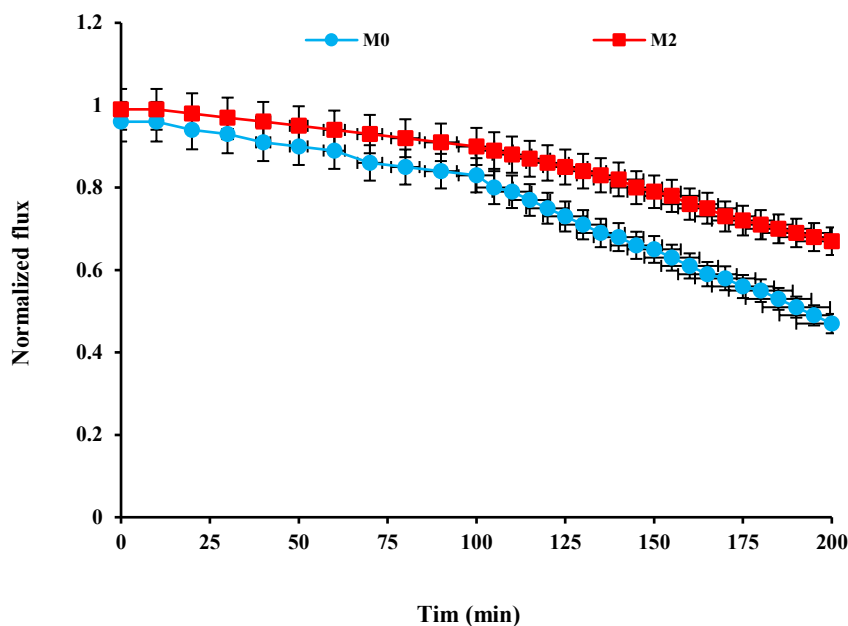


Fig. 6. Organic deposition of M0 and M2 membranes

more uniform nanoparticle dispersion and the absence of nanoparticle agglomeration on the membrane surface. The maximum heavy metal removal efficiencies were achieved with the M2 membrane (containing 0.05 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ nanoparticles), yielding 57.36% for Sr, 86.56% for Cu, 72.64% for Pb, and 89.65% for Co.

3.3. Fouling phenomenon investigation

Fig. 6 examines the fouling formation over time on the M0 and M2 membranes. As can be observed, the water flux of the M0 membrane decreased more significantly compared to the M2 membrane, indicating that the incorporated nanoparticles enhance the membrane's resistance to fouling. In the present study, the reduction in permeate water flux is attributed to the formation of a BSA layer on the membrane surface. However, in the nanoparticle-containing membrane, the anti-fouling properties and hydrophilicity of the nanoparticles effectively mitigated this issue.

4. Conclusions

In this study, polysulfone membranes were functionalized with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ nanoparticles at varying weight percentages for the removal of heavy metals from petroleum-produced water. The results demonstrated that the water contact angle decreased from 74.3° to 54.4° with increasing nanoparticle content. The performance evaluation of different membranes for the removal of strontium (Sr), copper (Cu), lead (Pb), and cobalt (Co) under operational conditions of 10 bar pressure, 2 L/min flow rate, 60 minute duration, and ambient temperature revealed that the membrane modified with 0.1 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ (M2) exhibited superior performance compared to the other membranes. The maximum heavy metal removal efficiencies were obtained with the M2 membrane: 57.36% for Sr, 86.56% for Cu, 72.64% for Pb, and 89.65% for Co. Furthermore, the M2 membrane achieved approximately 21.8% water flux recovery compared to 8.2% for the M0 membrane, demonstrating the superior performance of the M2 membrane in improving permeate water flux.



بررسی تجربی جداسازی فلزات سنگین از پساب نفتی با کمک غشاهای کامپوزیت پلی سولفون اصلاح شده

مریم بیت سعدی^۱، فریال نصرتی نیا^{۲*}، احمد خوشگرد^۳، مهدی ارجمند^۴

- ۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) f_nosrati@iaua.ac.ir و f_nosrati@azad.ac.ir
- ۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۴- استاد، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580397.3549>

مقاله پژوهشی

چکیده

واژه‌های کلیدی:
غشا، نانوکامپوزیت، فلزات
سنگین، پساب نفتی،
پلیمریزاسیون

پساب‌های نفتی شامل ترکیبات آلی فرار دیر تجزیه‌پذیر، هیدروکربن‌ها، مواد کلردار و فلزات سنگین هستند. انتشار ترکیبات آلی به دلیل آثار مخرب زیست‌محیطی که دارند و خطراتی که برای کارکنان این مجتمع‌ها ایجاد می‌کنند، مورد توجه بسیاری از سازمان‌های پژوهشی و محیط‌زیست است. در این پژوهش ساخت غشاهای کامپوزیتی اصلاح شده برای حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی به‌طور آزمایشگاهی بررسی شد. غشاهای با روش پلیمریزاسیون بین سطحی ساخته شد و آنالیزهای FTIR، XRD، EDX، SEM و زاویه تماس انجام شد. با افزایش غلظت نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ از صفر به $3\text{ wt} \%$ زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیت از $3/74^\circ$ به $4/54^\circ$ کاهش یافت. بعد از گذشت زمان ۶۰ دقیقه شار عبور آب از غشای M0 تقریباً $1\text{ L/m}^2\cdot\text{hr}$ و $25/91$ و شار عبور آب از غشاهای M1، M2 و M3 به ترتیب $36/91$ ، $98/103$ و $36/125\text{ L/m}^2\cdot\text{hr}$ بود. عملکرد غشاهای متفاوت برای حذف فلزات سنگین استرانسیم (Sr)، مس (Cu)، سرب (Pb) و کبالت (Co) موجود در آب در شرایط عملیاتی فشار 10 bar ، دبی 2 L/min ، زمان 60 دقیقه و دمای محیط نشان داد، غشای اصلاح شده با غلظت $3\text{ wt} \%$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ (M2) بهترین عملکرد را نسبت به سایر غشاها دارد. بیشترین درصد حذف فلزات سنگین با غشای M2 به دست آمد که برای حذف فلزات سنگین $36/57\text{ Sr}$ درصد، $56/86\text{ Cu}$ درصد، $64/72\text{ Pb}$ درصد و $89/65\text{ Co}$ درصد است. غشای M2 می‌تواند حدود $21/8$ درصد مقدار شار آب را در مقایسه با $8/2$ درصد غشاء M0 بازیابی کند و این نشانگر عملکرد بالاتر غشای M2 در بهبودی شار آب عبوری از غشاء است.



دریافت: ۱۴۰۴/۵/۱۶
اصلاح: ۱۴۰۴/۷/۲۰
پذیرش: ۱۴۰۴/۸/۳

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

بیت سعدی، م.، نصرتی نیا، ف.، خوشگرد، ا.، ارجمند، م.، ۱۴۰۴، بررسی تجربی جداسازی فلزات سنگین از پساب نفتی با کمک غشاهای کامپوزیت پلی سولفون اصلاح شده. آب و فاضلاب. ۳۶ (۵)، ۸۳-۱۰۵.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.580397.3549>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

۱- مقدمه

آب مصرف شده در زندگی و چرخه صنعت و تولید که به منابع اولیه خود بازگشت داده می‌شود دارای همان خصوصیات کیفی آب خام اولیه نیست، بلکه به صورت مایعی است که علاوه بر تشکیل دهنده آب مصرفی، حاوی انواع و اقسام موادی است که در زندگی روزمره استفاده شده‌اند و پساب ناشی از فعالیت‌های صنعتی محتوی انواع ترکیبات شیمیایی و بیولوژیکی مورد استفاده در صنعت است (Hajrasouliha and Hosseinzadeh., 2025).

در دسترس بودن آب سالم و پاک یکی از مهم‌ترین مسائل پیش روی بشر است و به تدریج که مقدار مصرف آب بیشتر می‌شود، مواد آلاینده نیز به روش‌های گوناگون باعث آلوده کردن منابع آبی می‌شوند و این مسئله در آینده بحرانی‌تر خواهد شد (Amini et al., 2017).

نوآوری در توسعه فناوری‌های جدید برای تصفیه آب یکی از این دستاوردها است. تمام تلاش پژوهشگران این است که با کمک روش‌ها و فناوری‌های جدید بتوانند این مشکل‌ها را کاهش دهند. یکی از این فناوری‌ها، فناوری غشایی است (Fadaci et al., 2024).

استفاده از فرایندهای غشایی برای حذف نمک‌های چند ظرفیتی عناصری مانند کلسیم، آهن، منگنز، اورانیوم و حتی برخی آفت‌کش‌ها، تصفیه آب‌های سطحی و زیرزمینی، حذف میکروارگانیزم‌ها و کاهش تیرگی و سختی آب و دفع شوری و نمک‌زدایی آب راهکارهایی هستند که توسط فناوری نانو ارائه می‌شود. تاکنون روش‌های مختلفی از جمله فرایند جذب سطحی (Lei et al., 2016)، تبادل یون (Etemadi et al., 2017)، نانوفیلتراسیون غشایی (Azimian Kivi et al., 2019) و سایر روش‌ها برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب بررسی شده است.

بیشتر غشاهایی که در فرایندهای تصفیه پساب‌ها استفاده می‌شوند، غشاهای پلیمری هستند که بر پایه مکانیسم حلالیت - نفوذ عمل می‌کنند. این سازوکار در مقیاس مولکولی به معنی عبور مولکول‌ها از غشای پلیمری است که بر این اساس که مولکول‌های آب از سطح غشاء عبور می‌کند و از میان فضاها خالی زنجیرهای پلیمر (حفرات غشا) نفوذ و سرانجام از سمت دیگر غشاء خارج می‌شود. در یک حالت ایده‌آل برای توصیف عملکرد خوب غشا،

تراوایی بالا همراه با گزینش‌پذیری خوب و حذف آلاینده همواره موضوعی است که مدنظر محققان فعال در زمینه غشاهای پلیمری بوده است. هر چه تراوایی غشاء بالا باشد هزینه انرژی مصرفی در فرایند فیلتراسیون کاهش می‌یابد و گزینش‌پذیری بالا در شرایط تراوایی یکسان، عملکرد غشاء را در تصفیه پساب افزایش می‌دهد. این مسئله به روش‌های مختلفی در ساخت غشاها مورد توجه قرار می‌گیرد.

یکی از شیوه‌های مرسوم، افزودن ترکیبات پیشرفته مانند نانوذرات (فلزی و غیرفلزی) به بافت پلیمری غشاء در حین فرایند تولید آن است که به آن‌ها غشاهای بستر آمیخته گفته می‌شود. غشاهای پلیمری بستر آمیخته قابلیت زیادی در جذب ترکیبات مختلف موجود در سیالات در فاز گازی و مایع را دارند. این غشاها علاوه بر داشتن خاصیت تراوایی مناسب، به دلیل داشتن گروه‌های عاملی در سطوح خارجی می‌توانند ترکیبات آلی و معدنی را به خوبی روی سطح بیرونی خود جذب و مولکول‌های سیال را از منافذ خود به راحتی عبور دهند (Vatanpour et al., 2021).

از جمله مزایای نانوذرات در ساختارهای مختلف (غشاها و نانوجاذب) برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در فرایند تصفیه آب است (Padervand., 2021).

نایاک و همکاران ساخت، شناسایی و حذف فلزات سنگین Pb^{2+} ، Hg^{2+} و Cd^{2+} از محلول‌های آبی با غشاهای اولترافیلتراسیون ترکیب شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره پلی را بررسی کردند. نتایج جداسازی فلزات سنگین به دست آمده، غشاء با $wt\% 0.3$ (PCNT-3) MWCNTs به ترتیب $98 <$ درصد، $76 <$ درصد و $7 <$ درصد را برای یون‌های Hg^{2+} ، Pb^{2+} و Cd^{2+} نشان داد (Nayak et al., 2020).

مالاس و همکاران غشاهای پلی اتیلن^۱ آب‌گریز تجاری با ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم دی سیانامید^۲ مایع یونی آب‌دوست^۳ را برای پس‌زنی یون‌های فلزات آزمایش کردند. درصد دفع یون‌های فلزات سنگین Ni^{2+} و Zn^{2+} از $35/73$ ، $39/40$ و $52/89$ درصد در غشای پلی اتیلن خالص به $51/47$ و

¹ Polyethylene (PE)

² 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide ([BMIM][DCA])

³ Ionic Liquids (IL)



(C₇H₈) خشک از شرکت مرک^۹ تهیه شد. آلبومین سرم گاوی^{۱۰} از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد.

۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده

الگوهای پراش اشعه ایکس با دستگاه پراش اشعه XRD Philips PW1730، میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۱} انتشار بر روی هیتاچی مدل S-4160، میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۲} مدل JW-BK132F، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس^{۱۳} (مدل ریجاکا^{۱۴}، ژاپن؛ 45 kV، mA40)، زاویه‌یاب (دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس نوری DATA Physics.OCA15plus، Germany)، مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مدل Lake Shore Cryotronics 7407 برای آنالیز VSM^{۱۵}، آنالیز گرماسنجی حرارتی توسط دستگاه مدل TGA-8000، ساخت کشور آمریکا، در محدوده صفر تا ۶۰۰ درجه سلسیوس، دستگاه جذب اتمی مدل AA240FC، ساخت کشور ژاپن و طیف جذب FTIR نمونه‌های انتخابی طیف‌سنج مدل UATR، Perkin-Elmer US استفاده شد.

۲-۳- سنتز نانوذرات اکسید آهن (Fe₃O₄) اصلاح شده

مرحله (۱): سنتز نانوذرات اکسید آهن (Fe₃O₄): مقدار ۴/۰۵ گرم کلرید آهن (FeCl₃) در ۳۰ mL اتیلن گلیکول حل شد و سپس ۱۰/۶ گرم NaAc در ۴۰ mL اتیلن گلیکول حل شد. در ادامه ۴۰ mL محلول استات سدیم به ۳۰ mL محلول کلرید آهن به آرامی طی زمان ۳۰ min تحت همزن (همزن مغناطیسی) حل شد. مخلوط را در اتوکلاو فولادی ضد زنگ با پوشش تفلون (۷۰ mL) قرار داده، سپس اتوکلاو در دمای ۲۰ °C به مدت ۱۰ h در آون حرارت داده شد و اجازه داده تا دمای اتاق خنک شود. محصول واکنش با آهن‌با جمع‌آوری شد و بارها با اتانول و آب شسته شد و در نهایت در آون خلأ با دمای ۵۰ °C خشک شد. محصول نهایی نانوذرات Fe₃O₄ (MNP)^{۱۶} به دست آمد.

۶۸/۰۵ درصد در غشای M-IL3 افزایش یافته است. همچنین شار آب خالص $22/12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ گزارش شد (Malas et al., 2020). چنگ و همکاران یک غشای نانوفیلتراسیون^۱ بسیار نفوذپذیر و دارای بار مثبت با ساختارهای چندلایه با استفاده از استراتژی پلیمریزاسیون سطحی با دمای پایین و پلی اتیلن ایمین پیوند سطحی (CIL-IP-P) به کمک کیتوزان تهیه کردند. نفوذ آب عالی $1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ و $10/9 \text{ bar}^{-1}$ و پس‌زنی رضایت‌بخش برای فلزات سنگین $93/3$ ، 91 ، $92/8$ ، $90/4$ و $89/2$ درصد برای Cu^{2+} ، Mn^{2+} ، Ni^{2+} ، Pb^{2+} و Cd^{2+} بود (Cheng et al., 2023).

در این پژوهش جداسازی فلزات سنگین از پساب نفتی با کمک غشاهای کامپوزیت پلی سولفون^۲ اصلاح شده به صورت تجربی بررسی شد. ابتدا نانوذرات اکسید آهن (Fe₃O₄) سنتز شد و سپس نانوذرات سنتز شده با تترا اتیل ارتو سیلیکات^۳ و آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^۴ اصلاح شد. پوشش‌دار کردن نانوذرات با ترکیبات سیلیکایی از جمله مناسب‌ترین پوشش‌ها از نظر شیمیایی خنثی و زیست سازگار است. غشاهای نانوکامپوزیت پلی سولفون با نانوذرات اصلاح شده ترکیب شد و با روش پلیمریزاسیون بین سطحی ساخته شد. در نهایت غشاهای فرایند غشایی استفاده شد. همچنین غشاهای ساخته شده به وسیله تکنیک‌های مختلف شناسایی مانند طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه^۵ و پراش پرتوایکس^۶ بررسی و شناسایی شد.

۲- روش پژوهش

۲-۱- مواد شیمیایی استفاده شده

پلیمر پلی سولفون از شرکت BASF تهیه شد. حلال ان-متیل -۲- پیرولیدون (NMP>95%)، پلی ونیل پیرولیدون (PVP>97%)^۷، کلرید آهن (FeCl₃)، استات سدیم (NaAc)، اتیلن گلیکول (C₂H₆O₂)، اتانول (C₂H₅OH)، TEOS، APTES و تولوئن

¹ Nanofiltration (NF)

² Polysulfone (PSF)

³ Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)

⁴ Aminopropyltriethoxysilane (APTES)

⁵ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁶ X-Ray Diffraction (XRD)

⁷ N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)

⁸ Polyvinylpyrrolidone (PVP)

⁹ Merk

¹⁰ Bovine Serum Albumin (BSA)

¹¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

¹² Atomic Force Microscope (AFM)

¹³ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

¹⁴ Rigaku

¹⁵ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

¹⁶ Magnetic Nanoparticles (MNP)



حمام آب مقطر فرو برده شد تا وارونگی فازی انجام و غشاء از صفحه شیشه‌ای جدا شد. پس از آن به مدت ۲۴ h درون حمام آب مقطر دیگری قرار داده شد تا حلال باقیمانده زدوده شود و به دنبال آن در آب مقطر نگهداری شد (Ghanbari et al., 2015). بر اساس غلظت نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده و به کار برده شده در غشاء به صورت کامپوزیت (M0)، نانوکامپوزیت ۰/۵ %wt (M1)، نانوکامپوزیت ۰/۱ %wt (M2) و نانوکامپوزیت ۰/۳ %wt (M3) کدگذاری شد. در جدول ۱ شرایط ساخت غشاهای نانوکامپوزیت آورده شده است.

جدول ۱- شرایط ساخت غشاهای

Table 1. Membrane manufacturing conditions

Membrane	PSF (%Wt)	PVP (%Wt)	NMP (%Wt)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ (%Wt)
M0	17.5	0.5	82	0
M1	17.5	0.5	81.95	0.05
M2	17.5	0.5	81.9	0.1
M3	17.5	0.5	81.7	0.3

۲-۵- تعیین ویژگی‌های نانوذرات و غشاهای

طیف‌سنج FTIR (مدل UATR, Perkin-Elmer US) به منظور نظارت بر تغییرات گروه‌های عاملی و عناصر در محدوده ۵۰۰ تا cm^{-1} ۴۰۰۰ انجام شد. مورفولوژی نانوذرات و غشاهای با استفاده از SEM نشر میدانی مدل Shimadzu، هیتاچی، ژاپن ارزیابی شدند. آنالیز گرماسنجی حرارتی نانوذرات انجام شده توسط دستگاه مدل TGA-8000، ساخت کشور امریکا، در محدوده صفر تا $^{\circ}\text{C}$ ۶۰۰ بررسی شد. AFM مدل JW-BK132F برای بررسی خواص و ساختار سطحی غشاهای استفاده شد. برای اندازه‌گیری زاویه تماس قطرات آب با غشاهای از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس نوری DATA Physics, OCA15plus, Germany استفاده شد. طیف‌سنجی EDX (مدل ریجاکا، ژاپن؛ ۴۵ kV، ۴۰ mA) برای ثبت الگوهای طیف‌سنجی EDX در غشاهای استفاده شد. مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مدل Lake Shore Cryotronics 7407 برای آنالیز VSM نانوذرات استفاده شد. از طیف‌سنجی EDX برای تشخیص درصد عناصر در نانوذرات و غشاهای برای آنالیز EDS^۱ استفاده شد.

¹ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)

مرحله (۲): سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$: مقدار ۸۰ mL اتانول و ۴۰ mL TEOS به صورت قطره‌قطره به مخلوط Fe_3O_4 اضافه شد و به مدت ۲۴ h در اتمسفر نیتروژن به شدت هم زده شد. در نهایت، رسوب نهایی توسط آهنربا جمع‌آوری شد و دو بار با آب دیونیزه و اتانول به طور جداگانه شسته و در آن با دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰ خشک شد (Parham et al., 2018).

مرحله (۳): اصلاح $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ توسط APTES: مقدار ۱/۵ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ به یک بالن دو دهانه منتقل شد و سپس ۲/۵ mL APTES و ۴۷/۵ mL تولوئن خشک به بالن اضافه شد. مخلوط به مدت ۴۸ h در شرایط رفلاکس (مبرد) در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۸۰ نگهداری شد. مخلوط تا دمای اتاق خنک شد و توسط آهنربا جمع‌آوری شد. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ اصلاح شده دو بار با تولوئن شسته و در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰ در آن خشک شد (Jafarzadeh et al., 2015).

۲-۴- آماده‌سازی غشاهای نانوکامپوزیت

روش ساخت غشاهای با استفاده از تکنیک تهیه محلول پلیمری به صورت فیلم نازک و غوطه‌وری در حمام و تغییر فاز فیلم پلیمری انجام شد. برای اصلاح غشاء از نانوذرات Fe_3O_4 استفاده شد. برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیت با استفاده از مقدار ثابت پلی‌سولفون، PVP و غلظت مختلف نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده چهار نوع مختلف غشاء تولید می‌شود که غشای اول بدون اضافه کردن نانوذرات Fe_3O_4 آماده شد. ابتدا غلظت مشخص شده از حلال NMP در یک ظرف ریخته و سپس مقدار تعیین شده ثابت PVP به آن افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه برای حل شدن هم زده شد. پس از این مقدار از پیش تعیین شده پلی‌سولفون تحت هم‌زدگی شدید به محلول اضافه شد. این هم‌زدگی به وسیله یک دستگاه چرخنده مغناطیسی انجام شد. به این شکل که محلول درون یک ظرف مناسب مانند ارلن ریخته شد و پس از قرار دادن یک آهنربا داخل آن (جهت چرخاندن) بر روی دستگاه چرخنده مغناطیسی به مدت ۲۴ h گذاشته شد. بعد از آن محلول را برای مدت ۲۴ h در دمای محیط در دستگاه التراسونیک گذاشته شد تا حباب زدایی شود و حباب‌های هوای به دام افتاده حذف شوند. برای این کار در ب ارلن باید به صورت نیمه‌باز باشد. سپس با استفاده از نایف بلد (که جهت ضخامت مورد نظر غشاء قابل تنظیم باشد)، محلول بر روی یک صفحه شیشه‌ای ریخته شد. سپس در دمای محیط درون



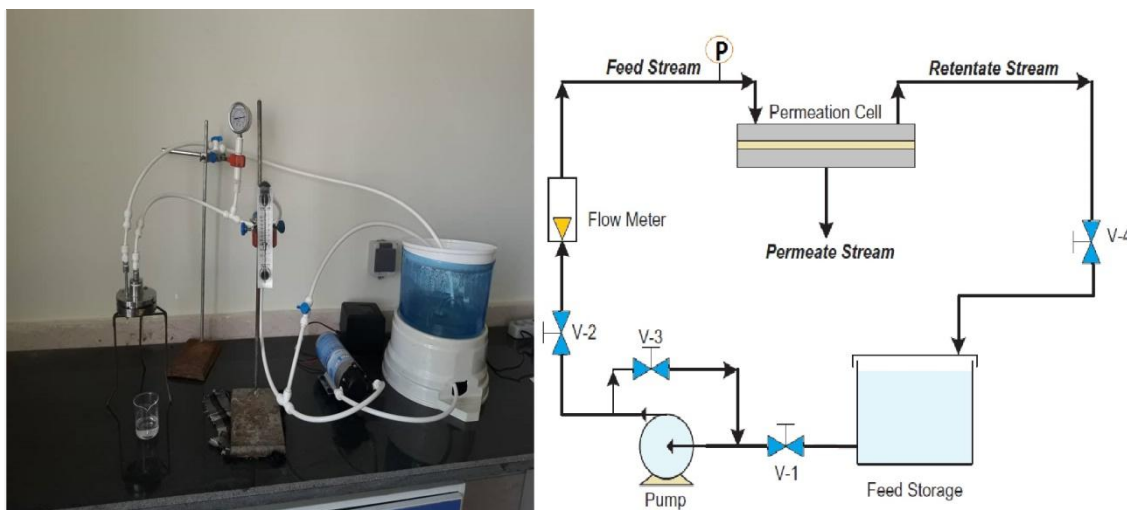


Fig. 1. A view of the membrane system for membrane performance evaluation

شکل ۱- نمایی از سیستم غشایی برای ارزیابی عملکرد غشاها

همچنین برای میزان دفع فلز سنگین^۲ از معادله^۳ استفاده شد
(Fonouni et al., 2017).

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100 \quad (3)$$

که در آن

C_f و C_p به ترتیب غلظت فلز سنگین نفوذ کرده در غشاء و غلظت فلز سنگین در خوراک است. میزان پس زنی برای حذف فلزات سنگین موجود در پساب نفتی (غلظت فلزات سنگین در پساب نفتی: نیترات استرانسیم $38/65 \text{ mg/L Pb(NO}_3)_2$ ، نیترات مس $42/35 \text{ mg/L Sr(NO}_3)_2$ ، نیترات سرب $38/65 \text{ mg/L Pb(NO}_3)_2$ ، نیترات مس $42/35 \text{ mg/L Sr(NO}_3)_2$ ، نیترات کبالت $37/15 \text{ mg/L Co(NO}_3)_2$ ، فشار $28/31 \text{ bar}$ و دبی 2 L/min ، زمان 60 min و دمای محیط آزمایش شد.

۲-۷- تعیین رسوب گذاری

تمایل به تشکیل رسوب (رسوب گذاری) روی سطح غشای نانوکامپوزیت تولید شده به مدت 8 h در دمای محیط و فشار 8 bar ارزیابی شد. پدیده تشکیل رسوب بر روی سطح غشاء به شرایط

۲-۶- ارزیابی عملکرد غشا

شکل ۱ سیستم غشایی با جریان عبوری^۱ برای ارزیابی عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده را نشان می دهد. مساحت غشاء به کار رفته $14/72 \text{ cm}^2$ بود. فرایند غشایی موردنظر در شرایط عملیاتی، فشار 10 bar ، دبی 2 L/min و دمای محیط انجام شد. بنابراین برای به دست آوردن شار آب عبوری از غشاهای موردنظر از معادله ۱ و ۲ استفاده شد (Rahimpour et al., 2012)

$$J = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$A = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

که در آنها

A_m مساحت مؤثر غشاء، ΔV حجم آب نفوذ کرده در غشاء، Δt زمان و ΔP اختلاف فشار است. در این پژوهش شار آب خالص عبوری از غشاها در فشار 10 bar ، دبی 2 L/min ، زمان 60 min و دمای محیط بررسی شد.

² Rejection

¹ Cross-Flow



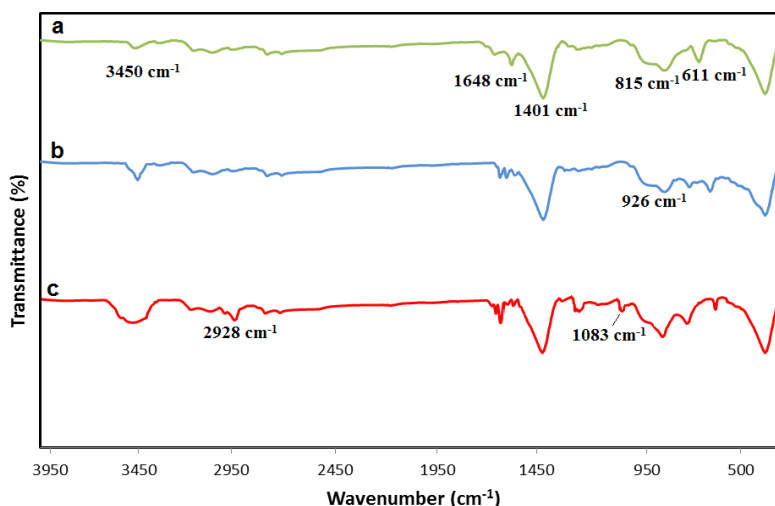


Fig. 2. FTIR spectrum, a) synthesis of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4), b) synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles, c) modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ by APTES

شکل ۲- طیف FTIR، (a) سنتز نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)، (b) سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) اصلاح $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ توسط APTES

ارتعاش کرنش O-H گروه‌های آب جذب شده و سیلان در پیوند هیدروژنی است (Wang et al., 2013). حالت‌های کشش ارتعاشی Fe-O در 611 و 815 cm^{-1} تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. پیک ظاهر شده در طول موج در 926 cm^{-1} مربوط به کشش پیوند Si-OH است. پیک ظاهر شده در طول موج 1083 cm^{-1} به کشش نامتقارن Si-O نسبت داده می‌شود که تأیید می‌کند پوسته‌های SiO_2 روی نانوذرات مغناطیسی را پوشانده‌اند (Eshaghi Malekshah et al., 2020). پیک ظاهر شده در طول موج 1648 cm^{-1} مربوط به حالت ارتعاش خمشی O-H از آب جذب شده است. پیک مشاهده شده در طول موج 1401 cm^{-1} مربوط به گروه CH_2 است که دارای ارتعاش کششی بر روی گروه‌های آمینوپروپیل در طول موج 2928 cm^{-1} ظاهر می‌شود. این پیک‌ها پیوند مولکول‌های APTES را در سطح نانوذرات آهن تأیید می‌کنند. پیک بلند 1083 cm^{-1} می‌تواند مربوط به نوار Si-O و ارتعاش کششی هیدروکسیل در الکل C-O باشد (Kemikli et al., 2010).

(2010)

خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با استفاده از VSM در دمای اتاق اندازه‌گیری شد و حلقه‌های پسماند هیستریز مغناطیسی به شکل یک منحنی S شکل به دست آمد که در شکل ۳-a و ۳-b نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳-a مشاهده می‌شود قدرت مغناطیسی نانوذرات سنتز شده اکسید

عملکرد هیدرودینامیکی و ترکیب خوراک ورودی به سیستم نانوکامپوزیت بستگی دارد. برای این کار محلول 10 mmol کلرید سدیم و 200 mg/L BSA در آب مقطر تهیه و از آن به عنوان محلول خوراک استفاده شد. در این محلول BSA، به عنوان نرم‌کننده عمل می‌کند. همچنین به منظور تسهیل در تشکیل رسوب، دبی محلول خوراک را $1/8$ L/min در نظر گرفته و همچنین به منظور ارزیابی میزان کاهش شار عبوری به دلیل تشکیل رسوب، شار آب عبوری از غشاء هر 5 min اندازه‌گیری شد. پس از گذشت 20 min، آزمایش بازیابی شار عبوری با تمیز کردن غشاء انجام شد. بدین منظور آب مقطر به جای محلول خوراک NaCl/BSA در تمام ماژول غشاء با سرعت $1/9$ L/min برای مدت زمان 60 min و بدون اعمال فشار در غشاء گردش داده شد. پس از آن شار آب عبوری عملیاتی مشابه فرایند غشایی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی

۳-۱-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات

شکل ۲ طیف FTIR نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. مراحل سنتز شامل (a) سنتز نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)، (b) سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) اصلاح $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ توسط APTES است. پیک ظاهر شده در طول موج 3450 cm^{-1} مربوط به



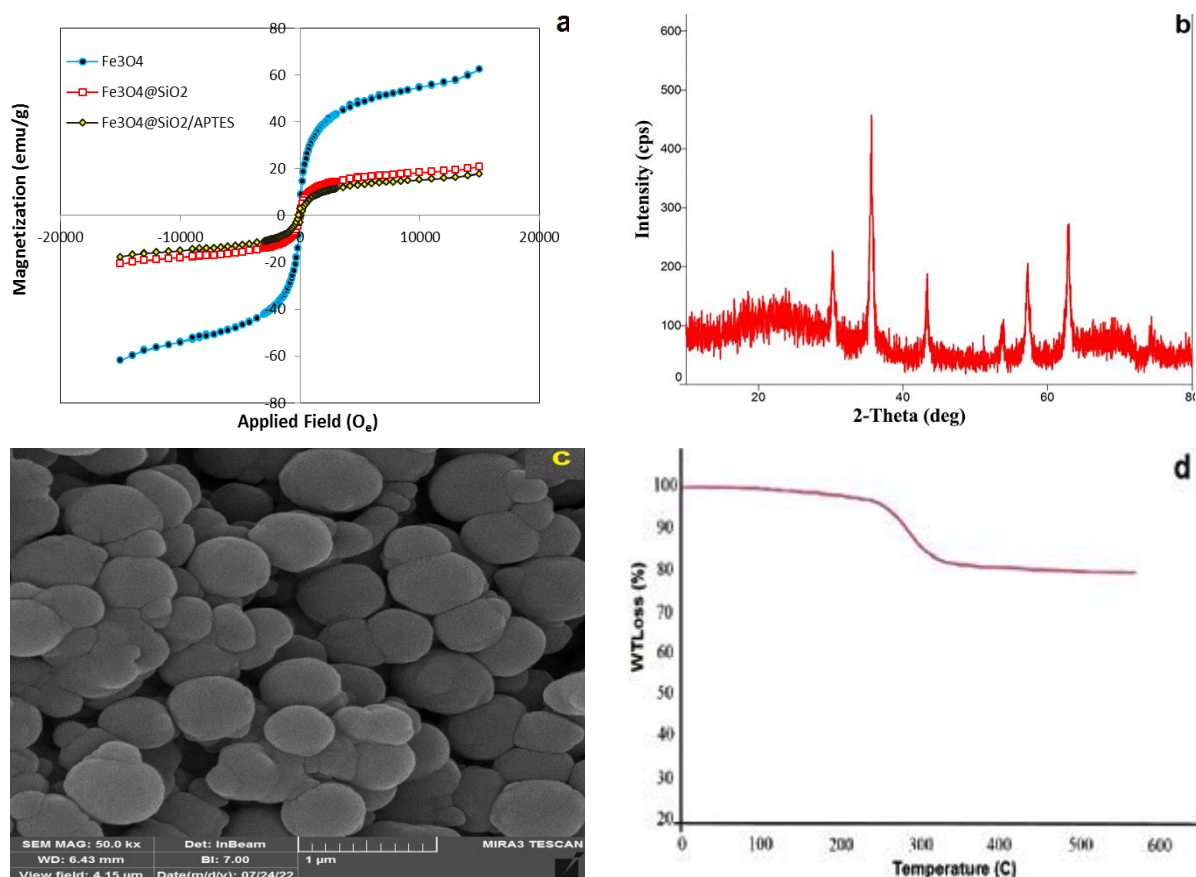


Fig. 3. a) VSM, b) XRD, c) SEM and d) TGA of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$ nanoparticles
 شکل ۳- a) VSM (b) XRD (c) SEM و (d) TGA نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$

SEM نشر میدانی برای مطالعه مورفولوژی و اندازه‌گیری ابعاد نانوذرات مغناطیسی و مشخص کردن ویژگی‌های سطحی نانوذرات سنتز شده استفاده شد. شکل ۳-d مورفولوژی و اندازه ذرات نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با استفاده از تصاویر SEM را نشان می‌دهد. همه ذرات مورفولوژی کروی دارند. همچنین مشهود است که ذرات آگلومره دارای سطوح متخلخل هستند. میانگین اندازه ذرات برای ذرات تک پراکنده یافت شده بین ۲۵ تا ۵۵ nm نانومتر است. ذرات تقریباً دارای اندازه یکنواخت با توزیع اندازه ذرات باریک هستند. شکل ۳-c نتایج آنالیز وزنی حرارتی^۲ نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده را نشان می‌دهد. آنالیز TGA در محدوده صفر تا ۶۰۰°C انجام شد. نانوذرات حدود ۲/۵ درصد کاهش وزن کل را در ۱۰۰°C به دلیل از دست دادن آب جذب شده روی سطح نشان داد. همچنین، از دست دادن آب در

آهن (Fe_3O_4) در سطح بالاتر از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده شکل ۳-b قرار دارد. مغناطیس اشباع^۱ نانوذرات سنتز شده در محدوده ۲۵/۷ emu/g یافت شد که برای جداسازی مغناطیسی ذرات با آهنربا کافی است. بنابراین، نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده خاصیت مغناطیسی مطلوبی است. شکل ۳-c الگوهای XRD نانوذرات را نشان می‌دهد. ساختار کریستالی و خلوص نانوذرات با استفاده از روش XRD بررسی شد. موقعیت و شدت پیک‌ها کاملاً با الگوی مرجع مطابقت دارد که خلوص نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 را در ساختار اسپینل مکعبی تأیید می‌کند (Kurtan and Baykal, 2014). قله‌های ۳۷°، ۴۲° و ۵۵° ساختار کریستالی Fe_3O_4 هستند. بنابراین، فرایند پوشاندن ذرات مگنتیت بر ساختار کریستالی تأثیری نداشت (Prakash Karki et al., 2018).

¹ Saturation Magnetization (MS)

² Thermogravimetric Analysis (TGA)



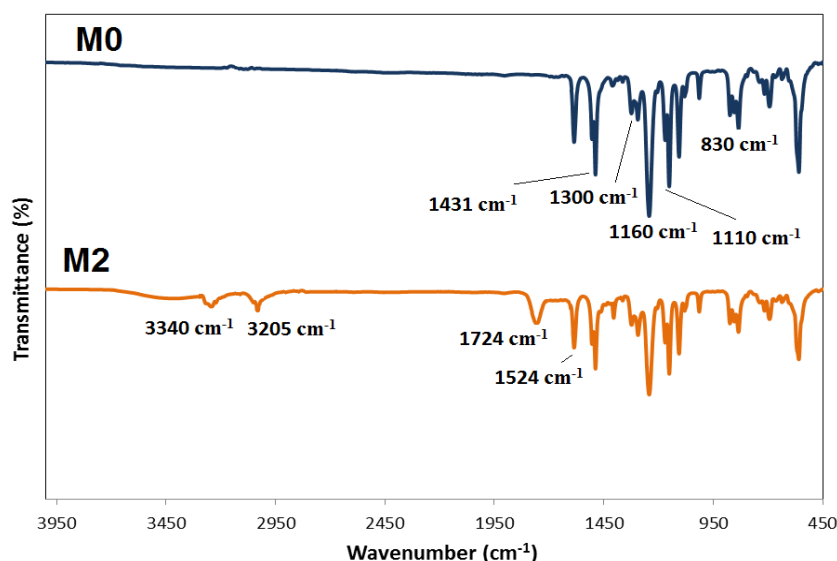


Fig. 4. FTIR spectra of M0 and M2 membranes

شکل ۴- طیف FTIR غشاهای M0 و M2

([and Baykal, 2014](#)) همچنین پیک ظاهر شده در طول موج cm^{-1} ۳۰۰۹ مربوط به چرخه آروماتیک و C-H آروماتیک است. شکل ۵ طیف الگوی XRD غشاهای M0 و M2 را نشان می‌دهد. تحلیل XRD نیز برای ارزیابی کیفیت پراکندگی و نیز برهم‌کنش‌های ممکن غشاهای نانوکامپوزیت انجام شد. غشای M0 یک پیک بلند را در 30° و چند پیک را در محدوده ۴۰ تا ۵۰ از خود نشان داد. نانوذرات نیز سه نقطه پیک اصلی را در زاویه‌های 30° ، 38° و 55° از خود نشان داد، با این وجود برخی نقاط پیک دیگر نیز به خاطر وجود نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) است که این امر، به خاطر ساختار کریستالی متفاوت و حتی اختلاف اندازه نانوذرات اکسید آهن موجود در غشای نانوکامپوزیت است ([Lü et al., 2018](#)).

برای شناسایی ترکیب عنصری غشاهای M0 و M2 از EDX استفاده شد. جدول ۲ نتایج مربوط به EDX غشاهای M0 و M2 را نشان می‌دهد. عنصر سولفور (S) با مقدار ۵/۵۲ wt % وجود دارد که صحت پلیمر پلی‌سولفون را در غشاء M0 تأیید می‌کند. وجود عناصر Si و Fe در جدول، ترکیب شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ را با غشای پلی‌سولفون تأیید می‌کند.

شکل ۶ نتایج آنالیز SEM غشاهای مختلف را نشان می‌دهد. برای دیدن تأثیر نانوذرات بر روی ساختار غشاء عکس‌هایی از

حجم نانوذرات و مکان‌های داخلی نانوذرات می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش وزن در این دما باشد. کاهش وزن قابل توجهی تا دمای 600°C مشاهده نشد (تقریباً ۲۶/۳ درصد کاهش وزن) که مربوط به ترکیبات معدنی موجود در محصول بود. نتایج به‌دست آمده از TGA نشان داد که محتوای آلی در $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ در نانوذرات افزایش یافته است.

۳-۱-۲- مشخصه‌یابی غشاهای نانوکامپوزیت

شکل ۴ طیف FTIR غشاهای M0 و M2 را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در عدد موج cm^{-1} ۱۱۶۰ مربوط به کشش متقارن O=S=O و cm^{-1} ۱۳۰۰ مربوط به کشش نامتقارن O=S=O و پیک cm^{-1} ۱۴۰۱ مربوط به کشش حلقه آروماتیک C=C است که به واسطه گروه‌های پلیمر پلی‌سولفون است ([Jiang et al., 2019](#)). پیک‌های ظاهر شده در عدد موج حدود ۸۳۰ تا cm^{-1} ۱۱۱۰ را می‌توان به خاطر وجود پیوند کوالانسی Si-O دانست ([Li et al., 2020](#)). پیک بین ۳۲۰۰ و cm^{-1} ۳۴۰۰ به ارتعاشات کششی O-H مربوط می‌شود که نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل است. پیک ظاهر شده cm^{-1} ۱۴۳۱ مربوط به جذب آب و ارتعاش کشش CH_2 است ([Yan et al., 2015](#)). پیک‌های ظاهر شده در طول موج ۱۵۲۴ و cm^{-1} ۱۷۲۴ مربوط به اتصال قوی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-APTES}$ را نشان می‌دهد ([Kurtan](#)).



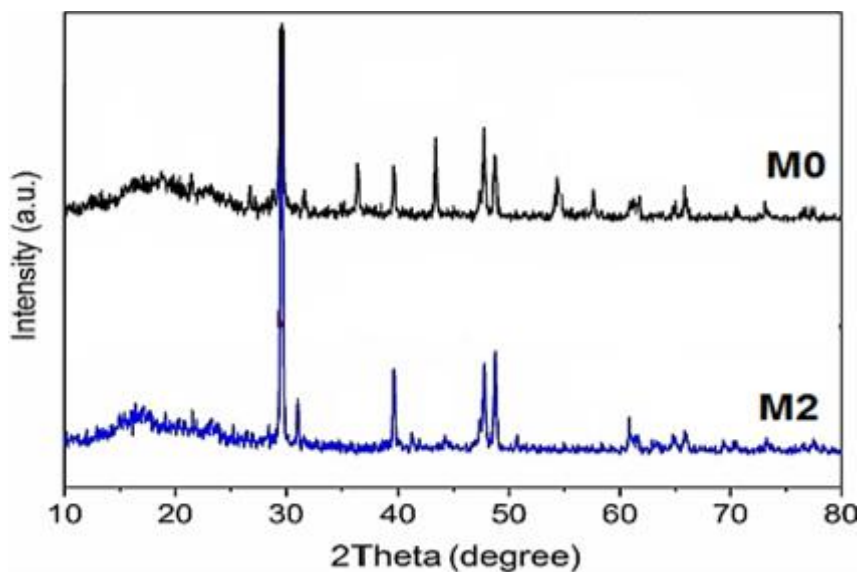


Fig. 5. XRD analysis of M0 and M2 membranes

شکل ۵- آنالیز XRD غشاهای M0 و M2

جدول ۲- آنالیز EDX غشاهای TFC و TFN-0.1

Table 2. EDX analysis of TFC and TFN-0.1 membranes

Membrane	Element (%W _t)					Total (%W _t)
	Carbon	Oxygen	Sulfur	Iron	Silicon	–
M0	68.28	26.20	5.52	0	0	100
M2	65.61	24.53	3.48	2.15	4.23	100

شکل ۷ نتایج حاصل از آنالیز AFM غشاهای M0، M1، M2 و M3 را نشان می‌دهد. برای مقایسه زبری و برجستگی‌ها و همچنین اندازه‌گیری ابعاد حفره‌های سطح غشاها می‌توان از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی نیز استفاده کرد. غشای پلی‌سولفون (M0) با افزودن غلظت‌های متفاوت نانوذرات اصلاح شده (۰/۵۰، ۰/۱، ۰/۳ wt%) آنالیز شد که مشاهده می‌شود نانوذرات به‌خوبی در غشاء پخش شده‌اند و سطح غشاهای اصلاح شده دارای ناهمواری و تخلخل است که می‌تواند باعث بهبود خاصیت ضد رسوبی غشاها شود.

همچنین در جدول ۳ پارامترهای زبری سطح غشاهای ساخته شده آمده است. R_a میانگین زبری سطح، R_{ms} ریشه میانگین زبری سطح و R_{pv} ریشه قله به دره است.

برش عرضی^۱ غشاها به‌وسیله SEM گرفته شد. به‌طور کلی ساختار این نوع غشاء را می‌توان براساس ساختار نامتقارن غشاها، کاملاً مشخص به دو دسته تقسیم‌بندی کرد: الف) ساختار اسفنجی که بخش پایینی غشاء را تشکیل می‌دهد و تا حدودی نقش حفاظت و استحکام غشاء را بر عهده دارد. ب) ساختار انگشت مانند که در سطح غشاء است و خود به دو بخش تقسیم می‌شود، ساختار انگشت مانند با حفره‌های درشت در پایین و ساختار انگشت مانند با حفره‌های ریز در سطح غشاء که نقش لایه انتخاب‌گر را بازی می‌کند. مشاهده می‌شود که ساختار غشاهای دارای نانوذرات (M1، M2 و M3) دارای حفره‌های یکنواخت و ریزتری است و همچنین تجمع نانوذرات بر روی سطح غشاهای اصلاح شده مشاهده نشد.

¹ Cross Section



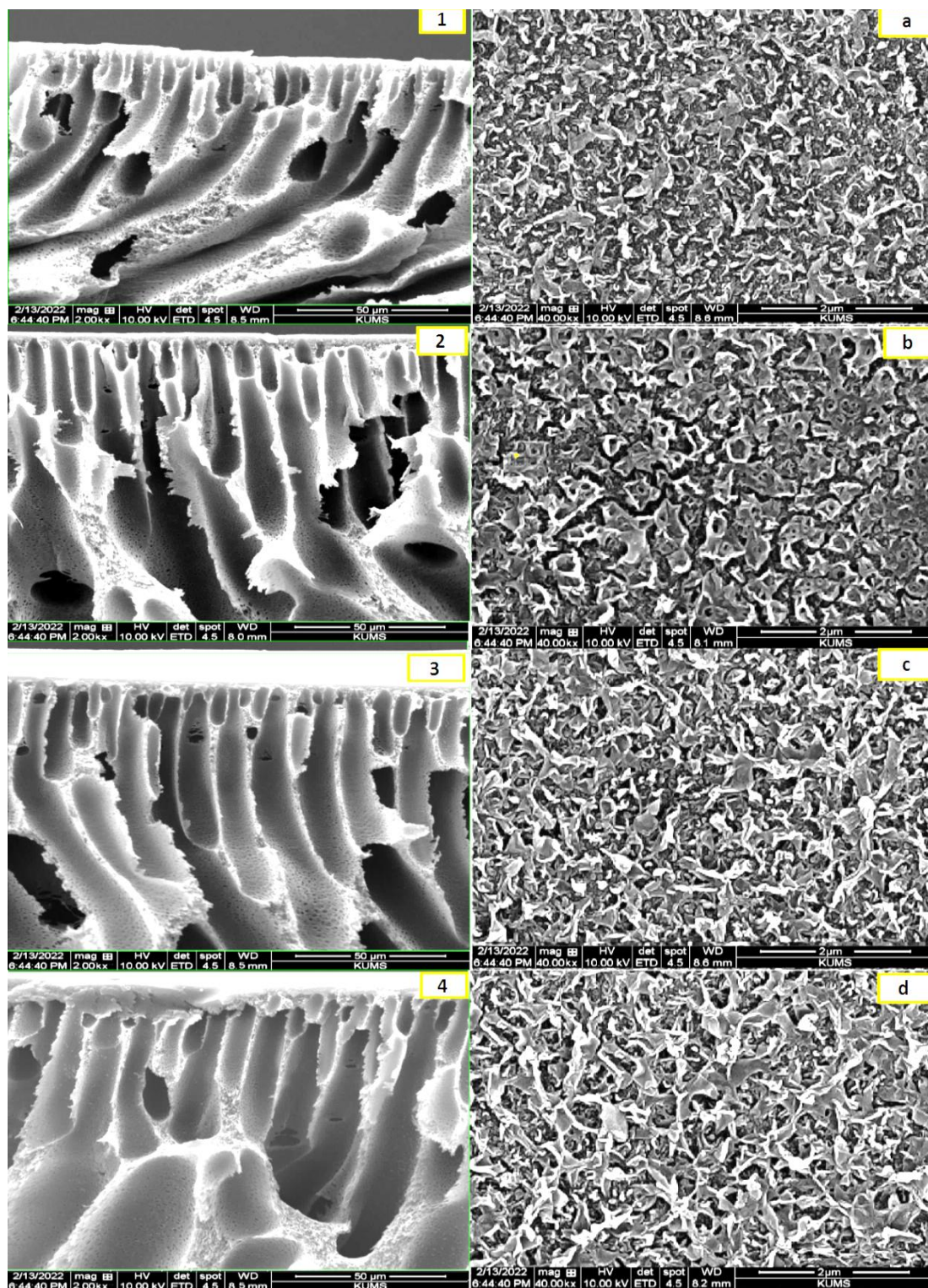


Fig. 6. SEM images of the surface of the membrane M0, M1, M2 and M3 (a, b, c and d) with $\times 40$ magnification and the cross section of the membranes (1, 2, 3 and 4) with $\times 2$ magnification

شکل ۶- تصاویر SEM از سطح غشاء M0، M1، M2 و M3 (a و c، b و d) با بزرگنمایی $\times 40$ و

مقطع عرضی غشاها (۱، ۲، ۳ و ۴) با بزرگنمایی $\times 2$



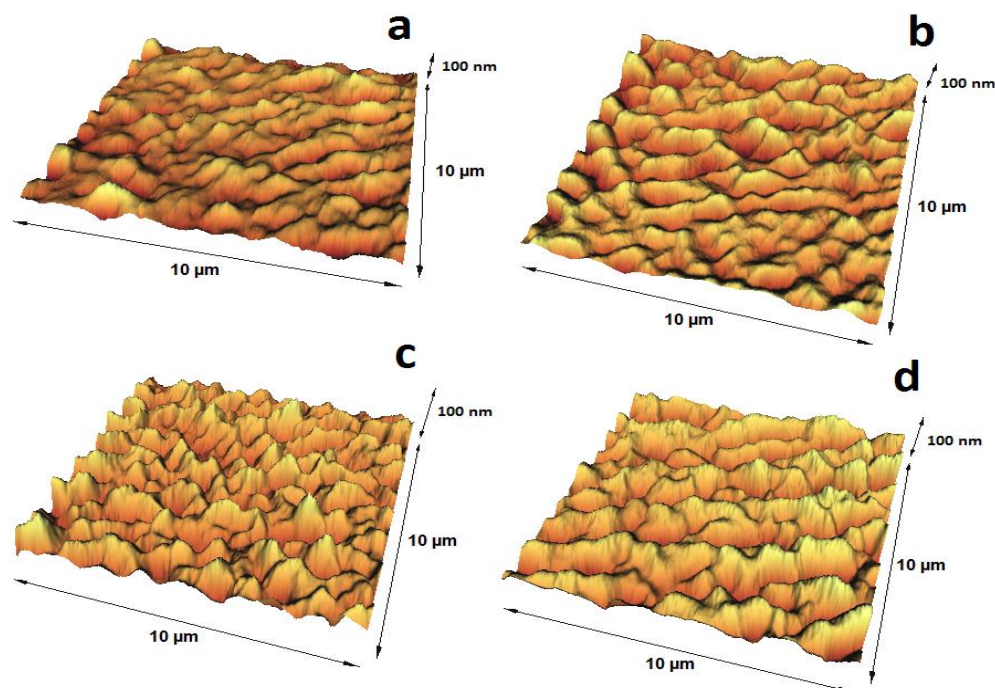


Fig. 7. AFM analysis results of membranes a) M0, b) M1, c) M2, d) M3
 شکل ۷- نتایج حاصل آنالیز AFM غشاهای (a) M0, (b) M1, (c) M2, (d) M3

جدول ۳- پارامترهای زبری سطح غشاهای ساخته شده

Table 3. Surface roughness parameters of the manufactured membranes

Membrane	R_a (nm)	R_{ms} (nm)	R_{pv} (nm)
M0	42	53	192
M1	56.5	66.7	311.36
M2	61.9	75	366.3
M3	75.4	95.3	375.9

افزودن نانوذرات $Fe_3O_4/APTES$ به غشاء خالص (M0) شار عبور آب خالص افزایش یافته است. این روند افزایشی می‌تواند به دلیل حضور نانوذرات آب‌دوست $Fe_3O_4/APTES$ باشد که سطح غشاء آب‌دوست‌تر می‌شود، بنابراین جذب لایه‌ای از مولکول‌های آب بر روی سطح غشاء را تسهیل کرده و عبور آب را افزایش می‌دهد (کاهش مقاومت در برابر نفوذ). همچنین افزایش حفره‌های ریز بر روی سطح غشاء ناشی از افزودن نانوذرات $Fe_3O_4/APTES$ نسبت داده می‌شود. همچنین با افزودن نانوذرات به غشاء میانگین شعاع منافذ و تخلخل غشاء تغییر می‌کند و باعث افزایش شار آب خالص می‌شود. در انتهای فرایند غشایی و بعد از گذشت مدت زمان ۶۰ min شار عبور آب از غشای M0 تقریباً $91/25 L/m^2.hr$ و

در شکل ۸ آنالیز زاویه تماس غشاهای مختلف آورده شده است. زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیت از $74/3$ به $54/4$ کاهش یافت و این کاهش با افزایش درصد وزنی نانوذرات ارتباط دارد. این کاهش زاویه به دلیل خاصیت آب‌دوست نانوذرات و متعاقباً آب‌دوستی غشاء است. برای کاهش خطا از هر نمونه چهار بار تست و در نهایت میانگین گرفته شد. کمترین مقدار زاویه تماس مربوط به غشاء M3 با مقدار $54/4$ بود.

۳-۲- بررسی نتایج شار آب عبوری از غشاها

شکل ۹ شار آب خالص عبوری از غشاها در فشار ۱۰ bar و دبی ۲ L/min و دمای محیط را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با



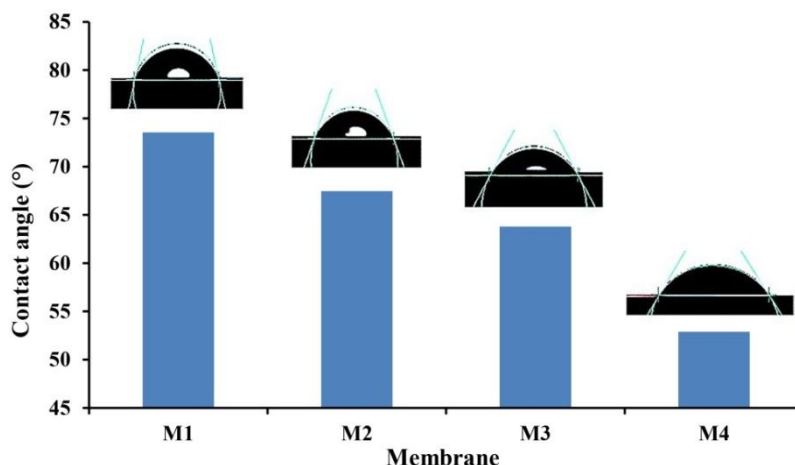


Fig. 8. Contact angle of different membranes

شکل ۸- زاویه تماس غشاهای مختلف

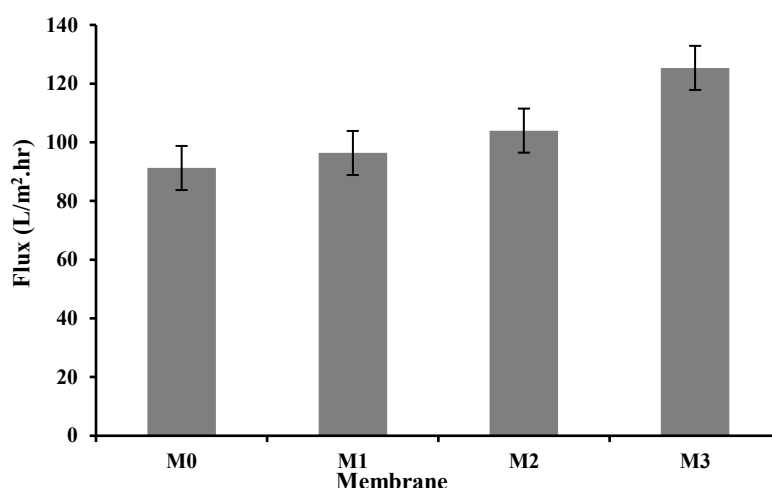


Fig. 9. The flux of pure water passing through the membranes at a pressure of 10 bar and a flow rate of 2 L/min and ambient temperature

شکل ۹- شار آب خالص عبوری از غشاهای در فشار ۱۰ bar و دبی ۲ L/min و دمای محیط

(PVDF/PAN) به شار آب عبوری بالایی به میزان $198 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ دست یافتند که نسبت به غشای اصلاح نشده، ۲۰ درصد شار آب عبوری از غشاء به دست آمد (He et al., 2023).

۳-۳- نتایج حذف فلزات سنگین با استفاده از غشاهای

شکل ۱۰ عملکرد غشاهای متفاوت برای حذف فلزات سنگین استرانسیم (Sr)، مس (Cu)، سرب (Pb) و کبالت (Co) موجود در آب در شرایط عملیاتی فشار ۱۰ bar، دبی ۲ L/min، زمان ۲ min

شار عبور آب از غشاهای M1، M2 و M3 به ترتیب $91/36$ ، $103/98$ و $125/36 \text{ L/m}^2\cdot\text{hr}$ شد.

رحیمی کشکولی و همکاران در پژوهشی با اضافه کردن نانوذرات CNC^۱ با غلظت ۱ wt% به شار آب عبوری با مقدار $23/11 \text{ L/m}^2\cdot\text{hr}$ دست یافتند که شار نسبت به غشاء خالص ۱۵ درصد بهبود یافته است (Rahimi-Kashkouli et al., 2020).

هی و همکاران با افزودن ذرات هیدروفیل نانوذرات NaX با غشای پلی (وینیلیدین فلوراید) / پلی اکریلونیتریل

^۱ Cellulose Nanocrystals (CNC)



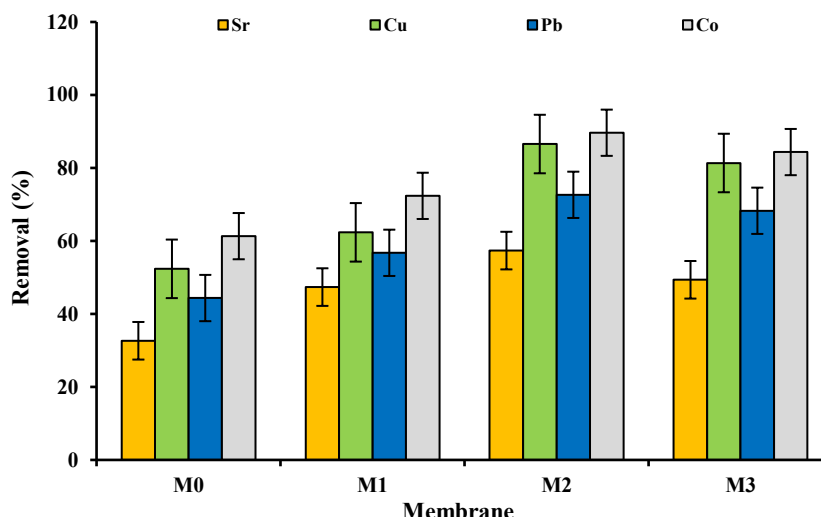


Fig. 10. The performance of different membranes to remove heavy metals in water under the conditions of initial concentration of heavy metals 50 mg/L, pressure of 10 bar, flow rate of 2 L/min, 60 minutes duration and ambient temperature

شکل ۱۰- عملکرد غشاهای متفاوت برای حذف فلزات سنگین موجود در آب در شرایط، غلظت اولیه فلزات سنگین ۵۰ mg/L، فشار ۱۰ bar، دبی ۲ L/min، زمان ۶۰ min و دمای محیط

در پژوهش قاندى و همکاران درصد حذف Sr و Co با کمک چارچوب آل-فلزی MOF-2 (Cd) به ترتیب ۱۳ و ۸ درصد به دست آمد (Ghaedi et al., 2018).

نتایج حاصل از پژوهش نایک و همکاران نشان داد که با غشای MWCNTs (PCNT-3) 0.3 %wt میزان حذف Pb حدود ۹۸ درصد حاصل می شود (Nayak et al., 2020).

وو و همکاران در پژوهشی با غشای نانوفیبری کیتوزان الکتروریسی شده (CS) / PVP / پلی وینیل الکل^۱ (CS/PVP/PVA) به حذف فلزات سنگین Cu(II) و Pb(II) با مقدار ۱۲/۸۰ و ۹۵ درصد دست یافتند (Wu et al., 2022).

در پژوهش چنگ و همکاران درصد حذف Cu^{2+} و Pb^{2+} با کمک غشای نانوفیلتراسیون پلی اتیلن ایمین پیوند سطحی (CIL-IP-P) به کمک کیتوزان به ترتیب ۹۱ و ۸۹/۲ درصد به دست آمد (Cheng et al., 2023).

۳-۴- بررسی پدیده رسوب گذاری

شکل ۱۱ به بررسی تشکیل رسوب بر حسب زمان بر روی غشاهای M0 و M2 می پردازد. همان طور که مشاهده می شود، شار آب غشای

۶۰ و دمای محیط را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزودن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ به سطح غشاهای نانوفیلتراسیون بر روی عملکرد غشاها برای حذف فلزات سنگین اثر مثبتی می گذارد که باعث بهبود عملکرد غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای خالص (بدون حضور نانوذرات (M0)) می شود که می توان گفت افزودن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ ، حفره های درشت غشای پلی سولفون را می پوشاند و باعث افزایش حفره های ریز تر روی غشاها می شود و نیز عبور از حفره های ریز برای فلزات سنگین دشوار بوده، به همین دلیل غشای اصلاح شده دارای پس زنی قوی تری هستند. همچنین حضور نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در سطح غشاء باعث ایجاد حالت مغناطیسی سطح غشاء می شود که مانع عبور یون های فلزات سنگین از غشاها می شود. البته غشای اصلاح شده با غلظت ۰/۰۵ %wt نانوذرات (M2) بهترین عملکرد را نسبت به سایر غشاها دارد که می تواند به دلیل توزیع بهتر نانوذرات و عدم تجمع نانوذرات روی سطح غشاء باشد. بیشترین درصد حذف فلزات سنگین مربوط به غشای M2 (غلظت ۰/۰۵ %wt نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$) بود که برای حذف فلزات سنگین Sr ۵۷/۳۶ درصد، Cu ۸۶/۵۶ درصد، Pb ۷۲/۶۴ درصد و Co ۸۹/۶۵ درصد بود.

¹ Polyvinyl Alcohol (PVA)



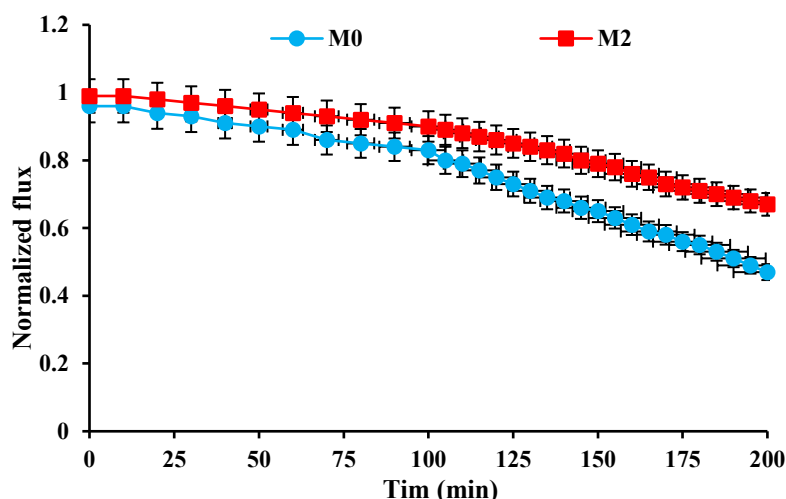


Fig. 11. Organic deposition of M0 and M2 membranes

شکل ۱۱- رسوب آلی غشاهای M0 و M2

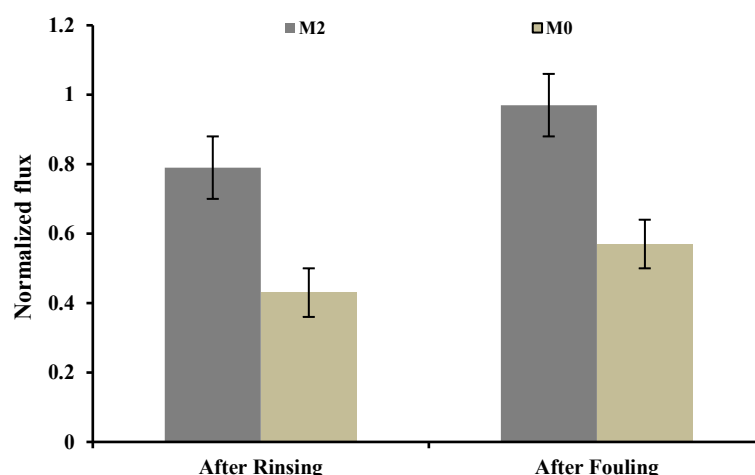


Fig. 12. Comparison of recovery of normal flux of M0 and M2 membranes after washing

شکل ۱۲- مقایسه بازیابی شار نرمال غشاهای M0 و M2 پس از شستشو

نشانگر عملکرد بالاتر غشای M2 در بهبودی شار آب عبوری از غشاء است. خاصیت آبدوستی بهبود یافته M2، تعامل بین غشاء و BSA را تضعیف کرده و در نتیجه BSA از سطح غشاء راحت تر حذف شده است.

در پژوهش رحیمی کشکولی و همکاران با افزودن ۰/۵%wt نانوذرات CNC میزان ۲۲/۵ درصد آب بازیابی شد (Rahimi-

[Kashkouli et al., 2020](#))

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش عامل دار کردن غشای پلی سولفون با نانوذرات

M0 کاهش بیشتری را نسبت به غشای M2 نشان می دهد و این نشان دهنده این است که نانوذرات اضافه شده به غشاء باعث افزایش مقاومت غشاء در مقابل رسوب گذاری می شود. در پژوهش حاضر کاهش شار آب عبوری به علت ایجاد یک لایه BSA بر روی سطح غشاء است که در غشاء حاوی نانوذرات، خاصیت ضد رسوبی و آبدوستی این نانوذرات به این مسئله غلبه کرده است.

شکل ۱۲ مقایسه شار نرمال غشاهای M0 و M2 قبل و بعد از عملیات شستشوی آب را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود غشای M2 می تواند حدود ۲۱/۸ درصد مقدار شار آب را در مقایسه با ۸/۲ درصد غشاء M0 بازیابی کند و این



دارد. بیشترین درصد حذف فلزات سنگین با غشای M2 به دست آمد که برای حذف فلزات سنگین $57/36$ Sr درصد، $86/56$ Cu درصد، $72/64$ Pb درصد و $89/65$ Co درصد بود. غشای M2 توانست حدود $21/8$ درصد مقدار شار آب را در مقایسه با $8/2$ درصد غشاء M0 بازیابی کند و این نشانگر عملکرد بالاتر غشای M2 در بهبودی شار آب عبوری از غشاء بود.

۵- قدردانی

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب به خاطر حمایت‌هایی که در انجام این پژوهش انجام دادند قدردانی می‌کنند. این پژوهش استخراج شده از رساله دکترا بوده است.

$Fe_3O_4/APTES$ با درصد وزنی‌های مختلف از نانوذرات برای حذف فلزات سنگین از آب همراه نفت بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش نانوذرات زاویه تماس آب از $74/30^\circ$ به $54/40^\circ$ کاهش یافت. بعد از گذشت زمان 60 min شار عبور آب از غشای M0 تقریباً $91/25$ L/m².hr و شار عبور آب از غشاهای M1، M2 و M3 به ترتیب $91/36$ ، $103/98$ و $125/36$ L/m².hr بود. عملکرد غشاهای متفاوت برای حذف فلزات سنگین استرانسیم (Sr)، مس (Cu)، سرب (Pb) و کبالت (Co) موجود در آب در شرایط عملیاتی فشار 10 bar، دبی 2 L/min، زمان 60 min و دمای محیط نشان داد، غشای اصلاح شده با غلظت $0/1\%$ wt $Fe_3O_4/APTES$ (M2) بهترین عملکرد را نسبت به سایر غشاها

References

- Amini, M., Etemadi, H., Akbarzadeh, A. and Yegani, R., 2017. Preparation and performance evaluation of high-density polyethylene/silica nanocomposite membranes in membrane bioreactor system. *Biochemical Engineering Journal*, 127, 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.08.015>.
- Azimian Kivi, M., Alinia, H., Jafarzadeh, Y. and Yegani, R., 2019. High-density polyethylene membranes embedded with carboxylated and polyethylene glycol-grafted nanodiamond to be used in membrane bioreactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(35), 47914. <https://doi.org/10.1002/app.47914>.
- Cheng, X., Zhang, Y., Shao, S., Lai, C., Wu, D., Xu, J. et al., 2023. Highly permeable positively charged nanofiltration membranes with multilayer structures for multiple heavy metal removals. *Desalination*, 548, 116266. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116266>.
- Eshaghi Malekshah, R., Fahimirad, B. and Khaleghian, A., 2020. Synthesis, characterization, biomedical application, molecular dynamic simulation and molecular docking of Schiff base complex of Cu (II) supported on $Fe_3O_4/SiO_2/APTS$. *International Journal of Nanomedicine*, 15, 2583-2603. <https://doi.org/10.2147/IJN.S231062>.
- Etemadi, H., Yegani, R. and Seyfollahi, M., 2017. The effect of amino functionalized and polyethylene glycol grafted nanodiamond on anti-biofouling properties of cellulose acetate membrane in membrane bioreactor systems. *Separation and Purification Technology*, 177, 350-362. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.013>.
- Fadaei, Z., Darai, A. and Pakravan, P., 2024. Adsorption removal of heavy metals using activated carbon derived from natural bitumen. *Journal of Water and Wastewater*, 35(4), 1-22. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.487432.3447>.
- Fonouni, M., Etemadi, H., Yegani, R. and Zarin, S., 2017. Fouling characterization of TiO_2 nanoparticle embedded polypropylene membrane in oil refinery wastewater treatment using membrane bioreactor (MBR). *Desalination and Water Treatment*, 90, 99-109. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21360>.
- Ghaedi, A. M., Panahimehr, M., Rayegan Shirazi Nejad, A., Hosseini, S. J., Vafaei, A. and Baneshi, M. M., 2018. Factorial experimental design for the optimization of highly selective adsorption removal of lead and copper ions using metal organic framework MOF-2 (Cd). *Journal of Molecular Liquids*, 272, 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.051>.



- Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W. J., Lai, S. O., Matsuura, T. and Ismail, A. F., 2015. Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination. *Desalination*, 358, 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.035>.
- Hajrasouliha, A. and Hosseinzadeh, M., 2025. Application of membrane bioreactor method for removal of pollutants from industrial wastewater treatment plant effluent. *Journal of Water and Wastewater*, 36(4), 79-96. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2026.566014.3535>.
- He, W., Zhang, M., Du, H., Amrane, A., Yu, H. and Liu, Y., 2023. Anchoring nano-zeolite NaX particles on polydopamine-modified PVDF/PAN electrospun membranes for enhancing interception, adsorption and antifouling performance. *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 670, 131587. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131587>.
- Jafarzadeh, M., Soleimani, E., Norouzi, P., Adnan, R. and Sepahvand, H., 2015. Preparation of trifluoroacetic acid-immobilized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-APTES}$ nanocatalyst for synthesis of quinolines. *Journal of Fluorine Chemistry*, 178, 219-224. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.08.007>.
- Jiang, Y., Zeng, Q., Biswas, P. and Fortner, J. D., 2019. Graphene oxides as nanofillers in polysulfone ultrafiltration membranes: shape matters. *Journal of Membrane Science*, 581, 453-461. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.056>.
- Kemikli, N., Kavas, H., Kazan, S., Baykal, A. and Ozturk, R., 2010. Synthesis of protoporphyrin coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles via dopamine anchor. *Journal of Alloys and Compounds*, 502(2), 439-444. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.192>.
- Kurtan, U. and Baykal, A., 2014. Fabrication and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{APTES}@ \text{PAMAM-Ag}$ highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Research Bulletin*, 60, 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.08.016>.
- Lei, Q., Li, F., Shen, L., Yang, L., Liao, B. Q. and Lin, H., 2016. Tuning anti-adhesion ability of membrane for a membrane bioreactor by thermodynamic analysis. *Bioresource Technology*, 216, 691-698. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.008>.
- Li, J., Hu, M., Pei, H., Ma, X., Yan, F., Dlamini, D. S. et al., 2020. Improved water permeability and structural stability in a polysulfone-grafted graphene oxide composite membrane used for dye separation. *Journal of Membrane Science*, 595, 117547. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117547>.
- Lü, T., Qi, D., Zhang, D., Lü, Y. and Zhao, H., 2018. A facile method for emulsified oil-water separation by using polyethylenimine-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 20, 88. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4193-7>.
- Malas, R., Ibrahim, Y., Alnashef, I., Banat, F. and Hasan, S. W., 2020. Impregnation of polyethylene membranes with 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid for enhanced removal of Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 113981. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113981>.
- Nayak, M. C., Isloor, A. M., Lakshmi, B., Marwani, H. M. and Khan, I., 2020. Polyphenylsulfone/multiwalled carbon nanotubes mixed ultrafiltration membranes: fabrication, characterization and removal of heavy metals Pb^{2+} , Hg^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(3), 4661-4672. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114991>.
- Padervand, M., 2021. Reusable porous $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ structure for selective removal of heavy metals from waste waters. *Google Patents*, United States. <https://doi.org/10.1021/j.biortech.2021.06.008>.
- Parham, N., Panahi, H. A., Feizbakhsh, A. and Moniri, E., 2018. Synthesis of high generation thermo-sensitive dendrimers for extraction of rivaroxaban from human fluid and pharmaceutic samples. *Journal of Chromatography A*, 1545, 12-21. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.02.050>.



- Prakash Karki, H., Prashad Ojha, D., Kumar Joshi, M. and Joo Kim, H., 2018. Effective reduction of p-nitrophenol by silver nanoparticle loaded on magnetic Fe₃O₄/ATO nano-composite. *Applied Surface Science*, 435, 599-608. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.166>.
- Rahimi-Kashkouli, Y., Rahbari-Sisakht, M. and Ghadami Jadval Ghadam, A., 2020. Thin film nanocomposite nanofiltration membrane incorporated with cellulose nanocrystals with superior anti-organic fouling affinity. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 6(3), 715-723. <https://doi.org/10.1039/c9ew00963a>.
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Mollahosseini, A. and Rajaeian, B., 2012. Structural and performance properties of UV-assisted TiO₂ deposited nano-composite PVDF/SPES membranes. *Desalination*, 285, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.026>.
- Vatanpour, V., Faghani, S., Keyikoglu, R. and Khataee, A., 2021. Enhancing the permeability and antifouling properties of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO@ graphitic carbon nitride nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 256, 117413. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117413>.
- Wang, Y., Su, P., Wang, S., Wu, J., Huang, J. and Yang, Y., 2013. Dendrimer modified magnetic nanoparticles for immobilized BSA: a novel chiral magnetic nano-selector for direct separation of racemates. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(38), 5028-5035. <https://doi.org/10.1039/c3tb20889c>.
- Wu, S., Li, K., Shi, W. and Cai, J., 2022. Preparation and performance evaluation of chitosan/polyvinylpyrrolidone/polyvinyl alcohol electrospun nanofiber membrane for heavy metal ions and organic pollutants removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 210, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.017>.
- Yan, F., Pei, H., Pei, Y., Li, T., Li, J., He, B. et al., 2015. Preparation and characterization of polysulfone-graft-4'-aminobenzo-15-crown-5-ether for lithium isotope separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(13), 3483-3489. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00314>.

