

تأثیر نانومیله‌های اکسید تنگستن بر شار آب، دفع نمک و خاصیت ضدگرفتگی غشاهای پلی‌اتر سولفون

## نازنین هم‌نبرد، مریم درگاهی\*، عباس اکبرزاده\* علیرضا ولیپور مرندی

نام و نام خانوادگی	رتبه علمی / سمت	ایمیل	ادرس سازمانی فارسی
نازنین هم‌نبرد	دانشجوی دکتری	nazanin.hamnabard@yahoo.com	گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
مریم درگاهی	دانشیار	<a href="mailto:dargahi@sci.ikiu.ac.ir">dargahi@sci.ikiu.ac.ir</a> mdargahi2001@yahoo.com	گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
عباس اکبرزاده	استادیار / عضو هیات علمی	Abbasakbarzadeh@yahoo.com	مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب بلوار شهید عباسپور، تهران، کدپستی ۱۶۷۶۵۳۱۳، ایران
علیرضا ولیپور مرندی	کارشناس ارشد پژوهشی، سرپرست مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب	A.Valipour@wri.ac.ir alirezavalipour.envi@gmail.com	مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب بلوار شهید عباسپور، تهران، کدپستی ۱۶۷۶۵۳۱۳، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۰۵

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۹/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۰۵

### چکیده:

در این پژوهش، نانومیله‌های اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) به روش هیدروترمال سنتز و با استفاده از روش‌های مختلف شناسایی شدند. در ادامه از نانو ذرات سنتز شده به میزان ۰/۱ درصد وزنی جهت اصلاح و ساخت غشای پلی‌اتر سولفون (PES)، استفاده گردید. نتایج بررسی‌های ساختاری و سطحی نشان داد افزودن نانومیله‌های  $WO_3$  به غشای خالص PES (Mbare) موجب کاهش زاویه تماس، زبری سطح و تخلخل و در عین حال کاهش اندازه منافذ شد. این تغییرات به دلیل آبدوستی بالای  $WO_3$  و مورفولوژی میله‌ای شکل آن است که افزایش تعداد حفرات و کاهش شعاع منافذ را شامل می‌شود. نتایج کارایی و عملکرد دفع نمک و گرفتگی غشای اصلاح شده  $MWO_3$  بیانگر آن است که در فشار ۴ بار، شار آب آن  $14/81 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  بوده و درصد دفع نمک  $NaCl$  و  $Na_2SO_4$  به ترتیب ۶۲/۹۴٪ و ۳۴/۹۷٪ به دست آمد که نسبت به غشای خالص بهبود یافته است. در آزمون ضدگرفتگی نیز غشای  $MWO_3$  دارای نرخ بازیابی شار (FRR) برابر ۷۱/۵۷٪ و گرفتگی غیرقابل بازگشت ۲۸/۴۲٪ بود، در حالی که این مقادیر برای Mbare به ترتیب ۵۱/۲۴٪ و ۴۸/۷۵٪ گزارش شد. در مجموع، افزودن نانوذرات  $WO_3$  موجب افزایش آبدوستی، شار آب، خاصیت ضدگرفتگی و دفع نمک در غشاهای PES می‌شود.

کلید واژه: اکسید تنگستن، نانو میله، غشای پلی اتر سولفون، دفع نمک، گرفتگی غشاء

## The Influence of Tungsten Oxide Nanorods on Water Flux, Salt Rejection, and Antifouling Performance of Polyethersulfone Membranes

نام و نام خانوادگی	رتبه علمی / سمت	ایمیل	نام به انگلیسی	ادرس سازمانی انگلیسی
نازنین همبرد	دانشجوی دکتری	nazanin.hamnabard@yahoo.com	Nazanin Hamnabard	Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, P.O. Box 288, Qazvin, Iran
مریم درگاهی	دانشیار	<a href="mailto:dargahi@sci.ikiu.ac.ir">dargahi@sci.ikiu.ac.ir</a> mdargahi2001@yahoo.com	Maryam Dargahi	Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, P.O. Box 288, Qazvin, Iran
عباس اکبرزاده	استادیار / عضو هیات علمی	Abbasakbarzadeh@yahoo.com	Abbas Akbarzadeh	Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute, Tehran, Iran
علیرضا ولی پور مرنندی	کارشناس ارشد پژوهشی، سرپرست مرکز تحقیقات آب وفاضلاب، موسسه تحقیقات آب	A.Valipour@wri.ac.ir alirezavalipour.envi@gmail.com	Alireza Valipour	Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute, Tehran, Iran

Received: 27/10/2025

Revised: 14/12/2025

Accepted: 24/02/2026

### Abstract:

In this study, tungsten oxide ( $WO_3$ ) nanorods were synthesized via a hydrothermal method and thoroughly characterized using various techniques. Subsequently, 0.1 wt% of these nanorods was incorporated into polyethersulfone (PES) membranes to enhance their structural and functional properties. Structural and surface analyses indicated that the addition of  $WO_3$  nanorods to the pristine PES membrane (Mbare) led to an increase in water contact angle, surface roughness, and porosity, accompanied by a reduction in pore size. These modifications are attributed to the high hydrophilicity and rod-like morphology of  $WO_3$ , which increase pore density and reduce pore radius. Performance evaluation revealed that the modified membrane ( $MWO_3$ ) exhibited

improved salt rejection and antifouling characteristics. At a pressure of 4 bar, the water flux of MWO<sub>3</sub> reached 14.81 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, while the rejection rates for Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl were 62.94% and 34.97%, respectively, demonstrating significant enhancement over the pristine membrane. In antifouling tests, MWO<sub>3</sub> achieved a flux recovery ratio (FRR) of 71.57% and an irreversible fouling rate of 28.42%, compared to 51.24% FRR and 48.75% irreversible fouling for Mbare. Overall, the incorporation of WO<sub>3</sub> nanorods effectively improved the hydrophilicity, water flux, antifouling performance, and salt rejection of PES membranes, highlighting their potential for advanced water treatment applications.

**Key Words: Tungsten oxide, Nanorods, Polyethersulfone Membrane, Salt Rejection, Membrane Fouling**

#### ۱-مقدمه:

رشد جمعیت، تشدید رقابت بین نیازمندی‌های آبی بخش‌های مختلف (کشاورزی، صنعت و شرب)، محدودیت منابع آب تجدید شونده، کاهش شاخص سرانه آب، افزایش مصرف سرانه آب ناشی از ارتقای فرهنگ بهداشتی جامعه، عدم تناسب توسعه و استقرار مراکز جمعیتی و صنعتی با پتانسیل منابع آب تجدیدشونده، بحران‌های ناشی از خشک‌سالی‌ها، کاهش کمی و کیفی منابع آب زیرزمینی به علت برداشت بی‌رویه، تغییرات اقلیمی و نوسانات جوی و روند رو به رشد آلودگی منابع آب از جمله عوامل افزایش محدودیت‌های پیش‌رو در زمینه آب است (اکبرزاده و همکاران، ۱۴۰۱). بطوریکه پیش‌بینی می‌شود تقاضای جهانی آب تا سال ۲۰۳۰ به حدود ۶۹۰۰ میلیارد مترمکعب برسد که ۶۴ درصد بیش از منابع آبی موجود است. بنابراین، توسعه منابع جایگزین مانند نمک‌زدایی، بازیافت و بازچرخانی آب باید از اولویت‌های اصلی در توسعه کاربردی صنعت باشد. در همین راستا سازمان ملل متحد در چارچوب برنامه‌ی جهانی «اهداف توسعه پایدار» (Sustainable Development Goals یا SDGs) یک هدف مشخص به حوزه‌ی آب اختصاص داده است. یعنی یکی از اهداف توسعه پایدار به مدیریت پایدار منابع آب و دسترسی همگانی به آب سالم و بهداشتی مربوط می‌شود و بر این موضوع تأکید دارد. در این چارچوب، بازیافت و استفاده مجدد از آب به‌عنوان یکی از رویکردهای کلیدی معرفی شده است. دو محور اصلی این هدف عبارتند از: (۱) تا سال ۲۰۳۰ ارتقای کیفیت آب از طریق کاهش آلودگی، به حداقل رساندن انتشار مواد شیمیایی و خطرناک، کاهش ۵۰ درصدی فاضلاب تصفیه‌نشده و افزایش بازیافت و بازچرخانی ایمن در سطح جهان؛ و (۲) تقویت ظرفیت‌سازی و همکاری‌های بین‌المللی با کشورهای در حال توسعه در زمینه‌هایی همچون بهره‌وری آب، برداشت پایدار، تصفیه فاضلاب، نمک‌زدایی، بازیافت و فناوری‌های بازچرخانی آب (Rosyadah Ahmad, et al., 2022).

در حوزه نمک‌زدایی، پژوهش‌ها و توسعه صنعتی به‌طور فزاینده‌ای بر استفاده از فناوری‌های غشایی متمرکز شده‌اند، که قادر به جداسازی مؤثر یون‌ها و مولکول‌های محلول با ابعاد بسیار کوچک از آب می‌باشند. در این میان، نانوفیلتراسیون (NF) به‌عنوان

یک فناوری تثبیت‌شده و در حال تکامل، نقش کلیدی در ارتقای دسترسی به آب شیرین با کیفیت مطلوب ایفا می‌کند. (پسندیده‌پور و همکاران، ۱۴۰۰) غشاهای NF توانایی حذف طیف وسیعی از گونه‌های یونی، به‌ویژه یون‌هایی که عامل سختی آب هستند، را داشته و همزمان قادر به کاهش غلظت ترکیبات آلی و میکروارگانیسم‌ها نیز می‌باشند. علاوه بر این، غشاهای NF با ارائه شار ویژه بالاتر و مصرف انرژی کمتر نسبت به سیستم‌های اسمز معکوس (RO)، به‌ویژه در نقش پیش‌تصفیه، یک راهکار بهینه برای بهبود عملکرد و افزایش بهره‌وری فرآیندهای RO فراهم می‌آورند. این ویژگی‌ها، NF را به یکی از فناوری‌های کلیدی و استراتژیک در مدیریت پایدار منابع آب و طراحی فرایندهای کارآمد تصفیه تبدیل کرده است (Johnson & Hilal et al., 2022).

برای سنتز غشاهای نانوفیلتراسیون از پلیمرهای متنوعی به‌عنوان بستر پشتیبان استفاده می‌شود که هر یک ویژگی‌ها و محدودیت‌های خاص خود را دارند (پاکان و همکاران، ۱۴۰۲). در میان این مواد پلیمری، پلی‌اتر سولفون (PES) به دلیل خواص مکانیکی مناسب، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و فرآیندپذیری مطلوب، جایگاه ویژه‌ای یافته است. این ویژگی‌ها موجب شده PES به‌عنوان یکی از کارآمدترین گزینه‌ها برای تولید غشاهای NF مطرح باشد، به‌ویژه در کاربردهایی نظیر پیش‌تصفیه در نمک‌زدایی و تصفیه فاضلاب، که نیاز به شار عبوری بالا و مقاومت در برابر گرفتگی دارند (Zhai et al., 2024). با وجود این مزایا، غشاهای PES با محدودیت‌هایی مواجه هستند، از جمله طبیعت آب‌گریز آن‌ها که می‌تواند نفوذپذیری آب را کاهش دهد و پایداری کمتر در شرایط عملیاتی سخت، که دوام طولانی‌مدت غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای بهبود عملکرد غشاهای پلی‌اتر سولفون (PES) در فرآیندهای تصفیه و نمک‌زدایی، راهکارهای متعددی به کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به اصلاح سطحی (مانند گرافتینگ یا پوشش‌دهی)، ترکیب با مواد آبدوست و نانوذرات، اصلاح شیمیایی ماتریس پلیمری و نیز طراحی لایه‌های نازک و متخلخل با ساختار کنترل‌شده اشاره کرد. این رویکردها با افزایش آبدوستی غشا، موجب بهبود شار عبور آب، ارتقای بازده حذف نمک و افزایش پایداری عملکرد غشا در شرایط عملیاتی سخت می‌شوند. در میان این روش‌ها، استفاده از نانوذرات برای اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون به‌عنوان یکی از راهکارهای مؤثر و کارآمد شناخته می‌شود (Johnson et al., 2022). در میان نانو ذرات، استفاده از نانوذرات اکسید فلزات در اصلاح غشاهای PES، با بهبود ویژگی‌های سطحی و عملکردی غشا، راهکاری مؤثر برای افزایش کارایی و پایداری در فرایندهای تصفیه آب و پساب می‌باشد.

دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید زیرکونیوم ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ )، سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) و اکسید روی ( $\text{ZnO}$ )، اکسید کبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )، سولفید آهن و اکسید نیکل ( $\text{Fe}_2\text{S}_3@ \text{NiO}$ )، نانو کامپوزیت اکسید کبالت-فریت/اکسید مس ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ )، اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، اکسید بیسموت ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )، اکسید سریم/اکسید غیر استوکیومتری سریم ( $\text{CeO}_2/\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ ) اکسید فلزاتی هستند که در ساخت غشاهای پلی‌اتر سولفون به کار گرفته شده‌اند.

(Batool et al., 2021; Parvizian et al., 2020; Sotto et al., 2011; Vatanpour et al., 2012; 2011; Thobani et al., 2024; Kusworo et al., 2017; Erragued et al., 2023; Xu et al., 2023; Zareei & Hosseini, 2019; Gandomkar & Fazali, 2023; Khorram et al., 2022; Jamil, et al., 2018).

در میان انواع نانوذرات اکسید فلزات، نانوذرات اکسید تنگستن ( $WO_x$ ) با  $x \leq 3$  به دلیل وفور، توانایی در اکسیداسیون و پایداری شیمیایی در محدوده‌های مناسب pH توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. علاوه بر این  $WO_3$  به دلیل ویژگی‌های غیر استوکیومتری خود، به طور ویژه شناخته شده است؛ شبکه بلوری آن قادر است مقادیر متفاوتی از کمبود اکسیژن را در خود جای دهد (مانند  $WO_2$ ،  $WO_{2.72}$ ،  $WO_{2.8}$ ،  $WO_{2.9}$  و  $WO_3$ ). این ویژگی‌ها موجب شده‌اند که مواد شامل اکسید تنگستن در حوزه‌های مختلفی مانند تولید حرارت، فوتوکاتالیست‌ها، کاربردهای مرتبط با انرژی و حسگرهای گازی مورد استفاده و بررسی گسترده قرار گیرند (Al-Maliki et al., 2023). از این رو اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) به دلیل خواص فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی، پایداری شیمیایی و قابلیت بهبود عملکرد ضد گرفتگی، به‌عنوان یک فاز معدنی مناسب برای اصلاح غشا انتخاب گردید. در حالی که گزارش‌های اندکی از به‌کارگیری  $WO_3$  در غشاهای نانوفیلتراسیون وجود دارد، این مطالعه تلاش می‌کند بررسی تأثیر این نانوذره بر آب‌دوستی، عملکرد جداسازی و مقاومت در برابر گرفتگی غشا را ارزیابی نماید.

## ۲- مواد و روش انجام کار:

### ۲-۱- مواد مورد استفاده:

پتاسیم تنگستات دی‌هیدراته ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ )، سدیم کلرید ( $NaCl$ )، هیدروکلریک اسید ( $HCl$ ، خلوص ۳۷٪) و سدیم سولفات بدون آب ( $Na_2SO_4$ ) از شرکت Merck خریداری شدند. N,N-دی‌متیل‌استامید (DMAc) به عنوان حلال توسط شرکت Royalex و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP، جرم مولی:  $40000 \text{ g/mol}$ ) از شرکت Sigma Aldrich تأمین گردید. همچنین پلی‌اتر سولفون (PES) (PES Ultrason E6020P، جرم مولکولی:  $58000 \text{ g/mol}$ ) از شرکت BASF و آلبومین گاوی (BSA، جرم مولکولی:  $6800 \text{ g/mol}$ ) از شرکت Solarbio Life Sciences تهیه شد.

### ۲-۲- سنتز نانولوله $WO_3$

به دلیل اینکه روش هیدروترمال امکان سنتز نانومواد با خلوص بالا، کنترل مورفولوژی و اندازه ذرات و همچنین تولید ساختارهای پیچیده را در دما و فشار متوسط فراهم می‌کند، سنتز نانولوله‌های اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) با استفاده از این روش انجام شد. برای این منظور، ۱ گرم پتاسیم تنگستات دی‌هیدراته و ۰/۲ گرم سدیم کلرید در ۳۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل شدند. pH محلول با افزودن تدریجی اسید کلریدریک ۳ مولار به مقدار ۲ تنظیم گردید و محلول به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد تا یکنواخت شود. سپس مخلوط حاصل به یک اتوکلاو ۵۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلونی منتقل شد و به مدت ۲۴

ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط هیدروترمال قرار گرفت. پس از بازگشت به دمای محیط، رسوب تشکیل شده با استفاده از سانتریفیوژ جمع‌آوری گردید و به ترتیب با آب دیونیزه و اتانول شستشو شد. نهایتاً نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. (Shaheen, et al., 2022).

### ۳-۲- ساخت غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون

غشاهای نانوکامپوزیت PES حاوی نانو ذرات  $WO_3$ ، با مقدار ۰ و ۰/۱ درصد وزنی  $WO_3$  نسبت به وزن PES، با استفاده از روش فاز وارونگی (phase inversion) و با DMAc به عنوان حلال و آب مقطر به عنوان حمام غیرحلال ساخته شدند. ابتدا نانوله های  $WO_3$  به میزان ۰/۱ درصد وزنی در حلال DMAc به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک (مدل Parsonic 11S ، S/N ، PN-88159، ایران) قرار گرفت، تا پراکندگی یکنواخت حاصل شود. دستگاه اولتراسونیک منجر به پراکندگی یکنواخت نانوذرات و مانع تشکیل پدیده کلوخی و تجمع نانوذرات در محلول می‌شود. سپس ۰/۵ درصد وزنی PVP به عنوان حفره ساز و ۲۱ درصد وزنی PES به عنوان پلیمر پایه در مخلوط نانوله های اکسید تنگستن و حلال حل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $25^{\circ}C$  هم زده شد تا محلول همگن به دست آید. این محلول سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}C$  نگهداری شد تا حباب‌های هوا حذف شوند. در مرحله بعد محلول های یکنواخت تهیه شده توسط یک فیلم کش اتوماتیک با سرعت یکسان و پیوسته و با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر پخش شد و سپس بلافاصله به یک حمام آب بدون یون در دمای اتاق انتقال و غوطه‌ور شدند. در این مرحله حلال DMAc با آب خارج می‌شود و فرایند وارونگی فاز اتفاق می‌افتد و غشا تشکیل می‌گردد. غشاهای حاصل تا ۲۴ ساعت استفاده در آب مقطر نگهداری شدند و سپس بین دو صفحه کاغذ صافی در دمای اتاق قرار گرفتند تا بطور کامل خشک شوند (Pakan et al., 2023).

### ۳-۲- تعیین خصوصیات نانو میله‌های سنتز شده و غشاهای ساخته شده

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها و غشاهای تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips PW1730 مجهز به فیلتر نیکل و مونوکروماتور گرافیتی ثبت شدند. این دستگاه از تابش  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1.15 \text{ \AA}$ ) با ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی‌آمپر استفاده می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای نمونه تهیه شده پس از روکش دادن طلا در خلأ به وسیله دستگاه FEI Quanta 200 FESEM (هلند) به دست آمد. آنالیز طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای غشاهای تهیه شده با دستگاه (Perkin Elmer Spectrum ایالات متحده آمریکا) مجهز به لوازم جانبی ATR نوع smart orbit در محدوده عدد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. توزیع اندازه حفره و سطح ویژه نانومواد در دمای ۷۷ کلونین توسط دستگاه BELSORP-Mini II شرکت BEL (ژاپن) اندازه‌گیری و با استفاده از روش‌های BET (Brunauer-

Emmett-Teller, BJH (Barrett- Joyner-Halenda) محاسبه گردید. آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) غشاهای تهیه شده در شرایط محیطی با استفاده از دستگاه (Ara-Research Multimode مدل Full PLUS, Brisk 2019؛ ایران) انجام شد. پارامترهای زبری سطح غشا از طریق تحلیل تصاویر AFM در ابعاد  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  استخراج و بر اساس مقدار ریشه میانگین مربعات (RMS) محاسبه شدند. آنالیز رامان با استفاده از دستگاه طیفسنج رامان Takram P50COR10 (شرکت Teksan، ایران) مجهز به لیزر ۵۳۲ نانومتر و آشکارساز آرایه CCD انجام شد. پایداری حرارتی تمام غشاهای به وسیله آنالیزگر گرمای TGA، مدل TAQ600، ایالات متحده آمریکا) تحت اتمسفر نیتروژن و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در بازه دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. زاویه تماس قطره آب (WCA) به روش قطره ساکن با استفاده از دستگاه Contact Angle Goniometer مدل CAG-20 (ایران) جهت بررسی آبگریزی غشاهای ساخته شده اندازه گیری شد. برای هر قطره، میانگین زاویه سمت چپ و راست به عنوان زاویه تماس در نظر گرفته شد. حداقل سه قطره با حجم ۵ میکرولیتر در نقاط مختلف هر سطح غشا قرار داده شد و مقدار گزارش شده میانگین سه اندازه گیری برای هر غشا است. تخلخل و اندازه شعاع حفرات غشا به ترتیب با استفاده از معادله های (۱) و (۲) اندازه گیری شدند (Parvizian, et al., 2020). به منظور کاهش خطای آزمایش و دقت کار، برای هر نمونه اندازه گیری ۳ بار تکرار و میانگین آن ها گزارش شد.

$$\varepsilon(\%) = \frac{w_1 - w_2}{A \times b \times \rho_w} \quad (1)$$

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

که در آن  $W_1$ ، وزن غشای تر (گرم)،  $W_2$ ، وزن غشای خشک (گرم)،  $A$ ، سطح مؤثر غشا (سانتی متر مربع)،  $b$ ، ضخامت غشا (متر)، و  $\rho_w$ ، چگالی آب (۰/۹۹۸ گرم بر سانتی متر مکعب) هستند.  $Q$  حجم آب تراوا در واحد زمان (متر مکعب بر ثانیه) است،  $\Delta P$ ، فشار عملیاتی (مگاپاسکال)، و  $\eta$  ویسکوزیته آب خالص در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ( $10^{-4} \times 8/9$  پاسکال.ثانیه) می باشد.

#### ۴-۲- عملکرد نانوفیلتراسیون غشائی:

شار آب خالص، میزان دفع نمک و عملکرد ضد رسوب غشاهای تهیه شده با استفاده از یک سیستم جریان متقاطع در مقیاس آزمایشگاهی با سطح مؤثر  $38/47$  سانتی متر مربع مورد ارزیابی قرار گرفت. عمل فشرده سازی غشاهای پیش از آزمون های فیلتراسیون، در فشار  $0/6$  مگاپاسکال و به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد تا شار آب در حالت پایدار به دست آید. تمامی آزمایش ها در فشار عملیاتی  $0/4$  مگاپاسکال و در دمای محیط انجام شدند. آزمون های دفع با استفاده از محلول آبی نمک معدنی با غلظت

۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. شار آب ( $J_w, L/m^2 \cdot h$ ) و درصد دفع ( $R$ ) به ترتیب بر اساس روابط (۳) و (۴) محاسبه شدند (

Zhai, et al., 2024)

$$J_{w,1} = \frac{V}{At} \quad (3)$$

$$R = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

در فرمول (۳)  $J$ ، شار آب خالص (لیتر بر مترمربع بر ساعت)، حجم ( $V$ ) آب عبوری از غشا (لیتر) در بازه زمانی  $t$  (ساعت) و از سطح مقطع  $A$  (مترمربع) را نشان می‌دهد. برای محاسبه سایر انواع شار نیز همین معادله استفاده می‌شود. پس از فیلتراسیون BSA، غشاهای با آب مقطر شسته و به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر استراحت داده شد. در ادامه مجدداً سل‌ها با آب مقطر پر شد و شار ثانویه آب خالص ( $J_w, L/m^2 \cdot h$ ) اندازه‌گیری و نرخ بازیابی شار از طریق معادله (۵) محاسبه شد:

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (5)$$

مقدار نرخ بازیابی شار ( $FRR$ )، بیانگر خاصیت ضد گرفتگی بهتر غشا و بازگشت بهتر شار بعد از گرفتگی است. همچنین برای مطالعه دقیق‌تر گرفتگی شار، مقادیر هر یک از پارامترهای گرفتگی کل ( $R_t$ )، گرفتگی برگشت پذیر ( $R_r$ ) و گرفتگی برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) به ترتیب از طریق معادله‌های (۶)، (۷) و (۸) محاسبه شدند:

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (6)$$

$$R_r = \left(J_{w2} - \frac{J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (7)$$

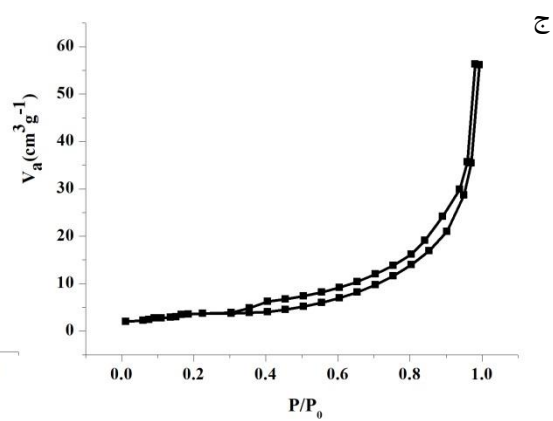
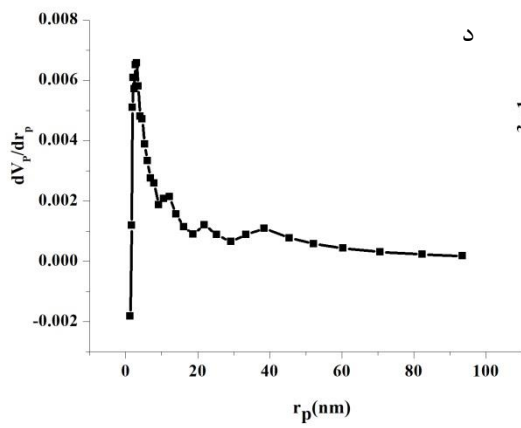
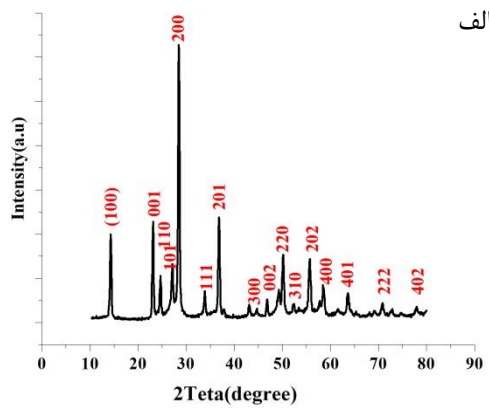
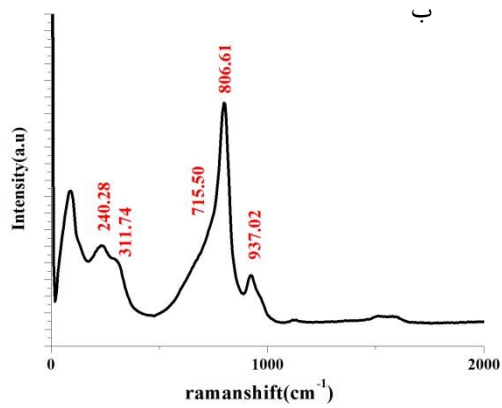
$$R_{ir} = \left(J_{w1} - \frac{J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (8)$$

حذف تمامی آلاینده‌ها پس از مدت زمان ۱۲۰ دقیقه فیلتراسیون برای غشاهای با نانو مواد و بدون نانو مواد در فشار ۴ بار اندازه‌گیری شد. حذف نمک  $NaCl$  و  $Na_2SO_4$  در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای اتاق بررسی گردید. راندمان حذف نمک توسط دستگاه یون کروماتوگرافی Ion Chromatography مدل IC850 –Metrohm در محلول خوراک و خروجی از نانوفیلتراسیون آنالیز شد.

### ۳- نتایج و بحث

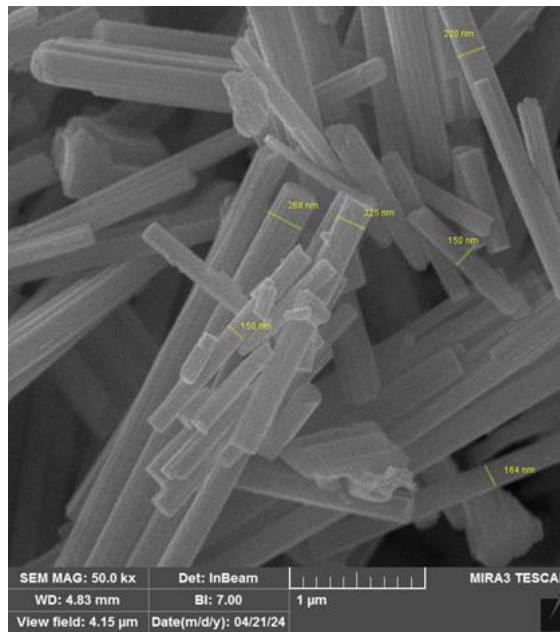
#### ۳-۱- تعیین خصوصیات نانو ماده سنتز شده

شکل ۱ (الف) الگوهای پراش به دست آمده برای نانو میله‌های  $WO_3$  را نشان می‌دهد. تمامی پیک‌های پراش مربوط به  $WO_3$  قابل شاخص گذاری بوده و با الگوی مشخص نانومیله‌های  $WO_3$  خالص مطابقت داشته و تطابق خوبی با داده‌های مرجع (JCPDS No. 33-1387) نشان می‌دهند (Shaheen et al., 2022). ساختار  $WO_3$  سنتز شده به وسیله آنالیز طیف‌سنجی رامان مورد بررسی بیشتر قرار گرفت که در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در  $cm^{-1}$  ۲۴۰/۲۸، ۳۱۱/۷۴، ۷۱۵/۵۰، ۸۰۶/۶۱ و ۹۳۷/۰۲ با مدهای ارتعاشی مشخص ساختار نانولوله اکسید تنگستن مطابقت دارند. پیک‌های  $cm^{-1}$  ۲۴۰/۲۸، ۳۱۱/۷۴ به ارتعاشات خمشی O-W-O پیک‌های  $cm^{-1}$  ۷۱۵/۵۰، ۸۰۶/۶۱ به ارتعاشات کششی O-W-O و پیک  $cm^{-1}$  ۹۳۷/۰۲ به ارتعاش کششی گروه انتهایی  $W=O^-$  مربوط می‌شوند. همچنین پیک مشاهده شده در ناحیه کمتر از  $100\ cm^{-1}$  می‌تواند به ارتعاشات ناشی از تشکیل پیوندهای O-O نسبت داده شود. شکل ۱ (د و ج) ایزوترم‌های جذب-واحد  $N_2$  را به همراه توزیع اندازه حفرات بر اساس روش (Barret-Joyner-Halenda (BJH) نمونه نانومواد سنتز شده نشان می‌دهد. این نمونه ایزوترم نوع IV (بر اساس طبقه‌بندی IUPAC) با حلقه هیستریزس نوع H3 در بازه ۰/۳ تا ۰/۹  $(P/P_0)$  را نشان دادند که بیانگر ماهیت مزوحفره‌ای آن‌ها است. بر این اساس نمونه سنتز شده دارای توزیع اندازه حفرات در محدوده ۲ تا ۵۰ نانومتر هستند. حضور ساختار مزوحفره‌ای موجب فراهم شدن مسیرهای انتقال آسان تر می‌باشد که به حرکت کارآمد الکترون‌ها یا گونه‌های الکتروشیمیایی کمک می‌کند؛ علاوه بر این، تعداد و کارایی سایت‌های فعال کاتالیستی افزایش یافته و در نهایت راندمان جداسازی و آب‌دوستی غشا بهبود می‌یابد. مقدار  $r_p$  به دست آمده از نمودار BJH برای نانومیله‌های  $WO_3$  برابر با ۳/۱۵ نانومتر است که ماهیت مزوحفره‌ای این ساختار را تأیید می‌نماید.



شکل ۱. مشخصات نمونه سنتز شده نانومیله های WO<sub>3</sub> (الف) XRD با استفاده از تابش Cu Kα (λ=1.15 Å)، ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی آمپر ب) طیف سنجی رامان ثبت شده با لیزر ۵۳۲ نانومتر در دمای اتاق ج) ایزوترمهای جذب-وا جذب در دمای ۷۷ کلوین و با استفاده از گاز نیتروژن د) توزیع اندازه حفرات در دمای ۷۷ کلوین و با استفاده از گاز نیتروژن

برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطحی نانومیله WO<sub>3</sub> از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی استفاده شد. شکل ۲ مورفولوژی WO<sub>3</sub>NR های خالص را نشان می دهد که ساختار میله ای یکنواختی با طول هایی معمولاً در محدوده زیر میکرون و قطرهایی کمتر از ۳۰۰ نانومتر از خود نشان می دهند.



شکل ۲. تصویر FESEM برای نمونه سنتز شده نانومیله های  $WO_3$  با بزرگنمایی 50 kx

این نانومیله‌ها به خوبی پراکنده شده‌اند و نسبت ابعاد بالایی دارند که تشکیل موفقیت‌آمیز نانو ساختارهای یک بعدی را در طول فرآیند سنتز تأیید می‌کند.

### ۲-۳- تعیین خصوصیات غشاهای ساخته شده

آنالیز زاویه تماس، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده در جدول (۱) نشان داده شده است. زاویه تماس غشای خالص PES (Mbare) نسبت به غشاهای دارای ماده نانو میله  $WO_3$  (MWO<sub>3</sub>) بیشتر بوده است چراکه نانو مواد به راحتی مولکول‌های آب را جذب کرده و سطح غشا را خیس می‌کند و در نتیجه زاویه تماس آب با غشا کمتر می‌شود. آب دوستی بیشتر غشا با نانو مواد به دلیل حضور اکسیژن در  $WO_3$ ، الکترون‌گاتیویته بالای آن و ایجاد بار منفی در اکسیژن و جذب قوی مولکول‌های آب می‌باشد که منجر به افزایش آب دوستی آن نسبت به غشا Mbare می‌شود (Murayama et al., 2023). نتایج در جدول ۲ نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات  $WO_3$  به محلول پلیمر موجب تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی غشا شد؛ به طوری که با وجود افزایش تخلخل از ۵۹ به ۷۳ درصد، شعاع متوسط حفرات از ۶ به تقریباً ۵ نانومتر کاهش یافت. این رفتار را می‌توان به ماهیت آبدوستی نانوذرات  $WO_3$  نسبت داد که فرآیند جدایش فاز را تسریع و یکنواخت‌تر می‌کند. در حضور این نانوذرات، هسته‌زایی برای تشکیل حفرات افزایش یافته و تعداد زیادی حفره‌های ریز ایجاد می‌شود، در حالی که رشد حفرات بزرگ‌تر محدود می‌گردد. بنابراین، هم‌زمان با افزایش تعداد و یکنواختی حفرات (افزایش تخلخل)، اندازه میانگین آن‌ها کاهش یافته است؛ نتیجه‌ای که نشان‌دهنده نقش کلیدی  $WO_3$  در کنترل ریزساختار و بهبود خواص عملکردی غشا است (Shafaei, et al., 2016).

جدول 1 زاویه تماس با آب، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده

غشا	زاویه تماس ( $^{\circ}$ )	تخلخل (%)	شعاع حفرات (نانومتر)
Mbare	۶۳	۵۹/۲	۶/۲
MWO <sub>3</sub>	۵۴/۷	۷۴/۶	۴/۹

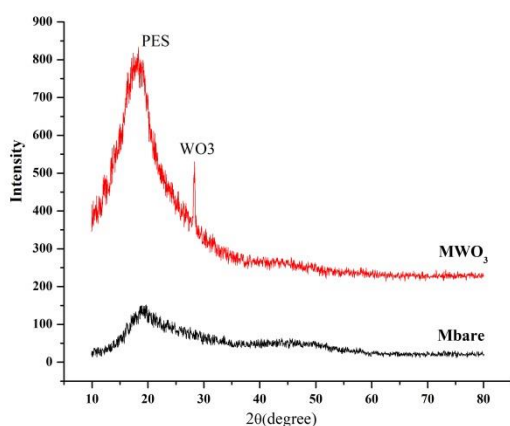
در حقیقت ذرات WO<sub>3</sub> به علت دارا بودن خواص اسیدی لوئیس می‌توانند با گروههای سولفون و اتر موجود در PES و همچنین گروه‌های کربونیل و آمیدی برهمکنش قوی برقرار کنند، در نتیجه محلول پلیمری با WO<sub>3</sub> از نظر ترمودینامیک ناپایدارتر می‌شود و سریع‌تر به سمت جدایش فاز حرکت می‌کند و باعث ایجاد تخلخل بیشتر و در عین حال شعاع حفرات کمتر می‌شود. نانومیله‌های WO<sub>3</sub> به دلیل سطح ویژه بالا، با زنجیره‌های پلیمری PES برهم‌کنش فیزیکی برقرار کرده و موجب کاهش تحرک زنجیره‌ها و افزایش تراکم پلیمر در محلول می‌شوند. این موضوع رشد حفرات را در مراحل اولیه جدایش فازی محدود می‌کند. همچنین حضور WO<sub>3</sub> موجب افزایش ویسکوزیته محلول شده و تبادل حلال-غیرحلال را کندتر و کنترل‌شده‌تر می‌سازد. در نتیجه، جدایش فازی به‌صورت ملایم‌تر انجام شده و از تشکیل منافذ درشت جلوگیری می‌شود. برآیند این عوامل باعث شده است که با افزودن WO<sub>3</sub>، اندازه متوسط منافذ از حدود ۶ نانومتر به ۴/۹ نانومتر کاهش یابد.

نتایج آنالیز طیف سنجی زیرقرمز برای غشاهای ساخته شده در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است. آنالیز طیف سنجی زیرقرمز در محدوده  $4000$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  انجام گرفت. تنها در غشای MWO<sub>3</sub> پیک  $700$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند (W-O-W) دیده می‌شود و نشان دهنده حضور WO<sub>3</sub> در غشا می‌باشد. باندهای  $1250-1150$   $\text{cm}^{-1}$  (S=O)،  $1600-1580$   $\text{cm}^{-1}$  (C=C) و  $3000-2850$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H) مربوط به ساختار PES می‌باشند. تغییر شدت این باندها در طیف مشکی می‌تواند بیانگر برهم‌کنش PES با WO<sub>3</sub> در غشای MWO<sub>3</sub> می‌باشد.

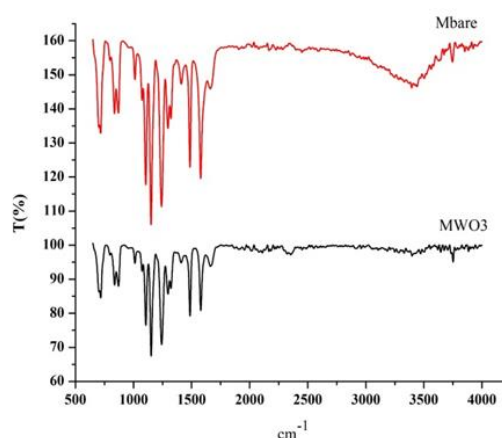
نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) غشاهای تهیه‌شده، همان‌طور که در شکل ۳ (ب) نشان داده شده، ویژگی‌های ساختاری مشخصی را نمایان می‌کنند. غشای خالص PES و غشای MWO<sub>3</sub>، پیک‌های پهنی را نشان دادند که بیانگر ساختار آمورف آن‌ها است. در مقابل، غشای کامپوزیتی حاوی نانوذرات WO<sub>3</sub> دارای پیک‌های مشخصه مربوط به هر دو ماده، PES و نانوذرات WO<sub>3</sub>، می‌باشد. به‌طور ویژه، پیک مشاهده‌شده در زاویه  $29/3^{\circ}$ ، حضور موفق نانوذرات WO<sub>3</sub> در غشای MWO<sub>3</sub> را تأیید می‌کند. علاوه بر این، پیک پهن در حدود  $19^{\circ}$  و شیفیت آن نشان‌دهنده برهم‌کنش مؤثر بین نانوذرات WO<sub>3</sub> و ماتریس PES است (Dipheko et al., 2017).

الف

ب



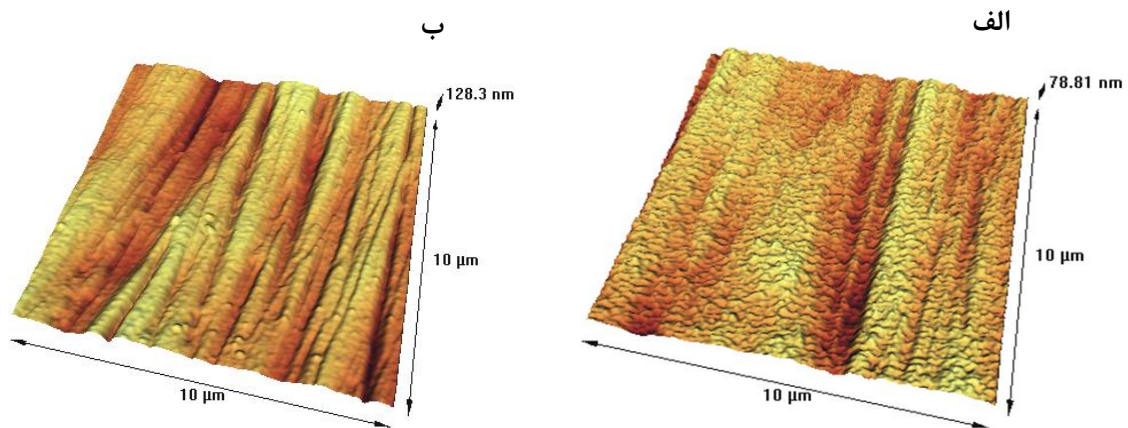
شکل ۳  
الف.



آنالیز FTIR برای غشاهای ساخته شده در محدوده عدد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  (ب) آنالیز XRD برای غشاهای ساخته شده با

استفاده از تابش  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.15 \text{ \AA}$ )، ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی آمپر

برای بررسی بیشتر مورفولوژی سطح غشاهای ساخته شده، آنالیز زبری سطح با استفاده از تصاویر سه بعدی سطح انجام گرفت که در شکل ۴ (الف و ب) نشان داده شده است. پارامترهای زبری از جمله میانگین زبری ( $R_a$ ) و میانگین مربعات ریشه ( $R_q$ ) غشاها نیز اندازه گیری شد که در جدول ۲ ارائه شده است. تجزیه و تحلیل AFM نشان داد که غشای کامپوزیتی حاوی نانوذرات  $\text{WO}_3$  دارای زبری سطح بالاتری نسبت به غشای خالص PES است، که ممکن است ناشی از حضور و توزیع یکنواخت ذرات در ماتریس باشد. در حقیقت آبدوستی نانوذرات  $\text{WO}_3$  در غشای کامپوزیتی باعث می شود که جذب آب در طول فرایند وارونگی فاز را افزایش دهد و منجر به زبری بالاتر سطح غشا شود. با این توصیف می توان گفت غشاهای آبدوست با زبری بالاتر باعث افزایش سطح غشا و ایجاد حفره هایی می شود که نفوذ و خواص ضد رسوب را بهبود می دهند. همچنین این امر می تواند به مورفولوژی ذرات  $\text{WO}_3$  در ماتریس غشا مربوط باشد که به واسطه نانو میله بودن آن به صورت برجستگی های کشیده در سطح قرار بگیرند و ناهمواری بیشتری ایجاد کنند (Ayyaru & Ahn., 2017; Zhang et al., 2022).



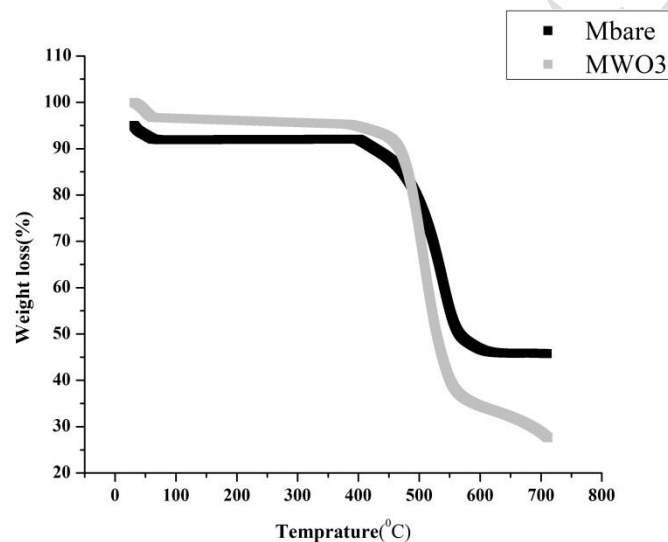
شکل ۴. تصویر توپوگرافی AFM از غشاهای ساخته شده در ناحیه اسکن  $5 \times 5$  (الف) غشای خالص (ب) غشای حاوی نانومیله های  $WO_3$

جدول ۲. مقدار پارامترهای زبری غشاهای ساخته شده

غشا	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
Mbare	۸/۶۷	۱۱/۹۵
MWO <sub>3</sub>	۱۴/۳۲	۱۸/۱۳

پایداری حرارتی (TGA) غشای خالص PES و غشای حاوی نانوذرات  $WO_3$  با استفاده از نمودار شکل ۵ ارزیابی شد. پایداری حرارتی غشای تولید شده به طور کامل در اتمسفر نیتروژن با استفاده از نرخ گرمایش ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه و در محدوده دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود: افت حرارتی در غشاهای سنتز شده به صورت رادیکالی قابل مشاهده است. اولین مرحله کاهش وزن نمودارهای TGA در حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق افتاده است که با افت رطوبت برای غشاهای ساخته شده مطابقت دارد. دومین دمای ترک خوردگی حرارتی رادیکالی در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد برای غشای خالص PES و برای غشای  $WO_3$  در دمای حدود ۳۹۸ درجه سانتیگراد مشاهده شد. نتایج آنالیز نشان داد که افزودن نانوذرات  $WO_3$  برخلاف انتظار منجر به کاهش پایداری حرارتی و آغاز تخریب حرارتی در نمونه حاوی  $WO_3$  در دمای پایین‌تری نسبت به نمونه خالص می‌شود. افزودن نانومیله‌های اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) به غشای پلی‌اتر سولفون (PES) منجر به کاهش پایداری حرارتی (TGA) آن می‌شود، که این رفتار به چند عامل کلیدی نسبت داده

می‌شود. نخست، خاصیت کاتالیزوری  $WO_3$  به دلیل ساختار بلوری و نقص‌های اکسیژنی، فرآیند تخریب حرارتی پلیمر را تسریع می‌کند. دوم، سطح ویژه بالای نانومیله‌ها باعث افزایش سطح تماس بین فاز معدنی و ماتریس پلیمری شده و مراکز فعال بیشتری برای شروع تخریب فراهم می‌سازد. سوم، برهم‌کنش‌های شیمیایی میان گروه‌های فعال موجود در  $WO_3$  و زنجیره‌های پلیمر نظیر گروه‌های سولفون و اتر، می‌توانند ساختار پلیمری را ناپایدارتر کرده و شروع تخریب را به دمای پایین‌تری منتقل کنند. همچنین ورود این نانومیله‌ها به ساختار غشا احتمالاً باعث ایجاد اختلال در نظم فضایی زنجیره‌های PES می‌شود که خود منجر به کاهش مقاومت حرارتی می‌گردد. بر این اساس، مشاهده می‌شود که افزودن نانوذرات به ساختار غشا همواره موجب افزایش پایداری حرارتی نمی‌شود و نتیجه نهایی وابسته به ویژگی‌های ساختاری، شیمی سطحی و نحوه برهم‌کنش آن‌ها با ماتریس پلیمری است. بنابراین نتایج حاضر نشان می‌دهد که اثر نانوذرات بر پایداری حرارتی لزوماً بهبوددهنده نبوده و به شدت به نوع ذره، غلظت، کیفیت پراکنش آن در ساختار و همچنین تعامل ذرات با ماتریس PES وابسته است (Daikhi et al., 2024)

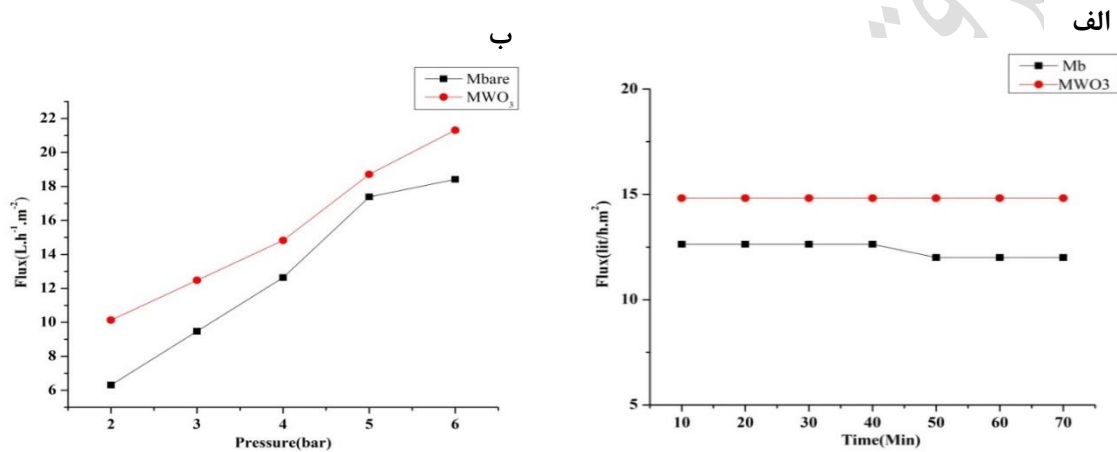


شکل ۵. آنالیز TGA برای غشاهای ساخته شده تحت اتمسفر نیتروژن و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در بازه دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

#### ۴- کارایی نانوفیلتراسیون غشایی

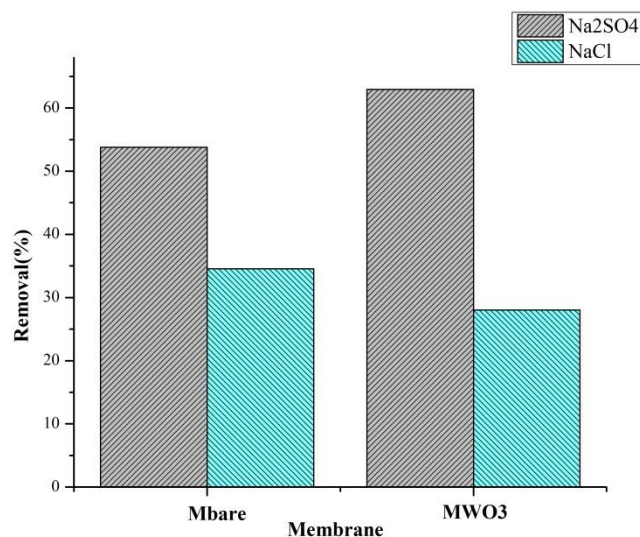
شار آب غشاهای ساخته‌شده در دمای محیط و فشار ۴ بار در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است. همچنین شار آب غشاهای PES خالص (Mbare) و حاوی نانوذرات  $WO_3$  ( $MWO_3$ ) در پنج فشار مختلف بین ۲ تا ۶ بار اندازه‌گیری و در شکل ۶ (ب) ارائه شده است. این آزمایشات در دمای محیط انجام شد. غشای  $MWO_3$  در تمامی فشارهای عملیاتی شار بالاتری نسبت به غشای Mbare نشان می‌دهد. این بهبود عمدتاً ناشی از آبدوستی و مورفولوژی نانومیله‌ی  $WO_3$  است که با افزایش سطح تماس مؤثر و

تعامل با زنجیره‌های PES، ترمودینامیک محلول پلیمری را به نفع تشکیل ساختار متخلخل تغییر می‌دهد. آرایش میله‌ها در ماتریس غشا مسیره‌های ریز و طولانی برای عبور آب ایجاد کرده و مقاومت هیدرولیکی کلی غشا را کاهش می‌دهد، در حالی که افزایش تخلخل مؤثر و بهبود ترشوندگی سطحی، جریان آب را تسهیل می‌کند. در نتیجه، ترکیب این اثرات باعث افزایش محسوس شار آب در غشای MWO<sub>3</sub> نسبت به غشای مرجع می‌شود. حتی با کاهش شعاع متوسط منافذ (Dolatshah et al., 2024) علاوه بر این شار آب خالص غشاهای آماده شده با افزایش فشار افزایش می‌یابد که با نتایج علمی گزارشات در مقالات معتبر سازگار است (Song et al., 2014).



شکل ۶. الف) شار آب خالص برای غشاهای مختلف در دمای محیط و فشار ۴ بار در بازه زمانی ۷۰ دقیقه ب) شار آب خالص برای غشاهای ساخته شده در فشارهای مختلف و دمای محیط

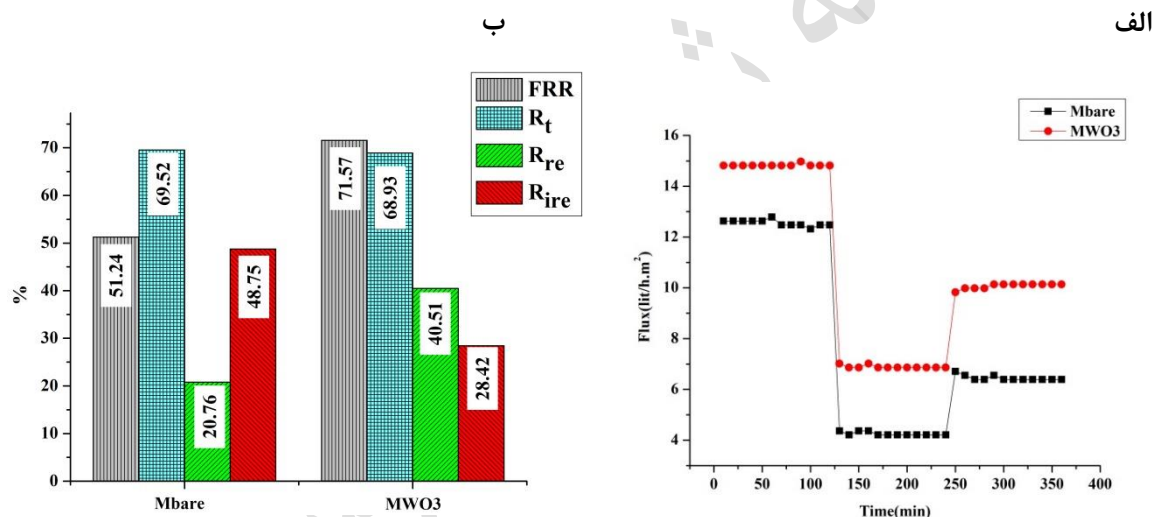
در این تحقیق دو محلول مختلف از نمک‌های NaCl و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر جهت بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده استفاده گردید. اثر افزودن نانوذرات WO<sub>3</sub> بر عملکرد غشای ساخته شده به وضوح در حذف یون‌ها مشاهده شد. غشای خالص PES توانست ۵۳/۷۷٪ از Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و ۲۸٪ از NaCl را حذف کند، در حالی که غشای کامپوزیت MWO<sub>3</sub> حذف را به ۶۲/۹۴٪ و ۳۴/۹۷٪ برای NaCl و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> افزایش داد (شکل ۷). افزایش دفع نمک نشان‌دهنده بهبود تراکم سطح و آبدوستی غشا و محدود شدن مسیر عبور یون‌ها به واسطه حضور نانوذرات است. همچنین، تفاوت بالاتر دفع برای Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> نسبت به NaCl به دلیل بار دوگانه و اندازه بزرگ‌تر یون SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> نسبت به یون‌های تک‌ظرفیتی Na<sup>+</sup> و Cl<sup>-</sup> است، که باعث می‌شود یون‌های بزرگ‌تر و با بار بیشتر کمتر بتوانند از منافذ غشا عبور کنند. این نتایج نشان می‌دهند که افزودن WO<sub>3</sub> نه تنها باعث افزایش کارایی حذف نمک می‌شود، بلکه تأثیر قابل توجهی بر انتخاب‌پذیری غشا نسبت به انواع یون‌ها دارد (Wang et al., 2015).



شکل ۷. دفع نمک‌ها توسط غشاهای ساخته شده در دمای محیط و فشار ۴ بار

در شکل ۸ مشاهده می‌شود که شار تراوا (Permeate flux) برای دو نوع غشا، غشای خالص (Mbare) و غشای اصلاح‌شده با نانوذرات اکسید تنگستن (MWO<sub>3</sub>)، در طول زمان مقایسه شده است. در مرحله اولیه، غشای MWO<sub>3</sub> شار بالاتری نسبت به غشای خالص نشان می‌دهد که به دلیل افزایش آبدوستی و تغییر مورفولوژی سطح ناشی از حضور نانوذرات WO<sub>3</sub> است (Xie, et al., 2025; Kusworo et al., 2017). با گذشت زمان و در طی فیلتراسیون، هر دو غشا دچار افت شار می‌شوند که بیانگر وقوع گرفتگی است و مولکول‌های پروتئین گاوی می‌توانند از طریق برهمکنش‌های واندروالسی به سطح غشا متصل شوند و شار خروجی را کاهش دهند، اما وجود ذرات آبدوست همچون WO<sub>3</sub> در بدنه غشا با ایجاد لایه نازک آب بین مولکول‌های پروتئین گاوی

و غشا، برهمکنش آبریز بین آنها را کاهش داده و در نتیجه گرفتگی را کاهش می‌دهد. این لایه به عنوان مانعی در برابر رسوب مولکول‌های پروتئین روی سطح غشا عمل می‌کند (Zareei, et al., 2019). افت شار در غشای MWO<sub>3</sub> کمتر و بازگشت شار پس از شستشو چشمگیرتر است. این رفتار نشان می‌دهد که گرفتگی در غشای اصلاح‌شده عمدتاً برگشت‌پذیر (reversible) است، زیرا نانوذرات WO<sub>3</sub> با ایجاد زبری نانویی و افزایش آبدوستی سطح، چسبندگی آلاینده‌ها را کاهش داده‌اند. در نتیجه، غشای MWO<sub>3</sub> نه تنها شار اولیه بالاتری دارد، بلکه نسبت بازیافت شار (FRR) بالاتری نیز از خود نشان می‌دهد که تأییدی بر عملکرد ضدگرفتگی بهتر آن است.



شکل ۸ الف) شار بازه‌های زمانی برای غشاهای ساخته شده در بازه زمانی ۳۶۰ دقیقه در فشار ۴ بار و دمای محیط ب) میزان FRR و پارامترهای مقاومت گرفتگی برای غشاهای ساخته شده

همان‌طور که در شکل ۸ (ب) مشاهده می‌شود، مقدار FRR غشای اصلاح‌شده (MWO<sub>3</sub>) از ۵۱/۲۴ درصد در غشای خالص (Mbare) به ۷۱/۵۷ درصد افزایش یافته است که نشان‌دهنده‌ی افزایش قابل توجه بازیابی شار پس از شستشو است. در حالی که مقدار R<sub>t</sub> در هر دو غشا تقریباً مشابه بود، توزیع اجزای آن تغییر معنی‌داری نشان داد. سهم مقاومت برگشت‌پذیر (R<sub>re</sub>) در غشای MWO<sub>3</sub> تقریباً دو برابر شده (از ۲۰/۷۷٪ به ۴۰/۵۱٪)، در حالی که مقاومت غیرقابل برگشت (R<sub>ire</sub>) از ۴۸/۷۵٪ به ۲۸/۴۲٪ کاهش یافته است. این نتایج بیانگر آن است که حضور نانوذرات WO<sub>3</sub> با افزایش آبدوستی و ایجاد زبری نانویی مناسب بر سطح، چسبندگی آلاینده‌ها را کاهش داده و فرآیند گرفتگی را عمدتاً به نوع برگشت‌پذیر تبدیل کرده است. در نتیجه، غشای اصلاح‌شده عملکرد ضد گرفتگی و پایداری عملیاتی بهتری نسبت به غشای خالص از خود نشان داده است.

## ۵- جمع بندی:

نتایج این پژوهش نشان داد که استفاده از نانومیله‌های  $WO_3$  به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده، راهکاری مؤثر برای بهبود هم‌زمان خواص ساختاری و عملکردی غشاهای پلی‌اتر سولفون است. افزایش آبدوستی سطح غشا و ایجاد تغییرات مطلوب در ریزساختار، منجر به افزایش شار عبوری، کاهش پدیده گرفتگی و بهبود دفع نمک شد. این موضوع بیانگر آن است که اصلاح غشا با نانوذرات اکسید تنگستن می‌تواند تعادل مناسبی میان نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری ایجاد کند که یکی از چالش‌های اساسی در فناوری غشا به شمار می‌رود. از منظر کاربردی، سادگی فرایند ساخت، پایداری مناسب نانومیله‌های  $WO_3$  و بهبود هم‌زمان چندین شاخص عملکردی، این غشاها را به گزینه‌ای مستعد برای استفاده در سامانه‌های تصفیه آب، بازچرخانی پساب و پیش‌تصفیه واحدهای نمک‌زدایی صنعتی تبدیل می‌کند. همچنین امکان تلفیق این روش اصلاح با خطوط تولید متداول غشا، پتانسیل توسعه صنعتی آن را افزایش می‌دهد. با این حال، برای نزدیک شدن به مرحله تجاری‌سازی، پیشنهاد می‌شود در پژوهش‌های آینده اثر مقادیر بالاتر نانومیله‌های  $WO_3$ ، پایداری بلندمدت غشا در شرایط عملیاتی واقعی، مقاومت شیمیایی و عملکرد غشا در مواجهه با پساب‌های واقعی مورد بررسی قرار گیرد. علاوه بر این، ارزیابی اقتصادی و مقایسه عملکرد این غشاها با نمونه‌های صنعتی موجود می‌تواند مسیر استفاده عملی از این فناوری را هموار سازد.

## ۶- مراجع

- اکبرزاده، ع.، ولی پور مرندی، ع.، همبردن، (۱۴۰۱). "آب‌های نامتعارف راه حلی پایدار برای کمبود آب"، انتشارات آوای قلم
- پاکان، م.، میرابی، م.، ولی‌پور، ع. (۱۴۰۲). "بررسی تاثیر ابعاد نانو مواد  $CuO$  در بهبود خواص آبدهی و گرفتگی غشای اولترافیلتراسیون نانوکامپوزیت PVDF در تصفیه فاضلاب شهری"، نشریه علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۸(۴)، ۲۲-۳۴
- پسندیده، ف.، غلامی، ف.، اسدی، آ.، (۱۴۰۰) "مروری بر عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با نانومواد معدنی، کربنی و ترکیبی از آن‌ها"، ۸ نشریه علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب، (۱)، ۱۵-۲۸

Al Maliki, R., Alsalhy, Q.F., Al-Jubouri, S., AbdulRazak, A., Shehab, M., Nemeth, Z., Hernadi, K. & Majdi, H., 2023. Enhanced antifouling in flat-sheet polyphenylsulfone membranes incorporating graphene oxide-tungsten oxide for ultrafiltration applications. *Membranes*, 13, 269. <https://doi.org/10.3390/membranes13030269>

Ayyaura, S. & Ahn, Y., 2017. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 525, 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.048>

- Batool, M., Shafeeq, A., Haider, B. & Ahmad, N.M., 2021. TiO<sub>2</sub> nanoparticle filler-based mixed-matrix PES/CA nanofiltration membranes for enhanced desalination. *Membranes*, 11, 433. <https://doi.org/10.3390/membranes11060433>
- Daikha, S., Hammani, S., Guerziz, S., Alsaeedi, H., Sayegh, S., Bechlany, M. & Barhoum, A., 2024. Urchin-like WO<sub>3</sub> particles form honeycomb-like structured PLA/WO<sub>3</sub> nanocomposites with enhanced crystallinity, thermal stability, rheological, and UV-blocking and antifungal activity. *Polymers*, 16, 2702. <https://doi.org/10.3390/polym16192702>
- Dipheko, T.D., Matabola, K.Ph., Kotlhao, K., Moitloali, R. & Klink, M., 2017. Fabrication and assessment of ZnO modified polyethersulfone membranes for fouling reduction of bovine serum albumin. *International Journal of Polymer Science*, 2017, 3587019. <https://doi.org/10.1155/2017/3587019>
- Dolatshah, M., Zinatizadeeh, A., Zinadini, S. & Zangeneh, H., 2022. Preparation, characterization and performance assessment of antifouling L-lysine (C, N codoped)-TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-PES photocatalytic membranes: A comparative study on the effect of blended and UV-grafted nanophotocatalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108658. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108658>
- Erragued, R., Sharma, M., Costa, C., Bouaziz, M. & Ferreira, G., 2023. Novel polyethersulfone mixed matrix adsorptive nanofiltration membrane fabricated from embedding zinc oxide coated by polyaniline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 111607. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111607>
- Gandomkar, E. & Fazlali, A., 2023. Incorporating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles into PES membranes for enhanced water treatment efficiency. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 42, 10.
- Jamil, T., Mansor, E., Abdallah, H., Shaban, A. & Souaya, E., 2018. Novel anti-fouling mixed matrix CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> nanofiltration membranes for heavy metal uptake. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3273–3282. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.006>
- Johnson, D. & Hilal, N., 2022. Nanocomposite nanofiltration membranes: State of play and recent advances. *Desalination*, 524, 115480. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115480>
- Khorram, M., Chianeh, F.N. & Shamsodin, M., 2022. Preparation and characterization of a novel polyethersulfone nanofiltration membrane modified with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for enhanced separation performance and antifouling properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 114, 456–474. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.036>
- Kusworo, T.D., Ismail, Aryanti, N., Quaratun, W. & Utomo, D., 2017. Enhanced anti-fouling behavior and performances of nano hybrid PES SiO<sub>2</sub> and PES-ZnO membranes for produced water treatment. *Journal Teknologi*, 79(6), 129–140. <https://doi.org/10.11113/jt.v79.10692>

- Murayama, T., Sato, M., Nagai, H. & Yasui, E., 2023. Visible-light-induced superhydrophilicity of crystallized WO<sub>3</sub> thin films fabricated by using a newly isolated W<sub>6+</sub> complex salt of citric acid. *Nanoscale Advances*, 5, 1990–1998. <https://doi.org/10.1039/D2NA00717G>
- Nhlengethwa, S.T., Tshangana, Ch.S., Mamba, B.B. & Muleja, A.A., 2024. The application of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-modified nanocomposite PES membrane for improved permeability of textile dye in water. *Membranes*, 14, 222. <https://doi.org/10.3390/membranes14100222>
- Parvizian, F., Ansari, F. & Bandehali, S., 2020. Oleic acid-functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for fabrication of PES-based nanofiltration membranes. *Chemical Engineering Research and Design*, 156, 433–444. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.02.019>
- Pakan, M., Mirabi, M. & Valipour, A., 2023. Effectiveness of different CuO morphologies nanomaterials on the permeability, antifouling, and mechanical properties of PVDF/PVP/CuO ultrafiltration membrane for water treatment. *Chemosphere*, 337, 139333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139333>
- Rosyadah Ahmad, N., Ang, W., Teow, Y., Wahab, A.W. & Hilal, N., 2022. Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102478. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102478>
- Sotto, A., Boromand, A., Balta, S., Kim, J. & Bruggen, B., 2011. Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1031. <https://doi.org/10.1039/C1JM11040C>
- Shaheen, N., Waqas, M., Alazmi, A., Alkudhayri, A.A., Hasan, M., Shahid, M., Warsi, M.F. & Alsafari, I., 2022. Hydrothermal assisted WO<sub>3</sub>@C nanowires supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ternary nanocomposites for the removal of colored and colorless organic effluents and bacterial strains. *Materials Chemistry and Physics*, 292, 126754. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126754>
- Vatanpour, V., Madaeni, S., Khataee, A., Salehi, E., Zinadini, S. & Monfared, H., 2012. TiO<sub>2</sub> embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance. *Desalination*, 292, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.006>
- Xie, A., Wu, Y., Xu, J., Li, Q., Cui, J., Li, Ch., 2025. Preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PES composite nanofiltration membranes for efficient anti-fouling and dye removal. *New Journal of Chemistry*, 49, 3496. <https://doi.org/10.1039/D4NJ05284F>
- Xu, D., Li, Ch., Liu, J., Zhu, H., Zhang, H., Yu, Bin & Guo, Y., 2023. PES/Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>@NiO self-cleaning membrane with rapid catalysis for effective emulsion separation and dye degradation. *Journal of Membrane Science*, 684, 121874. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121874>
- Zareei, F. & Hosseini, M., 2019. A new type of polyethersulfone based composite nanofiltration membrane decorated by cobalt ferrite-copper oxide nanoparticles with enhanced performance and antifouling

property. Separation and Purification Technology, 226, 48–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.077>

Zhai, M., Peng, H. & Li, K., 2024. High-performance loose nanofiltration membranes with excellent antifouling properties for dye/salt separation. Journal of Membrane Science, 708, 123028.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123028>

Zhang, Sh., Wang, Z., Cai, M., Lu, X., Fan, T., Wang, R., Liu, Y. & Min, Y., 2022. Attapulgite nanorods incorporated MXene lamellar membranes for enhanced decontamination of dye wastewater. Nanomaterials, 12, 3094. <https://doi.org/10.3390/nano12183094>

پذیرفته شده / ویرایش نشده