

Research Paper

مقاله پژوهشی

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

Nazanin Hamnabard¹, Maryam Dargahi^{2*}, Abbas Akbarzadeh^{3*} and Alireza Valipour⁴

1- Ph.D. Candidate, Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

2- Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

3- Assistant Professor, Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute, Ministry of Energy, Tehran, Iran.

4- Senior Researcher and Head of Water and Wastewater Research Center (WWRC), Water Research Institute, Ministry of Energy, Tehran, Iran

*Corresponding Author, Email: dargahi@sci.ikiu.ac.ir and abbasakbarzadeh@yahoo.com

Received: 27/10/2025

Revised: 14/12/2025

Accepted: 24/02/2026

© IWWA

Abstract

In this study, tungsten oxide (WO₃) 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 WO₃ 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 WO₃, which increase pore density and reduce pore radius. Performance evaluation revealed that the modified membrane (MWO₃) exhibited improved salt rejection and antifouling characteristics. At a pressure of 4 bar, the water flux of MWO₃ reached 14.81 L·m⁻²·h⁻¹, while the rejection rates for Na₂SO₄ and NaCl were 62.94% and 34.97%, respectively, demonstrating significant enhancement over the pristine membrane. In antifouling tests, MWO₃ 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 WO₃ nanorods effectively improved the hydrophilicity, water flux, antifouling performance, and salt rejection of PES membranes, highlighting their potential for advanced water treatment applications.

Keywords: Tungsten oxide, Nanorods, Polyethersulfone Membrane, Salt Rejection, Membrane Fouling.

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

نازنین هم‌نبرد^۱، مریم درگاهی^{۲*}، عباس اکبرزاده^{۳*} و علیرضا ولی‌پور مرندی^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۲- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۳- استادیار مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب وزارت نیرو، تهران، ایران.

۴- کارشناس ارشد پژوهشی، سرپرست مرکز تحقیقات آب و فاضلاب، موسسه تحقیقات آب وزارت نیرو، تهران، ایران.

*نویسندگان مسئول، ایمیل: dargahi@sci.ikiu.ac.ir و abbasakbarzadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۰۵

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴/۰۹/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۰۵

© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

در این پژوهش، نانومیله‌های اکسید تنگستن (WO₃) 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 برای اصلاح و ساخت غشای پلی‌اتر سولفون (PES)، استفاده شد. نتایج بررسی‌های ساختاری و سطحی نشان‌داد افزودن نانومیله‌های WO₃ 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 WO₃ 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 اصلاح‌شده MWO₃ بیانگر آن است که در فشار ۴ بار، شار آب آن ۱۴/۸۱ L·m⁻²·h⁻¹ بوده و درصد دفع نمک Na₂SO₄ و NaCl به ترتیب ۶۲/۹۴٪ و ۳۴/۹۷٪ به‌دست آمد که نسبت به غشای خالص بهبود یافته است. در آزمون ضد گرفتگی نیز غشای MWO₃ 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 WO₃ موجب افزایش آب‌دوستی، شار آب، خاصیت ضد گرفتگی و دفع نمک در غشاهای PES می‌شود.

کلمات کلیدی: اکسید تنگستن، نانو میله، غشای پلی‌اتر سولفون، دفع نمک، گرفتگی غشا.

هستند، را داشته و همزمان قادر به کاهش غلظت ترکیبات آلی و میکروارگانسیم‌ها نیز هستند. 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 and Hilal et al., 2022).

برای ساخت 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) به‌دلیل 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 تحت‌تأثیر قرار می‌دهد.

برای بهبود عملکرد غشاهای پلی‌اتر سولفون (PES) در فرآیندهای تصفیه و نمک‌زدایی، راه‌کارهای متعددی به‌کار 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 است. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید زیرکونیوم ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$)، سیلیکا (SiO_2) و اکسید روی (ZnO)، اکسید کبالت (Co_3O_4)، سولفید آهن و اکسید نیکل

رشد جمعیت، تشدید رقابت بین نیازمندی‌های آبی بخش‌های مختلف (کشاورزی، صنعت و شرب)، محدودیت منابع آب تجدیدشونده، 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 به‌علت برداشت بی‌رویه، تغییرات اقلیمی و نوسانات جوی و روند رو به رشد آلودگی منابع آب ازجمله عوامل افزایش محدودیت‌های پیش‌رو در زمینه آب است (اکبرزاده و همکاران، ۱۴۰۱)، به‌طوری‌که پیش‌بینی می‌شود تقاضای جهانی آب تا سال ۲۰۳۰ به حدود ۶۹۰۰ میلیارد مترمکعب برسد که ۶۴٪ 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 برنامه جهانی «اهداف توسعه پایدار» (Sustainable Development Goals) یا SDGs یک هدف مشخص به حوزه 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 عبارت‌اند 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 هستند. 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

۲-۲- سنتز نانولوله WO_3

به دلیل این که 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 دیونیزه حل شدند. pH محلول با افزودن تدریجی اسید کلریدریک ۳ مولار به مقدار ۲ تنظیم شد و محلول به مدت ۳۰ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده 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 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).

۲-۳- 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 نانوله‌های 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 ۵٪ وزنی PVP به عنوان حفره‌ساز و ۲۱٪ وزنی PES به عنوان پلیمر پایه در مخلوط نانولوله‌های اکسید تنگستن و حلال حل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ °C هم‌زده شد تا محلول همگن به دست آید. این محلول سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C نگهداری شد تا حباب‌های هوا حذف شوند. در مرحله بعد محلول‌های یکنواخت تهیه شده توسط یک فیلم کش اتوماتیک با سرعت یکسان و پیوسته و با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر پخش شد و بلافاصله در 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 می‌شود. غشاهای حاصل تا ۲۴ ساعت استفاده در آب مقطر نگهداری شدند و سپس بین دو صفحه کاغذ صافی در دمای اتاق قرار گرفتند تا به طور کامل

نانوکامپوزیت اکسید کبالت-فریت/اکسید مس ($Fe_2S_3@NiO$)، اکسید آهن ($CoFe_2O_4/CuO$)، اکسید بیسموت (Bi_2O_3)، اکسید سریم/اکسید غیر استوکیومتری سریم ($CeO_2/Ce_{7/12}O_{12}$) اکسید فلزاتی هستند که در ساخت غشاهای پلی اترسولفون به کار رفته‌اند (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 and Hosseini, 2019; Gandomkar and 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 ضدگرفتگی، به عنوان یک فاز معدنی مناسب برای اصلاح غشا انتخاب شد. درحالی که گزارش‌های اندکی از به کارگیری 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 دی‌متیل استامید (DMac) به عنوان حلال توسط شرکت Royalex و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP، جرم مولی: ۴۰۰۰۰۰) از شرکت Sigma Aldrich تأمین شد. همچنین پلی‌اتر سولفون (PES) (PES Ultrason E6020P، جرم مولکولی: ۵۸۰۰۰ g/mol) و آلبومین گاوی (BSA، جرم مولکولی: ۶۸۰۰ g/mol) از شرکت Solarbio Life Sciences تهیه شد.

خشک شوند (Pakan et al., 2023).

به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) اندازه‌گیری شدند (Parvizian, et al., 2020). به منظور کاهش خطای آزمایش و دقت کار، برای هر نمونه اندازه‌گیری ۳ بار تکرار و میانگین آن‌ها 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 W_1 : وزن غشای تر (گرم)، W_2 : وزن غشای خشک (گرم)، A : سطح مؤثر غشا (سانتی‌متر مربع)، b : ضخامت غشا (متر)، و ρ_w : چگالی آب (۰/۹۹۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب) هستند. Q : حجم آب تراوا در واحد زمان (مترمکعب بر ثانیه)، ΔP : فشار عملیاتی (مگاپاسکال)، و η : ویسکوزیته آب خالص در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (۰/۰۰۸۹۱۰ پاسکال.ثانیه) هستند.

۲-۵- عملکرد نانوفیلتراسیون غشائی

شار آب خالص، میزان دفع نمک و عملکرد ضد رسوب غشاهای تهیه‌شده با استفاده از یک سیستم جریان متقاطع در مقیاس آزمایشگاهی با سطح مؤثر ۳۸/۴۷ سانتی‌متر مربع مورد ارزیابی قرار گرفت. عمل فشرده‌سازی غشاها پیش از آزمون‌های فیلتراسیون، در فشار ۰/۶ مگاپاسکال و به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد تا شار آب در حالت پایدار به دست آید. تمامی آزمایش‌ها در فشار عملیاتی ۰/۴ مگاپاسکال و در دمای محیط انجام شدند. آزمون‌های دفع با استفاده از محلول آبی نمک معدنی با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. شار آب (J_w , L/m²·h) و درصد دفع (R) به ترتیب براساس روابط (۳) و (۴) محاسبه شدند (Zhai et al., 2024).

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

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

که J : شار آب خالص (لیتر بر مترمربع بر ساعت)، V : حجم 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، غشاها با آب مقطر شسته شده 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/m²·h) اندازه‌گیری و نرخ بازیابی شار از طریق

۲-۴- تعیین خصوصیات نانو میله‌های سنتز شده و

غشاهای ساخته شده

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها و غشاهای تهیه‌شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips PW1730 مجهز به فیلتر نیکل و مونوکروماتور گرافیتی ثبت شدند. این دستگاه از تابش Cu K α ($\lambda=1.15 \text{ \AA}$) با ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی‌آمپر استفاده می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای نمونه تهیه‌شده 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 تهیه‌شده با دستگاه (Perkin Elmer Spectrum) ایالات متحده آمریکا) مجهز به لوازم جانبی ATR نوع smart orbit در محدوده عدد موجی cm⁻¹ ۴۰۰-۴۰۰۰ انجام شد. توزیع اندازه حفره و سطح ویژه نانومواد در دمای ۷۷ درجه کلین توسط دستگاه BELSORP-Mini II شرکت BEL (ژاپن) اندازه‌گیری و با استفاده از روش‌های BET BJH (Barrett- Joyner- Teller)، (Brunauer-Emmett-Teller) محاسبه شد.

آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) غشاهای تهیه‌شده 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 ۵ $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ استخراج و براساس مقدار ریشه میانگین مربعات (RMS) محاسبه شدند. آنالیز رامان با استفاده از دستگاه طیف‌سنج رامان Takram P50C0R10 (شرکت Teksan، ایران) مجهز به لیزر ۵۳۲ نانومتر و آشکارساز آرایه CCD انجام شد. پایداری حرارتی تمام غشاها به وسیله آنالیزگر گرماوزنی (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) برای بررسی آب‌گریزی غشاهای ساخته‌شده اندازه‌گیری شد. برای هر قطره، میانگین زاویه سمت چپ و راست به عنوان زاویه تماس در نظر گرفته شد. حداقل ۳ قطره با حجم ۵ میکرولیتر در نقاط مختلف هر سطح غشا قرار داده شد و مقدار گزارش‌شده میانگین سه اندازه‌گیری برای هر غشا است. تخلخل و اندازه شعاع حفرات غشا

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 (Rt)، گرفتگی برگشت پذیر (Rr) و گرفتگی برگشت ناپذیر (Rir) به ترتیب از طریق معادله‌های (۶) تا (۸) محاسبه شدند.

$$Rt = \left(1 - \frac{J_p}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$Rr = \left(J_{W2} - \frac{J_p}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$Rir = \left(J_{W1} - \frac{J_{W2}}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (8)$$

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 میلی گرم بر لیتر در دمای اتاق بررسی شد. 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 به‌دست‌آمده برای نانو میله‌های WO_3 را نشان می‌دهد. تمامی پیک‌های پراش مربوط به WO_3 قابل شاخص‌گذاری بوده و با الگوی مشخص نانومیله‌های WO_3 (JCPDS No. 33-1387) نشان می‌دهند (Shaheen et al., 2022). ساختار WO_3 سنتز شده به‌وسیله آنالیز طیف‌سنجی رامان مورد بررسی بیشتر قرار گرفت که در شکل ۱-ب نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده‌شده در $240/28$ ، $311/74$ ، $715/50$ ، $806/61$ و $937/02$ با مدهای ارتعاشی مشخص ساختار نانولوله اکسید تنگستن مطابقت دارند. پیک‌های $240/28$ ، $311/74$ به ارتعاشات خمشی O-W-O پیک‌های cm^{-1}

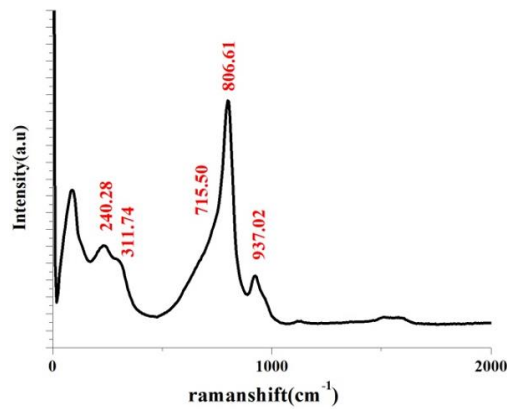
$715/50$ ، $806/61$ به ارتعاشات کششی O-W-O و پیک cm^{-1} $937/02$ به ارتعاش کششی گروه انتهایی W=O مربوط می‌شوند. همچنین پیک مشاهده‌شده در ناحیه کمتر از cm^{-1} ۱۰۰ می‌تواند به ارتعاشات ناشی از تشکیل پیوندهای O-O نسبت داده شود.

شکل‌های ۱-ج و ۱-د ایزوترم‌های جذب-واجذب N_2 را به‌همراه توزیع اندازه حفرات براساس روش Barret-Joyner-Halenda (BJH) نمونه نانومواد سنتز شده نشان می‌دهد. این نمونه ایزوترم نوع IV (براساس طبقه‌بندی IUPAC) با حلقه هیستریزیس نوع H3 در بازه $0/3$ تا $0/9$ (P/Po) 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 آسان‌تر است 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 به‌دست‌آمده از نمودار BJH برای نانومیله‌های WO_3 برابر با $3/15$ نانومتر است که ماهیت مزوحفره‌ای این ساختار را تأیید می‌کند.

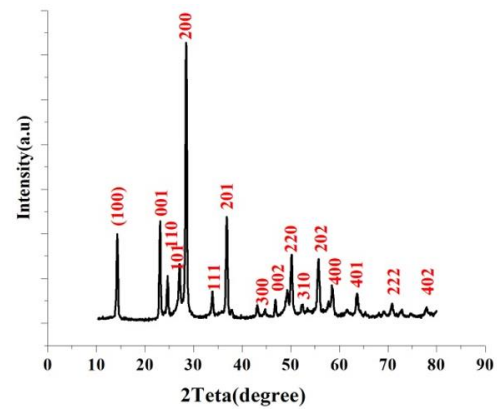
برای بررسی ساختار و مورفولوژی سطحی نانومیله WO_3 از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی استفاده شد. شکل ۲ مورفولوژی WO_3NR های خالص را نشان می‌دهد که ساختار میله‌ای یکنواختی با طول‌هایی معمولاً در محدوده زیرمیکرون و قطره‌ای کمتر از ۳۰۰ نانومتر از خود نشان می‌دهند. این نانومیله‌ها به خوبی پراکنده شده‌اند و نسبت ابعاد بالایی دارند که تشکیل موفقیت‌آمیز نانو ساختارهای یک بعدی را در طول فرآیند سنتز تأیید می‌کند.

۳-۲- تعیین خصوصیات غشاهای ساخته‌شده

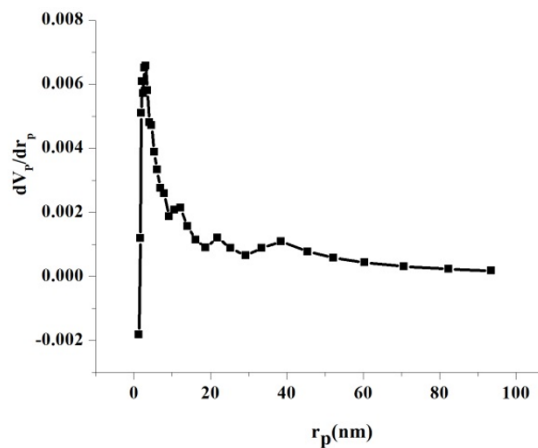
آنالیز زاویه تماس، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده در جدول ۱ نشان داده شده است. زاویه تماس غشای خالص PES (Mbare) نسبت به غشاهای دارای ماده نانو میله WO_3 (MWO3) بیشتر بوده است چرا که نانو مواد به راحتی مولکول‌های آب را جذب کرده و سطح غشا را خیس می‌کند و در نتیجه زاویه تماس آب با غشا کمتر می‌شود. آب‌دوستی 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 است که منجر به افزایش آب‌دوستی آن نسبت به غشا Mbare می‌شود (Murayama et al., 2023).



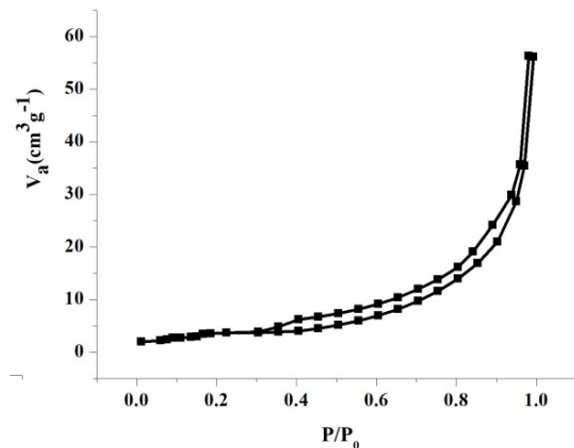
(ب)



(الف)

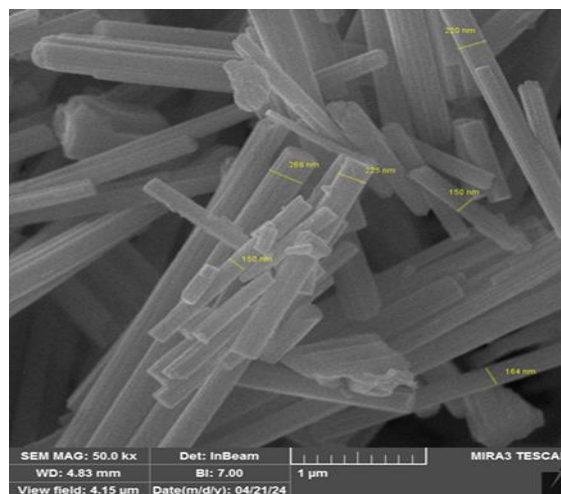


(د)



(ج)

شکل ۱- مشخصات نمونه سنتز شده (نانومیله‌های WO₃): (الف) XRD با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.15 \text{ \AA}$)، ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی آمپر؛ (ب) طیف سنجی رامان ثبت شده با لیزر ۵۳۲ نانومتر در دمای اتاق؛ (ج) ایزوترمهای جذب-واحد در دمای ۷۷ درجه کلوین و با استفاده از گاز نیتروژن؛ و (د) توزیع اندازه حفرات در دمای ۷۷ درجه کلوین و با استفاده از گاز نیتروژن



شکل ۲- تصویر FESEM برای نمونه سنتز شده نانومیله‌های WO₃ با بزرگنمایی 50 kx

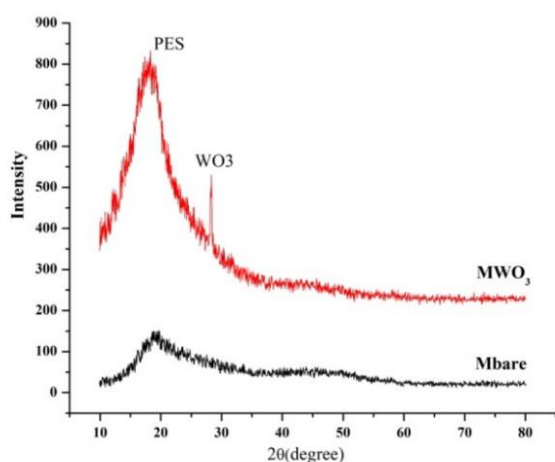
جدول ۱- زاویه تماس با آب، تخلخل و شعاع حفرات برای غشاهای ساخته شده

غشا	زاویه تماس (°)	تخلخل (%)	شعاع حفرات (نانومتر)
Mbare	۶۳	۵۹/۲	۶/۲
MWO ₃	۵۴/۷	۷۴/۶	۴/۹

هم‌چنین حضور WO_3 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_3 ، اندازه متوسط منافذ از حدود ۶ نانومتر به ۴/۹ نانومتر کاهش یابد.

نتایج آنالیز طیف سنجی زیرقرمز برای غشاهای ساخته‌شده در شکل ۳-الف نشان‌دهنده شده است. آنالیز طیف سنجی زیرقرمز در محدوده 4000 تا 400 cm^{-1} انجام شد. تنها در غشای MWO_3 پیک 700 cm^{-1} مربوط به پیوند (W-O-W) دیده می‌شود و نشان‌دهنده حضور WO_3 در غشا است. باندهای 1150 cm^{-1} (C=C)، 1250 cm^{-1} (S=O)، 1580 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} (C-H) مربوط به ساختار PES هستند. تغییر شدت این باندها در طیف مشکمی می‌تواند بیانگر برهم‌کنش WO_3 با PES در غشای MWO_3 باشد.

نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) غشاهای تهیه‌شده، همان‌طور که در شکل ۳-ب نشان‌دهنده شده، ویژگی‌های ساختاری مشخصی را نمایان می‌کنند. غشای خالص PES و غشای MWO_3 ، پیک‌های پهنی را نشان دادند که بیانگر ساختار آمورف آن‌ها است. در مقابل، غشای کامپوزیتی حاوی نانوذرات WO_3 دارای پیک‌های مشخصه مربوط به هر دو ماده، PES و نانوذرات WO_3 ، است. به‌طور ویژه، پیک مشاهده‌شده در زاویه 29.3° ، حضور موفق نانوذرات WO_3 در غشای MWO_3 را تأیید می‌کند. علاوه بر این، پیک پهن در حدود 19° و شیف‌ت آن نشان‌دهنده برهم‌کنش مؤثر بین نانوذرات WO_3 و ماتریس PES است (Dipheko et al., 2017).



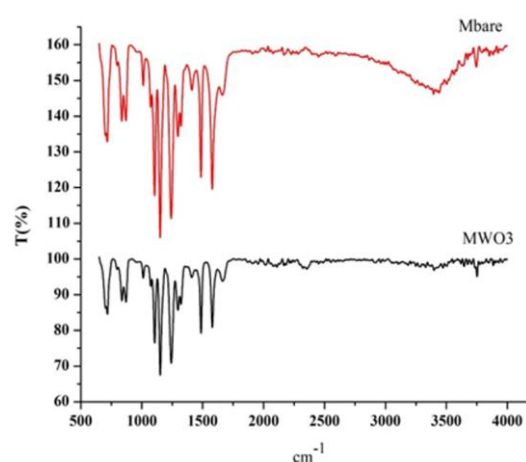
(ب)

نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات WO_3 به محلول پلیمر موجب تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی غشا شد؛ به‌طوری‌که با وجود افزایش تخلخل از ۵۹٪ به ۷۳٪، 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 حالی‌که رشد حفرات بزرگ‌تر محدود می‌شود. 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 ۲- مقدار پارامترهای زبری غشاهای ساخته شده

غشا	R_a (nm)	R_q (nm)
Mbare	۸/۶۷	۱۱/۹۵
MWO_3	۱۴/۳۲	۱۸/۱۳

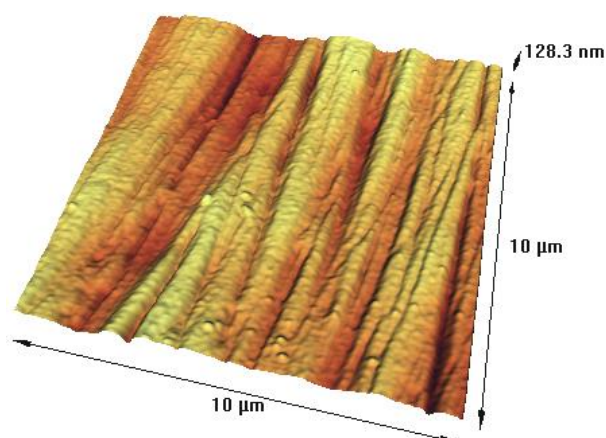
در حقیقت ذرات WO_3 به‌علت دارا بودن خواص اسیدی لوئیس می‌توانند با گروه‌های سولفون و اتر موجود در PES و هم‌چنین گروه‌های کربونیل و آمیدی برهم‌کنش قوی برقرار کنند، در نتیجه محلول پلیمری با WO_3 از نظر ترمودینامیک ناپایدارتر می‌شود و سریع‌تر به‌سمت جدایش فاز حرکت می‌کند و باعث ایجاد تخلخل بیشتر و در عین حال شعاع حفرات کمتر می‌شود. نانومیله‌های WO_3 به‌دلیل 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.



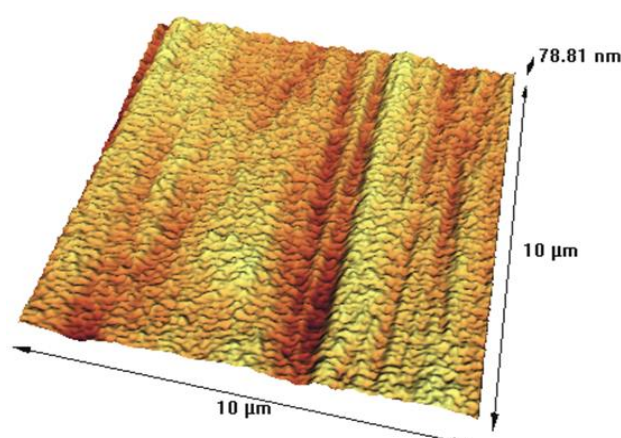
(الف)

شکل ۳- (الف) آنالیز FTIR برای غشاهای ساخته شده در محدوده عدد موجی 4000 تا 400 cm^{-1} ؛ و (ب) آنالیز XRD برای غشاهای ساخته‌شده با استفاده از تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)، ولتاژ ۴۵ کیلوولت و جریان ۵۰ میلی‌آمپر

کامپوزیتی باعث می‌شود که جذب آب در طول فرایند وارونگی فاز را افزایش دهد و منجر به زبری بالاتر سطح غشا شود. با این توصیف می‌توان گفت غشاهای آب‌دوست با زبری بالاتر باعث افزایش سطح غشا و ایجاد حفره‌هایی می‌شود که نفوذ و خواص ضد رسوب را بهبود می‌دهند. همچنین این امر می‌تواند به مورفولوژی ذرات WO_3 در ماتریس غشا مربوط باشد که به واسطه نانو میله بودن آن به صورت برجستگی‌های کشیده در سطح قرارگیرند و ناهمواری بیشتری ایجاد کنند (Ahn, 2017; Zhang, 2022; Ayyaru and et al., 2022).



(ب)



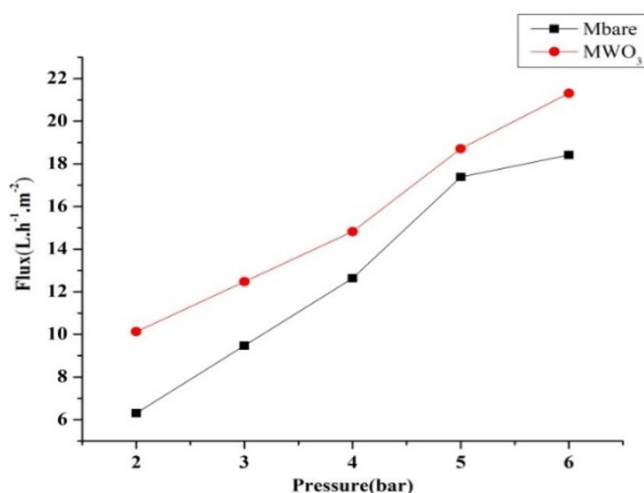
(الف)

شکل ۴- تصویر توپوگرافی AFM از غشاهای ساخته شده در ناحیه اسکن 5×5 : (الف) غشای خالص؛ و (ب) غشای حاوی نانومیله‌های WO_3

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 شده که خود منجر به کاهش مقاومت حرارتی می‌شود. 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 نانو ذرات با ماتریس PES وابسته است (Daikha et al., 2024).

پایداری حرارتی (TGA) غشای خالص PES و غشای حاوی نانوذرات WO_3 با استفاده از نمودار شکل ۵ ارزیابی شد. پایداری حرارتی غشای تولیدشده به‌طور کامل در اتمسفر نیتروژن با استفاده از نرخ گرمایش $20^\circ C$ بر دقیقه و در محدوده دمایی $30^\circ C$ تا $800^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود افت حرارتی در غشاهای سنتز شده به‌صورت رادیکالی قابل مشاهده است. اولین مرحله کاهش وزن نمودارهای TGA در حدود $100^\circ C$ اتفاق افتاده است که با افت رطوبت برای غشاهای ساخته‌شده مطابقت دارد. دومین دمای ترک خوردگی حرارتی رادیکالی در دمای حدود $400^\circ C$ برای غشای خالص PES و برای غشای WO_3 در دمای حدود $398^\circ C$ 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

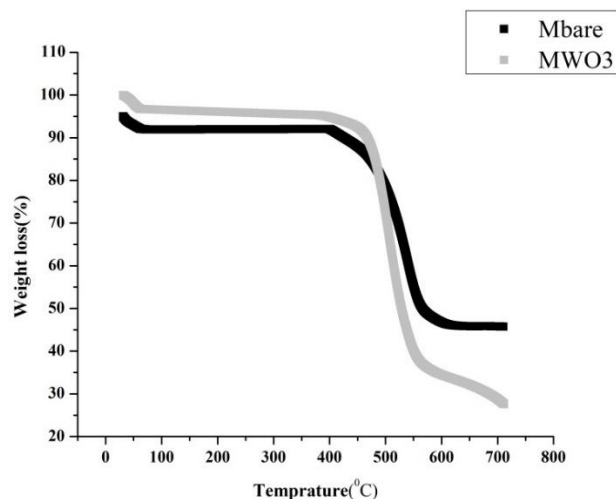
خالص (Mbare) و حاوی نانوذرات WO_3 (MWO_3) در پنج فشار مختلف بین ۲ تا ۶ بار اندازه‌گیری و در شکل ۶-ب ارائه شده است. این آزمایشات در دمای محیط انجام شد. غشای MWO_3 در تمامی فشارهای عملیاتی شار بالاتری نسبت به غشای Mbare نشان می‌دهد. این بهبود عمدتاً ناشی از آب‌دوستی و مورفولوژی نانومیله WO_3 است که با 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 مسیرهای ریز و طولانی برای عبور آب ایجاد کرده و مقاومت هیدرولیکی کلی غشا را کاهش می‌دهد، درحالی‌که 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_3 نسبت به غشای مرجع می‌شود. حتی با کاهش شعاع متوسط منافذ (Dolatshah et al., 2024) علاوه بر این شار آب خالص غشاهای آماده‌شده با افزایش فشار افزایش می‌یابد که با نتایج علمی گزارشات در مقالات معتبر سازگار است (Vatanpour et al., 2012).



(ب)

شکل ۶-الف) شار آب خالص برای غشاهای مختلف در دمای محیط و فشار ۴ بار در بازه زمانی ۷۰ دقیقه؛ و (ب) شار آب خالص برای غشاهای ساخته‌شده در فشارهای مختلف و دمای محیط

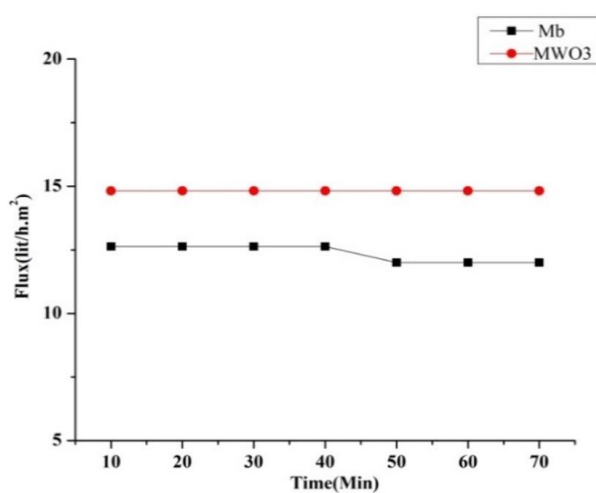
و محدود شدن مسیر عبور یون‌ها به واسطه حضور نانوذرات است. همچنین، تفاوت بالاتر دفع برای Na_2SO_4 نسبت به $NaCl$ به دلیل بار دوگانه و اندازه بزرگ‌تر یون SO_4^{2-} نسبت به یون‌های تک‌ظرفیتی Na^+ و Cl^- است، که باعث می‌شود یون‌های بزرگ‌تر و با بار بیشتر کمتر بتوانند از منافذ غشا عبور کنند. این نتایج نشان می‌دهند که افزودن WO_3 نه تنها باعث افزایش کارایی حذف نمک می‌شود، بلکه تأثیر قابل توجهی بر انتخاب‌پذیری غشا نسبت به انواع یون‌ها دارد.



شکل ۵- آنالیز TGA برای غشاهای ساخته‌شده تحت اتمسفر نیتروژن و با نرخ گرمایش $10^\circ C$ بر دقیقه در بازه دمایی $30^\circ C$ تا $800^\circ C$

۴- کارایی نانوفیلتراسیون غشایی

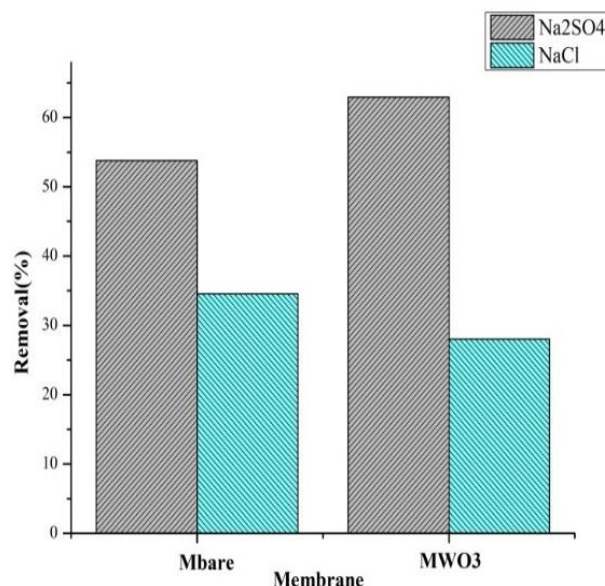
شار آب غشاهای ساخته‌شده در دمای محیط و فشار ۴ بار در شکل ۶-الف نشان داده‌شده است. هم‌چنین شار آب غشاهای PES



(الف)

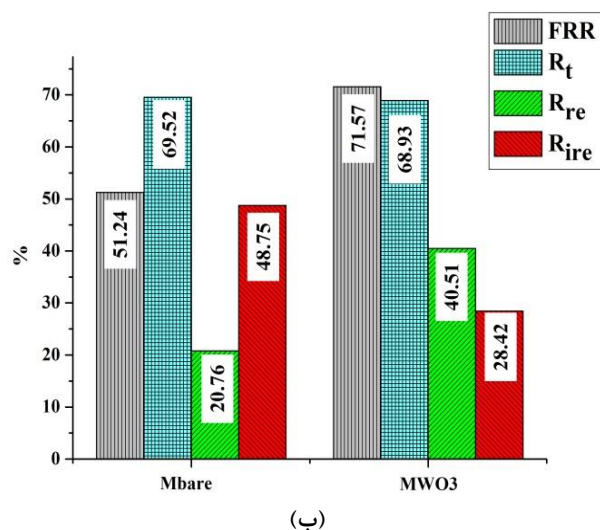
در این تحقیق دو محلول مختلف از نمک‌های $NaCl$ و Na_2SO_4 با غلظت 200 میلی‌گرم بر لیتر برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته‌شده استفاده شد. اثر افزودن نانوذرات WO_3 بر عملکرد غشای ساخته‌شده به‌وضوح در حذف یون‌ها مشاهده شد. غشای خالص PES توانست $53/77\%$ از Na_2SO_4 و 28% از $NaCl$ را حذف کند، درحالی‌که غشای کامپوزیت MWO_3 حذف را به $62/94\%$ و $34/97\%$ برای Na_2SO_4 و $NaCl$ افزایش داد (شکل ۷). افزایش دفع نمک نشان‌دهنده بهبود تراکم سطح و آب‌دوستی غشا

خالص نشان می‌دهد که به دلیل افزایش آب دوستی و تغییر مورفولوژی سطح ناشی از حضور نانوذرات WO_3 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 نانوذرات آب دوست همچون WO_3 در بدنه غشا با ایجاد لایه نازک آب بین مولکول‌های پروتئین گاوی و غشا، برهمکنش آب‌گریز 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_3 کمتر و بازگشت شار پس از شستشو چشمگیرتر است. این رفتار نشان می‌دهد که گرفتگی در غشای اصلاح شده عمدتاً برگشت پذیر (reversible) است، زیرا نانوذرات WO_3 با ایجاد زبری نانویی و افزایش آب دوستی سطح، چسبندگی آلاینده‌ها را کاهش داده‌اند. در نتیجه، غشای MWO_3 نه تنها شار اولیه بالاتری دارد، بلکه نسبت بازیافت شار (FRR) بالاتری نیز از خود نشان می‌دهد که تأییدی بر عملکرد ضد گرفتگی بهتر آن است.

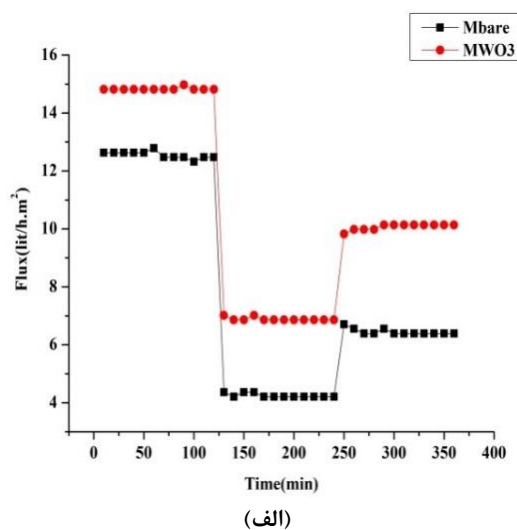


شکل ۷- دفع نمک‌ها توسط غشاهای ساخته شده در دمای محیط و فشار ۴ بار

در شکل ۸ مشاهده می‌شود که شار تراوا (Permeate flux) برای دو نوع غشا، غشای خالص (Mbare) و غشای اصلاح شده با نانوذرات اکسید تنگستن (MWO_3)، در طول زمان مقایسه شده است. در مرحله اولیه، غشای MWO_3 شار بالاتری نسبت به غشای



(ب)



(الف)

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

تقریباً دو برابر شده (از ۲۰/۷۷٪ به ۴۰/۵۱٪)، درحالی که مقاومت غیرقابل برگشت (R_{ire}) از ۴۸/۷۵٪ به ۲۸/۴۲٪ کاهش یافته است. این نتایج بیانگر آن است که حضور نانوذرات WO_3 با افزایش آب دوستی و ایجاد زبری نانویی مناسب بر سطح، چسبندگی آلاینده‌ها را کاهش داده و فرآیند گرفتگی را عمدتاً به نوع برگشت پذیر تبدیل کرده است. در نتیجه، غشای اصلاح شده

همان طور که در شکل ۸-ب مشاهده می‌شود، مقدار FRR غشای اصلاح شده (MWO_3) از ۵۱/۲۴٪ در غشای خالص (Mbare) به ۷۱/۷۵٪ افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش قابل توجه بازیابی شار پس از شستشو است. درحالی که مقدار R_t در هر دو غشا تقریباً مشابه بود، توزیع اجزای آن تغییر معنی داری نشان داد. سهم مقاومت برگشت پذیر (R_{re}) در غشای MWO_3

نانو مواد CuO در بهبود خواص آبدی 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.، و اسدی، آ.، (۱۴۰۰)، "مروری بر عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح‌شده با نانومواد معدنی، کربنی و ترکیبی از آن‌ها"، نشریه علمی علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۸(۱)، ۱۵-۲۸.

Al Maliki, R., Al Maliki, R., Alsahy, Q.F., Al-Jubouri, S., AbdulRazak, A., Shehab, M., Nemeth, Z., Hernadi, K., and 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., and 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., and Ahmad, N.M., (2021), "TiO₂ 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., Alsaedi, H., Sayegh, S., Bechlany, M., and Barhoum, A., (2024), "Urchin-like WO₃ particles form honeycomb-like structured PLA/WO₃ 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., Kothhao, K., Moitloali, R., and 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., Zinatizadeh, A., Zinadini, S., and Zangeneh, H., (2022), "Preparation, characterization and performance assessment of antifouling L-lysine (C, N codoped)-TiO₂/WO₃-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., and 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., and Fazlali, A., (2023), "Incorporating

عملکرد ضد گرفتگی و پایداری عملیاتی بهتری نسبت به غشای خالص از خود نشان داده است.

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان‌داد که استفاده از نانومیله‌های WO₃ 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 به‌شمار می‌رود. از منظر کاربردی، سادگی فرایند ساخت، پایداری مناسب نانومیله‌های WO₃ و بهبود هم‌زمان چندین شاخص عملکردی، این غشاها را به گزینه‌ای مستعد برای استفاده در سامانه‌های تصفیه آب، بازچرخانی پساب و پیش تصفیه واحدهای نمک‌زدایی صنعتی تبدیل می‌کند.

هم‌چنین امکان تلفیق این روش اصلاح با خطوط تولید متداول غشا، پتانسیل توسعه صنعتی آن را افزایش می‌دهد. با این‌حال، برای نزدیک شدن به مرحله تجاری‌سازی، پیشنهاد می‌شود در پژوهش‌های آینده اثر مقادیر بالاتر نانومیله‌های WO₃، پایداری بلندمدت غشا در شرایط عملیاتی واقعی، مقاومت شیمیایی و عملکرد غشا در مواجهه با پساب‌های واقعی مورد بررسی قرارگیرد. 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- اظهارنامه

در تدوین این مقاله، از هوش مصنوعی فقط در بخش‌هایی از فرآیند نگارش و سازمان‌دهی متن، به‌عنوان ابزار کمکی برای افزایش دقت و تسریع در شکل دهی مقاله استفاده شده است.

۷- مراجع

اکبرزاده، ع.، ولی‌پور مرندي، ع.، همنبرد، ن.، (۱۴۰۱)، آب‌های نامتعارف راه‌حلی پایدار برای کمبود آب، انتشارات آوای قلم، تهران.

پاکان، م.، میرایی، م.، و ولی‌پور، ع.، (۱۴۰۲)، "بررسی تاثیر ابعاد

- Journal of Chemical Engineering*, 33, 2968-2981, <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0154-y>.
- Shaheen, N., Waqas, M., Alazmi, A., Alkhudhayri, A.A., Hasan, M., Shahid, M., Warsi, M.F., and Alsafari, I., (2022), "Hydrothermal assisted WO₃@C nanowires supported g-C₃N₄ 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>
- Sotto, A., Boromand, A., Balta, S., Kim, J., and Bruggen, B., (2011), "Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO₂ nanoparticles", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1031, <https://doi.org/10.1039/C1JM11040C>.
- Vatanpour, V., Madaeni, S., Khataee, A., Salehi, E., Zinadini, S. and Monfared, H., (2012), "TiO₂ 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., and Li, Ch., (2025), "Preparation of Co₃O₄/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., Liu, G., Zhu, H., Zhang, H., Yu, B and Guo, Y., (2023), "PES/Fe₃S₄@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., and 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., and 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., and Min, Y., (2022), "Attapulgite nanorods incorporated MXene lamellar membranes for enhanced decontamination of dye wastewater", *Nanomaterials*, 12, 3094, <https://doi.org/10.3390/nano12183094>.
- Fe₃O₄ 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., and Souaya, E., (2018), "Novel anti-fouling mixed matrix CeO₂/Ce₇O₁₂ 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., and 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., and Shamsodin, M., (2022), "Preparation and characterization of a novel polyethersulfone nanofiltration membrane modified with Bi₂O₃ 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, A.F., Aryanti N., Widayat, W., Quadratus, Q., and Utomo, D.P., (2017), "Enhanced anti-fouling behavior and performances of nano hybrid PES SiO₂ 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., and Yasui, E., (2023), "Visible-light-induced superhydrophilicity of crystallized WO₃ thin films fabricated by using a newly isolated W6+ 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., and Muleja, A.A., (2024), "The application of TiO₂/ZrO₂-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., and Bandehali, S., (2020), "Oleic acid-functionalized TiO₂ 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., and 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., and 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>.
- Shafaei, N., Jahanshahi, M., Peyravi, M., and Najafpour, Q., (2016), "Self-cleaning behavior of nanocomposite membrane induced by photocatalytic WO₃ nanoparticles for landfill leachate treatment", *Korean*



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.