

# مقایسه عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با نانوذرات $\text{FeQ}_3$ و $\text{HQ-Fe}_3\text{O}_4$ محتوی ۸- هیدروکسی کینولین

سعید انصاری، عبدالرضا مقدسی\* و سید محسن حسینی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۹

## چکیده

در این مطالعه، ابتدا از ۸- هیدروکسی کینولین برای سنتز نانوذرات  $\text{FeQ}_3$  و اصلاح نانوذرات آهن اکسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) استفاده شد. سپس نانوذرات سنتزی  $\text{FeQ}_3$  و نانوذرات اصلاح شده آهن ( $\text{HQ-Fe}_3\text{O}_4$ ) برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون مورد استفاده قرار گرفتند. بنابراین با استفاده از غلظت‌های مختلف نانوذرات به‌عنوان افزودنی در پلی اتر- سولفون (PES)، غشاهای نانوفیلتراسیون  $\text{PES/FeQ}_3$  و  $\text{PES/HQ-Fe}_3\text{O}_4$  ساخته شدند. جهت ارزیابی پیوندهای شیمیایی تشکیل شده در نانوذرات سنتز شده  $\text{FeQ}_3$ ، نانوذرات اصلاح شده  $\text{HQ-Fe}_3\text{O}_4$  و غشاها از آنالیز FTIR استفاده شد. همچنین جهت ارزیابی مورفولوژی ساختار غشاهای آماده شده از آنالیزهای SEM و AFM استفاده شد. سپس عملکرد جداسازی و فیلتراسیون غشاهای ساخته شده، توسط شار آب خالص عبوری و جداسازی نمک‌های منیزیم سولفات ارزیابی شد. نتایج، بالاترین میزان شار آب خالص غشاهای تهیه شده  $\text{PES/FeQ}_3$  و  $\text{PES/HQ-Fe}_3\text{O}_4$  را  $17/6 \text{ L/m}^2\text{h}$  برای غشای محتوی  $0/5\%$  وزنی از نانوذرات نشان داد؛ درحالی‌که شار آب خالص برای غشای خالص پلی اتر سولفون (بدون نانوذره) حدود  $7/1 \text{ L/m}^2\text{h}$  بود. همچنین، میزان دفع منیزیم سولفات برای غشای محتوی نانوذرات  $\text{FeQ}_3$  به حدود  $0/86\%$  در  $0/5\%$  وزنی از نانوذرات افزایش یافت و برای غشای  $\text{PES/HQ-Fe}_3\text{O}_4$  به  $0/91\%$  در  $0/5\%$  وزنی از نانوذرات اصلاح شده افزایش پیدا کرد درحالی‌که میزان آن برای غشای خالص بدون نانوذره  $0/58/55\%$  بود. همچنین، ارزیابی شار نسبت به زمان نشان داد که غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای خالص دارای عملکرد جداسازی قابل توجهی هستند.

**کلمات کلیدی:** غشای نانوفیلتراسیون، پلی اتر سولفون، ۸- هیدروکسی کینولین، نانوذرات آهن اکسید ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، تصفیه آب

## مقدمه

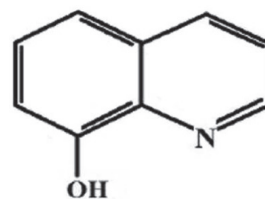
را در تصفیه پساب و شیرین‌سازی آب به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. از جمله مزیت‌های فرآیندهای غشایی، بازده انرژی بالا، سادگی در عملیات، هزینه عملیاتی مؤثر برای واحدهای کوچک تر، تراکم و به هم پیوستگی تجهیزات و قابلیت حمل و نقل،

فن‌آوری غشایی یکی از روش‌های مناسب در فرآیندهای جداسازی است که امروزه توجهات زیادی

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی  
a-moghadassi@araku.ac.ir\*  
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4027.2831)

این ماده می‌تواند برای سنتز مواد جدید با توانایی جذب بالای آلاینده‌ها به کار برده شود. مطالعات زیادی استفاده از این ماده را برای جذب آلاینده‌های مختلف از آب تأیید می‌کند. لیو و همکارانش [۱۳] از ۸-هیدروکسی کینولین برای اصلاح پلی گلسیدی متاکریلات (PGMA)<sup>۲</sup> و تهیه رزین‌های HPGMA استفاده کردند. رزین‌های تهیه شده برای جداسازی سرب از آب در فرآیندهای جذب در محیط‌های اسیدی و قلیایی به کار گرفته شدند. کوسا و همکارانش [۱۴] اصلاح نانولوله‌های کربنی چند دیواره را توسط ۸-هیدروکسی کینولین گزارش کردند. نانوذرات اصلاح شده برای جداسازی فلزاتی مانند مس، سرب، روی و کادمیم از محلول‌های آبی به کار گرفته شدند. نانوذرات اصلاح شده ظرفیت جذب بالایی از فلزات سنگین را نشان دادند که دلیل آن می‌تواند ناشی از حضور اتم‌های هیدروژن و اکسیژن باشد. لی و همکارانش [۱۵] از ۸-هیدروکسی کینولین برای اصلاح هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA)<sup>۳</sup> و تهیه نانوذرات HQ-PHEMA/SiO<sub>2</sub> استفاده کردند. ابتدا مونومر HEMA با نانوذرات ژله‌ای سلیکا توسط واکنش‌های پلیمریزاسیون پیوندی واکنش داد. سپس واکنش‌های جایگزینی میان ۸-هیدروکسی کینولین و HEMA/SiO<sub>2</sub> منتهی به تشکیل HQ-PHEMA/SiO<sub>2</sub> به‌عنوان یک ماده کامپوزیتی کی لیتی شد. با بکارگیری این ماده جذب بالایی از یون‌های نیکل و مس دو ظرفیتی مشاهده شد. نوری و همکارانش [۱۶] اصلاح سطح غشاهای سلولز استات محتوی ۸-هیدروکسی کینولین را توسط پوششی از محلول نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل و نانوذرات آهن از طریق یک روش شیمیایی ساده انجام دادند. غشاهای نانوکامپوزیتی پس‌دهی بالایی از فلزات نیکل و کادمیم دو ظرفیتی را به‌دلیل تشکیل کمپلکس میان یون‌های فلزی و ۸-هیدروکسی کینولین نشان دادند.

آسانی کار کردن با آن، سادگی تجهیزات و سازگاری با محیط زیست است. بنابراین فرآیندهای جداسازی غشایی نسبت به دیگر فرآیندهای جداسازی، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه هستند و همین امر منجر به توسعه آن نسبت به دیگر فرآیندهای جداسازی شده است [۳]. در این میان، نانوفیلتراسیون در تصفیه آب به‌دلیل توانایی جداسازی ذرات در مقیاس نانو، جداسازی نمک‌های چندظرفیتی و جداسازی املاح با وزن مولکولی پایین نسبت به دیگر روش‌ها مورد توجه هستند [۴] که توسط نیروی محرکه فشار قادر به جداسازی هستند [۵]. گرفتگی غشا و انباشته شدن آلاینده‌ها روی سطح غشا یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در کاربرد فرآیندهای جداسازی غشایی و غشاهای نانوفیلتراسیون است که در نتیجه آن عملکرد جداسازی غشا کاهش می‌یابد [۶]. از جمله روش‌ها برای کاهش گرفتگی غشا و همچنین افزایش کارایی جداسازی غشایی استفاده از نانوذرات در ساختار و یا سطح غشاهای نانوفیلتراسیون است [۷]. انواع مختلفی از نانوذرات مانند نانوذرات آهن، نانولوله‌های کربنی، تیتانیم اکسید، آلومینیوم اکسید و گرافن اکسید با هدف اصلاح عملکرد غشاها و بهبود خواص ضد گرفتگی غشایی به کار گرفته شده است [۸-۱۱]. ۸-هیدروکسی کینولین (8-HQ)<sup>۱</sup> به‌عنوان یک عامل کی لیتی، پتانسیل بالایی در تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی مانند آهن، کبالت، نیکل و منگنز دارد. ۸-هیدروکسی کینولین دارای ساختار کریستالی و انحلال‌پذیری کم در آب است. شکل ۱ ساختار مولکولی ۸-هیدروکسی کینولین را نشان می‌دهد [۱۲].



شکل ۱ ساختار مولکولی ۸-هیدروکسی کینولین [۱۲]

1. 8-Hydroxyquinoline (8-HQ)
2. Poly Glycidyl Meth Acrylate (PGMA)
3. Hydroxy Ethyl Meth Acrylate (HEMA)

آب (100 mL) بدست آمد و سپس محلول نیترات آهن قطره قطره به آن اضافه شد. در پایان آمونیوم هیدروکسید به محلول آلی- فلزی برای ته نشینی نانوذرات اضافه شد. رسوبهای سیاه رنگ، چندین بار با آب مقطر شسته شدند. نانوذرات به دست آمده در آن برای 24 h در دمای 80 °C خشک شدند. نانوذرات اصلاح شده  $HQ-Fe_3O_4$ : اصلاح نانوذرات آهن با استفاده از 8- هیدروکسی کینولین مطابق با روش کوسا و همکارانش [14] انجام شد. به طور خلاصه، یک محلول اشباع از 8- هیدروکسی کینولین در 1000 mL از آب یونزدایی شده به دست آمد و برای مدت 2 h مخلوط شدند. سپس، محلول تهیه شده برای مدت 1 h تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. محلول تهیه شده برای جابه جایی 8- هیدروکسی کینولین واکنش نداده فیلتر شد. در مرحله بعد مقادیر مورد نظر از نانوذرات آهن به محلول اشباع 8- هیدروکسی کینولین اضافه شد و برای مدت 24 h همزده شد. نانوذرات آهن اصلاح شده توسط فیلتراسیون جدا شده و با آب یونزدایی شده برای جابه جایی 8- هیدروکسی کینولین واکنش نداده شسته شد. در پایان، نانوذرات  $HQ-Fe_3O_4$  در آن برای مدت 24 h در دمای 80 °C خشک شدند.

**روش تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون**

غشاهای نانوفیلتراسیون به روش ریخته گری محلول پلیمری و تغییر فاز توسط روش غوطه وری در حمام آب بدون یون تهیه شدند. در ابتدا پلی اتر سولفون و پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل حفره ساز در دی متیل استامید به عنوان حلال توسط همزن مغناطیسی به مدت 4 h حل شدند. سپس غلظت های مشخصی از نانوذرات سنتز شده و نانوذرات اصلاح شده آهن به محلول به دست آمده در مرحله قبل اضافه شد. عمل همزدن به مدت 4 h دیگر ادامه پیدا کرد.

در پژوهش حاضر، 8- هیدروکسی کینولین برای سنتز نانوذرات  $Fe_3O_4$  و اصلاح نانوذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه، غلظت های مختلف از نانوذرات سنتزی و اصلاح شده برای تهیه غشاهای  $PES/HQ-Fe_3O_4$  و  $PES/Fe_3O_4$  به کار گرفته شد. غشاهای ساخته برای جداسازی منیزیم سولفات به کار گرفته شدند و عملکرد جداسازی غشاها توسط تراوایی آب خالص و پس دهی نمک مورد ارزیابی قرار گرفت. مورفولوژی غشاهای ساخته شده توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شدند.

### مواد و روش انجام آزمایش ها

#### مواد مورد استفاده

پلی اتر سولفون با وزن مولکولی 58000 g/mol و پلی وینیل پیرولیدون<sup>۱</sup> به عنوان حفره زا، دی متیل استامید به عنوان حلال از BASF خریداری شدند. همچنین 8- هیدروکسی کینولین (145/16 g/mol)، نانوذرات آهن با اندازه ذرات کمتر از 20 nm، نیترات آهن 9 آب (403/95  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (g/mol)، برمید ستیل تری متیل آمونیوم (CTAB) (364/45 g/mol)<sup>۲</sup>، آمونیوم هیدروکساید<sup>۳</sup> و استیک اسید همگی از شرکت مرک تهیه شدند. محلول آبی  $MgSO_4$  با غلظت 1 g/L به عنوان خوراک، برای بررسی عملکرد غشا استفاده شد. همه آزمایشات با غلظت نمک ثابت در دمای اتاق و pH=7 انجام شدند.

#### روش سنتز نانوذرات

سنتز نانوذرات  $Fe_3O_4$ : نانوذرات  $Fe_3O_4$  مطابق با روش دیوی [17]، رستم نیا و همکارانش [18] سنتز شد. به طور خلاصه، سنتز نانوذرات توسط 8- هیدروکسی کینولین و نیترات آهن 9 آب (III) در نسبت وزنی 1:3 با مخلوط کردن در دمای اتاق به دست آمد. مقدار 0.3435 g از CTAB در آب حل شد و به محلول به دست آمده از مرحله قبل اضافه شد. محلول 8- هیدروکسی کینولین با حل شدن 8- هیدروکسی کینولین در مخلوطی از استیک اسید (0.04 mL) و

1. Poly Vinyl Pyrrolidone (PVP)  
2. Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)  
3. Ammonium Hydroxide

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

که جرم خشک، جرم خیس غشاهای، دانسیته آب و حجم غشا ( $\text{cm}^3$ ) به ترتیب توسط  $W_w$ ،  $W_d$ ،  $\rho_f$  و  $V_m$  مشخص شده‌اند. همچنین  $\varepsilon$ ،  $L$ ،  $A$ ،  $Q$  به ترتیب تخلخل، ضخامت غشا، مساحت و دبی آب خالص ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) عبوری از غشا هستند. مقدار  $\mu$  و  $\Delta p$  به ترتیب  $8/9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$  و  $0/45 \text{ MPa}$  هستند. عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده شامل شار آب عبوری و میزان پس‌دهی نمک توسط معادلات ۳ و ۴ تعیین شد:

$$J_{w,l} = \frac{V}{A \times t} \quad (3)$$

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (4)$$

که حجم آب خالص عبوری از غشا، سطح مقطع موثر غشا و زمان توسط  $V$ ،  $A$  ( $\text{m}^2$ )،  $t$  (h) نام‌گذاری شده‌اند. همچنین  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت محلول خوراک ورودی و محلول نمک عبور کرده از غشا است که هر دو با استفاده از دستگاه هدایت سنج (Ohaus Corporation, S/N B143385306, and USA) اندازه‌گیری می‌شوند.

#### ارزیابی و تحلیل نتایج عملکرد غشاهای تهیه شده

#### ارزیابی آنالیز FTIR از نانوذرات و غشاهای تهیه شده

طیف FTIR در گستره ۵۰۰ تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  برای تشخیص سنتز نانوذرات به‌کار گرفته شد.

محلول پلیمری به‌دست آمده برای مدت ۳۰ min در دستگاه آلتراسونیک<sup>۱</sup> جهت پخش بهتر نانوذرات قرار گرفت. در ادامه محلول پلیمری جهت حذف حباب‌های حل شده در آن به مدت ۲۴ h در محیط نکه داشته شدند. سپس محلول پلیمری توسط یک فیلم‌کش با ضخامت ۱۵۰ میکرون روی شیشه ریخته‌گری شدند و فوراً درون حمام آب یون‌زدایی شده قرار داده شدند. برای تکمیل فرآیند تبادل بین حلال و غیرحلال، غشاهای آماده شده به مدت ۲۴ h درون ظرف حاوی آب یون‌زدایی شده نکه داشته شدند. جدول ۱ ترکیبات محلول پلیمری در این مطالعه را نشان می‌دهد.

#### روش‌های ارزیابی نانوذرات و غشا

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)<sup>۲</sup> جهت بررسی تشکیل پیوندهای ایجاد شده در نانوذرات تهیه شده و همچنین حضور نانوذرات در غشا انجام شد. آنالیز FTIR در گستره طول موج ۵۰۰ تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. همچنین مورفولوژی و ساختار غشاهای تهیه شده در این مطالعه توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۳</sup> در بزرگ‌نمایی‌های مختلف و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)<sup>۴</sup> انجام شد. تخلخل غشایی و متوسط اندازه حفرات در غشاهای تهیه شده توسط معادلات ۱ و ۲ به‌دست آمد [۱۹-۲۱]:

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

جدول ۱ ترکیب محلول‌های غشایی برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون

غشا	دی متیل استامید (%.wt)	پلی اتر- سولفون (%.wt)	پلی وینیل پیرولیدون (%.wt)	نسبت وزن نانو ذره به مجموع وزن اجزای جامد (w/w)
M1	۱۸/۰۰	۱۸	۱	۰
M2	۸۰/۹۵	۱۸	۱	۰/۰۵
M3	۸۰/۹۰	۱۸	۱	۰/۱۰
M4	۸۰/۵۰	۱۸	۱	۰/۵۰

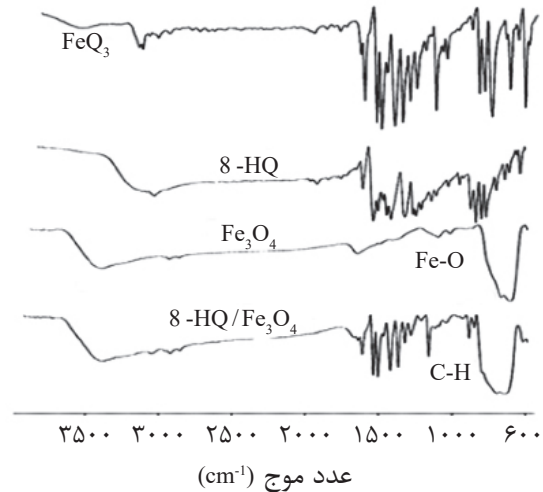
1. Ultrasonic
2. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)
3. Scanning Electron Microscopy (SEM)
4. Atomic Force Microscope (AFM)

تشکیل ذرات در اندازه نانومتر است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است متوسط اندازه نانوذرات برای نانوذرات  $\text{HQ-Fe}_3\text{O}_4$  حدود  $17/08 \text{ nm}$  و برای نانوذرات  $\text{FeQ}_3$  حدود  $36/61 \text{ nm}$  به دست آمد.

#### ارزیابی مورفولوژی غشا

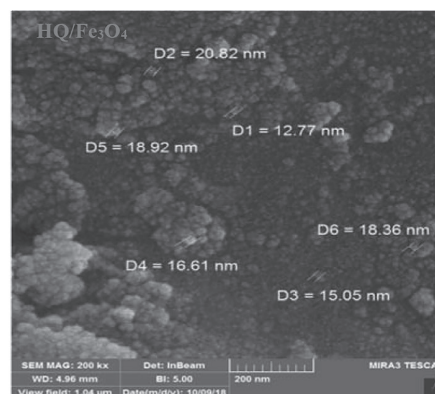
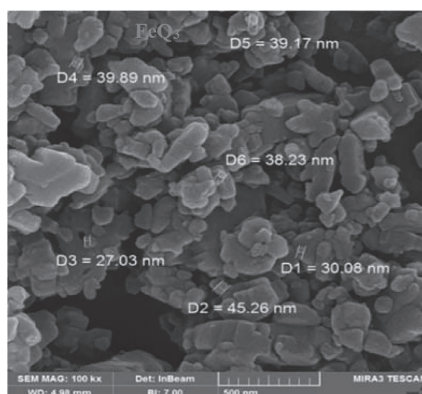
عکس‌های میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از مقاطع عرضی غشاها در شکل ۴ نشان داده شده است. تصاویر وجود ساختار نامتقارن با دو لایه شامل یک لایه گزینشی و یک لایه نگه دارنده متخلخل را تأیید می‌کنند. نانوذرات اصلاح شده  $\text{HQ-Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{FeQ}_3$  آبدوستی غشا را به دلیل وجود گروه‌های آبدوستی غشاها نرخ تبادل میان حلال و غیرحلال (آب) افزایش می‌یابد که نتیجه آن تشکیل حفرات بیشتر و کانال‌های طولی‌تر است [۲۳-۲۵]. جدول ۲ بهبود تخلخل و افزایش اندازه متوسط حفرات غشایی را با شرکت نانوذرات تأیید می‌کند. تخلخل غشایی از  $61/13\%$  برای غشای بدون نانوذره به  $77/21\%$  برای غشای M3 محتوی نانوذرات  $\text{HQ-Fe}_3\text{O}_4$  افزایش می‌یابد. سپس همان‌طور که از تصاویر سطح مشخص است، با افزایش بیشتر نانوذرات، مقدار تخلخل کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تجمع نانوذرات در سطح غشا و پر شدن حفرات غشایی باشد. همچنین، بالاترین میزان تخلخل برای M3 محتوی نانوذرات  $\text{FeQ}_3$  حدود  $75/67\%$  به دست آمد.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پیک‌های موجود در  $3000$  تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور گروه‌های هیدروکسیل می‌شود.

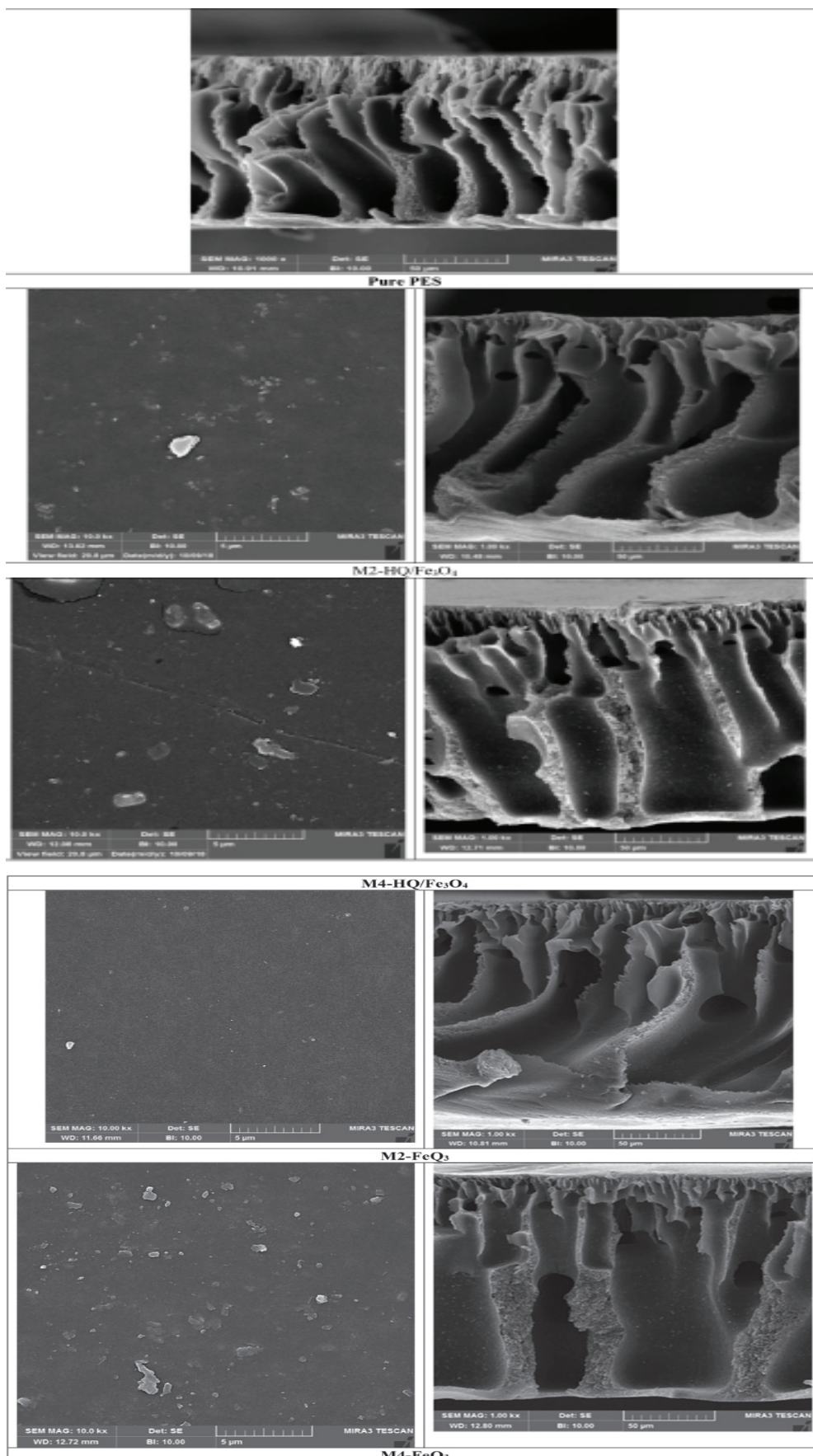


شکل ۲ آنالیز FTIR از ۸-هیدروکسی کینولین، نانوذرات  $\text{FeQ}_3$  و  $\text{HQ/Fe}_3\text{O}_4$

پیک ظاهر شده در  $1275 \text{ cm}^{-1}$  مرتبط به حضور گروه‌های C-N-C است. پیک‌های موجود در نواحی زیر  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ( $738$ ،  $620$  و  $824 \text{ cm}^{-1}$ ) مربوط به حضور گروه‌های CH در کینولین است. پیک موجود در  $1570 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشندگی گروه‌های C-C دارد. همچنین، پیک‌های موجود در  $1492$  و  $1462 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های فیل و پریدیل در ۸-هیدروکسی کینولین است [۱۷، ۱۸، ۲۲]. همچنین تصاویر SEM از نانوذرات  $\text{FeQ}_3$  و نانوذرات اصلاح شده  $\text{HQ-Fe}_3\text{O}_4$  در شکل ۳ نشان داده شده است که نشان دهنده



شکل ۳ تصاویر SEM نانوذرات  $\text{FeQ}_3$  و  $\text{HQ/Fe}_3\text{O}_4$



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از سطح و مقاطع عرضی غشاهای

جدول ۲ تغییرات تخلخل و میانگین اندازه حفرات غشا با شرکت مقادیر مختلف نانوذرات

میانگین اندازه حفرات (m)		تخلخل (%)		غشا
FeQ <sub>3</sub>	HQ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeQ <sub>3</sub>	HQ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
۶/۱×۱۰ <sup>-۸</sup>		۶۱/۱۳		M1
۶/۴×۱۰ <sup>-۸</sup>	۳/۴×۱۰ <sup>-۸</sup>	۶۴/۲۵	۶۶/۱۲	M2
۷/۱×۱۰ <sup>-۸</sup>	۴/۷×۱۰ <sup>-۸</sup>	۷۵/۶۷	۷۷/۲۱	M3
۸/۵×۱۰ <sup>-۸</sup>	۹/۷×۱۰ <sup>-۸</sup>	۷۳/۲۵	۷۲/۸۵	M4

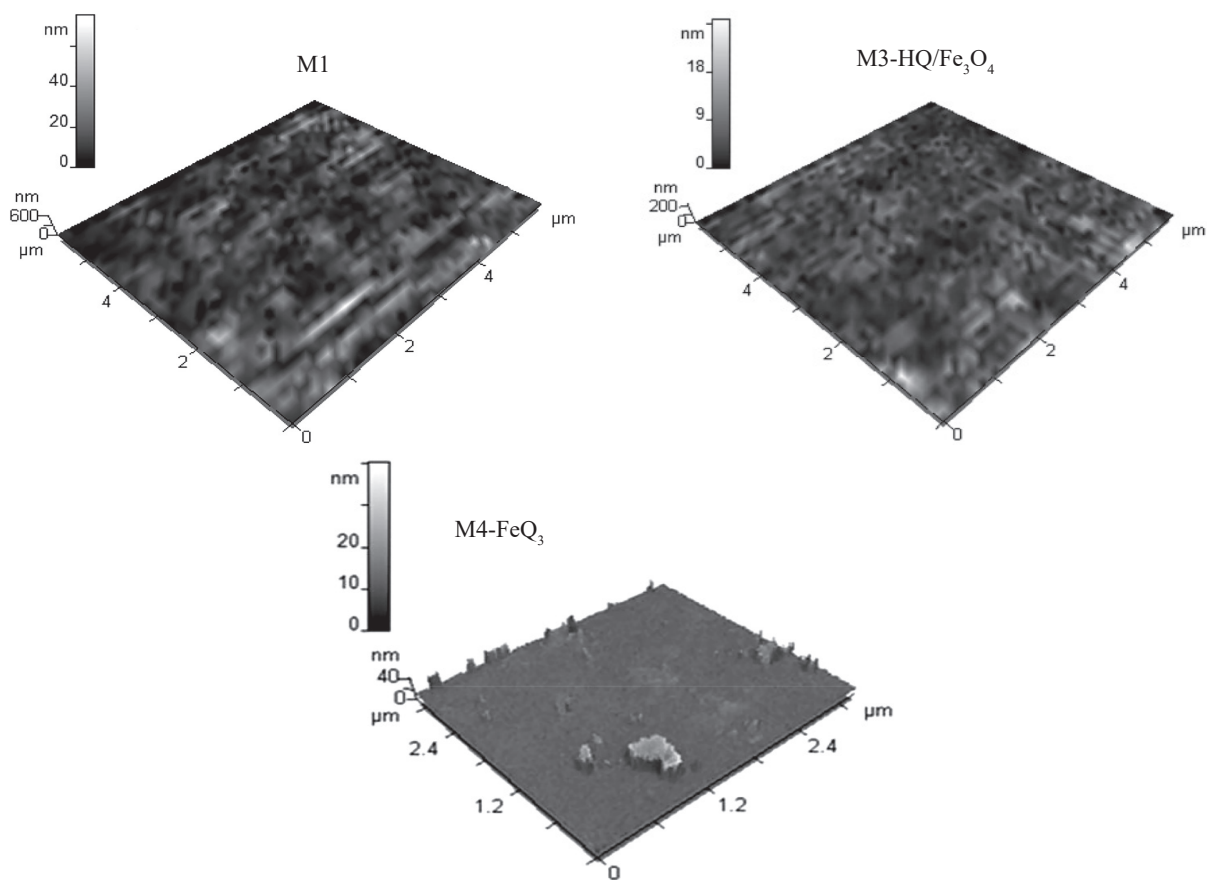
شکل ۶ واضح است میزان شار عبوری در نمونه‌های محتوی ۰/۵٪ وزنی نانوذرات برای غشای M4، بالاترین مقدار است. بالاترین میزان شار آب خالص عبوری برای غشای M4 حدود ۱۷/۶ L/m<sup>2</sup>h به دست آمد که مطابق با کاهش زاویه تماس به دلیل افزایش گروه‌های آبدوست هیدروکسیل و همچنین اندازه بالای حفرات غشا است. همچنین اختلاف قابل ملاحظه‌ای از شار آب خالص با به کار بردن هر دو نوع نانوذره در غشای پلی اتر سولفون مشاهده نشد. شکل ۷ تغییرات پس‌دهی نمک منیزیم سولفات را در مقادیر مختلف نانوذرات سنتر شده نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است غشای M4 بالاترین میزان پس‌دهی نمک با مقدار ۰/۹۱٪ برای غشاهای PES/HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و ۰/۸۶٪ را برای غشاهای PES/FeQ<sub>3</sub> نشان می‌دهد که علت آن می‌تواند به حضور گروه‌های با بار منفی روی سطح غشا نسبت داده شود زیرا گروه‌های منفی روی سطح غشا، یون‌های حاوی بارهای منفی SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> را پس می‌زنند. بنابراین نیروهای دافعه الکترواستاتیک میان سطح غشا و یون‌های موجود در محلول یکی از عوامل جهت افزایش انتخاب‌پذیری یون‌ها توسط غشا است. هر چند که حضور گروه‌های آبدوست در سطح غشا، تجمع و رسوب ذرات محلول در آب را روی سطح غشا کاهش می‌دهند که همین امر یکی دیگر از عوامل مهم برای افزایش انتخاب‌پذیری غشا است. حضور گروه‌های عاملی آبدوست مانند هیدروکسیل روی سطح غشا، لایه‌ای از مولکول‌های آب را روی سطح غشا ایجاد می‌کند.

همان‌طور که از تصاویر SEM و مقادیر محاسبه شده میانگین اندازه حفرات در جدول ۲ مشخص است، بالاترین اندازه حفرات در بالاترین غلظت نانوذرات (در ۰/۵٪ از نانوذرات) است که می‌تواند به دلیل تشکیل حفرات غشایی در طی مهاجرت نانوذرات به سطح غشا در طی فرآیند تبادل فازی باشد. مورفولوژی سطح غشاها توسط تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. شکل ۵ تصاویر AFM را برای غشاهای پلی‌اترسولفون خالص و غشاهای با کمترین زبری سطح نشان می‌دهد. تغییرات زبری سطح غشاها توسط فاکتورهای زبری سطح مانند متوسط زبری (R<sub>a</sub>) و ماکزیمم ارتفاع زبری‌ها (R<sub>max</sub>) در جدول ۳ گزارش شده است. با شرکت نانوذرات زبری سطح غشاها کاهش پیدا کرد و سطح غشاها صاف‌تر از غشای خالص شد.

متوسط زبری سطح از ۵/۴۱۱ nm در غشای خالص به مقدار ۱/۰۱ nm در غشای محتوی ۰/۱٪ وزنی از نانوذرات HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M3) رسید. همچنین M4 در ۰/۵٪ وزنی از نانوذرات FeQ<sub>3</sub> کمترین میزان زبری سطح را در میان غشاهای PES/FeQ<sub>3</sub> نشان داد که دلیل آن می‌تواند پر شدن حفرات سطح غشا با نانوذرات باشد.

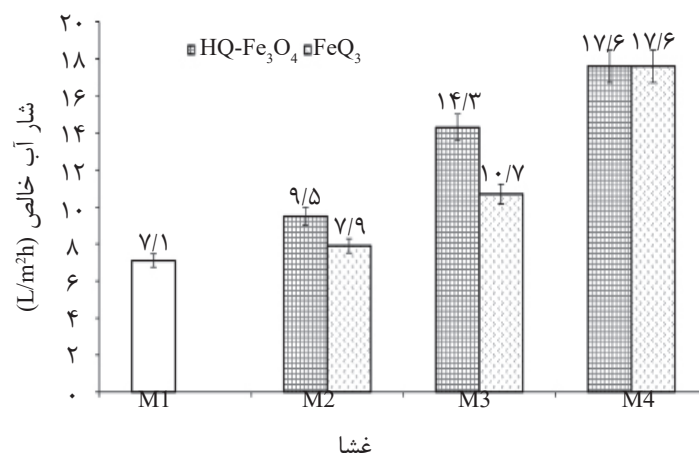
#### بررسی عملکرد جداسازی غشاها

شکل ۶ افزایش شار آب خالص را در نتیجه شرکت نانوذرات در غشای پلی‌اترسولفون نشان می‌دهد. این تغییرات متناسب با کاهش زاویه تماس است که در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که از



شکل ۵ تصاویر AFM از غشای پلی اترسولفون خالص و M3 در ۱٪ وزنی از نانوذرات HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و M4 در ۵٪ از نانوذرات FeQ<sub>3</sub>

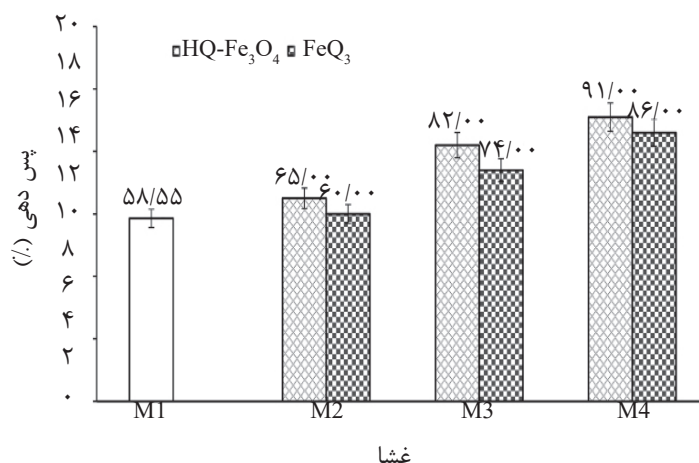
جدول ۳ پارامترهای زبری سطح غشا		
R <sub>max</sub> (nm)	R <sub>a</sub> (nm)	غشا
۳۳/۱	۵/۴۱۱	M1
۵/۷۲	۱/۰۱	M3-HQ/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۱۱/۲۵	۱/۲۵	M4-FeQ <sub>3</sub>



شکل ۶ شار آب خالص عبوری از غشاهای تهیه شده



جدول ۴: زوایای تماس ( $\theta$ ) با شرکت نانوذرات در پلی اتر سولفون		
غشا	PES/HQ-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PES/FQ <sub>3</sub>
M1	۶۸/۰	۶۸/۰
M2	۵۷/۴	۶۱/۲
M3	۴۸/۳	۴۹/۲
M4	۳۸/۳	۳۶/۷

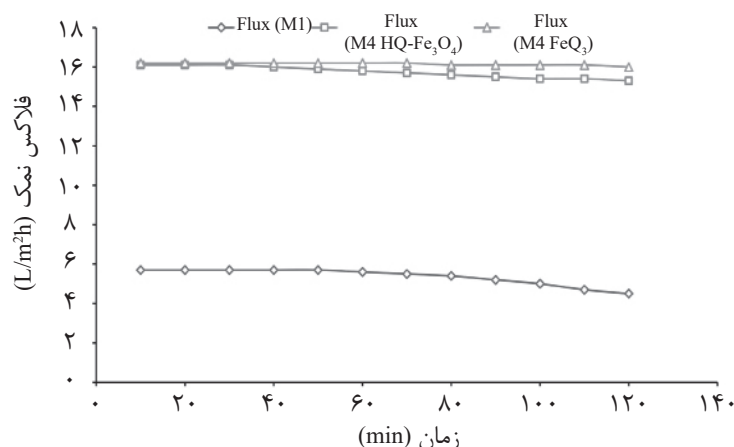


شکل ۷ اثر نانوذرات بر میزان پس‌دهی نمک منیزیم سولفات

#### ارزیابی عملکرد گرفتگی غشاهای تهیه شده

مهم‌ترین فاکتور برای کاهش گرفتگی غشا، بهبود خواص سطحی به ویژه آبدوستی آن است. با افزایش گروه‌های آبدوست در سطح غشا می‌توان تا حدود زیادی خواص ضد گرفتگی غشاها را بهبود داد. شکل ۸ تغییرات شار محلول حاوی نمک منیزیم سولفات را با زمان برای غشاهای خالص و غشاهای شامل ۵٪ وزنی از نانوذرات HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و FeQ<sub>3</sub> نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود M4 بهترین عملکرد را با زمان نسبت به غشای M1 دارد.

که علاوه بر افزایش شار آب خالص، مانع عبور مولکول‌های منیزیم سولفات می‌شود وجود گروه‌های هیدروکسیل در طیف FTIR واضح هستند. ۸- هیدروکسی کینولین دارای توانایی بالا در ایجاد کمپلکس با یون‌های فلزی مانند آهن، کبالت، نیکل، منگنز و غیره است که می‌تواند منتهی به جذب آلاینده‌های فلزی شود [۱۲]. البته باید توجه داشت جذب یون‌های فلزی منیزیم توسط ۸- هیدروکسی کینولین از عوامل مهم برای جذب یون‌های منیزیم سولفات توسط غشا است که منتهی به افزایش پس‌دهی یون‌ها می‌شود.



شکل ۸ تغییرات شار محلول نمک عبوری با زمان برای غشاهای بدون نانوذره (M1) و غشاهای محتوی ۰/۵٪ وزنی از نانوذرات (M4)

### نتیجه گیری

نانوذرات رسید. همچنین، بالاترین میزان دفع منیزیم سولفات در غشای M4 با مقادیر ۰/۹۱٪ و ۰/۸۶٪ برای غشای محتوی نانوذرات HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و FeQ<sub>3</sub> به ترتیب رسید که دلیل آن را می توان به تشکیل کپلکس یون های منیزیم با ۸- هیدروکسی کینولین و همچنین وجود نیروهای دافعه الکترواستاتیک نسبت داد. همچنین، بررسی های تغییرات شار محلول حاوی نمک با زمان نشان داد که شرکت نانوذرات سنتز شده توانایی بالایی جهت بهبود عملکرد غشاها دارند به طوری که غشای محتوی ۰/۵٪ وزنی نانوذرات بهترین عملکرد را نشان داد.

در پژوهش حاضر ۸- هیدروکسی کینولین برای اصلاح نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و همچنین سنتز نانوذرات FeQ<sub>3</sub> به کار گرفته شد. سپس غشاهای بر پایه ی پلی اتر سولفون با شرکت مقادیر مختلف نانوذرات ساخته شد. عملکرد جداسازی غشاهای ساخته شده با استفاده از محلول آبی منیزیم سولفات ارزیابی شد. در پایان مشخص شد که به دلیل حضور گروه های آبدوست هیدروکسیل در نانوذرات، میزان شار آب خالص عبوری از غشاها افزایش یافت و به حداکثر مقدار خود (۱۷/۶ L/m<sup>2</sup>h) در ۰/۵٪ وزنی

### مراجع

- [1]. Mulder M (1996) Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [2]. Fane AG, Tang CY, Wang R (2011) Membrane technology for water: Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis, in: P. Wilderer (Ed.) Treatise on water science, Elsevier Science, Amsterdam; Hackensack, NJ, 301-335.
- [3]. Rana D, Matsuura T (2010) Surface modifications for antifouling membranes, Chemical Reviews, 110: 2448-2471.
- [4]. Gullinkala T (2010) Evaluation of Poly (Ethylene Glycol) Grafting as a Tool for Improving Membrane Performance, in: The University of Toledo.
- [5]. Baker RW (2004) Membrane Technology and Applications, John Wiley and Sons Ltd., England.
- [6]. See Toh YH (2005) Green asymmetric molecule manufacture using organic solvent nanofiltration and homogeneous catalyst recycle, in: Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College - London, London SW7 2BY, UK.
- [7]. Ying Y, Ying W, Li Q, Meng D, Ren G, Yan R, Peng X (2017) Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification, Applied Materials Today, 7: 144-158.
- [8]. Zhang M, Guan K, Ji Y, Liu G, Jin W, Xu N (2019) Controllable ion transport by surface-charged graphene oxide membrane, Nature communications, 10: 1-8.
- [9]. Sianipar M, Kim SH, Iskandar F, Wenten IG (2017) Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges, RSC Advances, 7: 51175-51198.

- [10]. Madhura L, Singh S, Kanchi S, Sabela M, Bisetty, Inamuddin K (2019) Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 17: 65-121.
- [11]. Lingamdinne LP, Koduru JR, Karri RR (2019) A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification, *Journal of Environmental Management*, 231: 622-634.
- [12]. Abdali N, Marjani A, Heidary F, Adimi M (2017) Fabrication of PVA coated PES/PVDF nanocomposite membranes embedded with in situ formed magnetite nanoparticles for removal of metal ions from aqueous solutions, *New Journal of Chemistry*, 41: 6405-6414.
- [13]. Liu C, Sun X, Liu L, Liu J, Qi M, An H (2016) Synthesis of 8-Hydroxyquinoline-functionalized polyglycidyl methacrylate resin and its efficient adsorption and desorption for Pb (II), *Desalination Water Treatment*, 57: 18425-18437.
- [14]. Kosa SA, Al-Zhrani G, Salam MA (2012) Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline, *Chemical Engineering Journal*, 181: 159-168.
- [15]. Li Y, Gao B, Fang X (2013) Preparation of 8-hydroxyquinoline-type composite chelating material HQ-PHEMA/SiO<sub>2</sub> and its adsorption behavior for heavy metal ions, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 88: 1459-1467.
- [16]. Nouri M, Marjani A, Tajdari M, Heidary F, Salimi M (2018) Preparation of cellulose acetate membrane coated by PVA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite thin film: an in situ procedure, *Colloid Polymer Science*, 296: 1213-1223.
- [17]. Devi VB, Arulmozhichelvan P, Murugakoothan P (2017) Synthesis and characterization of Znq2 and Znq2: CTAB particles for optical applications, *Bulletin of Materials Science*, 40: 1049-1053.
- [18]. Roostamnia S, Gholipour B, Liu X, Wang Y, Arandiyani H (2018) NH<sub>2</sub>-coordinately immobilized tris (8-quinolinolato) iron onto the silica coated magnetite nanoparticle: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-FeQ<sub>3</sub> as a selective Fenton-like catalyst for clean oxidation of sulfides, *Journal of colloid interface science*, 511: 447-455.
- [19]. Rahimpour A, Jahanshahi M, Rajaeian B, Rahimnejad MJ (2011) TiO<sub>2</sub> entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: Preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties, *Desalination*, 278: 343-353.
- [20]. Mansourpanah Y, Madaeni S, Rahimpour A, Farhadian A, Taheri A (2009) Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO<sub>2</sub> photo-catalyst: performance, characterization and fouling-resistant capability, *Journal of Membrane Science*, 330: 297-306.
- [21]. Bagheripour E, Moghadassi A, Hosseini S, Van der Bruggen B, Parvizian F (2018) Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: Chromium removal and antifouling enhancement, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 62: 311-320.
- [22]. Shahedi Z, Jafari MR, Zolanvari AA (2017) Synthesis of ZnQ<sub>2</sub>, CaQ<sub>2</sub>, and CdQ<sub>2</sub> for application in OLED: optical, thermal, and electrical characterizations, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28: 7313-7319.
- [23]. Bagheripour E, Moghadassi A, Hosseini S, Ray M, Parvizian F, Van der Bruggen B (2012) Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles, *Chemical Engineering Research Design*, 132: 812-821.
- [24]. Farjami M, Moghadassi A, Vatanpour V, Hosseini SM, Parvizian F (2018) Preparation and characterization of a novel high-flux emulsion polyvinyl chloride (EPVC) ultrafiltration membrane incorporated with boehmite nanoparticles, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 72: 144-156.
- [25]. Mehrmia MR, Mojtahedi YM, Homayoonfal M (2015) What is the concentration threshold of nanoparticles within the membrane structure? A case study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSf nanocomposite membrane, *Desalination*, 372: 75-88.



# The Comparison of Separation Performance of Nanofiltration Membranes by HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> And Feq<sub>3</sub> Nanoparticles Including 8-Hydroxyquinoline

Saeed Ansari, Abdolreza Moghadassi\* and Sayed Mohsen Hosseini

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran.

a-moghadassi@araku.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4027.2831

Received: December/31/2019

Accepted: May/29/2020

## Introduction

Membranes technology is one of the attractive technologies in separation processes.

Meanwhile, nanofiltration membranes as a filtration membrane show high separation performance for monovalent and multivalent salts.

One of the most methods for improvement of nanofiltration membrane performance is to introduce the incorporation of organic and organic materials into the membrane matrix which it leads to enhance physic-chemical properties, separation performance and fouling resistance of the membrane [1-3].

The use of hydrophilic nanomaterials such as graphene oxide, metal oxide nanoparticles, carbon nanotubes for the membrane preparation have been reported in many studies [4].

8-hydroxyquinoline (8-HQ) was known as chelating agent in analytical chemistry because of high potential in creating complex with metal ions such as Fe, Co, Ni, and Mn. 8-HQ has a crystalline structure with low water solubility [5]. This material has been used to fabrication different adsorbents [6, 7].

In this study, 8-HQ is applied for the synthesis of FeQ<sub>3</sub> nanoparticles and modification of HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Afterwards, nanoparticles were incorporated into the PES as membrane matrix. The

prepared membranes were characterized by FTIR, SEM and AFM analysis. The separation performance of prepared membrane was examined by pure water flux and rejection of MgSO<sub>4</sub>.

## Materials and methods

### Materials

Polyethersulfone (PES Ultrason E6020P with MW = 58,000g/mol) was supplied by BASF. N, N-Dimethyl acetamide (DMAc) (87.12 g/mol), deionized water and PVP (Merck Inc., Germany) were used as solvent, nonsolvent and pore-former in membrane fabrication respectively.

8-hydroxyquinoline (145.16 g/mol), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (403.95 g/mol), Cetyl trimethyl ammonium bromide (364.45 g/mol), Ammonia hydroxide and Acetic Acid were obtained from Merck Inc.; in addition, 8-hydroxyquinoline (145.16 g/mol), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs (Less than 20 nm) and MgSO<sub>4</sub> were provided by Merck Inc., Germany.

### Membrane Preparation

The nanofiltration membranes were prepared from the phase inversion method.

The blend membranes with 17wt.% and 1wt.% PES and PVP were dissolved into the DMAc, and they were stirred for 5h.

The different concentrations of nanoparticles were added to the polymeric solution in the prior section, and the time of stirring that was continued for another was 4 hours. Then the casting solution was sonicated for 1 h for better dispersion of nanoparticles. After removing air bubbles from the homogeneous solution during the 6 hours. The prepared solution was casted on a glass plate by an applicator. Afterwards, the casted membranes were soaked into the deionized water for complete phase inversion process. The fabricated membranes were coated with M1, M2, M3, M4 in 0, 0.05, 0.1 and 0.5 wt.% of HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeQ<sub>3</sub> nanoparticles.

## Results and Discussion

### Membrane Analysis

The synthesized 8-HQ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeQ<sub>3</sub> nanoparticles were characterized by FTIR spectra.

The FTIR spectra in the range of 500 to 4000 cm<sup>-1</sup> are shown in Figure 1 for 8-HQ, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 8-HQ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeQ<sub>3</sub> nanoparticles.

All spectra show characteristic peaks of nanoparticles and 8-HQ in the broad of 3404–3062 cm<sup>-1</sup> which attributed to the stretching vibration of hydroxy groups in nanoparticles and phenolic hydroxyl groups in 8-HQ with intermolecular interactions.

The aromatic amine resonance (C–N–C) is characterized at the peak of 1275 cm<sup>-1</sup>. The strong peaks in the range of 824 cm<sup>-1</sup> (region below 1000 cm<sup>-1</sup>) attributed to the out-of-plane CH wagging vibrations of the quinoline groups. Moreover, C–C stretching vibration was assigned by peak 1574 cm<sup>-1</sup>. The displayed bands at 1497 and 1464 cm<sup>-1</sup> may be ascribed to pyridyl and phenyl groups of 8-HQ. Also, absorption peaks of at 574 and 631 cm<sup>-1</sup> show the presence of Fe–O groups in synthesized 8-HQ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [8–10]. In Figure 2, the SEM images of modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeQ<sub>3</sub> nanoparticles are shown. The average size of HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeQ<sub>3</sub> nanoparticles which were obtained was 17.08 nm and 36.61 nm respectively.

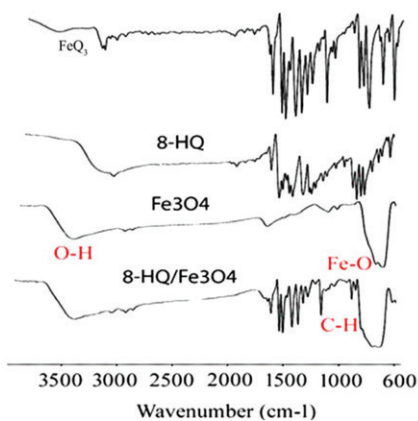


Fig. 1 FTIR analysis of synthesized nanoparticles.

SEM images of the fabricated membranes show the asymmetric structure of membranes including a selective layer and a porous layer as membrane supporter as shown in Figure 3. By introducing nanoparticles, membrane porosity improved because of present hydrophilic groups into the membrane structure [11–13].

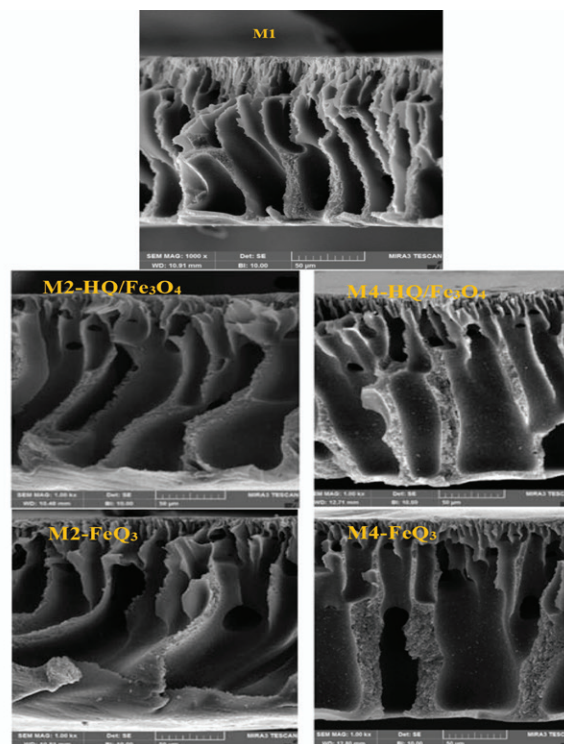


Fig. 3 SEM image of fabricated membranes.

AFM analysis was applied to the characterization of surface morphology of the fabricated membranes. By introducing nanoparticles, mean averages roughness (Ra) of membranes decreased compared with neat PES. Because the membrane cavities fill with hydrophilic synthesized nanoparticles.

### Separation Performance of Fabricated Membranes

The hydrophilic groups of nanoparticles enhanced membrane hydrophilicity and pure water flux as clear in Figure 4. The highest pure water flux (17.6 L/m<sup>2</sup>h) was observed for M4 in 0.5 wt.% of nanoparticles.

Moreover, MgSO<sub>4</sub> rejection enhanced from 58% in pure PES to 91% and 86% in 0.5 wt.% of HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeQ<sub>3</sub> nanoparticles, respectively which can be explained by present negative charges on the membrane surface and electrostatic repulsion of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions and the formation of complex between 8-hydroxyquinoline and Mg<sup>2+</sup> and thus the adsorption of MgSO<sub>4</sub> ions (see Figure 5).

The fouling resistance of the fabricated membranes was evaluated by the changes of MgSO<sub>4</sub> flux versus time as shown in Figure 6. As clear in this Figure, MgSO<sub>4</sub> flux improved for modified membranes compared with the pure PES membrane.

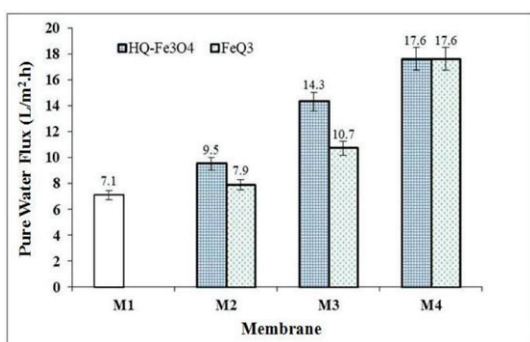


Fig. 4 Pure water flux of prepared membranes.

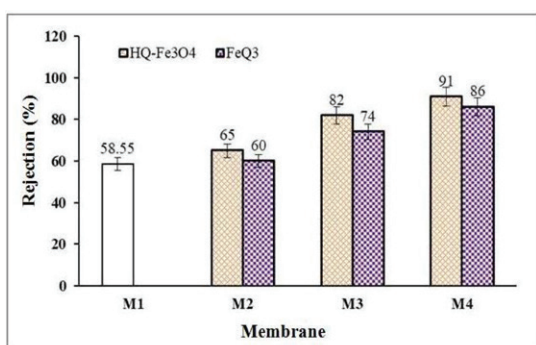


Fig. 5 MgSO<sub>4</sub> rejection of prepared membranes.

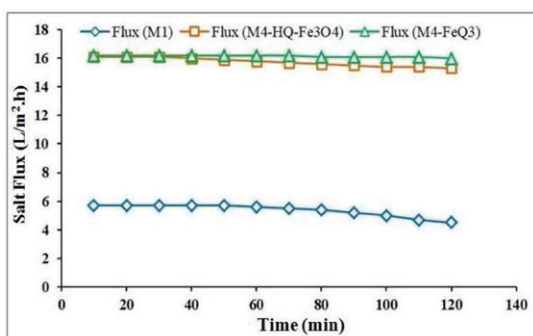


Fig. 6 The alteration of MgSO<sub>4</sub> flux versus time of pure membrane (M1) and PES/HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and PES/FeQ<sub>3</sub> membranes in 0.5 wt.% of nanoparticles (M4).

**Conclusion**

In this study, 8-hydroxyquinoline was used to synthesize new nanoparticles. Then synthesized nanoparticles were applied to construct PES-based membranes. The fabricated membranes showed high separation performance with pure water flux of 17.6 L/m<sup>2</sup>h and MgSO<sub>4</sub> 91% and 86% at 0.5 wt.% of HQ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeQ<sub>3</sub> nanoparticles.

**References**

- Mulder M (1996) Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Fane AG, Tang CY, Wang R (2011) Membrane technology for water: Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis, in: P. Wilderer (Ed.) Treatise on water science, Elsevier Science, Amsterdam; Hackensack, NJ,

- 301-335.
- Rana D, Matsuura T (2010) Surface modifications for antifouling membranes, Chemical reviews, 110, 2448-2471.
- Zhang M, Guan K, Ji Y, Liu G, Jin W, Xu N (2019) Controllable ion transport by surface-charged graphene oxide membrane, Nature communications, 10, 1-8.
- Sianipar M, Kim SH, Iskandar F, Wenten IG (2017) Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges, RSC Advances, 7, 51175-51198.
- Liu C, Sun X, Liu L, Liu J, Qi M, An H (2016) Synthesis of 8-Hydroxyquinoline-functionalized polyglycidyl methacrylate resin and its efficient adsorption and desorption for Pb (II), Desalination Water Treatment, 57, 18425-18437.
- Kosa SA, Al-Zhrani G, Salam MA (2012) Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline, Chemical Engineering Journal, 181, 159-168.
- Devi VB, Arulmozhichelvan P, Murugakoothan P (2017) Synthesis and characterization of Znq2 and Znq2: CTAB particles for optical applications, Bulletin of Materials Science, 40, 1049-1053.
- Shahedi Z, Jafari MR, Zolanvari AA (2017) Synthesis of ZnQ<sub>2</sub>, CaQ<sub>2</sub>, and CdQ<sub>2</sub> for application in OLED: optical, thermal, and electrical characterizations, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28, 7313-7319.
- Rostamnia S, Gholipour B, Liu X, Wang Y, Arandiyan H (2018) NH<sub>2</sub>-coordinately immobilized tris (8-quinolinolato) iron onto the silica coated magnetite nanoparticle: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-FeQ<sub>3</sub> as a selective Fenton-like catalyst for clean oxidation of sulfides, Journal of colloid interface science, 511, 447-455.
- Bagheripour E, Moghadassi A, Hosseini S, Ray M, Parvizian F, Van der Bruggen B (2012) Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles, Chemical Engineering Research Design, 132, 812-821.
- Farjami M, Moghadassi A, Vatanpour V, Hosseini SM, Parvizian F (2018) Preparation and characterization of a novel high-flux emulsion polyvinyl chloride (EPVC) ultrafiltration membrane incorporated with boehmite nanoparticles, Journal of Industrial Engineering Chemistry, 72, 144-156.
- Mehrnia MR, Mojtahedi YM, Homayoonfal M (2015) What is the concentration threshold of nanoparticles within the membrane structure? A case study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSf nanocomposite membrane, Desalination, 372, 75-88.