



Semnan University



Research Article

# Fabrication and Performance Evaluation of the Polyamide Thin Film Composite Membrane in Desalination and Removal of Naproxen from Aqueous Solutions

Masoud Nasiri<sup>1</sup>, Sara Abdi<sup>1\*</sup>

Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Semnan University, Semnan 35131-19111, Iran

## PAPER INFO

### Article history:

Received: 03/Apr/2024

Revised: 14/Oct/2024

Accepted: 17/Nov/2024

### Keywords:

Nanofiltration,  
Thin film composite membrane,  
Interfacial polymerization,  
Desalination, Naproxen.

## ABSTRACT

The aim of this study is to remove the non-steroidal anti-inflammatory drug naproxen from aqueous solutions using a polyethersulfone (PES)-based thin film composite (TFC) membrane. This nanofiltration membrane was fabricated using the interfacial polymerization (IP) method and by forming an active polyamide layer on the microporous substrate surface. The morphology, roughness, and surface charge of the synthesized composite membrane were investigated using the field emission scanning electron microscope (FESEM), atomic force microscopy (AFM), and zeta potential, respectively. To evaluate the performance of the fabricated nanofiltration membrane, the rejection rate of monovalent and divalent salts of NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> and MgSO<sub>4</sub> was measured. The obtained results showed that the rejection rate of salts containing divalent sulfate anion, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub>, at the operating pressure of 4 bar is equal to 90.5% and 61.8%, respectively. The result of this research can create a broad perspective regarding the use of thin film composite membranes in the removal of naproxen as a hydrophobic drug from aqueous solutions.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33675.2264>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Assistant professor of chemical engineering. E-mail address: s.abdi@semnan.ac.ir

How to cite this article: Abdi, S., & Nasiri, M. (2024). Fabrication and Performance Evaluation of the Polyamide Thin Film Composite Membrane in Desalination and Removal of Naproxen from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 339-364. (in Persian)

## ساخت و بررسی عملکرد غشای کامپوزیتی لایه نازک پلی آمیدی در نمک زدایی و حذف

## ناپروکسن از محلول های آبی

مسعود نصیری، سارا عبدی\*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان ۱۹۱۱۱-۳۵۱۳۱، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۱/۱۵	
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۲۳	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۸/۲۷	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
نانوفیلتراسیون، غشای کامپوزیتی لایه نازک، پلیمریزاسیون بین سطحی، نمک زدایی، ناپروکسن.	هدف از این مطالعه، حذف داروی ضد التهابی غیر استروئیدی ناپروکسن از محلول های آبی به کمک غشای کامپوزیتی لایه نازک (TFC) بر پایه پلی اترسولفون (PES) می باشد. این غشای نانوفیلتراسیون با استفاده از روش پلیمریزاسیون بین سطحی (IP) و با تشکیل یک لایه پلی آمیدی فعال بر روی سطح بستر میکرومتخلخل ایجاد گردید. مورفولوژی، زبری و بار سطح غشای کامپوزیتی سنتز شده به ترتیب به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشری میدانی (FESEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و پتانسیل زتا مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی عملکرد غشای نانوفیلتراسیون ساخته شده، میزان پس زنی نمک های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی $NaCl$ ، $Na_2SO_4$ ، $MgCl_2$ و $MgSO_4$ اندازه گیری گردید. نتایج بدست آمده نشان داد که میزان پس زنی نمک های حاوی آنیون دو ظرفیتی سولفات، $Na_2SO_4$ و $MgSO_4$ در فشار عملیاتی ۴ بار به ترتیب برابر با ۹۰٪ و ۶۱٪ می باشد. دستاورد حاصل از این پژوهش می تواند دیدگاه وسیعی در رابطه با استفاده از غشاهای کامپوزیتی لایه نازک در حذف ناپروکسن به عنوان یک داروی آنگریز از محلول های آبی ایجاد نماید.
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2024.33675.2264">https://doi.org/10.22075/chem.2024.33675.2264</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

آب شیرین<sup>۱</sup> یک منبع طبیعی ارزشمند و ضروری برای کشاورزی، تولید انرژی و زندگی بشر می باشد که تنها کمتر از یک درصد از آب کل جهان را تشکیل می دهد [۱-۲]. پیش بینی می شود که جمعیت جهان تا سال ۲۰۵۰ به ۹/۸ بیلیون نفر برسد [۳-۴]. بنابراین یک نگرانی فوری در رابطه با تقاضای آب شیرین و در دسترس بودن آن وجود دارد که این فاجعه ی قریب الوقوع با افزایش آلودگی آب افزایش می یابد [۵]. در دو دهه ی اخیر، داروها به دلایلی همچون ماندگاری بالا، زیست تخریب پذیری اندک و اثرات مضر بر روی سلامت انسان، حیوان و زندگی آبزیان به عنوان میکروآلاینده های نوظهور در نظر گرفته شده اند [۶-۷] و بزرگترین تهدید برای ذخیره ی جهانی آب شیرین، سلامت اکولوژیکی و عمومی به حساب می آیند [۵]. بیشترین ترکیبات دارویی که معمولاً در آب و پساب شناسایی می شوند، داروهای ضد التهابی، مسکن ها، ضد افسردگی ها، ضد دیابت ها، ضد فشار خون ها،

<sup>1</sup> Freshwater

آنتی بیوتیک‌ها و محصولات شیمی درمانی می‌باشند [۸]. در این بین، داروهای ضد التهابی غیر استروئیدی<sup>۱</sup> (NSAIDs) به دلیل مصرف سالانه‌ی زیاد و نگرانی درباره‌ی فعالیت زیستی و سمیت آن‌ها در آب، به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته‌اند. قیمت پایین و در دسترس بودن گسترده، سبب تجویز بیشتر این داروها برای مواردی همچون درد و التهاب شده‌است. علاوه بر این، خود درمانی نیز در مصرف بالای این داروها نقش عمده‌ای را ایفا می‌کند. اکثر NSAIDs داروهایی بدون نیاز به نسخه پزشک بوده و این یکی از دلایل اصلی سوء استفاده در مصرف و رسیدن آن‌ها به غلظت قابل تشخیص در محیط زیست بوده‌است [۹]. داروهای متعددی در پساب ناشی از صنایع تولید کننده‌ی دارو یافت شده‌است که حضور این داروها در محیط آبی نشان دهنده‌ی این است که این داروها نمی‌توانند به طور کامل توسط تصفیه‌خانه‌های فاضلاب حذف شوند [۱۰]. به عبارت دیگر روش‌های تصفیه‌ی به کار گرفته شده در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب برای حذف کامل اکثر آلاینده‌های دارویی ناکافی بوده و منجر به تخلیه‌ی مستقیم این ترکیبات به آب دریاچه‌ها و رودخانه‌ها می‌شود. بنابراین تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به عنوان منبع اصلی دارو در محیط در نظر گرفته می‌شوند، اگرچه غلظت بالاتری از ترکیبات خاص را می‌توان در پساب‌های بیمارستانی یافت [۵].

داروها را می‌توان از طریق روش‌هایی همچون اکسیداسیون فنتون<sup>۲</sup> [۱۱]، ازن‌زنی<sup>۳</sup> [۱۲]، ازن‌زنی نوری<sup>۴</sup> [۱۳] و تخریب نوری<sup>۵</sup> [۱۴] از محیط آبی حذف کرد. اگرچه روش‌های فوق روش‌هایی کارآمد در حذف ترکیبات آلی و داروها هستند، اما پرهزینه بوده و نیاز به مصرف انرژی زیادی دارند [۱۵]. حذف کامل داروهای قطبی از محیط آبی به وسیله‌ی تکنولوژی‌های تصفیه‌ی پیشرفته همچون فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۶</sup> (AOP) یا فیلتراسیون غشایی امکان‌پذیر است [۱۶]. جذب سطحی بر روی مواد متخلخل نیز یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌های دارویی از پساب می‌باشد، اما پایداری ضعیف<sup>۷</sup> این روش همچنان یکی از چالش‌های فنی آن می‌باشد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نیز شامل هزینه‌ی عملیاتی زیاد و استفاده از اکسنددهای شیمیایی می‌باشد که از معایب اصلی این روش به هنگام افزایش مقیاس است [۱۷]. فناوری‌های جداسازی مبتنی بر غشا، نوید بخش فرآیندهایی با حداقل تجهیزات، مصرف انرژی کم و سازگار با محیط زیست می‌باشند [۱۸-۲۰]. در بین فرآیندهای فیلتراسیون غشایی، غشاهای نانوفیلتراسیون<sup>۸</sup> (NF)، اسمز مستقیم<sup>۹</sup> (FO) و اسمز معکوس<sup>۱۰</sup> (RO) قادر به ارائه‌ی میزان پس‌زنی<sup>۱۱</sup> بالایی از داروها می‌باشند [۵]. غشاهای NF با شار تراوای بالا و همچنین پس‌زنی بالایی از یون‌های چند ظرفیتی

<sup>1</sup> Non-steroidal anti-inflammatory drugs

<sup>2</sup> Fenton oxidation

<sup>3</sup> Ozonation

<sup>4</sup> Photo-ozonation

<sup>5</sup> Photodegradation

<sup>6</sup> Advanced oxidation processes

<sup>7</sup> Poor sustainability

<sup>8</sup> Nanofiltration

<sup>9</sup> Forward osmosis

<sup>10</sup> Reverse osmosis

<sup>11</sup> Rejection

شناسایی می‌شوند [۲۱] که عملکرد آن‌ها در مقایسه با غشاهای RO، با فشار و هزینه‌ی عملیاتی پایین‌تری همراه می‌باشد [۲۲]. از غشاهای NF می‌توان برای صنایع مختلفی همچون تصفیه‌ی آب، تغلیظ دارو، پردازش بیوشیمیایی و ... استفاده کرد [۲۳].

غشاهای کامپوزیتی لایه نازک<sup>۱</sup> (TFC)، فناوری غالب در بازار تجاری فرآیندهای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس می‌باشند که در مقایسه با غشاهای میکرومتخلخل، غشاهای TFC-NF و TFC-RO بازده جداسازی بهتری را در تولید آب با کیفیت بالا از خود نشان داده‌اند. به طور کلی، غشاهای TFC-NF در تصفیه‌ی آب و پساب، صنایع دارویی و بیوتکنولوژی قابل استفاده هستند [۲۴]. در حالی که غشاهای TFC-RO عمدتاً در فرآیندهای شیرین‌سازی آب دریا و آب‌های شور به کار گرفته می‌شوند [۲۵].

از زمان کشف پلیمریزاسیون بین سطحی<sup>۲</sup> (IP) تاکنون، فرآیند IP یک فرآیند مهم در تولید لایه‌ی نازک فعال بر روی سطح غشاهای RO و NF بوده‌است [۲۶]. این فرآیند از طریق کوپلیمریزاسیون بین دو مونومر واکنش‌پذیر امتزاج‌ناپذیر در فازهای آبی و آلی، یک لایه‌ی پلی‌آمید فعال با درجه‌ی پیوند بالا بر روی سطح بستر میکرومتخلخل ایجاد می‌کند. غشاهای TFC نسبت به غشاهای ساخته شده از جنس سلولز استات که برای اولین بار در صنعت غشایی معرفی شدند، تحمل بیشتری در مقابل مواد شیمیایی و pH دارند. علاوه بر این با حفظ بازدهی پس‌زنی نمک، قادر به ارائه‌ی تراوایی آب بالاتری نسبت به غشاهای بر پایه‌ی سلولز هستند [۲۷].

مسجودی<sup>۳</sup> و همکاران در سال ۲۰۲۱، غشاهای نانوکامپوزیتی PVDF/MWCNT را با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره به عنوان لایه‌ی نگهدارنده<sup>۴</sup> سنتز کرده و سپس آنزیم لاکاس<sup>۵</sup> را بر روی این سطح پلیمری بی‌حرکت و تثبیت کردند. آن‌ها از غشای نانوکامپوزیتی سنتز شده برای تخریب دو آلاینده‌ی دارویی کربامازپین<sup>۶</sup> به عنوان داروی ضد صرع<sup>۷</sup> و دیکلوفناک به عنوان داروی ضد التهاب استفاده کردند. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که استفاده از غشای نانوکامپوزیتی سنتز شده در یک مینی راکتور غشایی می‌تواند با موفقیت حدود ۲۷ درصد از کربامازپین و ۹۵ درصد از دیکلوفناک را به ترتیب در مدت زمان ۴۸ و ۴ ساعت حذف کند [۲۸]. رایکوپول<sup>۸</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۹، غشاهای سلولز استات<sup>۹</sup> (CA) را با ترکیب Mg-Al LDH با SDS که LDH در آن هیدروکسیدهای دولایه<sup>۱۰</sup> می‌باشد و جا دادن آن داخل ماتریس پلیمری، به روش وارونگی فاز سنتز کردند تا تراوایی غشا و ظرفیت جذب آن را برای آلاینده‌های دارویی افزایش دهند. نتایج حاصل از سنتز این غشاهای

<sup>1</sup> Thin film composite membranes

<sup>2</sup> Interfacial polymerization

<sup>3</sup> Masjoudi

<sup>4</sup> Support layer

<sup>5</sup> Laccase

<sup>6</sup> Carbamazepine

<sup>7</sup> Antiepileptic

<sup>8</sup> Raicopol

<sup>9</sup> Cellulose acetate

<sup>10</sup> Layered double hydroxide

نانوکامپوزیتی نشان داد که افزودن نانو پُرکننده<sup>۱</sup> به ساختار غشا سبب افزایش تخلخل، آبدوستی و تراوایی غشا شده و خواص مکانیکی آن را بهبود می بخشد. یک افزایش ده برابری در ظرفیت جذب دیکلوفناک سدیم در مقایسه با غشای سلولز استات خالص می تواند به برهم کنش الکترواستاتیکی بین مولکول دارو با بار منفی و لایه های مثبت Mg-Al LDH نسبت داده شود. به طور متقابل در مورد تتراسایکلین<sup>۲</sup>، افزایش در ظرفیت جذب کمتری وجود داشت که به برهم کنش های پیوند هیدروژنی بین مولکول دارو و Mg-Al LDH مرتبط می باشد [۲۹].

طبق بررسی های صورت گرفته، تاکنون مطالعات اندکی در راستای حذف داروهای ضد التهابی غیر استروئیدی از محلول های آبی توسط فرآیندهای غشایی و به ویژه غشاهای کامپوزیتی لایه نازک انجام پذیرفته است. هدف از این بررسی حذف داروی ناپروکسن از محلول های آبی به کمک غشای کامپوزیتی لایه نازک بر پایه ی پلی اترسولفون<sup>۳</sup> (PES) می باشد. مورفولوژی، زبری و بار<sup>۴</sup> سطح غشای سنتز شده به ترتیب به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۵</sup> (FESEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۶</sup> (AFM) و پتانسیل زتا<sup>۷</sup> مورد بررسی قرار گرفت. هم چنین به منظور ارزیابی عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون، میزان پس زنی نمک های تک ظرفیتی<sup>۸</sup> و دو ظرفیتی<sup>۹</sup> همچون NaCl، Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، MgCl<sub>2</sub> و MgSO<sub>4</sub> نیز توسط غشای کامپوزیتی لایه نازک ساخته شده مطالعه گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و روش ها

دانه های ریز پلی اترسولفون از شرکت BASF آلمان، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن مولکولی ۲۴ کیلودالتون از شرکت مرک<sup>۱۰</sup> و ان-متیل-۲-پیرولیدون<sup>۱۱</sup> (NMP) به عنوان حلال از شرکت سیگما-آلدریج<sup>۱۲</sup> خریداری و در ساخت غشای پایه به کار گرفته شدند. فرآیند پلیمریزاسیون بین سطحی با استفاده از نرمال هگزان<sup>۱۳</sup> خریداری شده از شرکت سیگما-آلدریج و پیرازین

<sup>1</sup> Nanofiller

<sup>2</sup> Tetracycline

<sup>3</sup> Polyethersulfone

<sup>4</sup> Charge

<sup>5</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

<sup>6</sup> Atomic force microscopy

<sup>7</sup> Zeta potential

<sup>8</sup> Monovalent

<sup>9</sup> Divalent

<sup>10</sup> Merck

<sup>11</sup> N-methyl-2- pyrrolidone

<sup>12</sup> Sigma -Aldrich

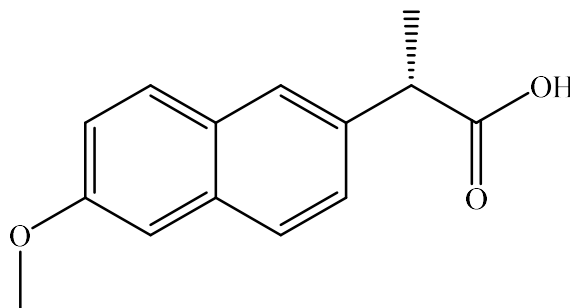
<sup>13</sup> Normal hexane

(PIP)، تری اتیل آمین<sup>۱</sup> (TEA) و تری مزوئیل کلرید (TMC) که همگی از شرکت مرک خریداری شده بودند، انجام پذیرفت. برای اندازه‌گیری میزان پس‌زنی نمک‌ها توسط غشای نانوفیلتراسیون ساخته شده، از نمک‌های معدنی رایج سدیم کلرید<sup>۲</sup> (NaCl)، سدیم سولفات<sup>۳</sup> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، منیزیم کلرید<sup>۴</sup> (MgCl<sub>2</sub>) و منیزیم سولفات<sup>۵</sup> (MgSO<sub>4</sub>) استفاده شد که همگی از شرکت مرک خریداری گردید. آب مورد استفاده در تمامی آزمایش‌ها نیز آب دو مرتبه تقطیر شده بود. داروی ضد التهابی غیر استروئیدی مورد استفاده در این پژوهش ناپروکسن در نظر گرفته شد که از طریق شرکت دارویی دکتر عبیدی تامین گردید. مشخصات این دارو در جدول ۱ ارائه شده‌است که در آن P (یا همان K<sub>ow</sub>) ضریب تقسیم یا نسبت غلظت یک ترکیب شیمیایی در مخلوطی از دو فاز در حال تعادل آب و n-اوکتانول می‌باشد. منظور از pK<sub>a</sub> نیز ثابت تفکیک<sup>۶</sup> حل‌شونده می‌باشد.

جدول ۱: خواص داروی ضد التهابی غیر استروئیدی به کار گرفته شده در این پژوهش [۳۰]

نام دارو	جرم مولکولی (g/mol)	pK <sub>a</sub>	log P	حلالیت در آب (mg/l)
ناپروکسن	۲۳۰/۲۶۰	۴/۱۵	۳/۱۸	۱۵/۹ (در ۲۵ °C)

ساختار مولکولی مربوط به این دارو نیز در شکل ۱ نشان داده شده‌است.



شکل ۱: ساختار مولکولی داروی ناپروکسن

## ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

در این پژوهش به منظور سنتز غشای پایه بر مبنای پلی‌اتر سولفون، از دستگاه فیلم‌کش استفاده شد. لیست سایر تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در این بررسی در جدول ۲ ارائه شده‌است.

- <sup>1</sup> Triethylamine
- <sup>2</sup> Sodium chloride
- <sup>3</sup> Sodium sulfate
- <sup>4</sup> Magnesium chloride
- <sup>5</sup> Magnesium sulfate
- <sup>6</sup> Dissociation constant

جدول ۲: تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده

مدل	نام دستگاه
A&D Weighing GF300	ترازوی دیجیتالی
Alpha, D500	همزن مغناطیسی همراه با گرمکن <sup>۱</sup>
CPC-401, Elmetron	pH متر
CPC-401, Elmetron	هدایت سنج <sup>۲</sup>
INSIZE, 1108-150	کولیس دیجیتالی <sup>۳</sup>
FAPAN-400UPS	اولتراسونیک <sup>۴</sup>
UV-VIS, PG Instrument-T80+	آنالیز طیفسنجی مرئی- فرابنفش
Fars EOR Technology	اندازه گیری زاویه تماس به روش قطره معلق <sup>۵</sup>

### ۳-۲- سیستم فیلتراسیون غشایی ناپیوسته<sup>۶</sup>

بدنه‌ی دستگاه فیلتراسیون غشایی انتها بسته‌ی مورد استفاده در این پژوهش از جنس پلی کربنات ساخته شده که مقاومت زیادی در برابر خوردگی و اعمال فشار دارد و اتصالات دستگاه نیز از جنس استیل ۳۱۶ انتخاب شده‌است. سطح موثر ماژول غشایی طراحی شده برابر با  $0.00331 \text{ m}^2$  بوده و برای اختلاط کامل و جلوگیری از پدیده‌ی قطبش غلظتی<sup>۷</sup>، این دستگاه مجهز به یک همزن مغناطیسی با حداکثر دور 1200 rpm می‌باشد. نیرو محرکه‌ی فشاری لازم از طریق گاز نیتروژن تامین می‌گردد و کلیه‌ی لوله‌های مربوط به خوراک ورودی، جریان تراوا و گاز نیتروژن از جنس سیلیکون می‌باشد. طرح شماتیکی این دستگاه در شکل ۲ نشان داده شده‌است.

<sup>1</sup> Magnetic stirrer with heater

<sup>2</sup> Conductivity meter

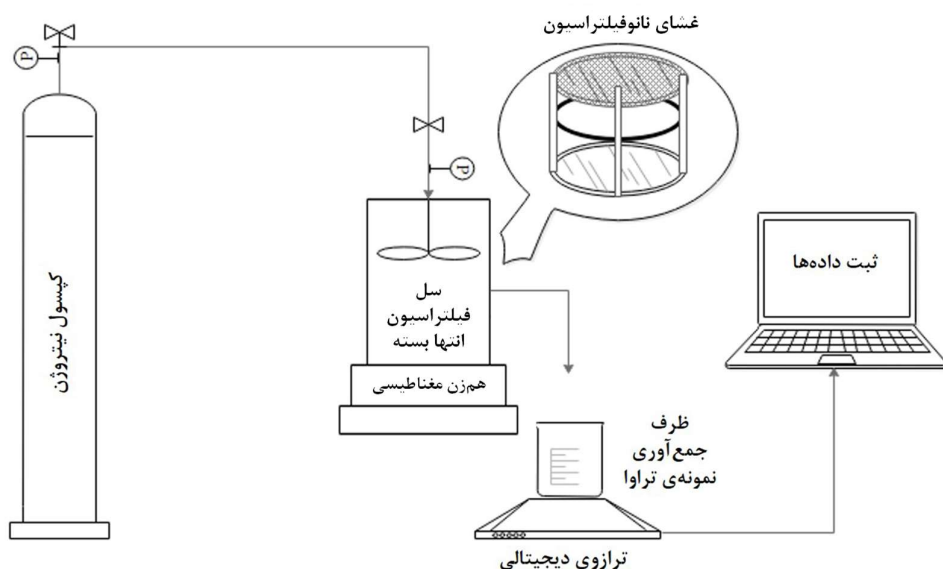
<sup>3</sup> Digital caliper

<sup>4</sup> Ultrasonic

<sup>5</sup> Pendant drop

<sup>6</sup> Batch

<sup>7</sup> Concentration polarization



شکل ۲: طرح شماتیکی از سیستم غشایی انتها بسته‌ی مورد استفاده در این پژوهش

#### ۴-۲- تهیه‌ی غشاهای پلی‌اترسولفون

غشاهای پلی‌اترسولفون پایه با غلظت پلیمر ۱۷ درصد وزنی در حضور PVP به عنوان افزایش‌دهنده‌ی شار و با استفاده از حلال NMP ساخته شدند. برای این منظور ابتدا PVP به مقدار مشخصی از حلال NMP افزوده شد و مخلوط حاصل با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از آن ۱/۷ گرم از پلی‌اترسولفون به تدریج به آن اضافه گردید و محلول مجدد به مدت ۵ ساعت در حمام پارافین و در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد هم‌زده شد. پس از گذشت چند ساعت از خنک شدن محلول، به منظور حذف حباب‌های هوای ایجاد شده در اثر هم‌زدن محلول، از آن با دمای ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۴ دقیقه استفاده شد. در نهایت با استفاده از فیلم‌کش ساخته شده، غشاهایی با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر بر روی شیشه تهیه گردید. پس از قرار دادن غشاهای ساخته شده در معرض هوا به مدت ۴ ثانیه، بلافاصله شیشه را به حمام غیرحلال (آب مقطر) با دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد منتقل کرده تا جدایش فازی رخ دهد و غشا از شیشه جدا شود. به تدریج رنگ آب تغییر کرده و پس از گذشت ۱۰ دقیقه، حمام آب را با حمامی جدید جایگزین کرده و غشاها را به مدت ۲۴ ساعت در این آب قرار داده تا فرآیند تغییر فاز کامل شود. به منظور تایید دقت فیلم‌کش ساخته شده، ضخامت غشاهای ساخته شده با کولیس دیجیتالی نیز اندازه‌گیری شد.

#### ۴-۵- تهیه‌ی غشاهای TFC

غشاهای TFC از طریق پلیمریزاسیون بین سطحی و برقراری پیوند عرضی با غشای پایه‌ی پلی‌اترسولفون تهیه شدند. بدین منظور یک بُرش دایره‌ای به قطر ۷ سانتی‌متر از غشای پلی‌اترسولفون تهیه شده در قاب نگهدارنده‌ی غشا قرار گرفت و چهار



طرف آن به کمک گیره محکم شد. در مرحله ی بعد، ۲۰ سی سی از محلول آبی حاوی ۰/۲ درصد وزنی از PIP و ۱ درصد وزنی از TEA بر روی سطح غشای PES ریخته شد و به مدت ۵ دقیقه کنار گذاشته شد. لازم به ذکر است که در این مرحله ابتدا PIP کاملا در آب حل شده و سپس TEA اضافه گردید. در واقع TEA در این مرحله نقش کاتالیزور و تسریع کننده ی سرعت واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی میان PIP و TMC را دارد [۳۱]. بعد از گذشت این زمان، محلول اضافی دور ریخته شد و از غلطک لاستیکی با فشار زیاد روی سطح غشای TFC ساخته شده استفاده گردید تا حباب های هوای موجود بر روی سطح از بین بروند. هم چنین به منظور جلوگیری از انجام واکنش TMC با آب به جای TMC با PIP، قطرات آب باقیمانده بر روی سطح به کمک دمنده ی هوا و دستمال کاغذی حذف شده و سطح غشا عاری از هرگونه قطره ی آبی گردید. سپس ۱۰ سی سی از محلول آلی نرمال هگزان حاوی ۰/۱۵ درصد وزنی از TMC به آرامی به سطح غشا اضافه شد. که در این مرحله به منظور انحلال TMC در هگزان، از اولتراسونیک با توان ۴۰ وات به مدت ۵ دقیقه استفاده شد. پس از گذشت ۱ دقیقه از انجام واکنش و پلیمریزاسیون بین سطحی، غشای ساخته شده به مدت ۳ دقیقه در آون با دمای ۸۰ درجه ی سانتی گراد قرار گرفت تا واکنش بین TMC و PIP تکمیل گردد. غشاهای TFC تهیه شده تا زمان استفاده در آب مقطر نگهداری شدند.

#### ۶-۲- شناسایی مشخصات غشای کامپوزیتی لایه نازک ساخته شده

به منظور تایید ساختار غشای کامپوزیتی تهیه شده و بررسی مورفولوژی و شناسایی گروه های عاملی آن، از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۱</sup> (FESEM, TESCAN MIRA3, Czech)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۲</sup> (EDX) و طیفسنجی تبدیل فوریه ی مادون قرمز<sup>۳</sup> (FTIR) استفاده گردید. زبری سطح غشاها نیز به کمک آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۴</sup> (AFM, NanoWizard II, JPK Company, Germany) اندازه گیری گردید. بار سطح و پتانسیل زتای<sup>۵</sup> غشای کامپوزیتی تهیه شده با استفاده از آنالیزور الکتروسینتیکی EKA (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) تعیین گردید. آبدوستی سطح غشای کامپوزیتی ساخته شده به کمک دستگاه اندازه گیری زاویه تماس به روش قطره معلق، در دما و فشار محیط مشخص گردید که زاویه تماس گزارش شده میانگین سه اندازه گیری در قسمت های مختلف نمونه بود.

#### ۷-۲- بررسی عملکرد غشاهای سنتز شده

ارزیابی میزان شار: به منظور اندازه گیری میزان شار آب خالص هریک از غشاهای سنتز شده، پس از فشرده سازی غشا در فشار عملیاتی ۵ بار<sup>۶</sup> به مدت ۶۰ دقیقه، جرم آب عبور کرده از غشا در فشارهای عملیاتی معین و مدت زمان مشخص به کمک ترازو

<sup>1</sup> Field emission scanning electron microscope

<sup>2</sup> Energy-dispersive X-ray spectrometer

<sup>3</sup> Fourier transform infrared spectroscopy

<sup>4</sup> Atomic force microscopy

<sup>5</sup> Zeta potential

<sup>6</sup> Bar

اندازه‌گیری شد. از آن جایی که چگالی جریان تراوا تقریباً با چگالی آب برابر می‌باشد، با اندازه‌گیری جرم تراوا می‌توان شار حجمی

آن را بر حسب  $\frac{l}{m^2.h}$  (LMH) از رابطه‌ی زیر محاسبه کرد:

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

که  $V$  حجم کل جریان تراوا ( $l$ )،  $A$  سطح موثر غشا ( $m^2$ ) و  $\Delta t$  مدت زمان نمونه‌گیری ( $h$ ) می‌باشد [۳۲].

- ارزیابی تراوایی غشا: شار آب خالص عبوری از غشا در فشارهای عملیاتی ۲ تا ۵ بار، پس از گذشت مدت زمان ۱۵ دقیقه اندازه‌گیری شد و میزان تراوایی غشا از شیب نمودار تغییرات شار آب خالص بر حسب اختلاف فشار و مطابق رابطه‌ی زیر محاسبه گردید:

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

که در رابطه‌ی فوق،  $L_p$  تراوایی غشا (LMH/bar)،  $J$  شار آب خالص (LMH) و  $\Delta P$  اختلاف فشار اعمال شده (bar) می‌باشد. - ارزیابی میزان پس‌زنی: پس از ساخت محلول‌های خوراک حاوی نمک‌های مختلف  $NaCl$ ،  $MgCl_2$ ،  $Na_2SO_4$ ،  $MgSO_4$  با غلظت 1000 mg/l و داروی ضد التهابی غیر استروئیدی ناپروکسن با غلظت‌های مختلف 5-15 mg/l و عبور آن‌ها از غشای فشرده شده در فشار عملیاتی ۴ بار، میزان تراوایی غشاها تا زمانی اندازه‌گیری شد که حجم نمونه‌ی تراوا به یک سوم از حجم خوراک برسد [۳۳]. لازم به ذکر است که در طول مدت زمان فیلتراسیون، از دور 700 rpm هم‌زن مغناطیسی تعبیه شده در سیستم ناپیوسته استفاده گردید تا میزان گرفتگی غشاها به حداقل مقدار خود برسد. برای اندازه‌گیری غلظت نمک در جریان تراوا می‌توان از مقایسه‌ی هدایت الکتریکی محلول خوراک و جریان تراوا استفاده کرد که هدایت الکتریکی به کمک هدایت‌سنج اندازه‌گیری شد. غلظت اولیه و نهایی محلول‌های آبی حاوی دارو نیز توسط آنالیز UV تعیین گردید. در نهایت درصد آلاینده‌ای که توسط غشا پس‌زده می‌شود به کمک رابطه‌ی (۳) محاسبه شد.

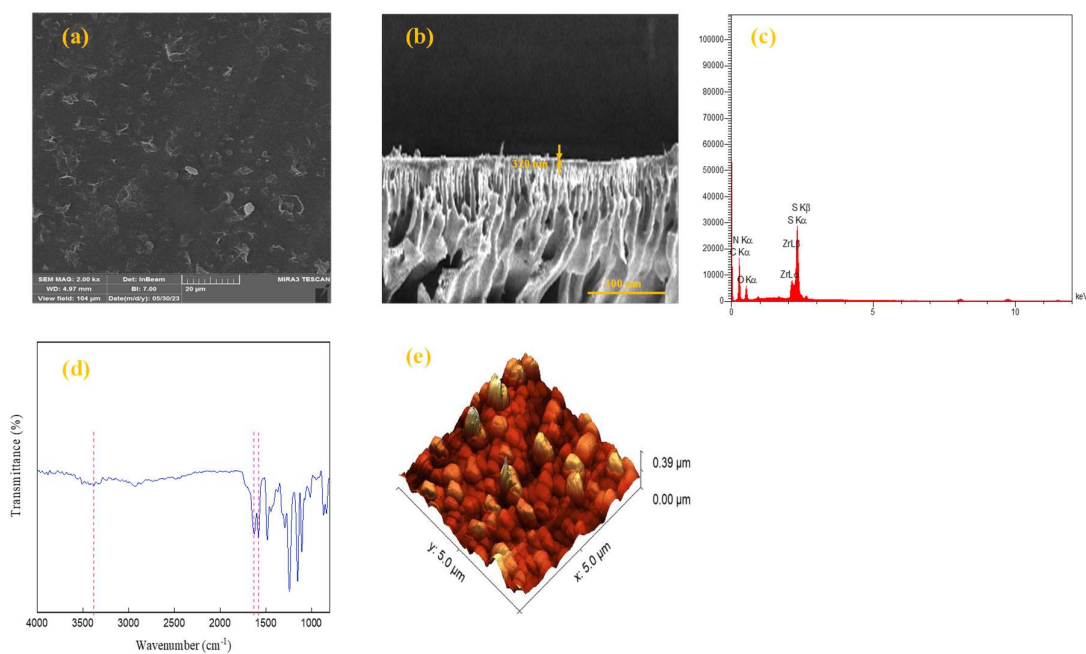
$$\%R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (3)$$

که در آن  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت در جریان تراوا و محلول خوراک بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۳۴]. پس از هر آزمایش، شار آب خالص عبوری از غشا در فشار عملیاتی ۴ بار مجدد اندازه‌گیری می‌شد و در صورتی که شار ثانویه‌ی آب مقطر بیشتر از ۵ درصد با شار اولیه اختلاف می‌داشت [۳۵]، غشا تعویض می‌گردید.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- شناسایی غشای کامپوزیتی لایه نازک ساخته شده

تصویر FESEM مربوط به سطح و مقطع عرضی غشای کامپوزیتی لایه نازک ساخته شده به ترتیب در شکل‌های 3-a و 3-b نمایش داده شده‌است. مطابق با تصویر سطح غشا، یک ساختار گره‌دار<sup>۱</sup> به صورت یکنواخت بر روی لایه‌ی بالایی غشا پراکنده شده‌است که این مورفولوژی را می‌توان ناشی از نفوذ PIP و خواص فیزیکی-شیمیایی پلیمر نگهدارنده<sup>۲</sup> دانست. بر اساس شکل 3-b، غشای کامپوزیتی تهیه شده دارای یک لایه‌ی نازک و یک لایه‌ی نگهدارنده‌ی متخلخل بوده که ضخامت لایه‌ی فعال آن برابر با ۳۲۰ نانومتر می‌باشد. ضخامت بدست آمده با محدوده‌ی گزارش شده برای ضخامت لایه‌ی پس‌زنی در غشاهای کامپوزیتی لایه نازک (50-400 nm) [۳۶] کاملاً همخوانی دارد.



شکل ۳: شناسایی غشای کامپوزیتی لایه نازک ساخته شده؛ (a و b) تصاویر FESEM مربوط به مورفولوژی سطح و مقطع عرضی، (c) آنالیز EDX، (d) طیف FTIR، (e) آنالیز AFM

عناصر شیمیایی موجود در غشای کامپوزیتی لایه نازک تهیه شده به کمک آنالیز EDX مورد شناسایی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل 3-c نشان داده شده‌است، عناصر اصلی تشکیل دهنده‌ی این غشای کامپوزیتی کربن، اکسیژن، گوگرد و نیتروژن می‌باشند که درصد وزنی آن‌ها به ترتیب برابر با حدود ۴۷، ۲۱، ۲۴ و ۵ درصد می‌باشد.

<sup>1</sup> Nodular structure

<sup>2</sup> Support

ساختار شیمیایی غشای کامپوزیتی لایه نازک تهیه شده به کمک آنالیز FTIR مورد بررسی قرار گرفت (شکل 3-d). پیک ظاهر شده در  $1630\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{O}$ <sup>۱</sup> گروه‌های آمید (باند آمید<sup>۲</sup> I) نسبت داد که تایید کننده‌ی تشکیل فیلم پلی‌آمیدی بر روی لایه‌ی نگهدارنده‌ی پلی‌اتر سولفون از طریق فرآیند پلیمریزاسیون بین سطحی می‌باشد [۳۷]. پیک شاخص  $1579\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با ارتعاش خمشی<sup>۳</sup> گروه N-H و ارتعاش کششی C-N گروه -CO-NH- باند آمید II<sup>۴</sup> می‌باشد [۳۸-۳۹]. ارتعاش کششی N-H در  $3379\text{ cm}^{-1}$  نیز متعلق به گروه آمین‌ها می‌باشد [۴۰]. نتایج بدست آمده از آنالیز زبری سطح (شکل 3-e) نشان می‌دهد که برای غشای TFC تهیه شده، متوسط زبری سطح<sup>۵</sup> ( $S_a$ ) و جذر میانگین مربعات زبری<sup>۶</sup> ( $S_q$ ) یا ( $S_{RMS}$ ) به ترتیب برابر با  $40/32$  نانومتر و  $51/95$  نانومتر می‌باشد. پارامتر اسکیونس<sup>۷</sup> یا  $S_{sk}$  که نشان‌دهنده‌ی تقارن پروفایل زبری نسبت به صفحه‌ی میانگین<sup>۸</sup> می‌باشد [۴۱]، برای این غشا مقداری برابر با  $0/91$  داشته که مثبت بودن این پارامتر حاکی از آن است که عمده‌ی زبری سطح به علت وجود تپه‌ها و نه دره‌ها می‌باشد. پارامتر کورتوسیس<sup>۹</sup> یا  $S_{ku}$  نیز که شدت تیزی پروفایل زبری را نشان می‌دهد، برای غشای TFC برابر با  $1/12$  بدست آمد که مقادیر کوچکتر از ۳ این پارامتر، بیانگر یک توزیع ارتفاع گسترده در بالای صفحه‌ی میانگین می‌باشد [۴۲].

نتایج بدست آمده از آنالیز پتانسیل زتا نشان داد که غشای کامپوزیتی ساخته شده دارای پتانسیل زتای منفی ( $-34.7\text{ mV}$ ) و در نتیجه بار منفی می‌باشد که این بار منفی به علت گروه‌های کربوکسیل<sup>۱۰</sup> حاصل از هیدرولیز آسید کلرید واکنش نداده‌ی مونومرهای TMC می‌باشد [۳۷ و ۴۳]. به منظور بررسی میزان آبدوستی غشای کامپوزیتی لایه نازک ساخته شده، زاویه تماس غشا مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که زاویه تماس غشای پلی‌اتر سولفون به عنوان غشای پایه برابر با  $5/67^\circ$  بوده و با انجام فرآیند پلیمریزاسیون بین سطحی و ایجاد لایه‌ی پلی‌آمیدی بر روی سطح آن، زاویه تماس به طور قابل توجهی کاهش یافته و به  $34/2^\circ$  می‌رسد. این کاهش شدید در زاویه تماس را می‌توان به حضور گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح غشا نسبت داد. افزودن TEA به فاز آبی نیز می‌تواند از دلایل تشکیل یک لایه‌ی فیلمی نازک متراکم با خاصیت آبدوستی بهبود یافته باشد [۴۴].

<sup>1</sup> Stretching vibration

<sup>2</sup> Amide I band

<sup>3</sup> Bending vibration

<sup>4</sup> Amide II band

<sup>5</sup> Mean surface roughness

<sup>6</sup> Root mean square roughness

<sup>7</sup> Skewness parameter

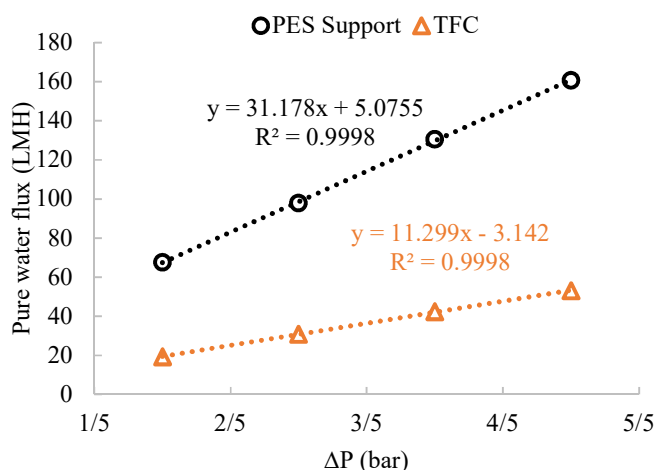
<sup>8</sup> Mean plane

<sup>9</sup> Kurtosis parameter

<sup>10</sup> Carboxyl groups

### ۲-۳- تراوایی غشای کامپوزیتی لایه نازک ساخته شده

به منظور بررسی عملکرد غشاهای PES پایه و TFC ساخته شده، ابتدا غشاها در فشار عملیاتی ۵ بار به مدت یک ساعت فشرده شده و سپس میزان تراوایی آن‌ها نسبت به آب خالص در فشارهای مختلف ۲-۵ بار، از رسم نمودار تغییرات شار بر حسب اختلاف فشار محاسبه گردید. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۴ نشان داده شده است که مطابق این نمودار، خطی بودن تغییرات شار آب خالص بر حسب اختلاف فشار نشان‌دهنده‌ی سالم بودن هر یک از غشاهای ساخته شده می‌باشد. همچنین می‌توان گفت که با تشکیل لایه‌ی پلی‌آمید بر روی سطح غشای PES، شار تراوای آب خالص غشای TFC حاصل نسبت به غشای PES کاهش می‌یابد که این کاهش شار خود تایید کننده‌ی انجام فرآیند پلیمریزاسیون بین سطحی بر روی سطح غشای PES می‌باشد. طبق رابطه‌ی (۲) نیز تراوایی هر یک از غشاهای PES و TFC به ترتیب برابر با 31.18 و  $11.30 \frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar}$  بدست آمد.



شکل ۴: بررسی تغییرات شار آب خالص غشاهای PES و TFC در فشارهای عملیاتی مختلف

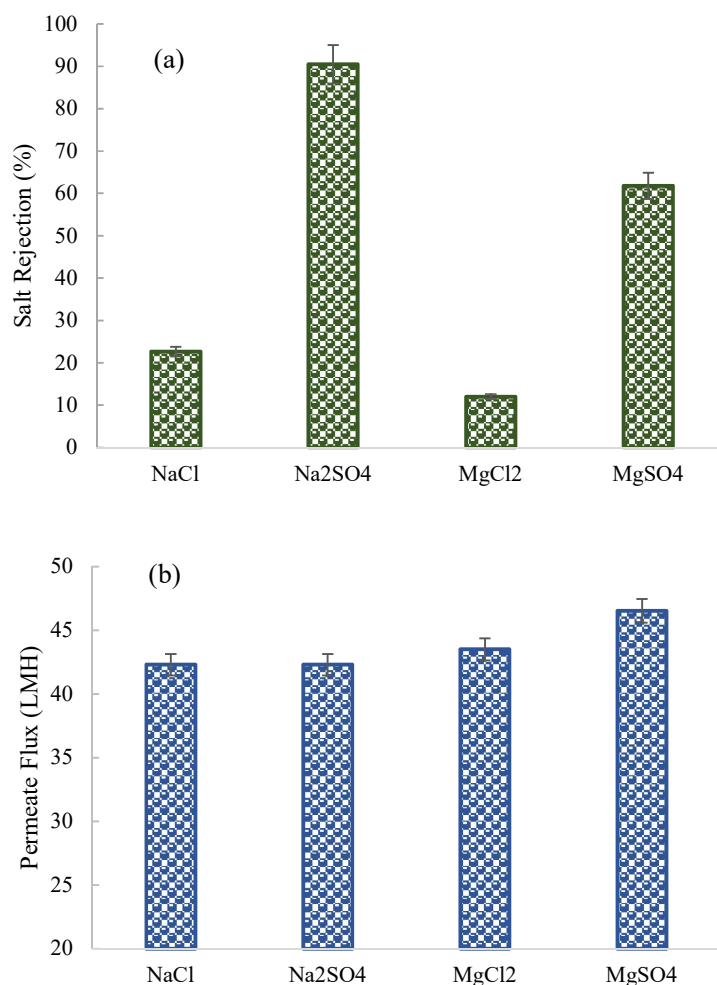
### ۳-۳- پس‌زنی نمک‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی

جهت شناسایی غلظت هر یک از نمک‌های مورد بررسی به کمک روش اندازه‌گیری هدایت الکتریکی، ابتدا منحنی کالیبراسیون مربوط به هر یک از نمک‌ها در غلظت‌های اولیه‌ی مشخص مطابق شکل الف (پیوست) ترسیم گردید. سپس به منظور برآورد میزان پس‌زنی نمک‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی مختلف با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، هدایت الکتریکی محلول تراوش یافته از غشای کامپوزیتی تهیه شده در فشار عملیاتی ۴ بار و با این فرض که حجم آن به یک سوم حجم محلول خوراک برسد، اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل از بررسی پس‌زنی چهار نوع نمک  $Na_2SO_4$ ،  $NaCl$ ،  $MgCl_2$  و  $MgSO_4$  توسط غشای TFC تهیه شده در شکل 5-a نشان داده شده است. مطابق این شکل، نمک‌های حاوی آنیون دو ظرفیتی سولفات بیشترین پس‌زنی را توسط غشا داشته‌اند و ترتیب پس‌زنی نمک‌ها در غشای کامپوزیتی ساخته شده به صورت  $Na_2SO_4 > MgSO_4 > NaCl$

MgCl<sub>2</sub> می‌باشد که نتیجه‌ی بدست آمده سازگار با عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون با بار منفی [۴۵] و هم‌چنین اثر دونان<sup>۱</sup> می‌باشد. مطابق تئوری دونان، میزان پس‌زنی توسط غشا در حضور یون‌های هم‌نام با بار بالاتر و یون‌های ناهم‌نام با بار بالاتر به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد [۴۶]. از آن جایی که بار سطح غشای TFC منفی می‌باشد، میزان پس‌زنی غشا برای نمک‌های حاوی یون‌های سولفات که دارای بار منفی بیشتری نسبت به نمک‌های حاوی یون‌های کلرید هستند و در نتیجه بیشتر توسط غشا پس‌زده می‌شوند، بالاتر می‌باشد. میزان پس‌زنی نمک‌های حاوی یون‌های منیزیم نیز از نمک‌های دارای یون سدیم به دلیل حالیت بیشتر و هم‌چنین داشتن یون‌های ناهم‌نام با بار بیشتر و ایجاد جاذبه‌ی بیشتر با سطح غشا، کمتر می‌باشد. نتایج حاصل از این بخش مؤید آن است که غشای کامپوزیتی تهیه شده یک غشای نانوفیلتراسیون می‌باشد زیرا از ویژگی‌های غشاهای نانوفیلتراسیون می‌توان به توانایی بیشتر آن‌ها در حذف یون‌های چند ظرفیتی نسبت به یون‌های تک ظرفیتی اشاره داشت که علت آن نیز برهم‌کنش بیشتر بین بارها می‌باشد [۴۷]. به عبارت دیگر، بر خلاف غشاهای اسمز معکوس (RO) که قادر به پس‌زنی بالای هر نوع حل شونده‌ای می‌باشند، غشاهای نانوفیلتراسیون دفع بالایی نسبت به آنیون‌های دو ظرفیتی مثل سولفات داشته و پس‌زنی کمی را برای آنیون‌های تک ظرفیتی همچون کلرید فراهم می‌کنند.

همان‌طور که در شکل 5-b می‌توان مشاهده کرد؛ شار تراوا برای غشای TFC با افزودن نمک‌های منیزیم اندکی افزایش می‌یابد که علت آن را می‌توان به بزرگتر بودن شعاع آبیوشی یون‌های منیزیم در مقایسه با یون‌های سدیم [۴۸] مرتبط کرد. با توجه به انرژی آبیوشی بیشتر این یون‌ها، مولکول‌های آب بیشتری بعد از تبادل یون از اطراف این یون‌ها آزاد شده و در نتیجه افزایش شار بیشتری در حضور این نمک‌ها مشاهده می‌گردد. به گونه‌ای که شار تراوای مربوط به عبور نمک‌های سدیم از غشا با یکدیگر یکسان و برابر با 42.3 LMH می‌باشد، در حالی که با افزودن نمک‌های منیزیم کلرید و منیزیم سولفات به ترتیب به 43.5 LMH و 46.5 LMH می‌رسد.

<sup>1</sup> Donnan effect

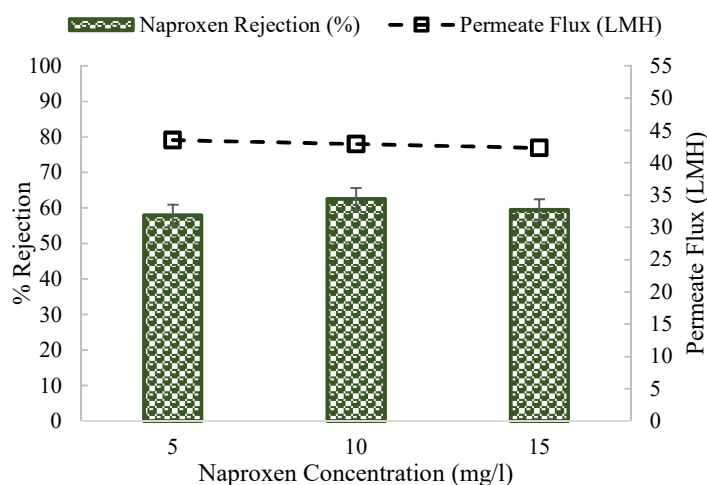


شکل ۵: بررسی (a) درصد پس زنی و (b) شار تراوای نمک‌های یک و دو ظرفیتی مختلف توسط غشای TFC تهیه شده (فشار عملیاتی ۴ بار، غلظت نمک‌ها برابر با 1000 mg/l)

#### ۳-۴- میزان پس‌زنی داروی ناپروکسن

در این بخش میزان پس‌زنی داروی ضد التهابی غیر استروئیدی ناپروکسن در غلظت‌های 5-15 mg/l و pH برابر با  $0.7 \pm 0.8$  به کمک غشای TFC ساخته شده در فشار عملیاتی ۴ بار مورد بررسی قرار گرفت. به منظور شناسایی غلظت این دارو، قبل و بعد از فیلتراسیون، از آنالیز UV استفاده گردید. جهت استفاده از آنالیز UV، ابتدا طول موج ماکزیمم دارو شناسایی و نمودار کالیبراسیون آن در غلظت‌های اولیه‌ی مشخص ترسیم گردید. نمودار کالیبراسیون مربوط به این دارو که طول موج ماکزیمم آن ۲۲۹ نانومتر شناسایی شد، در شکل ب (پیوست) ارائه شده‌است. نتایج حاصل از آزمایش‌های فیلتراسیون محلول‌های دارویی با غلظت‌های مختلف ناپروکسن نیز در شکل ۶ نشان داده شده‌است. با توجه به اینکه مولکول‌های آبگریز، مولکول‌هایی با  $\log P > 2$  می‌باشند؛ ناپروکسن ( $\log P = 3.18$ ) مولکولی آبگریز بوده و برهم‌کنش‌های آبگریز-آبدوست بین ناپروکسن و سطح آبدوست

غشای TFC می‌تواند سبب دافعه‌ی این دارو از سطح غشا گردد. علاوه بر این، از آن جایی که حل‌شونده‌ی مذکور در مقادیر pH بیشتر از  $pK_a$  خود (جدول ۱) دارای بار منفی می‌باشد [۴۹]، درصد پس‌زنی آن در pH مورد بررسی به علت دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین این دارو و سطح با بار منفی غشا نسبتاً بالا می‌باشد. مطابق شکل ۶، شار تراوای حاصل از عبور داروی ناپروکسن از غشای TFC تهیه شده با افزایش غلظت دارو اندکی کاهش می‌یابد که این کاهش شار را می‌توان به گرفتگی احتمالی حفرات غشا در غلظت‌های بالای دارو مرتبط کرد.



شکل ۶: بررسی درصد پس‌زنی و شار تراوای داروی ناپروکسن در غلظت‌های مختلف توسط غشای TFC تهیه شده در فشار عملیاتی ۴ بار

عملکرد غشای کامپوزیتی لایه نازک تهیه شده در این پژوهش با سایر مطالعات صورت گرفته به کمک غشاهای نانوفیلتراسیون در حذف داروی ضد التهابی غیراستروئیدی ناپروکسن، در جدول ۳ مورد مقایسه قرار گرفته‌است. لازم به ذکر است که از مجموع نتایج بدست آمده از این مطالعه، فقط داده‌های مربوط به غلظت متوسط داروی ناپروکسن یعنی 10 mg/l در این جدول ارائه شده‌است.



جدول ۳: مقایسه‌ی عملکرد غشای کامپوزیتی لایه نازک تهیه شده در این پژوهش با سایر مطالعات صورت گرفته به کمک غشاهای نانوفیلتراسیون در حذف داروی ضد التهابی غیر استروئیدی ناپروکسن

مرجع	فشار عملیاتی (bar)	غلظت دارو (mg/l)	pH	تراوایی آب (LMH/bar)	درصد حذف ناپروکسن	غشای NF
[۵۰]	۰/۳	۴۰۰	۷/۸	۷/۳	۶۰	NF1
	۰/۷			۱/۴		NF2
[۵۱]	۲	$2.5 \times 10^{-3}$	۷	۱۲	۶۶/۶	PEM-based NF
[۵۲]	N/A	$182.8 \times 10^{-6}$	۷/۸	N/A <sup>۱</sup>	۴۵	NE40
					۹۸	NE70
					۹۸	NE90
[۵۳]	۵	۱۵	۷/۴	۱/۷	۷۵/۲	COF TpPa-SO <sub>3</sub> H
مطالعه‌ی حاضر	۴	۱۰	$۸/۵ \pm ۰/۲$	۱۱/۳	۶۲/۵	PES/TFC

### ۵-۳- شبیه‌سازی میزان نفوذ پپرازین

مورفولوژی غشاهای کامپوزیتی لایه نازک تحت تاثیر میزان نفوذ مونومرهای آبی پپرازین و میزان واکنش آن‌ها می‌باشد [۵۴]. به منظور درک بهتر میزان نفوذ پپرازین، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی<sup>۲</sup> (MD) استفاده شد و تمامی شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار مترپالز استودیو<sup>۳</sup> ۸ انجام پذیرفت. به منظور ساخت جعبه‌ی شبیه‌سازی با شرایط مرزی تناوبی<sup>۴</sup> و انجام شبیه‌سازی به ترتیب از ماژول‌های آمورف سل<sup>۵</sup> و فورسایت<sup>۶</sup> استفاده شد. میدان نیروی به کار گرفته شده نیز بر اساس مطالعات قبلی [۵۵]، COMPASS II در نظر گرفته شد. برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و وان در والس<sup>۷</sup> به ترتیب با استفاده از روش تجمیع اوالد<sup>۸</sup> با دقت 0.001 kcal/mol و روش تجمیع بر پایه‌ی اتم‌ها<sup>۹</sup> با فاصله‌ی برشی<sup>۱۰</sup>  $12/5 \text{ \AA}$  آنگستروم محاسبه شدند. به منظور پیش‌بینی بهتر میزان نفوذ مولکول‌های پپرازین در آب خالص، یک جعبه‌ی شبیه‌سازی با ابعاد  $22.5 \times 22.5 \times 22.5 \text{ \AA}^3$  شامل ۳۲۰ مولکول آب و ۱۰ مولکول پپرازین که معادل با غلظت 1.46 mol/l می‌باشد، ساخته شد. پس از بهینه‌سازی هندسی<sup>۱۱</sup> سیستم با حداکثر تعداد تکرار ۲۰۰۰۰ و فشار خارجی صفر گیگا پاسکال، شبیه‌سازی دینامیکی سیستم به کمک انسمبل<sup>۱۲</sup> NVT، در

<sup>1</sup> Not available

<sup>2</sup> Molecular dynamics simulation

<sup>3</sup> Materials studio

<sup>4</sup> Periodic boundary conditions

<sup>5</sup> Amorphous cell module

<sup>6</sup> Forcite module

<sup>7</sup> Van der Waals

<sup>8</sup> Ewald

<sup>9</sup> Atom based

<sup>10</sup> Cut-off distance

<sup>11</sup> Geometry optimization

<sup>12</sup> Ensemble

دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین، طی ۱۰۰ پیکوثانیه و گام زمانی برابر با 1 fs انجام پذیرفت. به منظور تجزیه و تحلیل نتایج، از داده‌های 50 ps آخر استفاده شد و فریم<sup>۱</sup> مربوط به هر ۵۰۰ گام ذخیره شد. پس از آن، همه‌ی سیستم‌ها با استفاده از انسمبل NPT به مدت ۱۰۰ پیکوثانیه با گام زمانی 1 fs به تعادل رسیدند. محاسبات تا زمانی ادامه یافت که سطح انرژی سیستم پایدار گردد. ساختار تعادلی نهایی با انجام مجدد شبیه‌سازی به کمک انسمبل NVT در مدت زمان ۱۷۵ پیکوثانیه بدست آمد. به منظور محاسبه‌ی ضریب نفوذ مولکول‌های پیپرازین در محلول آبی از پارامتر میانگین مربعات جابجایی<sup>۲</sup> (MSD) استفاده شد. MSD، معیاری از میانگین مسافتی است که هر مولکول در شبیه‌سازی طی می‌کند:

$$\text{MSD}(t) = \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [(r_i(t) - r_i(0))^2] \quad (۴)$$

که در رابطه‌ی فوق، N بیانگر تعداد اتم‌ها/مولکول‌ها،  $r_i(t)$  و  $r_i(0)$  نیز به ترتیب موقعیت اولیه و نهایی آن‌ها در زمان t می‌باشند [۵۵]. شیب نمودار MSD برحسب زمان، مطابق رابطه‌ی انیشتین<sup>۳</sup> (معادله‌ی ۵) بیانگر ضریب نفوذ پیپرازین می‌باشد که در این رابطه ضریب نفوذ D بر حسب  $\text{Å}^2/\text{ps}$  می‌باشد.

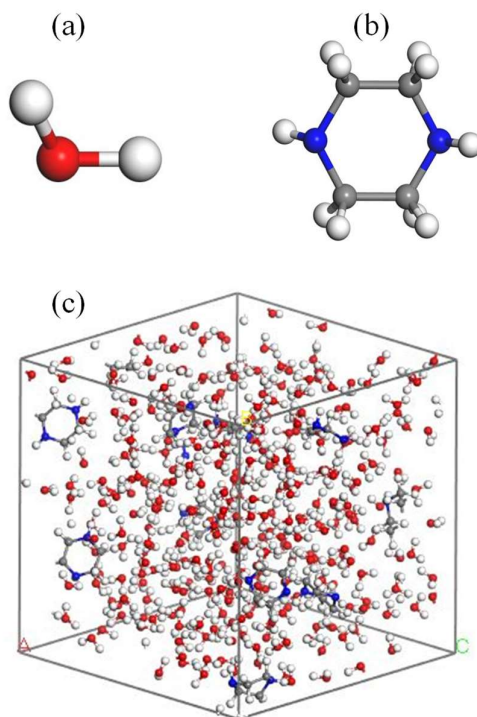
$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [(r_i(t) - r_i(0))^2] \quad (۵)$$

مولکول‌های آب و PIP ساخته شده در نرم‌افزار و جعبه‌ی شبیه‌سازی شامل این مولکول‌ها در شکل ۷ نمایش داده شده‌است.

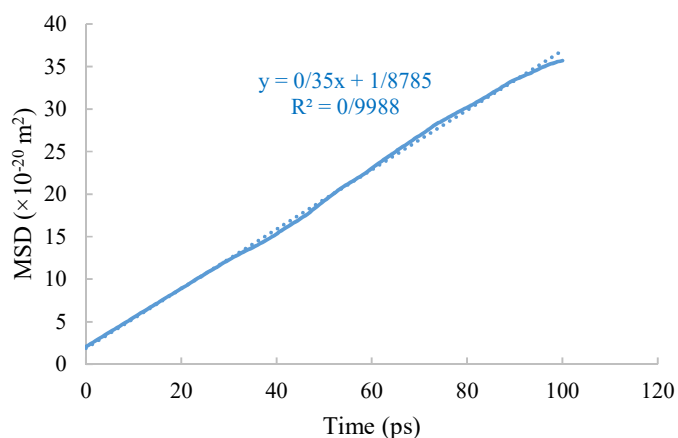
<sup>۱</sup> Frame

<sup>۲</sup> Mean Square Displacement

<sup>۳</sup> Einstein



شکل ۷: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نفوذ پپیرازین در آب؛ (a) مولکول آب، (b) مولکول پپیرازین، (c) جعبه‌ی شبیه‌سازی شامل مولکول‌های آب و پپیرازین. نتایج ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که ضریب نفوذ پپیرازین در آب در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین برابر با  $0.58 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  می‌باشد که همخوانی خوبی با مقادیر تجربی ارائه شده برای این پارامتر در این دما داشته [۵۶] و دقت شبیه‌سازی انجام شده را تایید می‌نماید.



شکل ۸: نمودار MSD بر حسب زمان برای سیستم شامل مولکول‌های آب و پپیرازین

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای کامپوزیتی لایه نازک بر پایه PES با استفاده از فرآیند IP و از طریق کوپلیمریزاسیون بین دو مونومر واکنش پذیر امتزاج ناپذیر در فازهای آبی (PIP) و آلی (TMC) با موفقیت سنتز شدند. نتایج حاصل از شناسایی ساختار غشای TFC تهیه شده به کمک آنالیز FTIR، تایید کننده تشکیل فیلم نازک پلی آمیدی بر روی لایه نگهدارنده PES از طریق فرآیند پلیمریزاسیون بین سطحی می باشد. مقادیر پتانسیل زتا و زاویه تماس غشای TFC تهیه شده به ترتیب برابر با  $-34.7$  mV و  $34/2^{\circ}$  بدست آمد که حاکی از آن است که گروه های کربوکسیل موجود بر روی سطح غشا می توانند سبب ایجاد بار منفی و افزایش آبدوستی سطح غشا نسبت به غشای PES شوند. نتایج حاصل از بررسی پس زنی چهار نوع نمک تک ظرفیتی و دو ظرفیتی توسط غشای TFC تهیه شده نشان داد که غشاهای نانوفیلتراسیون سنتز شده قادر به حذف درصد بالایی از نمک های حاوی آنیون های دو ظرفیتی می باشند. به گونه ای که درصد پس زنی نمک های NaCl،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{MgCl}_2$  و  $\text{MgSO}_4$  به ترتیب برابر با  $22/7\%$ ،  $90/5\%$ ،  $12\%$  و  $61/8\%$  می باشد. میزان پس زنی داروی ضد التهابی غیر استروئیدی ناپروکسن نیز توسط غشای TFC تهیه شده، در سه غلظت مختلف این دارو و فشار عملیاتی ۴ بار تعیین گردید. اندازه گیری های تجربی نشان داد که غشای نانوفیلتراسیون تهیه شده قادر به حذف درصد نسبتا بالایی از داروی ناپروکسن ( $62/5\%$  -  $58\%$ )، از محلول های آبی غلظت های مختلف این دارو می باشد. استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی نیز توانست ضریب نفوذ پیرازین در آب را در دمای  $298/15$  کلوین با دقت بسیار خوبی برآورد کند. از نتایج بدست آمده از پژوهش حاضر می توان برای کاهش غلظت آلاینده های دارویی حاصل از مصرف داروهای ضد التهابی غیر استروئیدی استفاده کرد که این امر خود می تواند تاثیر قابل توجهی بر تعادل زیست محیطی اکوسیستم های آبی، سلامت انسان ها و حیوانات داشته باشد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی بنیاد ملی علم ایران (INSF) و بنیاد ملی نخبگان (INEF) با شماره گرنت ۴۰۰۵۲۰۲ انجام پذیرفته است. لذا نویسندگان کمال تشکر و قدردانی خود را از دو بنیاد INSF و INEF ابراز می دارند.

#### ۶- پیوست

شکل الف: نمودار کالیبراسیون مربوط به نمک های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی مورد بررسی؛ (a) NaCl، (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ، (c)  $\text{MgSO}_4$  و (d)  $\text{MgCl}_2$

شکل ب: نمودار کالیبراسیون مربوط به داروی ناپروکسن در طول موج ۲۲۹ نانومتر

## ۷- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Kaur, S., & Gauttam, P. (2022). Water Security in India: Exploring the Challenges and Prospects. *Nontraditional Security Concerns in India: Issues and Challenges*, 211-232.
- [2] Bielenberg, J. D. (2015). When Heavyweights Get Thirsty, Contracts Fall to the Wayside: A Case for Common Contract Principles and State Decisis [Kansas v. Nebraska, 135 S. Ct. 1042 (2015)]. *Washburn LJ*, 55, 759.
- [3] Islam, S. M. F., & Karim, Z. (2019). World's demand for food and water: The consequences of climate change. *Desalination-challenges and opportunities*, 1-27.
- [4] Dorling, D. (2021). World population prospects at the UN: our numbers are not our problem?. In *The struggle for social sustainability* (pp. 129-154). Policy Press.
- [5] Alfonso-Muniozguren, P., Serna-Galvis, E. A., Bussemaker, M., Torres-Palma, R. A., & Lee, J. (2021). A review on pharmaceuticals removal from waters by single and combined biological, membrane filtration and ultrasound systems. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76.
- [6] Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Davoodi, R., Tanhaei, B., Karimi, F., Malekmohammadi, S., & Sillanpää, M. (2021). Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review. *Journal of Cleaner Production*, 125880.
- [7] Nguyen, M. K., Lin, C., Bui, X. T., Rakib, M. R. J., Nguyen, H. L., Truong, Q. M., & Idris, A. M. (2024). Occurrence and fate of pharmaceutical pollutants in wastewater: Insights on ecotoxicity, health risk, and state-of-the-art removal. *Chemosphere*, 141678.
- [8] Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D., & Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource technology*, 224, 1-12.
- [9] Silva, T. L. da, Costa, C. S. D., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2022). Overview of non-steroidal anti-inflammatory drugs degradation by advanced oxidation processes. *Journal of Cleaner Production*, 131226.
- [10] Bui, T. X., & Choi, H. (2009). Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 602-608.
- [11] Adityosulindro, S., Barthe, L., González-Labrada, K., Haza, U. J. J., Delmas, H., & Julcour, C. (2017). Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water. *Ultrasonics sonochemistry*, 39, 889-896.
- [12] Kråkström, M., Saeid, S., Tolvanen, P., Kumar, N., Salmi, T., Kronberg, L., & Eklund, P. (2022). Identification and quantification of transformation products formed during the ozonation of the non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals ibuprofen and diclofenac. *Ozone: Science & Engineering*, 44(2), 157-171.

- [13] Kumar, A., Kumar, A., Sharma, G., Naushad, M., Stadler, F. J., Ghfar, A. A., ... & Saini, R. V. (2017). Sustainable nano-hybrids of magnetic biochar supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FeVO<sub>4</sub> for solar powered degradation of noxious pollutants-Synergism of adsorption, photocatalysis & photo-ozonation. *Journal of Cleaner Production*, 165, 431-451.
- [14] Aoun, N., Boucheloukh, H., Harrouche, K., Boughrara, B., & Sehili, T. (2023). SrNiO<sub>3</sub> perovskite synthesis for enhanced photodegradation of the nonsteroidal anti-inflammatory drug naproxen: a clean and sustainable process for water treatment. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111459.
- [15] El-Shafey, E. S. I., Al-Lawati, H. A., & Al-Hussaini, A. Y. (2014). Adsorption of fexofenadine and diphenhydramine on dehydrated and activated carbons from date palm leaflets. *Chemistry and Ecology*, 30(8), 765-783.
- [16] Bohdziewicz, J., Kudlek, E., & Dudziak, M. (2014). Removal of selected pharmaceutical compounds from the simulated municipal secondary effluent using the nanofiltration process. *Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection*, red, 119, 219-228.
- [17] Kuttiani Ali, J., Abi Jaoude, M., & Alhseinat, E. (2021). Polyimide ultrafiltration membrane embedded with reline-functionalized nanosilica for the remediation of pharmaceuticals in water. *Separation and Purification Technology*, 266, 118585.
- [18] Abdi, S., & Nasiri, M. (2019). Enhanced hydrophilicity and water flux of poly (ether sulfone) membranes in the presence of aluminum fumarate metal-organic framework nanoparticles: preparation and characterization. *ACS applied materials & interfaces*, 11(16), 15060-15070.
- [19] Shamsodin, M., Fazli, M., & Nasiri, M. (2019). Preparation and characterization of PES-Diatomaceous organic-inorganic composite ultrafiltration membrane. *Applied Chemistry Today*, 14(50), 235-248 (in Persian).
- [20] Aghdami, A., & Elyasi Kojabad, M. (2024). Wastewater Treatment Hybrid Process Using Coagulation-Membrane Filtration for Industrial Purposes. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 269-282 (in Persian).
- [21] Lu, X., Bian, X., & Shi, L. (2002). Preparation and characterization of NF composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 210(1), 3-11.
- [22] Diawara, C. K. (2008). Nanofiltration process efficiency in water desalination. *Separation & purification reviews*, 37(3), 302-324.
- [23] Basu, S., & Balakrishnan, M. (2017). Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams. *Separation and Purification Technology*, 179, 118-125.
- [24] Mulyanti, R., & Susanto, H. (2018, March). Wastewater treatment by nanofiltration membranes. In *IOP conference series: earth and environmental science* (Vol. 142, No. 1, p. 012017). IOP Publishing.

- [25] Peñate, B., & García-Rodríguez, L. (2012). Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology. *Desalination*, 284, 1-8.
- [26] Song, Y., Sun, P., Henry, L. L., & Sun, B. (2005). Mechanisms of structure and performance controlled thin film composite membrane formation via interfacial polymerization process. *Journal of membrane science*, 251(1-2), 67-79.
- [27] Seah, M. Q., Lau, W. J., Goh, P. S., Tseng, H. H., Wahab, R. A., & Ismail, A. F. (2020). Progress of interfacial polymerization techniques for polyamide thin film (nano) composite membrane fabrication: a comprehensive review. *Polymers*, 12(12), 2817.
- [28] Masjoudi, M., Golgoli, M., Nejad, Z. G., Sadeghzadeh, S., & Borghei, S. M. (2021). Pharmaceuticals removal by immobilized laccase on polyvinylidene fluoride nanocomposite with multi-walled carbon nanotubes. *Chemosphere*, 263, 128043.
- [29] Raicopol, M. D., Andronescu, C., Voicu, S. I., Vasile, E., & Pandele, A. M. (2019). Cellulose acetate/layered double hydroxide adsorptive membranes for efficient removal of pharmaceutical environmental contaminants. *Carbohydrate Polymers*, 214, 204-212.
- [30] Wishart, D. S., Knox, C., Guo, A. C., Shrivastava, S., Hassanali, M., Stothard, P. & .lsey, J. (2006). DrugBank: a comprehensive resource for in silico drug discovery and exploration. *Nucleic Acids Research*, 34(suppl\_1), D668-D672.
- [31] Tian, L., Jiang, Y., Li, S., Han, L., & Su, B. (2020). Graphene oxide interlayered thinfilm nanocomposite hollow fiber nanofiltration membranes with enhanced aqueous electrolyte separation performance. *Separation and Purification Technology*, 248, 117153.
- [32] Zhang, W., Ding, L., Zhang, Z., Wei, J., Jaffrin, M. Y., & Huang, G. (2016). Threshold flux and limiting flux for micellar enhanced ultrafiltration as affected by feed water: experimental and modeling studies. *Journal of Cleaner Production*, 112, 1241-1251.
- [33] Li, C. W., Liu, C. K., & Yen, W. S. (2006). Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) with mixed surfactants for removing Cu (II) ions. *Chemosphere*, 63(2), 353-358.
- [34] Sharma, N., & Purkait, M. K. (2016). Enantiomeric and racemic effect of tartaric acid on polysulfone membrane during crystal violet dye removal by MEUF process. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 104-112.
- [35] Samper, E., Rodríguez, M., De la Rubia, M. A., & Prats, D. (2009). Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS). *Separation and purification technology*, 65(3), 337-342.
- [36] Khorshidi, B., Thundat, T., Fleck, B. A., & Sadrzadeh, M. (2016). A novel approach toward fabrication of high performance thin film composite polyamide membranes. *Scientific reports*, 6(1), 1-10.

- [37] Zhu, J., Hou, J., Yuan, S., Zhao, Y., Li, Y., Zhang, R. & Van der Bruggen, B. (2019). MOF-positioned polyamide membranes with a fishnet-like structure for elevated nanofiltration performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(27), 16313-16322.
- [38] Xu, M., Feng, X., Han, X., Zhu, J., Wang, J., Van der Bruggen, B., & Zhang, Y. (2021). MOF laminates functionalized polyamide self-cleaning membrane for advanced loose nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 275, 119150.
- [39] Li, Y., Wong, E., Mai, Z., & Van der Bruggen, B. (2019). Fabrication of composite polyamide/Kevlar aramid nanofiber nanofiltration membranes with high permselectivity in water desalination. *Journal of Membrane Science*, 592, 117396.
- [40] Li, Y., Li, J., Soria, R. B., Volodine, A., & Van der Bruggen, B. (2020). Aramid nanofiber and modified ZIF-8 constructed porous nanocomposite membrane for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 603, 118002.
- [41] Abdi, S., Nasiri, M., Yuan, S., Zhu, J., & Van der Bruggen, B. (2020). Fabrication of PES-based super-hydrophilic ultrafiltration membranes by combining hydrous ferric oxide particles and UV irradiation. *Separation and Purification Technology*, 118132.
- [42] Gadelmawla, E. S., Koura, M. M., Maksoud, T. M., Elewa, I. M., & Soliman, H. H. (2002). Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123(1), 133-145.
- [43] Gao, X., Li, P., Gu, Z., Xiao, Q., Yu, S., & Hou, L. A. (2021). Preparation of poly (piperazine-amide) nanofilms with micro-wrinkled surface via nanoparticle-templated interfacial polymerization: Performance and mechanism. *Journal of Membrane Science*, 638, 119711.
- [44] Karimi, H., Rahimpour, A., & Shirzad Kebria, M. R. (2016). Pesticides removal from water using modified piperazine-based nanofiltration (NF) membranes. *Desalination and Water Treatment*, 57(52), 24844-24854.
- [45] Zhang, K., Yang, K., Chen, Y., & Hu, Y. (2020). Ionic and pH responsive thin film composite hollow fiber nanofiltration membrane for molecular separation. *Desalination*, 496, 114709.
- [46] Suhaimi, N. S., Kasim, N., Mahmoudi, E., Shamsudin, I. J., Mohammad, A. W., Mohamed Zuki, F., & Jamari, N. L. A. (2022). Rejection mechanism of ionic solute removal by nanofiltration membranes: An overview. *Nanomaterials*, 12(3), 437.
- [47] Van der Bruggen, B., Koninckx, A., & Vandecasteele, C. (2004). Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. *Water research*, 38(5), 1347-1353.
- [48] Tansel, B. (2012). Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. *Separation and Purification Technology*, 86, 119-126.



- [49] Nodeh, M. K. M., Kanani, N., Abadi, E. B., Sereshti, H., Barghi, A., & Rezanian, S. (2021). Equilibrium and kinetics studies of naproxen adsorption onto novel magnetic graphene oxide functionalized with hybrid glycidoxy-amino propyl silane. *Environmental Challenges*, 4, 100106.
- [50] Röhricht, M., Krisam, J., Weise, U., Kraus, U. R., & Düring, R. A. (2009). Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37(8), 638-641.
- [51] Abtahi, S. M., Marbelia, L., Gebreyohannes, A. Y., Ahmadiannamini, P., Joannis-Cassan, C., Albasi, C. & Vankelecom, I. F. (2019). Micropollutant rejection of annealed polyelectrolyte multilayer based nanofiltration membranes for treatment of conventionally-treated municipal wastewater. *Separation and Purification Technology*, 209, 470-481.
- [52] Chon, K., KyongShon, H., & Cho, J. (2012). Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: removal of nutrients, organic matter and micropollutants. *Bioresource Technology*, 122, 181-188.
- [53] Banjerdteerakul, K., Peng, H., & Li, K. (2023). COF-based nanofiltration membrane for effective treatment of wastewater containing pharmaceutical residues. *Journal of Membrane Science*, 681, 121780.
- [54] Li, R., Mai, Z., Peng, D., Xu, S., Wang, J., Zhu, J., & Zhang, Y. (2022). In situ formation of porous organic polymer-based thin polyester membranes for loose nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 644, 120074.
- [55] Yao, L., Qin, Z., Chen, Q., Zhao, M., Zhao, H., Ahmad, W. & Zhao, L. (2018). Insights into the nanofiltration separation mechanism of monosaccharides by molecular dynamics simulation. *Separation and Purification Technology*, 205, 48-57.
- [56] Yuan, S., Zhang, G., Zhu, J., Mamrol, N., Liu, S., Mai, Z. & Van der Bruggen, B. (2020). Hydrogel assisted interfacial polymerization for advanced nanofiltration membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(6), 3238-3245.

