

## بررسی عملکرد اسمز مستقیم غشاهای نانوامیزه‌های لایه نازک اصلاح شده با چارچوب فلز-آلی MIP-202 در نمکزدایی و پس‌زنی یون‌های فلزهای سنگین

ارشد بایرامی<sup>۱\*</sup>، مجتبی باقرزاده<sup>۲،۳</sup>، مجتبی امینی<sup>۲،۴</sup> و فرزاد صیدی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران  
<sup>۲</sup>مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی، وزارت علوم تحقیقات و فناوری، تهران، ایران  
<sup>۳</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران  
<sup>۴</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

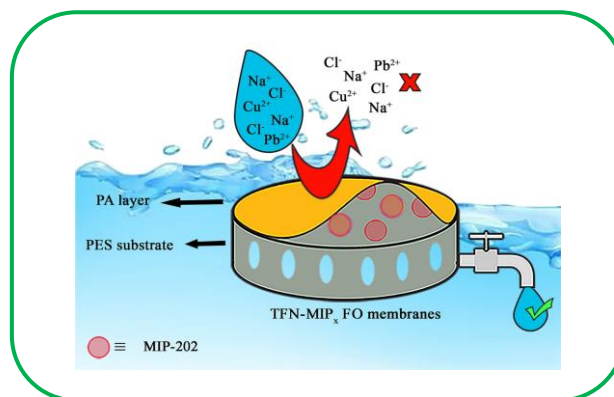
<sup>۵</sup>Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources and International Innovation Center for Forest Chemicals and Materials, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

تاریخ پذیرش: ۲۴ مرداد ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: ۱۸ دی ۱۴۰۳

**چکیده:** در این مطالعه، چارچوب فلز-آلی مقرون به صرفه MIP-202 که مواد زیست‌سازگار ساخته‌شده از اسیدهای آمینه هستند و می‌توانند در مقدارهای زیاد از طریق یک فرآیند آب‌گرمایی ساده و راحت تولید شوند، برای اصلاح سطح غشاهای آمیزه‌های لایه نازک پلی‌اتر سولفون/پلی‌آمید (PES/PA-TFC) اسمز مستقیم (FO) مورد استفاده قرار گرفتند. پس از تایید سننر موفقیت‌آمیز چارچوب‌های فلز-آلی و ادغام مناسب آنها در لایه پلی‌آمید غشاهای اصلاح‌شده از طریق روش‌های تجزیه و تحلیلی متعدد، عملکرد غشاهای اسمز مستقیم توسعه‌یافته، در پس‌زنی نمک‌ها و یون‌های فلزهای سنگین ارزیابی شد. در شرایط آزمایش معمولی اسمز مستقیم (محلول ۱ مولار سدیم کلرید به عنوان محلول کشنده و آب بدون یون به عنوان محلول خوراک)، غشا TFN-MIP<sub>2</sub> با بارگذاری ۰/۱۰ درصد وزنی از چارچوب فلز-آلی، بیشترین گزینش‌پذیری (۰/۲۰ g/L) را در بین نمونه‌های ارزیابی شده از خود نشان داد و آن را به عنوان غشای بهینه برای عملکرد نمک‌زدایی معرفی کرد. همچنین این غشا، در پس‌زنی یون‌های سرب (II) و مس (II) بسیار کارآمد است و به ترتیب پس‌زنی‌های ۹۷/۶۴ و ۹۷/۹۶ درصد را نشان داد و عملکرد بهتری نسبت به غشای کنترل PES/PA-TFC با رد ۹۷/۲۸ و ۹۷/۵۰ درصد نشان می‌دهد. یافته‌های این مطالعه نشان‌دهنده توانایی استفاده از مواد مقرون‌به‌صرفه و زیست‌سازگار برای مقابله با چالش‌های جاری غشاهای اسمز مستقیم (هزینه و عملکرد) است.

**کلید واژه:** اسمز مستقیم، چارچوب‌های فلز-آلی، غشاهای نانوامیزه‌های لایه نازک، نمک‌زدایی، یون‌های فلزات سنگین



### ۱- مقدمه

آب‌های موجود به یکی از چالش اساسی جهانی تبدیل شده که به طور مستقیم سلامت انسان را تهدید می‌کند [۱]. طبق گزارش‌های یونیسف و سازمان جهانی بهداشت، حدود

با توجه به منابع محدود آب و آلوده‌شدن منابع آب در دسترس در بسیاری از کشورها، پدیده کمبود آب و آلودگی

اتصال‌دهنده‌های گران و حلال‌های غیر سبز استفاده می‌کنند. به علاوه، بیشتر آن‌ها به تنهایی ویژگی‌های لازم (گفته‌شده در قبل) برای بهبود عملکرد غشا را ندارند. برای برخورداری بیشینه از این ویژگی‌ها، نیاز به اصلاح با مراحل تکمیلی پیچیده را دارند [۸ و ۱۱-۱۳]. همه این موارد فرایند تجاری‌سازی غشاهای نهایی را با مشکل مواجه کرده و تولید غشاهای اصلاح‌شده با آن‌ها توجیه اقتصادی ندارد. چارچوب فلز-آلی MIP-202 یک ترکیب زیست‌سازگار ارزان و با پتانسیل تولید در مقادیر زیاد است [۱۴ و ۱۵]. در تهیه این چارچوب فلز-آلی از اتصال‌دهنده اسپارتیک اسید و نمک زرکونیوم کلرید ارزان و در حضور حلال سبز آب و طی یک فرایند سنتزی آب-گرمايي بسیار ساده و راحت، استفاده می‌شود. این ترکیب همچنین در آب پایدار بوده و مسیرهای گزینشی با اندازه پنجره ورودی کمتر از ۴ Å مخصوص عبور مولکول‌های آب را دارد [۱۴]. با توجه به مطالب گفته‌شده، MIP-202 همه سنج‌های نظری مورد نیاز برای ورود به سطح غشاهای اسمز مستقیم را دارد و برای ارزیابی عملکرد تجربی در این پژوهش انتخاب شده است.

در این پژوهش، ابتدا سطح غشاهای نانوامیزه‌ای لایه نازک پلی‌اتر سولفون/پلی‌امید با چارچوب فلز-آلی MIP-202 اصلاح خواهند شد. ورود موفقیت آمیز چارچوب فلز-آلی در سطح فعال غشاهای تهیه‌شده و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطوح جدید با روش‌های تجزیه و تحلیل مختلفی همچون اندازه‌گیری زاویه تماسی، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی بررسی می‌شود. در ادامه عملکرد نمک‌زدایی و پس‌زنی یون‌های فلزهای سنگین غشاهای توسعه‌دهنده شده (TFN-MIP<sub>x</sub>) در فرایند اسمز مستقیم در مقیاس آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در نهایت نتایج حاصل از غشاهای TFN-MIP<sub>x</sub> با نمونه اصلاح نشده و همچنین نمونه‌های اصلاح شده با دیگر ترکیبات معدنی گزارش شده در مطالعات قبلی مقایسه می‌شود.

## ۲- روش های تجربی

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌های استفاده‌شده

پلی‌اتر سولفون با وزن مولکولی ۵۸۰۰۰ از شرکت باسف و پلی‌اتیلن‌گلیکول ۳۰۰، متا-فیلن‌دی‌آمین و تری‌مزوئیل کلرید از شرکت مرک خریداری شدند. نمک سدیم کلرید از شرکت‌های ایرانی و زیرکونیوم (IV) کلرید، مس (II) نیترات سه آبه، سرب (II) نیترات، L-اسپارتیک‌اسید و n-هگزان از شرکت سیگما آلدریج تهیه شدند. همه مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲/۲ میلیارد نفر در جهان به آب آشامیدنی سالم دسترسی ندارند [۲]. از این رو بازیابی و شیرین‌سازی آب یک مسیر ناگزیر برای عبور از وضعیت موجود و پاسخگویی به افزایش تقاضای آب در نظر گرفته می‌شود. در حال حاضر جوامع از فناوری‌های متنوعی برای تصفیه و نمک‌زدایی استفاده می‌کنند که از نقطه‌نظر مصرف انرژی و هزینه، فرایند غشایی اسمز مستقیم از مناسب‌ترین این راهبردهاست [۳]. در فرایند اسمز مستقیم دو محلول خوراک (FS) و محلول کشنده (DS) توسط یک غشا نیمه تراوای اسمز مستقیم با هم در ارتباط بوده و اختلاف فشار اسمزی موجود بین دو محلول عامل نفوذ آب از سمت خوراک به سمت کشنده است [۴]. در ادامه برای تولید آب شیرین و خالص و بازیابی گونه کشنده از این محلول رقیق‌شده به یک روش تکمیلی نیاز است. پژوهش‌ها در زمینه فرایند اسمز مستقیم بیشتر در توسعه غشاهای نزدیک به جالت آرمانی با نفوذپذیری، گزینش‌پذیری، استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی بالا و انسداد و هزینه کمتر و نیز تهیه گونه‌های مناسب کشنده خلاصه می‌شود. غشاهای اسمز مستقیم قلب برنامه‌ها و فرایندهای اسمز مستقیم بوده و ساخت و اصلاح غشاهای اسمز مستقیم در طول سالیان گذشته از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده است، زیرا ویژگی‌های آن بر عملکرد اسمز مستقیم موثر بوده و در تعیین کاربردهای آن بسیار حائز اهمیت است. مشکلاتی مانند انسداد، شار آب کم، نفوذ معکوس حل‌شونده زیاد، قطبش غلظت (CP) بالا و مقاومت مکانیکی ضعیف اغلب در غشاهای اسمز مستقیم اتفاق می‌افتد و عملکرد آنها را با محدودیت مواجه می‌کند [۵]. برای غلبه بر این نقص‌ها، تعداد زیادی از غشاهای نامتقارن جدید اسمز مستقیم از طریق اصلاح لایه فعال و بستر توسط ترکیب‌های مختلف آلی و معدنی در سال‌های اخیر توسعه یافته‌اند [۵ و ۶]. در این بین، ترکیب‌های حاوی بخش‌های آلی در ساختار نسبت به ترکیب‌های معدنی خالص ارجحیت دارند، زیرا این ترکیب‌ها سازگاری بهتر و یا برهم‌کنش‌های مناسب‌تری با لایه پلیمری غشا دارند [۷]. این عامل، احتمال تجمع آنها در زمان قرارگیری در غشا و همچنین احتمال از دست رفتن آنها در طول فرایند تصفیه به ویژه در دراز مدت را کاهش می‌دهد. پایداری در محیط آبی و داشتن طبیعت آبدوست، مساحت سطح زیاد و ساختار متخلخل (به ویژه زمانی که اندازه پنجره مسیرهای ورودی کمتر از اندازه قطر یون‌های آب‌پوشی شده نمک مورد تصفیه است) از دیگر ویژگی‌های حائز اهمیت و کلیدی در انتخاب ساختارهای نامزد برای ورود به ساختار غشا است. از این رو، چارچوب‌های فلز-آلی یکی از مناسب‌ترین و امیدوارکننده‌ترین انتخاب‌ها در این حوزه از پژوهش‌ها هستند.

تا به حال چندین خانواده از چارچوب‌های فلز-آلی برای این منظور معرفی و استفاده شده‌اند [۷-۱۳]. این ترکیب‌ها اغلب در شرایط سنتزی سخت تهیه شده و از

شد. در ادامه، صفحه شیشه‌ای وارد حمام انعقاد حاوی آب مقطر شد تا لایه پلیمری پلی‌اترسولفون به طور کامل از سطح شیشه جدا شود. قبل از تشکیل لایه پلی‌آمید، بسترهای غشایی پلی‌اترسولفون به دست آمده به مدت ۴۸ ساعت در آب بدون یون نگهداری شدند تا ساختار آنها تثبیت گردد.

#### ۲-۴- تهیه غشاهای نانوامیزه‌ای لایه نازک حاوی چارچوب فلز-آلی MIP-202

شرایط تجربی مربوط به تهیه لایه فعال پلی‌آمید و لایه پلی‌آمید حاوی بارگزاری‌های مختلف از MIP-202 (PA/MIP) از طریق پلیمره‌شدن بین سطحی در جدول ۱ خلاصه شده است. محلول آبی شامل ۲ درصد وزنی از مونومر متا-فنیل‌دی‌آمین و محلول آلی (n-هگزان) متشکل از ۰/۱۵ درصد وزنی مونومر تری‌مزوئیل کلرید از طریق پراکندگی به مدت ۳۰ دقیقه با امواج فراصوت تهیه شدند. پس از تثبیت بستر پلی‌اترسولفون بر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز، سطح روبی آن به مدت ۲ دقیقه با محلول آبی در تماس قرار گرفت و پس از حذف محلول اضافی، بلافاصله همان منطقه با محلول آلی به مدت ۶۰ ثانیه پر شد. برای تکمیل واکنش بین گروه‌های عاملی واکنش نداده بین دو مونومر و تشکیل لایه پلی‌آمید متراکم، غشاهای به دست آمده به مدت ۷ دقیقه در آون با دمای ۶۵ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. در پایان، غشاهای ساخته شده با نام‌های TFC و TFN-MIP<sub>x</sub> (که در آن "MIP<sub>x</sub>" به معنای حضور MIP-202 با محتوای متفاوت در محلول آبی (MPD است) نامگذاری و تا زمان انجام آزمایش‌های اسمز مستقیم در آب بدون یون غوطه‌ور شدند.

#### ۲-۵- ارزیابی عملکرد نمک‌زدایی غشاهای اسمز مستقیم تهیه شده

عملکرد اسمز مستقیم غشاهای TFC و TFN-MIP<sub>x</sub> تهیه شده با یک سامانه اسمز مستقیم آزمایشگاهی در دمای اتاق بررسی شد. در این ارزیابی از محلول ۱ مولار سدیم کلرید و آب بدون یون به ترتیب به عنوان محلول کشنده و محلول خوراک استفاده شد که با سرعت ۲۰۰ میلی‌لیتر بر-دقیقه در جهت‌های مخالف نسبت به هم در دو سطح غشا پمپ شدند. تغییر وزن محلول کشنده و هدایت محلول خوراک در هر دو جهت‌گیری اسمز مستقیم (لایه فعال رو به محلول خوراک، AL-FS) و اسمز با فشار تاخیری (لایه فعال رو به محلول کشنده، AL-DS) ثبت شد. آزمایش برای هر غشا سه بار تکرار و میانگین شار آب ( $J_w$ )، واحدهای  $Lm^{-2}h^{-1}$  یا LMH) و شار معکوس نمک ( $J_s$ )، واحدهای  $gm^{-2}h^{-1}$  یا gmH) با استفاده از معادله‌های زیر تعیین شدند:

طیف زیرقرمز چارچوب فلز-آلی تهیه شده با دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه یونیکام متسون ۱۰۰۰ در قرص‌های KBr در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  ثبت شد. طیف‌های زیرقرمز تبدیل فوریه بازتاب کلی تضعیف شده برای غشاهای تهیه شده با استفاده از دستگاه بروکر ورتکس ۷۰ ساخت کشور سوئیس به دست آمد. الگوهای پراش اشعه ایکس با دستگاه پراش‌سنج اکسپرت پرو (شرکت امپیدی پانالیتیکال) با استفاده از یک منبع تابش Cu Ka با طول موج  $1.54\text{ \AA}$  ثبت شد. برای مطالعه ریخت و ترکیب شیمیایی لایه فعال از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل میرا ۳ تسکن-ایکس‌امبو مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. بررسی زبری سطح غشاهای تهیه شده با میکروسکوپ نیروی اتمی مدل انتگرا ای‌اف‌ام‌ان‌تی-ام‌دی‌تی انجام شد. برای مشخص کردن زاویه تماس قطره آب با سطح غشاهای تهیه شده از زاویه‌سنج دیتافیزیکس مدل اسی‌ای ۱۵ پلاس استفاده شد. تعیین غلظت یون‌های فلزهای سنگین در محلول کشنده با دستگاه طیف‌سنج نشر نوری پلاسما جفت شده القایی پرکین المر مدل اپتیما ۵۳۰۰ دی‌وی انجام شد.

#### ۲-۲- تهیه چارچوب فلز-آلی MIP-202

چارچوب فلز-آلی MIP-202 طبق روش گزارش شده در قبل و با کمی تغییر به صورت زیر تهیه شدند [۱۴]. ابتدا ۲ گرم L-آسپارتیک اسید در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی‌لیتری با ۵ میلی‌لیتر مخلوط و به آرامی به هم زده شد. در ادامه ۱/۶۶ گرم زیرکونیوم (IV) کلرید در چند مرحله به مخلوط بالا اضافه شد تا محلول بی‌رنگ و شفاف تشکیل گردد. سطح داخلی فلاسک با ۵ میلی‌لیتر آب دیگر شسته شد تا پودر زیرکونیوم (IV) کلرید چسبیده به دیواره بالن به داخل محلول شسته شود. این محلول به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. پس از خنک شدن تا دمای اتاق، رسوب سفید رنگ حاصل صاف و سه مرتبه با آب و اتانول شسته شد. خشک کردن جامد به دست آمده در هوا برای ۲۴ ساعت، پودر سفید رنگ MIP-202 را نتیجه می‌دهد.

#### ۲-۳- تهیه غشاهای پشتیبان پلی‌اترسولفون (PES)

لایه پشتیبان پلی‌اترسولفون غشاهای اسمز مستقیم طبق روش گزارش شده در مطالعه‌های قبلی گروه آماده شد [۸ و ۱۶]. به طور خلاصه، ابتدا ۲ گرم پلی‌اترسولفون (که قبلاً به مدت ۲۴ ساعت خشک شده بود تا رطوبت باقیمانده در آن از بین برود) به طور کامل در مخلوط پلی‌اتیلن-گلیکول (۵/۶ گرم) و دی‌متیل‌فرمامید (۸/۴ گرم) حل شد. پس از ۲۴ ساعت گاز زدایی از مخلوط حاصل، بستر غشایی روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز با استفاده از یک فیلم‌کش دستی با ارتفاع دروازه ۱۵۰ میکرومتر قالب‌گیری

در شکل ۱-الف نشان داده شده است. طیف زیرقرمز MIP-202 چندین نوار شاخص را در اعداد موجی ۱۴۳۹، ۱۶۰۳ و ۳۲۰۰ بر سانتی‌متر نشان می‌دهد که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی N-H و ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن C-O اتصال‌دهنده نسبت داده می‌شوند [۱۷ و ۱۸]. حضور نوارهای ارتعاشی پیوندهای Zr-OH و Zr-COO در ۴۸۳ و ۶۵۱ بر سانتی‌متر تهیه موفق چارچوب فلز-آلی مورد نظر را تأیید می‌کند. به دلیل حضور گروه‌های اسیدی کنوردینه‌نشده روی ترکیب، یک نوار کوچک در ۱۷۲۳ بر سانتی‌متر مشاهده می‌گردد که با داده‌های حاصل از پراش پرتو ایکس (بلورینگی کمتر ترکیب تهیه شده) همخوانی دارد (شکل ۱-ب).

شکل ۱-ب الگوی پراش پرتو ایکس پودری MIP-202 تهیه‌شده را به همراه الگوی شبیه‌سازی شده آن نشان می‌دهد. قله‌های اصلی پراش مشخصه MIP-202 در الگوی شبیه‌سازی شده در زاویه‌های پراش حدود ۸/۶، ۱۰/۰، ۱۹/۹۳ و ۲۱/۸۳ درجه ظاهر می‌شوند که به ترتیب به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۴۲۰) و (۴۴۰) اختصاص داده می‌شوند [۱۷ و ۱۹]. همخوانی نسبتاً خوب الگوهای پراش پرتو ایکس برای MIP-202 سنتز شده و شبیه‌سازی شده صحت سنتز چارچوب فلز-آلی را تأیید می‌کند. با این حال، پهن‌شدگی و ادغام پیک‌های مشخصه MIP-202 در نمونه تهیه‌شده نشان از بلورینگی کمتر آن دارد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی ریخت MIP-202 و تجزیه و تحلیل عنصرهای موجود در آن با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، چارچوب فلز-آلی MIP-202 دارای ریخت کروی شکل با متوسط اندازه ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر است (شکل ۲-الف). طیف عنصری پراش انرژی پرتو ایکس، عناصر تشکیل دهنده چارچوب فلز-آلی را با درصد‌های تقریبی به خوبی نشان می‌دهد (شکل ۲-ب). مشابه گزارش‌های قبلی، در طیف پراش انرژی پرتو ایکس این ترکیب، پیک کلر نیز ظاهر می‌شود که به حضور گروه‌های  $\text{NH}_3^+$  در ساختار نهایی چارچوب فلز-آلی دلالت داشته و ناکارآمدی فرایند شست‌وشو در حذف آنیون کلر از ساختار را نشان می‌دهد [۱۹].

$$J_w = \frac{\Delta m}{A_m \times \Delta t} \quad (1)$$

$$J_s = \frac{(C_f V_f - C_i V_i)}{A_m \times \Delta t} \quad (2)$$

که در آن  $A_m$  ( $\text{m}^2$ ) مساحت موثر غشا و  $\Delta m$  تغییر وزن در محلول کشنده در زمان نفوذ  $\Delta t$  (h) است.  $C_f$  و  $C_i$  ( $\text{mol/L}$ ) در معادله (۲) به ترتیب غلظت نهایی و اولیه نمک در محلول خوراک هستند و  $V_f$  و  $V_i$  (L) به ترتیب حجم نهایی و اولیه محلول خوراک را نشان می‌دهد.

### ۲-۶- ارزیابی عملکرد غشاهای TFN-MIP<sub>x</sub> در پس‌زنی یون‌های فلزهای سنگین

توانایی پس‌زنی فلزهای سنگین غشاهای TFC و TFN-MIP<sub>x</sub> در جهت‌گیری AL-FS بررسی شد. در این آزمون از محلول آبی سرب (II) و مس (II) با غلظت ۲۰۰۰ ppm به عنوان محلول کشنده و محلول سدیم کلرید ۱ مولار به عنوان محلول خوراک استفاده شد. در پایان آزمون، غلظت یون‌های سرب (II) و مس (II) در سمت محلول کشنده با استفاده از روش پلاسمای جفت‌شده القایی تعیین و میزان پس‌زنی ( $R_m\%$ ) آن‌ها با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

$$R_m = \left( 1 - \frac{C_{f,DS} \times V_{f,DS}}{C_{i,FS} \times V_p} \right) \times 100\% \quad (3)$$

که در آن  $V_p$  (L) حجم آب نفوذ کرده،  $V_{f,DS}$  (L) حجم نهایی محلول کشنده،  $C_{i,FS}$  (ppm) غلظت اولیه یون فلزهای سنگین در محلول خوراک و  $C_{f,DS}$  (ppm) غلظت یون فلزهای سنگین در محلول کشنده است.

**جدول ۱.** خلاصه‌ای از شرایط تجربی به کار گرفته‌شده برای تهیه غشاهای TFC و TFN حاوی درصد‌های وزنی مختلف از MIP-202

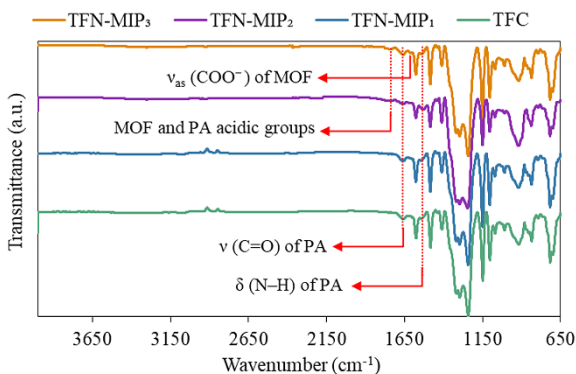
غشا	درصد وزنی TMC در n-هگزان	درصد وزنی MIP-202 در فاز آبی	درصد وزنی MPD در فاز آبی
TFC	۰/۱۵	۰	۲
TFN-MIP <sub>1</sub>	۰/۱۵	۰/۰۵	۲
TFN-MIP <sub>2</sub>	۰/۱۵	۰/۱۰	۲
TFN-MIP <sub>3</sub>	۰/۱۵	۰/۲۰	۲

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی چارچوب فلز-آلی MIP-202

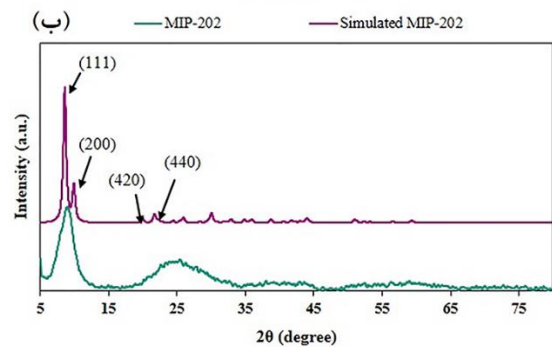
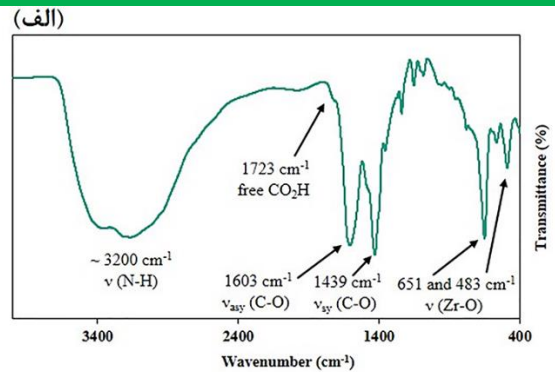
ساختار شیمیایی چارچوب فلز-آلی تهیه‌شده با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تجزیه و تحلیل شد. طیف حاصل

پلی اتر سولفون، نوارهای موجود در ۱۵۴۴ و ۱۶۵۵ بر سانتی متر در طیف غشاهای لایه نازک آمیزه‌های (TFC) و نانوامیزه‌های (TFN-MIP<sub>x</sub>) به ترتیب با ارتعاش‌های کششی C=O و خمشی N-H گروه آمیدی مرتبط بوده و مدرکی بر شکل‌گیری موفق لایه پلی‌امید از طریق پلیمره-کردن بین‌سطحی بین دوفاز آلی و آبی است [۲۱]. در مقایسه طیف TFC و طیف‌های TFN-MIP<sub>x</sub> حاوی بارگذاری بالا از چارچوب فلز-آلی (TFN-MIP<sub>2</sub> و TFN-MIP<sub>3</sub>)، دو نوار در ۱۶۱۴ و ۱۷۱۲ بر سانتی متر ظاهر می‌شود که به ترتیب متعلق به ارتعاش‌های کششی نامتقارن COO<sup>-</sup> در چارچوب فلز-آلی و گروه‌های اسیدی (COOH) روی آن و لایه پلی‌امید است. گروه‌های اسیدی در لایه پلی‌امید در اثر واکنش ناکامل بین مونومرهای آلی و آبی در پی ایجاد مزاحمت توسط چارچوب فلز-آلی و افزایش تعداد گروه‌های آسید هالید واکنش نداده و هیدرولیز آن‌ها به اسید در محیط آبی، ایجاد می‌شوند. این اثر با افزایش غلظت چارچوب فلز-آلی در مونومر آبی تشدید شده و به همین دلیل شدت این نوار در نمونه TFN-MIP<sub>3</sub> بیشترین است. به دلیل بارگذاری کم چارچوب فلز-آلی و همپوشانی نوارهای آن با لایه پلیمری، نوارهای جذبی اختصاصی دیگر چارچوب فلز-آلی در این طیف‌ها قابل شناسایی نیستند.

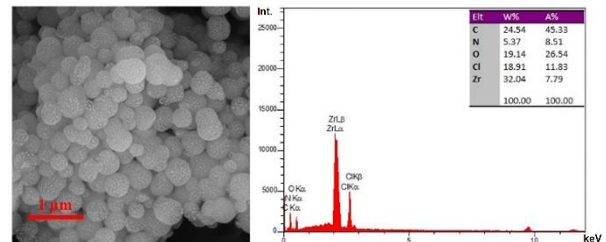


شکل ۳. طیف‌های زیرقرمز بازتاب کلی تضعیف شده غشاهای TFC و TFN-MIP<sub>x</sub>.

آبدوستی سطح غشاهای TFN-MIP<sub>x</sub> و غشا کنترل TFC با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس آب با سطح تعیین شد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد (جدول ۲) با وارد شدن چارچوب فلز-آلی در لایه پلی‌امید، آبدوستی سطح غشاها افزایش یافته و مقدارهای زاویه تماس آب کمتری در مقایسه با غشا کنترل TFC به دست می‌آید. این افزایش در آبدوستی از حضور پرکننده‌های MIP-202 حاوی گروه‌های عاملی آبدوست در سطح غشاها ناشی شده با افزایش مقدار آن در سطح تشدید می‌گردد. گروه‌های آمینی و اسیدی آزاد روی اتصال‌دهنده چارچوب فلز-آلی و لایه پلی‌امید از جمله گروه‌های عاملی هستند که توانایی تسریع



شکل ۱. مشخصه‌یابی ترکیب MIP-202 تهیه‌شده: (الف) طیف زیرقرمز و (ب) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه تهیه‌شده و شبیه‌سازی شده.

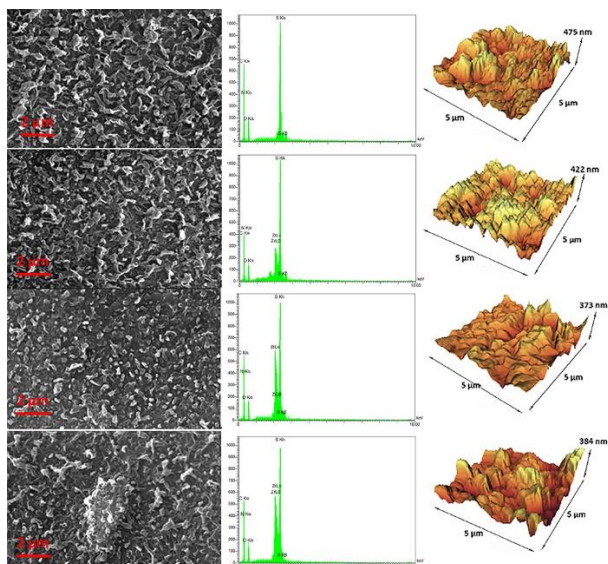


شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی طیف پراش انرژی پرتو ایکس ترکیب MIP-202 تهیه شده.

### ۲-۳- مشخصه‌یابی غشاهای اسمز مستقیم اصلاح‌شده با چارچوب فلز-آلی MIP-202

ساختار شیمیایی غشاهای آماده‌شده با دستگاه طیف سنج زیرقرمز بازتاب کلی تضعیف شده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طیف‌های به دست آمده در شکل ۳ به نمایش گذاشته شده است. نوارهای مشخصه پلی‌اتر سولفون در اعداد موجی ۱۱۵۳، ۱۳۱۹، ۱۲۴۴، ۱۴۸۷، و ۱۵۷۹ بر سانتی متر ظاهر می‌شود که به ترتیب با ارتعاش‌های کششی C=C حلقه آروماتیک، کششی نامتقارن C-C، کششی نامتقارن C-SO<sub>2</sub>-C، کششی نامتقارن C-O و کششی متقارن C-SO<sub>2</sub>-C در ارتباط بوده و در همه نمونه‌ها دیده می‌شود [۱۶ و ۲۰]. در مقایسه با لایه پشتیبان

زبری سطح غشاها افزایش یافت. تصویرهای سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی و سنج‌های زبری (جدول ۲) نیز این مطلب را به خوبی نشان می‌دهند. نرم شدگی اولیه و زبر شدن دوباره را به ترتیب می‌توان به پر شدن احتمالی دره‌های لایه پلی‌امید با چارچوب فلز-آلی و تجمع آنها در سطح نسبت داد. برای بررسی بیشتر در مورد حضور نانوذرات چارچوب فلز-آلی در سطح از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. ظاهر شدن پیک مربوط به Zr در طیف‌های پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به غشاهای اصلاح شده، ورود موفق پرکننده‌ها در لایه فعال پلی‌امید را تأیید می‌کند. دقت شود که با حرکت از TFN-MIP<sub>1</sub> به TFN-MIP<sub>3</sub>، در نتیجه افزایش غلظت چارچوب فلز-آلی در لایه فعال این پیک نیز رشد کرده و شدت می‌یابد.



شکل ۴. (الف) تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، (ب) طیف‌های پراش انرژی پرتو ایکس و (ج) تصویرهای سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی غشاهای TFN-MIP<sub>x</sub> و TFC.

### ۳-۳- ارزیابی عملکرد غشاهای TFN-MIP<sub>x</sub> در فرآیند اسمز مستقیم

برای بررسی تأثیر ورود چارچوب فلز-آلی بر عملکرد اسمز مستقیم غشاهای مورد نظر، مقدارهای شار آب و شار معکوس نمک غشاهای کنترل TFC و اصلاح-شده TFN-MIP<sub>x</sub> حاوی بارگزاری‌های مختلف از چارچوب فلز-آلی MIP-202 در غلظت ۱ مولار سدیم کلرید به عنوان محلول کشنده و آب بدون یون به عنوان محلول خوراک اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. همچنان که واضح است با ورود چارچوب فلز-آلی در لایه پلی‌امید (غشا TFN-MIP<sub>1</sub>)

جذب مولکول‌های آب به سطح غشا را دارند. غشا TFN-MIP<sub>3</sub> با بارگزاری ۰/۲۰ درصد وزنی، کمترین زاویه تماس آب و بیشترین آبدوستی را در بین غشاهای تهیه شده دارد (۵۴/۳ درجه).

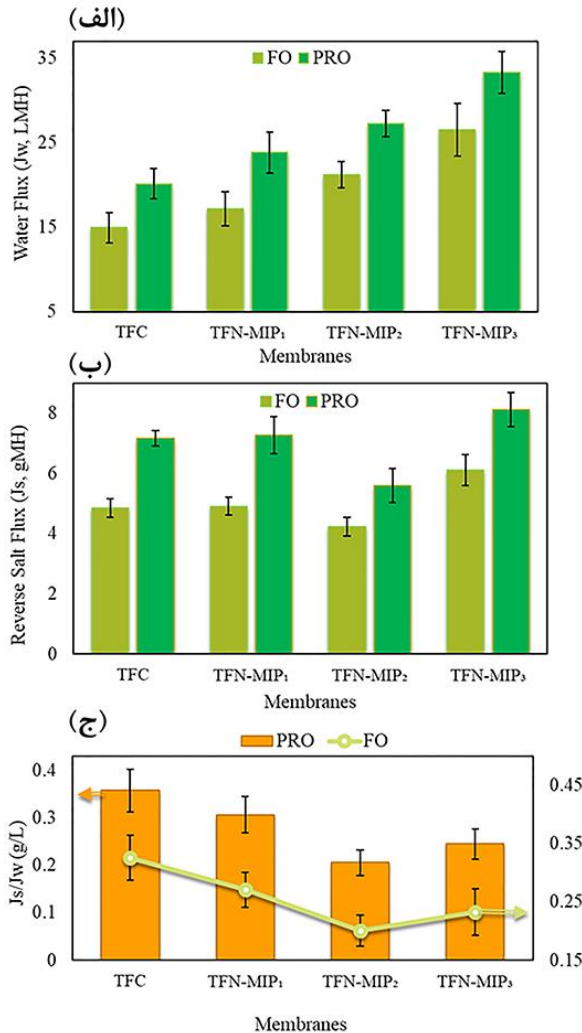
داده‌های مربوط به زبری سطح غشای اصلاح‌شده و نشده در جدول ۲ خلاصه شده و تصویرهای توپوگرافی سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی مربوطه در شکل ۴ نشان داده شده است. با بارگزاری چارچوب فلز-آلی تا ۰/۱۰-۰/۰۰ درصد وزنی، مقدارهای R<sub>a</sub> و R<sub>q</sub> به ترتیب از ۷۰/۴ و ۸۹/۵ نانومتر در TFC به ۶۱/۹ و ۷۹/۲ نانومتر در غشای TFN-MIP<sub>2</sub> کاهش می‌یابد. این تغییرها نشان از تأثیر حضور چارچوب فلز-آلی بر مرحله پلیمرشدن بین-سطحی دارد. در بارگزاری‌های بیشتر، روند عکس شده و سنج‌های زبری متوسط در غشای TFN-MIP<sub>3</sub> به مقدار ۶۵/۲ نانومتر افزایش پیدا می‌کند. این افزایش از تجمع ناخواسته پرکننده‌ها در سطح ایجاد می‌شود که در بارگزاری‌های بیش از حد مشاهده می‌شود.

جدول ۲. داده‌های مربوط به زاویه تماس آب و سنج‌های زبری (زبری متوسط (R<sub>a</sub>) و جذر میانگین مربع زبری (R<sub>q</sub>)) غشاهای اسمز مستقیم حاوی بارگزاری متفاوت از MIP-202

غشا	WCA (°)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)
TFC	۷۱/۳ ± ۵/۶	۷۰/۴ ± ۶/۲	± ۵/۹ ۸۹/۵
TFN-MIP <sub>1</sub>	۶۸/۴ ± ۷/۳	۶۶/۲ ± ۷/۴	± ۶/۶ ۸۵/۷
TFN-MIP <sub>2</sub>	۶۳/۶ ± ۶/۸	۶۱/۹ ± ۵/۷	± ۷/۱ ۷۹/۲
TFN-MIP <sub>3</sub>	۵۴/۳ ± ۵/۳	۶۵/۲ ± ۶/۹	± ۸/۳ ۸۳/۴

ریخت سطح غشاهای TFN-MIP<sub>x</sub> حاوی بارگزاری‌های مختلف از چارچوب فلز-آلی و غشا کنترل TFC با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی مطالعه شد. همچنان که تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در شکل ۴ نشان می‌دهند لایه پلی‌امید به صورت موفقیت آمیز با ریخت رایج پستی و بلندی یا چروکیده در همه غشاها شکل گرفته است (سازگار با نتایج زیرقرمز) [۲۲ و ۲۳]. در مقایسه با ساختار لایه پلی‌امید در غشا TFC، با افزایش غلظت چارچوب فلز-آلی، ابتدا یک نرم‌شدگی در سطح غشاهای اصلاح‌شده مشاهده شد (غشاهای TFN-MIP<sub>1</sub> و TFN-MIP<sub>2</sub>) و با افزایش بیشتر غلظت (TFN-MIP<sub>3</sub>)،

کنترل TFC بوده و گزینش پذیرتر عمل می‌کنند. بر اساس نتایج به دست آمده، بیشترین بهبود در گزینش پذیری در حالت اسمز مستقیم با ۳۹ درصد (نسبت به TFC) متعلق به غشا TFN-MIP<sub>2</sub> است.



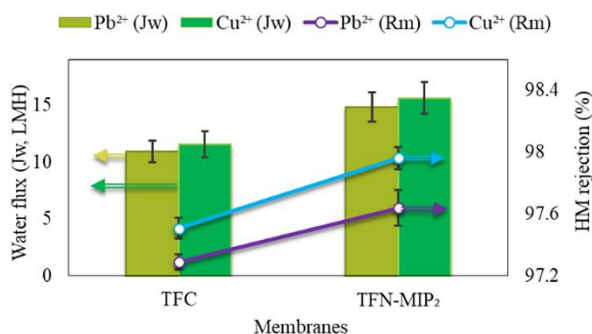
**شکل ۵.** نمودارهای (الف) شار آب، (ب) شار معکوس نمک و (ج) نسبت  $J_S/J_W$  غشاهای TFC و TFN-MIP<sub>x</sub> در جهت‌گیری‌های اسمز مستقیم و اسمز با فشار تاخیری (شرایط آزمایش: سدیم کلرید ۱ مولار به عنوان محلول کشنده و آب بدون یون به عنوان محلول خوراک).

#### ۳-۴- ارزیابی عملکرد غشاهای TFN-MIP<sub>x</sub> در پس-زنی یون‌های فلزهای سنگین

با توجه به نتایج به دست آمده در بخش ۳-۳، غشا TFN-MIP<sub>2</sub> به دلیل داشتن شار آب مناسب و گزینش پذیری عالی به عنوان غشا بهینه انتخاب شد تا عملکرد پس‌زنی یون‌های سرب (II) و مس (II) آن در حالت اسمز مستقیم بررسی شود. نتایج حاصل از این ارزیابی در شکل ۶ نشان

مقدار  $J_W$  در حالت اسمز مستقیم از ۱۴/۹۶ LMH برای غشا کنترل TFC به ۱۷/۱۸ LMH افزایش می‌یابد. این بهبود در مقدار شار آب را می‌توان به حضور گروه‌های عاملی آبدوست روی چارچوب فلز-آلی و ساختار متخلخل آن نسبت داد که به ترتیب منجر به تسریع در جذب مولکول‌های آب و عبور آنها از طریق مسیرهای اضافی کمکی می‌گردد. جریان یافتن مولکول‌های آب از مسیرهای ایجاد شده میان فصل مشترک MIP-202 و لایه پلی-آمید نیز عامل موثر دیگر است. این عامل‌ها به صورت شدیدتر در بارگذاری‌های بیشتر (غشاهای TFN-MIP<sub>2</sub> و TFN-MIP<sub>3</sub>) نیز اتفاق افتاده و میزان شار آب به صورت چشمگیری افزایش می‌یابد. برای همه غشاهای بررسی شده در جهت‌گیری اسمز با فشار تاخیری، یک روند صعودی مشابه مشاهده می‌شود با این تفاوت که مقدارهای شار آب به دست آمده نسبت به حالت اسمز مستقیم بیشتر است. قطبش غلظت داخلی کمتر در حالت اسمز با فشار تاخیری نسبت به اسمز مستقیم، دلیل این برتری ( $J_W$  بیشتر) است [۲۴ و ۲۵].

در مقایسه با غشا کنترل TFC، ورود مقدارهای کم چارچوب فلز-آلی در لایه پلی-آمید، تغییر محسوسی در پس‌زنی یون‌های نمک سدیم کلرید ایجاد نکرد و مقدارهای شار معکوس نمک ( $J_S$ ) برای دو غشا TFC و TFN-MIP<sub>1</sub> تقریباً یکسان است (شکل ۵-ب). با افزایش مقدار بارگذاری تا ۰/۱۰ درصد وزنی (TFN-MIP<sub>2</sub>)، میزان پس‌زنی بهبود پیدا کرده و مقدار  $J_S$  به ۴/۲۲ g/L می‌رسد. پس‌زده شدن بهتر یون‌های آب‌پوشی شده  $Na^+$  و  $Cl^-$  در این مورد می‌تواند از: (۱) حفره‌های گزینشی چارچوب فلز-آلی با اندازه پنجره کمتر از ۴ و ۲ گروه-های  $NH_3^+$  اتصال‌دهنده چارچوب فلز-آلی که می‌تواند مقاومت در برابر عبور یون‌های با بار همنام ( $Na^+$ ) را بالا ببرد، ناشی شود. طبق اثر خنثی‌سازی کاهش در نفوذ یون‌های  $Na^+$ ، کاهش در نفوذ یون‌های  $Cl^-$  را به دنبال خواهد داشت. مقدارهای افزایشی منحرف از مقدارهای پیش‌بینی شده برای غشا TFN-MIP<sub>3</sub> نسبت به دیگر غشاهای اصلاح‌شده به تشکیل مسیرهای غیرگزینشی احتمالی در نقاط تجمع ذرات چارچوب فلز-آلی در بارگذاری‌های زیاد مربوط می‌شود. این مسیرها نفوذ مولکول‌های آب و یون‌های نمک را تسهیل کرده و مقدارهای بالای  $J_W$  و  $J_S$  را به دنبال خواهد داشت. شکل ۵-ج نسبت  $J_S/J_W$  را برای غشاهای آزمایش‌شده در هر دو جهت‌گیری اسمز مستقیم و اسمز با فشار تاخیری نشان می‌دهد. این نسبت نشان‌دهنده گزینش‌پذیری غشاهای اسمز مستقیم بوده و به عنوان یک سنجه مهم کارآمدی آن‌ها را تعیین می‌کند [۲۶ و ۲۷]. نتایج نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح‌شده در هر دو جهت‌گیری اسمز مستقیم و اسمز با فشار تاخیری دارای مقدارهای  $J_S/J_W$  کمتری نسبت به غشا



**شکل ۶.** نمودار شار آب و مقادیر پس‌زنی یون‌های فلزی مس (II) و سرب (II) غشا کنترل TFC و غشا بهینه TFN-MIP<sub>2</sub> در حالت اسمز مستقیم (شرایط آزمایش: محلول ۲۰۰۰ ppm مس (II) و سرب (II) به عنوان محلول خوراک و محلول ۱ M NaCl به عنوان محلول کشنده).

**جدول ۳.** مقایسه عملکرد غشای بهینه TFN-MIP<sub>2</sub> در نمک‌زدایی با برخی غشاهای تجاری و توسعه‌یافته در گزارش‌های قبلی

منابع	جهت‌گیری غشا	$J_s/J_w$ (g/L)	$J_s$ (g/MH)	$J_w$ (LMH)	غشا
مطالعه	PRO	۰.۰/۲۱	۵/۵۹	۲۷/۳	TFN-MIP <sub>2</sub>
حاضر	FO	۰/۲۰	۴/۲۳	۲۱/۲	
[۸]	PRO	۰/۲۷	۱/۵۶	۳۹/۵۶	TFN-M0.10 MIL-125-NH-CC-Cys
	FO	۰/۲۲	۵/۶۲	۲۵/۴۸	
[۲۸]	PRO	۰/۲۰	۷/۱	۳۶/۷	TFN-U2 UiO-66
	FO	۰/۲۱	۴/۳	۲۰/۷	
[۲۹]	PRO	۰/۳۹	۱۵/۰	۳۸/۷	TFN-0.1 NaY
	FO	۰/۴۳	۷/۵	۱۷/۵	
[۳۰]	PRO	۰.۰/۳۱	۱۷/۰	۵۵/۰	TFN-QMo-2
	FO	۰/۳۶	۱۴/۴	۴۰/۱	
[۳۱]	PRO	۰/۲۹	۶/۹	۲۳/۶	TFN-2 LDH/GO
	FO	۰/۴۶	۴/۳	۱۳/۴	
[۳۲]	PRO	۰/۴۶	۲۴/۹	۴۶/۴	HTI TFC
	FO	۰/۳۴	۶/۴	۲۲/۹	
[۳۳]	PRO	۰/۴۵	۲۱/۶	۴۷/۶	TFC-2#
	FO	۰/۴۶	۱۲/۹	۲۸	

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای نانوامیزه‌ای لایه نازک اسمز مستقیم جدید حاوی مقدارهای مختلف از چارچوب فلز-آلی MIP-202، از طریق پلیمرشدن بین‌سطحی بین فاز آبی چارچوب فلز-آلی/متا-فنیلن‌دی‌آمین و فاز آلی تری‌مزوئیل کلرید بر روی لایه پشتیبان پلی‌اتر سولفون توسعه داده شدند. قرارگیری چارچوب فلز-آلی MIP-202 در لایه فعال پلی‌آمید، موجب افزایش آندوستی و بهبود ویژگی‌های

داده شده است. با تغییر محلول کشنده از آب بدون یون به محلول ۲۰۰۰ ppm از نمک فلزهای سنگین، اختلاف فشار اسمزی بین دو محلول کشنده و محلول خوراک نسبت به شرایط آزمایش‌شده در آزمون نمک‌زدایی کاهش یافته و  $J_w$  برای هر دو غشا کاهش می‌یابد. با این وجود، غشا بهینه TFN-MIP<sub>2</sub> به دلایل گفته‌شده در قبل، همچنان شار آب بیشتری نسبت به TFC از خود نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که غشا بهینه TFN-MIP<sub>2</sub> پس‌زنی یون فلزهای سنگین بهتری نسبت به غشا TFC دارد و یون‌های سرب (II) و مس (II) را با ۹۷/۶۴ و ۹۷/۹۶ درصد پس می‌زند. این افزایش در پس‌زنی یون‌های فلزهای سنگین در نتیجه سازوکارهای شیمیایی و فیزیکی مختلفی ایجاد می‌شود. وجود حفره‌هایی با پنجره کوچکتر از اندازه یون‌های آب‌پوشی شده سرب (II) و مس (II) (به ترتیب ۸/۰۲ و ۸/۳۸ آنگستروم) در ساختار چارچوب فلز-آلی استفاده‌شده، یکی از موارد مهمی است که می‌تواند مسیر عبور یون‌ها را پیچیده کرده و نفوذ آنها از غشا را کاهش دهد. عامل دیگر تمایل گروه‌های عاملی آمینی و اسیدی روی لایه پلی-آمید و چارچوب فلز-آلی به جذب یون‌های فلزهای سرب (II) و مس (II) است که می‌تواند مقاومت کلی غشا در برابر عبور این یون‌ها را افزایش دهد. عامل دیگر که در بخش عملکرد نمک‌زدایی توضیح داده شد، حضور گروه‌های  $NH_3^+$  روی اتصال‌دهنده چارچوب فلز-آلی و پتانسیل دفع یون‌های فلزی با بار مشابه توسط آنها است. تفاوت در مقدارهای پس‌زنی یون‌های سرب (II) و مس (II) با غشاها چشمگیر نبوده (بیشترین اختلاف ۰/۳۲ درصد برای غشا بهینه) و مقدارهای جزئی بیشتر برای مس (II) به اندازه بیشتر یون‌های آب‌پوشی شده مس (II) نسبت به سرب (II) و طرد موثرتر آن توسط غشاهای آزمایش‌شده مربوط می‌شود.

جدول ۳ خلاصه‌ای از عملکرد اسمز مستقیم غشا بهینه TFN-MIP<sub>2</sub> تهیه‌شده در کار حاضر را با غشاهای نانوامیزه‌ای لایه نازک حاوی انواع مختلف اصلاح‌کننده گزارش‌شده در مطالعه‌های قبلی نشان می‌دهد. نتایج  $J_w$  به دست آمده برای غشاهای تهیه‌شده توسط ما قابل مقایسه با گزارش‌های قبلی بوده و از نقطه نظر شار معکوس نمک و گزینش‌پذیری بر آنها برتری دارد. غشا توسعه داده شده توسط ما یکی از کارآمدترین غشاهای جدول از نظر گزینش‌پذیری است که توانایی به کارگیری در دفع یون‌های فلزهای سنگین را نیز دارد. زیست‌سازگاری بالا، استفاده از اتصال‌دهنده ارزان و توانایی تولید چارچوب فلز-آلی MIP-202 در مقدارهای زیاد از دیگر برتری‌هایی است که اصلاح غشاهای اسمز مستقیم توسط این ترکیب را توجیه می‌کند.

- [8] A. Bayrami, M. Bagherzadeh, H. Navi, M. Nikkhoo, M. Amini, *New J. Chem.* **46**, 15205 (2022).
- [9] X. Wang, J. Hou, F. Chen, X. Meng, *Sep. Purif. Technol.* **236**, 116239 (2020).
- [10] M. Bagherzadeh, A. Bayrami, M. Amini, *Appl. Organomet. Chem.* **34**, e5339 (2020).
- [11] M. Bagherzadeh, A. Bayrami, Z. Shekari, M. Amini, *Desalination* **515**, 115181 (2021).
- [12] M. Bagherzadeh, M. Nikkhoo, M. M. Ahadian, A. Bayrami, M. Amini, *J. Environ. Chem. Eng.* **11**, 109959 (2023).
- [13] M. He, L. Wang, Z. Zhang, Y. Zhang, J. Zhu, X. Wang, Y. Lv, R. Miao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 57102 (2020).
- [14] S. Wang, M. Wahiduzzaman, L. Davis, A. Tissot, W. Shepard, J. Marrot, C. Martineau-Corcous, D. Hamdane, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, *Nat. Commun.* **9**, 1 (2018).
- [15] M. Bagherzadeh, M. Chegeni, A. Bayrami, M. Amini, *Sci. Rep.* **14**, 17730 (2024).
- [16] M. Amini, M. Nikkhoo, M. Bagherzadeh, M. M. Ahadian, A. Bayrami, H. Naslhajian, M. H. Karamjavan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 39765 (2023).
- [17] K. E. Diab, E. Salama, H. S. Hassan, A. A. El-moneim, M. F. Elkady, *Polymers (Basel)* **13**, 3869 (2021).
- [18] A. Piri, M. Kaykhahi, M. Khajeh, A. R. Oveisi, *BMC Chem.* **18**, 63 (2024).
- [19] K. E. Diab, E. Salama, H. S. Hassan, A. El-moneim, M. F. Elkady, *Sci. Rep.* **11**, 6619 (2021).
- [20] S. Zhu, S. Zhao, Z. Wang, X. Tian, M. Shi, J. Wang, S. Wang, *J. Memb. Sci.* **493**, 263 (2015).
- [21] D. Emadzadeh, W. J. Lau, T. Matsuura, A. F. Ismail, M. Rahbari-Sisakht, *J. Memb. Sci.* **449**, 74 (2014).
- [22] J. F. Sark, N. Jullok, W. J. Lau, *Today Proc.* **46**, 2078 (2021).
- [23] H. Wan, X. Yan, J. Yang, G. Yan, G. Zhang, *Desalination* **588**, 117971 (2024).
- [24] Y. Huang, C. Lee, N. Tai, *J. Water Process Eng.* **54**, 104022 (2023).
- [25] X. Fan, Y. Liu, X. Quan, S. Chen, *Environ. Sci. Technol.* **52**, 1444 (2018).
- [26] Q. Liu, J. Li, Z. Zhou, J. Xie, J. Y. Lee, *Sci. Rep.* **6**, 19593 (2016).
- [27] N. Abdullah, N. Yusof, L. W. Jye, J. Jaafar, N. Misdan, A. F. Ismail, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **128**, 354 (2021).
- [28] D. Ma, S. B. Peh, G. Han, S. B. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 7523 (2017).
- [29] N. Ma, J. Wei, R. Liao, C. Y. Tang, *J. Memb. Sci.* **405**, 149 (2012).
- [30] M. Amini, H. Naslhajian, A. Akbari, S. M. F. Farnia, E. Jabbari, S. Gautam, K. H. Chae, *Polyhedron* **168**, 138 (2019).
- [31] P. Lu, S. Liang, T. Zhou, X. Mei, Y. Zhang, C. Zhang, A. Umar, Q. Wang, *RSC Adv.* **6**, 56599 (2016).
- [32] J. Ren, J. R. McCutcheon, *Desalination* **343**, 187 (2014).
- [33] M. Tian, C. Qiu, Y. Liao, S. Chou, R. Wang, *Sep. Purif. Technol.* **118**, 727 (2013).

جداسازی غشا در مقایسه با نوع اصلاح نشده TFC می‌شود. بارگذاری بهینه و مناسب ۰/۱۰ درصد وزنی، بهترین عملکرد جداسازی اسمز مستقیم را با بالاترین گزینش پذیری (۰/۲۰ g/L) و کمترین شار معکوس نمک (۴/۲۳ gMH) به هنگام استفاده از محلول کشنده سدیم کلرید ۱ مولار در جهت‌گیری AL-FS دارد. همچنین، غشا بهینه TFN-MIP<sub>2</sub>، عملکرد قابل توجهی را در پس‌زنی یون‌های فلزهای سنگین مانند یون‌های سرب(II) و مس(II) (به ترتیب با ۹۷/۶۴ و ۹۷/۹۶ درصد) از خود نشان می‌دهد که از حضور پرکننده چارچوب فلز-آلی با ساختار متخلخل حاوی گروه‌های عاملی اسیدی و آمینی در لایه فعال پلی-آمید ناشی می‌شود. نتایج این مطالعه توانایی بالای غشاهای حاوی چارچوب فلز-آلی MIP-202 برای فرایند اسمز مستقیم با کاربرد متنوع را آشکار می‌کند.

#### سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری انجام شده است. نویسندگان این مقاله از حمایت‌های این مرکز و شورای پژوهشی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشگاه صنعتی شریف و دانشگاه تبریز تشکر و قدردانی می‌کنند.

#### \*عده دار مکاتبات

نشانی: ایران، قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی.

پیام نگار: a.bayrami@sci.ikiu.ac.ir

#### مراجع

- [1] M. Salehi, *Environ. Int.* **158**, 106936 (2022).
- [2] W. H. Organization, others, *Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017: special focus on inequalities*, World Health Organization (2019).
- [3] J. Wang, X. Liu, *J. Clean. Prod.* **280**, 124354 (2021).
- [4] N. Anh-Vu, Y. Nomura, T. Hidaka, T. Fujiwara, *J. Environ. Chem. Eng.* **12**, 113429 (2024).
- [5] D. Wang, J. Li, B. Gao, Y. Chen, Z. Wang, *J. Memb. Sci.* **620**, 118879 (2021).
- [6] J. Farahbakhsh, M. Golgoli, M. Khiadani, M. Najafi, W. Suwaileh, A. Razmjou, M. Zargar, *Chemosphere.* **346**, 140493 (2024).
- [7] M. Pejman, M. Dadashi Firouzjaei, S. Aghapour Aktij, P. Das, E. Zolghadr, H. Jafarian, A. Arabi Shamsabadi, M. Elliott, M. Sadrzadeh, M. Sangermano, others, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 36287 (2020).