



Separation of Petroleum Compounds from Water Using Mixed Matrix Membrane Shrimp Shell-Chitosan/ TiO₂ Nanoparticle

S. Bahmeie¹, H. Sharififard^{2*}, A. Lashanizadegan², M. Bonyadi²

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Yasouj University

2- Associate Professor of Chemical Engineering, Yasouj University

Email: Hakimeh.sharifi@gmail.com

Abstract

The whole world is facing a global water quality crisis. Population growth, urbanization, and industrialization have accelerated the consumption of fresh water. The removal of harmful oil compounds resulting from today's industrial discharges in waters is necessary to protect humans, aquatic organisms, and water quality and prevent ecological damage caused by pollutants. The main goal of this research is to separate petroleum compounds (oil) from water using chitosan polymer membrane synthesized from shrimp shells and modified chitosan mixed matrix membranes. Shrimp shells were used to prepare chitosan and then the mixed matrix membrane of chitosan modified with titanium dioxide nanoparticles and cellulose acetate was synthesized. The performance of five different membranes made with the names M1, M2, M3, M4, and M5 was investigated, and the desired operating variables are oil inlet concentration, amount of nanoparticles in the synthesized membranes, and operating pressure. To investigate the process, the parameters of the water flux and the amount of oil pollutant removal were considered as the answer. According to the comparison between the five synthesized membranes, the M3 membrane containing 3 % of TiO₂ nanoparticles with a removal percentage of 94.8% at 3 bar pressure, and 10% (v:v) of oil had the best performance.

Received: 25 December 2023

Accepted: 14 June 2024

Page Number: 66-79

Keywords:

Separation,
Petroleum Compounds,
Membrane Methods,
Chitosan,
Titanium Dioxide

Please Cite this Article Using:

Bahmeie, S., Sharififard, H., Lashanizadegan, A., & Bonyadi, M. (2025). Separation of Petroleum Compounds from Water Using Mixed Matrix Membrane Shrimp Shell-Chitosan/ TiO₂ Nanoparticle. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(139), 66-79, [In Persian].



جداسازی ترکیبات نفتی از آب با استفاده از غشای ماتریس مخلوط بایوپلیمر کیتوسان پوست میگو / نانوذرات TiO_2

سحر بهمنی^۱، حکیمه شریفی فرد^{۲*}، اصغر لشنی زادگان^۲، محمد بنیادی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

پیام نگار: Hakimeh.sharifi@gmail.com

چکیده

دنیا با بحران جهانی کیفیت آب روبه‌رو است. رشد جمعیت، شهرنشینی و صنعتی‌شدن مصرف آب شیرین را تشدید کرده است. حذف ترکیبات نفتی مضر از آب‌ها در پی تخلیه‌های صنعتی امروزی، برای محافظت از انسان، موجودات آبی، حفظ کیفیت آب و جلوگیری از آسیب‌های زیست‌بوم ناشی از آلاینده‌ها ضروری است. هدف اصلی این پژوهش، جداسازی ترکیبات نفتی از آب به روش غشایی با استفاده از غشای پلیمری کیتوسان سنتز شده از پوست میگو و غشای ماتریس مخلوط کیتوسان اصلاح شده است. از پوست میگو برای تهیه کیتوسان استفاده شد و سپس، غشای ماتریس مخلوط کیتوسان اصلاح شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و استات سلولز سنتز شد. مدول غشایی از جنس تفلون ساخته شد و سامانه غشایی طراحی و ساخته شد. عملکرد پنج غشای مختلف ساخته شده با نام‌های M1 و M2 و M3 و M4 و M5 بررسی شد که متغیرهای عملیاتی مورد نظر عبارت است از: غلظت ورودی نفت، میزان نانوذرات در غشاهای سنتز شده و فشار عملیاتی. به منظور بررسی فرایند شاخص‌های شار عبوری و میزان حذف آلاینده نفتی به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. با توجه به مقایسه میان پنج غشای سنتز شده، غشای M3 حاوی سه درصد نانوذره با درصد حذف ۹۴/۱ در فشار ۳ بار و برای خوراک با ۱۰ درصد حجمی نفت، بهترین عملکرد را داشته است.

کلیدواژه‌ها:

جداسازی،
ترکیبات نفتی،
روش‌های غشایی،
کیتوسان،
دی‌اکسید تیتانیم

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۵
شماره صفحات: ۶۶ تا ۷۹

* یاسوج، دانشگاه یاسوج، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

بهمنی، سحر، شریفی فرد، حکیمه، لشنی زادگان، اصغر، و بنیادی، محمد. (۱۴۰۴). جداسازی ترکیبات نفتی از آب با استفاده از غشای ماتریس مخلوط بایوپلیمر کیتوسان پوست میگو / نانوذرات TiO_2 . نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۱۳۹)، ۶۶-۷۹.

۱. مقدمه

یکی از مسائلی که می‌تواند برای زیست‌بوم آبی و محیط‌های طبیعی، مشکلات جدی جهانی زیست‌محیطی در پی بیاورد، استخراج نفت است. رشد پرشتاب جمعیت و صنعتی شدن جوامع، دلیل افزایش شدید تقاضای نفت در سال‌های گذشته است؛ زیرا یکی از منابع اصلی انرژی و مواد اولیه برای بسیاری از کارخانه‌ها مانند پتروشیمی‌ها، سوخت‌ها، پلیمرها و سایر محصولات دیگر، نفت است [۱-۳]. متأسفانه، پساب‌های نفتی تولیدشده از این فرایندهای صنعتی در دسته رایج‌ترین آلاینده‌های محیطی قرار می‌گیرد؛ در نتیجه، اثرات نامطلوب قابل توجهی بر سلامت انسان، محیط زیست و تغییرات آب‌وهوایی در سرتاسر جهان دارد [۴-۵]. به‌طور معمول، نفت در مرحله تولید مقدار چشم‌گیری پساب آلوده دارد [۶].

نشت نفت به درون آب‌ها، خطری بسیار جدی برای زندگی آبزیان و سلامت انسان است. فرایندهای پالایش نفت و حمل‌ونقل، نقش عمده‌ای در ایجاد این مشکل ایفا می‌کنند. افزایش مصرف نفت و ظهور شرکت‌های پتروشیمی و پالایشگاه‌ها در شهرها و مناطق پرجمعیت، منجر به آلودگی بسیار شدید آب‌ها شده است [۷]. آلاینده‌های نفتی که در آب‌های آلوده وجود دارد، ممکن است به شکل‌های گونه‌گونی از قبیل چربی‌ها، روان‌کننده‌ها، برش مایعات، هیدروکربن‌های سنگین از جمله گریس‌ها، نفت دیزل و نفت‌های خام و هیدروکربن‌های سبک مانند نفت سفید، سوخت جت و بنزین پدیدار شوند [۸]. بنابراین، جداسازی آلاینده‌های آلی و نفت از پساب‌ها برای کاهش اثرات مخرب آن‌ها بر روی زیست‌بوم و امکان استفاده مجدد از آب حاصل امر بسیار مهمی است [۹].

وقتی که نفت با آب مخلوط می‌شود، امولسیون نفت یا فیلم شناور را تشکیل می‌دهد که باید پیش از تخلیه در محیط، خارج شود. آب حاصل از تصفیه فاضلاب نفتی در صورتی که از استانداردها و مقررات زیست‌محیطی برخوردار باشد، می‌تواند به‌عنوان آبیاری، آبیاری دام و حیوانات وحشی و زیستگاه‌ها، شارژ سفره آب، و مصارف صنعتی مانند آب خنک‌کننده نیروگاه، شست‌وشوی ماشین‌ها و کنترل آتش استفاده شود [۱۰].

معمولاً، جداسازی مؤثر امولسیون نفت/آب (زمانی که قطر قطرات روغن کمتر از ۱۰ میکرومتر باشد) با استفاده از شگردهای مرسوم دشوار است [۱۱]. فناوری مبتنی بر غشا به دلیل راندمان بالای حذف

نفت، سادگی عملیاتی، مصرف انرژی کم و آلودگی ثانویه ناچیز گزینه بسیار خوبی در تصفیه فاضلاب نفتی است [۱۲]. باین وجود، عملکرد فیلتراسیون به وسیله گرفتگی غشا به‌ویژه در هنگام تصفیه امولسیون نفت/آب بسیار محدود می‌شود [۱۳]. امروزه غشاهای پلیمری به دلیل سبکی، ارزانی، انعطاف‌پذیری بسیار محل توجه هستند و مطالعات مختلفی در زمینه استفاده از غشاهای پلیمری از جمله پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVF)، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌وینیلیدین دی‌فلوراید (PVDF)، پلی‌وینیل الکل (PVA)، و کیتوسان به‌منظور جداسازی نفت از آب منتشر شده است [۱۴-۱۶].

غشاهای پلیمری از لحاظ جنس، به دو گروه پلیمرهای مصنوعی (سنتزی) و طبیعی تقسیم‌بندی می‌شود. پلیمرهای طبیعی به دلایلی از جمله زیست‌تخریب‌پذیری، سمی نبودن و دوستداری محیط زیست طرفدار دارد. از جمله مواد پلیمر طبیعی که دارای کاربردهای متنوع در زمینه‌های مختلف است، کیتوسان است. کیتوسان از استیل‌زدایی کیتین حاصل می‌شود که خود کیتین از پوست سخت‌پوستان دریایی مثل میگو و خرچنگ استخراج می‌شود. کیتوسان در ساختار خود دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیدی و آمینی است که این گروه‌ها نقش بسیار مهمی در کاربردهای آن دارند. مطالعات نشان می‌دهد که در سالیان اخیر، کاربرد کیتوسان و دیگر ترکیبات به‌عنوان غشا برای تصفیه پساب محل توجه قرار گرفته است. هنگ‌یو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۹ مطالعاتی در رابطه با جدایی امولسیون نفت/آب و جذب مس (II) با استفاده از غشای مبتنی بر کیتوسان (CS) انجام دادند. آنان کیتوسان را با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح کردند. راندمان جداسازی آب و نفت غشای کیتوسان اصلاح‌شده به بیش از ۹۹٪ رسید [۱۶].

بویراز^۲ و همکارانش در سال ۲۰۲۱ به پژوهشی تحت عنوان غشاهای نانوفیبری PAN اصلاح‌شده با سطح آب‌دوست برای جداسازی کارآمد امولسیون روغن از آب پرداختند. نتایج آن‌ها در این پژوهش مشخص کرد که غشاهای نانوفیبری PAN اصلاح‌شده، گزینه امیدوارکننده‌ای برای پالایش فاضلاب حاوی نفت است [۱۷]. هم‌چنین، طی مشاهداتی که پن^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ بر روی غشای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) ضد رسوب برای جداسازی نفت/آب و هم‌چنین اثرات هم‌افزایی از قابلیت

1. Hang Yu
2. Boyraz
3. Pan

با استفاده از هیتر استیرر، به هم زده شد. پس از عبور مخلوط از کاغذ صافی، جامد باقی مانده بر روی کاغذ صافی با آب مقطر شست و شو داده شد. فرایند شست و شو تا جایی ادامه داشت که pH آب حاصل از شست و شو ثابت شود (تا حد خنثی شدن). پودر پوست میگو شست و شو داده شده برای پروتئین زدایی به درون ۱۰۰۰ mL محلول ۱۰٪ وزنی سدیم هیدروکسید^۳ (NaOH، تولیدی شرکت مرک) به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط با استفاده از هیتر استیرر به هم زده شد. در ادامه، پوست میگوی باقی مانده با کاغذ صافی از محلول هیدروکسید سدیم جدا شد و با آب مقطر تا رسیدن به pH حدود ۶/۵ تا ۷ (خنثی شدن) شست و شو داده شد. به منظور حذف مواد محلول در چربی و به دست آوردن کیتین خالص، پودر پوست میگوی خنثی شده در ۲۵۰ mL اتانول^۴ (۹۵٪ C₂H₅OH) به مدت ۶ ساعت قرار گرفت و سپس، دوباره با آب مقطر شست و شو داده شد. کیتین حاصل در آن با دمای ۶۰°C قرار داده شد تا خشک شود. در آخرین مرحله، برای تهیه کیتوسان از کیتین (استیل زدایی)، ۱۰ g کیتین در محلول سدیم هیدروکسید ۵۰٪ در دمای ۶۰°C به مدت ۴ ساعت به هم زده شد. در نهایت، زیست پلیمر سنتز شده کیتوسان را تا pH حدود ۶/۵ تا ۷ شست و شو داده و سپس در آن با دمای ۶۰°C خشک شد [۱۹].

۲-۱-۲ تهیه کیتوسان اصلاح شده (MCS)

برای بهبود ظرفیت غشاهای کیتوسان آماده شده، گروه آمینو را می توان با اصلاح پایه شیف به گروه -N سالیسیلیک تبدیل کرد. ابتدا کیتوسان، سالیسیل آلدئید^۵ (C₇H₆O₃، شرکت مرک) (نسبت مولی ۱:۳) (۱/۲۲ g کیتوسان و ۰/۰۸۴ g سالیسیل آلدئید) و ۵۰ mL اتانول مطلق (تولیدی شرکت مرک) به یک فلاسک سه دهانه اضافه و به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۵°C به هم زده شد. محصول باید سه بار با ۲۰ mL اتانول مطلق شسته و پس از پالایش در خلأ خشک شود [۱۶].

۲-۱-۳ تهیه استات سلولز اصلاح شده (MCA)

ابتدا مقدار ۱ g استات سلولز^۶ (C₇H₁₁O₄، تولیدی شرکت مرک) با ۱ g اوره^۷ (H₂NCONH₂، مرک) گرم شد و به مدت ۵ ساعت در

مرطوب شدن و اندازه منافذ انجام دادند، مشخص شد که اندازه منافذ نسبتاً بزرگ (۱۵ میکرومتر) به راندمان جداسازی بالا و شار مناسب کمک می کند [۱۸].

مروری بر مطالعات در زمینه جداسازی امولسیون نفت (روغن) / آب با روش غشایی نشان از توانایی بالای این روش برای حذف آلاینده های نفتی از آب دارد. غشاهای پلیمر طبیعی با توجه به خواص زیست تخریب پذیری، ارزان بودن و سمی نبودن بسیار طرفدار دارد. در این پروژه، از غشای پلیمری برمینای پلیمر طبیعی کیتوسان که با استفاده از پوست میگو سنتز شده است، برای جداسازی مواد نفتی و روغنی از آب در یک فرایند غشایی استفاده شد. همین طور، برای بهبود خواص مکانیکی و هم چنین عبوردهی، غشای کیتوسان سنتز شده با استفاده از استات سلولز و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اصلاح شد. استات سلولز یک بایوپلیمر با خاصیت آب دوستی قابل قبول است که علاوه بر افزایش خاصیت آب دوستی غشای کیتوسان، باعث تشکیل راحت تر غشای فیلمی کیتوسان می شود [۱۶]. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان فیلر (فاز ناپیوسته) در ماتریس غشای پلیمر کیتوسان اصلاح شده با استات سلولز (فاز پیوسته) به کار برده شد.

۲. مواد و روش ها

۲-۱-۱ سنتز و تعیین خواص مواد

۲-۱-۱-۱ سنتز کیتوسان (CS)

ابتدا پوست میگو با آب شست و شو داده و به مدت ۲۴ ساعت در محیط باز (زیر نور خورشید) قرار داده شد تا خشک شود. پوست خشک شده میگو با استفاده از خردکن، آسیاب و پودر حاصل با استفاده از الک آزمایشگاهی (مش ۱۶) غربال شد. ۱۰۰ g پودر پوست میگو برای استخراج کیتوسان استفاده شد. ابتدا ۱۰۰ g پودر پوست میگو به مدت ۴ روز برای خودکافت بقایای گوشت و احشای داخل آن در هوای آزاد قرار داده شد و سپس، برای جداسازی مواد پروتئینی و مواد معدنی به مدت ۴ ساعت در سالیسیلیک اسید^۱ (C₇H₆O₃، تولیدی شرکت مرک) قرار داده شد. در مرحله بعد، پودر حاصل از مرحله قبل، در ۱۰۰۰ mL کلریدریک اسید^۲ (HCl، ۳۷٪ شرکت مرک) ۷٪ وزنی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط،

3. Sodium Hydroxide
4. Ethanol
5. Salicylic acid
6. Cellulose Acetate
7. Urea

1. Salicylic Acid
2. Hydrochloric Acid

نانوذرات آماده‌شد و برای ساخت فیلم‌های غشایی در پتری‌دیش ریخته و در آون با دمای 40°C خشک شد. با توجه به درصد نانوذرات TiO_2 موجود در غشا، ۵ غشا طبق شرایط موجود در جدول (۱) ساخته شد [۱۶].

۲-۱-۵ آنالیزهای شناسایی کیتوسان خالص و غشای ماتریس

مخلوط سنتز شده

این آنالیزها برای غشای کیتوسان خالص و غشای ماتریس مخلوط M3 که بهترین عملکرد را از لحاظ میزان شار عبوری و درصد حذف آلاینده نفتی داشت، انجام شده است. برای بررسی و آنالیز گروه عاملی سطح غشای کیتوسان خالص و غشای کیتوسان اصلاح شده از آنالیز FTIR (680, JASCO, انگلستان) استفاده شد. ریخت‌شناسی (مورفولوژی) سطح غشاهای کیتوسان و کیتوسان اصلاح شده با استفاده از آنالیز میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM, VEGA3 TESCAN, جمهوری چک) بررسی شد. برای اندازه‌گیری میزان آب‌دوستی غشاهای سنتز شده از آنالیز زاویه تماس با استفاده از دستگاه G10, KRUSS, Germany استفاده شد. زاویه تماس آب در یک نقطه بر روی سطح غشا، عبارت است از زاویه بین خط مماس بر قطره آب و سطح افق. به منظور اندازه‌گیری دقیق‌تر زاویه تماس، بر هر نمونه زاویه تماس آب در ۵ نقطه مختلف از سطح غشا تعیین شد و سپس، میانگین داده‌های به دست آمده به عنوان زاویه تماس آب نمونه ارائه شد.

آب دیونیزه شده در دمای 55°C به هم زده شد و سپس، ۵۰ mL زایلن^۱ ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) به مخلوط اضافه شد. تمام مخلوط در یک فلاسک سه دهانه ریخته شد و دما به 140°C رسید. در نهایت، MCA با پالایش خلأ خارج شد و در آون با دمای 80°C خشک شد [۱۶].

۲-۱-۴ تهیه غشای ماتریس مخلوط کیتوسان اصلاح شده با استات

سلولز و نانوذرات TiO_2

غشاهای ماتریس مخلوط کیتوسان اصلاح شده با سلولز استات (فاز پیوسته) با درصدهای متفاوت از نانوذره TiO_2 (به عنوان فیلر، فاز ناپیوسته) طبق مراحل زیر سنتز شد. در مرحله ۱، ۱/۲۵ گرم MCS به محلول ۱/۵٪ اسید استیک، اضافه و به طور مداوم به مدت ۱ ساعت در دمای 40°C به هم زده شد. هنگامی که MCS به طور کامل حل شد، مقادیر مختلفی از نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (با اندازه ذرات متوسط ۲۱ نانومتر، تولیدی شرکت AEROSIL, EVONIK) (۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۶ درصد) به آرامی به محلول اضافه شد. در مرحله ۲، ۲g کلرید لیتیوم بدون آب (LiCl) ابتدا در ۱۱g از DMAc ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, N,N-Dimethylacetamide, شرکت مرک) و ۲۷ گرم حلال استون^۲ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) حل شد. پس از حل شدن کامل کلرید لیتیوم و سفید شدن کل محلول، ۵g از MCA به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق به محلول اضافه شد. در نهایت، محلول مرحله ۲ به محلول مرحله ۱ اضافه شد، با به هم زدن به مدت ۱ ساعت دیگر در دمای محیط، محلول غشایی کیتوسان اصلاح شده با سلولز استات و

جدول ۱. مشخصات غشاهای سنتز شده.

Table 1. Characteristics of synthesized membranes.

Membrane	w.t % of MCS	w.t % of MCA	w.t % of LiCl	w.t % of solvent	w.t % of TiO_2 NPs
M1	1.25	5	2	91.25	0.5
M2	1.25	5	2	90.75	1
M3	1.25	5	2	88.75	3
M4	1.25	5	2	87.75	4
M5	1.25	5	2	85.75	6

1. Xylene

2. Acetone

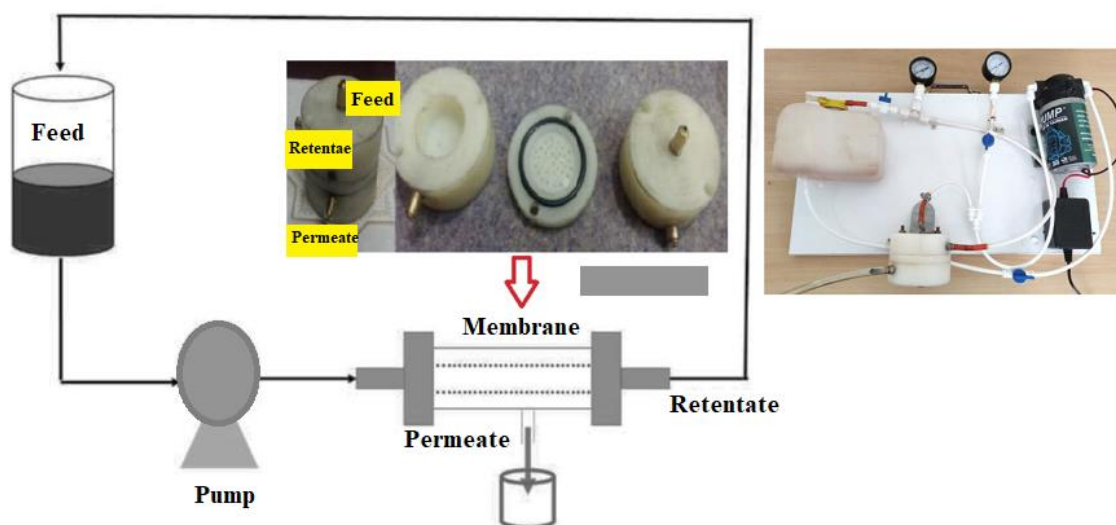
بخش‌های سامانه غشایی، مدول غشایی است که علاوه بر نگهداری غشای مورد استفاده، جریان ورودی را به دو جریان تراوش شده و تراوش نشده تقسیم می‌کند. مدول استفاده شده در این پژوهش، مدول صفحه تخت دیسکی و از جنس تفلون است و فیلم غشا به صورت دایره‌ای به قطر ۴ cm درون آن قرار می‌گیرد. پس از آببندی سامانه، آزمایش‌ها همان‌طور که گفته شد با بررسی اثر شاخص‌های مختلف انجام شد. روند کلی انجام آزمایش‌ها این‌گونه بود که مقدار مشخصی از محلول آب‌ونفت ساخته شده به عنوان ورودی برای فرایند غشایی در نظر گرفته شد و به عنوان خوراک به وسیله پمپ به سامانه وارد شد. با استفاده از پمپ فشار بر محدوده‌های مد نظر تنظیم شد. از فشارسنج‌های عقربه‌ای (یکی بر روی جریان ورودی به مدول غشایی و دیگری بر روی جریان خروجی تراوش شده) برای تنظیم و ثبت فشار استفاده شد. مقدار صحیح فشار اعمال شده بر روی سطح فیلم غشا، برابر با میانگین اعدادی که این دو فشارسنج نشان می‌دهند، در نظر گرفته شد. با توجه به این‌که جریان تراوش شده در فشار اتمسفر به مخزن تخلیه می‌شود و فشارسنج، فشار نسبی را نشان می‌دهد، فشارسنجی بر روی جریان تراوش شده نصب نشد. پس از اطمینان از آببندی (عدم نشتی) سامانه غشایی، با بستن تدریجی شیر جریان تراوش نشده می‌توان مقدار فشار را بر روی عدد مورد نظر تنظیم کرد.

۲-۲ تهیه پساب نفتی

باتوجه به پایین بودن مقدار ترکیب‌های نفتی موجود در پساب‌های صنعتی، نمونه‌های پساب (خوراک) برحسب درصد حجمی تهیه شد. پس از وزن کردن نفت خام (وزن مخصوص ۰/۹۱۹) و اضافه کردن آب تا رسیدن به درصد حجمی مورد نظر، نفت خام و آب به وسیله همزن مکانیکی به مدت ۲ دقیقه با سرعت ۲۶۵۰ RPM به شدت مخلوط شده‌اند تا محلولی کاملاً یک‌نواخت و سفیدرنگ از نفت و آب ایجاد شود. به منظور پایدار بودن محلول نفت‌وآب، نمونه پساب (خوراک) چند دقیقه قبل از هر آزمایش تهیه شد. نمونه‌های پساب مورد استفاده برای انجام آزمایش‌های غشایی به طور کامل پایدار بود و هیچ‌گونه نشانهٔ دو فاز شدن نداشت.

۳-۲ سامانه غشایی و روش انجام فرایند غشایی برای حذف ترکیبات نفتی از آب

برای انجام فرایند غشایی، یک سامانه غشایی شامل مخزن خوراک ورودی (محلول آب‌ونفت) به حجم ۵۰۰۰ mL، مدول نگهدارنده غشا، پمپ بنزین خودرو، فشارسنج برای کنترل و تنظیم فشار، لوله‌ها و اتصالات و مخزن جریان تراوش یافته، استفاده شد که شکل (۱) طرح‌واره‌ای از آن و عکس سامانه واقعی به کاررفته را نشان می‌دهد. برای تأمین نیرو محرکه لازم (اختلاف فشار) برای عبور جریان تراوش یافته از غشا، از پمپ بنزین استفاده شد. یکی از مهم‌ترین



شکل ۱. طرح‌واره سامانه غشایی مورد استفاده.

Figure 1. Schematic of the membrane system.

در محدوده ۲/۵-۲۲/۵ درصد حجمی) در فشار ۳ بار از سامانه عبور داده شد و درصد حذف آلاینده نفتی مطابق رابطه (۲) برای هر میزان غلظت اولیه حساب شد. برای بررسی اثر غلظت نانوذره بر درصد حذف آلاینده نفتی، آزمایش‌ها برای ۵ غشای سنتز شده در شرایط عملیاتی فشار ۳ بار و خوراک با غلظت اولیه ۱۰ درصد حجمی انجام شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱- آنالیزهای شناسایی کیتوسان و کیتوسان اصلاح شده (غشا)

طیف‌های FTIR کیتوسان و غشای کیتوسان اصلاح شده در شکل (۲) ارائه شده است. در طیف کیتوسان پیک‌های در 3434 cm^{-1} ، $1636/36 \text{ cm}^{-1}$ و 1155 cm^{-1} مشاهده شده است که به ترتیب اشاره به elongation پیوندهای O-H، N-H (به معنی وجود گروه‌های آمینی نوع اول، دوم و الکل‌ها)، خمش^۱ پیوند N-H گروه‌های آمینی و آمیدی و وجود گروه CO دارند. پیک موجود در 1253 cm^{-1} به معنی وجود حلقه آروماتیکی با پیوند C-N است و پیک موجود در $892/3$ را می‌توان به پیوند C-H نسبت داد. وجود آمید^۳ در ساختار کیتوسان با ظهور پیکی در 1381 cm^{-1} نشان داده می‌شود. در طیف FTIR غشای کیتوسان اصلاح شده پیک در محدوده $3500-3100 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای O-H و NH₂- است. پیک‌های ارائه شده در 1638 cm^{-1} و 1572 cm^{-1} مربوط به گروه‌های NH₃⁺- در ساختار سلولز استات و NH₂- در ساختار کیتوسان هستند. پیک ظاهر شده در محدوده 1154 cm^{-1} مربوط به کشش باندهای C-O-C در سلولز استات است و پیک ظاهر شده در محدوده $750-500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند Ti-O است [۲۰].

نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس آب برای غشای کیتوسان خالص و کیتوسان اصلاح شده در شکل (۳) ارائه شده است. نتایج، بیانگر کاهش زاویه تماس از ۸۳/۴ درجه به ۶۳/۷ درجه است و این نتیجه، بیانگر افزایش میزان آبدوستی غشای کیتوسان در اثر افزودن نانوذرات آبدوست TiO₂ است. نتایج مشابهی به وسیله لی^۲ و همکاران، برای غشای کیتوسان اصلاح شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ارائه شده است [۲۱].

یکی از مهم‌ترین روش‌های ارزیابی عملکرد غشا، اندازه‌گیری شار آب خالص عبوری از غشا است. این آزمون در فشارهای متفاوت و در دمای محیط انجام شد. برای انجام آن، فیلم غشا به قطر ۳/۵ cm درون مدول غشایی قرار گرفت. سامانه غشایی به‌طور کامل با آب مقطر شست‌وشو داده شد و از آب‌بندی اتصالات و عدم وجود هرگونه نشتی در سامانه اطمینان حاصل شد. درون مخزن خوراک، آب مقطر ریخته و سپس، پمپ روشن شد و جریان آب خالص برای مدتی بدون اعمال فشار از روی فیلم غشا عبور داده شد. پس از اطمینان از آب‌بندی سامانه غشایی، با بستن تدریجی شیر جریان تراوش نشده فشار به آرامی از صفر به عدد مورد نظر (۲ الی ۴) افزایش یافت. پس از تنظیم فشار بر روی عدد مورد نظر، اندازه‌گیری مقدار جریان تراوش یافته (permeate) آغاز شد. مقدار حجم جریان تراوش یافته در فواصل زمانی منظم و ۵ دقیقه‌ای تا رسیدن به مقدار ثابت اندازه‌گیری و میزان شار آب خالص عبوری برای هر غشا ($J \text{ (L m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{)}$) از رابطه (۱) حساب شد.

$$J = \frac{Q_p}{A} = \frac{v}{A \times t} \quad (1)$$

که در این رابطه A سطح مقطع غشا بر حسب متر مربع (m^2)، v حجم آب عبور کرده بر حسب لیتر (L)، و t مدت زمان عبور آب بر حسب ساعت است.

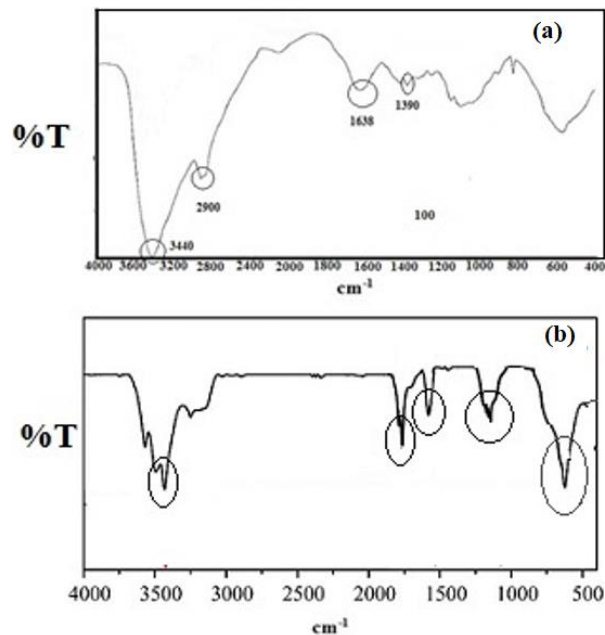
برای بررسی عملکرد غشاهای سنتز شده در جداسازی ترکیبات نفتی از آب، ابتدا اثر فشار بر درصد حذف ترکیبات نفتی بدین صورت بررسی شد: جریان خوراک حاوی ۱۰ درصد حجمی نفت با روشن کردن پمپ از سامانه عبور داده شد و سپس با بستن تدریجی شیر جریان تراوش نشده فشار بر روی عدد مورد نظر (۲ تا ۴ بار) تنظیم شد. سپس، جریان تراوش یافته جمع‌آوری و مقدار نفت خام (حجم) موجود در آن اندازه‌گیری و طبق رابطه (۲) درصد حذف آلاینده نفتی حساب شد.

$$R = \frac{V_i - V_e}{V_i} \times 100 \quad (2)$$

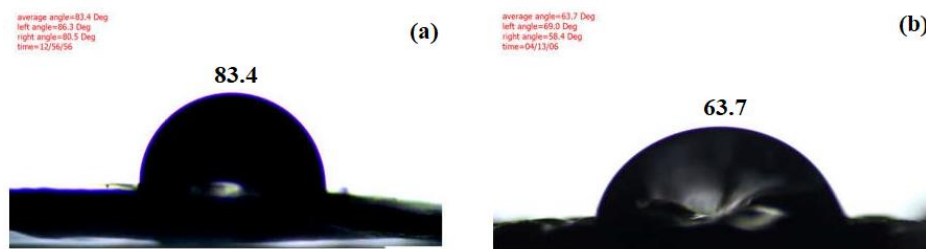
R درصد حذف آلاینده نفت خام، V_i حجم نفت خام خوراک، V_e حجم نفت خام در جریان تراوش یافته است.

برای بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده نفتی خوراک با غلظت مشخص

1. flexion
2. Li, et al.



شکل ۲. طیف FT-IR مربوط به (a) کیتوسان سنتز شده از پوست میگو، (b) غشای کیتوسان اصلاح شده (M3).
 Figure 2. FT-IR spectrum related to (a): chitosan synthesized from shrimp shells, (b): modified chitosan membrane (M3).



شکل ۳. زاویه تماس آب برای (a) غشای کیتوسان خالص؛ (b) غشای کیتوسان اصلاح شده M3.
 Figure 3. Water contact angle for (a): pure chitosan membrane; (b): modified chitosan membrane (M3).

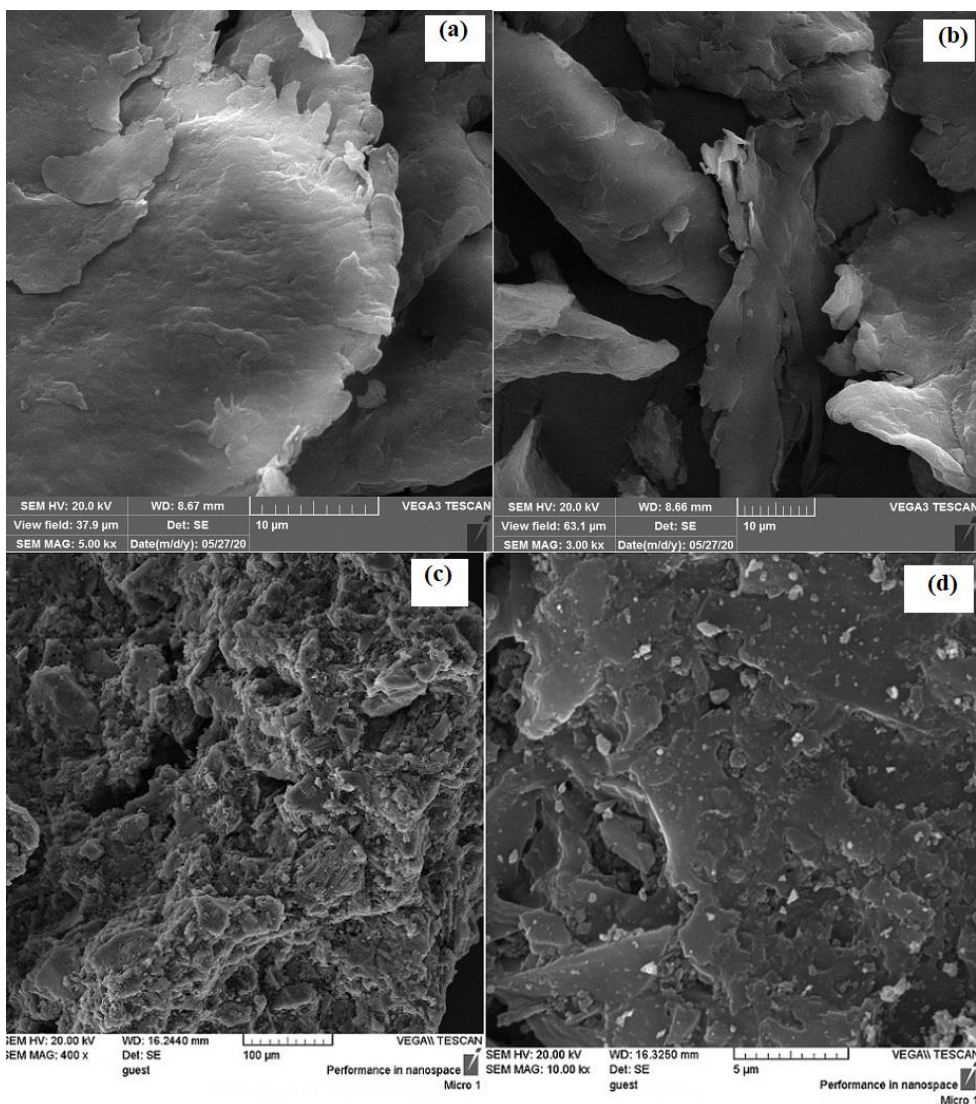
اندازه‌گیری و تخلخل غشا (ε) با رابطه (۳) تعیین شد:

$$\varepsilon = \frac{W_w - W_d}{A \times L \times \rho_w} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه W_w و W_d ، به ترتیب وزن غشای مرطوب و خشک است. شاخص‌های A ، L و ρ_w به ترتیب بیانگر سطح مقطع (cm^2)، ضخامت (cm) و چگالی آب (g/cm^3) هستند [۲۲]. داده‌ها نشان داد که درصد تخلخل غشای کیتوسان ۴۱٪ و تخلخل غشای ماتریس مخلوط ۶۷٪ است. این نتایج بیانگر افزایش تخلخل غشا در اثر افزودن نانوذره TiO_2 به عنوان فیلر در ساختار غشای ماتریس مخلوط است.

در شکل (۴) عکس‌های حاصل از آنالیز SEM برای بررسی ریخت‌شناسی کیتوسان (a,b) و غشای کیتوسان اصلاح شده (c,d) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در عکس SEM مربوط به کیتوسان تخلخل اندکی وجود دارد، ولی بعد از اصلاح با نانوذرات استات سلولز، ذرات با ساختار تقریباً کروی نانو ساختاری بر روی سطح آن تشکیل شده و تخلخل آن نیز افزایش یافته است.

به منظور تعیین درصد تخلخل غشاهای کیتوسان حاصل و غشای ماتریس مخلوط کیتوسان اصلاح شده با سلولز استات و نانوذرات TiO_2 (M3)، بدین صورت عمل شد: غشای مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده شد و سپس، وزن غشای مرطوب با ترازوی بادقت چهار رقم اعشار اندازه‌گیری شد. غشای مرطوب در آن با دمای 40°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و دوباره وزن آن‌ها



شکل ۴. آنالیز SEM از (b,a) کیتوسان؛ (d,c): غشای کیتوسان اصلاح شده M3.

Figure 4. SEM analysis of (a,b) chitosan; (c,d): modified chitosan membrane (M3).

امر به دلیل افزایش میزان آب دوستی غشای اصلاح شده است (آزمون زاویه تماس آب تأییدکننده این مطلب است). با افزایش بیشتر نانوذرات شار عبوری آب کاهش یافته است که احتمالاً دلیل این امر تجمع و کلوخه شدن (آگلومره شدن) نانوذرات در غلظت‌های بالاتر است.

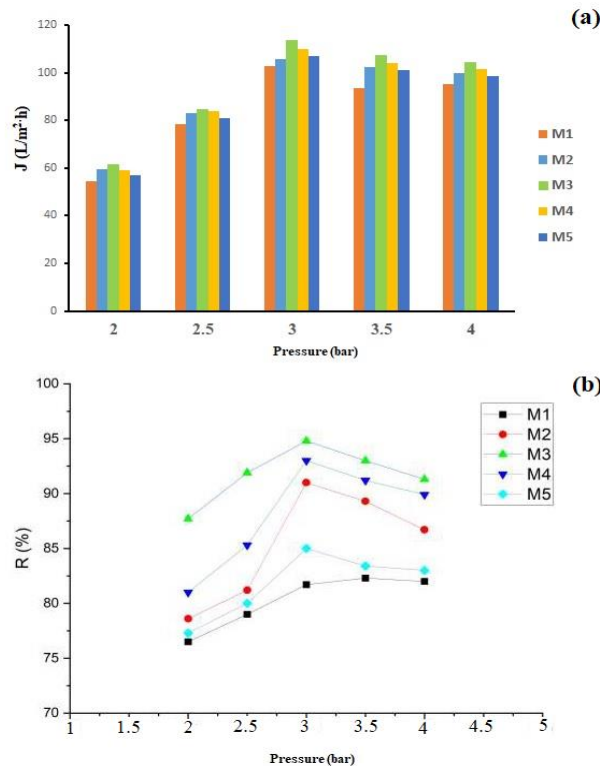
در شکل (b-5) اثر فشار بر میزان جداسازی ترکیبات نفتی از آب ارائه شده است. داده‌ها بیانگر کاهش درصد نفت جدا شده بعد از فشار ۳ بار برای همه غشاهای سنتز شده است. علت روند مشاهده شده در نمودار عبور ذرات نفت (روغن) بر اثر فشار با تغییر شکل دادن (به دلیل نرم بودن ذرات روغن) و عبور از میان حفره‌های غشا است [۲۳].

۲-۳ بررسی تأثیر متغیرها بر عملکرد غشا

۱-۲-۳ تأثیر فشار

شکل (a-5) اثر فشار بر شار عبوری آب خالص را برای ۵ غشا نشان می‌دهد. در مورد روند اثر فشار می‌توان این چنین گفت که با افزایش فشار، نیروی محرکه لازم برای عبور از غشا زیاد می‌شود و این پدیده باعث افزایش میزان نفوذ و در نتیجه، افزایش مقدار شار عبور یافته می‌شود [۲۲]. نتایج مشابهی به دست مفردی و همکاران برای حذف هم‌زمان رنگ و ترکیبات اصلاح‌کننده سطح با فرایند غشایی گزارش شده است [۲۲].

از بین غشاهای سنتز شده، ابتدا با افزایش میزان نانوذره از ۰/۵ درصد تا ۳ درصد شار عبوری آب خالص افزایش یافته است که این



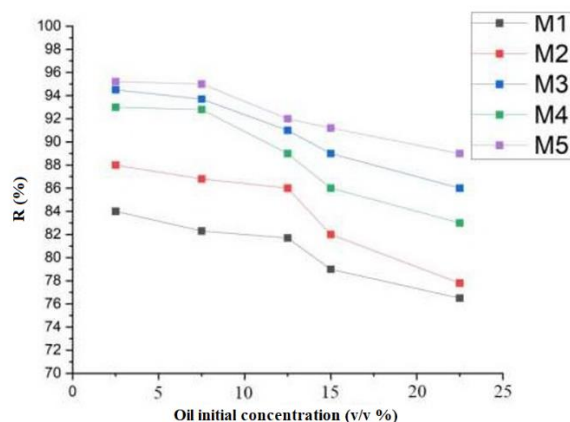
شکل ۵. نمودار تأثیر فشار بر (a): شار عبوری آب خالص؛ (b): درصد حذف آلاینده نفتی.

Figure 5. Pressure effect on (a): Pure water flux (J); (b): The percentage of oil removal.

ایجاد پلاریزاسیون غلظتی، عملکرد غشا کاهش می‌یابد و شار عبوری از آن نیز کم می‌شود. فلاح‌نژاد و همکاران از غشای نانوساختار الیاف توخالی پلی‌اتر سولفون برای تصفیهٔ پساب نفتی استفاده و اثر غلظت اولیهٔ نفت بر عملکرد غشا را بررسی کردند و به نتیجهٔ مشابه نتیجهٔ این پژوهش دست‌یافتند [۲۴].

۳-۲-۲ تأثیر غلظت نفت ورودی

درصد نفت جداسازی‌شده از غشا به‌عنوان تابعی از غلظت اولیهٔ نفت بررسی شد و نتایج به‌دست‌آمده در شکل (۶) ارائه‌شده‌است (در فشار عملیاتی ۳ بار). باتوجه‌به داده‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش با افزایش غلظت اولیهٔ نفت، درصد حذف ترکیبات نفتی از غشا کاهش می‌یابد. درواقع با افزایش غلظت نفت در خوراک ورودی، به‌دلیل



شکل ۶. نمودار تأثیر غلظت اولیهٔ نفت بر درصد حذف آلایندهٔ نفتی برای ۵ غشای سنتز شده (در فشار عملیاتی ۳ بار).

Figure 6. The effect of initial oil concentration on the removal percentage of petroleum pollutants for 5 synthesized membranes (Pressure: 3 bar).

۳-۲-۳ تأثیر غلظت نانوذرات

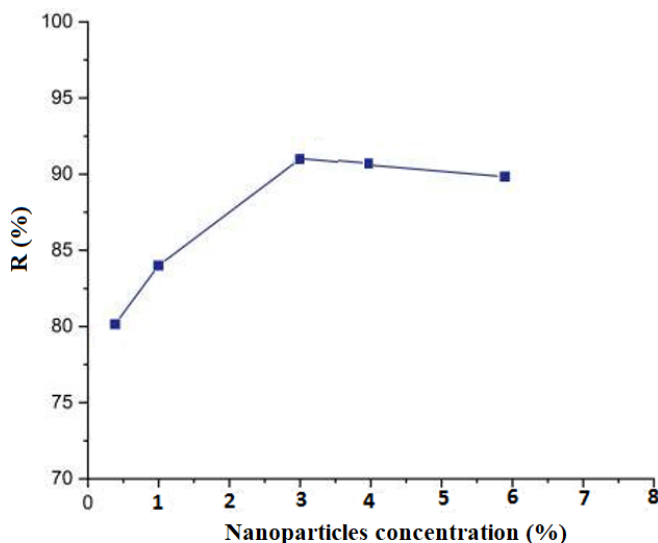
شکل (۷) نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت نانوذره در ماتریس غشا بر درصد جداسازی ترکیبات نفتی را نشان می‌دهد (غلظت اولیه نفت: ۱۰٪ حجمی و فشار عملیاتی ۳ بار). با افزایش غلظت نانوذرات، میزان آب‌دوستی غشا تقویت شده و میزان آب عبوری افزایش یافته و در نتیجه، درصد حذف نفت در سیال عبوری نیز افزایش یافته است. معین‌زاده و همکاران از غشای پلی‌سولفون اصلاح شده با نانوبلورهای سلولزی برای جداسازی ترکیبات نفتی از آب استفاده کردند. آن‌ها تأثیر میزان نانوذرات را در ساختار پلیمری بر روی میزان حذف ترکیبات نفتی بررسی کردند و به نتیجه مشابه این پژوهش رسیدند [۲۵].

باتوجه به نمودارهای ارائه شده و بررسی شار عبوری و درصد حذف آلاینده‌ها، بهترین عملکرد برای غشای M3، با ۳ درصد نانوذرات، است. با افزایش درصد نانوذرات به دلیل افزایش خاصیت آب‌دوستی و همچنین با افزایش مساحت سطح ذرات میزان جداسازی ترکیبات نفتی از آب افزایش یافته است؛ ولی با افزایش بیشتر نانوذرات، احتمال کلوخه شدن و تجمع نانوذرات وجود دارد که می‌تواند باعث انسداد حفره‌های غشا شود [۲۶]. به همین دلیل، می‌توان گفت که احتمالاً باتوجه به کلوخه شدن و یا عدم پایداری (تشنشینی نانوذرات) در غلظت‌های بالاتر نانوذرات، غشاهای ساخته شده دارای توزیع مناسبی

از نانوذرات در ساختار خود نیست و توانایی آن‌ها در حذف ترکیبات نفتی از آب نیز کاهش یافته است.

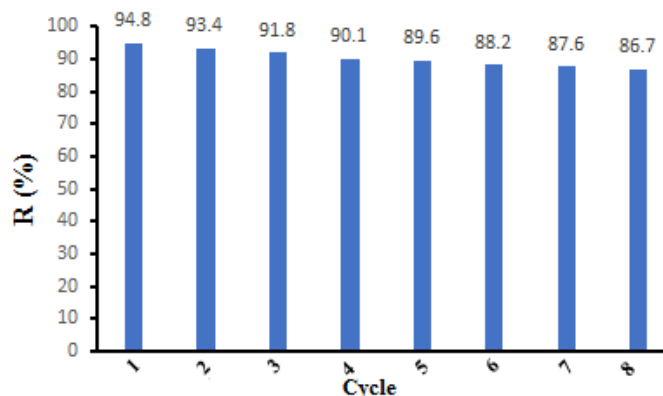
۳-۳ بررسی استفاده مجدد از غشا

برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از غشای ماتریس مخلوط کیتوسان اصلاح شده، غشای M3 برای ۸ بار متوالی برای جداسازی نفت از آب در شرایط عملیاتی فشار ۳ بار، غلظت اولیه نفت ۱۰ درصد حجمی استفاده شد. بعد از هر دو بار عملیات غشایی برای جداسازی نفت از آب، غشا با اتانول مطلق (تولیدی شرکت مرک) به منظور جداسازی نفت باقی مانده بر روی غشا، شست و شو داده شد [۲۷] و پس از خشک شدن در آون در دمای، در چرخه بعدی جداسازی نفت از آب استفاده شد. نتایج این ۸ بار استفاده در شکل (۸) ارائه شده است. نتایج، بیانگر کاهش ناچیز عملکرد غشای سنتز شده بعد از ۸ بار استفاده است (۹۴/۸٪ در اولین چرخه و ۸۶/۷٪ در چرخه ۸). این کاهش جزئی می‌تواند به دلیل تغییر جزئی در ساختار غشا باشد [۱۴، ۲۶]. نمی‌توان ادعا کرد که فرایند شست و شوی سطح غشا، به طور کامل سطح را تمیز می‌کند. با انجام چرخه‌های متوالی، مواد آلاینده بر روی سطح غشا جمع می‌شود و باعث گرفتگی دائم غشا و تغییر ساختار غشا می‌شود.



شکل ۷. نمودار تأثیر غلظت نانوذرات بر درصد حذف آلاینده نفتی (غلظت اولیه نفت: ۱۰٪ حجمی، فشار عملیاتی ۳ بار).

Figure 7. The influence of nanoparticle concentration on the removal percentage of petroleum pollutants (Initial oil concentration: 10% (v:v), Pressure: 3 bar).



شکل ۸. درصد حذف آلاینده نفتی در چرخه‌های متوالی برای غشای M3 (فشار: ۳ بار، غلظت اولیه نفت: ۱۰ درصد حجمی).

Figure 8. Removal percentage of petroleum pollutant in consecutive cycles for M3 membrane (Pressure: 3 bar, initial oil concentration: 10 % (v:v)).

بررسی شد و نتایج نشان داد که با قرار گرفتن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ماتریس پلیمر کیتوسان میزان آب‌دوستی غشای افزایش یافته است. با افزایش فشار در فرایند غشایی شار عبوری از غشا و درصد حذف ترکیبات نفتی از آب نیز افزایش یافت؛ ولی در فشارهای بالاتر، شار عبوری و راندمان کاهش یافت. با بررسی اثر غلظت نفت ورودی مشخص شد که با افزایش غلظت نفت ورودی، شار عبوری از غشا و درصد حذف آلاینده‌های نفتی کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت نانوذرات در ساختار ماتریس مخلوط غشا، ابتدا میزان شار عبوری و درصد حذف نفت افزایش یافت؛ ولی در مقادیر نانوذره بیشتر از ۳ درصد وزنی، به دلیل تجمع نانوذرات و پخش ناپیکنواخت آن‌ها در ماتریس پلیمر کیتوسان، عملکرد غشا کاهش یافته است. غشای سنتز شده با ۳ درصد نانوذره (M3) قابلیت بازیابی را تا هشت بار با کاهش اندک عملکرد، نشان داد.

۳-۴ مقایسه نتایج حاصل از پژوهش با نتایج دیگر مقالات برای جداسازی ترکیبات نفتی از آب

به منظور مقایسه عملکرد غشای سنتز شده در این پژوهش با غشاهای گزارش شده در دیگر مقالات برای جداسازی نفت از آب، بهترین عملکرد این غشاها در جدول (۲) ارائه شده است. مقایسه داده‌های ارائه شده در این جدول بیانگر این است که غشای سنتز شده دارای توانایی خوبی در جداسازی نفت از آب است.

۴. نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف جداسازی ترکیبات نفتی از آب، به روش غشایی انجام شد. غشای مورد استفاده از کیتوسان سنتز شده از پوست میگو بود که اصلاح آن با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و استات سلولز انجام شد. شاخص‌های شار عبوری از غشا و درصد حذف نفت با غشا

جدول ۲. عملکرد برخی غشاهای گزارش شده در مقالات برای جداسازی نفت از آب.

Table 2. The performance of some membranes reported in the articles to separate oil from water.

Membrane type	Operational condition	Separation %	Reference
PVDF-PES nanofibrous membranes modified with PANI-CMCD/TiO ₂	Oil initial concentration: 1000 ppm	99	[14]
PVA/sodium alginate nanofiber membrane decorated with MIL-88A(Fe)	Oil initial concentration: 1 v/v%	99	[15]
Polyether sulfone hollow fiber	Oil initial concentration: 300 ppm, Pressure: 3 bar	100	[24]
Polysulfone Modified with Cellulose Nanocrystal	Nano particle w.t %: 1; Oil initial concentration: 250 ppm	98.5	[25]
Cellulose acetate nanofibrous membranes decorated with LDH nanostructures	Oil initial concentration: 1 v/v%; Pressure: 3 bar	98.9	[28]
Chitosan/cellulose acetate membrane modified with TiO ₂	Oil initial concentration: 10 v/v%; Pressure: 3 bar	94.8	This work

مراجع

- [1] Wang, D., Silbaugh, T., Pfeffer, R., & Lin, Y. S. (2010). Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels. *Powder technology*, 203(2), 298-309.
- [2] Lai, H. Y., Pangilinan, K., & Advincula, R. (2018). Superoleophilic and under-oil superhydrophobic organogel coatings for oil and water separation. *Progress in Organic Coatings*, 115, 122-129.
- [3] Abdullah, M. A., Rahmah, A. U., & Man, Z. (2010). Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 683-691.
- [4] Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 1-18.
- [5] Hashemlo, H., Ahmadi, M., Semnani-Rahbar, M. (2016). A review on the biological purification of crude oil-contaminated waters with the help of native microorganisms. *Iranian Chemical Engineering Journal*, Vol. 15, 49-61 (In Persian)
- [6] Wilson, J. M., & Van-Briesen, J. M. (2012). Oil and gas produced water management and surface drinking water sources in Pennsylvania. *Environmental Practice*, 14(4), 288-300.
- [7] IFP Energies nouvelles, (2010). Water in fuel production. Panaroma 2011 1-15. Igunnu, E.T., Chen, G. Z., 2014. Produced water treatment technologies. *Int. J. Low-Carbon Technol.* 9, 157-177.
- [8] Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. (2010). Oil removal from water using biomaterials. *Bioresource technology*, 101(17), 6594-6600.
- [9] Wang, D., Silbaugh, T., Pfeffer, R., & Lin, Y. S. (2010). Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels. *Powder technology*, 203(2), 298-309.
- [10] Nawi, N. I. M., Sait, N. R., Bilad, M. R., Shamsuddin, N., Jaafar, J., Nordin, N. A. H., ... & Mohshim, D. F. (2021). Polyvinylidene fluoride membrane via vapour induced phase separation for oil/water emulsion filtration. *Polymers*, 13(3), 427.
- [11] Gupta, R.K., Dunderdale, G.J., England, M.W., Hozumi, A. (2017). Oil/water separation techniques: A review of recent progresses and future directions. *Journal of materials chemistry*, 5, 16025-16058.
- [12] Long, X., Zhao, G., Hu, J., Zheng, Y., Zhang, J., Zuo, Y., Jiao, F. (2022). Cracked-earth-like titanium carbide MXene membranes with abundant hydroxyl groups for oil-in-water emulsion separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 378-388.
- [13] Nawi, N. I. M., Sait, N. R., Bilad, M. R., Shamsuddin, N., Jaafar, J., Nordin, N. A. H., ... & Mohshim, D. F. (2021). Polyvinylidene fluoride membrane via vapour induced phase separation for oil/water emulsion filtration. *Polymers*, 13(3), 427.
- [14] Yang, Y., Huang, E., Dansawad, P., Li, Y., Qing, Y., Lv, C., Cao, L., You, S., Li, Y., & Li, W. (2023). Superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF-PES nanofibrous membranes for highly efficient surfactant-stabilized oil-in-water emulsions separation. *Journal of Membrane Science*, 687, 122044.
- [15] Jiang, X., Zhou, B., & Wang, J. (2023). Super-wetting and self-cleaning polyvinyl alcohol/sodium alginate nanofiber membrane decorated with MIL-88A(Fe) for efficient oil/water emulsion separation and dye degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127205.
- [16] Yu, H., Liu, H., Yuan, X., Ding, W., Li, Y., & Wang, J. (2019). Separation of oil-water emulsion and adsorption of Cu (II) on a chitosan-cellulose acetate-TiO₂ based membrane. *Chemosphere*. 235, 239-247.
- [17] Boyraz, E., & Yalcinkaya, F. (2021). Hydrophilic surface-modified PAN nanofibrous membranes for efficient oil-water emulsion separation. *Polymers*, 13(2), 197.
- [18] Pan, Z., Cao, S., Li, J., Du, Z., & Cheng, F. (2019). Anti-fouling TiO₂ nanowires membrane for oil/water separation: Synergetic effects of wettability and pore size. *Journal of membrane science*, 572, 596-606.
- [19] Amirsadat, K., Sharififard, H. & lashanzadegan, A. (2024). Adsorption of nitrate from municipal wastewater by synthesized chitosan/iron/activated carbon of orange peel composite. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 11309-11325.
- [20] Xuejuan, S., Xiaoxiao, Z., Liang, M., Chunhui, X., & Lili, L. (2019). TiO₂-Doped chitosan microspheres supported on cellulose acetate fibers for adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange. *Polymers*, 11, 1293.
- [21] Yu, L., Hao, C., Qinggang, W., Guishui, L. (2021). Further modification of oil-water separation membrane based on chitosan and titanium dioxide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 4823-4832.
- [22] Mofradi, M., Karimi, H., Dashtian, K., Ghaedi, M. (2021). Processing guar gum into polyester fabric based promising mixed matrix membrane for water treatment. *Carbohydrate Polymers*, 254, 116806.

- [23] Mohammadi, T., Moghadam, M. K., & Madaeni, S. S. (2003). Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during reverse osmosis of seawater. *Desalination*, 151(3), 239-245.
- [24] Fallahnejad, Z., Bakri, G., & Rahimnejad, M. (2015). Investigating the application of membrane technology and performance of polyether sulfone hollow fiber nanostructured membrane in the treatment of petroleum wastewater. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 34, 73-85 (In Persian)
- [25] Moeinzadeh, R., Emadzadeh, D., & Ghadami-Jadval-Ghadam, A. (2020). Petroleum effluent treatment using ultrafiltration nanocomposite membrane made of polysulfone and cellulose nanocrystal. *Journal of Water and Wastewater*, 31, 138-146.
- [26] Mofradi, M., Karimi, H., Ghaedi, M. (2020). Hydrophilic polymeric membrane supported on silver nanoparticle surface decorated polyester textile: Toward enhancement of water flux and dye removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28, 901-912.
- [27] Anyang, D., Zhuquan, L., Shuanglin, W., Fenglin, H. (2021) Highly reusable Cu₂O/PP fibrous membranes for oil/water separation. *Soft Materials*, 19(2),168-177.
- [28] Ning, D., Lu, Z., Tian, C., Yan, N., Hua, L. (2024) Hierarchical and superwetable cellulose acetate nanofibrous membranes decorated via 3D flower-like layered double hydroxides for efficient oil/water separation. *Separation and Purification Technology*, 342,127052.