Mechanics of Advanced and Smart Materials Journal

http://masm.araku.ac.ir

ISSN: 2783-4220

Fabrication of selective heterogeneous cation exchange membrane by using synthesized metal-organic framework for heavy metal ions removal from water

Saba Sohrabnejad [a], Seyed Mohsen Hosseini [a*], Fahime Parvizian [a], Mohammad Yaser Masoomi [b]

[a] Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran
[b] Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Arak University, Arak, Iran

Original Article

Use your device to scan and read the article online

Citation: Sohrabnejad S, Hosseini S M, Parvizian F, Masoomi M Y. Fabrication of selective heterogeneous cation exchange membrane by using synthesized metal-organic framework for heavy metal ions removal from water. Mechanics of Advanced and Smart Materials. 2026;5(4):551-567.

10.61186/masm.2025.2052107.1151

KEYWORDS

Cation exchange membrane,
Electrodialysis,
Metal-Organic frame work,
Water treatment,
Heavy metal ions removal.

ABSTRACT

In this research, the highly selective heterogeneous cation exchange membrane based on metal-organic frame works (MOFs) was prepared and introduced to electrodialysis system as hopeful material for the removal of heavy metal ions. MIL-101 (Fe) was fabricated via a simple hydrothermal technique and suggested into matrix of the ion exchange membranes as additive particles. The membranes were prepared via solution casting technique by applying the desired concentrations of additive particles and then the effect of the additive particles on the morphology, electrochemical properties, and overall performance in electrodialysis system was studied. the synthesized MOF and homemade membranes were characterized using FTIR, SEM, EDX and AFM. the images related to morphological studies showed uniform distribution of MIL-101 (Fe) particles in matrix of membranes. Utilizing MIL-101 (Fe) in the membrane body led to increase of surface hydrophilicity. The Water content was enhanced considerably compare to pristine. The membrane potential, transport number and permselectivity were increased by applying MIL-101 (Fe) loading ratio up to 1.5 wt% and then decreased. MIL-101 (Fe) membranes also, have considerable performance in removal of lead ions, so that modified sample with 2 wt % of MOF particles displayed a significant increase of 190% compare to pristine. The results are useful for electo-membrane process specially electrodialysis in order to water treatment.

Extended Abstract

1. Introduction

Membrane in recent years' population growth, industrial activities and demand for agriculture have confronted the fresh water resources with serious danger. Furthermore, the heavy metal ions pollutant in industrial wastewater is serious problem. Thus, effectual procedures are immediately required to remove these harmful contaminants from water and waste waters [1-3]. So far various techniques have introduced to remove theses toxic elements from wastewater which among them, membrane technology especially electrodialysis has drawn increasing favor due to obvious advantages [4,5]. The ion exchange membranes (IEMs) as key elements are considered the core of ED process which thus it is urgently studied fabricating perfect IEMS

* Corresponding author. Tel.: +988632625434
E-mail address: s-hosseini@araku.ac.ir
DOI: 10.61186/masm.2025.2052107.1151
Received: January 30, 2025; Received in revised form: March 23, 2025; Accepted: April 26, 2025.
© Author

with specific electrochemical features [6-8]. Among these modification procedures, incorporation of organic/inorganic materials into matrix of IEMs propose an efficient and simple procedure to achieve IEMs having new significant properties [9]. In the last two decades, there has been a growing interest in using metal-organic frameworks (MOF) to remove pollutants from water and industrial wastewater. This can be due to the well-defined structures and properties resulting from them. The organic linkers, the metal nodes, and the attached functional groups to their surface, all of them able to bind heavy metal ions and create stable complexes [10]. Regarding to the aforementioned advantages, MOFs have drawn significant favor and been suggested as one class of the most promising adsorbent material for different heavy metal ions like; Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, U^{6+}, Au^{3+}, and Pt^{4+} [11]. Numerous studies have proven MOFs as hopeful component for adsorbing pollutants in water and wastewater. In 2019 Jamshidifard et al [12], embedded UiO-66-NH2 MOF into the PAN/chitosan for the elimination of Cd(II), Pb(II), and Cr(VI) ions, which the outcomes were high promising. In other work 2019 Fu et all [13], reported successful applying UiO-66-NH2 as suitable adsorbent to eliminate the Hg (II). In other work in 2019 Lu et al [14], reported successful employing of sandwich like structure MIL-101(Fe)/GO in adsorption application to remove lead ions which the results indicated high adsorption capacity in fast time. In 2020 Huang et all [15] and Abdollahian et all [16] in order to elimination of lead ions applied ZIF-8 and Fe3O4@TMU-32 as an agent of MOFs. The (MOF)-based nanocomposite membranes displayed hopeful features for adsorption usage to eliminate the highly toxic Pb2+. Due to the extremely large surface, controlled porosity and etc, it seems that the use of these frameworks in ion exchange membranes will improve the transfer properties of these membranes and enhance their performance. for this purpose, the MIL-101 (Fe) was selected as representative 3d channels MIL-series MOF with possessing very attractive features such as appropriate pore size, ultra-high specific surface area, window-cavity channel structure and the great number of coordinatively unsaturated metal sites (CUSs) [17]. MIL-101(Fe) is a multistage pore structure, which its large pore diameter can lead to ultrahigh adsorption capacity [18]. So far, no reports have considered employing MIL-101(Fe) into PVC based heterogeneous IEM and the literature is silent on the characteristics of ED-IEMs modified by MIL-101(Fe) for removal of lead ions. Thus, in this work it was reported hydrothermal fabrication of MIL-101(Fe) in order to prepare a new type of mixed matrix cation exchange membrane (CEM) and consequently the trace of incorporated MIL-101(Fe) particles on physic/electro chemical properties of membranes was examined.

2. **Material and methods**

MIL-101 (Fe) was fabricated via a simple hydrothermal technique and suggested into matrix of the ion exchange membranes as additive particles. The membranes were prepared via solution casting technique by applying the desired concentrations of additive particles and then the effect of the additive particles on the morphology, electrochemical properties, and overall performance in electrodialysis system was studied. the synthesized MOF and homemade membranes were characterized using FTIR, SEM, EDX and AFM and then the trace of MIL-101 (Fe) particles adding on the electrochemical properties of the membrane including water content, contact angle, potential, transport number, permselectivity, and heavy metal removal was investigated.

3. **Results and discussion**

The images related to morphological studies showed uniform distribution of MIL-101 (Fe) particles in matrix of membranes (Figure 1). It seems that suitable interactions between MIL-101 and resin particles have led to better dispersal of MOF/resin particles in the body of membrane.

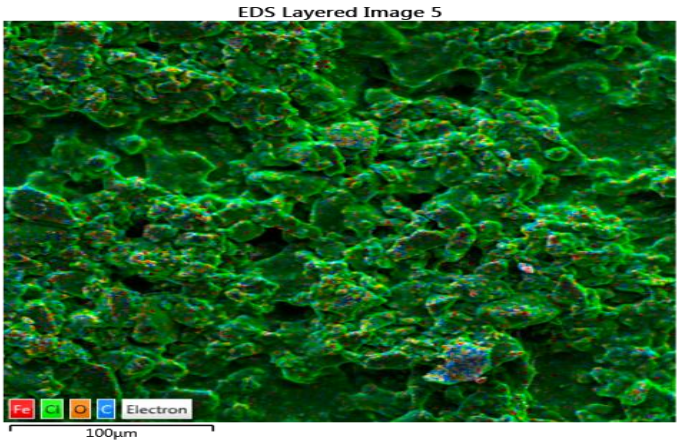


Figure 1. EDX of modified membrane

4. conclusion

In this study, MIL-101(Fe) was fabricated and embedded in mixed matrix IEMs using solution casting procedure and then the trace of incorporated MOF particles was investigated on the physico/electro chemical properties of membranes as well as selective removal of Pb^{2+} from water through electrodialysis processes. the images related to morphological studies showed uniform distribution of MIL-101 (Fe) particles in matrix of membranes. Utilizing MIL-101 (Fe) in the membrane body led to increase of surface hydrophilicity. The Water content was enhanced considerably compare to pristine. The membrane potential, transport number and permselectivity were increased by applying MIL-101 (Fe) loading ratio up to 1.5 wt% and then decreased. MIL-101 (Fe) membranes also, have considerable performance in removal of lead ions, so that modified sample with 2 wt% of MOF particles displayed a significant increase of 190% compare to pristine. The results are useful for electo -membrane process specially electrodialysis in order to water treatment.

مکانیک مواد پیشرفته و هوشمند
مجله علمی مکانیک مواد پیشرفته و هوشمند
شاپا: ۴۲۲۰-۲۷۸۳

ساخت غشای انتخاب پذیر تبادل کاتیونی ناهمگن با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی سنتزی برای حذف یون‌های فلزی سنگین از آب

صبا سهراب نژاد [الف]، سیدمحسن حسینی [ب*]، فهیمه پرویزیان ج، محمدیاسر معصومی [د]

[الف] دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، s-sohrabnejad@phd.araku.ac.ir
[ب] استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، s-hosseini@araku.ac.ir
[ج] دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، f-parvizian@araku.ac.ir
[د] دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران، m-masoomi@araku.ac.ir

واژگان کلیدی

غشای تبادل کاتیونی، الکترودیالیز، چارچوب‌های فلزی-آلی، تصفیه آب، حذف یون‌های فلزی سنگین.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۱
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۱/۰۳
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۰۶

چکیده

در این پژوهش ساخت غشای انتخاب پذیر تبادل کاتیونی ناهمگن انجام گرفت و به‌عنوان ماده‌ای امیدوارکننده برای حذف یون‌های فلزات سنگین محلول‌های آبی به سیستم الکترودیالیز معرفی گردید. ذرات چارچوب فلزی-آلی MIL-101 (Fe) به روش هیدروترمال سنتز گردیده و به‌عنوان ذرات افزودنی برای به‌کارگیری در ماتریکس غشای تبادل کاتیونی معرفی شدند. غشاهای تبادل کاتیونی در غلظت‌های مورد نظر از ذرات افزودنی، به روش قالب‌گیری محلول پلیمری ساخته شده و سپس تأثیر نانوذرات افزودنی بر روی ساختار غشا، خواص الکتروشیمیایی، و عملکرد کلی در سیستم الکترودیالیز مورد مطالعه قرار گرفت. تشکیل نانوذرات سنتز شده و غشاهای ساخته شده به‌وسیله آنالیزهای FTIR، FESEM، EDX و AFM بررسی شد. تصاویر FTIR و EDX توزیع یکنواخت ذرات MIL-101 (Fe) در ساختار غشا را نشان داد. به‌کارگیری MIL-101 (Fe) منجر به افزایش آبدوستی سطحی غشاهای اصلاح شده گردید. در مقادیر مربوط به محتوای آب غشاهای اصلاح شده در مقایسه با نمونه پایه بهبود چشمگیر حاصل شد. پتانسیل غشا، عدد انتقال و انتخاب پذیری با افزایش غلظت ذرات افزودنی تا ۱/۵ درصد وزنی افزایش یافتند و سپس از مقدار آن‌ها کاسته شد. غشاهای MIL-101 (Fe) نمایش قابل‌ملاحظه‌ای در حذف یون‌های سرب داشتند، به‌طوری‌که نمونه اصلاح شده ۲ درصد وزنی ذرات MIL-101 (Fe) یک افزایش چشمگیر ۱۹۰ درصدی را نسبت به غشای پایه نشان داد. نتایج این مطالعه برای فرایندهای الکتروغشایی به‌ویژه الکترودیالیز برای تصفیه آب مفید است.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر رشد سریع جمعیت، فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و همچنین خشک‌سالی‌های متوالی منابع آب شیرین را با خطر جدی مواجه کرده‌اند. به‌علاوه یون‌های فلزات سنگین موجود در پساب‌های صنعتی به‌طورجدی سلامت انسان و محیط‌زیست را به خطر انداخته است. بنابراین نیاز فوری به روش‌هایی مؤثر به منظور حذف محتویات آلوده‌کننده از آب و پساب‌های صنعتی می‌باشد [۱-۳]. تاکنون روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و حذف عناصر سمی از پساب‌ها به کار گرفته شده است که از میان آن‌ها تکنولوژی غشایی و به‌ویژه الکترودیالیز به‌عنوان فرایندی تقریباً بالغ با داشتن امتیازاتی منحصربه‌فرد نمایش

* نویسنده مسئول؛
آدرس پست الکترونیک: s-hosseini@araku.ac.ir

قابل ستایشی را از خود نشان داده است[۴ و ۵]. غشاهای تبادل یون اصلی‌ترین جز سیستم الکترودیالیز هستند به‌طوری‌که عملکرد این غشاها تعیین کننده خواص کلی سیستم خواهد بود ازاین‌رو اصلاح هر چه‌بهتر غشاهای تبادل یون به‌کاررفته در این سیستم موجب بهبود و افزایش عملکرد آن خواهد شد. از مهم‌ترین خواص غشاهای تبادل یون انتخاب پذیری است که مواردی چون قرار دادن گروه‌های عاملی خاص در ساختار غشا، تغییر در اندازه و سایز حفرات، اصلاح سطحی و همچنین تنظیم شرایط عملیاتی ازجمله روش‌هایی است که موجب بهبود این خاصیت غشا می‌گردد. نفوذپذیری یونی نیز ازجمله خواصی است که تأثیر به سزایی در عملکرد غشاهای تبادل یون دارند، ولی ساخت غشایی با انتخاب پذیری بالا، نفوذپذیری یونی مناسب همواره یک چالش بوده و دستیابی به چنین غشایی بسیار دشوار است [۶-۸]. در میان این روش‌های اصلاح، جاسازی افزودنی‌های آلی یا معدنی روشی ساده و کارآمد برای دستیابی به غشاهای تبادل یون دارای خواص الکتروشیمیایی ویژه ارائه می‌دهد. به‌طورکلی جاسازی مواد/ نانومواد مناسب روشی مؤثر برای تنظیم سایز حفرات و دستیابی به توزیع مناسب حفرات باریک می‌شود که به‌طور بالقوه می‌تواند موجب افزایش انتخاب پذیری و /یا نفوذپذیری گردد [۹،۱۹،۲۰]. در سال‌های اخیر آلومینیوم اکساید [۲۱]، گرافن اکساید [۲۲]، نانولوله‌های کربنی [۲۳]، زئولیت [۲۴] و دیگر مواد یا نانومواد آلی و معدنی مرسوم، به‌منظور بهبود عملکرد غشاهای تبادل یون به داخل ماتریکس غشایی معرفی شده‌اند. به‌هرحال سطح ویژه کم این مواد آلی/ معدنی مرسوم، فقدان حفرات انتخاب پذیر مناسب، اقبال دستیابی به غشاهای تبادل یون با عملکرد بسیار عالی را کاهش می‌دهد. در دو دهه اخیر علاقه رو به رشدی در به‌کارگیری چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) به‌منظور دفع آلاینده‌ها از آب و پساب‌های صنعتی به وجود آمده است. این امر می‌تواند به دلیل ساختارهای دقیق تعریف شده و خواص منتجه از آن‌ها باشد. با توجه به سطح فوق‌العاده بزرگ، لیگاندهای چند عامله، تخلخل‌های کنترل شده، دیواره‌های حفرات عاملدار، میل آن‌ها به ترکیب شیمیایی خاص، ترکیب شیمیایی قابل تنظیم، ساختارهای منعطف، پایداری مکانیکی عالی، طراحی ساختار و سنتز بر اساس توانایی به دام انداختن و یا عبور اجزای مولکولی به نظر می‌رسد بکار گیری این چارچوب‌ها در غشاهای تبادل یون موجب بهبود خواص انتقالی این غشاها و بهبود عملکرد آن‌ها گردد [۱۰ و ۲۵-۲۷]. استفاده از MOFها به‌عنوان فیلر در غشاها می‌تواند امتیازات بالاتری نسبت به دیگر نانوساختارهای متخلخل مانند زئولیت‌ها ارائه دهد. به دلیل وجود اتصال‌دهنده‌های آلی موجود در ساختار، تمایل بیشتری نسبت به زنجیره پلیمری ساختار غشا نشان داده و بنابراین کنترل تعاملات MOF-پلیمر راحت‌تر شده و به میزان بیشتری از حفرات غیرانتخابی بین فازها اجتناب می‌گردد. برخلاف زئولیت‌های معدنی با چارچوب سخت، MOFها از چارچوب‌های منعطف‌تری برخوردار هستند درنتیجه ساختار آن‌ها می‌تواند با مولکول میهمان تطبیق داده شود و انتخاب پذیری بالایی برای جذب و حصر کردن به دست آورد [۲۸، ۲۹]. بنابراین دلایل ترکیب MOF های کریستالی با پلیمر به شکل کامپوزیت یا غشای شبکه آمیخته می‌تواند نتایج خوبی را به دنبال داشته باشد. مطالعات فراوانی توانایی MOF ها در جذب عناصر فلز سنگین از آب و پساب‌ها را نشان داده‌اند. در سال ۲۰۱۹ جمشیدفر و همکاران [۱۲] با استفاده از ذرات UIO-66 موفق به ساخت جاذبی مناسب برای حذف یون‌های فلزات سنگین کادمیم، سرب و کروم شدند. در همان سال فیو و همکاران [۱۳] به‌کارگیری موفقیت آمیز ذرات MOF، به‌عنوان جاذبی مناسب برای حذف فلز سنگین جیوه گزارش دادند. در کار دیگری در سال ۲۰۱۹ لیو و همکاران [۱۴] با به‌کارگیری ذرات MIL-101 (Fe) موفق به ساخت جاذبی مناسب برای حذف یون‌های فلز سنگین سرب شدند. در سال ۲۰۲۰ هوانگ و همکاران [۱۵] و عبدالهیان و همکاران [۱۶] به‌منظور حذف یون‌های سرب، به ترتیب ذرات ZIF-8 و Fe3O4@TMU-32 به‌عنوان نماینده‌هایی از MOFها به کار گرفتند. سیستم‌های جذبی به کار گرفته شده مبتنی بر چارچوب‌های فلزی آلی ویژگی‌های امیدوارکننده‌ای برای حذف یون‌های سرب نشان دادند. هدایت یونی و انتخاب پذیری مناسب چارچوب‌های فلزی- آلی، این مواد را انتخاب‌های مناسبی در کاربردهای تبدیل انرژی مطرح کرده است. محققان زیادی پتانسیل قابل‌ملاحظه MOF ها را در ساخت غشاهای تبادل پروتون به اثبات رسانده‌اند. در مطالعه‌ای که توسط دانگ و همکاران [۳۰] انجام شد، کامپوزیت‌های مختلفی از MIL-101 (Fe) به‌منظور ساخت غشاهای تبادل پروتون با هدایت پروتون بالا به کار گرفته شد ک نتایج بسیار امیدوارکننده بود. در کاری مشابه لی و همکاران [۳۱] به‌منظور بررسی تأثیر ذرات MOF ها بر هدایت یونی غشاهای تبادل پروتون، ذرات MIL-101 (Cr) را در ماتریکسی پلیمری جاسازی کردند که نتایج بسیار رضایت بخش بود. لی و همکاران [۳۲] در کار دیگری با استفاده از ذرات MIL-101 (Cr) هدایت یونی غشای نفیونی را به‌صورت قابل‌توجهی افزایش دادند. با توجه به عملکرد مناسب چارچوب‌های فلزی-

آلی در زمینه جذب و هدایت یونی به نظر می‌رسد بکار گیری این ذرات در غشاهای الکترودیالیز که به‌طور همزمان از دو مکانیزم ذکر شده استفاده می‌کند، دور نمای خوبی داشته باشد. بدین منظور، ذرات MIL-101 (Fe) با خواصی همچون سطح بسیار بزرگ، تخلخل بزرگ ، پایداری شیمیایی بسیار بالا، لیگاندهای کربوکسیلی، دارا بودن منافذ و دهانه منافذ بزرگ و به دنبال آن توانایی در عبور و به دام انداختن یون‌های حجیم انتخاب شد [۱۷و ۱۸]. تاکنون هیچ گزارشی از بکار گیری این نانوذرات در غشاهای تبادل کاتیون ناهمگن گزارش نشده است. بنابراین در این مطالعه، ساخت هیدروترمال نانوذرات MIL-101 (Fe) به‌منظور آماده‌سازی غشای تبادل کاتیونی ناهمگن شبکه آمیخته و بررسی تأثیر این ذرات جاسازی شده بر روی خواص الکتروشیمیایی غشا بررسی گردید. غشاهای آماده شده در سیستم الکترودیالیز برای حذف یون‌های فلز سنگین سرب به کار گرفته شدند. نتایج این مطالعه برای فرایندهای الکتروغشایی به‌ویژه الکترودیالیز برای تصفیه آب در صنایع آبکاری مفید است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

آهن کلرید ۶ آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, MW: 270.30, density: 2.84 g/cm^3)، ترفتالیک اسید (H_2BDC, MW: (166.13, density: 1.522 g/cm$_3$ ان ان دی متیل فرمالدهید (DMF, MW:73.09, density: 944 kg/m$_3$) خریداری شده از شرکت سینوفارم. تتراهیدروفوران (THF, MW: 72.11, density: 0.89 g/cm^3) خریداری شده از شرکت مرک آلمان، پلی وینیل کلراید (PVC, S-7054, density: 490g/l, viscosity number: 105 cm^3 /g) خریداری شده از شرکت پتروشیمی بندرامام ایران. رزین تبادل کاتیونی (Amberlyst15, strongly acidic cation exchanger, H^+ form, ion exchange capacity 1.7 meq/g) تهیه شده از شرکت مرک آلمان. غشای تبادل آنیونی ناهمگن (RALEX® AMH-PES) ساخت شرکت مگا که خصوصیات آن در جدول ۱ لیست شده است [۳۳].

جدول ۱ خواص الکتروشیمیایی غشای تبادل آنیونی استفاده شده در فرایند

خواص	مقدار
ظرفیت تبادل یون (meq/gr)	۱/۸
انتخاب پذیری (٪)	>۹۰
مقاومت (Ω.cm2)	۸
محتوای آب (٪)	>۶۵
ضخامت (µm)	>۶۵۰

۳- روش‌ها

۳-۱- ساخت نانوذرات MIL-101 (Fe)

ساخت نانوذرات MIL-101(Fe) به روش هیدروترمال انجام گرفت. به‌طور مختصر آهن کلرید ۶ آبه (4mmol)، ترفتالیک اسید (4mmol) و استیک اسید (1.8 mL) در ۵۰ میلی‌لیتر DMF با هم مخلوط شدند. مخلوط در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پس از سرد شدن رسوب قرمز به دست آمده به‌وسیله سانتریفیوژ جدا گردید و چندین مرتبه با DMF شسته شد. به‌منظور حذف ناخالصی‌های واکنش نداده شستشو با متانول و آب مقطر ادامه یافت. در پایان محصول در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید [۳۴].

۳-۲- ساخت غشای تبادل کاتیونی

برای ساخت غشای تبادل یون روش ریخته‌گری محلول پلیمری در دستور کار قرار گرفت. به‌طور خلاصه پلیمر (PVC) در حلال (THF) با نسبت وزنی (W/V)(۱:۲۰) حل شد و به مدت ۵ ساعت به‌وسیله همزن مکانیکی به‌صورت مداوم همزده شد. سپس مقدار مشخصی از ذرات رزین و به دنبال آن ذرات MIL-101(Fe) به‌عنوان افزودنی (۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳ (٪ وزنی)) به

محلول پلیمری اضافه گردید و تحت هم زدن مداوم به مدت ۶ ساعت قرار گرفت تا ذرات اضافه شده به‌صورت یکنواخت در محلول پخش گردند. به‌منظور توزیع بهتر ذرات و دستیابی به یک مخلوط یکنواخت، مخلوط تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار گرفت. این کار منجر به بهبود بیشتر سازگاری پلیمر و ذرات (رزین +افزودنی) و همچنین کاهش تجمع ذرات و ته نشینی آن‌ها شد. مخلوط حاصله سپس روی یک شیشه تمیز و بدون ایراد قالب‌گیری و در دمای محیط خشک گردید. پس از تبخیر نمونه‌های خشک شده از روی شیشه‌ها جمع‌آوری شد و در آب مقطر و درنهایت محلول سدیم کلرید (۰/۱ مولار) غوطه‌ور شدند [۳۵ و۳۶]. ترکیب درصد محلول پلیمری در جدول ۲ لیست شده است.

جدول ۲ ترکیب درصد محلول پلیمری استفاده شده در ساخت غشا

شناسه غشا	MIL-101 (Fe)/ (PVC+resin) (w/w)
S1	۰:۱۰۰
S2	۰/۵ :۱۰۰
S3	۱:۱۰۰
S4	۱/۵ :۱۰۰
S5	۲:۱۰۰
S6	۳:۱۰۰

۳-۳- ارزیابی‌ها

جهت بررسی خصوصیات ذرات MIL-101 (Fe) سنتز شده، آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN, MIRA 3 LMU)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، پراش پرتو ایکس (XRD, model X'Pert Pw 3373, kα=1.54) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (BRUKER, ALPHA Germany) استفاده گردید.

چگونگی توزیع ذرات افزودنی در غشاهای ساخته‌شده به‌وسیله آنالیزهای FESEM و EDX بررسی شد. ساختار شیمیایی غشاهای تهیه‌شده به‌وسیله طیف‌سنجی FTIR در گستره ۴۰۰۰-۴۰۰ cm مشخص گردید. توپوگرافی سطحی غشاها به‌وسیله آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, DME) بررسی گردید.

آب‌دوستی سطحی غشاها به‌وسیله تست زاویه تماس مشخص شد. تمامی آزمون‌ها در دمای محیط و با استفاده از قطره آب دیونیزه انجام گردید. به‌منظور کاهش خطا در ۴ نقطه از غشا این آزمون تکرار شد.

محتوای آب غشاها با اندازه‌گیری تفاوت وزن بین غشاهای خیس و خشک مشخص شد. برای انجام این کار ابتدا نمونه‌هایی که به مدت ۲۴ ساعت درون آب مقطر قرار گرفته بودند وزن‌کشی شدند (W_{wet}) سپس این غشاها در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و تا زمانی که وزن آن‌ها به مقدار ثابتی برسند خشک شدند (W_{dry}). محتوای آب با استفاده از رابطه ۱ تعیین گردید [۴۰-۳۷].

$$\text{Water content}\% = [(W_{wet} - W_{dry})/W_{dry}] \times 100 \quad (۱)$$

پتانسیل غشا به‌طور مستقیم توسط یک سل الکتروشیمیایی پر شده با محلول سدیم کلرید به دست آمد. عدد انتقال نیز با استفاده از پتانسیل اندازه‌گیری شده و معادله نرنست مطابق رابطه ۲ تعیین گردید [۴۰-۳۷].

$$E_{Measure} = (2t_i^m - 1)(\frac{RT}{nF})Ln(\frac{a1}{a2}) \quad (۲)$$

که در آن t_i^m عدد انتقال یون‌های متقابل در فاز غشا، R ثابت جهانی گازها، T دما برحسب درجه کلوین، n الکترو والانس یون‌های متقابل، a_1 و a_2 فعالیت‌های محلول الکترولیت می‌باشند.

انتخاب پذیری (Ps) نیز بر اساس انتقال یون‌های متقابل از میان غشا مطابق با رابطه ۳ تعریف می‌شود.

$$P_s = \frac{t_i^m - t_0}{1 - t_0} \quad (۳)$$

که در اینجا t_0 عدد انتقال یون‌های متقابل در محلول می‌باشد.

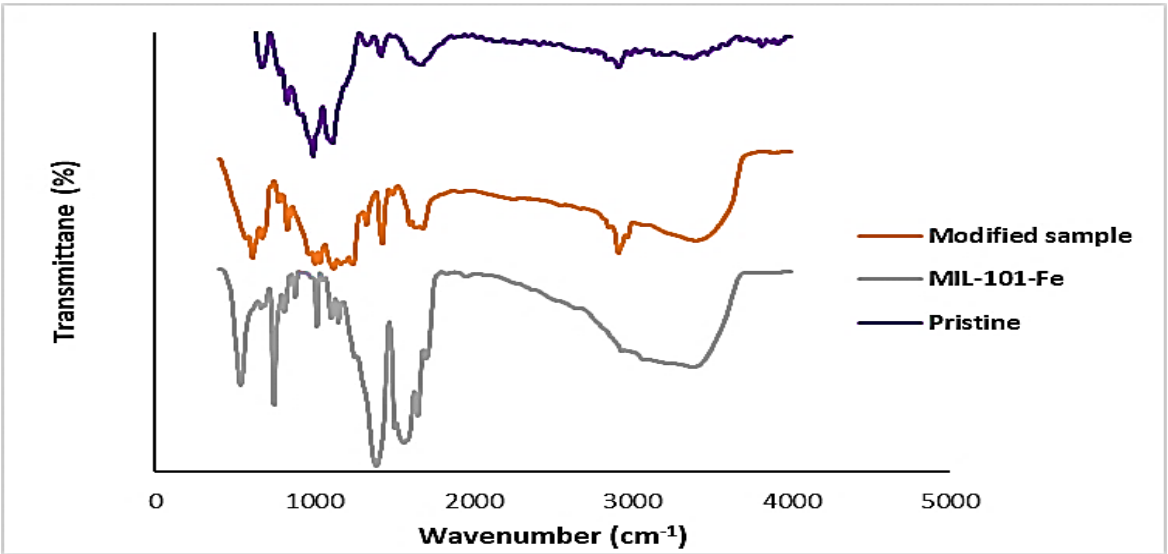
ازمایشات الکترودیالیز حذف یون‌های سرب در مقیاس آزمایشگاهی و در یک سل الکتروشیمیایی سه‌بخشی شامل یک غشای تبادل کاتیونی ساختگی و یک غشای تبادل آنیونی تجاری و در یک ولتاژ اعمال‌شده ثابت (۱۵ ولت) انجام شد. بخش میانی با محلول خوراک ($Pb(NO_3)_2$) پر شد و دو بخش دیگر نیز با یک محلول الکترولیت (Na_2SO_4) پر شدند. آزمایش در دمای محیط انجام شد وpH خوراک تقریباً ۶/۳ اندازه‌گیری شد. به‌منظور ارزیابی نرخ حذف فلز سرب، خصوصیات محلول رقیق با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنجی جرمی (ICP, Analytikjena,9100, Germany) بررسی شد. شار حذف فلز از طریق معادله (۵) قابل‌دستیابی است [۴۱]:

$$removal\ flux = \frac{(C_0 - C_t)V}{A_m t} \quad (۴)$$

که در اینجا C_0 و C_t غلظت کاتیونی بخش رقیق در زمان‌های ۰ و t می‌باشند. V حجم محلول خوراک برحسب لیتر، A_m مساحت سطح غشا برحسب مترمربع می‌باشد.

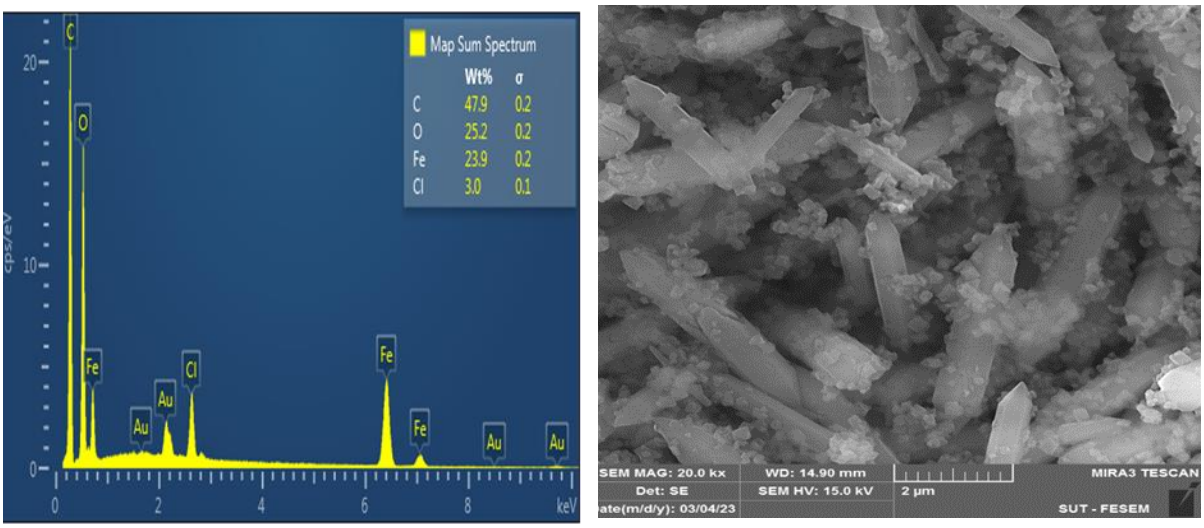
۴- نتایج و بحث

به‌منظور شناخت ترکیب شیمیایی ذرات MIL-101 (Fe) سنتز شده آنالیز FTIR انجام شد و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. پیوندهای مربوط به MIL-101 (Fe) در مکان‌های ۵۴۵، ۷۵۰، ۱۰۲۰، ۱۳۹۰، ۱۵۸۲ و ۱۷۰۲ واقع‌شده است. پیک ۵۴۵ مربوط به پیوند Fe-O می‌باشد و پیک‌های ۷۵۰ و ۱۰۲۰ به پیوندهای C-H و O-C-O تعلق دارند. پیک‌های واقع در ۱۳۹۰ و ۱۵۸۲ به لرزش‌های متقارن و نامتقارن O-C=O مربوط می‌شوند و پیک واقع در ۱۷۰۲ به پیوند دوگانه C=O نسبت داده می‌شود. این نتایج که در تطابق با مقالات گزارش شده است سنتز صحیح این نانوذرات را نشان می‌دهد [۴۳].



شکل ۲ طیف FTIR ذرات و غشاهای ساخته شده.

بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده به‌وسیله آنالیز FESEM و EDX انجام گرفت. عکس‌های FESEM (شکل ۳ (الف)) نشان داد که این نانوذرات به‌صورت یک چندوجهی منتظم هستند و دارای ساختاری تقریباً هشت‌ضلعی می‌باشند. طیف EDX (شکل ۳ (ب)) نشان داد که عناصر این نمونه شامل کربن (C)، اکسیژن (O)، آهن (Fe) و کلر (Cl) می‌باشد که می‌تواند تشکیل نانوذرات MIL-101 (Fe) را تأیید کند.

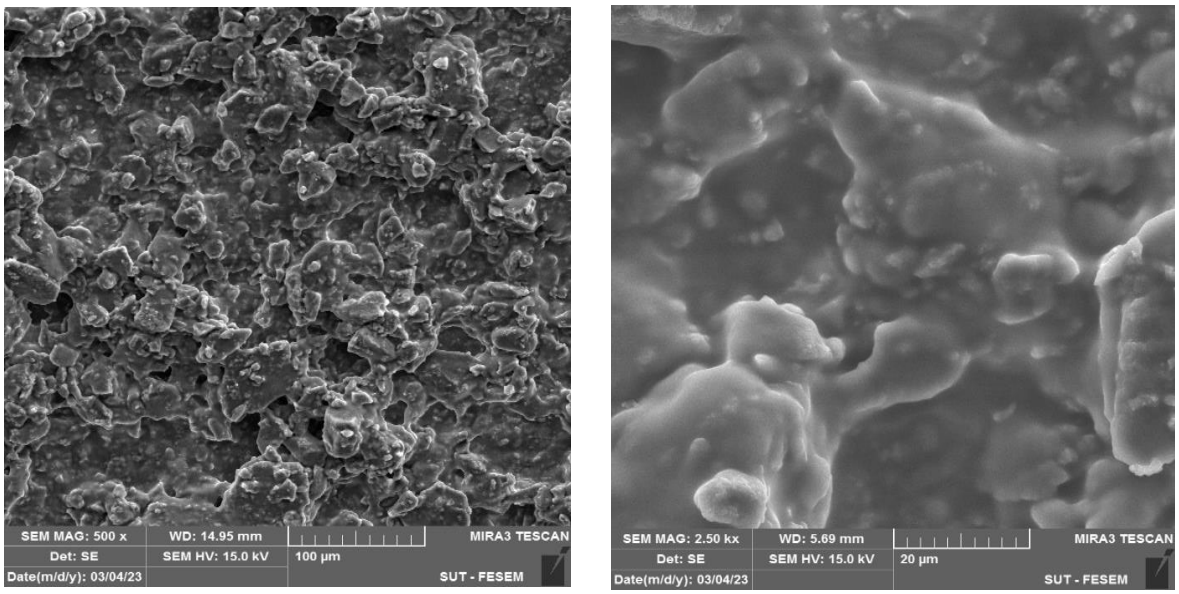


الف ب

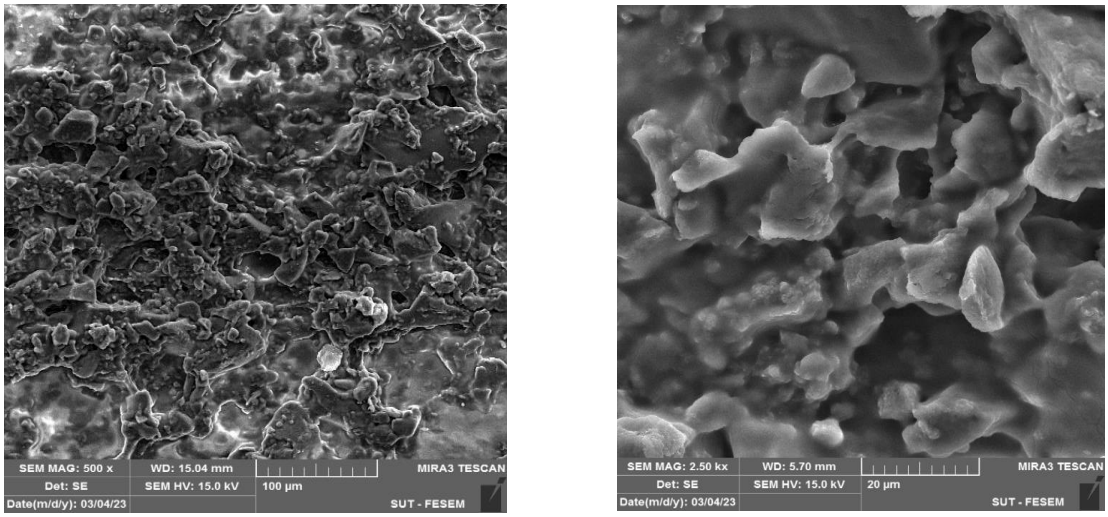
شکل ۳ (الف) تصویر FESEM (ب) آنالیز EDX ذرات MIL-101 (Fe)

الگوی طیف به‌دست‌آمده برای غشاهای ساخته شده از آنالیز FTIR مربوط به غشای پایه و غشای اصلاح شده با ذرات MIL-101 (Fe) (رجوع به شکل ۲) شش پیک ۵۴۵، ۷۵۰، ۱۰۲۰، ۱۳۹۰، ۱۵۸۲ و ۱۷۰۲ که مربوط به پیوندهای Fe-O، C-H، C-O-C، O-C=O و C=O می‌باشند را نشان می‌دهد که در غشای پایه دیده نمی‌شوند که این می‌تواند جاسازی ذرات MIL-101 (Fe) را در غشاهای اصلاح شده تأیید کند.

مطالعه مورفولوژی سطحی غشای پایه و نمونه اصلاح شده در تصاویر FESEM قابل مشاهده است (شکل ۴). مشاهدات، ناهمگنی بالای غشای اصلاح شده در مقایسه با غشای پایه را نشان داد. همچنین هیچ شکاف و ترکی در سطح غشاها مشاهده نگردید که می‌تواند نشان‌دهنده سازگاری مناسب بدنه پلیمری و ذرات افزودنی باشد.

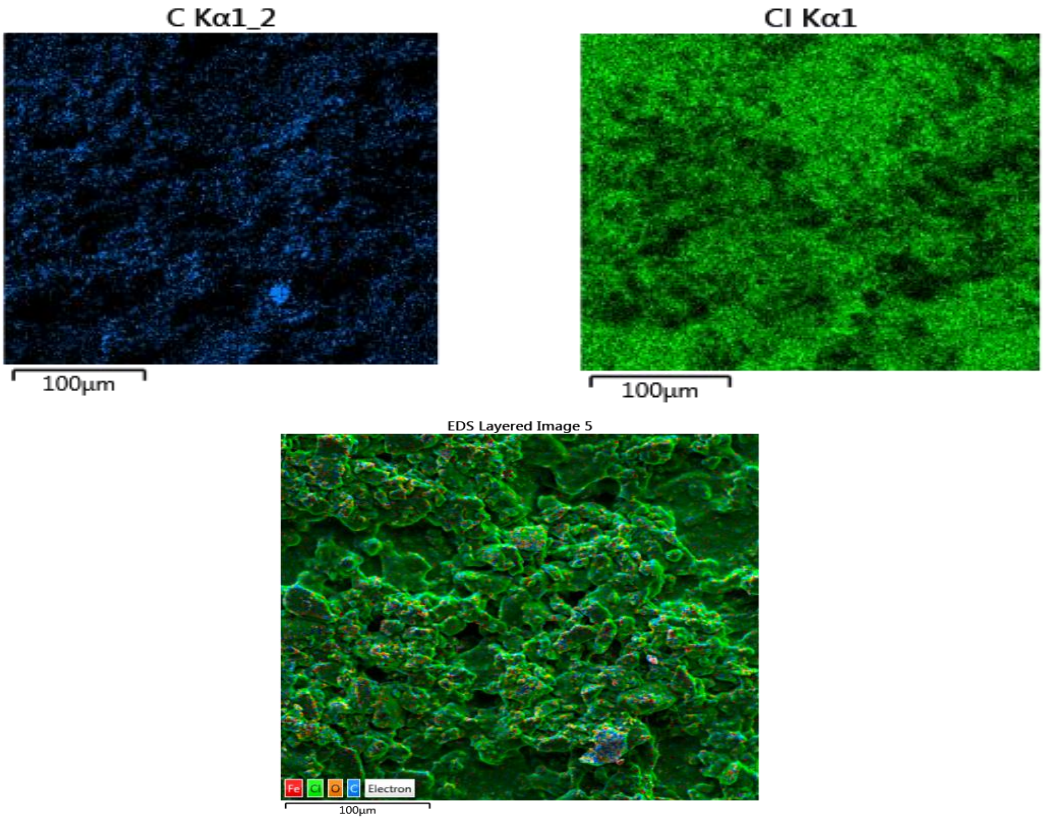


شکل ۴ تصاویر FESEM (با بزرگ‌نمایی 500X (سمت چپ) و 2500X (سمت راست)) غشاهای (الف) پایه

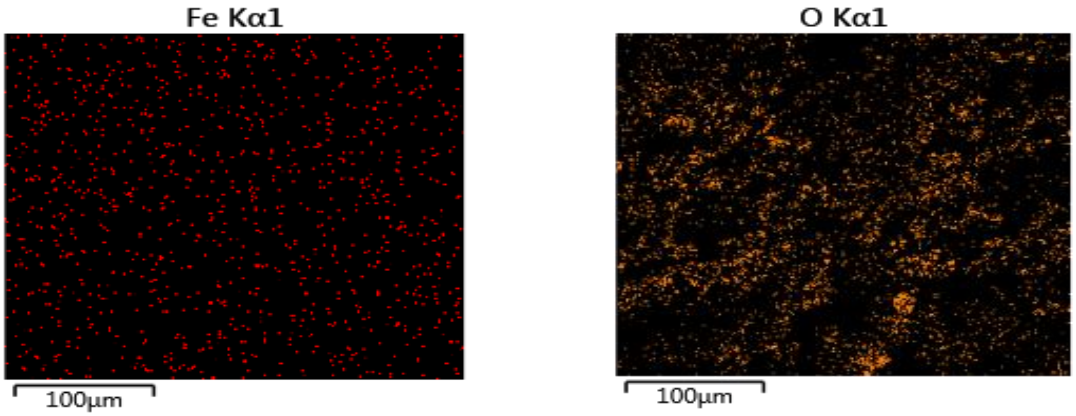


شکل ۴ تصاویر FESEM (با بزرگ نمایی 500X (سمت چپ) و 2500X (سمت راست)) غشاهای (ب) اصلاح شده

توزیع مناسب ذرات MIL-101 (Fe) در شبکه پلیمری توسط آنالیز EDX مشخص شد (شکل ۵). تصاویر به‌خوبی پخش یکنواخت عناصر به‌ویژه آهن را در شبکه غشا نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که تعاملات مناسب میان ذرات MOF استفاده شده و رزین منجر به توزیع مناسب این ذرات در بدنه غشا شده است. این مورد می‌تواند موجب کاهش فاصله میان خوشه‌های یونی، کاهش فاصله بین مناطق خالی از یون و هم‌چنین افزایش فاصله میان گروه‌های یونی ثابت شود. این تغییرات نیز به‌نوبه خود می‌تواند به تولید مناطق رساناتر در غشاهای تبادل یون منجر شود و درنتیجه مهاجرت یون‌های متقابل را تسهیل کند [۴۴].



شکل ۵ طیف EDX مربوط به آنالیز عنصری غشاهای اصلاح شده با ذرات MIL-101 (Fe)



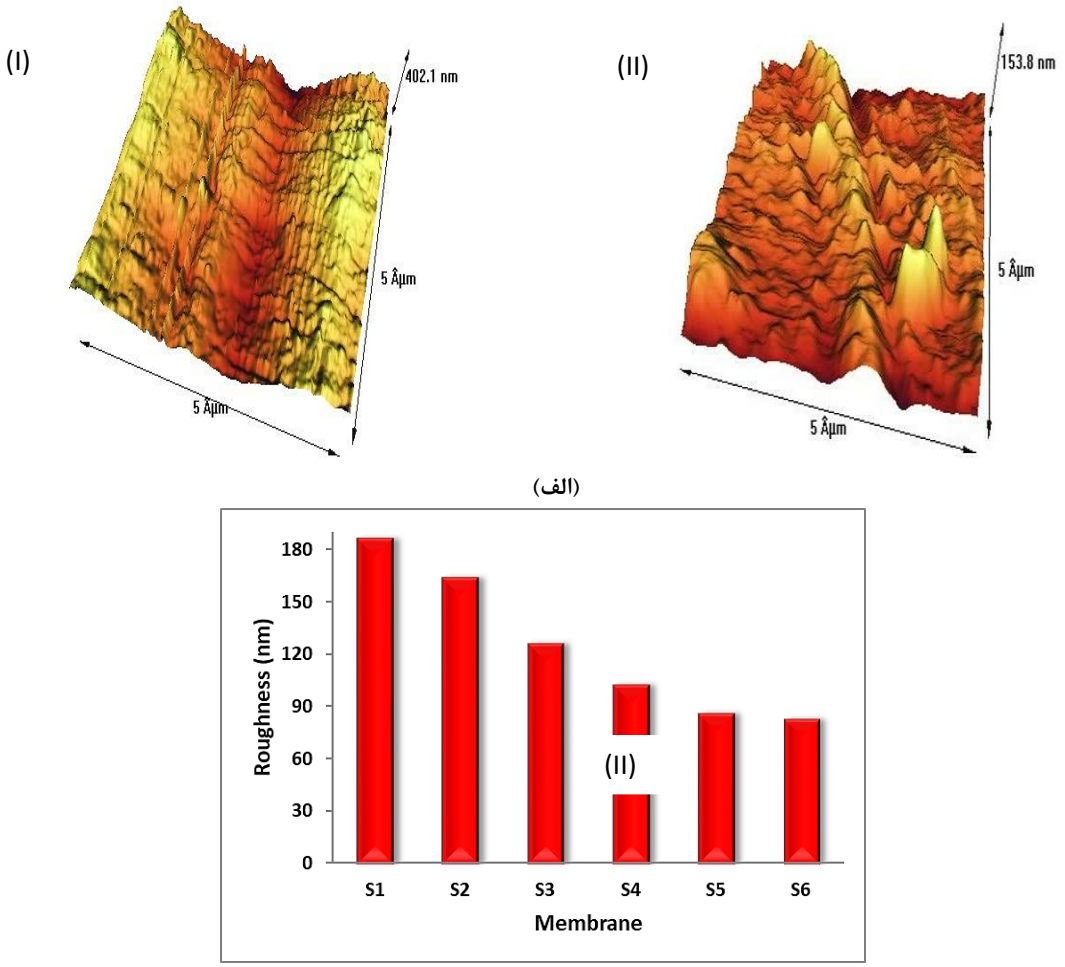
شکل ۵ طیف EDX مربوط به آنالیز عنصری غشاهای اصلاح شده با ذرات MIL-101 (Fe) (ادامه)

توپوگرافی سطحی غشاهای ساخته شده به‌وسیله آنالیز AFM مطالعه شد و نتایج در شکل ۶ مشاهده می‌شود. تصاویر سه‌بعدی سطح (شکل۶. (الف)) و داده‌های به‌دست‌آمده از آن(شکل۶. (ب)) مربوط به زبری سطح غشاها نشان می‌دهند که به‌کارگیری ذرات MOF در ماتریکس غشا سطح نرم‌تری را در مقایسه با غشای پایه ساخته‌اند. این بهبود می‌تواند با دو مورد توضیح داده شود: ۱) پر شدن دره‌ها و پستی‌های موجود در سطح غشا با ذرات MIL-101 (Fe) به دلیل اختلاف چگالی میان ذرات استفاده‌شده که موجب می‌شود ذرات MOF از ماتریکس غشا به سطح مهاجرت کنند. ۲) تعاملات مناسب میان ذرات رزین و MOF که از تجمع ذرات MOF در ماتریکس و سطح غشا جلوگیری می‌کند. به‌طورکلی می‌توان گفت کاهش زبری غشا به کاهش لایه مرزی غلظتی میان محلول و غشا و درنهایت بهبود ابدوستی سطح منجر می‌گردد.

مناسب بودن غشاهای اصلاح شده با ذرات MOF، همچنین به‌وسیله آنالیزهای محتوای آب (WU) و زاویه تماس (CA) تشخیص داده شد. آب جذب شده در غشا از خاصیت آبدوستی گروه‌های رسانای یونی موجود در بدنه غشا ناشی می‌شود. علی‌رغم این حقیقت که محتوای آب مطمئناً به کاهش مقاومت مکانیکی غشا منجر می‌شود، وجود آن برای حفظ خواص الکتروشیمیایی ضروری است. نتایج فهرست شده در جدول ۳ نشان‌دهنده بهبود چشمگیر مقادیر محتوای آب در نمونه‌های اصلاح شده در مقایسه با نمونه پایه است (از ۱۱/۴۵ تا ۱۵/۷۹). این بهبود می‌تواند با توجه به افزایش ابدوستی غشا که از ذات آب‌دوست ذرات MIL-101 (Fe) منتج می‌شود باشد. همچنین به‌کارگیری ذرات افزودنی منجر به افزایش ناهمگنی غشا می‌شود که این مورد نیز به‌نوبه خود فضای بیشتری را برای اجتماع مولکول‌های آبی و درنتیجه افزایش WU فراهم می‌آورد. بااین‌وجود اینکه همه نمونه‌های اصلاح شده با ذرات MOF به میزان مقاومت مکانیکی مناسبی رسیدند و تورم ناچیزی در طول و عرض و کمتر از ۵ درصد در ضخامت مشاهده شد.

جدول ۳ مقادیر محتوای آب غشاهای آماده شده با درصدهای مختلف ذرات افزودنی

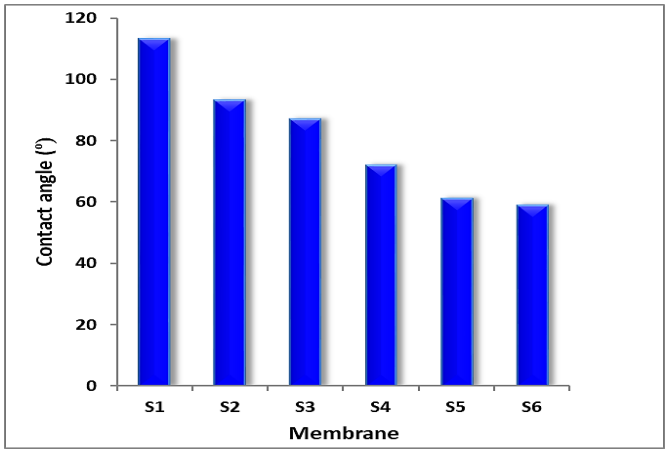
شناسه غشا	محتوای آب (٪)
S1	۱۱/۴۵
S2	۱۴/۳۷
S3	۱۴/۲۳
S4	۱۵/۷۷
S5	۱۵/۷۹
S6	۱۲/۵۶



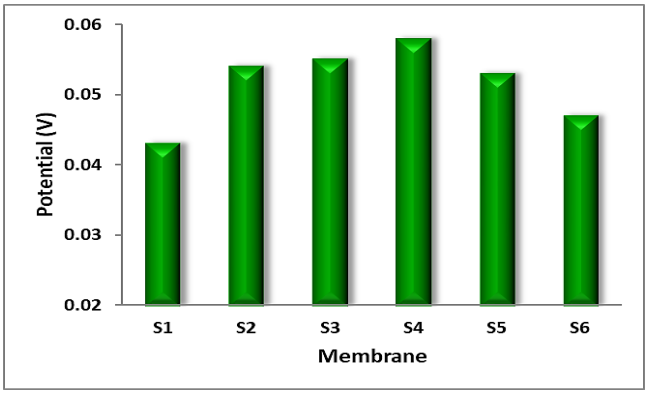
شکل ۶ (الف) تصاویر سه بعدی سطح (I) غشای پایه، (II) غشای اصلاح شده و (ب) مقادیر زبری نسبی برای غشاهای اماده شده با درصدهای مختلف MIL-101 (Fe).

تغییر در آب‌دوستی نمونه‌های اصلاح شده با ذرات MOF به‌وسیله تست زاویه تماس مشخص شد (شکل ۷). نتایج نشان داد که پس از اصلاح، مقادیر زاویه تماس مربوط به غشاهای اصلاح شده به شکل قابل‌توجهی کاهش یافت (از ۱۱۳ تا ۵۹). این تغییر به معنای بهبود آب‌دوستی نمونه‌های اصلاح شده است ک این مقادیر به‌خوبی با نتایج مربوط به زبری سطح در تطابق است. این نتایج می‌تواند به ذات آب‌دوست ذرات MIL-101 (Fe) نسبت داده شود. گروه‌های آب‌دوست در سطح غشا به‌راحتی به قطره‌های آب اجازه تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهند و درنتیجه آب در سطح غشا توسعه می‌یابد.

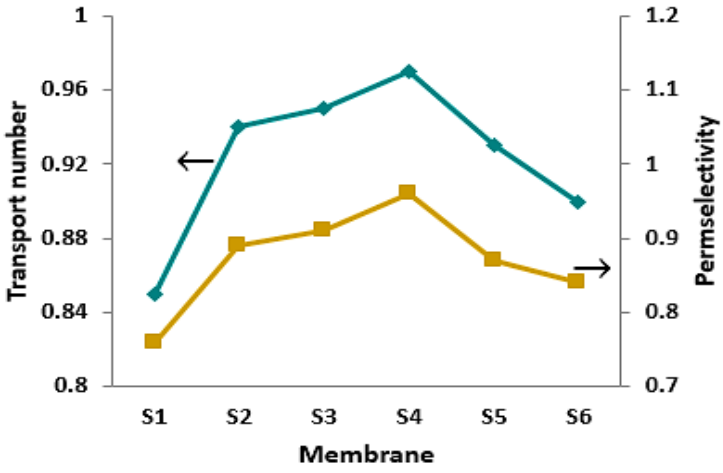
پتانسیل غشا، عدد انتقال و انتخاب پذیری سه فاکتور مهم برای رسیدن به عملکرد ایده آل در سیستم الکترودیالیز هستند. همان‌طور که در شکل ۸ (الف و ب) نشان داده شده است پارامترهای ذکر شده برای تمامی غشاهای اصلاح شده در مقایسه با غشای پایه افزایش یافتند. این پدیده ممکن است به تعاملات مناسب میان ذرات MIL-101 (Fe) و ذرات رزین باشد که منجر به سازگاری بیشتر ذرات افزودنی در ماتریکس غشا، قرارگیری آن‌ها در بین ذرات رزین و درنتیجه بهبود توزیع خوشه‌های یونی می‌شود. توزیع مناسب خوشه‌های یونی به‌نوبه خود موجب کاهش شکاف سطحی، نازک شدن کانال‌های یونی و تفکیک بهتر گروه‌های عاملی ذرات رزین می‌گردد. کانال‌های یونی کوچک‌تر می‌تواند به‌طور کامل توسط پتانسیل الکتریکی دیواره‌های کانال باردارشان پوشش داده شوند که این مورد به‌نوبه خود منجر به فراهم شدن انتخاب پذیری یونی بیشتر می‌شود. به‌علاوه ساختار خاص MIL-101 (Fe) به‌طور مستقیم بر پتانسیل، عدد انتقال و انتخاب پذیری غشا تأثیر می‌گذارد. وجود بار منفی جزئی O در MIL-101 (Fe) و سطح بسیار بزرگ آن منجر به ممانعت مهاجرت یون‌های موافق می‌شود.



شکل ۷ تأثیر غلظت ذرات افزودنی بر روی زاویه تماس غشاهای آماده شده



(الف)

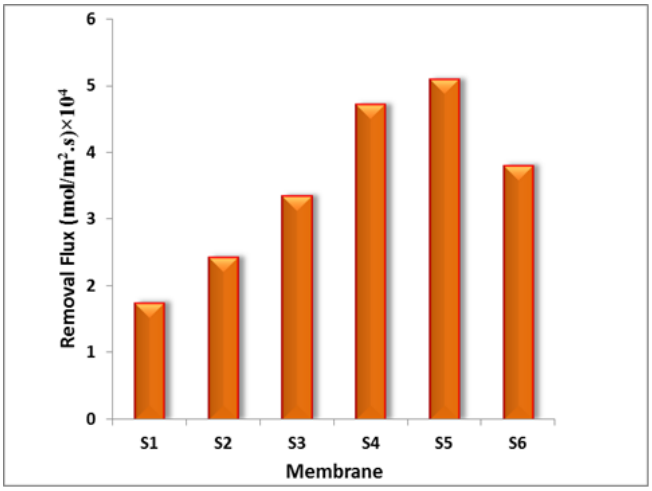


(ب)

شکل ۸ (الف) پتانسیل، (ب) عدد انتقال و انتخاب پذیری غشاهای آماده شده با غلظت‌های مختلف MIL-101 (Fe)

عملکرد غشاهای ساخته شده به‌منظور حذف یون‌های سرب از آب بررسی شد و نتایج در شکل ۹ قابل‌مشاهده هست. به‌کارگیری ذرات MIL-101 (Fe) در غشاهای تبادل یون سبب افزایش نرخ دیالیز حذف یون‌های سرب با سرعتی قابل‌توجه گردید. افزایش آب‌دوستی سطح غشاهای اصلاح شده و فراوانی سایت‌های جذب کاتیون‌های فلزی دو دلیل مهم برای این افزایش می‌باشند. یون‌های سرب به علت رفتار پارامغناطیس ناشی از وزن اتمی بالا و داشتن دو الکترون کئوردیناسی و میل فراوان به

تشکیل کمپلکس‌های پایدار با لیگاندهای صاف می‌توانند تعاملات بسیار بالایی را با MIL-101 (Fe) داشته باشند [۴۵و۴۶]. وجود تعداد بالای CUS ها در MIL-101(Fe) تعداد فراوانی سایت‌های جذب برای متصل شدن یون‌های فلزی و تشکیل یک کمپلکس فلزی فراهم می‌آورد. بنابراین می‌توان گفت MIL-101 (Fe) می‌تواند آب‌دوستی سطحی غشاهای اصلاح شده را کنترل نماید و به‌عنوان یک اصلاح کننده حفره عبور یون را از میان غشا مدیریت نماید. این بهبود می‌تواند عملکرد غشاهای اصلاح شده در الکترودیالیز و توانایی آن‌ها در حذف یون‌های سرب مدیریت نماید. باتوجه به آنچه گفته شد تعاملات الکتروستاتیک میان یون‌های فلزی و MIL-101 (Fe) با ساختاری خاص (حفره، پنجره) که می‌تواند شرایط را برای عبور یون تسهیل نماید، مسئول افزایش نرخ دیالیز هستند که به علت تمایلات بسیار قوی ذرات MIL-101 (Fe) با یون‌های سرب این یون‌ها در داخل حفرات MIL-101 (Fe) به دام افتاده شده و مکانیزم حذف اغلب به‌صورت جذب خواهد بود.



شکل ۹ شار حذف یون‌های فلزی غشاهای ساخته شده با غلظت‌های مختلف افزودنی

۵- نتیجه‌گیری

در این پروژه MIL-101 (Fe) سنتز و در غشای تبادل کاتیونی جاسازی گردید و سپس تأثیر نانوذرات جاسازی شده در درون ساختار غشای تبادل کاتیونی ناهمگن روی خواص الکتروشیمیایی غشاها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج FTIR و SEM-EDX تشکیل صحیح ذرات MIL-101 (Fe) از طریق یک روش هیدروترمال را تأیید کردند. تصاویر مربوط به بررسی‌های ساختاری غشاهای ساخته شده، توزیع یکنواخت ذرات MIL-101 (Fe) در ساختار غشا را نشان داد. به‌کارگیری ذرات چارچوب فلزی- آلی MIL-101 (Fe) منجر به افزایش آب‌دوستی سطحی غشاهای اصلاح شده گردید. در مقادیر مربوط به محتوای آب غشاهای اصلاح شده در مقایسه با نمونه پایه بهبود چشمگیر حاصل شد. پتانسیل غشا، عدد انتقال و انتخاب پذیری با افزایش غلظت ذرات افزودنی تا ۱/۵ درصد وزنی افزایش یافتند و سپس از مقدار آن‌ها کاسته شد. غشاهای MIL-101 (Fe) نمایش قابل‌ملاحظه‌ای در حذف یون‌های سرب داشتند، به‌طوری‌که نمونه اصلاح‌شده با ۲ درصد وزنی ذرات MIL-101 (Fe) یک افزایش چشمگیر ۱۹۰ درصدی را نسبت به غشای پایه نشان داد.

Authorship Contribution Statement	
Saba Sohrabnejad	**Biography:** PhD candidate of Chemical Engineering, Arak University.
	Contribution Statement: Methodology, Investigation, Visualization, Formal analysis, Validation, Writing - Original Draft.
Dr. Sayed Mohsen Hosseini	**Biography:** Professor of Chemical Engineering, Arak University
	Contribution Statement: Conceptualization, Methodology, Supervision, Project administration, Writing - Review & Editing.
Dr. Fahime Parvizian	**Biography:** Associate Prof. of Chemical Engineering, Arak University
	Contribution Statement: Conceptualization, Methodology, Writing - Review & Editing.
Dr. Mohammad Yaser Masoomi	**Biography:** Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Arak University.
	Contribution Statement: Conceptualization, Methodology.

۶- مراجع

[1] Lapwanit S, Trakulsujaritchok T, Nongkhai PN. Chelating magnetic copolymer composite modified by click reaction for removal of heavy metal ions from aqueous solution. Chem Eng J. 2016;289:286–95.

[2] Wang F, Lu X, Li XY. Selective removal of heavy metals (Pb2+, Cu2+, and Cd2+) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. J Hazard Mater. 2016;308:75–83.

[3] Chen QB, Ji ZY, Liu J, Zhao YY, Wang SZ, Yuan JS. Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium. J Membr Sci. 2018;548:408–30.

[4] Farrokhzad H, Moghbeli M, Van Gerven T, Van der Bruggen B. Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline. React Funct Polym. 2015;86:161–7.

[5] Hosseini SM, Alibakhshi H, Jashni E, Parvizian F, Shen JN, Taheri M, et al. A novel layer-by-layer heterogeneous cation exchange membrane for heavy metal ions removal from water. J Hazard Mater. 2020;381:120884.

[6] Jiang S, Sun H, Wang H, Ladewig BP, Yao Z. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes. Chemosphere. 2021;21:130817.

[7] Al-Amshawee S, Yunus MYBM, Azoddein AAM, Hassell DG, Dakhil IH, Hasan HA. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. Chem Eng J. 2020;380:122231.

[8] Lyu Q, Kang DY, Hu S, Lin LC. Exploiting interior surface functionalization in reverse osmosis desalination membranes to mitigate permeability–selectivity trade-off: Molecular simulations of nanotube-based membranes. Desalination. 2020;491:114537.

[9] Zhang B, Hong JG, Xie S, Chen Y. An integrative modeling and experimental study on the ionic resistance of ion-exchange membranes. J Membr Sci. 2017;524:362–9.

[10] Li Y, Wee LH, Martens JA, Vankelecom IF. Interfacial synthesis of ZIF-8 membranes with improved nanofiltration performance. J Membr Sci. 2017;523:561–6.

[11] Denny MS, Moreton JC, Benz L, Cohen SM. Metal–organic frameworks for membrane-based separations. Nat Rev Mater. 2016;1:1–17.

[12] Jamshidifard S, Koushkbaghi S, Hosseini S, Rezaei S, Karamipour A, Irani M. Incorporation of UiO-66-NH2 MOF into the PAN/chitosan nanofibers for adsorption and membrane filtration of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions. J Hazard Mater. 2019;368:10–20.

[13] Fu L, Wang S, Lin G, Zhang L, Liu Q, Fang J, et al. Post-functionalization of UiO-66-NH2 by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole for the high efficient removal of Hg(II) in water. J Hazard Mater. 2019;368:42–51.

[14] Lu M, Li L, Shen S, Chen D, Han W. New highly efficient removal of Pb2+ by a sandwich structure of metal–organic framework/GO composite with enhanced stability. J Chem. 2019;43:1032–7.

[15] Huang L, Wu B, Wu Y, Yang Z, Yuan T, Alhassan SI, et al. Porous and flexible membrane derived from ZIF-8-decorated hyphae for outstanding adsorption of Pb2+ ion. J Colloid Interface Sci. 2020;565:465–73.

[16] Abdollahi N, Razavi SAA, Morsali A, Hu ML. High capacity Hg(II) and Pb(II) removal using MOF-based nanocomposite: Cooperative effects of pore functionalization and surface-charge modulation. J Hazard Mater. 2020;387:121667.

[17] Kholdeeva A, Skobelev LY, Ivanchikova ID, Kovalenko KA, Fedin VP, Sorokin AB. Hydrocarbon oxidation over Fe- and Cr-containing metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101—a comparative study. Catal Today. 2014;238:54–61.

[18] Thanh HT, Phuong TT, Le Hang PT, Toan TT, Tuyen TN, Mau TX, et al. Comparative study of Pb(II) adsorption onto MIL-101 and Fe–MIL-101 from aqueous solutions. J Environ Chem Eng. 2018;6:4093–102.

[19] Mondal AN, Zheng C, Cheng C, Miao J, Hossain MM, Emmanuel K, et al. Novel silica-functionalized aminoisophthalic acid-based membranes for base recovery via diffusion dialysis. J Membr Sci. 2016;507:90–8.

[20] Ran J, Wu L, He Y, Yang Z, Wang Y, Jiang C, et al. Ion exchange membranes: New developments and applications. J Membr Sci. 2017;522:267–91.

[21] Zhang X, Zhou J, Zou X, Wang Z, Chu Y, Wang S. Preparation of nano-SiO2/Al2O3/ZnO-blended PVDF cation-exchange membranes with improved membrane permselectivity and oxidation stability. Materials (Basel). 2018;11:2465.

[22] Hosseini S, Jashni E, Habibi M, Nemati M, Van der Bruggen B. Evaluating the ion transport characteristics of novel graphene oxide nanoplates entrapped mixed matrix cation exchange membranes in water deionization. J Membr Sci. 2017;541:641–52.

[23] Hosseini S, Madaeni S, Khodabakhshi A. Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment. J Membr Sci. 2010;362:550–9.

[24] Hosseini S, Rafiei S, Hamidi A, Moghadassi A, Madaeni S. Preparation and electrochemical characterization of mixed matrix heterogeneous cation exchange membranes filled with zeolite nanoparticles: Ionic transport property in desalination. Desalination. 2014;351:138–44.

[25] Li W, Zhang Y, Li Q, Zhang G. Metal–organic framework composite membranes: Synthesis and separation applications. Chem Eng Sci. 2015;135:232–57.

[26] Rego RM, Kuriya G, Kurkuri MD, Kigga M. MOF based engineered materials in water remediation: Recent trends. J Hazard Mater. 2021;403:123605.

[27] Emam HE, Abdelhameed RM, Ahmed HB. Adsorptive performance of MOFs and MOF containing composites for clean energy and safe environment. J Environ Chem Eng. 2020;8:104386.

[28] Zhu L, Yu H, Zhang H, Shen J, Xue L, Gao C, et al. Mixed matrix membranes containing MIL-53(Al) for potential application in organic solvent nanofiltration. RSC Adv. 2015;5:73068–76.

[29] Xie Z, Xu W, Cui X, Wang Y. Recent progress in metal–organic frameworks and their derived nanostructures for energy and environmental applications. ChemSusChem. 2017;10:1645–63.

[30] Dong XY, Wang JH, Liu SS, Han Z, Tang QJ, Li FF, et al. Synergy between isomorphous acid and basic metal–organic frameworks for anhydrous proton conduction of low-cost hybrid membranes at high temperatures. ACS Appl Mater Interfaces. 2018;10:38209–16.

[31] Li Z, He G, Zhao Y, Cao Y, Wu H, Li Y, et al. Enhanced proton conductivity of proton exchange membranes by incorporating sulfonated metal-organic frameworks. J Power Sources. 2014;262:372–9.

[32] Li Z, He G, Zhang B, Cao Y, Wu H, Jiang Z, et al. Enhanced proton conductivity of Nafion hybrid membrane under different humidities by incorporating metal–organic frameworks with high phytic acid loading. ACS Appl Mater Interfaces. 2014;6:9799–807.

[33] Sarapulova V, Shkorkina I, Mareev S, Pismenskaya N, Kononenko N, Larchet C, et al. Transport characteristics of Fujifilm ion-exchange membranes as compared to homogeneous membranes AMX and CMX and to heterogeneous membranes MK-40 and MA-41. Membranes (Basel). 2019;9:84.

[34] Li Z, Liu X, Jin W, Hu Q, Zhao Y. Adsorption behavior of arsenicals on MIL-101(Fe): The role of arsenic chemical structures. J Colloid Interface Sci. 2019;554:692–704.

[35] Hosseini SM, Alibakhshi H, Jashni E, Parvizian F, Shen JN, Taheri M, et al. A novel layer-by-layer heterogeneous cation exchange membrane for heavy metal ions removal from water. J Hazard Mater. 2020;381:120884.

[36] Hosseini S, Sohrabnejad S, Nabiyouni G, Jashni E, Van der Bruggen B, Ahmadi A. Magnetic cation exchange membrane incorporated with cobalt ferrite nanoparticles for chromium ions removal via electrodialysis. J Membr Sci. 2019;583:292–300.

[37] Hosseini S, Gholami A, Koranian P, Nemati M, Madaeni S, Moghadassi A. Electrochemical characterization of mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane modified by aluminum oxide nanoparticles: Mono/bivalent ionic transportation. J Taiwan Inst Chem Eng. 2014;45:1241–8.

[38] Nemati M, Hosseini S. Fabrication and electrochemical property modification of mixed matrix heterogeneous cation exchange membranes filled with Fe3O4/PAA core-shell nanoparticles. Ionics. 2016;22:899–909.

[39] Tanaka Y. Chapter 3: Bipolar membrane electrodialysis. In: Membrane science and technology. 2007;12:405–36.

[40] Li X, Wang Z, Lu H, Zhao C, Na H, Zhao C. Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes. J Membr Sci. 2005;254:147–55.

[41] Jashni E, Hosseini S. Promoting the electrochemical and separation properties of heterogeneous cation exchange membrane by embedding 8-hydroxyquinoline ligand: Chromium ions removal. Sep Purif Technol. 2020;234:116118.

[42] Taylor-Pashow KM, Della Rocca J, Xie Z, Tran S, Lin W. Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal–organic frameworks for imaging and drug delivery. J Am Chem Soc. 2009;131:14261–3.

[43] Chaturvedi G, Kaur A, Umar A, Khan MA, Algarni H, Kansal SK. Removal of fluoroquinolone drug, levofloxacin, from aqueous phase over iron based MOFs, MIL-100(Fe). J Solid State Chem. 2020;281:121029.

[44] Lwoya BS, Albert JN. Nanostructured block copolymers for proton exchange membrane fuel cells. Energy Environ Focus. 2015;4:278–90.

[45] Mahamadi C, Nharingo T. Competitive adsorption of Pb2+, Cd2+ and Zn2+ ions onto Eichhornia crassipes in binary and ternary systems. Bioresour Technol. 2010;101:859–64.

[46] Nieboer E, Richardson DH. Determinants of reactivity in metal toxicology. Environ Pollut Ser B Chem Phys. 1980;1:3–26.