

Polymerization
Quarterly, 2020
Volume 10, Number 2
Pages 59-70
ISSN: 2252-0449

Structure of Polymeric Nanocomposite Membranes Used in Water Treatment

Marzie Ghaemizade¹ and Mitra Tavakoli^{2*}

1. Textile Engineering Department, Faculty of Engineering, P.O. Box 89195-741, Yazd University, Yazd, Iran
2. Chemical and Polymer Engineering Departmen, Faculty of Engineering, P.O. Box 89195-741, Yazd University, Yazd, Iran

Received: 2 August 2019, Accepted: 26 January 2020

Abstract

In recent years, membrane production technology has been recognized as an efficient technique for water treatment. Membrane technology contributes up to 53% of the total world processes for production of drinking water. Ease of operation, cost reduction, lack of chemicals and high removal capacity are some of the advantages of using membranes in water treatment. Membrane based separations are commonly based on polymeric membranes because of their higher flexibility, easily pore forming mechanism, lower cost and smaller installation space as compared to inorganic membranes. Polymers such as polyvinyl alcohol (PVA), polyether sulfone (PES), polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyvinyl chloride (PVC) are used in the production of polymer membranes. Polymer membranes also have disadvantages that can be improved by surface modification with nanomaterials. The main limitation of separating polymer membranes is fouling due to their hydrophobicity. Modification of polymer membranes with metal and carbon nanomaterials leads to the production of nanocomposite membranes with antifouling capability. Nanomaterials impart high selectivity, permeability, hydrophobicity, thermal stability, mechanical strength, and antibacterial properties to polymer membranes by blending, coating and other modification methods. In this paper, the structure and modification of polymer membranes with metals such as silver, copper and titanium dioxide and compounds such as graphene oxide is reviewed.

Key Words

polymeric membrane,
nanocomposite,
water treatment,
nanomaterial,
metal oxide

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mtavakoli@yazd.ac.ir

ساختار غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری مصرفی در تصفیه آب

مرضیه قائمی زاده^۱، میترا توکلی^{۲*}

۱- یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی

۲- یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۸۹۱۹۵-۷۴۱

دریافت: ۱۳۹۸/۵/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۶

در سال‌های اخیر، فناوری تولید و استفاده از غشا به عنوان روش کارآمدی برای تصفیه آب شناخته شده است. استفاده از فناوری غشا ۵۳٪ از کل فرایندهای جهان برای تولید آب آشامیدنی را شامل می‌شود. آسانی بهره‌برداری، کاهش هزینه، نبود مواد شیمیایی و ظرفیت حذف زیاد از مزایای استفاده از غشا در تصفیه آب به‌شمار می‌رود. غشاهای جداکننده اصولاً از نوع پلیمری هستند. غشاهای پلیمری در مقایسه با غشاهای معدنی، دارای انعطاف‌پذیری بیشتر، سازوکار ساده تشکیل حفره، هزینه کمتر و فضای کوچک‌تری برای نصب هستند. پلیمرهایی همچون پلی‌وینیل الکل، پلی‌استر سولفون، پلی‌وینیلیدین فلوئورید و پلی‌وینیل کلرید در تولید غشا به‌کار می‌روند. غشاهای پلیمری دارای معایب و کمبودهایی نیز هستند که با اصلاح سطحی با نانومواد می‌توان خواص آن‌ها را بهبود بخشید. محدودیت عمده غشاهای پلیمری جداکننده، گرفتگی به دلیل آب‌گریزی آن‌هاست. اصلاح غشاهای پلیمری با نانومواد فلزی و کربنی، به تولید غشاهای نانوکامپوزیتی با قابلیت ضدگرفتگی منجر می‌شود. نانومواد با قرارگیری روی سطح یا آمیخته‌سازی با غشای پلیمری، قابلیت گزینش‌پذیری، نفوذپذیری، آب‌گریزی، پایداری گرمایی، مقاومت مکانیکی و خاصیت ضدباکتریایی را به آن منتقل می‌کنند. در این مقاله، گزارشی از ساختار و اصلاح غشاهای پلیمری با فلزاتی چون نقره، مس و تیتانیم دی‌اکسید و ترکیباتی همچون گرافن اکسید ارائه شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال دهم، شماره ۲

صفحه ۷۰-۵۹، ۱۳۹۹

ISSN: 2252-0449

چکیده



مرضیه قائمی زاده



میترا توکلی

واژگان کلیدی

غشاهای پلیمری،
نانوکامپوزیت،
تصفیه آب،
نانومواد،
اکسید فلزی

مقدمه

آب یکی از ضروری‌ترین عناصر حیات روی زمین است و اگرچه بیش از ۷۰٪ سطح کره زمین با آب پوشیده شده، اما کمتر از ۳٪ آن آب شیرین است. از این مقدار تنها ۱٪ این آب در دسترس است [۱،۲]. با توجه به گزارش شورای جهانی آب، تا سال ۲۰۳۰، جمعیتی برابر ۳/۹ میلیارد نفر در مناطق کم‌آب خواهند بود. به‌منظور غلبه بر مشکل کمبود آب و تقاضای آب آشامیدنی تمیز، به توسعه منابع آب جدید و حفاظت از منابع موجود با استفاده از روش‌های تصفیه مناسب نیاز است [۱].

فناوری غشا حدود نیمی از کل فرایندهای جهان برای تولید آب آشامیدنی تمیز را شامل می‌شود و به‌دلیل سادگی اجرا، عدم افزودن (یا کاهش) مواد شیمیایی، مقرون به‌صرفه بودن، نداشتن تغییر فاز، بهره‌وری زیاد، سادگی افزایش مقیاس و ظرفیت حذف زیاد از روش‌های مؤثر تصفیه آب به‌شمار می‌رود. با توجه به ویژگی‌های یادشده، فناوری غشا نقش مهمی در تصفیه شوری و فاضلاب، نمک‌زدایی آب دریا (استفاده مجدد از آن برای مصرف)، صنایع لبنی برای سرشیرگرفتن از شیر و تصفیه پساب و غیره دارد [۱،۳]. غشا لایه نازکی است که می‌تواند اجزای سیال را به‌طور گزینشی جدا کند. به‌عبارت دیگر، غشا فاز سومی است که انتقال جرم بین فازها را کنترل می‌کند. بنابراین، دو وظیفه مهم گزینش‌پذیری و نفوذپذیری بر عهده غشاست. در فرایندهایی که غشا استفاده می‌شود، اجزایی که از لحاظ ابعاد، قابلیت عبور از غشا را دارند، با نیروهای محرکه‌ای چون اختلاف فشار، غلظت، دما یا پتانسیل الکتریکی از غشا عبور می‌کنند [۴].

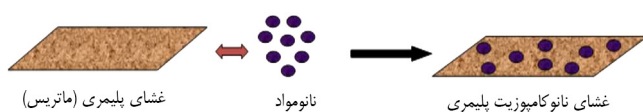
غشاها را می‌توان از لحاظ نوع جنس، به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم کرد. گرچه در تقسیم‌بندی کلی‌تر به دو دسته غشاهای پلیمری و معدنی طبقه‌بندی می‌شوند. غشاهای پلیمری به‌دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربردهای فراوانی دارند [۱،۴]. غشاهای معدنی از فلزات یا سرامیک ساخته شده‌اند که دارای قدرت مکانیکی، گرمایی و ساختاری زیادی هستند. اگرچه گزینش‌پذیری بسیار زیادی دارند، اما نفوذپذیری محدود آن‌ها، از جاذبه این غشاها برای کاربردهای متنوع کاسته است [۱،۵].

از سوی دیگر، غشاهای پلیمری با توجه به انعطاف‌پذیری بیشتر، خواص فیلم خوب تشکیل‌شده، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش‌پذیری نفوذ، انتقال انتخابی انواع مواد شیمیایی، مواد ارزان‌قیمت برای تولید آن و اندازه حفره لازم برای فرایندهای تصفیه مختلف، از اصلی‌ترین روش‌های تصفیه بوده و کاربرد

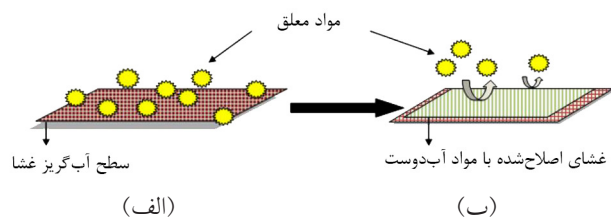
آن‌ها در فرایندهای تحت فشار مانند فرافیلترکردن، نانوفیلترکردن، اسمز معکوس، جداسازی گاز، رهاسازی دارو و تصفیه فاضلاب گسترش می‌یابد [۵-۱].

مواد استفاده‌شده برای تولید غشاهای پلیمری شامل پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌استرسولفون، پلی‌وینیلیدن فلوئورید، پلی‌وینیل‌کلرید، پلی‌پروپیلن، پلی‌آکریلونیتریل، پلی‌ایمید، پلی‌اتیلن، سلولوز استات، پلی‌آمید و کیتوسان (CS) است. در این میان، پلی‌اتر سولفون و پلی‌ایمید خواص مکانیکی بیشتر و محدوده خدمات گرمایی گسترده‌تری نسبت به سایر پلیمرها نشان داده‌اند [۵]. پلی‌سولفون به‌علت پایداری گرمایی، مقاومت در برابر تغییرات pH، مقاومت مکانیکی و خنثی بودن (شیمیایی)، یکی از پلیمرهای رایج برای تولید غشاست [۱،۶]. پلی‌وینیلیدن فلوئورید یکی دیگر از غشاهای پلیمری است که در تولید غشاهای فرافیلترکردن و میکروفیلترکردن و همچنین در تولید غشاهای زیست‌راکتور به‌دلیل ثبات گرمایی، مکانیکی و مقاومت شیمیایی زیاد استفاده می‌شود.

غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری نوعی از غشاهای پلیمری اصلاح‌شده هستند که نانومواد در ماتریس آن‌ها پراکنده شده است. غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری کاربرد خود را در نانوفیلترکردن حلال آلی، تراوش تبخیری، تصفیه آب، سلول‌های سوختی متانول مستقیم، حسگرها، جداسازی گاز و سلول‌های سوختی غشای تبادل پروتون یافته‌اند. افزون بر این، غشاهای نانوکامپوزیت به‌طور گسترده برای جداسازی مایع-جامد، گاز-گاز و مایع-مایع استفاده می‌شوند. نانوپرکننده‌ها و نانومواد به‌کاررفته در غشاهای نانوکامپوزیتی به مواد آلی، معدنی، هیبریدی (دو یا چند نوع مواد) و مواد زیستی طبقه‌بندی می‌شوند. روش وارونگی فاز برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری در هر یک از الیاف توخالی یا انواع شکل‌های صفحه تخت با استفاده از تعلیق نانومواد در محلول پلیمری پیش از فرایند وارونگی فاز (شکل ۱) استفاده می‌شود [۱]. غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری به دو دسته غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک و مخلوط تقسیم می‌شوند. در غشای نانوکامپوزیت مخلوط، نانوذرات همراه با پلیمر پیش از قالب‌گیری در محلول غشا پراکنده می‌شوند. غشاهای نانوکامپوزیت به‌دست‌آمده در این روش به‌عنوان غشاهای با نانوذرات غوطه‌ور یا غشاهای مخلوط



شکل ۱- غشای نانوکامپوزیت پلیمری [۱].



شکل ۲- پیش از اصلاح، مواد معلق به سطح غشای آب‌گریز متصل می‌شوند و (ب) دفع مواد معلق پس از اصلاح با پوشش مواد آب‌دوست روی سطح غشا [۱].

غشا با افزودنی‌های آب‌دوست (ترکیب نانوذرات با پلیمرشدن بین‌سطحی).

خواص مختلف را می‌توان با جفت و جورکردن غشا با ترکیب مخلوط‌های متفاوت برای رسیدن به ساختار غشای مطلوب به‌دست آورد. بدین منظور، نانومواد معدنی با عنوان نانوپرکننده با ماتریس پلیمری برای افزودن کارایی با غشا ترکیب می‌شوند. در میان این روش‌ها، پیوند سطحی و پوشش سطحی معمولاً برای افزایش ویژگی ضدگرفتگی و ایجاد خاصیت آب‌دوستی در غشا به‌کار می‌روند. اما این روش‌ها تنها سطح خارجی غشا و نه منافذ داخلی را اصلاح می‌کند و همچنین نیاز به عملیات تکمیلی بعدی در ساخت غشاست. مخلوط‌کردن پرکننده‌های معدنی با غشاهای پلیمری باعث افزایش خواص ضدگرفتگی، آب‌دوستی و شار جریان آب می‌شود (شکل ۲) [۱].

اصلاح غشا با نانومواد فلزی و اکسید فلزی

ترکیب مواد ضدباکتری در ماتریس غشای پلیمری برای جلوگیری از رشد ریزاندامگان‌ها به‌طور گسترده بررسی شده است. برای تهیه غشای نانوکامپوزیتی، نانوذرات مختلف یا ترکیبی از آن‌ها از قبیل آهن، آلومینا، گرافن اکسید، سیلیکای مزومتخلخل، گرافن اکسید-نقره، نقره، روی اکسید، مس، تیتانیم دی‌اکسید (تیتانیا)، زئولیت، آهن اکسید، زیرکونیم برای افزایش پایداری گرمایی و مکانیکی، شار زیاد، دفع نمک، خواص ضدگرفتگی و ضدباکتری، به‌کار می‌روند [۱]. نانوذرات اکسید فلزی (TiO_2 , Al_2O_3) می‌توانند به افزایش پایداری مکانیکی و گرمایی و همچنین شار نفوذ غشاهای پلیمری کمک کنند. ترکیب زئولیت‌ها باعث افزایش آب‌گریزی غشاها و در نتیجه افزایش نفوذپذیری آب می‌شود. نانوذرات ضد میکروب (نانونقره) و نانومواد نورکاتالیزگر (نانوذرات زیست‌فلزی، تیتانیم دی‌اکسید) عمدتاً برای افزایش مقاومت در برابر رسوب استفاده می‌شوند [۸]. نانوذرات اکسید فلزی ممکن

با نانوذرات شناخته می‌شوند. در حالی که در غشای نانوکامپوزیتی فیلم نازک، نانوذرات فیلم نازکی روی سطح غشا تشکیل می‌دهند که به‌وسیله خودگردایش به روش پوشانش غوطه‌ای (dip coating) یا با فشار روی سطح غشای تولیدی رسوب داده می‌شوند [۱]. اندازه ذرات اطلاعات مهمی درباره کاربرد ذرات پودری به‌دست می‌دهد. بنابراین، باید اندازه متوسط ذرات و توزیع اندازه آن‌ها را محاسبه کرد. امروزه نانوذرات برای افزایش آب‌دوستی، خواص گرمایی، الکتریکی، مکانیکی، گزینش‌پذیری و نفوذپذیری با غشای پلیمری ترکیب می‌شوند. به‌عنوان مثال، غشاهای پلی‌اتر سولفون همراه با نانوذرات اکسید آلومینیم دارای تخلخل بیشتر، کاهش شار کم و نفوذپذیری حالت شبه‌پایاست [۱،۵]. پوشاندن سطح غشای کامپوزیتی پلی‌اتر سولفون-پلی‌وینیل الکل با نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید کارایی غشا را در تصفیه و حذف نمک کلرید سدیم افزایش می‌دهد [۷].

نکته‌ای که در هنگام استفاده از نانوذرات باید در نظر گرفت، انبوهش نانوذرات است. انبوهش نانوذرات طی فرایند تولید، به‌دلیل تنش لایه مرزی و ناسازگاری بین ترکیبات آلی و غیرآلی، حاصل شده و به تعلیق نامناسب منجر می‌شود. این مشکل می‌تواند با عملیات اصلاح سطح نانوذرات برای تعلیق بهتر در ماتریس پلیمر یا استفاده از پراکنده‌ساز برای اتصال ذرات معدنی و پلیمرهای آلی (هر دو امتزاج‌ناپذیرند) به حداقل برسد [۱].

در سال‌های اخیر، غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک (TFN) پلیمری با توجه به پایداری گرمایی زیاد و مقاومت به تغییرات pH، در فرایندهای تصفیه و تصفیه فاضلاب بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. ترکیب نانوذرات در غشاهای فیلم نازک برای تشکیل غشای نانوکامپوزیتی موجب افزایش خواص فیزیکی-شیمیایی غشا مانند پایداری مکانیکی، نفوذپذیری، گزینش‌پذیری، مقاومت گرمایی و آب‌دوستی می‌شود. نانوپرکننده‌های رایج برای این غشاها عبارت از سیلیکا، زئولیت، تیتانیم دی‌اکسید، گرافن اکسید، نقره و نانولوله‌های کربنی است [۱،۵].

اصلاح غشاهای پلیمری

روش‌های مختلفی برای اصلاح غشاهای پلیمری ارائه شده است، از جمله:

الف- اصلاح سطح از راه پوشش سطحی و پیوند سطحی و
ب- اصلاح حجمی شامل پلیمرشدن رادیکال و مخلوط‌کردن

تشکیل پوست متخلخل و شکل‌شناسی ذره‌ای می‌شود که افزایش آب‌دوستی سطح را به همراه دارد. Pereira و همکاران [۱۱] غشای سلولوز استات حاوی نانوذرات نقره تهیه کردند. وجود نانوذرات آب‌دوستی و نفوذپذیری غشا را افزایش داد.

غشای نانوکامپوزیت پلیمر بر پایه مس

مس قرن‌ها به‌عنوان یک ضد میکروب شناخته شده است. در مصر باستان برای ضد عفونی کردن زخم‌ها و آب و بعدها در ظروف غذا، کشتی‌سازی برای کاهش فرسایش و افزایش سرعت و در قارچ‌کش‌ها استفاده می‌شد [۵]. مس خواص ضدباکتری و میکروبی عالی نشان می‌دهد و در مقایسه با سایر نانوذرات به‌علت قابلیت دسترسی آسان و هزینه کم بهترین است [۱]. مس باعث بهبود خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، مدول ینگ و برشی کامپوزیت‌ها شده است [۵]. Zhang و همکاران [۱۲] غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی‌ایمید را با نانوذرات مس اصلاح کردند که دارای خواص ضدباکتری و ضدگرفتگی زیاد شد. در این مطالعه، کیتوسان کربوکسیل‌دار شده، که پلیمر طبیعی آب‌دوستی است، روی سطح غشا پوشش داده شد. سپس، با محلول‌های آبی کلرید مس و گلو تار آلدهید (عامل شبکه‌ای‌کننده) عمل‌آوری شد تا یون مس به نانوذرات مس کاهش یابد و روی لایه ثابت شود. غشای حاصل افزون بر خاصیت ضدباکتری، در مقایسه با غشای پلی‌ایمید دارای آب‌دوستی بهتر، شار آب کمتر، حذف نمک بیشتر و مقاومت به گرفتگی و پروتئین بیشتر بود. اصلاح با نانوذرات مس روشی ساده و کم‌هزینه برای افزایش عملکرد ضدباکتری طولانی‌مدت و عملکرد ضدگرفتگی پروتئین بوده و قابلیت برای تولید غشاهای اسمز معکوس ضدباکتری و ضدگرفتگی آلی است.

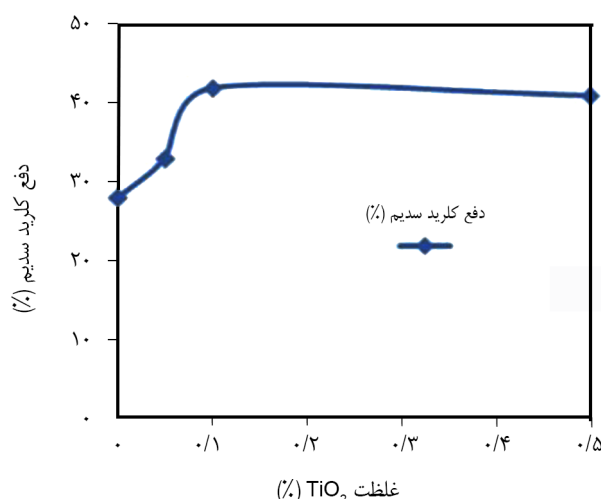
غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه تیتانیوم دی‌اکسید

نانوماده تیتانیوم دی‌اکسید به‌عنوان ماده‌ای برجسته در تولید غشاهای نانوکامپوزیتی است و ماهیت نورکاتالیزی و آب‌دوست آن برای تخریب آلاینده‌های آلی در عملیات تصفیه فاضلاب به‌کار می‌رود. این نانومواد به‌علت قابلیت ضدگرفتگی، آب‌دوستی و پایداری زیاد، به‌طور گسترده در تولید غشا استفاده می‌شود (شکل ۳). فعالیت نورکاتالیزی تیتانیوم دی‌اکسید محدود به منطقه فرابنفش است. بدین دلیل که شکاف نوار آن بزرگ و در حدود $3/2 \text{ eV}$ است و نمی‌تواند نور مرئی را جذب کند [۱]. تا به امروز، پژوهش‌های زیادی در راستای بهبود مشکلات زیست‌محیطی غشا با افزودن نانوذرات معدنی مانند تیتانیوم دی‌اکسید انجام گرفته است. این پرکننده‌ها

است برخی مشکلات نیز به‌وجود آورند. به‌عنوان مثال، نانوذرات اکسید فلزی نامناسب باعث افزایش اندازه منافذ می‌شوند و به‌دلیل عدم تعادل میان نفوذپذیری و گزینش‌پذیری اثر منفی بر عملکرد غشا می‌گذارد. افزون بر این، با بارگذاری نانومواد امکان خطر زیست‌محیطی نیز وجود دارد. چگونگی پراکندگی نانوذرات در پلیمر محدودیت ویژه‌ای دارد. در تولید غشای حاوی نانوذرات، اولویت اصلی کنترل تجمع و تعلیق آن‌هاست. عواملی همچون غلظت نانوذرات یا تغییرات pH یا قدرت یونی امکان تجمع نانوذرات را افزایش می‌دهد [۵].

غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری بر پایه نقره

نقره به‌عنوان یک عامل ضدباکتری معمولی به‌علت ویژگی ضدباکتری مناسب، طیف گسترده، سمیت سلولی کم و نداشتن مقاومت در فناوری غشا استفاده می‌شود. این ماده در ساخت فیلم‌های ضدباکتری، در پوشش‌های دستگاه‌های پزشکی، پوشش‌های زخم‌های جراحی و محصولات تجاری به‌کار می‌رود. با توجه به ویژگی ضدباکتری، ظرفیت ضدآلودگی و پایداری شیمیایی، نقره نامزد عالی برای اصلاح سطح غشاست [۱]. اثر ضدباکتری نقره به‌دلیل واکنش آن با گروه‌های حاوی گوگرد، به‌ویژه گروه‌های تیول DNA باکتری است. یون نقره با گروه گوگرد حاضر در پیوند دی‌سولفید موجود در پروتئین باکتری واکنش می‌دهد و مانع رشد باکتری می‌شود. نقره همچنین DNA را دیمر کرده و زنجیر انتقال الکترون را به‌علت خواص ضدویروسی آن قطع می‌کند. افزون بر خواص مؤثر نقره، شسته‌شدن نقره از سطح غشا از مشکلات چالش‌برانگیز است، زیرا سطح غشا محل خیلی مناسبی برای زیست‌گرفتگی است. فعالیت ضدباکتری نانوذرات نقره به‌واسطه پایداری و اندازه آن‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد، پراکندگی نانوذرات نقره به‌طور آشکار در محیط آبی، تمایل به انبوهش دارد. بنابراین، باعث کاهش پایداری و خواص ضدباکتری آن می‌شود. Haung و همکاران [۹] نانوذرات نقره را از راه کاهش درجای محلول آبکی آمونیای نقره با غشای پلی‌سولفون همراه کردند. غشای حاصل بدین روش در مقایسه با غشای پلی‌سولفون تنها، شار آب بیشتر، کاهش شار سریع‌تر و نسبت بازده حذف بیشتری نشان داد. Pan و همکاران [۱۰] غشای پلی‌وینیلیدن فلوئورید را به روش پوشانش غوطه‌ای با نانوذرات نقره و نانوذرات سیلیکا اصلاح کردند. نتایج نشان داد، با تغییر زمان قرارگیری در معرض نانومواد، شکل‌شناسی غشا و آب‌دوستی آن تغییر کرد. مدت زمان قرارگیری در معرض تابش، فرایند بلوری‌شدن را بهبود می‌بخشد و موجب

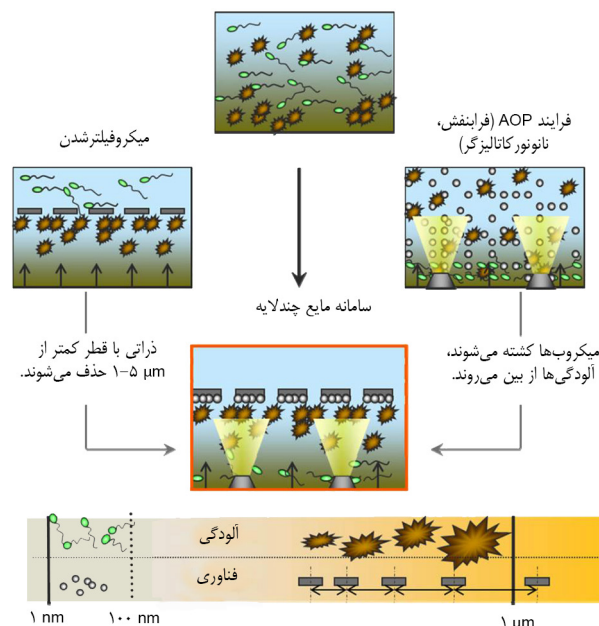


شکل ۴- دفع یون کلرید سدیم از غشای اصلاح شده و نشده بر حسب درصد تیتانیوم دی اکسید [۷].

Gnus [۱۵] و همکاران تأثیر نوع و مقدار چند پرکننده را بر ویژگی‌های جداسازی آب-تانول غشای کیتوسان-پی‌کلروهیدرین بررسی کردند. در این مقاله از Fe_3O_4 و TiO_2 با غلظت ۵ wt% تا ۱۵ wt% استفاده شد. هر پرکننده با روش متفاوتی بر خواص غشا اثر می‌گذارد (جدول ۱). Fe_3O_4 به‌عنوان پرکننده بر ضریب جداسازی و نرمال‌سازی شار کل اثر می‌گذارد و باعث افزایش ارزش آن‌ها می‌شود. تیتانیوم اکسید عمدتاً بر شار کل نرمال‌شده اثرگذار است، اما ویژگی‌های جداسازی آن را تغییر نمی‌دهد. در حالی که غشاهای دارای کروم اکسید هر دو عامل جداسازی و شار کل را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۵].

غشای نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه روی اکسید-زیرکونیم اکسید

با توجه به خواص ضدخوردگی، ضد میکروبی و ضدقارچی نانوذرات روی اکسید، این ترکیبات در زمینه‌های مختلف صنعتی و رشته‌های زیست‌پزشکی، الکترونیک، نوری و فناوری غشا دارای ارزش‌اند. مطالعات مختلف، استفاده از ترکیب روی اکسید در ماتریس‌های مختلف پلیمری از جمله پلی‌اتر سولفون، پلی‌سولفون و پلی‌وینیلیدن فلوئورید برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری با افزایش قابلیت دفع، آب‌دوستی، تخلخل، نفوذپذیری زیاد و خواص ضدگرفتگی افزایش‌یافته را گزارش داده‌اند. غشاهای نانوکامپوزیتی روی اکسید دارای خواص بالقوه بسیار زیادی همچون جذب ضروری یون‌های فلزات سنگین مانند مس، نورکاتالیز، خودتمیزشوندگی، بهبود قابلیت دفع رنگ، کاهش گرفتگی اولئیک اسید و جداسازی کلاژن هستند [۱]. اصلاح غشای پلیمری مانند غشای پلی‌اتر سولفون با روی



شکل ۳- اثر سدگری چندگانه ذرات تیتانیوم دی اکسید نورکاتالیزی در ترکیب با میکروفیلترشدن [۸].

می‌توانند غشا را از راه تأثیر بر روند پلیمرشدن یا با اصلاح ساختار شبکه پلیمر تنظیم کنند [۵].

از معایب اصلی غشاهای پلی‌اتر سولفون آب‌گریز بودن آن‌هاست که به گرفتگی زیاد در هنگام فیلترشدن منجر می‌شود. امروزه برای حذف یا کاهش این اثر از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. یکی از جدیدترین آن‌ها استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در ساختار یا سطح غشاست. Kim و همکاران برای رفع مشکل گرفتگی غشاها با استفاده از نانوذرات تیتانیا غشاهای مرکب لایه‌نازک پلی‌آمیدی از نوع آروماتیک ساختند. در این غشاها، به‌خاطر وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلی، برهم‌کنشی بین آن‌ها و نانوذرات به‌وجود می‌آید که در اثر آن نانوذرات روی سطح غشا قرار می‌گیرند [۱۳].

پورجعفر و همکاران نشان دادند، استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در غشای پلی‌وینیل الکل-پلی‌اتر سولفون خواص سطحی و کارایی آن را افزایش می‌دهد. وجود نانوذرات خاصیت آب‌دوستی و نفوذپذیری غشا را بهبود می‌بخشد و بازگرداندن نمک از ۲۸٪ برای غشای اصلاح‌نشده به ۴۱٪ برای غشای حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید می‌رسد (شکل ۴) [۷]. Kuvarega و همکاران، غشای پلی‌سولفون تیتانیوم دی اکسید دپه‌شده با پالادیم و نیتروژن را با استفاده از روش وارونگی فازی برای تخریب نورکاتالیزی رنگ تهیه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، نوع آنتاز این غشا دارای تخلخل و آب‌دوستی بیشتر، جذب نور مرئی بهتر و جذب رطوبت بیشتری است [۱۴].

جدول ۱- شاخص جداسازی غشاهای کیتوسان (CS) با TiO_2 و Fe_3O_4 ، Cr_2O_3 [۱۵].

CS-TiO ₂			CS-Fe ₃ O ₄			CS-Cr ₂ O ₃			CS	غشا
۱۵	۱۰	۵	۱۵	۱۰	۵	۱۵	۱۰	۵	۰	مقدار پرکننده (%)
۲۳/۵	۳۵/۳	۱۶	۱۹/۴	۲۱/۵	۲۲/۳	۱۷/۴	۲۹/۸	۱۵/۲	۱۸/۱	شار کل نرمال شده، $J_N \times 10^3$ (kg/m ² .h.μm)
۱/۵	۱/۵	۱/۶	۱۶/۳	۴/۷	۴/۴	۱/۳	۳/۸	۹/۷	۱/۹	ضریب جداسازی، α_{AB}
۱۱/۸	۱۷/۷	۹/۶	۲۹۶/۸	۷۹/۶	۷۵/۸	۵/۲	۸۳/۴	۱۳۲/۲	۱۶/۳	شاخص جداسازی، $\text{PSI} \times 10^3$ (kg/m ² .h.μm)

را به خود جلب کرده اند، زیرا می توانند به غشاهای ماتریس مخلوط وارد شوند. آن ها با توجه به ساختار متخلخل، غشایی با تخلخل و مساحت سطح زیاد برای عبور مولکول های آب ایجاد می کنند و بدین ترتیب نفوذپذیری غشا را بهبود می دهند. ژئولیت ها به علت کوچکی اندازه حفره، خاصیت غربال مولکولی عالی دارند، بنابراین در خالص سازی هیدروژن و شیرین سازی گاز طبیعی استفاده می شوند. با این حال، آن ها محدودیت هایی دارند، چرا که منافذ آرایش یافته و ساختار مکعبی نامنظم موجب تعلیق کم در لایه نازک می شود. نانوذرات مزوتخلخل سیلیکا در مقایسه با نانوذرات ژئولیتی دارای شکل شناسی منظم کروی، توزیع نامنظم حفره، یکنواختی، ماهیت آب دوست، مساحت سطح زیاد، ثبات مکانیکی و گرمایی هستند که باعث تعلیق زیاد در لایه نازک فیلم غشا می شود. این خواص آن ها را به طور گسترده در فرایندهای جداسازی غشایی مختلف از قبیل فرافیلترکردن، نمک زدایی و جداسازی گاز قابل استفاده می کند. به علت تراکم کم، تخلخل انعطاف پذیر، زیست سازگاری، مساحت سطح زیاد، نانوذرات مزوتخلخل سیلیکا توجه زیادی را در کاربردهای مختلف مانند رهاسازی و ذخیره سازی دارو، جداسازی زیست مولکول و کاتالیزگری کارآمد جلب کرده اند [۱]. زینی الدینی و همکاران غشای متخلخل پلی اتر سولفون را با نانوذرات $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ تولید کردند. وجود نانوذرات سیلیکا در سطح غشا باعث افزایش آب دوستی و در نتیجه افزایش شار آب و کاهش گرفتگی غشا شد [۲۰].

غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری بر پایه کربن

مواد ضدباکتری مبتنی بر کربن مانند نانولوله های کربنی، گوی های توخالی کربن، گرافن اکسید و کربن مزوتخلخل و غیره دارای خواص ساختاری و الکترونیکی منحصر به فرد هستند. نانولوله های کربنی، کربن یک بعدی بر اساس نانومواد مشتق شده از کربن

اکسید و پلی وینیل پیرولیدین به عنوان عامل حفره ساز باعث ایجاد غشای نانوکامپوزیتی پلیمری شده که در مقایسه با غشای پلی اتر سولفون دارای آب دوستی، تخلخل، اندازه و چگالی حفره و شار جریان آب بیشتری است. در ضمن، خاصیت ضدگرفتگی و پایداری گرمایی غشا نیز با وجود نانوذرات بهبود می یابد [۱۶]. Ambrosio و همکاران [۱۷] غشای پلی وینیل الکل-نانوذرات روی اکسید را تولید کردند. نتایج آزمایش ها نشان داد، افزودن نانوذرات روی اکسید بر جذب نزدیک به منطقه فرابنفش اثرگذار بوده و حداکثر فاصله نوار برای نمونه با نانوذرات بیشتر $5/83 \text{ eV}$ است. رسانندگی کامپوزیت با وجود نانوذرات افزایش یافت. کامپوزیت حاصل ماده ای هیبریدی است که با استفاده از نانوذرات نیمه رسانا دارای بیشترین مقاومت دی الکتریک است. Liang و همکاران [۱۸] غشای پلی وینیلیدن فلئورید با سطح درونی نانوذرات روی اکسید ساختند. با توجه به آب دوستی درونی، ۱۰۰٪ بازیابی در جریان های اولیه طی فیلترکردن چندمرحله ای مشاهده شد، در حالی که بازیابی در غشای ساده تنها ۷۸٪ بود، در ضمن جریان آب نیز دو برابر افزایش یافت.

زیرکونیم دی اکسید به عنوان نیمه رسانا دارای شکاف نوار 5 eV شناخته شده و به عنوان کاتالیزگر ناهمگن استفاده می شود. زیرکونیم اکسید به دلیل ماهیت آب دوستی، پایداری فیزیکی، گرمایی و شیمیایی زیاد در تولید غشا به کار می رود. ذاکری تبار و همکاران [۱۹] غشای پلی سولفون با زیرکونیم دی اکسید و قلع دی اکسید را با روش سل-ژل تهیه کردند. جریان آب بیشتر، آب دوستی خوب، فعالیت نورکاتالیزی زیاد و بهبود رفتار ضدگرفتگی مشاهده شد.

غشای نانوکامپوزیتی بر پایه نانوذرات میکروتخلخل ژئولیت و

مزوتخلخل سیلیکا

نانوذرات میکروتخلخل ژئولیت و مزوتخلخل سیلیکا توجه زیادی

هستند و به خاطر خواص مکانیکی، شیمیایی، گرمایی و جذب سطحی بسیار عالی آن‌ها شناخته شده‌اند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره یا چنددیواره دارای شبکه کربن شش ضلعی هستند که به دلیل هزینه کم تولید، خلوص زیاد و سادگی تبدیل به مقیاس بزرگ (صنعتی کردن) برای اصلاح مواد غشا به کار می‌روند [۱].

Chan و همکاران [۲۱] اصلاح غشای پلی‌آمید با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با یون دوقطبی را مطالعه کردند. غشای حاصل مقاومت بیشتری در برابر گرفتگی، دفع زیاد نمک، شار آب زیاد و پایداری مکانیکی (به دلیل افزایش پیوندهای عرضی شیمیایی در غشا) نشان داد. این نانومواد کربنی به علت فعالیت ضدباکتری، انسجام باکتری را از طریق شکستن دیواره سلول‌های آن و تکثیر باکتری را به دلیل تشکیل آنیون ابراکسید از بین می‌برد. با توجه به سازگاری خوب با مواد پلیمری در لایه مرزی، این مواد غشاهای نانوکامپوزیتی با شار زیاد آب ایجاد می‌کنند که عملکرد ضدگرفتگی بهتر و خواص دفع نمک بیشتری نشان می‌دهند [۱].

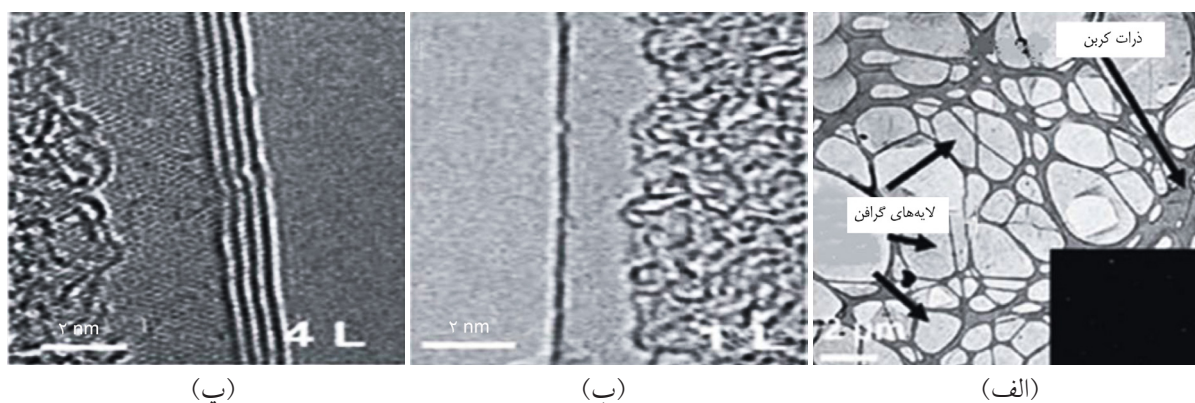
عروجی و همکاران [۲۲] غشاهای نانوکامپوزیت پلی‌اتر سولفون کربن مزوخلخل تولید کردند که وقتی غلظت کربن مزوخلخل در غشا به ۰/۲٪ wt رسید، قابلیت ضدباکتری زیاد و دفع پروتئین نشان داد. شار زیاد آب، آب‌دوستی و افزایش فعالیت ضدباکتری نیز از غشای نانوکامپوزیت پلی‌اتر سولفون کربن مزوخلخل مشاهده شد.

نقش گرافن اکسید در غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری

با وجود پیشرفت‌های شگرفی که در راستای استفاده از نانولوله‌های کربن به عنوان فاز تقویت‌کننده انجام گرفته است، مواردی همچون تمایل نانولوله‌ها به کلوخه شدن در حین فرایند، محدودیت دسترسی به نانولوله‌های کربن باکیفیت در مقادیر زیاد و همچنین قیمت زیاد

آن‌ها، تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری پر شده با نانولوله‌های کربن را محدود ساخته است. از این رو، نانوذرات گرافن به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی و همچنین فراوانی ماده اصلی تشکیل دهنده آن‌ها (گرافیت) در طبیعت، جایگزین مناسبی برای نانولوله‌های کربنی به منظور تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری محسوب می‌شوند. از سوی دیگر، با توجه به خواص منحصر به فرد گرافن از جمله خواص الکتریکی، گرمایی، الکتروشیمیایی و سطح ویژه زیاد، قابلیت استفاده از این ماده در بسیاری از کاربردها مانند حسگرها، کاتالیزورها، منابع ذخیره انرژی و انواع کامپوزیت‌ها افزایش چشمگیری داشته است. ساختار این ماده فاقد هرگونه نقص است، از این رو گرافن دارای خواص فیزیکی مطلوبی همچون رسانندگی الکتریکی و گرمایی و استحکام مکانیکی زیاد، شفافیتی در حدود ۹۸٪ و مساحت سطح ویژه بسیار زیاد است [۲۳]. مشتقات گرافن به عنوان دسته جدیدی از مواد غشایی در تصفیه فاضلاب توجه زیادی را جلب کرده که مدیون پایداری شیمیایی فوق‌العاده، خواص فیزیکی و ساختار دوبعدی منحصر به فرد آن است [۱].

در این میان، استفاده از گرافیت اکسید بیشتر مورد توجه پژوهشگران بوده است (شکل ۵). این موضوع می‌تواند به واسطه قابلیت زیاد آن در تولید ساختارهای لایه‌لایه در مقایسه با گرافیت و گرافیت بسط‌پذیر باشد. وجود گروه‌های قطبی روی سطح صفحات گرافیت اکسید سبب می‌شود تا بتوان آن را به آسانی با استفاده از امواج فراصوت درون یک حلال قطبی مانند آب پراکنده کرد [۲۳]. گرافن اکسید مشتق اکسایشی گرافن با هیبرید SP^2 است. گرافن اکسید از عامل‌دار کردن گرافن با گروه‌های حاوی اکسیژن مانند کربونیل، هیدروکسیل، کربوکسیلیک و اپوکسی حاصل می‌شود.



شکل ۵- تصاویر TEM از: (الف) گرافن تهیه شده به روش CVD روی صفحات پوشش‌یافته کربنی و با وضوح بیشتر از لبه‌های صفحات گرافن (ب) تک‌لایه و (پ) سه‌لایه [۲۳].

می‌شوند و بر رشد ترک اثر می‌گذارند [۲۳].

گرافن اکسید با فلز و اکسید فلزی

گرچه گرافن اکسید در برابر قارچ‌ها و باکتری‌ها مقاومت نشان می‌دهد، اما برخی گزارش‌ها نشان می‌دهند، گرافن اکسید یک عامل ضدباکتری ضعیف است و در تشکیل زیست‌فيلم باکتری یا تکثیر آن کمک می‌کند. بنابراین، با عوامل زیست‌کش دیگر مانند فلز یا اکسیدهای فلزی ترکیب می‌شود تا نانوکامپوزیت‌هایی مبتنی بر گرافن اکسید مانند گرافن اکسید-مس، گرافن اکسید-نقره و غیره با خواص ضدباکتری فوق‌العاده بسازد. قرارگیری اکسید فلزی روی گرافن اکسید به کاربرد آن در موارد مختلف مانند خواص مکانیکی، نوری مغناطیسی، بازسازی، گرمایی، پایداری در نانوفناوری و نانومواد منجر شده است [۱].

Faria و همکاران [۲۶] غشای فیلم نازک نانوکامپوزیتی دوپه‌شده با نانوذرات گرافن اکسید-نقره را تهیه کردند. غشای حاصل خواص ضدزیست‌گرفتگی خوبی نشان داد. جین و همکاران [۲۷] غشای فیلم نازکی از کامپوزیت پلی‌آمید با گرافن اکسید را برای اسمز مستقیم تولید کردند. غشای حاصل، افزایش مقاومت به کلر، بهبود رفتار ضدزیست‌گرفتگی و افزایش نفوذپذیری آب نشان داد. ترکیب گرافن اکسید در لایه پلی‌آمید باعث تغییر در بار سطحی، آب‌دوستی و ضخامت لایه می‌شود. Kim و همکاران [۲۸] غشای پلیمری شبکه‌ای‌شده گرافن اکسید با قابلیت مقاومت در برابر کلر را تهیه کردند. در تولید غشا، پلیمر پلی (N-ایزوپروپیل آکریل‌آمید)، کبالت، نیتروژن، N، N'-متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید استفاده شد. غشای حاصل قابلیت قرارگیری در معرض کلر با غلظت ۱۰۰۰ ppm به مدت ۲۴ h را داراست. همچنین، کارایی زیادی در فرایند اسمز مستقیم با پایداری مکانیکی زیاد، شار آب زیاد، ضخامت کم، تخلخل بیشتر و دفع ۹۹٪ کلرید سدیم دارد (شکل ۶) [۲۸].

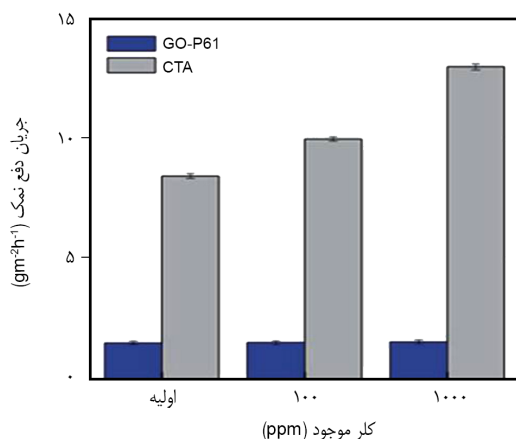
چارچوب‌های فلزی-آلی

چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) نوعی از مواد حاوی قطعه‌های معدنی هستند که با پیوندهای آلی به هم متصل می‌شوند و ساختار بافته‌شده‌ای را ایجاد می‌کنند. این دسته از مواد به دلیل خواص منحصر به فردی همچون چگالی کم، مساحت سطح زیاد، حجم زیاد منافذ، مکان‌های جذب زیاد و تنوع ساختاری، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات از راه روش‌های مختلف برای بهبود عملکرد کل، در غشاها گنجانیده می‌شوند. MOFها افزون بر استفاده در صنعت تصفیه آب، قابلیت کاربرد در صنعت جداسازی

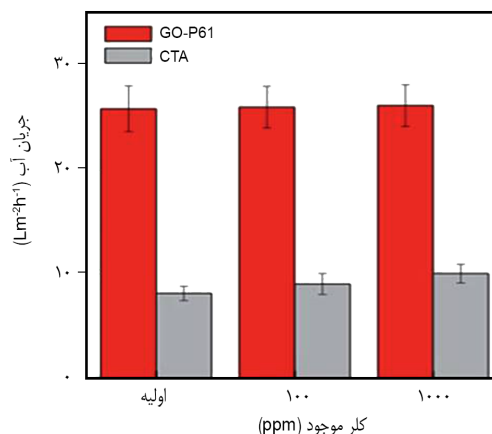
گرافن اکسید به خاطر وجود گروه‌های عاملی اکسیژن در گوشه‌ها و صفحه قاعده، دارای خاصیت دوحیط‌دوستی است. این گروه‌های عاملی، آب‌دوستی را، به‌ویژه در ورقه‌های آن ایجاد می‌کنند و به دلیل پایداری شیمیایی عالی، آب‌دوستی قوی و مساحت سطح زیاد، به‌عنوان نانوپرکننده در غشاهای پلیمری برای ایجاد غشاهای نانوکامپوزیتی کاربرد زیادی دارد [۱]. تاجیک و همکاران [۲۴] با افزایش نانوذرات گرافن اکسید به پلی‌سولفون غشای اسمز معکوس تولید کردند. وجود گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی در گرافن اکسید آب‌دوستی سطح و نفوذپذیری غشا را افزایش می‌دهد. جریان آب در غشای حاصل بیش از غشای پلی‌سولفون تنهاست.

گرافن اکسید با توجه به ساختار مسطح و لایه‌ای بسیار نازک تک‌اتمی، مقرون به‌صرفه است. این ماده دارای ویژگی‌های بسیار زیادی از قبیل رسانندگی الکتریکی، مساحت سطح زیاد، خواص الکترومغناطیسی، استحکام مکانیکی و کششی خوب است. امروزه مطالعات گسترده‌ای درباره غشاهای برپایه گرافن اکسید انجام شده است. این غشاها شامل غشای خودایستا (free-standing)، غشای نگه‌داشته (supported) و غشای کامپوزیتی اصلاح‌شده با گرافن اکسید است. غشاهای برپایه اکسید گرافن، به دلیل قابلیت ذخیره‌سازی درون لایه‌ها در جداسازی گاز و یون به‌کار گرفته می‌شوند. آن‌ها نانوکانال‌هایی تشکیل می‌دهند که به‌عنوان منفذ برای انتقال یون‌ها و مولکول‌های گزینشی عمل می‌کنند. در اصلاح سطحی گرافن اکسید، وجود اکسیژن در گروه‌های عاملی در گوشه‌ها و قاعده آن موجب افزایش خواصی چون ضدگرفتگی، ضدباکتری و گزینشگری می‌شود، بنابراین مسیر خوبی برای تولید غشاهای جدید نانوکامپوزیتی فراهم می‌کند. اگرچه سازوکار دقیق عمل ضد میکروبی گرافن اکسید هنوز ناشناخته است، اما احتمال می‌رود که از رشد باکتری جلوگیری کند. چرا که تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن از آب و اکسیژن انسجام باکتری را از بین می‌برد و باکتری از غشا به DNA وارد می‌شود. از همانندسازی آن، اکسایش پروتئین‌ها و نافع‌ال‌سازی آنزیم‌ها جلوگیری می‌کند و به تغییر ماهیت آن‌ها منجر می‌شود [۱، ۲۵].

شکریه و همکاران [۲۳] اثر افزودن دو نمونه از نانوصفحات گرافن را با ضخامت‌ها و قطرهای متفاوت بر چقرمگی شکست رزین اپوکسی مطالعه کردند. آن‌ها پلی‌پروپیلن را با نانوصفحات گرافن پوشش داده و دریافتند، این‌گونه هیبریدها سبب بهبود خواص ایستایی و دینامیکی نانوکامپوزیت می‌شوند. آن‌ها گزارش دادند، هیبریدهای مزبور سبب بهبود چقرمگی نانوکامپوزیت



(ب)



(الف)

شکل ۶- تغییرات عملکرد پلیمر گرافن اکسید و غشای CTA پس از قرارگرفتن در معرض ۱۰۰ و ۱۰۰۰ ppm کلر به مدت ۲۴ h در: (الف) جریان آب و (ب) جریان دفع نمک [۲۸].

پراکنده می‌شوند و یون‌های فلزی به‌طور هم‌زمان با پلیمر آلی عامل‌دارشده و پیوندهای MOF یکنواخت می‌شوند. این مسئله موجب پراکندگی یکنواخت آن‌ها در غشا می‌شود و ذرات را بسیار سازگار می‌کند. با استفاده از این فن، نتایج خوبی از شار و نگهداری زیاد آبی متیلن به‌دست آمد که بهتر از غشای هیبریدی بود. همچنین، قابلیت جداسازی رنگ‌های مختلف نیز تقویت شد [۳۰].

Cohen و همکار [۳۱] مجموعه‌ای از غشاهای ترکیبی MOF-پلیمر با MOFهای مختلف از جمله UiO-66 (Cr)، MIL-101 (Cr)، MIL-101 (Fe)، HKUST-1، MIL-53 (Fe) و ZIF-8 در بسترهای مختلف تولید کردند. غشاهای حاصل دارای پایداری مکانیکی زیاد و انعطاف‌پذیر بودند. بلورینگی و تخلخل زیاد و همچنین قابلیت اصلاح شیمیایی از دیگر خواص غشاهای حاصل بود. این غشاهای عملکرد خوبی در جداسازی رنگ‌ها از آب نشان دادند [۳۱].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پیشرفت‌های اخیر در زمینه استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری در فرایند تصفیه آب بررسی شد. غشاهای پلیمری با توجه به انعطاف‌پذیری بیشتر، خواص فیلم خوب تشکیل‌شده، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش‌پذیری نفوذ، انتقال گزینشی انواع مواد شیمیایی، فراهم‌بودن مواد ارزان‌قیمت برای تولید آن‌ها و اندازه حفره مورد نیاز برای فرایندهای تصفیه مختلف، از اصلی‌ترین روش‌های تصفیه به حساب می‌آید. امروزه با اصلاح غشاهای پلیمری و کمک‌گرفتن از مواد مختلف، مثل نانوذراتی مانند نقره و

گاز، جداسازی مولکول‌ها، کاتالیز ناهمگن و حسگر هوشمند را دارا هستند [۵،۲۷].

Liu و همکاران غشای چارچوب آلی-فلزی برپایه زیرکونیم (Zr-MOF) تولید کردند. غشاهای چندبلوری حاصل روی الیاف توخالی آلومینا تولید شدند. غشای مزبور دارای خاصیت حذف یون‌های چندظرفیتی، نشت متوسط و نفوذ خوب بود. این غشا گزینه مناسبی در نمک‌زدایی از آب است و به‌دلیل پایداری در برابر آب، انتظار می‌رود، سرعت کاربرد غشاهای MOF در آینده را افزایش دهد [۲۹].

اندازه منافذ غشای حاصل حدود ۶ Å است. این اندازه باعث می‌شود، غشا اجازه عبور مولکول‌های آب را بدهد و راه تعداد زیادی از یون‌های آبدار را ببندد. مقدار حذف یون‌های تک‌ظرفیتی (کلر ۶/۶، پتاسیم ۶/۶ و سدیم ۷/۲ Å) متوسط ۴۵/۷٪ برای پتاسیم و ۴۷٪ برای سدیم است. با بزرگ‌تر شدن اندازه یون‌ها درصد حذف آن‌ها نیز افزایش می‌یابد (کلسیم ۸۶/۳٪، منیزیم ۹۸٪ و آلومینیم ۹۹/۳٪) و شار آب به ۱/۴ L/m² می‌رسد [۲۷].

نوع جدید جامدات متخلخل چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) هستند. این دسته حاوی پیوندهای آلی و یون‌های فلزی هستند که آن‌ها را با پلیمرهای آلی موجود در غشاها سازگار می‌کند. افزون بر این، در دسته مزبور، اندازه ذرات، خواص سطح و اندازه و شکل منافذ با توجه به کاربرد قابل تنظیم است.

Wang و همکاران [۳۰] غشای چارچوب فلزات آلی از ایمیدازولات زئولیت-سدیم ۴-استیرن سولفات (ZIF-8/PSS) تولید کردند که کارایی غشای نانوفیلتر را در جداسازی رنگ و آب بهبود بخشید. با استفاده از این روش، ذرات MOF درون پلیمر

نقره، شار آب در حدود ۳۵٪ افزایش داشت و حذف (برگرداندن) BSA از ۷۸٪ به ۸۴٪ رسید. ضمن اینکه نانوذرات نقره به عنوان ضد زیست‌گرفتگی عالی عمل کردند. به‌کارگیری نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در غشای پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌اتر سولفون بازگرداندن نمک را از ۲۸٪ به ۴۱٪ رساند با این همه، خطرهای اثرهای نانومواد در محیط زیست باید بررسی شوند و سنتز آن‌ها از راه شیمی سبز برای کاهش اثرهای مخرب زیست‌محیطی باید به‌طور موازی پیگیری شود.

مراجع

1. Zahid M., Rashid A., Akram S., Rehan Z.A., and Razzaq W., A Comprehensive Review on Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Treatment, *J. Membr. Sci. Technol.*, **8**, 179-199, 2018.
2. Shahin M. and Tavakoli M., Fluoropolymer Membranes: Some New Approaches in Preparation and Surface Modification, *Polymerization (Persian)*, **4**, 4-21, 2014.
3. Lia D., Yanc Y., and Wangb H., Recent Advances in Polymer and Polymer Composite Membranes for Reverse and Forward Osmosis Processes, *Prog. Polym. Sci.*, **61**, 104-155, 2016.
4. Barzegari F., Razavi-Nouri M., and Morshedian J., Preparation of Porous Polyolefin Films or Membranes through Stretching Method, *Polymerization (Persian)*, **8**, 3-15, 2018.
5. Bassyouni M., Abdel-Aziz M.H., and Zoromba M.S., A Review of Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Purification, *Ind. Eng. Chem.*, **73**, 19-46, 2019.
6. Khezli S., Zandi M., and Barzin J., Polyethersulfone-mat Nanofibrous Electrospun Substrates for Application in Membranes: A Review, *Polymerization (Persian)*, **5**, 4-15, 2015.
7. Pourjafar S., Rahimpour A., and Jahanshahi M., Synthesis and Characterization of PVA/PES Thin Film Composite Nanofiltration Membrane Modified with TiO₂ Nanoparticles for Better Performance and Surface Properties, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1398-1405, 2012.
8. Schulz A.S., Innovations in Nanotechnology for Water Treatment, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, **8**, 1-17, 2015.
9. Haung L., Zhao S., Wang Z., Wu J., Wang J., and Wang S., In-Situ Immobilization of Silver Nanoparticles for Improving Permeability, Antifouling and Antibacterial Properties of Ultrafiltration Membrane, *J. Mem. Sci.*, **499**, 269-281, 2016.
10. Pan Y., Yu Z., Shi H., Chen Q., and Zeng G., A Novel Antifouling and Antibacterial Surface Functionalized PVDF Ultrafiltration Membrane via Binding Ag/SiO₂ Nanocomposites, *J. Chem. Technol. Biol.*, **92**, 562-572, 2017.
11. Pereira B.S., Moreti L.O., Silva M.F., Bergamasco R., Piccioli A., Oliveira D.M., and Hechenleitner A.W., Water Permeability Increase in Ultrafiltration Cellulose Acetate Membrane Containing Silver Nanoparticles, *Matt. Res.*, **20**, 887-891, 2017.
12. Zhang A., Zhang Y., Pan G., Xu J., Yan H., and Liu Y., In-Situ Formation of Copper Nanoparticles in Carboxylated Chitosan Layer: Preparation and Characterization of Surface Modified TFC Membrane with Protein Fouling Resistance and Long-lasting Antibacterial Properties, *Sep. Purif. Technol.*, **176**, 164-172, 2017.
13. Rahimpour A., Madaeni S., and Pirzade K., Polymeric Memberanes: Application, Fabrication and Modification (Persian), <https://www.noandishaan.com/33511>
14. Kuvarega A.T., Khumalo N., Dlamini D., and Mamba B.B., Polysulfone/N, Pd Co-doped TiO₂ Composite Membranes for Photocatalytic Dye Degradation, *Sep. Purif. Technol.*, **191**, 122-133, 2018.
15. Gnus M., Dudek G., and Turczyn R., The Influence of Filler Type on the Separation Properties of Mixed-Matrix Membranes, *Chem. Pap.*, **72**, 1095-1105, 2018.
16. Zhao S., Yan W., Shi M., Zhi W., Wang J., and Wang S., Improving Permeability and Antifouling Performance of Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane by Incorporation

- of ZnO-DMF Dispersion Containing Nano-ZnO and Polyvinylpyrrolidone, *J. Membr. Sci.*, **12**, 105-116, 2014.
17. Ambrosio R., Carrillo A., Mota M.L., Torre K., Torrealba R., Moreno M., Vazquez H., Flores J., and Vivaldo I., Polymeric Nanocomposites Membranes with High Permittivity Based on PVA-ZnO Nanoparticles for Potential Applications in Flexible Electronics, *Polymers*, **10**, 1370-1387, 2018.
18. Liang S., Xiao K., Mo Y., and Huang X., A Novel ZnO Nanoparticle Blended Polyvinylidene Fluoride Membrane for Anti-irreversible Fouling, *J. Membr. Sci.*, **394**, 184-192, 2012.
19. Zakeritabarnd S.F., Jahanshahi M., and Peyravi M., Photocatalytic Behavior of Induced Membrane by ZrO_2 - SnO_2 Nanocomposite for Pharmaceutical Wastewater Treatment, *Catal. Lett.*, **148**, 882-893, 2018.
20. Zinadini S., Zinatizadeh A.I., Rahimi M., and Vatanpour V., Magnetic Field-augmented Coagulation Bath During Phase Inversion for Preparation of $ZnFe_2O_4/SiO_2/PES$ Nanofiltration Membrane: A Novel Method for Flux Enhancement and Fouling Resistance, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3040**, 1-10, 2016.
21. Chan W.F., Marand E., and Martin S.M., Novel Zwitterion Functionalized Carbon Nanotube Nanocomposite Membranes for Improved RO Performance and Surface Anti-biofouling Resistance, *J. Membr. Sci.*, **509**, 125-137, 2016.
22. Orooji Y., Faghil M., Razmjou A., Hou J., Moazzam P., Emami N., and Jin W., Nanostructured Mesoporous Carbon Polyethersulfone Composite Ultrafiltration Membrane with Significantly Low Protein Adsorption and Bacterial Adhesion, *Carbon*, **111**, 689-704, 2017.
23. Ramezani H., Sharif M., and Shokooh A.K., Graphene-Based Polymer Nanocomposites, *Polymerization (Persian)*, **4**, 86-107, 2014.
24. Tajik S., Jazani O.M., Shokrollahzadeh S., and Latifi S.M., Thin Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane Prepared by Graphene Oxide Embedded PSf Substrate, *J. Part. Sci. Technol.*, **2**, 103-117, 2016.
25. Ma J. and Dong X., Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review, *Membranes*, **7**, 52-81, 2017.
26. Faria A.F., Liu C., Xie M., Perreault F., Nghiem L.D., Ma J., and Elimelech M., Thin-film Composite Forward Osmosis Membranes Functionalized with Graphene Oxide-Silver Nanocomposites for Biofouling Control, *J. Mem. Sci.*, **525**, 146-156, 2017.
27. Jin L., Wang Z., Zheng S., and Mi B., Polyamide-Crosslinked Graphene Oxide Membrane for Forward Osmosis, *J. Membr. Sci.*, **545**, 11-18, 2018.
28. Kim S., Lin X., Ou R., Liu H., Zhang X., Simon G.P., Easton C.D., and Wang H., Highly Crosslinked, Chlorine Tolerant Polymer Network Entwined Graphene Oxide Membrane for Water Desalination, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1533-1540, 2016.
29. Liu X., Demir N.K., Wu Z., and Li K., Highly Water-Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6999-7002, 2015.
30. Wang N., Liu T., Shen H., Ji S., Li J.R., and Zhang R., Ceramic Tubular MOF Hybrid Membrane Fabricated through In Situ Layer-by-Layer Self-Assembly for Nanofiltration, *Am. Inst. Chem. Eng.*, **62**, 538-546, 2016.
31. Denny M.S. and Cohen S.M., In-Situ Modification of Metal-Organic Frameworks in Mixed-matrix Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9029-9032, 2015.