

اصلاح غشا پلی سولفون با استفاده از نانوذره صمغ دانه ریحان به منظور حذف ماده رنگزای متیلن آبی از پساب

جمانه تفرشی^۱، حسین فشنندی^{۲*}، غزاله امینی ارشاد^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۳/۲۰

چکیده

غشاهای جدید نانوکامپوزیت بر پایه پلی سولفون (PSf) حاوی درصدهای وزنی مختلف از نانوذره‌های صمغ دانه ریحان (BSG)، با استفاده از روش جدایی فازی ناشی از بخار آب (VIPS) تولید شد. برای تولید نانوذره‌های BSG با قطر متوسط ۴۲ نانومتر، از آسیاب سیاره‌ای استفاده شد. به منظور توصیف ساختار و عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت از تصویربرداری SEM و طیف‌سنجی FTIR و همچنین اندازه‌گیری میزان آب‌دوستی، محتوای آب، خواص مکانیکی، تخلخل کلی، میانگین اندازه حفره‌ها، شار آب خالص و پس‌زنی متیلن بلو (MB) بهره گرفته شد. با افزودن نانوذره‌های BSG، آب‌دوستی، شار آب خالص، مدول یانگ و پس‌زنی MB در غشای PSf به میزان چشمگیری بهبود یافت. شار آب خالص غشا با افزودن مقدار بهینه نانوذره یعنی ۳ درصد وزنی، بیشترین افزایش در حدود ۵۹۳۳ درصد از ۰.۶ تا ۳۶.۲ لیتر بر (متر مربع. ساعت) را نشان داد. بیشترین مقدار پس‌زنی MB (۹۹ درصد) برای غشای PSf حاوی ۵ درصد وزنی نانوذره اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: غشا نانوکامپوزیت پلی سولفون، نانوذره صمغ دانه ریحان، ماده رنگزای متیلن آبی، شار آب خالص، جدایی فازی ناشی از بخار آب.

Modification of Polysulfone Membrane Using Basil Seed Gum Nanoparticles for Removal of Methylene Blue from Wastewater

J. Tafreshi¹, H. Fashandi^{1,*}, Gh. Amini Ershad²

1- Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P. O. Box: 8415683111, Isfahan, Iran

2- Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, P. O. Box: 8415683111, Isfahan, Iran

Received: 21-04-2019

Accepted: 01-07-2019

Available online: 09-06-2020

Abstract

Novel polysulfone (PSf)-based nanocomposite membranes with different contents of Basil seed gum (BSG) nanoparticles were prepared using vapor-induced phase separation (VIPS) method. Planetary ball mill was used for preparation of BSG nanoparticles with diameters ranging between 30-50 nm (average: 42 nm). The prepared PSf nanocomposite membranes were characterized using SEM imaging and FTIR spectroscopy and evaluation of different properties of membranes including hydrophilicity, water content, mechanical properties, overall porosity, mean pore size, pure water flux and methylene blue (MB) rejection. Using BSG nanoparticles, hydrophilicity, pure water flux, Young's modulus and MB rejection of PSf membrane were significantly enhanced. Using optimum content of nanoparticles, i.e. 3 wt.%, the maximum increase in pure water flux of membrane by 5933% from 0.6 to 36.2 L/(m².h) was observed. The maximum MB rejection (99%) was measured for PSf membrane containing 5 wt.% nanoparticles. J. Color Sci. Tech. 14(2020), 25-39©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Polysulfone nanocomposite membrane, Basil seed gum nanoparticle, Methylene blue dye, Pure water flux, Vapor-induced phase separation.

۱- مقدمه

مناسب و همچنین با استفاده از نانوذره‌ها صورت می‌گیرد [۱۰]. بررسی مقالات و متون علمی نشان می‌دهد که نانوذره‌ها قادر به بهبود ساختار و عملکرد غشاهای پلیمری هستند. به گونه‌ای که گروه‌های عاملی موجود بر روی نانوذره‌ها و ویژگی آب‌دوستی آنها، باعث کاهش گرفتگی غشاها می‌شود. از سوی دیگر بررسی‌های علمی نشان داده است که غشاهای حاوی نانوذره‌های آلی و غیرآلی از پایداری فیزیکی و شیمیایی قابل قبولی برخوردار هستند. به بیان دیگر افزودن نانوذره به ساختار غشاهای پلیمری باعث افت پایداری فیزیکی و شیمیایی آنها نمی‌شود [۱۱].

چن^۷ و همکارانش [۱۲] غشا PSf اولترافیلتراسیون را از پیوند اکسید گرافن با نانوذره N-TiO₂ برای افزایش خواص کاتالیزور نوری و پس‌زنی^۸ ماده رنگزای متیلن آبی تهیه کردند. در پژوهش انجام شده توسط خالید^۹ و همکارانش [۱۳]، راکتورهای زیستی غشایی در زمینه تصفیه آب مورد توجه قرار گرفته است. به منظور تصفیه آلاینده‌های آبی از نانوکامپوزیت‌های غشایی PSf ترکیب شده با پلی اتیلن گلیکول^{۱۰} (PEG) و نانولوله‌های کربن استفاده شده است. استفاده از این افزودنی‌ها، باعث افزایش شار محلول حاوی پروتئین گردیده و مقاومت غشا در برابر گرفتگی افزایش یافته است. قلیان و همکارانش [۱۴]، از نانوذرات دی اکسید تیتانیم عامل‌دار شده به‌وسیله اسید سالیسیلیک به منظور جذب ماده رنگزای متیلن آبی در یک فرآیند خودبخودی و گرمازا استفاده کردند. در این پژوهش جذب ماده رنگزا در pHهای خنثی و قلیایی بهینه بوده و از مدل‌های غیرخطی سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیچ پیروی کرده است. داریا و همکارانش [۱۵] غشا نانوکامپوزیت PSf حاوی نانومواد سلولزی شامل نانوبلور سلولز و نانوالیاف سلولز را به دو روش رسوب غوطه‌وری^{۱۱} (IP) و جدایی فازی ناشی از بخار آب^{۱۲} (VIPS) تولید کردند. با افزودن این نانومواد، شار آب خالص غشا PSf افزایش یافته و میزان پس‌زنی ماده رنگزای متیلن آبی توسط غشا نیز به مقدار ۹۸٪ افزایش یافت. زیوان^{۱۳} و همکارانش [۱۶]، ذره گل شاه‌پسند را به عنوان یک افزودنی پلیمری با بار سطحی منفی به منظور بهبود عملکرد و خواص ضدگرفتگی به غشاهای PSf افزودند. آن‌ها مشاهده کردند که با افزودن ذره مذکور، خواص آب‌دوستی و تخلخل غشا بهبود یافته و زبری سطح غشاهای تولید شده نیز افزایش می‌یابد. لاوانیا^{۱۴} و همکارانش [۱۷]، از کارامل به عنوان یک افزودنی آب‌دوست در جهت

در حال حاضر، با توجه به افزایش شهرک‌سازی در سطح شهرها، رشد جمعیت، استفاده‌های نادرست از منابع آب و شرایط آب و هوایی خشک، تهیه آب آشامیدنی و حفاظت محیط‌زیست برای بسیاری از کشورها نگرانی‌هایی را ایجاد کرده است. بنابراین توجه انسان‌ها به استفاده مجدد از فاضلاب‌های آلوده و روش‌های تصفیه فاضلاب جلب شده است. معایب فناوری‌های مرسوم از قبیل گران بودن و مصرف انرژی بالا، پژوهشگران را به استفاده از فرآیندهای تصفیه‌کننده ارزان قیمت با اتلاف انرژی کمتر و مهم‌تر از همه فرآیندهای دوست‌دار محیط‌زیست سوق داده است. بنابراین تصفیه پساب‌های رنگی با استفاده از فرآیندهای غشایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵-۱]. امروزه برای تولید غشاهای پلیمری جهت تصفیه پساب از پلیمرهای آب‌گریز مانند پلی‌سولفون^۱ (PSf) و پلی‌اترسولفون^۲ (PES) به میزان وسیعی استفاده می‌شود. پلی‌سولفون به دلیل ثبات حرارتی، مکانیکی و شیمیایی عالی به میزان بسیار زیادی برای ساخت غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، آب‌گریزی ذاتی این پلیمر مشکلات زیادی از جمله گرفتگی غشا و در نتیجه کاهش شار آب عبوری از غشا و طول عمر کوتاه غشا را موجب می‌گردد. فرآیندهای غشایی که بر مبنای نیرو محرکه فشار عمل می‌کنند، در چهار طبقه میکروفیلتراسیون^۳ (MF) [۶]، اولترافیلتراسیون^۴ (UF) [۷]، نانوفیلتراسیون^۵ (NF) [۸] و اسمز معکوس^۶ (RO) [۹] طبقه‌بندی می‌شوند. این طبقه‌بندی براساس اندازه مواد قابل جداسازی توسط غشا و همچنین اندازه حفره‌های غشا صورت گرفته است. در مقایسه با سایر فرآیندهای جداسازی، مهم‌ترین مزیت سیستم‌های بر پایه فناوری غشایی، قدرت جداسازی انتخابی است. گرفتگی غشا با کلوییدها یا بیوکلوئیدها یک مشکل اساسی در فرآیندهای غشایی است. در این حالت، ذره‌ها بر روی سطح غشا یا در داخل حفره‌های غشا قرار گرفته و باعث افت عملکرد غشا می‌شوند. فشار عملیاتی بالا و تمیزکردن‌های متوالی غشا با استفاده از مواد شیمیایی پس از گرفتگی، باعث کاهش طول عمر غشا می‌شود. گرفتگی غشا به شدت به میزان آب‌دوستی، اندازه حفره‌ها و ریخت آن بستگی دارد. در حال حاضر، اصلاح غشا، به عنوان یک فناوری کارآمد و مناسب برای غلبه بر مشکلات مذکور مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. اصلاح غشاهای پلیمری به صورت معمول با استفاده از روش‌های پوشش سطح، پیوند سطح، انواع روش‌های اصلاح سطح با کمک فرآیند پلاسما، مخلوط‌کردن با پلیمرهای

7- Chen

8- Rejection

9- Khalid

10- Polyethylene glycol

11- Immersion precipitation

12- Vapor-induced phase separation

13- Zwane

14- Lavanya

1- Polysulfone

2- Poly(ether sulfone)

3- Microfiltration

4- Ultrafiltration

5- Nanofiltration

6- Reverse osmosis

برخی از نانوذرها

در بسیاری از موارد، استفاده از نانوذره‌های معدنی را محدود کرده و یا کاربرد آنها را منوط به اصلاح سطح نانوذره نموده است. به بیان دقیق‌تر، اصلاح سطح نانوذره‌های معدنی و شکل‌گیری گروه‌های عاملی قطبی بر روی سطح آن‌ها، همواره به عنوان راهکاری کارآمد به منظور تولید نانوذره‌های آب‌دوست مورد توجه قرار گرفته است. در مقابل نانوذره‌های معدنی، نانوذره‌های آلی و طبیعی از مزایایی از قبیل

- فرآیند تولید نسبتاً آسان
- دوست‌دار محیط‌زیست بودن (زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری)
- قیمت نسبتاً پایین و
- حضور گروه‌های عاملی قطبی بر روی سطح

برخوردار می‌باشند. بنابراین می‌توان انتظار داشت که استفاده از نانوذره‌های طبیعی در مقایسه با نانوذره‌های معدنی، پیامدها و نتایج بسیار بهتر و کارآمدتری را به دنبال داشته باشد. چنین انتظاری بسیاری از محققین را به سمت استفاده از نانوبلورهای سلولز، نانوالیاف سلولزی، نانومواد زردچوبه، ذره گل شاه‌پسند، تهرندی، پوسته تخم مرغ و کارامل سوق داده است. با این وجود، تحقیقات صورت گرفته بر روی استفاده از نانوذره‌های آلی و طبیعی در مقایسه با پژوهش‌های انجام شده بر روی نانوذره‌های معدنی بسیار اندک می‌باشد. عملکرد بسیاری از نانوذره‌های آلی و طبیعی در اصلاح ساختار و ویژگی‌های غشاهای پلیمری بررسی نشده است. این کار پژوهشی بر مبنای استفاده از نانوذره‌های حاصل از صمغ دانه ریحان در ساختار غشاهای پلیمری به منظور اصلاح عملکرد و ویژگی‌های غشاهای PSf برای تصفیه پساب حاوی ماده رنگزای متیلن آبی پایه‌ریزی شده است. برای این منظور، غشاهای PSf حاوی مقادیر مختلفی از نانوذرات صمغ دانه ریحان با استفاده از روش VIPS تهیه می‌شوند و توانایی آنها در حذف ماده رنگزای متیلن آبی از پساب مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

پلی سولفون (PSf) (با شماره ثبت سی ای اس^۳ ۲۰۱-۲۵۱۵۴) از شرکت چینی چاینا بارسل^۴ تهیه شد. دی متیل فرم‌امید^۵ (DMF) با خلوص ۹۹٪، ایزوپروپیل الکل^۶ (IPA)، اتانل^۷، هیدروکسید سدیم^۸ (NaOH) و اسید هیدروکلریک^۹ (HCl) ۳۷٪، همگی از شرکت مرک^۱

بهبود عملکرد و خواص ضدگرفتگی غشا PSf استفاده کردند. آنها برای تهیه کارامل از حرارت دادن شکر تا دمای ۱۸۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بهره گرفتند و مشاهده کردند مولکول‌هایی که در اثر کاراملی شدن شکر بر روی غشاهای PSf ایجاد می‌شود، به طور قابل توجهی نفوذپذیری، آب‌دوستی، خواص حرارتی و مکانیکی غشای PSf را بهبود می‌دهد. همچنین افزودن آنها به غشا باعث پس‌زنی بووین سرم آلبومین^۱ (BSA) تا ۹۰٪ و پس‌زنی ماده رنگزای کونگو قرمز در شرایط اسیدی می‌شود. خرم‌فر و همکارانش [۱۸]، از جاذب طبیعی پوسته تهرندی به منظور رنگبری ماده رنگزای بازیگ آلی ۴۱ استفاده کردند. آنها نشان دادند جذب پوسته تهرندی براساس ایزوترم لانگمویر و سینتیک مرتبه دوم صورت می‌گیرد. نظرزاده زارع و همکارانش [۱۹]، از نانوکامپوزیت دوست‌دار محیط‌زیست پلی (N- وینیل پیرولیدون-کو-مالئیک انیدرید) تولید شده با استفاده از پوسته تخم مرغ و اکسید آهن برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو استفاده کردند. بر طبق نتایج ارائه شده در این پژوهش، جذب از ایزوترم لانگمویر و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند.

صمغ دانه ریحان^۲ (BSG) جز هیدروکلوییدهای بومی ایران است. ریحان، گیاهی با رشد یک ساله و بوی مطلوب است. اطراف دانه‌های گیاه ریحان با موسیلاژ (صمغ محلول در آب) پوشیده شده است. این گیاه در بعضی از مناطق دنیا به خصوص مناطق گرمسیری آسیا، آفریقا، آمریکای جنوبی و آمریکای مرکزی رشد می‌کند. وقتی دانه ریحان در آب خیس می‌شود، به دلیل وجود مواد پلی ساکارید، قسمت بیرونی دانه متورم شده و به یک ماده ژل مانند تبدیل می‌شود. کاربردهای مختلفی برای صمغ دانه ریحان گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از آن به عنوان تعلیق‌کننده در صنایع غذایی، آبکافت‌کننده، استفاده در سیستم‌های نانورهایش، فرآیند تولید پنیر و همچنین تولید فوم اشاره نمود [۲۰-۲۲].

با توجه به بررسی‌های به عمل آمده می‌توان گفت که استفاده از نانوذره‌های آب‌دوست یکی از راهکارهای موثر در راستای اصلاح ساختار و عملکرد غشاهای پلیمری است. همچنین بررسی مقالات منتشر شده نشان می‌دهد که نانوذره‌های معدنی در این زمینه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما محدودیت‌هایی از قبیل موارد زیر را دارند.

- فرآیند تولید نسبتاً مشکل و پیچیده
- ایجاد مشکلات زیست‌محیطی در مسیر تولید و سنتز نانوذره‌های معدنی
- قیمت بالا
- عدم برخورداری از خواص سطحی مناسب در مورد

3- CAS No.
4- China Barsell Co. LTD
5- Dimethylformamide
6- Isopropyl alcohol
7- Ethanol
8- Sodium hydroxide
9- Hydrochloric acid

1- Bovin serum albumin
2- Basil seed gum

جدول ۱ ارائه شده است. برای آماده‌سازی محلول پلیمری ابتدا مقدار مشخصی از حلال DMF به همراه وزن معینی از نانوذره BSG به مدت ۳ ساعت در حمام آب تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا از پراکنده شدن کامل نانوذرها در DMF اطمینان کامل حاصل گردد. سپس دیسپرسیون حاصل با افزودن مقدار تعیین شده‌ای از PSf با استفاده از یک همزن مغناطیسی مدل آی کی آر-آر اچ بی زد^۱ ساخت کشور آلمان به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن قرار گرفت تا یک مخلوط همگن از نانوذره‌های BSG در محلول PSf/DMF تهیه گردد. مخلوط تهیه شده مجدداً به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا تجمع‌های احتمالی نانوذرات کاملاً برطرف شود. سپس مخلوط حاوی نانوذرها به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد تا حباب‌های موجود در آن خارج شود. محلول حاصل به وسیله فیلم‌کش دستی بر روی بی‌بافت پلی‌استری چسبانده شده روی یک صفحه شیشه‌ای کاملاً تمیز، کشیده شد. ضخامت ریخته‌گری برای تمام غشاها ۲۰۰ میکرون در نظر گرفته شد. محلول ریخته‌گری شده به مدت ۴ دقیقه در اتاقک با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۸۰ درصد قرار گرفت. سپس وارد حمام آب در دمای محیط شده و به مدت ۲۴ ساعت در داخل حمام آب نگه داشته شد تا تبادل حلال/غیر حلال به طور کامل صورت پذیرد.

- 1- Merck
- 2- Methylene blue dye
- 3- Sigma-Aldrich
- 4- AS2-600
- 5- Acetone
- 6- IKA-RH B Z

خریداری شدند. پودر صمغ دانه ریحان حاوی ذراتی با ابعاد ۲۵۰ میکرون از شرکت ریحان گام پارسپان و ماده رنگزای متیلن آبی^۲ (MB) از شرکت سیگما-آلدریچ^۳ خریداری شد. بی‌بافت پلی‌استری با ضخامت ۱۰۰ میکرون و وزن مخصوص ۸۰ گرم بر متر مربع از شرکت سپنتاپلیمر شریف تهیه شد.

۲-۲- تولید نانوذره صمغ دانه ریحان (BSG)

به منظور تولید نانوذره BSG از آسیاب سیاره‌ای مدل ای اس ۲-۶۰۰^۴ ساخت شرکت فراگیر صنعت مهربین با کاپ ۵۰۰ میلی‌لیتری و گلوله‌های ۱۲۷ گرمی از جنس فولاد استفاده گردید. ابتدا کاپ و گلوله‌ها برای از بین بردن آلودگی‌های موجود، با آسیاب کردن ماسه به مدت ۱۵ دقیقه، تمیز شده و سپس به کمک استن^۵ شستشو داده شدند. پس از آن، پودر صمغ دانه ریحان با ابعاد ۲۵۰ میکرون را به همراه گلوله‌ها با نسبت ۱ به ۱۰ به درون کاپ منتقل کرده و عملیات آسیاب‌کاری با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه برای مدت زمان ۴ ساعت انجام گردید. پس از هر ساعت آسیاب‌کاری، به منظور جلوگیری از گرم شدن محفظه‌ها و به هم چسبیدن مواد به دستگاه، عملیات آسیاب‌کاری به مدت ۱۵ دقیقه متوقف شد. برای به دست آوردن زمان بهینه، آسیاب‌کاری در زمان‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت صورت گرفت و زمان بهینه برای انجام آسیاب‌کاری با توجه به قطر نانوذرات حاصل، ۴ ساعت انتخاب شد.

۲-۳- تولید غشاهای نانوکامپوزیت پلی سولفون-نانوذره

غشاهای PSf حاوی مقادیر مختلفی از نانوذره BSG با استفاده از یک فیلم‌کش دستی ساخت شرکت زیست کیمیا گستر به روش جدایی فازي ناشی از بخار آب (VIPS) تهیه گردید. جزئیات مربوط به تهیه غشاها به همراه کدهای اختصاص داده شده به هر یک از غشاها در

جدول ۱: جزئیات مربوط به تهیه غشاهای مختلف به همراه کدهای اختصاص داده شده به هر یک از غشاها.

کد غشا	ضخامت ریخته‌گری (میکرون)	غلظت DMF (درصد وزنی)	غلظت PSf (درصد وزنی)	غلظت نانوذره BSG (درصد وزنی نسبت به وزن PSf)
M1_V	۲۰۰	۷۰	۳۰	-
M2_V	۲۰۰	۷۰	۳۰	۱
M3_V	۲۰۰	۷۰	۳۰	۳
M4_V	۲۰۰	۷۰	۳۰	۵
M5_V	۲۰۰	۷۰	۳۰	۱۰

نانوذره‌های BSG، طیف FT-IR با استفاده از روش ATR در محدوده اعداد موجی ۲۰۰۰-۶۵۰ بر سانتی‌متر از غشاهای M1-V و M4-V به دست آمد. برای این منظور از دستگاه با مشخصات و تنظیمات شرح داده شده در بالا استفاده شد.

برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی غشاهای نانوکامپوزیت مانند مقاومت کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا حد پارگی، از دستگاه ژوئیک^{۱۰} ساخت کشور آلمان استفاده گردید. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها از هر غشا، قطعه‌ای به ابعاد ۱×۷ سانتی‌متر تهیه گردید و بین دو فک دستگاه به فاصله ۵ سانتی‌متر قرار داده شد. سپس نمونه تحت سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه کشیده شد. برای رفع خطاهای احتمالی، آزمون برای هر غشا ۳ بار تکرار شده و میانگین نتایج گزارش گردید. به منظور بررسی خواص ترشوندگی غشاهای نانوکامپوزیت، از اندازه‌گیری زاویه تماس آب در ۳ ناحیه مختلف از سطح غشا استفاده شد. با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس ساخت شرکت ایرانی شریف سولار مدل سی ای-۱۵۰ام^{۱۱}، ابتدا تصاویری از قطره آب بر روی سطح غشا به دست آمده و سپس با استفاده از تصاویر حاصل، زاویه تماس آب بر روی سطح غشا با روش پردازش تصویر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری تخلخل کلی غشاها با استفاده از روش وزن‌سنجی بر طبق رابطه ۱ صورت گرفت.

$$\varepsilon(\%) = ((w_w - w_d) / \rho_w \left[\frac{w_w - w_d}{\rho_w} + \frac{w_d}{\rho_p} \right]) \times 100 \quad (1)$$

در رابطه ۱، w_w و w_d به ترتیب معرف وزن تر و وزن خشک غشا و ρ_w و ρ_p به ترتیب نشان‌دهنده چگالی مایع ترکنده غشا (در اینجا ایزوپروپیل الکل) و چگالی پلیمر است. قطعاتی از غشا با ابعاد ۱/۵×۱/۵ سانتی‌متر پس از قرار دادن در داخل آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، برای اندازه‌گیری w_d توزین شدند. در مرحله بعد قطعات غشا به مدت ۴۸ ساعت به ایزوپروپیل الکل آغشته شده و پس از حذف مایع سطحی مجدداً توزین شدند تا w_w به دست آید. اندازه‌گیری تخلخل کلی برای هر یک از غشاها، ۶ بار تکرار شده و در نهایت میانگین نتایج حاصل گزارش شد.

بیشینه و میانگین اندازه حفره‌های غشاها با استفاده از روش جایگزینی مایع-گاز قابل اندازه‌گیری است. ابتدا غشاها به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً خشک شده و سپس در داخل یک ماژول فولادی انتها-بسته^{۱۲} (همانند آنچه در شکل ۱ نشان داده شده است) قرار گرفته و دبی نیتروژن عبور کرده از غشاها در محدوده فشارهای ۰٫۱ تا ۹ بار^{۱۳} با فواصل ۰٫۱ بار با استفاده از فلومتر اندازه‌گیری شد. پس از آن غشا مورد نظر به مدت ۴۸ ساعت در

۴-۲- توصیف نانوذره صمغ دانه ریحان (BSG)

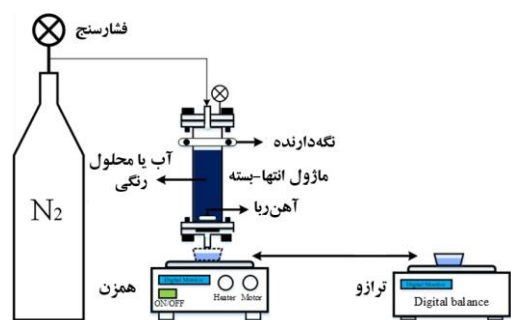
ریخت‌شناسی نانوذره تولید شده با استفاده از تصاویر حاصل از دستگاه FE-SEM مدل اف ای اس ای ام تسکن میرا^{۱۴} ساخت کشور چک بررسی شد. به منظور آماده‌سازی نمونه و جلوگیری از چسبندگی و کلوخه‌شدن نانوذره‌ها، ابتدا مقداری نانوذره در اتانل به مدت ۲ ساعت در حمام آب تحت امواج مافوق صوت کاملاً پخش شده و سپس قطره‌ای از دیسپرسیون حاصل بر روی یک ورق آلومینیومی قرار گرفته و پس از خشک‌شدن توسط FE-SEM مشاهده شد. قبل از تصویربرداری با استفاده از FE-SEM، تمامی نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا پوشش داده شدند. علاوه بر FE-SEM، خصوصیات نانوذره با استفاده از دستگاه TEM مدل فیلیپس سی ام ۳۰^{۱۵} ساخت کشور هلند نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. گروه‌های عاملی نانوذره تولید شده با استفاده از طیف‌سنجی FTIR در محدوده اعداد موجی ۴۰۰۰-۴۰۰ بر سانتی‌متر^{-۱} (cm^{-۱}) توسط دستگاه بوم اف تی آی آر سری ام بی^{۱۶} مدل ام بی-۱۰۰^{۱۷} ساخت شرکت کانادایی هرتمن و بران^{۱۸} تعیین شد. برای این منظور، تعداد اسکن ۲۰ عدد و قدرت تفکیک دستگاه ۸ بر سانتی‌متر انتخاب شد. به منظور بررسی بار سطحی نانوذره‌ها در pHهای مختلف، از آزمون اندازه‌گیری پتانسیل زتا توسط دستگاه زتاسایزر ور. ۷۱۱^{۱۹} ساخت شرکت مارون-یو کی^{۲۰} استفاده شد. زتاپتانسیل در سه pH مختلف اسیدی (pH=۲)، خنثی (pH=۷) و قلیایی (pH=۱۲) اندازه‌گیری شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های آبی HCl (۰٫۱ مولار) و NaOH (۰٫۱ مولار) صورت پذیرفت. به منظور رفع خطاهای احتمالی این آزمون ۳ بار تکرار گردید.

۴-۵- توصیف غشاهای نانوکامپوزیت تولید شده

ساختار و ریخت‌شناسی سطحی و داخلی غشاهای نانوکامپوزیت تولید شده، با استفاده از تصاویر حاصل از دستگاه SEM مدل ورگا II^{۲۱} ساخت شرکت تسکن^{۲۲} از کشور چک بررسی شد. به منظور بررسی سطح مقطع غشاها، ابتدا غشاها در نیتروژن مایع شکسته شدند. در اینجا نیز همانند تصویربرداری از نانوذره‌ها با استفاده از FE-SEM، قبل از تصویربرداری با استفاده از SEM، تمامی نمونه‌ها با لایه‌ای از طلا پوشش داده شدند. به منظور بررسی ساختار شیمیایی غشا PSf و همچنین تغییرات شیمیایی صورت گرفته آن در اثر افزودن

- 1- FESEM tescan mire3
- 2- Philips. Cm30
- 3- BOMEM FTIR MB series
- 4- MB-100
- 5- Hartmann & Braun, Canada
- 6- Zeta sizer Ver.7.11
- 7- Malvern-UK
- 8- VEGAII
- 9- TESCAN

- 10- Zwick
- 11- CA-501M
- 12- Dead-end module
- 13- Bar



شکل ۱: طرح‌واره تجهیزات استفاده شده برای اندازه‌گیری شار آب خالص غشاهای تولید شده و همچنین پس‌زنی MB توسط آن‌ها.

در رابطه ۴، حجم آب عبور کرده از غشایی با سطح موثر A در زمان t است. به منظور بررسی میزان پس‌زنی ماده رنگزای متیلن آبی توسط غشاهای نانوکامپوزیت تولید شده، ابتدا محلول آبی متیلن آبی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در دو pH مختلف، pH=۷ و pH=۱۲، تهیه شد. برای تنظیم pH محلول آبی MB از محلول آبی NaOH با غلظت ۰٫۱ مولار استفاده شد. آزمون پس‌زنی ماده رنگزای متیلن آبی در فشار ۸ بار صورت گرفت. در تمامی موارد میزان پس‌زنی (R (%)) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از رابطه ۵ محاسبه گردید.

$$R (\%) = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \times 100 \quad (5)$$

در رابطه ۵، C_p و C_f به ترتیب غلظت حل‌شونده (ماده رنگزای متیلن آبی) در محلول خوراک و محلول عبور کرده از غشا است. به منظور بررسی تاثیر غلظت محلول خوراک بر عملکرد غشا نانوکامپوزیت PSf/BSG، محلول‌های آبی MB با غلظت‌های ۰٫۲۵، ۰٫۵، ۰٫۷۵ و ۱٫۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۱۲ تهیه شده و میزان پس‌زنی غشا PSf حاوی مقدار بهینه نانوذره‌های BSG برای آن‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. از سوی دیگر برای بررسی عملکرد طولانی مدت غشا PSf حاوی مقدار بهینه نانوذره‌های BSG (M4-V) در پس‌زنی ماده رنگزای MB، محلول آبی MB با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۱۲ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تهیه گردید و میزان پس‌زنی MB توسط غشای مذکور برای مدت زمان ۱۸۰ دقیقه با فواصل زمانی ۱۵ دقیقه اندازه‌گیری شد. همچنین تاثیر دمای محلول خوراک بر پس‌زنی MB توسط غشا M4-V در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. برای تعیین غلظت MB در محلول‌ها، از طیف‌سنج مرئی-فرابنفش مدل یو-وی مینی ۲۴۰ ساخت شرکت ژاپنی شیمادزو^۲ استفاده شد. این کار با تعیین منحنی کالیبراسیون در طول موج بیشینه جذب (λ_{max}) که برای MB ۶۶۲ نانومتر^۱ است، صورت پذیرفت.

ایزوپروپیل الکل غوطه‌ور شده و پس از قرارگیری در ماژول، مجدداً دبی نیتروژن عبور کرده از غشا در فشارهای مختلف اندازه‌گیری شد. فشاری که در آن، دبی گاز عبور کرده از میان حفره‌های غشای تر شروع به افزایش می‌کند، برای محاسبه نقطه حبایی و بیشینه شعاع حفره‌های غشا با استفاده از رابطه ۲ به کار گرفته شد.

$$r_p = 2\sigma \cos \theta / \Delta P \quad (2)$$

در رابطه ۲، r_p شعاع حفره، σ کشش سطحی ایزوپروپیل الکل، θ زاویه تماس مایع ترکنده غشا (ایزوپروپیل الکل) بر روی سطح غشا و ΔP فشار اعمال شده است. فشاری که در آن، نسبت دبی تر به دبی خشک برابر ۰٫۵ می‌شود، به منظور محاسبه میانگین اندازه حفره‌های غشا بر طبق رابطه ۲ در نظر گرفته شد [۲۳]. محتوای آب^۱ در غشاهای تولید شده با استفاده از روش وزن‌سنجی بر طبق رابطه ۳ محاسبه شد.

$$\text{محتوای آب} (\%) = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \quad (3)$$

در رابطه ۳، W_d و W_w به ترتیب وزن تر و وزن خشک غشا نانوکامپوزیت است. به منظور اندازه‌گیری W_d و W_w ، قطعاتی از غشا نانوکامپوزیت با ابعاد $1/5 \times 1/5$ سانتی‌متر به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده و سپس توزین شدند تا W_d به دست آید. سپس برای اندازه‌گیری W_w ، قطعات مذکور به مدت ۲۴ ساعت در داخل آب مقطر قرار داده شده و پس از خروج از آب مقطر و حذف آب‌های سطحی، مجدداً توزین شدند. برای از بین بردن خطاهای احتمالی این آزمون برای هر نمونه ۶ بار تکرار گردید.

آزمون‌های مربوط به اندازه‌گیری شار آب خالص و پس‌زنی ماده رنگزای MB با استفاده از ماژول فولادی انتها-بسته و سطح موثر حدود ۱۱ سانتی‌متر مربع انجام گرفت. طرح‌واره ماژول مذکور در شکل ۱ نشان داده شده است. برای اعمال فشار در ماژول از گاز نیتروژن استفاده شد. به منظور تعیین شار آب خالص، ابتدا تاثیر فشار بر ساختار و عملکرد غشاها با متراکم نمودن آن‌ها در فشار اولیه ۹ بار به مدت یک ساعت حذف شده و سپس شار آب خالص غشاها در فشار ۸ بار بر طبق رابطه ۴ محاسبه شد. در مرحله بعد، به منظور بررسی تاثیر ترشوندگی غشاها بر شار آب خالص آنها، ابتدا غشاها به مدت ۲۴ ساعت در ایزوپروپیل الکل غوطه‌ور شده و سپس مجدداً آزمون اندازه‌گیری شار آب خالص غشاها در فشار اعمالی ۸ بار انجام پذیرفت. قابل ذکر است که تمامی آزمون‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد صورت گرفته است.

$$J = V / (A \times t) \quad (4)$$

2- UV mini
3- Shimadzu

1- Water content

۳- نتایج و بحث

۳-۱- توصیف نانوذره صمغ دانه ریحان (BSG)

تصاویر FE-SEM و TEM گرفته شده از نانوذره‌های BSG در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که تصویر حاصل از FE-SEM (شکل ۲-آ) نشان می‌دهد، نانوذره‌ها به خوبی بر روی ورق آلومینیم پراکنده شده و عمدتاً به صورت کروی هستند. به عبارت دیگر تجمع‌ی از نانوذره‌ها بر روی ورق آلومینیم به چشم نمی‌خورد. بر طبق شکل (۲-ب)، ابعاد نانوذره‌های تولید شده در بازه ۳۰ تا ۵۰ نانومتر با مقدار متوسط ۴۲ نانومتر قرار می‌گیرد. تصویر TEM حاصل از نانوذره که در شکل ۲-ب نمایش داده شده است، بیانگر شکل کروی نانوذره‌های تهیه شده است. البته در اینجا اندازه نانوذره‌ها بزرگتر از مقداری است که از تصویر FE-SEM قابل حصول می‌باشد که علت آن را می‌توان به تجمع نانوذره‌ها در مرحله آماده‌سازی نمونه نسبت داد.

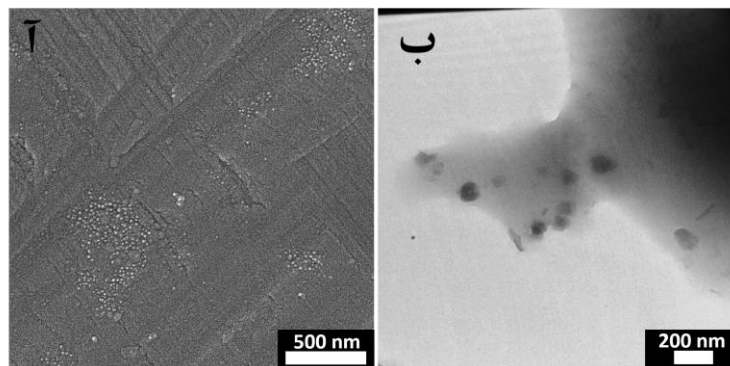
طیف FT-IR گرفته شده از نانوذره‌های BSG در شکل ۳ نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در طیف FTIR نانوذره‌های BSG، پیک‌هایی در محدوده اعداد موجی ۱۲۰۰-۸۰۰ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شود. این محدوده که از آن تحت عنوان ناحیه اثر انگشت^۱ BSG نام برده می‌شود، در حقیقت بیانگر تفاوت‌های موجود مابین ساختار BSG و صمغ‌های دیگر است. پیک ظاهر شده در عدد موجی ۱۰۵۳ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی C-O می‌باشد. پیک مشاهده شده در عدد موجی ۱۶۰۸ بر سانتی‌متر به گروه‌های کربوکسیل^۲ آزاد نسبت داده می‌شود. پیک خمشی N-H مربوط به امید II^۳ عمدتاً در محدوده اعداد موجی ۱۶۰۰-۱۵۰۰ بر سانتی‌متر ظاهر می‌شود. پیک‌های جذبی در محدوده اعداد موجی ۱۷۰۰-۱۶۰۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=O و C-N امید I است. پیک نسبتاً پهن با مرکزیت عدد موجی ۲۹۲۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی C-H (sp³) است. پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی تشکیل شده توسط گروه‌های عاملی هیدروکسیل^۴ (-OH) منجر به شکل‌گیری یک پیک پهن با شدت زیاد در محدوده اعداد موجی ۳۷۵۰-۳۰۰۰ بر سانتی-

متر می‌شود که ناشی از ارتعاشات کششی گروه‌های OH- است [۲۴]. با توجه به طیف FTIR نانوذره BSG می‌توان گفت که نانوذره مذکور در ساختار خود حاوی تعداد بسیار زیادی گروه‌های عاملی به شدت آبدوست هیدروکسیل است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که نانوذره‌های BSG از آبدوستی بسیار زیادی برخوردار باشد.

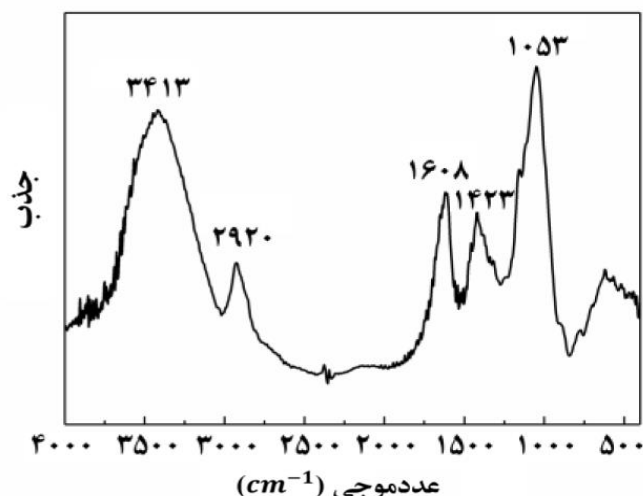
۳-۲- ریخت‌شناسی و عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG تولید شده

در این پژوهش، غشاهای نانوکامپوزیت PSf حاوی مقادیر مختلفی از نانوذره BSG (۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نسبت به وزن پلیمر) با روش VIPS تهیه شدند. برای این منظور در مرحله اول، محلول ریخته‌گری شده در معرض هوای مرطوب (در این پژوهش رطوبت نسبی ۸۰ درصد) قرار گرفت. در چنین شرایطی بخار آب توسط محلول ریخته‌گری شده، جذب شده و موجب می‌گردد که محلول از نظر ترمودینامیکی ناپایدار شود. به منظور حصول مجدد پایداری ترمودینامیکی، جدایی فازی مایع-مایع رخ می‌دهد و محلول به دو فاز غنی از حلال و غنی از پلیمر تبدیل می‌شود. فاز غنی از حلال تبدیل به حفراتی می‌شود که در ماتریسی از فاز غنی از پلیمر پراکنده شده‌اند. دو سازوکار برای جدایی فازی مایع-مایع معرفی شده است که عبارتند از: (۱) هسته‌گذاری و رشد^۱ (NG) و (۲) تجزیه اسپینودال^۲ (SD). جدایی فازی بر اساس سازوکار هسته‌زایی و رشد فاز غنی از حلال منجر به حفرات سلولی و جدا از هم در ساختار غشا می‌شود، در حالی که جدایی فازی بر اساس تجزیه اسپینودال شبکه‌ای از حفرات به هم پیوسته را به وجود می‌آورد [۲۶، ۲۵].

- 1- Nanometer
- 2- Finger print area
- 3- Carboxyl groups
- 4- Amide II
- 5- Hydroxyl functional groups
- 6- Nucleation and growth
- 7- Spinodal decomposition



شکل ۲: (آ) تصویر حاصل از FE-SEM و (ب) تصویر حاصل از TEM نانوذره صمغ دانه ریحان (BSG).



شکل ۳: طیف FT-IR نانوذره صمغ دانه ریجان (BSG).

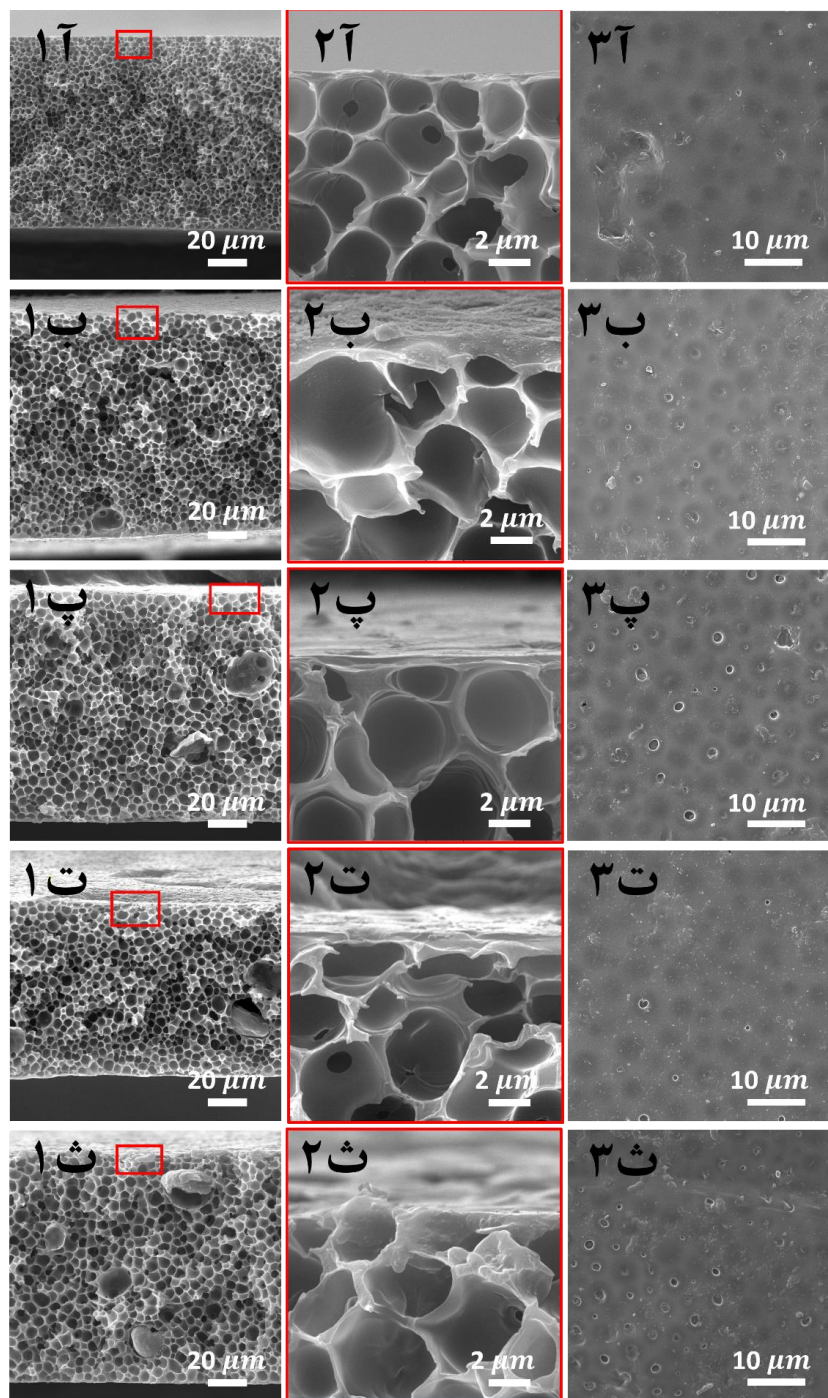
ساختارهای متخلخل بر روی سطح غشا قابل مشاهده می‌باشد. بیشترین مقدار حفره بر روی سطح غشا در مورد غشا نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره مشاهده می‌شود. به طور کلی می‌توان گفت بر طبق تصاویر SEM، اضافه کردن نانوذره بر سازوکار شکل‌گیری و ساختار نهایی غشا تاثیرگذار است.

اثر افزودن نانوذره بر روی جدایی فازی این‌گونه تفسیر می‌شود که نانوذره دارای سطح مخصوص و خاصیت آب‌دوستی بالایی است و انتقال جرم (تبادیل حلال/غیرحلال) در تهیه غشا به روش VIPS را تحت تاثیر قرار می‌دهد. افزودن مقدار کمی از نانوذره با دو ویژگی یاد شده، نفوذ بیشتر و سریع‌تر بخار آب را به درون محلول ریخته‌گری شده باعث می‌شود که می‌تواند فرآیند VIPS را در سطح بالایی تقویت کند. همچنین نانوذره می‌تواند هسته‌زایی را در جدایی فازی مایع-مایع و در نتیجه شکل‌گیری ساختار غشا بهبود بخشد. در فرآیند VIPS، تبادل حلال/غیرحلال با سرعت آهسته و یکنواخت پیش می‌رود و یک پوسته نازک بر روی سطح غشا و یک ساختار متخلخل متقارن در سطح مقطع غشا ایجاد می‌کند. نتایج مشابهی نیز در مقالات علمی دیگر گزارش شده است [۲۸، ۲۹].

مقادیر تخلخل کلی، بیشینه اندازه حفره‌ها و میانگین اندازه حفره‌های غشا PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانوذره در جدول ۲ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود هر سه مشخصه یاد شده با افزودن نانوذره تا ۳ درصد وزنی، افزایش یافته و سپس با افزودن بیشتر نانوذره به میزان ۵ و ۱۰ درصد وزنی کاهش یافته است. به طور کلی می‌توان گفت بزرگترین مقادیر برای بیشینه و میانگین اندازه حفرات غشا، متعلق به غشای M3-V حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره است. کمترین میانگین اندازه حفره نیز به غشا PSf خالص تعلق دارد.

پس از قرارگیری محلول ریخته‌گری شده در معرض رطوبت به مدت ۴ دقیقه، جدایی فازی تا حدودی ساختار غشا را شکل داده و به دلیل تشکیل فازهای غنی از پلیمر با گراندروی و مدول‌های ویسکوالاستیک بسیار بالا، از تشکیل بزرگ‌حفره‌ها در ساختار غشا پس از غوطه‌وری در حمام آب، جلوگیری می‌شود [۲۷]. تصاویر SEM گرفته شده از سطح مقطع غشا PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت حاوی نانوذره که در شکل ۴ نشان داده شده است، این پیش‌بینی را تایید می‌کند. به بیان دیگر همان‌طور که در شکل ۴ آمده است، غشاهای تهیه شده از ساختاری متقارن و عاری از بزرگ‌حفره در تمام ضخامت غشا برخوردار می‌باشد. همچنین حفرات سلولی جدا از هم که می‌توان آنها را به جدایی فازی بر اساس سازوکار هسته‌زایی و رشد فاز غنی از حلال نسبت داد، سرتاسر ضخامت غشا را تشکیل می‌دهند. به گونه‌ای که اندازه حفرات در تمام ضخامت غشا از سطح فوقانی تا سطح تحتانی غشا مقداری یکسان را شامل می‌شود. همچنین مقایسه شکل-های ۱-آ تا ۱-ث حاکی از این است که با افزودن نانوذره BSG به محلول ریخته‌گری و تهیه غشا به روش جدایی فازی ناشی از بخار آب، اندازه حفرات غشا افزایش می‌یابد.

سطح فوقانی غشای PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت حاوی نانوذره در شکل‌های (۴-آ، ۳-ب، ۳-پ، ۳-ت، ۳-ث و ۳-ج) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود برای تمامی غشاهای یک پوسته نازک بر روی سطح فوقانی غشا قرار گرفته است. به طوری که حفرات قرار گرفته در زیر این پوسته نازک به وضوح قابل مشاهده است. با افزودن نانوذره حفراتی بر روی سطح غشا تشکیل می‌شود که می‌تواند منجر به افزایش شار عبوری از غشا گردد. به بیان دقیق‌تر، برای غشا PSf خالص حفره‌ای بر روی سطح وجود ندارد و با افزودن ۱ درصد وزنی نانوذره همان‌طور که در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود،



شکل ۴: تصاویر SEM گرفته شده از غشا PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانوذره صمغ دانه ریحان (BSG). غشاهای به روش VIPS تولید شده‌اند. شکل‌های ۱آ، ۱پ، ۱ت و ۱ث به ترتیب نشان‌دهنده سطح مقطع کلی غشاهای M1-V تا M5-V است. شکل‌های ۲آ، ۲پ، ۲ت و ۲ث و ۳آ، ۳پ، ۳ت و ۳ث به ترتیب نشان‌دهنده سطح رویی غشاهای M1-V تا M5-V است. شکل‌های ۳آ، ۳پ، ۳ت و ۳ث به ترتیب نشان‌دهنده سطح رویی غشاهای M1-V تا M5-V است.

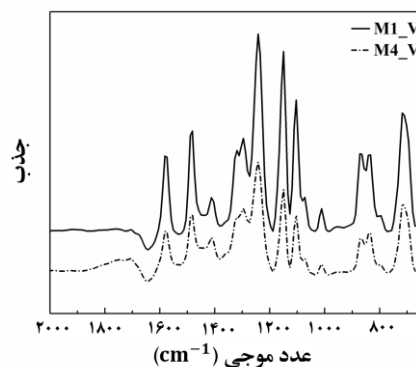
جدول ۲: تخلخل کلی، بیشینه و میانگین اندازه حفره‌های غشاهای کامپوزیت PSf/BSG تهیه شده.

کدهای غشا	تخلخل کلی (%) ($0 < \epsilon < 1$)	بیشینه اندازه حفره‌ها (نانومتر)	میانگین اندازه حفره‌ها (نانومتر)
M1_V	۶۳,۳	۳۴۱,۱	۱۲۳,۱
M2_V	۶۵,۵	۳۶۹,۵	۳۱۶,۷
M3_V	۶۸,۲	۴۹۲,۷	۳۶۵,۵
M4_V	۶۶,۲	۲۷۷,۱	۲۰۱,۵
M5_V	۶۲,۳	۴۴۳,۵	۲۷۱,۰

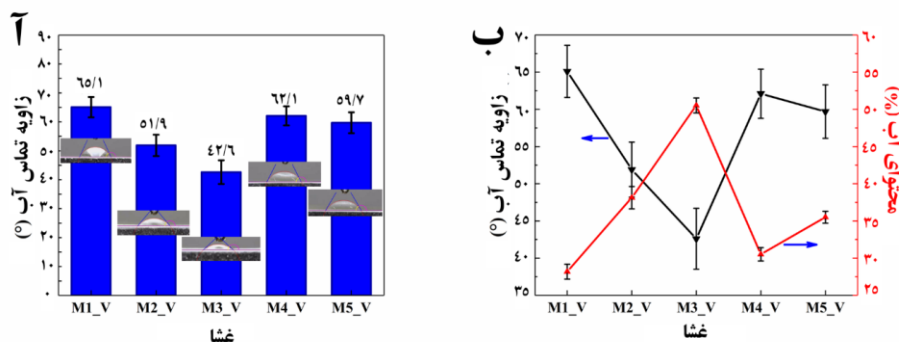
زاویه تماس آب بر روی غشاهای تهیه شده در شکل ۶-آ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶-ب زاویه تماس آب برای غشاهای حاوی نانوذره در مقایسه با غشا خالص PSf کاهش یافته است. این کاهش برای غشاهای حاوی ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوذره (غشاهای M2-V، M3-V، M4-V و M5-V) به ترتیب ۲۰، ۳۴، ۴ و ۸ درصد اندازه‌گیری شده است. در نتیجه می‌توان گفت افزودن نانوذره به محلول ریخته‌گری باعث قرارگیری مقدار کمی از نانوذره‌های آبدوست BSG در سطح غشاهای تولید شده بر اساس روش VIPS شده و در نتیجه موجب بهبود خاصیت آبدوستی آن‌ها می‌شود. اما بیشترین بهبود در خاصیت آبدوستی غشا حاوی نانوذره‌های BSG در یک مقدار بهینه از نانوذره اتفاق می‌افتد. همان‌طور که مشاهده می‌شود غشا نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره (M3-V) دارای کمترین زاویه تماس آب و در نتیجه بیشترین خاصیت آبدوستی است.

محتوای آب غشاهای نانوکامپوزیت حاوی نانوذره نسبت به غشا PSf خالص که در شکل (۶-ب) آمده است، از افزایش محتوای آب غشا با افزودن نانوذره‌های آبدوست BSG به ساختار غشا حکایت دارد. به گونه‌ای که این افزایش برای غشاهای حاوی ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوذره (غشاهای M2-V، M3-V، M4-V و M5-V)، به ترتیب برابر با ۳۵,۳، ۷۹,۲، ۸,۲ و ۲۶,۰ درصد است. با توجه به چنین افزایشی در محتوای آب غشاها، می‌توان گفت استفاده از نانوذره در ساختار غشا PSf، منجر به تولید غشا آبدوست‌تری می‌شود. غشا حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره دارای بیشترین مقدار محتوای آب برابر با ۵۰,۵۳ درصد در میان غشاهای تولید شده است که با نتایج حاصل از تصاویر SEM (شکل ۴) و همچنین نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس آب (شکل ۶-آ) نیز مطابقت دارد. به بیان دیگر همان‌گونه که انتظار می‌رفت، غشایی با بیشترین حفرات سطحی و کمترین زاویه تماس آب یعنی غشا نانوکامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره BSG، بیشترین محتوای آب را نیز به خود اختصاص داده است.

طیف‌های FTIR-ATR مربوط به غشا PSf خالص (M1-V) و غشا نانوکامپوزیت PSf/BSG حاوی ۵ درصد نانوذره (M4-V) در شکل ۵ نشان داده شده است. در طیف مربوط به غشا PSf خالص، پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۱۵۰۲-۱۵۸۳ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی حلقه بنزن می‌باشد. پیک مشاهده شده در عدد موجی ۱۱۴۹ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی متقارن سولفون (C-SO₂-C) بوده و پیک‌های مشاهده شده در اعداد موجی ۱۲۹۶ و ۱۳۱۹ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن سولفون است. پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۱۲۴۲ و ۱۰۱۰ بر سانتی‌متر معرف ارتعاشات کششی نامتقارن C-O است [۳۰]. مقایسه طیف‌های FTIR-ATR مربوط به غشا PSf خالص و غشا نانوکامپوزیت، از عدم وجود تفاوتی آشکار مابین آن‌ها حکایت دارد. علت این پدیده را می‌توان به حضور بسیار کم نانوذره‌ها در سطح غشا نانوکامپوزیت تولید شده نسبت داد. به عبارت دیگر بر طبق نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR-ATR، نانوذره‌های BSG بیشتر در لایه‌های زیرین قرار گرفته‌اند و حضور آن‌ها در سطح غشا بسیار اندک می‌باشد. بنابراین شدت پیک‌های مربوط به نانوذره در مقایسه با شدت پیک‌های مربوط به PSf بسیار کم بوده و در نتیجه تشخیص پیک‌های مربوط به نانوذره BSG بسیار مشکل است.



شکل ۵: طیف FTIR-ATR مربوط به غشا PSf خالص (M1-V) و غشا نانوکامپوزیت PSf/BSG حاوی ۵ درصد نانوذره (M4-V).



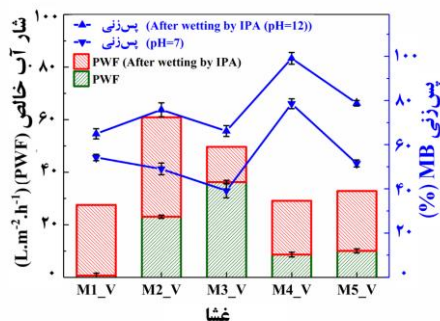
شکل ۶: (آ) زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG و (ب) محتوای آب به همراه زاویه تماس آب در غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG

مشابهی نیز در مقاله ارائه شده توسط لی^۱ و همکارانش [۳۱] گزارش شده است.

شار آب خالص غشاهای تولید شده بعد از ۲۴ ساعت آغشته شدن غشا در ایزوپروپیل الکل نیز در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود صرف نظر از مقدار نانوذره، شار آب خالص تمامی غشاهای تولید شده پس از غوطه‌وری آنها در ایزوپروپیل الکل، به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد. به گونه‌ای که پس از غوطه‌وری غشا PSf خالص در ایزوپروپیل الکل، شار آب خالص آن ۳۸۲۸،۵ درصد افزایش یافته و از ۰،۷ لیتر بر (متر مربع. ساعت) به ۲۷،۵ لیتر بر (متر مربع. ساعت) رسیده است. در این مورد می‌توان گفت وجود گروه‌های به شدت آب‌دوست هیدروکسیل موجود در ساختار ایزوپروپیل الکل بر روی سطح و دیواره غشا موجب افزایش خواص آب‌دوستی و در نهایت افزایش تراوش پذیری غشا شده است. غشا نانوکامپوزیت M2-V که حاوی ۱ درصد وزنی نانوذره می‌باشد، دارای بیشترین مقدار شار آب خالص برابر با ۶۰،۳ لیتر بر (متر مربع. ساعت) در میان غشاهای اصلاح شده از طریق غوطه‌وری آنها در ایزوپروپیل الکل است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری شار آب خالص غشاهای تولید شده در شکل ۷ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزودن نانوذره BSG، شار آب خالص در غشاها به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. در مقایسه با غشا PSf خالص، شار آب خالص غشاهای نانوکامپوزیت حاوی ۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوذره نسبت به وزن پلیمر به ترتیب ۳۱۹۴،۲، ۵۱۰۰، ۱۱۳۷،۱ و ۱۳۳۵،۷ درصد افزایش یافته است. به بیان دقیق‌تر، بیشترین شار آب خالص اندازه‌گیری شده برابر با ۳۶،۲ لیتر بر (متر مربع. ساعت) و مربوط به غشا نانوکامپوزیت M3-V حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره است. زمانی که مقدار نانوذره به بیش از ۳ درصد وزنی افزایش پیدا می‌کند، شار آب خالص کمتر از شار آب خالص غشا حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره می‌شود. با این حال، شار آب خالص تمامی غشاهای حاوی نانوذره به میزان قابل توجهی بیشتر از شار آب خالص غشا خالص PSf است. افزایش شار آب خالص غشاهای نانوکامپوزیت حاوی نانوذره را می‌توان به بیشتر بودن تخلخل کلی، میانگین و بیشینه اندازه حفرات غشاهای نانوکامپوزیت (جدول ۲) و همچنین بهبود خاصیت آب‌دوستی آنها (شکل ۶) نسبت به غشا خالص PSf نسبت داد. از سوی دیگر همان طور که انتظار می‌رود، غشا حاوی ۳ درصد وزنی نانوذره با بیشترین شار آب خالص، بیشترین مقادیر تخلخل کلی و بیشینه و میانگین اندازه حفرات را نیز به خود اختصاص داده است و تطابق بسیار خوبی مابین نتایج برقرار است.

1- Li

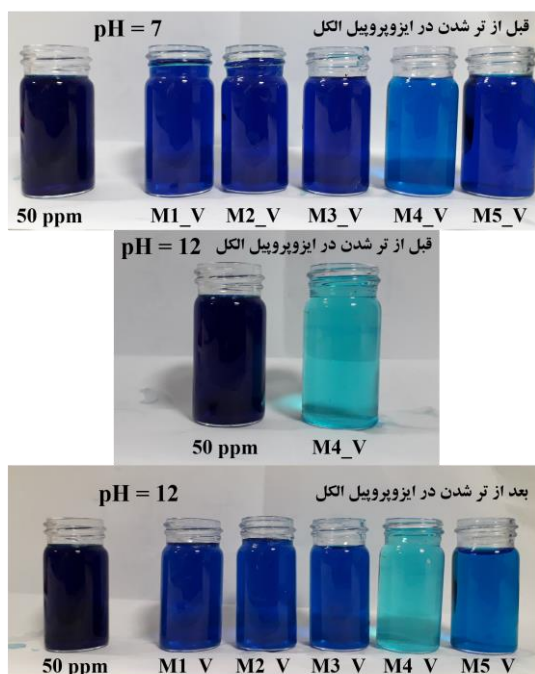


شکل ۷: شار آب خالص و مقادیر پس‌زنی ماده رنگزای MB توسط غشا خالص PSf و غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

شکل ۹-ب می‌توان گفت، بیشترین مقدار پس‌زنی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد صورت می‌پذیرد که در حدود ۹۹٪ است. با افزایش دما مقدار پس‌زنی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین می‌توان گفت غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG تولید شده در این پژوهش برای پس‌زنی ماده رنگزای MB در دمای محیط از قابلیت بسیار خوبی برخوردار هستند.

عملکرد طولانی مدت غشا بهینه M4-V در پس‌زنی ماده رنگزای MB با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۱۲ در شکل ۱۰ بررسی شده است. در طول فرآیند فیلتراسیون، پس‌زنی ماده رنگزای MB به طور پیوسته اندازه‌گیری شد. مشاهده شد که با گذشت زمان میزان پس‌زنی ماده رنگزای MB توسط غشا از ۹۹٪ به مقدار تقریبی ۵۷٪ پس از ۳ ساعت کاهش می‌یابد که عملکرد بسیار خوبی می‌باشد. علت این کاهش، اشباع شدن تدریجی مکان‌های جذب بر روی سطح نانوذره‌های BSG توسط مولکول‌های MB با گذشت زمان است که منجر به کاهش بازده پس‌زنی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، میزان پس‌زنی MB در طول ۱۸۰ دقیقه فرآیند فیلتراسیون پیوسته، به میزان ۴۲ درصد کاهش یافته است.

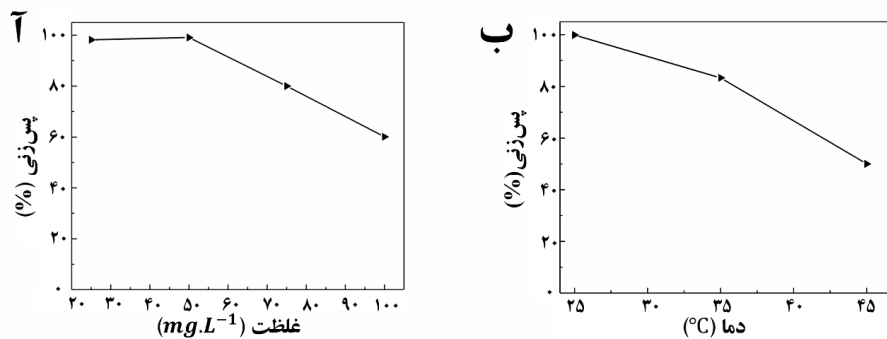
استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا حد پارگی غشا PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانوذره (۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نسبت به وزن PSf)، در شکل ۱۱ نشان داده شده است.



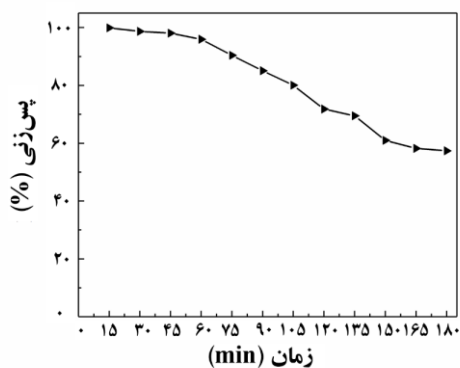
شکل ۸: محلول‌های MB قبل و بعد از فرآیند فیلتراسیون در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط غشاهای نانوکامپوزیت تولید شده.

به منظور تصفیه پساب حاوی ماده رنگزای MB با استفاده از غشاهای تولید شده، ابتدا از ماده رنگزای MB در pH خنثی (pH=7) استفاده شد. سپس از بین غشاهای غشایی با بیشترین مقدار پس‌زنی ماده رنگزای انتخاب شده و فرآیند تصفیه پساب حاوی ماده رنگزای MB این بار در pH قلیایی (pH=۱۲) انجام شد. آنگاه تمامی غشاهای را به مدت ۲۴ ساعت در داخل ایزوپروپیل الکل قرار داده و با استفاده از ماده رنگزای MB در pH قلیایی، مقدار پس‌زنی آن اندازه‌گیری شد. مقادیر پس‌زنی ماده رنگزای MB قبل و بعد از تر کردن غشا با ایزوپروپیل الکل برای غشاهای نانوکامپوزیت تولید شده در شکل ۷ نشان داده شده است. در pH خنثی، مقدار پس‌زنی ماده رنگزای MB برای غشا PSf خالص ۵۴٫۲٪ می‌باشد. با افزودن نانوذره پس‌زنی ماده رنگزای افزایش یافته و بیشترین مقدار پس‌زنی ۷۸٫۵ درصد مربوط به غشا M4-V با ۵ درصد نانوذره می‌باشد. بنابراین غشا M4-V به عنوان غشا نانوکامپوزیت با عملکرد بهینه جهت تصفیه پساب حاوی ماده رنگزای MB انتخاب شد. در pH قلیایی (pH=۱۲)، مقدار پس‌زنی ماده رنگزای MB توسط غشا M4-V حاوی ۵ درصد وزنی نانوذره به ۹۸٫۵٪ افزایش یافت. در خصوص مشاهدات صورت گرفته می‌توان به بار منفی موجود بر روی سطح نانوذره‌های BSG در pH‌های اسیدی ($1 \text{ mV} \pm 6$ -)، خنثی ($1 \text{ mV} \pm 7$ -) و قلیایی ($1 \text{ mV} \pm 8$ -) اشاره کرد که در بخش ۴-۲ شرح داده شده است. به بیان دقیق‌تر در pH=۱۲، بار منفی بر روی سطح نانوذره‌ها بیشتر بوده و انتظار می‌رود که جذب ماده رنگزای کاتیونی MB توسط غشا حاوی نانوذره با بازده بیشتری صورت بگیرد. بعد از غوطه‌وری غشاهای در ایزوپروپیل الکل، غشا PSf خالص دارای پس‌زنی ۶۴٫۹ درصد برای ماده رنگزای MB بوده و برای غشاهای نانوکامپوزیت حاوی درصد‌های مختلف نانوذره (۱، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نسبت به وزن پلیمر)، پس‌زنی ماده رنگزای MB به ترتیب ۷۵٫۸، ۶۶٫۸، ۹۹٫۱ و ۷۶٫۷٪ اندازه‌گیری شد. در اینجا نیز غشا M4-V حاوی ۵٪ وزنی نانوذره با مقدار ۹۹٫۱٪ پس‌زنی ماده رنگزای MB به عنوان بهترین غشا برای جداسازی انتخاب می‌شود. در شکل ۸ محلول‌های ماده رنگزای MB قبل و بعد از فرآیند فیلتراسیون توسط غشاهای تولید شده، نشان داده شده است.

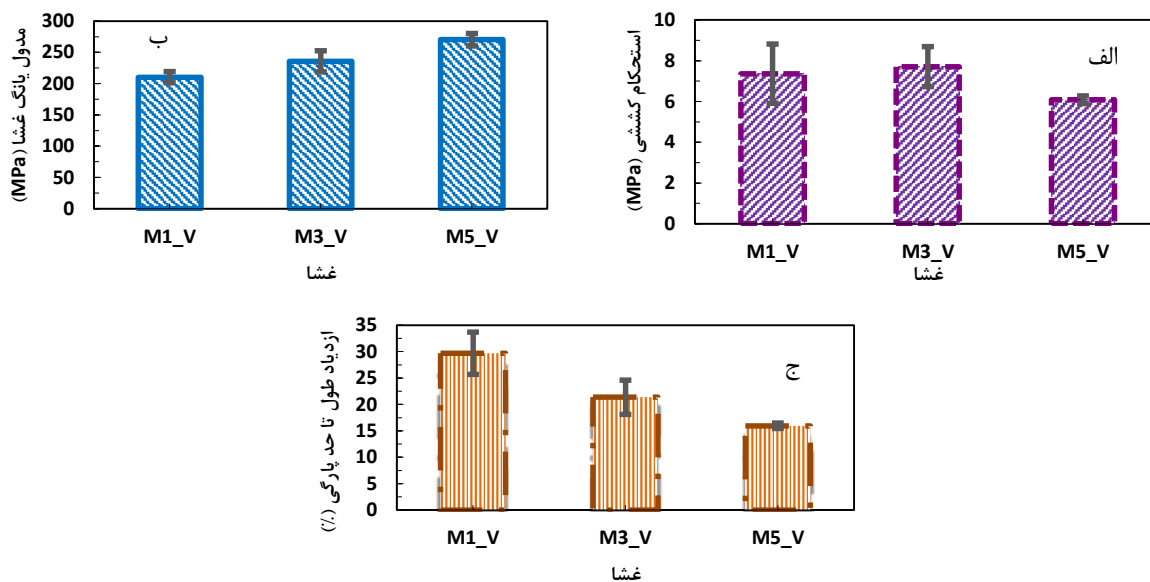
تاثیر غلظت محلول MB بر مقدار پس‌زنی توسط غشا حاوی پنج درصد وزنی نانوذره (غشا M4-V) در شکل (۹-ا) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار پس‌زنی به ترتیب ۹۸ و ۹۹ درصد است و با افزایش غلظت محلول خوراک به مقادیر بیشتر مانند ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان پس‌زنی به ترتیب به مقادیر تقریبی ۸۰ و ۶۰ درصد کاهش یافته است. این نتیجه ناشی از کاهش ظرفیت جذب نانوذره‌های BSG و در نتیجه کاهش بازده پس‌زنی توسط غشا است. تاثیر دما بر مقدار پس‌زنی ماده رنگزای MB توسط غشا M4-V نیز در شکل (۹-ب) نشان داده شده است. با مشاهده نتایج ارائه شده در



شکل ۹: تاثیر (آ) غلظت و (ب) دمای محلول آبی MB در پس زنی ماده رنگزای متیلن آبی توسط غشا حاوی ۵ درصد وزنی نانوذره BSG.



شکل ۱۰: عملکرد طولانی مدت غشا M4-V حاوی ۵ درصد وزنی نانوذره BSG در پس زنی ماده رنگزای MB با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و pH=۱۲.



شکل ۱۱: الف) استحکام کششی غشا PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG، ب) مدول یانگ غشا PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG و ج) ازدیاد طول در حد پارگی غشا PSf خالص و غشاهای نانوکامپوزیت PSf/BSG.

۱۰ درصد وزنی نسبت به وزن PSf، به روش جدایی فازی ناشی از بخار آب (VIPS) تولید شدند. غشاهای تولید شده صرفنظر از مقدار نانوذره، فاقد بزرگ‌حفره در ساختار خود بوده و ساختار اسفنجی متقارنی به معرض نمایش گذاشتند. با افزودن نانوذره BSG، زاویه تماس غشاهای کاهش و متقابلاً محتوای آب آن‌ها افزایش یافت که نشان‌دهنده بهبود قابل توجه در ویژگی آبدوستی غشا PSf است. افزودن ۳ درصد وزنی نانوذره BSG باعث تولید غشای نانوکامپوزیت دارای بیشترین مقدار شار آب خالص برابر با ۳۶٫۲ لیتر بر (متر مربع. ساعت) با ۵۱۰۰ درصد افزایش نسبت به غشا PSf خالص شد. بعد از ترشدن در ایزوپروپیل الکل، شار آب خالص غشا نانوکامپوزیت حاوی ۱ درصد وزنی نانوذره BSG، ۶۰٫۳ لیتر بر (متر مربع. ساعت) اندازه-گیری شد. غشا حاوی ۵ درصد وزنی نانوذره BSG دارای بیشترین مقدار پس‌زنی ماده رنگزای متیلن آبی (MB) برابر با ۹۸٫۵ درصد در $pH=12$ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بود. به طور کلی نشان داده شد در صورتی که مقدار نانوذره در ساختار غشا به خوبی و با دقت انتخاب شود، علاوه بر دستیابی به شار آب خالص بالا و بهبود قابل توجه در پس‌زنی ماده رنگزای متیلن آبی توسط غشا PSf می‌توان از افت خواص مکانیکی غشا نیز جلوگیری نمود. همچنین مشاهده شد که غشا نانوکامپوزیت PSf/BSG در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد از عملکرد بسیار خوبی در پس‌زنی ماده رنگزای MB حتی برای زمان‌های فیلتراسیون طولانی مدت برخوردار است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن ۳ درصد وزنی نانوذره به ساختار غشا PSf، تغییری در استحکام کششی آن نسبت به غشا PSf خالص مشاهده نمی‌شود ولی مدول یانگ آن افزایش یافته و در مقابل ازدیاد طول تا حد پارگی آن کاهش می‌یابد. افزایش بیشتر نانوذره به میزان ۱۰ درصد وزنی باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول تا حد پارگی غشای نانوکامپوزیت شده و در مقابل، مدول یانگ غشا افزایش یافته است. بنابراین می‌توان گفت وجود نانوذره‌های BSG در ساختار غشا PSf، خواص مکانیکی آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد که میزان این تاثیر تابعی از مقدار نانوذره می‌باشد. در صورتی که مقدار نانوذره با دقت انتخاب شود، علاوه بر آنکه شار آب خالص و همچنین قابلیت غشا در پس‌زنی ماده رنگزای MB بهبود می‌یابد، از افت خواص مکانیکی غشا نیز جلوگیری می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذره صمغ دانه ریحان (BSG) که یک پلی‌ساکارید آبیونی گیاهی و هیدروکلویید فعال سطحی است، با قطر متوسط ۴۲ نانومتر، بدون استفاده از هیچ‌گونه حلال و مواد شیمیایی و تنها با استفاده از آسیاب سیاره‌ای تهیه شد. با در نظر گرفتن روش تولید آسان و دوست‌دار محیط‌زیست نانوذره BSG، می‌توان از این نانوذره به عنوان یک نانوذره سبز نام برد. غشاهای نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌سولفون (PSf) با مقادیر مختلف نانوذره BSG شامل ۰، ۱، ۳، ۵ و

۵- مراجع

- G. Han, Y. Feng, T.-S. Chung, M. Weber, C. Maletzko, Phase inversion directly induced tight ultrafiltration (UF) hollow fiber membranes for effective removal of textile dyes. *Environ. Sci. Technol.* 51(2017), 14254–14261.
- X. Chen, Y. Zhao, J. Moutinho, J. Shao, A. L. Zydney, Y. He, Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes. *J. Hazard. Mater.*, 284(2015), 58–64.
- J. Lin, C. Y. Tang, W. Ye, S. Sun, S. H. Hamdan, A. Volodin, C. Van Haesendonck, A. Sotto, P. Luis, B. Van der Bruggen, Unraveling flux behavior of superhydrophilic loose nanofiltration membranes during textile wastewater treatment. *J. Memb. Sci.* 493(2015), 690–702.
- A. Bouazizi *et al.*, Removal of dyes by a new nano-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on low-cost support prepared from natural Moroccan bentonite. *Appl. Clay Sci.* 149(2017), 127–135.
- A. Lee, J. W. Elam, S. B. Darling, Membrane materials for water purification: design, development, and application. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2(2016), 17–42.
- G. E. Chen, W. G. Sun, Y. F. Kong, Q. Wu, L. Sun, J. Yu, Z. L. Xu, Hydrophilic Modification of PVDF microfiltration membrane with poly (ethylene glycol) dimethacrylate through surface polymerization. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 57(2018), 108–117.
- A. Nabe, Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions. *J. Memb. Sci.* 133(1997), 57–72.
- L. Yang, Z. Wang, J. Zhang, Zeolite imidazolate framework hybrid nanofiltration (NF) membranes with enhanced permselectivity for dye removal. *J. Memb. Sci.* 532(2017), 76–86.
- S. J. Park, W. Choi, S. E. Nam, S. Hong, J. S. Lee, J. H. Lee, Fabrication of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes via support-free interfacial polymerization. *J. Memb. Sci.* 526(2017), 52–59.
- E. Bet-Moushoul, Y. Mansourpanah, K. Farhadi, M. Tabatabaei, TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. *Chem. Eng. J.* 283(2016), 29–46.
- A. L. Ahmad, A. A. Abdulkarim, B. S. Ooi, S. Ismail, Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chem. Eng. J.* 223(2013), 246–267.
- W. Chen, T. Ye, H. Xu, T. Chen, N. Geng, X. Gao, An ultrafiltration membrane with enhanced photocatalytic performance from grafted N-TiO₂/graphene oxide. *RSC Adv.*

- 7(2017), 9880–9887.
13. A. Khalid, A. Abdel-Karim, M. Ali Atieh, S. Javed, G. McKay, PEG-CNTs nanocomposite PSU membranes for wastewater treatment by membrane bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* 190(2018), 165–176.
۱۴. آ. قلیان، ع. مهری‌زاد، پ. غربانی، جذب سطحی رنگزای آبی متیلن از محلول‌های آبی بر روی نانو TiO_2 عامل دار شده. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۴)، ۹، ۳۵–۴۳.
15. M. Daria, H. Fashandi, M. Zarrebini, Z. Mohamadi, Contribution of polysulfone membrane preparation parameters on performance of cellulose nanomaterials. *Mater. Res. Express.* 6(2018), 15306.
16. S. Zwane, A. T. Kuvarega, S. D. Mhlanga, D. S. Dlamini, Effect of lantana camara on the morphology of polysulfone membranes for water purification. *Chem. Select.* 4(2019), 559–564.
17. C. Lavanya, K. Soontarapa, M. S. Jyothi, R. Geetha Balakrishna, Environmental friendly and cost effective caramel for congo red removal, high flux, and fouling resistance of polysulfone membranes. *Sep. Purif. Technol.* 211(2019), 348–358.
۱۸. ش. خرم‌فر، ن. محمودی، م. آرامی، ک. قرنجیگ، رنگبری پساب رنگی نساجی با جاذب طبیعی تهرندی: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب، *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۸۸)، ۳، ۸۱–۸۸.
۱۹. آ. نظرزاده زارع، م. منصور لک‌جورج، م. معصومی، یک نانوکامپوزیت ابرجاذب دوست‌دار محیط زیست بر پایه (N- وینیل پیرولیدون - کو- مالئیک انیدرید) و کاربرد آن برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو از محلول‌های آبی، *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۶)، ۱۱، ۲۷۵–۲۸۶.
20. A. Rafe, S. M. A. Razavi, Dynamic viscoelastic study on the gelation of basil seed gum. *Int. J. Food Sci. Technol.* 48(2013), 556–563.
21. S. H. Hosseini-Parvar, L. Matia-Merino, K. K. T. Goh, S. M. A. Razavi, S. A. Mortazavi, Steady shear flow behavior of gum extracted from *Ocimum basilicum* L. seed: Effect of concentration and temperature. *J. Food Eng.* 101(2010), 236–243.
22. S. H. Hosseini-Parvar, L. Matia-Merino, M. Golding, Effect of basil seed gum (BSG) on textural, rheological and microstructural properties of model processed cheese. *Food Hydrocoll.* 43(2015), 557–567.
23. W. Piatkiewicz, S. Rosiński, D. Lewińska, J. Bukowski, W. Judycki, Determination of pore size distribution in hollow fibre membranes. *J. Memb. Sci.* 153(1999), 91–102.
24. S. Naji-tabasi, S. Mohammad, A. Razavi, M. Mohebbi, Food hydrocolloids new studies on basil (*Ocimum basilicum* L.) seed gum: Part I e Fractionation, physicochemical and surface activity characterization. *Food Hydrocoll.* 52(2016), 350–358.
25. S. P. Nunes and T. Inoue, Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. *J. Memb. Sci.* 111(1996), 93–103.
26. P. Menut *et al.*, A top surface liquid layer during membrane formation using vapor-induced phase separation (VIPS)-Evidence and mechanism of formation. *J. Memb. Sci.* 310(2008), 278–288.
27. G. R. Guillen, G. Z. Ramon, H. P. Kavehpour, R. B. Kaner, E. M. V Hoek, Direct microscopic observation of membrane formation by nonsolvent induced phase separation. *J. Memb. Sci.* 431(2013), 212–220.
28. L. Zhu, B. Zhu, L. Xu, Y. Feng, F. Liu, Y. Xu, “Corona-induced graft polymerization for surface modification of porous polyethersulfone membranes. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 6052–6059.
29. M. Hu, Q. Yang, Z. Xu, Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators. *J. Memb. Sci.* 285(2006), 196–205.
30. M. Saxena, S. Sharma, A. Bhattacharya, Recycling of polysulfone: study properties of membranes. *Int. J. Membr. Sci. Technol.* 2(2015), 39–46.
31. J. F. Li, Z. L. Xu, H. Yang, L. Y. Yu M. Liu, Effect of TiO_2 nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. *Appl. Surf. Sci.* 255(2009), 4725–4732.