

## Metakaolin-based Geopolymer Microfiltration Membrane for Removing Dye with Oil Emulsion Method

Fatemeh Oshani<sup>1</sup>, Reza Norouzbeigi<sup>\*1</sup>, Ali Kargari<sup>\*\*2</sup>, Niyaz Mohammad Mahmoodi<sup>3</sup>

1- School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, P.O. Code: 16846-13114, Tehran, Iran.

2- Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

3- Department of Environmental Research, Institute for Color Science & Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 01-02-2023

Accepted: 10-04-2023

Available online: 20-09-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

**DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.3.4**

### Keywords:

Geopolymer

Metakaolin

Dye Removeal

Membrane

Oil emulsion

### ABSTRACT

Geopolymeric membranes were prepared by activating metakaolin using sodium hydroxide and silica fume solutions. The membrane was characterized using X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, mercury intrusion porosimetry, and energy dispersion spectroscopy. The geopolymeric membrane had a porosity percentage of 33.5 and an average pore size of 327.67 nm. The cationic dye methylene blue was removed by emulsion filtration using this membrane. The dye binds to sodium dodecyl sulfate (SDS) as an anionic surfactant and then dissolves in the oil phase of the emulsion. So the dye is extracted from the aqueous solution, and the microfiltration membrane removes the emulsion droplets. The Box-Behnken experimental design was used to optimize the membrane separation performance. Results showed that the permeability was 70.28 L/m<sup>2</sup>.h.bar under the optimized conditions and a dye removal efficiency of 98.45% was achieved at a feed flow rate of 1.5 l/min, an SDS content of 5.33 %, and a methylene Blue concentration of 100 ppm.

\*Corresponding author: [norouzbeigi@iust.ac.ir](mailto:norouzbeigi@iust.ac.ir)

\*\*[kargari@aut.ac.ir](mailto:kargari@aut.ac.ir)





## غشا میکروفیلتراسیون ژئوپلیمری بر پایه متاکائولن برای حذف ماده رنگزا به روش امولسیون روغنی

فاطمه اوشنی<sup>۱</sup>، رضا نوروزبیگی<sup>۲\*</sup>، علی کارگری<sup>۳\*</sup>، نیاز محمد محمودی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶.

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

۴- استاد، گروه محیط زیست، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴۰-۱۶۷۶۵.

### چکیده

### اطلاعات مقاله

غشا ژئوپلیمری توسط فعال کردن متاکائولن با محلول حاوی مخلوط هیدروکسید سدیم و دوده سیلیس تهیه شد. غشا با استفاده از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفسنجی تبدیل فوریه زیر قرمز، تخلخلسنجی نفوذ جیوه و پراکندگی انرژی پرتو ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت. غشا ژئوپلیمری دارای تخلخل ۳۳٫۵ درصد و متوسط اندازه حفره ۳۲۷ نانومتر می باشد. از این غشا برای حذف ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی به روش فیلتراسیون امولسیون استفاده شد. اتصال ماده رنگزا به ماده فعال سطحی آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و سپس انحلال آن در فاز روغنی امولسیون، باعث استخراج ماده رنگزا از محلول آبی شده که به دنبال آن گویچه های امولسیونی توسط غشا میکروفیلتراسیون پس زده می شوند. برای بهینه سازی عملکرد جداسازی، از روش طراحی آزمایش باکس بنکن استفاده شد. نتایج نشان داد که غشا بهینه دارای بیشینه شار تراوایی  $70,28 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  و میزان حذف رنگزا ۹۸٫۴۵ درصد، در سرعت جریان خوراک  $1,5 \text{ l/min}$ ، غلظت SDS برابر ۵٫۳۳ درصد در غلظت متیلن آبی  $100 \text{ ppm}$  می باشد.

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱/۲۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۶/۲۹

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.3.4

### واژه های کلیدی:

ژئوپلیمر

متاکائولن

حذف ماده رنگزا

غشا

امولسیون روغن

\*Corresponding author: \*norouzbeigi@iust.ac.ir

\*\*kargari@aut.ac.ir



## ۱- مقدمه

آب برای بقا و رفاه انسان ضروری است و نقش مهمی در بسیاری از بخش‌های اقتصادی ایفا می‌کند. تسریع شهرنشینی و گسترش سیستم‌های آب‌رسانی و فاضلاب شهری نیز به افزایش تقاضای آب کمک می‌کند. در بعضی کشورها، پساب صنایع به طور مستقیم بدون تصفیه کافی به محیط‌زیست رها می‌شود که اثرات مخربی بر سلامت انسان، بهره‌وری اقتصادی، کیفیت منابع آب شیرین و اکوسیستم دارد (۱). یکی از پساب‌هایی که به دلیل آلودگی‌های زیست‌محیطی و استفاده مجدد از آب نیاز به تصفیه دارد، پساب‌های نساجی می‌باشد. استفاده مجدد از پساب در صنعت نساجی، به دلیل مصرف بالای آب مورد نیاز برای فرآیندهای آن ضروری است (۲). پساب‌های کارخانجات نساجی حاوی مقدار زیادی مواد رنگزای آلی می‌باشند، که بسیار سمی و رنگی هستند و مانع نفوذ نور و کاهش فعالیت فتوسنتزها می‌شوند. بنابراین پساب حاوی مواد رنگزا باید قبل از تخلیه به محیط‌زیست تصفیه شود (۳). روش‌های مرسوم برای تصفیه پساب حاوی ماده رنگزا شامل انعقاد-لخته‌سازی<sup>۱</sup>، جذب سطحی<sup>۲</sup>، ازن‌زنی<sup>۳</sup>، تخریب‌زیستی<sup>۴</sup> و جداسازی غشایی<sup>۵</sup> می‌باشد که هر روش معایبی به همراه دارد (۴). روش‌های غشایی با نیرومحرکه فشاری شامل میکروفیلتراسیون<sup>۶</sup> (MF)، اولترافیلتراسیون<sup>۷</sup> (UF)، نانوفیلتراسیون<sup>۸</sup> (NF) و اسمز معکوس<sup>۹</sup> (RO) می‌باشند (۵). غشاهای MF توانایی حذف ذرات در مقیاس میکرومتر نظیر باکتری‌ها، کلوفیدها و ذرات معلق را دارند. اندازه حفرات غشا در فرآیند MF، ۰.۵-۱۰ μm و میزان فشار اعمال شده ۰.۲-۲ bar می‌باشد. اندازه حفره غشاها UF، ۵۰-۲۰۰ nm و فشار اعمالی ۱-۵ bar است. اندازه حفره برای غشاهای NF و RO به ترتیب کمتر از ۲ nm و بدون حفره و میزان فشار اعمالی به ترتیب ۲۰-۵۰ bar و ۱۰-۱۰۰ bar می‌باشند (۶، ۷). دو روش جداسازی غشایی، شامل اسمز معکوس (RO) و نانوفیلتراسیون (NF) به عنوان بهترین روش‌های موجود برای حذف مواد رنگزای سمی شناخته شده‌اند. در فرآیند RO و NF از غشا غیرمتخلخل استفاده می‌شود، که بنابراین شار تراوایی پایین می‌باشد و برای افزایش شار تراوایی نیاز است که فشار عملیاتی بیشتری بر فرآیند اعمال شود (۴). اخیراً از فرآیند اولترافیلتراسیون بهبودیافته مایسل<sup>۱۰</sup> استفاده می‌شود. در این روش از ماده فعال سطحی در مقدار برابر یا بیشتر از غلظت مایسل بحرانی<sup>۱۱</sup> (CMC) استفاده می‌شود (۸). این

روش گزینش‌پذیری بالا در روش اسمز معکوس و شار تراوایی بالا در فرآیند اولترافیلتراسیون را فراهم می‌کند. هنگامی که مواد فعال سطحی به محلول رنگزا اضافه می‌شوند، مونومرهای مواد فعال سطحی جمع می‌شوند تا تشکیل مایسل دهند. این مایسل‌ها می‌توانند مواد آلی را حل کنند. محلول مایسل شامل مواد رنگزا می‌تواند توسط فرآیند UF فیلتر و حذف شود (۸). متیلن آبی یکی از مواد رنگزای معروف کاتیونی با فرمول شیمیایی C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl و وزن مولکولی ۳۱۹٫۸۵۱ g mol<sup>-1</sup> و محلول در آب است که در صنایع نساجی برای رنگرزی پنبه و ابریشم استفاده می‌شود (۴).

در این مقاله برای حذف متیلن آبی با استفاده از غشا میکروفیلتراسیون (MF) نیاز است تا اندازه ذرات بزرگ‌تر شوند (در محدوده میکرو). بنابراین از امولسیون روغن در آب استفاده می‌شود. با استفاده از یک ماده فعال سطحی آنیونی (سدیم دودسیل سولفات<sup>۱۲</sup>) (SDS) می‌توان ماده رنگزای کاتیونی متیلن بلو را به فاز روغنی انتقال و گویچه‌های<sup>۱۳</sup> روغنی میکرواندازه تشکیل داد که توسط فرآیند MF بتوان آن را حذف نمود. غشاها از نظر جنس ماده مورد استفاده می‌توانند به دسته غشاهای سنتزی<sup>۱۴</sup> و زیستی<sup>۱۵</sup> تقسیم‌بندی شوند. غشاهای سنتزی می‌توانند به دسته مواد آلی (پلیمری) یا معدنی (سرامیک، فلزی، کربن، ژئولیت، شیشه و غیره) تقسیم‌بندی شوند (۱۰). در صنایع به دلیل ارزان‌قیمت بودن غشاهای پلیمری از آن‌ها استفاده می‌شود، اما غشاهای پلیمری پایداری حرارتی و مکانیکی کمتری دارند. امروزه به دلیل معایب غشاهای پلیمری به غشاهای معدنی در صنایع توجه بیشتری صورت گرفته شده است. اگر چه غشاهای معدنی در مقایسه با غشاهای پلیمری قیمت زیادی دارند، اما آن‌ها مزایایی نظیر پایداری در مقابل شستشوی شیمیایی، شستشوی معکوس و نیز مقاومت در مقابل دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دارند (۱۱). از معایب این غشاها، گران بودن آن‌ها نسبت به غشا پلیمری به دلیل استفاده از پیش‌ماده گران قیمت در تهیه آن و فرآیند ساخت آن با تفجوشی در دمای بالا می‌باشد (۱۱). در دهه اخیر محققان از ژئوپلیمرها برای ساخت غشا استفاده می‌کنند زیرا که برای تهیه آن‌ها نیاز به تفجوشی نمی‌باشد و مواد اولیه برای تهیه ژئوپلیمرها ارزان‌قیمت است، که قیمت را کاهش داده و نیز از نظر محیط‌زیستی پایدار و مفید هستند (۱۲). به‌علاوه، در روش تهیه ژئوپلیمرها می‌توان از ضایعات معدنی استفاده کرد و آن‌ها را تبدیل به محصولات مفید نمود (۱۲). ژئوپلیمرها پتانسیل زیادی برای کاربرد در تصفیه آب و پساب به‌عنوان جاذب (۱۳)، غشا (۱۴) و کاتالیزور نوری (۱۵) دارند.

12- Sodium dodecyl sulfate (SDS)

13- Droplet

14- Synthetic

15- Biological

1- Coagulation-flocculation

2- Adsorption

3- Ozonation

4- Biodegradation

5- Membrane separation

6- Microfiltration

7- Ultrafiltration

8- Nanofiltration

9- Reverse osmosis

10- Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)

11- Critical micellar concentration

جدول ۱: آنالیز شیمیایی کائولن و متاکائولن.

Table 1: Chemical composition of kaolin and metakaolin.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>
Kaolin	47.1	36.4	0.85	0.36	0.031	1.02	0.25	0.17
Metakaolin	52.57	44.21	1.02	0.32	0.02	0.84	0.20	0.23

در این مقاله، غشا ژئوپلیمری با استفاده از پیش ماده متاکائولن و فعال سازی توسط مخلوط دوده سیلیس و محلول قلیایی هیدروکسید سدیم تهیه شد. تعیین مشخصه غشا توسط پراش اشعه ایکس<sup>۶</sup> (XRD)، طیفسنجی زیر قرمز تبدیل فوریه<sup>۷</sup> (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۸</sup> (SEM) و تخلخل سنج نفوذی جیوه ای<sup>۹</sup> (MIP) انجام شد. از این غشا برای حذف ماده رنگزای MB با ایجاد امولسیون روغن با کمک ماده فعال سطحی SDS استفاده شد. متغیرهای عملیاتی نظیر مقدار SDS، سرعت جریان خوراک، غلظت ماده رنگزا در فرآیند غشایی از روش طراحی آزمایش باکس-بنکن بر روی پاسخ های شار تراوایی غشا و درصد رنگبری بررسی و بهینه شد.

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

کائولن به عنوان یک پیش ماده آلومینوسیلیکات از شرکت زلتیتز<sup>۱۰</sup> (جمهوری چک) خریداری شد. برای انجام واکنش های ژئوپلیمر شدن نیاز به آب زدایی از کائولن و تشکیل متاکائولن می باشد. برای این منظور، کائولن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت تکلیس شد (۲۷). جدول ۱ آنالیز شیمیایی کائولن و متاکائولن توسط طیفسنجی پرتو X فلورسانس<sup>۱۱</sup> (XRF) را نشان می دهد.

هیدروکسید سدیم (NaOH) از شرکت دکتر مجلی (تهران، ایران) با خلوص ۹۵ درصد تهیه شد. دوده سیلیس<sup>۱۲</sup> (SF) با سطح ویژه ۱۸ m<sup>2</sup>/g و حاوی ۹۶،۱۲ درصد وزنی SiO<sub>2</sub> از شرکت فروآلیاژ (لرستان، ایران) تهیه و به عنوان منبع SiO<sub>2</sub> بی شکل مورد استفاده قرار گرفت. آب مقطر نیز برای انجام واکنش های ژئوپلیمر مورد نیاز است. ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات برای فرآیند غشایی از شرکت مرک خریداری شد. روغن پارافین برای ایجاد امولسیون روغن از شرکت (داروسازی مهدارو، ایران) تهیه شد. ماده رنگزای متیلن آبی از شرکت (ASD، چین) خریداری شد.

ژئوپلیمرها دسته ای از پلیمرهای معدنی هستند که می توانند در دمای بسیار پایین زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد و صرفاً در فشار اتمسفر تشکیل شوند. واکنش های ژئوپلیمر شدن فرآیندهای گرمازا می باشند که از طریق فعال سازی قلیایی یک پیش ماده آلومینوسیلیکات و انجام واکنش های متراکم شدن حاصل می شوند. پیش ماده آلومینوسیلیکات می تواند متاکائولن (MK)، پوزولان یا ضایعات صنعتی مانند خاکستر بادی و گل قرمز<sup>۱</sup> باشد (۱۶). محلول های فعال ساز قلیایی<sup>۲</sup> می توانند SiO<sub>2</sub> بی شکل مورد نیاز برای واکنش ژئوپلیمر شدن و قلیابیت بالا (pH > ۱۲) را فراهم کنند. محلول های فعال ساز قلیایی شامل هیدروکسیدها (به عنوان مثال NaOH، KOH)، سیلیکات ها (مانند K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>، Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) و حتی کربنات ها هستند (۱۷). اخیراً در محلول فعال ساز از مواد جامدی با درصد سیلیس بالا نظیر خاکستر پوسته برنج<sup>۳</sup> (RHA) و دوده سیلیس<sup>۴</sup> (SF) و محلول هیدروکسید سدیم به منظور کاهش قیمت فعال ساز استفاده می شود (۱۸).

در تحقیقات زیادی از غشاهای ژئوپلیمری MF برای حذف کدورت در پساب استفاده شده است (۲۱-۱۹). در بیشتر مقالات در تهیه غشاهای ژئوپلیمری از محلول سیلیکات سدیم در محلول فعال ساز استفاده شده است (۲۳، ۲۲، ۱۹). در این صورت در فرمول بندی ژئوپلیمرها برای کاربرد غشایی نیاز به مقدار زیادی آب می باشد، که به ساختار ماکرو حفره تبدیل شود (۱۹). استفاده زیاد آب در فرمول بندی ژئوپلیمرها سبب افزایش درصد تخلخل و کاهش مقاومت فشاری می شود [۲۴، ۲۵]. زو<sup>۵</sup> و همکارانش (۱۹) غشاهای ژئوپلیمری با مشخصات  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.96$ ،  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.8$  و  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 14-19$  تهیه کردند. نتایج نشان می دهد که در نسبت  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 18$  مقاومت فشاری به کمتر از ۲۰ MPa می رسد و میانگین اندازه حفره ۶۰ nm می باشد. زمانی که از پودر جامد SF در محلول فعال ساز استفاده شود، ریزساختار ژئوپلیمر به صورت حفره درشت می باشد و مقاومت فشاری بهبود می یابد (۲۶، ۱۸). بنابراین در این مقاله از پودر SF به عنوان منبع سیلیس در محلول فعال ساز استفاده شد.

6- X-ray diffraction

7- Fourier transforms infrared spectroscopy

8- Scanning electron microscopy

9- Mercury intrusion porosimetry

10- Zettlitz

11- X-ray fluorescence

12- Silica fume

1- Red mud

2- Alkali activator

3- Rice husk ash

4- Silica fume

5- Xu

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- روش تهیه غشا ژئوپلیمری

خمیر ژئوپلیمر از مخلوط کردن متاکائولن (MK) با محلول فعال ساز تهیه شد. مطابق با پژوهش قبل (۲۷) نمونه‌های مختلفی در نسبت‌های متعدد از  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، دماهای عمل‌آوری مختلف و درصدهای متفاوت از دوده سیلیس آزمون‌های ژئوپلیمری تهیه شد. از آنجا که بیشترین مقاومت فشاری در آزمون‌های با مشخصات ۱۵ درصد از SF، نسبت مولی  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ، دمای عمل‌آوری ۶۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت وزنی  $\text{H}_2\text{O}/\text{MK}=0.8$  حاصل شد، در تهیه غشای مورد پژوهش در این مقاله از سطوح ذکر شده استفاده گردید. برای تهیه فعال ساز قلیایی، ابتدا محلول هیدروکسید سدیم با دوده سیلیس (SF) در مقدار ۱۵ درصد وزنی از متاکائولن (مقدار SF اضافه شده جایگزین مقدار متاکائولن می‌شود) مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. در مرحله بعد، فعال‌کننده قلیایی در ظرف در بسته به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. استفاده از SF در محلول فعال ساز به پراکنده شدن بهتر ذرات سیلیس کمک می‌کند و واکنش ژئوپلیمر شدن با متاکائولن را بهبود می‌بخشد. سپس محلول فعال ساز با پیش‌ماده متاکائولن مخلوط شد تا یک خمیر همگن تشکیل شود. خمیر به دست آمده در قالب دیسکی به قطر ۲٫۵ سانتی‌متر و ضخامت ۰٫۵ سانتی‌متر ریخته شد. قالب‌ها برای حذف حباب تحت ارتعاش قرار گرفتند و به مدت ۳ ساعت در یک محفظه مرطوب در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد با رطوبت نسبی بالای ۹۵ درصد قرار داده شدند تا به اندازه کافی سخت شوند و شکل قالب را بگیرند. سرانجام، نمونه‌های ژئوپلیمری از قالب خارج شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به صورت هیدروترمال عمل‌آوری شدند. ضخامت غشا ژئوپلیمری برای استفاده در فرآیند MF، برابر ۰٫۴ سانتی‌متر می‌باشد.

## ۲-۲-۲- تهیه امولسیون روغن و ماده رنگزای متیلن آبی

در ابتدا محلولی از ماده رنگزای متیلن آبی با غلظت مشخص (در بخش ۲-۴ توضیح داده شده است) تهیه شد. سپس روغن پارافین با ماده فعال سطحی SDS توسط هموژنایزر (WiseTis، کره جنوبی) با دور بالای ۱۲۰۰۰ rpm پخش شد. در تمام نمونه‌ها نسبت حجمی مقدار مجموع SDS و روغن به کل محلول رنگزای متیلن آبی  $(\text{SDS}+\text{oil})/\text{MB}$  برابر ۱ به ۵۰ درصد حجمی می‌باشد. مقدار SDS به روغن نیز مشخص است که در بخش ۲-۴ ارائه می‌گردد. در نهایت مخلوط روغن و ماده فعال سطحی به محلول رنگزای متیلن آبی اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه توسط هموژنایزر مخلوط شد. امولسیون تهیه شده در مخزن خوراک قرار گرفت.

## ۲-۳- تجهیزات مورد نیاز

آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه بروکر<sup>۱</sup> مدل D8 advance از کشور آلمان با استفاده از اشعه  $\text{Cu K}\alpha$  در محدوده ۸۰-۵ درجه و اندازه گام ۰٫۰۱ انجام شدند. برای مطالعات ریزساختار غشاها، آنها را به قطعات کوچک برش و بلافاصله با ایزوپروپیل الکل شستشو داده تا رطوبت آزاد حذف شود و واکنش‌های ژئوپلیمر شدن متوقف شوند. سپس قطعات بریده شده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. این نمونه‌های شکسته شده با لایه طلا به روش کندوپاش پوشش داده شدند و ریزساختار آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه تسکان<sup>۲</sup> مدل Mira3 از کشور چک بررسی شد. برای اندازه‌گیری توزیع اندازه حفرات و حجم حفرات از تخلخل سنج نفوذی جیوه‌ای (MIP) با دستگاه ترموفینینگان<sup>۳</sup> مدل Pascal 440 series از کشور ایتالیا در فشار تزریق ۱۰۰-۰ پاسکال استفاده شد. زاویه تماس و کشش سطحی به ترتیب ۱۴۱٫۳ درجه و  $48.0 \text{ mN/m}^2$  بود. مطالعه بر روی طیف جذبی نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بر اساس روش قرص KBr در محدوده عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. از دستگاه طیف‌سنج (UV-vis) تک‌پرتویی با دستگاه سیسل<sup>۴</sup> از کشور انگلستان و مدل CE2020 استفاده شد.

شکل ۲-۳ شمایی از فرآیند میکروفیلتراسیون در مقیاس آزمایشگاهی را برای این تحقیق نشان می‌دهد. این سیستم در حالت جریان برگشتی طراحی شده تا ثبات جریان و فشار در سیستم برقرار شود. در مخزن خوراک ۱ لیتر محلول از ماده رنگزای متیلن آبی قرار دارد. فشار خوراک با یک پمپ دیافراگمی (سافت واتر<sup>۵</sup>، مدل YT-2000، کشور تایوان) با حداکثر فشار خروجی ۱۵۰ psi فراهم شد. از روتامتر (Shllj، چین) برای اندازه‌گیری جریان خوراک قبل از ماژول غشایی و برای تنظیم مقدار جریان از شیر سوزنی استفاده شد. ماژول غشایی از دو قسمت تشکیل شده است و توسط ارینگ آب‌بندی می‌شود و غشا دیسکی در بین این دو قسمت قرار می‌گیرد. مقدار تراوه جمع‌آوری شده از غشا در فواصل زمانی مختلف با استفاده از ترازوی دیجیتال (Sartorius مدل BL210S، آلمان) در طول آزمایش وزن شد. پس‌زده شده از غشا از تنظیم‌کننده فشار برگشتی<sup>۱</sup> (Barker، آمریکا) عبور می‌کند تا فشار جریان بالادستی غشا را تنظیم کند. فشار خوراک در تمام آزمایشات این مطالعه ۱٫۲ bar قرار داده شد.

- 1- Bruker
- 2- Tescan
- 3- Thermofinnigan
- 4- Cecil
- 5- Soft water

## ۴-۲- روش طراحی آزمایش

برای بررسی تأثیر شرایط عملیاتی در فرآیند غشایی از طراحی باکس بنکن<sup>۲</sup> (BBD) در نرم افزار Minitab v.17 استفاده شد. شار تراوایی آب خالص غشاهای مورد آزمایش (۱۵ غشا برای هر آزمایش) برای طراحی باکس بنکن  $100 \pm 5$  l/m<sup>2</sup>.h.bar می باشد. متغیرها و سطوح آنها در جدول ۲ نشان داده شده است.

دو پاسخ شار تراوایی (PE) و درصد حذف ماده رنگزا MB (R) برای این طراحی انتخاب شدند. مقدار شار تراوش یافته از غشا از رابطه ۱ حاصل می شود.

$$J = \frac{1}{A\rho} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (1)$$

که در آن J، A، ρ و  $\Delta m/\Delta t$  به ترتیب نشان دهنده شار تراوه سطح غشای فعال (m<sup>2</sup>)، چگالی ماده عبوری (g/l)، و نرخ جرم تراوه است (۲۸). تراوایی (PE) از رابطه ۲ به دست می آید.

$$PE = \frac{J}{P} \quad (2)$$

که در آن، PE، J و P به ترتیب نشان دهنده تراوایی (l/m<sup>2</sup>.h.bar)، شار تراوش یافته از غشا (l/m<sup>2</sup>.h) و فشار خوراک (bar) است (۲۹). درصد حذف ماده رنگزا MB از رابطه ۳ حاصل می شود.

$$R (\%) = (1 - \frac{C_p}{C_R}) \times 100 \quad (3)$$

در رابطه ۳، R% مقدار پس زنی متیلن آبی از غشا، C<sub>p</sub> (ppm) غلظت متیلن بلو از فاز تراوش یافته و C<sub>R</sub> (ppm) غلظت متیلن آبی در محلول خوراک می باشد (۳۰).

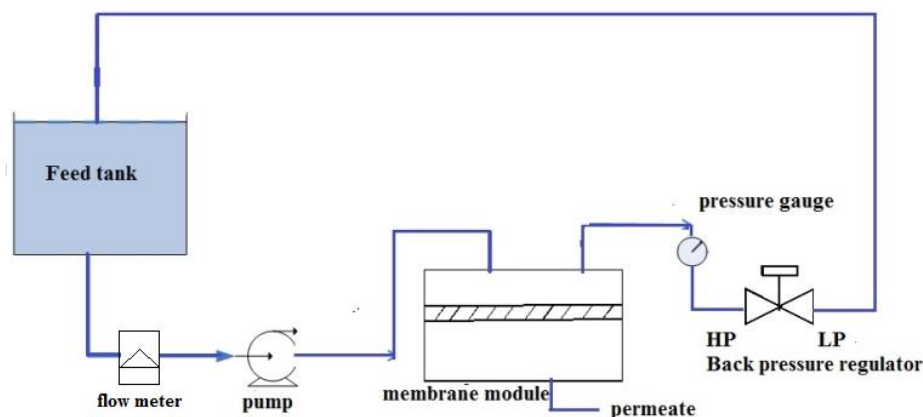
1- Backpressure regulator

2- Box-Behnken design

جدول ۲: متغیرهای عملیاتی و سطوح آنها در طراحی BBD

Table 2: Operating parameters and their levels for the BBD of the experiment.

Process variables	Symbols	Units	Levels	
			Low (-1)	High (+1)
Feed flow rate	Q	L/min	0.5	1.5
SDS (SDS/oil ratio)	S	%	2	8
MB concentration	C	ppm	20	100



شکل ۱: طرحواره‌ای از سیستم میکروفیلتراسیون.

Figure 1: Schematic diagram of the microfiltration system.

## ۳- بحث و نتایج

## ۳-۱- تعیین مشخصه غشا ژئوپلیمری

## ۳-۱-۱- آزمون XRD

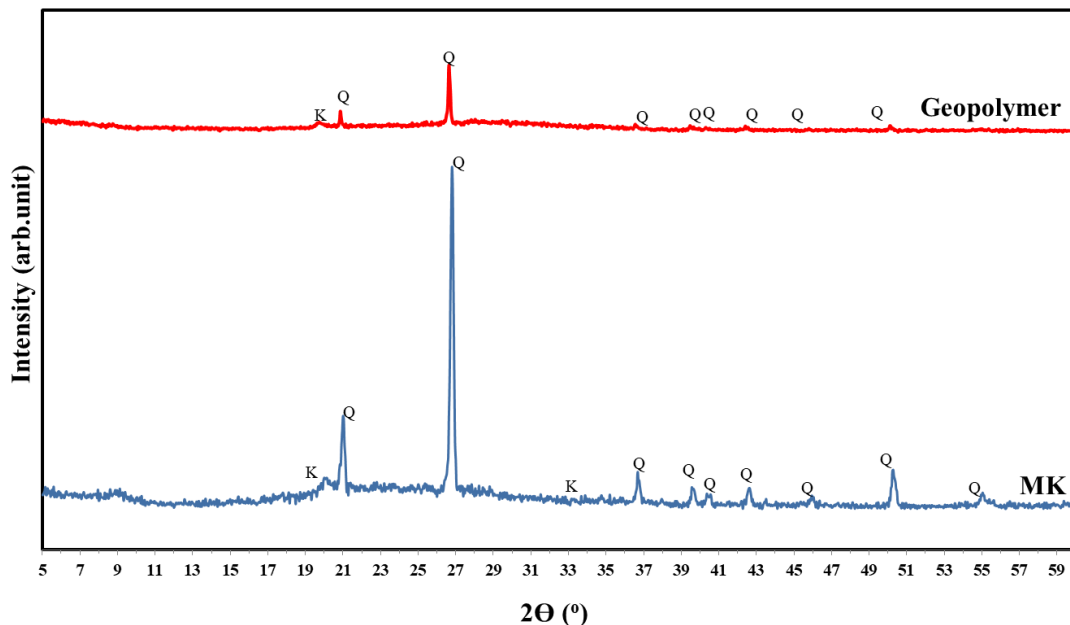
شکل ۲، الگوهای XRD مربوط به پیش ماده MK و نمونه سنتز شده از MK را نشان می‌دهد. در پیش ماده متاکائولن برآمدگی پهن<sup>۱</sup> در محدوده  $2\theta$  بین  $20^\circ$ - $40^\circ$  وجود دارد، که نشان دهنده سیلیس بی شکل است. در حالی که در نمونه ژئوپلیمر سنتز شده این برآمدگی در محدوده  $20^\circ$ - $31^\circ$  می‌باشد. انتقال برآمدگی پهن در نمونه‌های سنتز شده نشان دهنده، فاز جدید بی شکل به نام ژئوپلیمر می‌باشد (۳۱). ژئوپلیمر شدن در سه مرحله جداگانه اما مرتبط به یکدیگر شامل انحلال، تراکم و تراکم پلیمری انجام می‌گیرد. در مرحله انحلال، پیش ماده آلومینوسیلیکات در محلول فعال ساز قلیایی حل می‌شوند تا  $AlO_4$  و  $SiO_4$  تتراهدرال آزاد شکل گیرد. در مرحله تراکم، دو واحد تتراهدرال یک زنجیره طولانی را شکل می‌دهند. در مرحله نهایی تراکم پلیمری، بین زنجیره‌های طولانی واکنش انجام می‌شود و ژل را تولید می‌کند که عموماً به صورت بی شکل سدیم-آلومینو-سیلیکات-هیدراته<sup>۲</sup> (N-A-S-H) می‌باشد. بنابراین علت جابه جایی برآمدگی در الگوی XRD مربوط به ژئوپلیمر تشکیل فاز بی شکل جدید N-A-S-H می‌باشد (۳۲).

همچنین، الگوهای XRD در نمونه سنتز شده شامل یک فاز بی شکل، کوارتز و مقدار کمی کائولن واکنش نداده بود. فاز K مشخص شده در الگوی XRD با شماره کارت ۷۸-۲۱۱۰ به تکلیس ناقص کائولن مربوط می‌شود (۳۱). همچنین، ناخالصی کوارتز موجود در پیش ماده کائولن با شماره کارت ۰۴۶۶-۰۶۵ در واکنش‌های ژئوپلیمر شدن شرکت نمی‌کنند، بنابراین قله مربوط به فاز کوارتز نیز در الگوی XRD مشاهده می‌شود (۳۳).

با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که شدت قله‌های مربوط به کوارتز در نمونه ژئوپلیمری نسبت به متاکائولن کاهش یافته است که می‌تواند مربوط به حلالیت کم کوارتز در سود باشد. مقداری از کوارتز توانسته در سود انحلال یابد و واکنش‌های پلیمر شدن روی آن صورت گیرد که سبب شده شدت تبلور در الگوی XRD برای نمونه ژئوپلیمر کاسته شود (۳۴). مقداری از کوارتز که به صورت ناخالصی در پیش ماده متاکائولن موجود است، به صورت ژئوپلیمر و فاز بی شکل حاصل شده است. همچنین شدت قله K (مربوط به تکلیس ناقص کائولن) در نمونه ژئوپلیمری نیز کاسته شده که می‌توان آن را به علت انحلال کم آن در سود و ایجاد محصولات پلیمری نسبت داد (۳۳).

1- Broad peak (broad hump)

2- Sodium- aluminosilicate- hydrate



شکل ۲: الگوی XRD از MK و نمونه سنتز شده از ۱۵ درصد SF،  $Na_2O/Al_2O_3=1$ ،  $H_2O/MK=0.8$ ، دمای عمل آوری  $60^\circ$  درجه سانتی‌گراد (Q کوارتز و K کائولن) می‌باشد.

**Figure 2:** XRD patterns of MK and prepared geopolymers with 15 % SF percentages for  $Na_2O/Al_2O_3$  molar ratio of 1,  $H_2O/MK$  weight ratio of 0.8, and curing temperature of  $60^\circ C$  (Q is quartz, K is kaolinite).

اما در طیف MK مشاهده نمی‌شود. تغییر موقعیت نوار کششی نامتقارن Si-O-T در متاکائولن از  $1080 \text{ cm}^{-1}$  به  $1000 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر تشکیل ژئوپلیمر در نمونه سنتز شده است. ارتعاشات کششی OH و پیوندهای H-OH به ترتیب در  $3440$  و  $1651 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند که به هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) و آب جذب شده در ژل مربوط هستند (۳۱).

### ۳-۱-۳-۳-۳-۳-۳ آزمون MIP

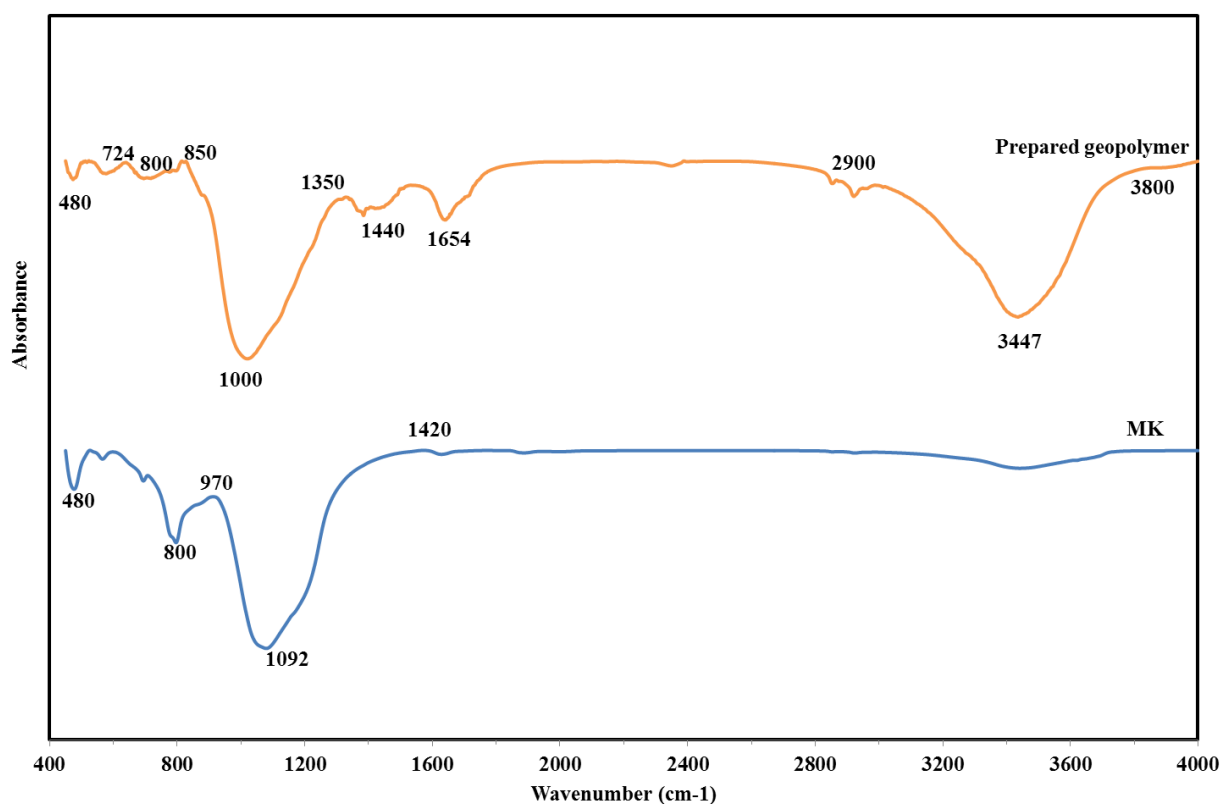
منحنی‌های توزیع اندازه حفرات و حجم حفرات با استفاده از MIP، اندازه‌گیری و در شکل ۳ ارائه شد. جدول ۳ خلاصه‌ای از اطلاعات توزیع اندازه حفرات از شکل ۴ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳، بدیهی است که دارای حفره زیر  $500$  نانومتر هستند که عمدتاً در محدوده درشت حفره قرار می‌گیرند. این غشا دارای درصد تخلخل  $33.50$  درصد و اندازه حفره  $327.64$  نانومتر می‌باشد که در محدوده غشا MF قرار دارد.

### I- Polycondensation

### ۳-۱-۳-۲-۲-۲-۲-۲ آزمون FT-IR

شکل ۳ طیف FT-IR مربوط به متاکائولن و نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. نوارهای جذب در  $480$  و  $800 \text{ cm}^{-1}$  در طیف مربوط به MK به ترتیب با حالت خمشی T-O در  $\text{TO}_4$  تتراهدرال (T=Al یا Si) تتراهدرال) و Al-O در  $\text{AlO}_6$  اکتاهدرال مطابقت دارند. به عبارتی در حین فرآیند ژئوپلیمر شدن در نمونه سنتز شده، ساختار متاکائولن شکسته می‌شود، در نتیجه شدت این دو نوار به ویژه نوار  $800 \text{ cm}^{-1}$  کاهش می‌یابد (۳۱). نوار جذب در حدود  $724 \text{ cm}^{-1}$  در ژئوپلیمر مربوط به نوسانات متقارن و غیر متقارن Si-O-Si و Si-O-Al می‌باشد که ارتباط بین  $\text{AlO}_4$  و  $\text{SiO}_4$  در ساختار ژئوپلیمر فراهم می‌کند (۳۵). نوار پهن در  $1350$ – $850 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده نوسان کششی متقارن Si-O-T (Si=Al یا Al) در ژئوپلیمر است که واکنش‌های تراکمی<sup>۱</sup> یا پلیمر شدن انجام گرفته است. به علاوه، ژئوپلیمر دارای نوار جذبی در  $1350$ – $850$  و  $2900$ – $3800 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد که نشان‌دهنده تشکیل ژل آلومینوسیلیکاتی می‌باشد (۳۶).

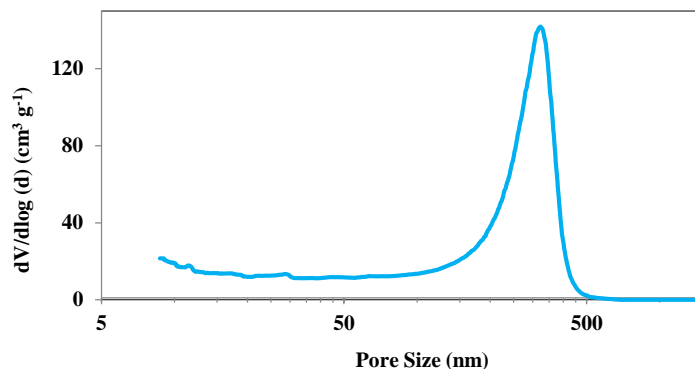
نوار جذب در  $1440 \text{ cm}^{-1}$  به حالت کشش نامتقارن O-C-O در  $\text{CO}_3^{2-}$  مربوط می‌شود (۳۷) که در ساختار نمونه ژئوپلیمر وجود دارد،



شکل ۳: طیف FT-IR از MK و نمونه سنتز شده از ۱۵ درصد SF،  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ،  $\text{H}_2\text{O}/\text{MK}=0.8$  و دمای عمل‌آوری  $60$  درجه سانتی‌گراد.

**Figure 3:** FTIR spectra of MK and prepared samples for 15 % SF,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of 1,  $\text{H}_2\text{O}/\text{MK}$  weight ratio of 0.8, and curing temperature of  $60$  °C.





شکل ۴: منحنی توزیع اندازه حفره نمونه غشا تهیه شده از ۱۵ درصد SF،  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ،  $\text{H}_2\text{O}/\text{MK}=0.8$  و دمای عمل آوری ۶۰ درجه سانتی‌گراد.

**Figure 4:** The pore size distributions of prepared membranes sample for 15 % SF,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of 1,  $\text{H}_2\text{O}/\text{MK}$  weight ratio of 0.8, and curing temperature of 60 °C.

جدول ۳: نتایج خلاصه شده از آزمون MIP.

**Table 3:** Summarized results from MIP.

Code	Average pore diameter (nm)	Porosity (%)	Total cumulative volume ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	Total specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mesopore (%) (2-50 nm)	Macropore (%) (> 50 nm)
Prepared membrane	327.64	33.50	260.86	11.55	3	97

جدول ۴: درصد وزنی اکسیدهای فلزی به دست آمده از آزمون EDS.

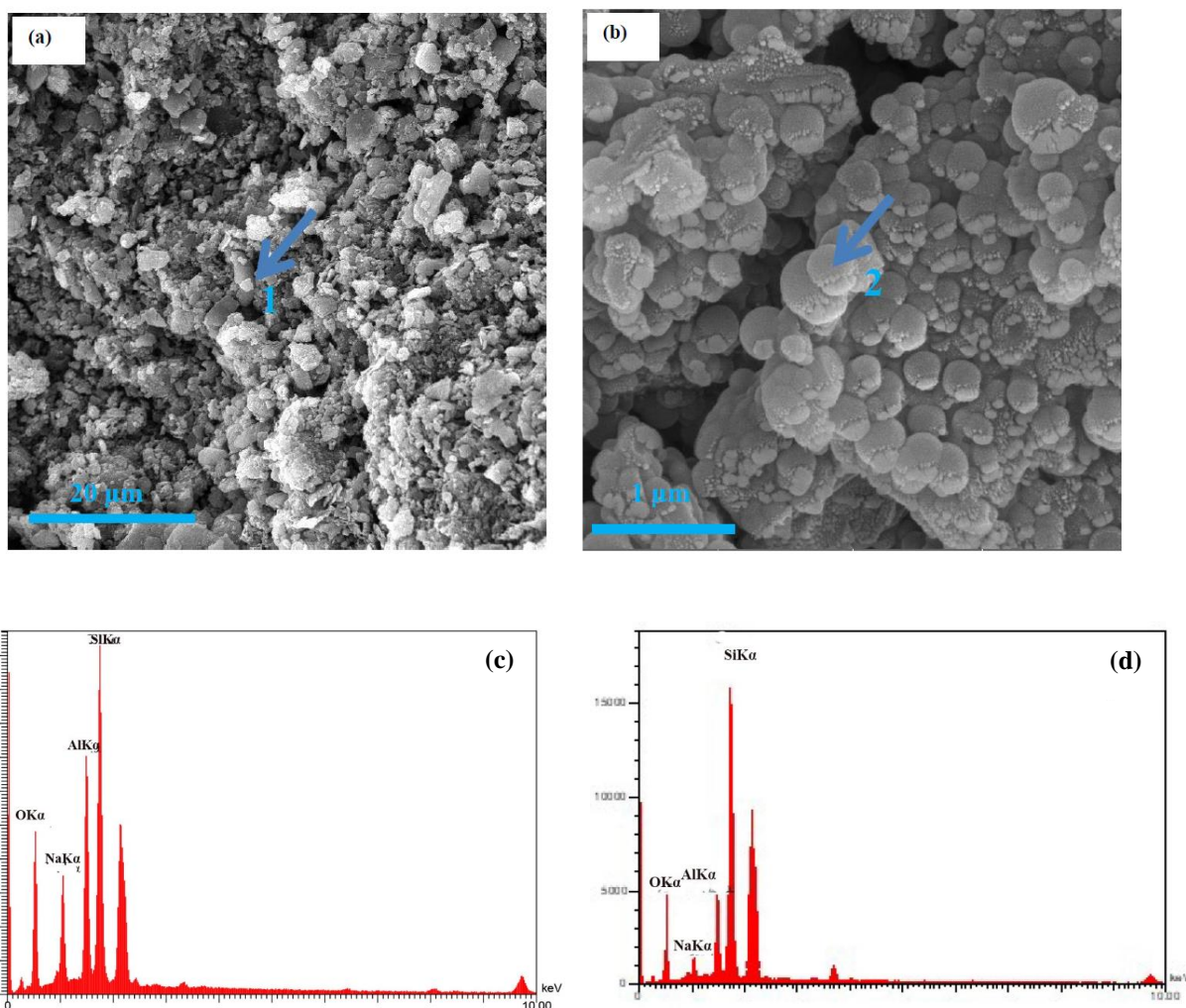
**Table 4:** The weight percentage of metal oxides obtained from EDS analysis.

Analysis position and sample name	Element (wt%)			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	
Position 1	30.00	60.00	10.00	3.43
Geopolymer prepared with 15% SF	31.45	49.37	19.18	2.70
Position 2	16.53	75.45	8.06	7.62

واکنش ندادن‌ای باشد که ممکن است با زمینه ژئوپلیمر کامپوزیت تشکیل دهد. استفاده از دوده سیلیس در ژئوپلیمرهای بر پایه متاکائولن نه تنها مقداری سیلیس برای پیشرفت واکنش‌های ژئوپلیمر شدن را تامین می‌کند، بلکه ذرات بسیار ریز را برای متراکم کردن ریزساختار از طریق اثر پرکنندگی وارد می‌نماید. تشکیل یک ریزساختار نسبتاً یکنواخت‌تر و متراکم‌تر از طریق پیشرفت واکنش‌های ژئوپلیمر شدن و اثر پرکنندگی، مقاومت فشاری کامپوزیت را بهبود می‌بخشد (۳۸). دیویدوویتس و همکارانش (۳۹) پیشنهاد دادند که ذرات SF کروی می‌توانند نانو کامپوزیتی تشکیل دهند که فاز اول آن شامل ذرات کروی حاوی دوده سیلیس با ابعاد کمتر از یک میکرون و فاز دوم شامل ساختار پلیمری پلی‌سیلانول قلیایی است که از اتصال عرضی یک یا چند پیوند سیالات (-Si-O-Al-O-) یا سیلوکسو (-Si-O-Si-O-) تشکیل می‌شود.

#### ۴-۱-۳- آزمون SEM

شکل ۵ تصویر SEM از ریزساختار نمونه غشای ژئوپلیمر در دو بزرگنمایی ۳۰۰۰ و ۵۰۰۰۰ را نشان می‌دهد. در شکل ۵ a ریزساختار متراکمی مشاهده می‌گردد. در تصویری با وضوح بالاتر در شکل ۵ b، وجود ذرات دوده سیلیس کروی واکنش ندادن و نیمه واکنش داده را نشان می‌دهد. نتایج EDS به دست آمده از موقعیت ۲ (شکل ۵ d) و جدول ۴ محتوای سیلیس بالا در این ذرات دوده سیلیس واکنش ندادن یا نیمه واکنش داده را تایید می‌کند. خطا (اختلاف) در نتایج EDS برای ذرات کروی سیلیس (مشاهده عنصر Al در آن) ممکن است به دلیل تداخل فازهای زیر یا مجاور به دلیل نفوذ پرتو ایکس باشد. با توجه به جدول ۴، از مقایسه درصد ترکیبات در موقعیت ۱ و درصد ترکیبات مورد استفاده برای سنتز ژئوپلیمر مشاهده می‌شود که نسبت مولی  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  بیشتر از نسبت مولی مورد استفاده برای تهیه ژئوپلیمر است. این ممکن است به دلیل  $\text{SiO}_2$



شکل ۵: تصویر SEM و نمودارهای EDS از غشا ژئوپلیمر سنتز شده از ۱۵ درصد SF،  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ،  $\text{H}_2\text{O}/\text{MK}=0.8$  و دمای عمل آوری ۶۰ درجه سانتی گراد، در (a) در بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر، (b) برابر، نمودار (c) از موقعیت ۱، (d) از موقعیت ۲.

**Figure 5:** SEM images and EDS element spectra of prepared membranes sample for 15 % SF,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of 1,  $\text{H}_2\text{O}/\text{MK}$  weight ratio of 0.8, and curing temperature of 60 °C. (a) at 3000x magnification, (b) 50000x magnification, EDS plot from (c) position 1, (d) position 2.

$$R_1 = 51.65 - 88.28Q - 1.4412S - 0.3503C + 58.58Q^2 + 0.006196C^2 \quad (1)$$

$$R_2 = 79.06 + 13.99Q - 1.354S + 0.3337C - 6.82Q - 0.002118C^2 + 1.099QS \quad (2)$$

نتایج ANOVA، ارائه شده در جدول ۷، برای ارزیابی اثر سرعت جریان خوراک، درصد SDS و غلظت متیلن آبی بر روی  $R_1$  و  $R_2$  انجام شد. از آنجایی که مقدار p برای مدل کمتر از ۰.۰۵ است، بنابراین مدل پیشنهادی با اطمینان بیش از ۹۵ درصد می‌تواند به خوبی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی نماید. همچنین، مدل ارائه شده برای پیش‌بینی پاسخ متغیرها از نظر آماری در محدوده قابل قبولی

### ۲-۳- نتایج طراحی آزمایش

۲۰ آزمایش با سه تکرار در نقطه مرکزی در این طراحی در جدول ۵ توسط نرم‌افزار ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود، مقادیر ضریب رگرسیون  $R^2$  برای پاسخ‌های  $R_1$  و  $R_2$  به ترتیب ۰.۹۹۹۲ و ۰.۹۸۵۶ می‌باشد، که نشان‌دهنده صحت مدل پیش‌بینی شده می‌باشد. مقادیر ضریب اصلاح شده ( $R^2$  (adj)) برای این دو مدل مناسب و با ضریب پیش‌بینی شده ( $R^2$  (pred)) تطابق دارد. معادله درجه دوم پیشنهادی توسط نرم‌افزار برای  $R_1$  و  $R_2$  در رابطه ۱ و ۲ ارائه می‌شود.

بیشتری نسبت به  $R_2$  دارد، زیرا مقدار  $P$  در  $R_1$  کمتر از مقدار آن در  $R_2$  دارد. همچنین  $Q^2$  و  $C^2$  نیز بر روی  $R_1$  و  $R_2$  اثرگذار است و مقدار  $P$  در  $Q^2$  برای پاسخ  $R_1$  کمتر از  $R_2$  می‌باشد بنابراین  $Q^2$  اثر بیشتری بر روی  $R_1$  دارد. برهمکنش دوتایی  $SQ$  با مقدار  $P$  کمتر از  $0,05$  فقط در پاسخ  $R_2$  مشاهده می‌شود. LOF برای  $R_1$  و  $R_2$  به ترتیب  $0,368$  و  $0,536$  بود که بزرگتر از  $0,05$  و معنی‌دار نمی‌باشد.

1- Lack of fit

قرار دارد (۴۰). در صورتی که مقدار  $p$  در آزمون عدم انطباق<sup>۱</sup> (LOF) بزرگتر از  $0,05$  باشد، معنی‌دار نمی‌باشد و از لحاظ آماری مورد قبول می‌باشد (۴۱). به طور کلی فرض بر این است که در صورتی که مقادیر  $p$  برای متغیرها و برهم‌کنش‌ها کمتر از  $0,05$  باشند آن مقادیر معنادار هستند. متغیری که مقدار  $p$  کمتری داشته باشد، تأثیر بیشتری بر پاسخ خواهد داشت. با توجه به جدول ۷، سرعت جریان خوراک و غلظت متیلن آبی با مقدار  $P$  برابر صفر، بیشترین تأثیر بر روی پاسخ  $R_1$  و  $R_2$  دارند. در حالی که مقدار SDS بر روی  $R_1$  تأثیر

جدول ۵: طراحی BBD و نتایج آن (پاسخ‌های واقعی و پیش‌بینی‌شده)

Table 5: BBD design and results (actual and predicted responses)

No.	Q (L/S)	S (%)	C (ppm)	$R_1$ (L/m <sup>2</sup> .h.bar)		$R_2$ (%)	
				Real	Predicted	Real	Predicted
1	1	5	60	17.0	16.03	98	97.35
2	0.5	5	100	42.0	42.28	92.20	92.51
3	1.5	2	60	49.0	50.15	97.77	97.68
4	1	8	20	6.0	5.75	90.10	90.01
5	0.5	8	60	11.8	12.19	90.50	90.31
6	1	2	20	13.7	15.05	90.95	91.54
7	1	5	60	16.5	15.94	97.53	97.35
8	0.5	5	20	10.0	11.30	85.31	86.15
9	1.5	5	20	40.0	39.96	92.30	91.99
10	0.5	2	18	15.4	16.20	89.02	88.06
11	1	8	100	37.0	36.73	96.81	96.38
12	1.5	5	100	71.3	70.94	98.63	98.36
13	1	5	60	16.0	15.94	97.00	97.35
14	1	2	100	45.7	46.03	97.47	97.91
15	1.5	8	60	40.0	40.8573	98.76	99.45

جدول ۶: مقدار ضریب رگرسیون، ضریب اصلاح‌شده و ضریب پیش‌بینی‌شده در طراحی BBD.

Table 6:  $R^2$ ,  $R^2$  (adj), and  $R^2$  (pred) value in BBD design.

Responses	$R^2$	$R^2$ (adj)	$R^2$ (pred)
$R_1$	0.9992	0.9987	0.9979
$R_2$	0.9856	0.9748	0.9168

جدول ۷: آنالیز ANOVA در طراحی BBD برای پاسخ  $R_1$  و  $R_2$ .

Table 7: Analysis of variance (ANOVA) of CCD for  $R_1$  and  $R_2$ :

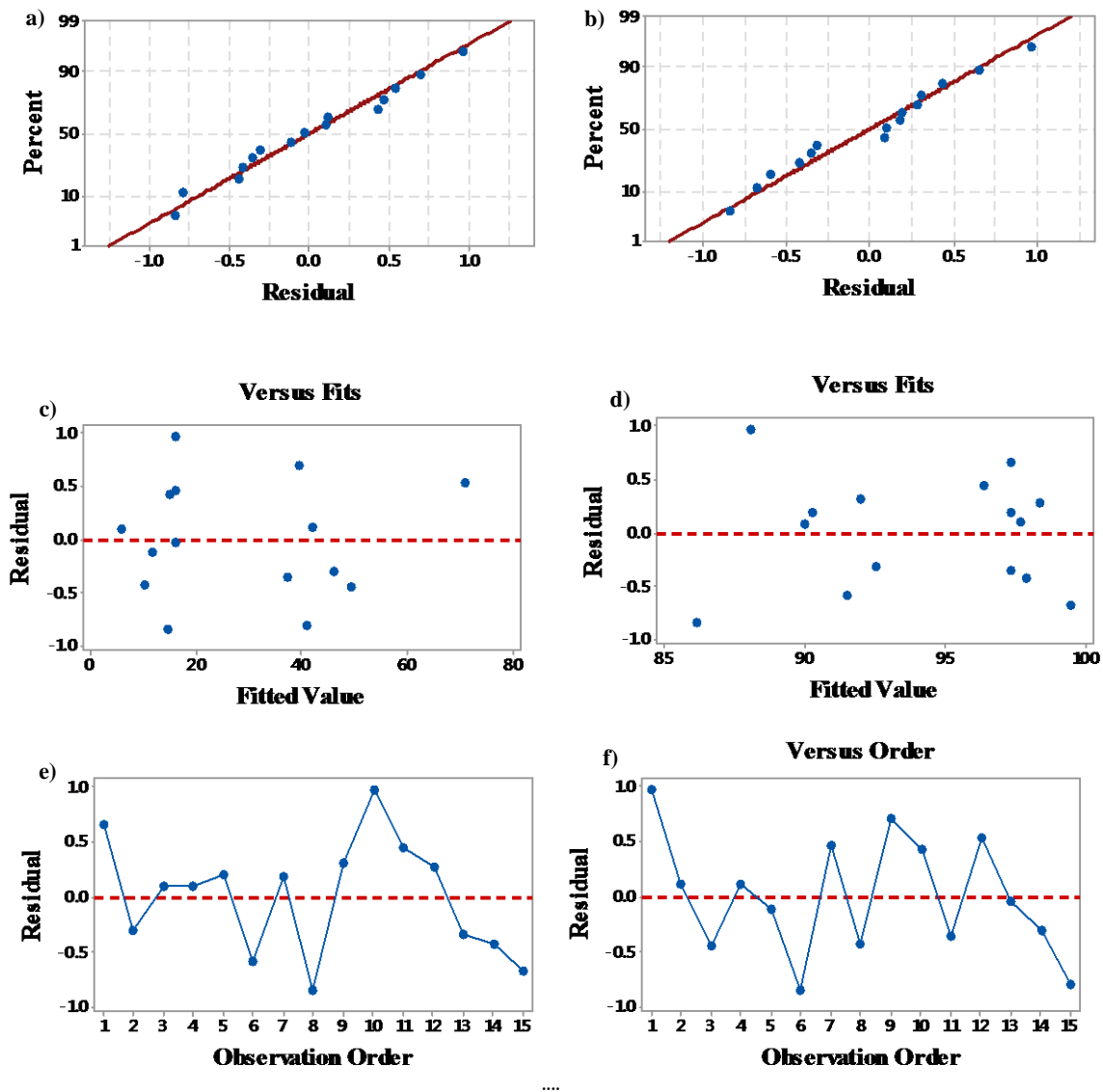
Source		DoF	Adj Sum of Squares (SS)	Adj Mean Square (MS)	F-value	p-value
Model	$R_1$	5	5012.38	1002.48	2213.71	0.00
	$R_2$	6	254.929	42.4882	91.39	0.00
Linear	$R_1$	3	4273.81	1424.60	3145.87	0.00
	$R_2$	3	172.512	57.50	123.6	0.00
Q	$R_1$	1	1574.89	1574.89	3477.74	0.00
	$R_2$	1	63.935	63.935	137.52	0.00
S	$R_1$	1	141.20	141.20	311.81	0.00
	$R_2$	1	4.382	4.382	9.42	$1.5 \times 10^{-2}$
C	$R_1$	1	2147.55	2147.55	4742.32	0.00
	$R_2$	1	85.091	85.090	183.02	0.00
Square	$R_1$	2	1195.35	597.67	1319.81	0.00
	$R_2$	5	49.08	24.5420	52.79	0.00
$Q^2$	$R_1$	1	791.24	791.24	1747.24	0.00
	$R_2$	1	10.711	10.71	23.04	$1 \times 10^{-3}$
$C^2$	$R_1$	1	330.94	330.94	730.80	0.00
	$R_2$	1	35.21	35.21	75.74	0.00
2-Way Interaction	$R_1$	-	-	-	-	-
	$R_2$	1	9.58	9.58	20.61	$2 \times 10^{-3}$
SQ	$R_1$	-	-	-	-	-
	$R_2$	1	9.582	9.582	20.61	$2 \times 10^{-3}$
Error	$R_1$	9	4.08	0.45	-	-
	$R_2$	8	3.719	0.46	0.536	-
Lack-of-Fit	$R_1$	7	3.58	0.51	2.04	0.368
	$R_2$	6	3.22	0.54	0.35	0.536
Pure Error	$R_1$	2	0.50	0.21	-	-
	$R_2$	4	0.14	0.009	-	-
Total	$R_1$	14	5016.46	-	-	-
	$R_2$	14	258.649	-	-	-

نمودارهای باقیماندهها در مقابل برازش<sup>۳</sup> (شکل d, e) و نمودار باقیماندهها در مقابل درجه<sup>۴</sup> (شکل e, f) نشان می‌دهد که باقیماندهها مستقل هستند، زیرا به طور تصادفی در دو طرف خط صفر توزیع شده‌اند (۴۲).

نمودارهای باقیمانده<sup>۱</sup> برای  $R_1$  و  $R_2$  در شکل ۵ نشان داده شده است. در نمودار احتمال عادی<sup>۲</sup> (شکل a, b)، تمام نقاط حول خط قرار گرفته‌اند که توزیع نرمال باقیماندهها را نشان می‌دهد. به علاوه،

3- Residual versus the fit  
4- Residuals versus the ordered

1- Residual plots  
2- Normal probability plot



شکل ۶: نمودارهای باقی مانده مدل، (a, b) احتمال نرمال برای  $R_1$  و  $R_2$ ، (c, d) نمودار باقی مانده و مقادیر پیش‌بینی شده برای  $R_1$  و  $R_2$ ، (e, f) نمودار باقی مانده و درجه برای  $R_1$  و  $R_2$ .

Figure 6: Residual plots of the model:(a, b) Normal probability for  $R_1$  and  $R_2$ , (c, d) Scatter plot of residual and predicted values for  $R_1$  and  $R_2$ , (e, f) Scatter plot of residual and order for  $R_1$ ,  $R_2$ .

را کاهش می‌دهد. بنابراین رسوب ذرات و تشکیل کیک روی سطح غشا کاهش و بنابراین  $R_1$  و  $R_2$  افزایش می‌یابد. در سرعت جریان کم‌تر از ۱ l/min (مطابق b، ۷)، افزایش SDS سبب افزایش گرانیروی خوراک و کاهش شار تراوه می‌شود. گویچه‌های روغنی تشکیل شده به دلیل سرعت جریان پایین خوراک تشکیل لایه کیک را می‌دهند و بنابراین تراوایی در این قسمت کم‌تر از ۱۰ l/m<sup>2</sup>.h.bar می‌شود. در سرعت جریان خوراک بالاتر از ۱ l/min، تغییرات SDS بر روی  $R_1$

اثرات متغیرهای عملیاتی از جمله سرعت جریان خوراک، مقدار SDS و غلظت متیلن بلو بر روی  $R_1$  و  $R_2$  در شکل ۷ نشان داده شده است. اثر دو متغیر عملیاتی (سرعت جریان خوراک و مقدار SDS) در غلظت ثابت ماده رنگزا ۶۰ ppm (نقطه مرکزی) بر روی  $R_1$  و  $R_2$  مورد بررسی قرار گرفتند (شکل a، ۷). با افزایش جریان خوراک نیروهای برشی اعمال شده توسط جریان مایع بر روی سطح غشا افزایش می‌یابد و قطبش غلظتی در گویچه‌های روغنی ایجاد شده

ماده رنگزا MB می‌تواند از غشا عبور نماید و مقدار  $R_2$  کاهش یابد. با افزایش غلظت MB، گویچه‌های روغن با قطر بزرگ‌تر ایجاد می‌شود و بیشتر مولکول‌های MB در فاز روغنی قرار می‌گیرند، بنابراین گزینش‌پذیری و مقدار  $R_2$  افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۲ h، در غلظت متیلن آبی بالاتر از ۶۰ ppm و مقدار SDS کم‌تر از ۵ درصد، مقدار  $R_2$  به بیش از ۹۸ درصد خواهد رسید.

تغییر مقدار سرعت جریان خوراک و غلظت متیلن آبی بر روی پاسخ  $R_1$  و  $R_2$  در شکل ۷ i، k مشاهده می‌شود. با افزایش سرعت جریان خوراک و غلظت متیلن آبی، مقدار  $R_1$  افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۷ j، در غلظت بالای بیشینه ۱۰۰ ppm از متیلن بلو و مقدار سرعت جریان خوراک بیشینه ۱،۵ l/min مقدار  $R_1$  به بیش از ۷۰ l/m<sup>2</sup>.h.bar می‌رسد. با توجه به شکل ۷ L، در غلظت متیلن آبی بالاتر از ۶۰ ppm و سرعت جریان خوراک بالاتر از ۱ l/min، مقدار  $R_2$  به بیش از ۹۸ درصد می‌رسد.

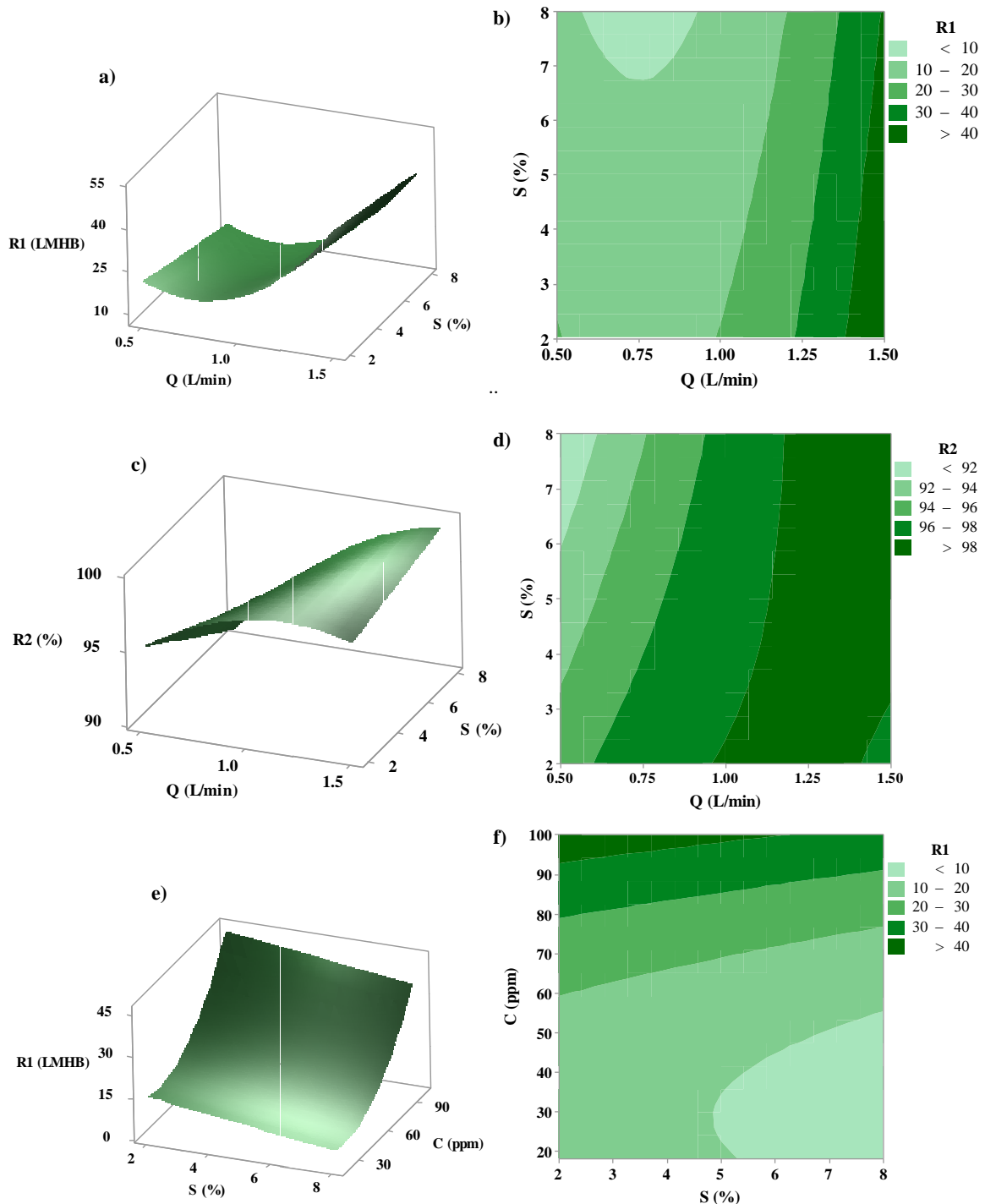
در بهینه‌سازی پاسخ  $R_1$ ، بیشترین مقدار تراوایی ۷۵،۰۸ l/m<sup>2</sup>.h.bar در سرعت جریان خوراک ۱،۵ l/min، مقدار SDS برابر ۲ درصد و غلظت متیلن آبی ۱۰۰ ppm ایجاد شد. در بهینه‌سازی پاسخ  $R_2$ ، بیشترین مقدار پس‌زنی ۱۰۰ درصد در سرعت جریان خوراک ۱،۵ l/min، مقدار SDS برابر ۸ درصد و غلظت متیلن آبی ۷۸،۹۸ ppm حاصل شد. برای بهینه‌سازی هم‌زمان دو پاسخ در مقدار بیشینه، سرعت جریان خوراک ۱،۵ l/min، مقدار SDS برابر ۵،۳۳ درصد و غلظت متیلن آبی ۱۰۰ ppm می‌باشد که مقدار پاسخ  $R_1$  برابر ۷۰،۲۸ l/m<sup>2</sup>.h.bar با مطلوبیت<sup>۱</sup> برابر ۰،۹۸ و مقدار پاسخ  $R_2$  برابر ۹۸،۴۵ درصد با مطلوبیت برابر ۰،۹۷ است. برای اعتبارسنجی شرایط بهینه پیش‌بینی شده مدل، فیلتراسیون غشایی در شرایط پیش‌بینی شده با استفاده از امولسیون روغنی و ماده رنگزای متین آبی انجام شد و پاسخ‌های ۱R و ۲R تعیین شد. ۱R و ۲R واقعی به ترتیب ۲ l/m.h.bar، ۶۹،۴ و ۹۷،۲۰ درصد اندازه‌گیری شدند، که خطای ۱،۲۵ و ۱،۲۷ درصد را دارد، که مطابقت خوبی با مقادیر پیش‌بینی شده مدل نشان می‌دهد.

مقایسه نتایج غشا ژئوپلیمری مورد بحث در این مقاله با تحقیقات دیگر از جدول ۸ نشان می‌دهد که در فرآیند نانوفیلتراسیون با توجه به این که قطر حفرات کوچک است، جداسازی نیاز به فشار بالاتری دارد که سبب می‌شود هزینه فرآیند بالاتر رود. همچنین شار تراوایی در فرآیند نانوفیلتراسیون نسبت به فرآیند اولترافیلتراسیون بهبود یافته مایسلی بسیار پایین‌تر می‌باشد. در این مقاله با استفاده از غشا جدید ژئوپلیمری و روش امولسیون روغنی درصد بالایی از حذف ماده رنگزای متیلن آبی (۹۸ درصد) در شار تراوایی خوبی حاصل شده است.

(در ۱،۲۵ l/min و  $Q=1$ ) بسیار چشمگیر نمی‌باشد، اما در lit/min ۱،۵، در SDS مقدار کم‌تر (۵-۲ درصد)، مقدار  $R_1$  به بیش از ۴۰ l/m<sup>2</sup>.h.bar می‌رسد. در هنگامی که مقدار SDS کم باشد، بیشتر ماده فعال سطحی برای پایداری گویچه‌های روغنی استفاده می‌شود و مقدار کمی مونومر SDS آزاد در محلول ایجاد می‌شود. سر دارای بار منفی SDS (آب دوست) با غشا ژئوپلیمری دارای بار منفی، دافعه الکتروستاتیکی دارند که باعث می‌شود این گویچه‌های روغن از سطح غشا دور و وارد توده مایع شوند و گرفتگی روی سطح غشا را کاهش می‌دهد. با افزایش مقدار SDS، غلظت بیشتری از مونومرهای SDS در محلول وجود دارد که به علت منفی بودن آن با سطح غشا دافعه داشته و بنابراین گرفتگی روی غشا را تغییر نمی‌دهد. پس شار تراوایی تغییر چندانی نمی‌کند، اما به واسطه افزایش گرانیروی به علت افزایش SDS، کمی کاهش در تراوایی مشاهده می‌شود. با توجه به شکل ۷ d، در سرعت جریان خوراک بالای ۱ lit/min و در تمامی درصدهای SDS مقدار  $R_2$  به بالای ۹۸ درصد می‌رسد. با افزایش مقدار SDS و تشکیل گویچه‌های روغنی بیشتر و به دام افتادن ماده رنگزای بیشتری در فاز روغنی، مقدار  $R_2$  افزایش می‌یابد.

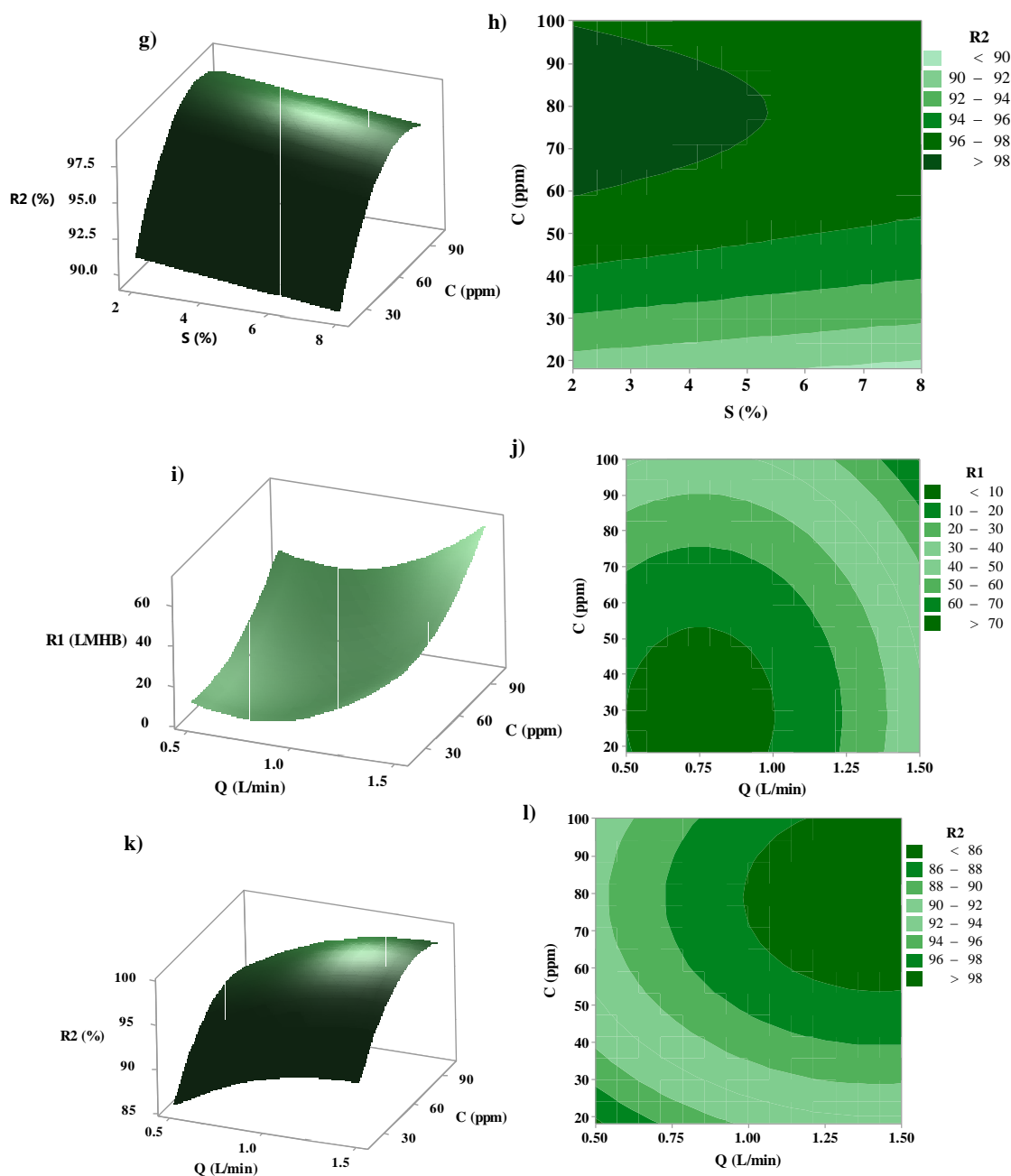
شکل ۷ e، g تاثیر غلظت متیلن آبی و مقدار SDS را روی  $R_1$  و  $R_2$  نشان می‌دهد. با افزایش غلظت متیلن بلو از ۲۰ به ۱۰۰ ppm، مقدار  $R_1$  افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۸ a مشاهده می‌شود که ماده فعال سطحی دارای یک سر آب دوست آنیونی و یک دم آب گریز می‌باشد. با توجه به این که SDS در غلظت بالاتر از غلظت بحرانی مایسل (cmc) است بنابراین مایسل‌هایی در فاز محلول تشکیل می‌شود. در شکل ۸ b مشاهده می‌شود که این مایسل‌ها با سر آب دوست دارای بار منفی توسط نیروی الکتروستاتیک به ماده رنگزای کاتیونی MB متصل می‌شوند و مولکول‌های متیلن بلو را جذب می‌نمایند. از طرف دیگر دم آب گریز آن به روغن موجود در خوراک متصل می‌شود. در واقع SDS می‌تواند مولکول‌های ماده رنگزا را به فاز روغنی وارد نماید و بنابراین ماده رنگزا در دام روغن افتاده و می‌تواند توسط غشای MF جداسازی انجام شود. افزایش غلظت ماده رنگزا باعث خنثی شدن بار گویچه‌های روغنی شده و قطر گویچه‌های روغنی را افزایش می‌دهد. افزایش قطر گویچه‌های روغنی، سبب کاهش گرانیروی خوراک (۴۳) و افزایش شار تراوایی می‌شود. با توجه به شکل ۷ f، در مقدار SDS کم‌تر از ۵ درصد و غلظت ماده رنگزای بالاتر از ۹۰ ppm، مقدار  $R_1$  به بیش از ۴۰ l/m<sup>2</sup>.h.bar می‌رسد. با توجه به شکل ۷ e، با افزایش SDS مقدار  $R_2$  کاهش و با افزایش غلظت ماده رنگزا مقدار  $R_2$  افزایش می‌یابد. ممکن است، غلظت‌های بالای SDS سبب تغییر شکل مایسل‌ها شود (۴۴) که این موضوع سبب می‌شود ماده رنگزای کمتری در فاز روغنی وارد شود و بنابراین

1- desirability



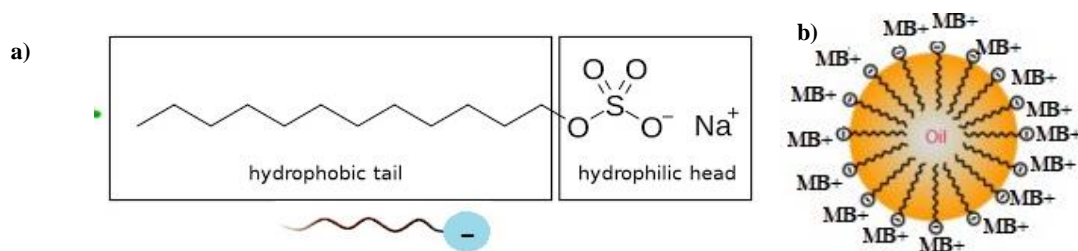
شکل ۷: نمودارهای سطح پاسخ سه‌بعدی و نمودارهای کانتور دوبعدی برای، (a، b) برهم‌کنش بین سرعت جریان خوراک و مقدار SDS برای  $R_1$  در مقدار ثابت غلظت متیلن آبی ۶۰ ppm، (c، d) برهم‌کنش بین سرعت جریان خوراک و مقدار SDS برای  $R_2$  در مقدار ثابت غلظت متیلن آبی ۶۰ ppm، (e، f) برهم‌کنش مقدار SDS و غلظت متیلن آبی برای  $R_1$  در مقدار ثابت سرعت جریان خوراک  $1 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ، (g، h) برهم‌کنش مقدار SDS و غلظت متیلن آبی برای  $R_2$  در مقدار ثابت سرعت جریان خوراک  $1 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ ، (i، j) برهم‌کنش بین سرعت جریان خوراک و غلظت متیلن آبی برای  $R_1$  در مقدار ثابت SDS برابر ۵ درصد، (k، l) برهم‌کنش بین سرعت جریان خوراک و غلظت متیلن آبی برای  $R_2$  در مقدار ثابت SDS برابر ۵ درصد.

**Figure 7:** The 3D response surface plots and the 2D contour plots for (a, b) interaction between feed flow rate and SDS content for  $R_1$  at constant methylene blue concentrations of 60 ppm, (c, d) an interaction between feed flow rate and SDS content for  $R_2$  at constant methylene blue concentrations of 60 ppm, (e, f) an interaction between SDS content and methylene blue concentration for  $R_1$  at a constant feed flow rate of  $1 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ , (g, h) an interaction between SDS content and methylene blue concentration for  $R_2$  at a constant feed flow rate of  $1 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ , (i, j) an interaction between feed flow rate and methylene blue concentrations for  $R_1$  at a constant SDS content of 5 %, (k, l) an interaction between feed flow rate and methylene blue concentrations for  $R_2$  at a constant SDS content of 5 %.



شکل ۷: ادامه.

Figure 7: Continue.



شکل ۸: a) ساختار شیمیایی SDS و b) شمایی از گویچه روغنی تشکیل شده.

Figure 8: a) The chemical structure of SDS and b) the Schematic of the droplet oil formation.



جدول ۸: مقایسه نتایج این مقاله با غشاهای دیگر از فرآیند نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون بهبودیافته مایسلی برای حذف ماده رنگزای متیلن بلو.

Table 8: Comparison of the results of this work with other recorded results of nanofiltration and micellar-enhanced ultrafiltration processes for removal of methylene blue.

No.	Membrane and process type	Pure Water Permeability (L/m <sup>2</sup> .h.bar)	Pore diameter (nm) or MWCO (KD)	Permeability (L/m <sup>2</sup> .h.bar)	Feed pressure (bar)	Dye Concentration (ppm)	Rejection (%)	Ref.
1	Multi-channel tubular ceramic membrane (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> ) in nanofiltration process	5	1.5	1.6	3	500	99	[45]
2	Hollow fiber ultrafiltration membrane (Polysulfone) in micellar-enhanced ultrafiltration with SDS surfactant	-	10 KD	43	0.3	40	98	[44]
3	Cellulose membrane in micellar-enhanced ultrafiltration with SDS surfactant	-	10 KD	75	1.4	20	96	[46]
4	Metakaolin-based geopolymer	100	327.64 nm	70.28	1.2	100	98.45	This work

باکس بنکن استفاده شد تا متغیرهای عملیاتی نظیر مقدار SDS، غلظت ماده رنگزا و سرعت جریان خوراک بر روی دو پاسخ شار تراوایی غشا و درصد حذف ماده رنگزای متیلن آبی به مقدار بیشینه خود دست یابند. با توجه به نتایج، در سرعت جریان خوراک ۱،۵ l/min، مقدار SDS برابر ۵،۳۳ درصد و غلظت متیلن آبی ۱۰۰ ppm، مقدار پاسخ R<sub>1</sub> و R<sub>2</sub> به ترتیب ۷۰،۲۸ و ۹۸،۴۵ درصد می‌باشد. هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله مقطع دکتری می‌باشد. نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر و پژوهشگاه رنگ قدردانی می‌نمایند.

1 Binder

#### ۴- نتیجه‌گیری

غشا ژئوپلیمری MF توسط پیش‌ماده متاکائولن و ماده فعال‌ساز شامل مخلوط دوده سیلیس و هیدروکسید سدیم تهیه و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج XRD و FTIR نشان می‌دهد که فاز بی‌شکل جدیدی از واکنش متاکائولن و ماده فعال‌ساز ایجاد شده است که ژئوپلیمر می‌باشد و دارای خاصیت چسباننده<sup>۱</sup> سیمانی می‌باشد. نتایج SEM و MIP از غشا ژئوپلیمری با ۱۵ درصد وزنی از SF نشان می‌دهد که ذرات SF در ساختار ژئوپلیمر سبب ایجاد ماکروحفراتی شده است که میانگین اندازه حفره ۳۲۷ نانومتر می‌باشد. به منظور حذف ماده رنگزا متیلن آبی با استفاده از این غشا از روش جدید امولسیون روغنی استفاده شد. در این حالت از ماده فعال سطحی آنیونی SDS استفاده شد که کمک می‌نماید تا مایسلی را شکل دهد و ماده رنگزای متیلن آبی به فاز روغنی انتقال یابد و ذرات ریز (نانویی) متیلن آبی در گویچه‌های روغنی با اندازه میکرونی قرار گیرند تا بتوانند با استفاده از غشا MF حذف شوند. به منظور بهینه‌سازی فرآیند غشایی از طراحی

#### ۵- مراجع

- Voulvoulis N. Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. *Curr Opin Environ Sci Heal.* 2018;2:32-45. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.01.005>.
- Bes-Piá A, Iborra-Clar MI, Iborra-Clar A, Mendoza-Roca JA, Cuartas-Urbe B, Alcaina-Miranda MI. Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. *Desalin.* 2005;178:343-349. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.044>.
- Benosmane N, Boutemour B, Hamdi SM, Hamdi M. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions using polymer inclusion membrane technology. *Appl Water Sci.* 2022;12:1-11. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01627-1>.
- Huang J, Zhou C, Zeng G, Li X, Niu J, Huang H. Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane. *J Memb. Sci.* 2010;365:138-144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.052>.
- Ebrahimi M, Kujawski W, Fatyeyeva K. fabrication of polyamide-6 membranes—the effect of gelation time towards their morphological, physical, and transport properties. *Membranes (Basel).* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/membranes12030315>
- Mulder M. Basic principles of membrane technology, Boston; London: Kluwer Academic Publishers; 1996.
- Oshani F, Allahverd A. Ceramic membranes and their

- application in treatment of dye containing wastewaters. *J Stud Color World*. 2018;8(3):71–88.  
<https://doi.org/10.1016/20.1001.1.22517278.1397>
8. Schwarze M, Schaefer L, Chiappisi L, Gradzielski M. Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of methylene blue with carboxylate surfactants. *Sep Purif Technol*. 2018;199:20–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01>.
  9. Gohil JM, Choudhury RR. *Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Materials for Membrane Separation Applications*. Elsevier;2021.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0>.
  10. Abd El-Ghaffar MA, Tieama HA. a review of membranes classifications, configurations, surface modifications, characteristics and its applications in water purification. *Chem Biomol Eng*. 2017;2:57–82.  
<https://doi.org/10.11648/j.cbe.20170202>.
  11. Fard AK, McKay G, Buekenhoudt A, Al Sulaiti H, Motmans F, Khraisheh M, et al. inorganic membranes: preparation and application for water treatment and desalination. *Mater*. (Basel). 2018;11.  
<https://doi.org/10.3390/ma11010074>.
  12. Sadiq M, Naveed A, Arif M, Hassan S, Afridi S, Asif M, et al. Geopolymerization: A promising technique for membrane synthesis. *Mater. Res. Express*. 2021;8:112002.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac30e4>.
  13. Maleki A, Mohammad M, Emdadi Z, Asim N, Azizi M, Safaei J. Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. *Arab J Chem*. 2020;13:3017–3025.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.011>.
  14. Xu MXue, He Y, Liu Zh, Tong Z, Cui X. Preparation of geopolymer inorganic membrane and purification of pulp-papermaking green liquor. *Appl. Clay Sci*. 2019;168:269–275.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.024>.
  15. Zhang Y, Liu L. Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. *Particuology*. 2013;11:353–358.
  16. Najafi Kani E, Allahverdi A, Provis JL. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. *Cem. Concr. Compos*. 2012;34:25–33.
  17. Rocha Tda S, Dias DP, França FCC, Guerra RRde S. Marques LRda. Metakaolin-based geopolymer mortars with different. 2018;178:453–461.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.172>.
  18. Nmiri A, Duc M, Hamdi N, Yazoghli-marzouk O, Srasra E. Replacement of alkali silicate solution with silica fume in metakaolin-based geopolymers. *Int. J. Miner. Metall. Mater*. 2019;26:555–564.  
<https://doi.org/10.1007/s12613-019-1764-2>.
  19. Xu MXue, He Y, Wang CQun, He Xfeng, He Xqing, Liu J, et al. Preparation and characterization of a self-supporting inorganic membrane based on metakaolin-based geopolymers. *Appl. Clay Sci*. 2015;115:254–259.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.019>
  20. Naveed A, Saeed F, Khraisheh M, Al Bakri M, Noor-Ul-Amin, Gul S. Porosity control of self-supported geopolymeric membrane through hydrogen peroxide and starch additives. *Desalin. Water Treat*. 2019;152:11–15.  
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23895>.
  21. Khattak AN, Amin N, Khraisheh MAM. Desalination and water treatment synthesis and characterization of fly ash based geopolymeric membrane for produced water treatment. *Desalin Water Treat*. 2019;161:126–131.  
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24283>.
  22. Xua M. X, He Y, Tong ZF, Cui XM. Preparation of geopolymer inorganic membrane and purification of pulp-papermaking liquor. *Appl Clay Sci*. 2019;168:269–275.
  23. Ge Y, Yuan Y, Wang K, He Y, Cui X. Preparation of geopolymer-based inorganic membrane for removing Ni<sup>2+</sup> from wastewater. *J Hazard Mater*. 2015;299:711–718.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.024>.
  24. Cheng H, Lin KL, Cui R, Hwang CL, Chang YM, Cheng TW. The effects of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst-metakaolin based geopolymers. *Constr Build Mater*. 2015;95:710–720.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.028>.
  25. Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, Van Deventer JSJ. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*. 2005; 269: 47–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>.
  26. Oshani F, Allahverdi A, Kargari A, Norouzbeigi R, Mahmoodi NM. Effect of preparation parameters on properties of metakaolin-based geopolymer activated by silica fume- sodium hydroxide alkaline blend. *J Build Eng*. 2022;60:104984.  
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104984>.
  27. Davidovits J. Geopolymers Based on Natural and Synthetic Metakaolin a Critical Review: Ceramic Engineering and Science, In: Proceedings of the 41st International Conference on Advanced Ceramics and Composites; Geopolymer Institute; 2018:201–214.
  28. Tomczak W, Gryta M. Clarification of 1,3-propanediol fermentation broths by using a ceramic fine UF membrane. *Membranes (Basel)*. 2020;10:319.  
<https://doi.org/10.3390/membranes10110319>
  29. Mah KH, Yusof HW, Seman MNA, Jalanni NA, Zainol N. Study on factors affecting separation of xylose from glucose by nanofiltration using composite membrane developed from triethanolamine (TEOA) and trimesoyl chloride (TMC). *J Eng Sci Technol*. 2015;10:92–100.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA12628F>.
  30. Ullah M, Shah LA, Sayed M, Siddiq M, Amin NU. Micellar supported ultrafiltration of malachite green: experimental verification of theoretical approach. *Zeitschrift Fur Phys Chemie*. 2019;233:289–301.  
<https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1068>.
  31. Zhang Z, Wang H, Provis JL, Bullen F, Reid A, Zhu Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochim Acta*. 2012;539:23–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>.
  32. Khale D, Chaudhary R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review *J Mater Sci*. 2007;42:729–746.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>.
  33. Chen L, Wang Z, Wang Y, Feng J. Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer membranes for gas separation applications. *J Membr Sci*. 2018;549:1–9.  
<https://doi.org/10.3390/ma9090767>.
  34. Ivanović M, Kljajević Lj, Nenadović M, Bundaleski N, Vukanaca I, Todorović B, et al. Physicochemical and radiological characterization of kaolin and its polymerization products. *Mater. de Construcción*. 2018;68:1–10.  
<https://doi.org/10.3989/mc.2018.00517>.

35. Nmiri A, Yazoghli-marzouk O, Duc M. Temperature effect on mechanical and physical properties of Na or K alkaline silicate activated metakaolin-based geopolymers. *Ital J Eng Geol Environ*. 2016;1(16):5-15. <https://doi.org/10.4408/IJEGE.2016-01.O-01>.
36. Pimraksa ID K, Setthaya N, Thala M, Chindaprasirt P, Murayama ID M. Geopolymer/ Zeolite composite materials with adsorptive and photocatalytic properties for dye removal. *PLoS One*. 2020;15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0241603>
37. Wan Q, Rao F, Song S, García RE, Estrella RM, Patiño CL, et al. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cem Concr Compos*. 2017;79:45-52. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>.
38. Dutta D, Thokchom S, Ghosh P, Ghosh S. Effect of silica fume additions on porosity of fly ash geopolymers. *J Eng Appl Sci*. 2010;5:74-79.
39. Davidovits J, Resins G. Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly ( silate ) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: *Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, Geopolymer 2005 Conference, Saint-Quentin, France: Geopolymer Institute; 2005. 9-16.*
40. Tohidian E, Zokaee Ashtiani F, Kargari A. Optimization of the condition for the fabrication of a two-layer integrated skin polyetherimide nanofiltration membrane. *J Water Process Eng*. 2020;34:101176. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101176>
41. Sadeghian M, Sadeghi M, Hesampour M, Moheb A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize the preparation of a novel composite membrane based on polyethersulfone (PES) and graphene oxide (GO) for gas separation applications. *J Membr Sci*. 2022;643:119-131. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.919607>.
42. Salar-García MJ, de Ramón-Fernández A, Ortiz-Martínez VM, Ruiz-Fernández D, Ieropoulos I. Towards the optimisation of ceramic-based microbial fuel cells: A three-factor three-level response surface analysis design. *Biochem Eng J*. 2019;144:119-124. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.01.015>.
43. Raya SA, Mohd Saaid I, Abbas Ahmed A, Abubakar Umar A. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. *J Pet Explor Prod Technol*. 2020;10:1711-1728. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00830-7>.
44. Zeng GM, Li X, Huang JH, Zhang C, Zhou CF, Niu J, et al. Micellar-enhanced ultrafiltration of cadmium and methylene blue in synthetic wastewater using SDS. *J Hazard Mater*. 2011;185:1304-1310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.046>.
45. Chen P, Ma X, Zhong Zh, Zhang F, Xing W, Fan Y. Performance of ceramic nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Desalin*. 2017;404:102-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.014>.
46. Zaghbani N, Hafiane A, Dhahbi M. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Sep Purif Technol*. 2007;55:117-124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.11.008>.

**How to cite this article:**

Oshani F, Norouzbeigi R, Kargari A, Mahmoodi NM. Metakaolin-based Geopolymer Microfiltration Membrane for Removing Dye with Oil Emulsion Method. *J Color Sci Tech*. 2023;17(2):123-141. DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.3.4. [In Persian].