

Fabrication and Enhancing the Water Flux and Antifouling Performance of Poly(vinyl chloride) Membrane Using Halloysite/Zinc Oxide Nanocomposite Incorporation

Mostafa Teimoori, Sayed Mohsen Hosseini*, Fahime Parvizian*, and Mina Afshari

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Arak, 38156-8-8349, Iran

Received: 5 January 2026, accepted: 7 June 2026

ABSTRACT

Hypothesis: Poly(vinyl chloride) (PVC)-based ultrafiltration membrane was fabricated and modified through incorporation of halloysite nanotube/zinc oxide (HNT/ZnO) nanocomposite into the membrane matrix. The effect of using the prepared nanocomposite in the membrane structure on the surface hydrophilicity, porosity, water content, surface roughness, separation rate, flux, fouling resistance, and membrane flux recovery was evaluated.

Methods: The HNT/ZnO nanocomposite was synthesized via a co-precipitation method and subsequently characterized using field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), and X-ray diffraction (XRD) analyses. The ultrafiltration membranes were fabricated using the phase inversion technique. The physicochemical and morphological properties of the prepared membranes were investigated by the FESEM, ATR-FTIR, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and atomic force microscopy (AFM). In addition, membrane porosity, water uptake, surface roughness, contact angle, pure water flux, and flux recovery ratio (FRR) were evaluated.

Findings: The results demonstrated that modification of the membrane with the HNT/ZnO nanocomposite significantly enhanced the surface hydrophilicity and increased the pure water flux by approximately three times compared with the pristine PVC membrane. Increasing the nanocomposite loading up to 0.75% (by wt) improved key membrane properties, including hydrophilicity, porosity, water uptake, and mean pore size, thereby enhancing the overall filtration performance. The highest flux recovery ratio (FRR \approx 64.4%) was achieved for the modified membrane containing 0.75% (by wt) nanocomposite, whereas further increases in nanocomposite concentration resulted in a decline in FRR values. Moreover, the modified membrane exhibited substantially higher protein solution flux and superior antifouling performance compared with the pristine PVC membrane. Evaluation of membrane performance in milk protein concentration and reuse applications revealed that the modified ultrafiltration membrane possessed higher permeability and greater fouling resistance than the unmodified membrane. These findings highlight the potential of HNT/ZnO-incorporated PVC ultrafiltration membranes for efficient protein separation and sustainable membrane-based wastewater treatment applications.

Keywords:

ultrafiltration,
nanocomposite,
halloysite/zinc oxide,
flux recovery ratio (FRR),
antifouling property

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: S-Hosseini@Araku.ac.ir;

F-Parvizian@Araku.ac.ir

Please cite this article using:

Teimoori M., Hosseini S.M., Parvizian F., and Afshari M., Fabrication and Enhancing the Water Flux and Antifouling Performance of Poly(vinyl chloride) Membrane Using Halloysite/Zinc Oxide Nanocomposite Incorporation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 381-400, 2026.

ساخت و بهبود شار آب و کارایی ضد جرم گرفتگی غشای پلی(وینیل کلرید) با استفاده از نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید

مصطفی تیموری، سید محسن حسینی*، فهیمه پرویزیان*، مینا افشاری

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۳۴۹-۸-۳۸۱۵۶

دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۱۵، پذیرش: ۱۴۰۵/۳/۱۷

چکیده

فرضیه: در این پژوهش ساخت و اصلاح غشای فراصافشی بر پایه پلی(وینیل کلرید) با استفاده از جادادن نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید (HNT/ZNO) در بدنه غشا انجام شد. اثر به کارگیری نانوکامپوزیت تهیه شده در ساختار غشا بر مقدار آب دوستی، تخلخل، محتوای آب، زبری سطح، مقدار جداسازی، شار عبوری، مقاومت در برابر گرفتگی و بازیابی شار ارزیابی شد. **روش‌ها:** نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید با روش هم‌رسوبی سنتز و به کمک آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری بازتاب تضعیف شده (ATR-FTIR) و پراش پرتو X (XRD) بررسی شد. همچنین غشاها با روش تغییر فاز ساخته شد و مشخصات غشاهای تهیه شده با آزمون‌های ATR-FTR، FE-SEM، طیف‌سنجی پاشنده انرژی پرتو X (EDX)، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مطالعه شد. همچنین مقدار تخلخل، محتوای آب، زبری سطح، زاویه تماس، شار آب و نسبت بازیابی شار غشاهای سنتزی بررسی شد **یافته‌ها:** نتایج مطالعه نشان داد، اصلاح غشا با نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید موجب افزایش آب دوستی سطح و افزایش حدود سه برابر شار آب خالص نسبت به غشای خالص پلی(وینیل کلرید) شد. با افزایش مقدار نانوکامپوزیت در ساختار غشا تا ۰/۷۵٪ وزنی، پارامترهایی نظیر آب دوستی، تخلخل، محتوای آب و قطر متوسط منفذها افزایش یافته و در نتیجه کارایی صافش غشا بهبود یافت. بیشترین مقدار نسبت بازیابی شار عبوری (۶۴/۴٪ FRR) در غشای اصلاح شده دارای ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت مشاهده شد، در حالی که افزایش بیشتر مقدار نانوکامپوزیت به کاهش FRR منجر شد. همچنین شار عبوری محلول پروتئین و شاخص مقاومت در برابر گرفتگی در این غشا نسبت به غشای خالص پلی(وینیل کلرید) افزایش قابل توجهی نشان داد. ارزیابی عملکرد غشاها در استفاده دوباره و تغلیظ پروتئین شیر نشان داد، غشای فراصافشی اصلاح شده دارای تراوایی بیشتر و مقاومت رسوب‌گیری بیشتری نسبت به غشای خالص است. این یافته‌ها قابلیت غشاهای فراصافشی پلی(وینیل کلرید) اصلاح شده با نانوکامپوزیت HNT/ZnO را برای جداسازی مؤثر پروتئین و کاربردهای پایدار تصفیه پساب مبتنی بر غشا نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

فراصافش،
نانوکامپوزیت،
هالوسیت/روی اکسید،
بازیابی شار عبور،
خاصیت ضد جرم گرفتگی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

S-Hosseini@Araku.ac.ir;

F-Parvizian@Araku.ac.ir

مقدمه

با توجه به رشد روزافزون جمعیت جهانی، پیش‌بینی می‌شود، مقدار مصرف آب در سال‌های آینده به‌طور شایان توجهی افزایش یابد. محدودیت منابع آب شیرین سبب شده است، استفاده از فاضلاب تصفیه‌شده به‌عنوان راهکار مؤثری برای مدیریت پایدار منابع آبی مطرح شود. این رویکرد به‌ویژه در صنایعی با مصرف زیاد آب، از جمله صنایع نساجی، غذایی و فولاد، اهمیت ویژه‌ای دارد [۱]. به‌عنوان نمونه، کشور چین به‌عنوان بزرگ‌ترین تولیدکننده منسوجات جهان در سال‌های اخیر با چالش جدی آلودگی منابع آبی ناشی از فرایندهای رنگرزی و چاپ مواجه بوده است [۲]. بنابراین، انجام پژوهش‌های هدفمند به‌منظور کاهش مصرف آب و افزایش بهره‌وری استفاده از منابع آبی صنعتی ضروری است. در فرایندهای تولید منسوجات، انواع مختلفی از فاضلاب با ویژگی‌های گوناگون تولید می‌شود که معمولاً پس از تصفیه نیز حجم قابل توجهی از پساب به محیط تخلیه می‌شود. فناوری‌های غشایی از روش‌های نوین و کارآمد برای دستیابی به کیفیت مناسب آب به‌منظور استفاده دوباره یا تخلیه مطابق استانداردهای زیست‌محیطی به‌شمار می‌آید [۳]. در این فرایند، پارامترهایی نظیر رنگ، ترکیبات آلی و شوری از عوامل کلیدی در تصفیه فاضلاب صنعتی هستند. فاضلاب صنایع نساجی معمولاً دارای غلظت زیادی از مواد محلول، نمک و رنگ‌های پیچیده بوده و به‌دلیل وجود این ترکیبات، تصفیه زیستی آن دشوار است. تخلیه این پساب‌ها بدون تصفیه کامل می‌تواند به تخریب زیستگاه‌های آبی و ایجاد آسیب‌های زیست‌محیطی منجر شود [۴]. در ترکیه، فعالیت ۱۱۴ کارخانه چرم، ۲۵۰ کارخانه نساجی، موجب بروز آلودگی شدید در منابع آبی، از جمله رودخانه‌های چرلو و ارگنه شده است [۵] که تخلیه فاضلاب‌های قلیایی و رنگی این صنایع تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست به‌شمار می‌آید. در سال‌های اخیر، فناوری غشایی به‌عنوان گزینه مؤثری در تصفیه فاضلاب‌های رنگی مورد توجه قرار گرفته است، زیرا، اندازه کوچک منافذهای غشا امکان حذف مؤثر ترکیبات رنگ‌زا را فراهم می‌کند [۶]. مطالعات متعددی در زمینه حذف رنگینه با استفاده از غشا انجام شده است. Mokkapati و همکاران [۷] نشان دادند، افزودن گرافن اکسید اثر قابل‌توجهی بر ظرفیت حذف رنگینه در غشاهای پلی‌سولفون دارد و بیشترین بازده حذف (۷۸/۲۶٪) در غشاهای دارای گرافن اکسید به‌دست آمد. Qin و همکاران [۸] نیز گزارش کردند، سه نوع غشای مختلف قابلیت حذف بیش از ۹۹٪ رنگینه را از فاضلاب دارد. افزون بر این، مطالعات دیگری نشان داد، سامانه‌های غشایی قابلیت حذف کامل رنگینه را از فاضلاب نساجی دارند [۹، ۱۰].

غشای ایده‌آل برای تصفیه فاضلاب باید افزون بر داشتن شار عبوری زیاد بازده نگه‌داشت رنگینه زیادی داشته باشد. غشای ایده‌آل افزون بر شار عبوری زیاد، باید بازده نگه‌داشت مطلوب و مقاومت مناسب در برابر جرم‌گرفتگی داشته باشد [۱۱]. پژوهش‌های اخیر درباره اصلاح غشا با افزودن نانوذرات با هدف بهبود خواص سطحی و ساختاری متمرکز بوده‌اند [۱۴-۱۱]. پلی(وینیل کلرید) (PVC) یکی از پلیمرهای پرکاربرد در ساخت غشاهای میکروصفایی و فراصفاش است [۱۵، ۱۶]. این پلیمر به‌دلیل خواص مکانیکی و شیمیایی مناسب، قیمت کم، حل‌پذیری مطلوب و مقاومت در برابر مواد شیمیایی گزینه مناسبی برای ساخت غشا به‌شمار می‌آید [۱۷]. با وجود این، ماهیت آب‌گریز PVC موجب جذب آلاینده‌ها و در نهایت گرفتگی غشا و کاهش شار عبوری می‌شود. بنابراین افزایش آب‌دوستی سطح غشا یکی از راهکارهای کلیدی برای کاهش جرم‌گرفتگی محسوب می‌شود. در بهبود غشاها باید میان افزایش کارایی صافش و مقاومت در برابر آلودگی تعادل برقرار شود. به‌همین منظور استفاده از نانوذرات و نانولوله‌های مواد آب‌گرا (hydrotropic) مانند تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) [۱۸]، نانولوله‌های کربنی (CNT) [۱۹]، نانولوله‌های چنددیواره (MWCNT) [۲۰] و نانولوله‌های هالوسیت (HNTs) [۲۳-۲۱] در منابع بسیاری پیشنهاد شده است. نانولوله‌های هالوسیت، مواد طبیعی با ساختار لوله‌ای توخالی بوده که از لایه‌های هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده و با نسبت طول به قطر زیاد، دارای آب‌دوستی زیاد هستند. از طرفی وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی، کارایی قابل توجهی در بهبود عملکرد غشاها ایجاد می‌کنند [۲۴]. مطالعات مختلف کارایی HNT را در ارتقای خواص غشا تأیید کرده‌اند. Zeng و همکاران [۲۵] با اصلاح نانولوله‌های هالوسیت به‌کمک APTES توانستند ظرفیت جذب و بازده حذف رنگینه و فلزات سنگین را در غشاهای PVDF افزایش دهند. افزون بر این، Ormanci و همکاران [۲۶] غشاهای نانوکامپوزیتی دارای HNT را سنتز کرده و نشان دادند، وجود HNT موجب بهبود جذب، افزایش آب‌دوستی، شار عبوری و بازده حذف رنگینه می‌شود.

در مطالعات مقایسه‌ای پیشین، پلیمرهای پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی(وینیل کلرید) (PVC)، و پلی(وینیلیدن فلوراید) (PVDF)، برای ساخت غشا بررسی شدند و نتایج نشان داد، غشاهای بر پایه PVC عملکرد مطلوب‌تری دارند [۲۹-۲۷]. PVC به‌دلیل خواص گرمایی، مکانیکی و شیمیایی مناسب، قیمت کم، حل‌پذیری مطلوب در حلال‌های مختلف و مقاومت مناسب در برابر کلر، حلال‌ها، اسیدها و بازها گزینه مناسبی برای ساخت غشا به‌شمار می‌آید [۳۰].

تجربی

مواد

پلی(وینیل کلرید) (PVC) با جرم مولکولی $62/5 \text{ g/mol}$ ، حلال N-متیل-2-پیرولیدون (NMP) و پلی اتیلن گلیکول (PEG)، با جرم مولکولی 4000 g/mol از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. از آب یون زدوده در تمام آزمایش‌ها استفاده شد. برای سنتز نانوکامپوزیت HNT/ZnO، روی نیترات شش‌آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، اوره $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ و نانولوله‌های هالوسیت از شرکت Sigma-Aldrich تأمین شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز نانوذرات ZnO

برای مقایسه ساختار بلوری نانوکامپوزیت HNT/ZnO، نانوذرات ZnO در شرایط کنترل شده سنتز شدند. بدین منظور 50 mL محلول دارای روی نیترات شش‌آبه، اوره و آب مقطر تهیه و به مدت $3/5 \text{ h}$ در دمای 95°C با هم‌زدن مداوم واکنش داده شد. پس از سرد شدن محلول، رسوب حاصل جداسازی و در دمای 300°C تکلیس (calcination) شد.

سنتز نانوکامپوزیت HNT/ZnO

فرایند سنتز نانوکامپوزیت HNT/ZnO براساس روش گزارش شده توسط فرنانا و همکاران، با اندکی تغییر انجام شد [37]. مراحل سنتز به شرح زیر است:

ابتدا $2/4 \text{ g}$ نانولوله هالوسیت (HNT)، $3/2 \text{ g}$ اوره و $3/2 \text{ g}$ روی نیترات شش‌آبه در 50 mL آب مقطر پراکنده شدند. مخلوط حاصل به مدت 15 min در حمام فراصوت (یک مرحله) قرار گرفت و سپس به مدت $3/5 \text{ h}$ در دمای 95°C تحت هم‌زدن مداوم واکنش داده شد. در مرحله بعد، رسوب به دست آمده جدا شده و نمونه به مدت 6 h در دمای 300°C در کوره تکلیس شد. محصول نهایی با عنوان ZnO/HNTs نام‌گذاری شد. نانوکامپوزیت‌های ZnO/HNT با درصد‌های مختلف بارگذاری ZnO (تا 45% وزنی) با تنظیم نسبت جرمی ZnO به HNT تهیه شدند.

ساخت غشاهای ZnO/HNT/PVC

غشاهای فراصافشی PVC/HNT/ZnO با امتزاج پلی(وینیل کلرید) (PVC) با نانوکامپوزیت HNT/ZnO و روش وارونگی فاز تهیه

با وجود این، ماهیت آب‌گریز PVC موجب جذب ترکیبات آلی و تجمع آلاینده‌ها بر سطح یا درون ساختار غشا شده و در نهایت سبب بروز جرم‌گرفتگی غشا می‌شود. رسوب مولکول‌های زیستی، درشت‌مولکول‌ها، کلئیدها، ذرات بازداستی و نمک‌ها بر سطح یا درون منافذهای غشا که به‌عنوان جرم‌گرفتگی غشا شناخته می‌شود، باعث افت شار عبوری، افزایش مصرف انرژی، نیاز به شست‌وشوی مکرر و افت کارایی عملیاتی می‌شود [17, 31]. بنابراین، بهبود آب‌دوستی سطح غشا یکی از مؤثرترین رویکردها برای کاهش پدیده جرم‌گرفتگی به‌شمار می‌آید. تاکنون راهبردهای متعددی برای اصلاح غشا توسعه یافته است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمری، اصلاح سطح غشا و اختلاط پلیمری اشاره کرد [32-35]. در میان این روش‌ها، اختلاط محلول پلیمری با مواد معدنی روشی ساده و کارآمد برای کاهش جرم‌گرفتگی و بهبود کارایی غشا به‌شمار می‌آید. Jiang و همکاران [36] با روش جدایی فاز القاشده با ناحلال (NIPS)، غشاهای PVC/PES-g-PEGMA را تهیه کردند، به‌طوری‌که ابتدا پلی(اتر گلیکول) متیل اتر متاکریلات (PEGMA) با استفاده از پلی(اتیلن اکسید) (BPO) روی PES پلیمر شده و سپس با PVC مخلوط شد. نتایج نشان داد، این اصلاح موجب بهبود آب‌دوستی (کاهش زاویه تماس و افزایش جذب آب) و افزایش مقاومت در برابر جرم‌گرفتگی نسبت به PVC خالص شده است. نتایج مطالعات پیشین نشان داد، افزودن 1% تا 3% وزنی نانولوله‌های هالوسیت (HNT) به غشاهای PVC، سبب بهبود شار عبوری آب و افزایش نسبت بازیابی شار عبوری (FRR) شد [24]. در این پژوهش، غشاهای فراصافشی پلی(وینیل کلرید) (PVC) دارای نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید (HNT/ZnO) با روش وارونگی فاز تهیه شدند. نوآوری اصلی این مطالعه در استفاده هم‌زمان از نانولوله‌های هالوسیت و نانوذرات روی اکسید به‌صورت نانوکامپوزیت یکپارچه و بررسی سامانمند اثر غلظت‌های مختلف آن بر ساختار، شکل‌شناسی، خواص سطحی و کارایی جداسازی غشا نهفته است. برخلاف مطالعات پیشین که معمولاً از هر یک از این نانوپرکننده‌ها به‌صورت جداگانه استفاده کرده‌اند، در این پژوهش نقش هم‌افزایی ساختار استوانه‌ای هالوسیت و ویژگی‌های فعال سطحی ZnO در بهبود آب‌دوستی، افزایش شار آب و ارتقای خاصیت ضد جرم‌گرفتگی غشا به‌طور جامع ارزیابی شد. نتایج این پژوهش دیدگاه جدیدی را در طراحی غشاهای PVC با عملکرد ضد جرم‌گرفتگی و بازده زیاد ارائه می‌دهد.

جدول ۱- ترکیب درصد غشاهای فراصافشی آماده شده.

Table 1. Composition of the fabricated ultrafiltration membranes.

Membrane code	NMP (wt%)	PEG (wt%)	PVC (wt%)	Nanocomposite HNT/ZnO (weight percent relative to solvent weight)
NH0	83.00	2.00	15.00	0
NH1	82.75	2.00	15.00	0.25
NH2	82.50	2.00	15.00	0.50
NH3	82.25	2.00	15.00	0.75
NH4	82.00	2.00	15.00	1.00

موجی 4000 تا 400 cm^{-1} انجام شد. نتایج این آزمون امکان تأیید موفقیت فرایند سنتز را فراهم می‌سازد. به منظور ارزیابی خاصیت آب‌دوستی سطح غشاهای تهیه شده، زاویه تماس قطره آب روی سطح غشا اندازه‌گیری و به منظور افزایش دقت و تکرارپذیری نتایج، این اندازه‌گیری در حداقل پنج نقطه تصادفی از سطح هر غشا انجام و میانگین مقادیر به دست آمده گزارش شد.

ساختار سطح و زبری غشاهای آماده شده

برای بررسی شکل‌شناسی سطح و زبری غشاهای آماده شده PVC/HNT/ZnO، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل CP II ساخت شرکت Veeco آمریکا استفاده شد. بررسی تصاویر AFM با نرم‌افزار Gwyddion در ناحیه‌ای با ابعاد $5 \times 5 \mu\text{m}$ انجام شد. همچنین، برای بررسی شکل‌شناسی سطح و مقطع عرضی غشاهای تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Vega ساخت شرکت Tescan جمهوری چک استفاده شد. پیش از تصویربرداری، تمام نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش یافتند. برای تهیه تصاویر مقطع عرضی، نمونه‌ها درون نیتروژن مایع منجمد و سپس شکسته شدند. افزون بر این، دستگاه FE-SEM به آشکارساز پراکندگی انرژی پرتو X (EDX) مدل INCA ساخت شرکت Oxford انگلستان مجهز بود که برای بررسی پراکنش نانوکامپوزیت HNT/ZnO در مقطع عرضی غشاهای آماده شده، استفاده شد.

شناسایی

تخلخل کلی (ϵ)، میانگین اندازه منفذ غشاها (r_m) با روش وزن‌سنجی [۳۸] و معادله Guerout-Elford-Ferry [۳۸] محاسبه شد. تخلخل کلی غشاهای ساخته شده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\% \text{Porosity} = \left(\frac{W_w - W_d}{A \times l \times d_m} \right) \times 100 \quad (1)$$

شدند. به منظور بررسی اثر مقدار نانوکامپوزیت، غشاهای اصلاح شده با مقدارهای وزنی ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۰ نانوکامپوزیت (مطابق جدول ۱) سنتز شدند.

ابتدا، مقادیر مشخصی از نانوکامپوزیت HNT/ZnO به حلال NMP افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۵ min تحت فراصوت (یک بار پیش از افزودن پلیمر) قرار گرفت تا از تجمع نانوذرات جلوگیری و پراکنش یکنواخت حاصل شود. سپس، پلی(اتیلن گلیکول) (PEG ۴۰۰۰) به عنوان منفذساز و پلی(وینیل کلرید) با مقدارهای وزنی به ترتیب ۲ و ۱۵٪ به محلول افزوده شدند. محلول نهایی به مدت ۲۴ h تحت هم‌زدن مداوم قرار گرفت تا انحلال کامل پلیمر و یکنواختی محلول تضمین شود.

محلول تهیه شده به مدت ۲۴ h تحت هم‌زدن مداوم قرار گرفت تا انحلال کامل پلیمر و یکنواختی محلول تضمین شود. محلول ریخته‌گری روی صفحات شیشه‌ای تمیز با ضخامت تقریبی $200 \mu\text{m}$ قالب‌گیری شد و بلافاصله در حمام انعقاد دارای آب یون‌زدوده غوطه‌ور شد. پس از تشکیل غشا، نمونه‌ها به مدت ۲۴ h در آب یون‌زدوده تازه نگه‌داری شدند تا فرایند وارونگی فاز کامل شود. در نهایت، غشاها بین کاغذ صافی قرار داده شده و به مدت ۲۴ h در دمای اتاق خشک شدند [۳۸]. غشاهای دارای ۰، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱٪ وزنی HNT/ZnO به ترتیب با کدهای NH_0 ، NH_1 ، NH_2 ، NH_3 و NH_4 نام‌گذاری شدند. در جدول ۱ ترکیب درصد غشاهای اصلاح شده آمده است.

شناسایی گروه‌های عاملی و ویژگی‌های سطحی نانوکامپوزیت

HNT/ZnO و غشای PVC/HNT/ZnO

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانوکامپوزیت HNT/ZnO و نیز غشاهای فراصافشی سنتز شده، از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه بازتاب کلی تضعیف شده (ATR-FTIR) استفاده شد. آزمون با طیف‌سنج Nexus-670 ساخت شرکت Nicolet آمریکا در بازه عدد

A، مساحت سطح غشا (m^2) و t ، مدت زمان فرایند (h) است [۱۸]. آزمایش پس زنی پروتئین به منظور ارزیابی کارایی غشاهای فراصافی انجام شد. محلول آبی پروتئین BSA با غلظت ۵۰۰ ppm به عنوان خوراک استفاده شد و پس از فرایند صافش، غلظت پروتئین در خوراک و مایع تراوش یافته اندازه گیری شد. درصد پس زنی پروتئین از معادله (۵) محاسبه شد:

$$\% \text{Rejection} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (5)$$

که در آن R، درصد پس زنی؛ C_p ، غلظت پروتئین عبور کرده از غشا و C_f ، غلظت پروتئین در خوراک است. تعیین غلظت پروتئین با روش بردفورد [۴۳] و اندازه گیری جذب در طول موج ۵۹۵ nm انجام شد. برای ارزیابی خواص ضد گرفتگی غشاها، معمولاً از محلول‌های دارای مواد پروتئینی یا پساب‌های صنایع لبنی نظیر آب پنیر و شیر خشک استفاده می‌شود. در این پژوهش، محلولی از شیر خشک در آب با غلظت مشخص ۳۰۰ mg/L به عنوان خوراک آزمون انتخاب شد. در مرحله نخست، غشاها تحت فشار عملیاتی ۵ bar در تماس با آب مقطر قرار گرفتند و شار آب اولیه آب اندازه گیری شد. سپس، آزمون صافش با استفاده از محلول شیر خشک انجام شد و در مرحله نهایی، غشاها دوباره با آب مقطر شست و شو داده شده و شار آب پس از شست و شو اندازه گیری شد. برای تعیین مقدار گرفتگی غشا و ارزیابی قابلیت بازیابی شار و خاصیت خودتمیز شونده، از روابط ارائه شده در ادامه استفاده شد. در این معادلات، FRR نشان دهنده نسبت بازیابی شار غشا و Rt بیانگر مقدار گرفتگی کلی است که به دو مؤلفه گرفتگی برگشت پذیر (Rr) و گرفتگی برگشت ناپذیر (Rir) تقسیم می‌شود که کاهش مقدار گرفتگی برگشت ناپذیر نشان دهنده بهبود خاصیت خودتمیز شونده غشاست. همچنین در معادله‌های زیر J_{w1} شار آب مقطر پیش از شیر خشک و J_{w2} شار آب مقطر پس از شیر خشک است و Jp بیانگر مقدار شار شیر خشک هست [۴۴].

$$\text{FRR}\% = \left(\frac{J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Rt}\% = \left(1 - \frac{Jp}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Rr}\% = \left(\frac{J_{w2} - Jp}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (8)$$

که در آن A، مساحت سطح غشا (m^2)؛ d ، ضخامت غشا (m)؛ d ، چگالی آب (3100 kg/m^3)؛ W_w ، وزن غشای خیس (kg) و W_d ، وزن غشای خشک (kg) است. برای اطمینان از کاهش خطا اندازه گیری‌ها سه مرتبه تکرار شده و مقادیر میانگین گزارش شد.

برای اندازه گیری مقدار جذب آب غشاهای تهیه شده، نمونه‌ها ابتدا به مدت ۲۴ h در آب یون زدوده و در دمای محیط غوطه ور شدند. سپس، غشاهای خیس شده به منظور حذف آب سطحی اضافی، بین دو کاغذ صافی قرار گرفتند. وزن غشای مرطوب با ترازوی دیجیتال Pioneer™، OHAUS، ساخت آمریکا اندازه گیری شد. در ادامه، غشاها به مدت ۶ h درون آون با دمای 70°C قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند. پس از آن، وزن غشای خشک دوباره با ترازوی دیجیتال اندازه گیری شد. مقدار جذب آب هر غشا بر اساس معادله (۲) محاسبه شد [۳۸، ۳۹]:

$$\text{Water content} = \left(\frac{W_w - W_d}{W_w}\right) \times 100 \quad (2)$$

به منظور کاهش خطای آزمایشگاهی، فرایند اندازه گیری محتوای آب برای هر غشا سه مرتبه تکرار شد و میانگین مقادیر حاصل به عنوان مقدار نهایی محتوای آب هر غشا گزارش شد. میانگین اندازه منفذهای غشا نیز بر اساس معادله (۳) محاسبه شد [۴۰]:

$$R_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75 \text{ porosity}) 8\eta L Q}{\text{porosity} \times A \times \Delta P}} \quad (3)$$

در این معادله، η ، d ، ΔP ، A ، Q ، porosity به ترتیب بیانگر گرانروی (10^{-4} pa.s)، ضخامت غشا (m)، فشار عملیاتی (۰/۴ MPa)، شار آب خالص (m^3/s)، مساحت سطح غشا ($0/001194 \text{ m}^2$) و تخلخل غشا (%) هستند. در این معادله فرض می‌شود، منفذهای غشا، استوانه‌ای شکل هستند.

برای اندازه گیری شار آب و گزینش پذیری غشاها، از سلول آزمایشگاهی انتهایی با مساحت سطح مؤثر غشا برابر با $11/94 \text{ cm}^2$ استفاده شد. پیش از انجام آزمایش‌ها، غشاها به مدت ۲۰ min با آب یون زدوده شده و با فشار عملیاتی ۵ bar فشرده سازی شدند. مقدار شار آب از غشا با جمع آوری حجم آب نفوذی و بر اساس معادله (۴) محاسبه شد. در ادامه، به منظور انجام آزمون رنگ، فشار عملیاتی روی ۴ bar تنظیم شد [۴۱، ۴۲].

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (4)$$

در این معادله، J ، شار آب ($L/m^2.h$)؛ Q ، حجم آب جمع آوری شده (L)؛

محدوده تقریبی 80 nm تا 210 nm اندازه‌گیری شده است. نانوذرات ZnO به صورت تجمع خوشه‌ای بر سطح نانولوله‌ها پراکنده شده‌اند که اندازه این تجمع در بازه 20 nm تا 40 nm قرار دارد. مشاهده این تجمع بیانگر آن است که ذرات ZnO ابتدا به صورت نانوذرات کوچک بر سطح نانولوله‌های هالوسیت جذب شده و سپس با رشد و تجمع تدریجی، ساختارهای بزرگ‌تری را تشکیل داده‌اند. توزیع نسبتاً یکنواخت ZnO بر سطح نانولوله‌ها و چسبندگی مناسب آن‌ها، اتصال موفق نانوذرات روی اکسید به HNT را تأیید می‌کند. این ویژگی شکل‌شناسی نقش مهمی در پایداری نانوکامپوزیت و بهبود خواص کارایی آن ایفا می‌کند.

بررسی طیف XRD

پیش از سنتز نانوکامپوزیت HNT/ZnO، به منظور بهبود ویژگی‌های سطحی نانولوله‌های هالوسیت و افزایش سطح اتصال آن‌ها با نانوذرات روی اکسید، فرایند اصلاح سطح و عامل‌داری HNT با استفاده از عوامل مختلف بررسی شد. در میان عوامل گوناگون، اسیدهای آلی به دلیل برخورداری از گروه‌های عاملی مناسب، سازگاری زیست‌محیطی بیشتر و عملکرد مطلوب، گزینه‌های مناسب‌تری برای اصلاح سطح به‌شمار می‌آید. با وجود این، یکی از چالش‌های اصلی در به‌کارگیری این اسیدها، انتخاب غلظت و نسبت مناسب آن‌ها به گونه‌ای است که بدون تخریب ساختار نانولوله‌ها، خواص ذاتی نانوذرات حفظ شود. در این راستا، محلول‌های مختلفی از اسیدهای نظیر سیتریک اسید و استیک اسید بررسی شد که نتایج نشان داد، سیتریک اسید گزینه مناسب‌تری برای اصلاح سطح نانولوله‌های هالوسیت است. شکل (d) الگوی پراش پرتو X مربوط به HNT پیش و پس از اصلاح سطح با سیتریک اسید را نشان می‌دهد. مقایسه الگوهای XRD حاکی از آن است که فرایند اصلاح سطح به تخریب یا تغییر ساختار بلوری هالوسیت منجر نشده و ساختار بلوری آن به خوبی حفظ شده است. همچنین، افزایش شدت برخی پیک‌ها پس از اصلاح سطح بیانگر بهبود نظم بلوری و موفقیت فرایند عامل‌سازی است. الگوهای XRD نمونه‌های HNT، HNT-COOH، ZnO و نانوکامپوزیت HNT-ZnO به ترتیب در شکل‌های ۱ (e) تا ۱ (h) نشان داده شده است. الگوی پراش ZnO (شکل ۱ (e)) شامل پیک‌های تیز و مشخصی در زاویه‌های $31/8^\circ$ ، $34/4^\circ$ ، $36/2^\circ$ ، $47/5^\circ$ ، $56/6^\circ$ و $62/8^\circ$ است که به صفحه‌های بلوری ساختار شش‌گوشه روی اکسید نسبت داده می‌شوند و بیانگر نظم بلوری زیاد و خلوص فازی مناسب ZnO سنتز شده هستند. در الگوهای مربوط به HNT و HNT-COOH (شکل‌های ۱ (f) و ۱ (g))، پیک‌های

$$R_{ir}\% = \left(\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \right) \times 100 \quad (9)$$

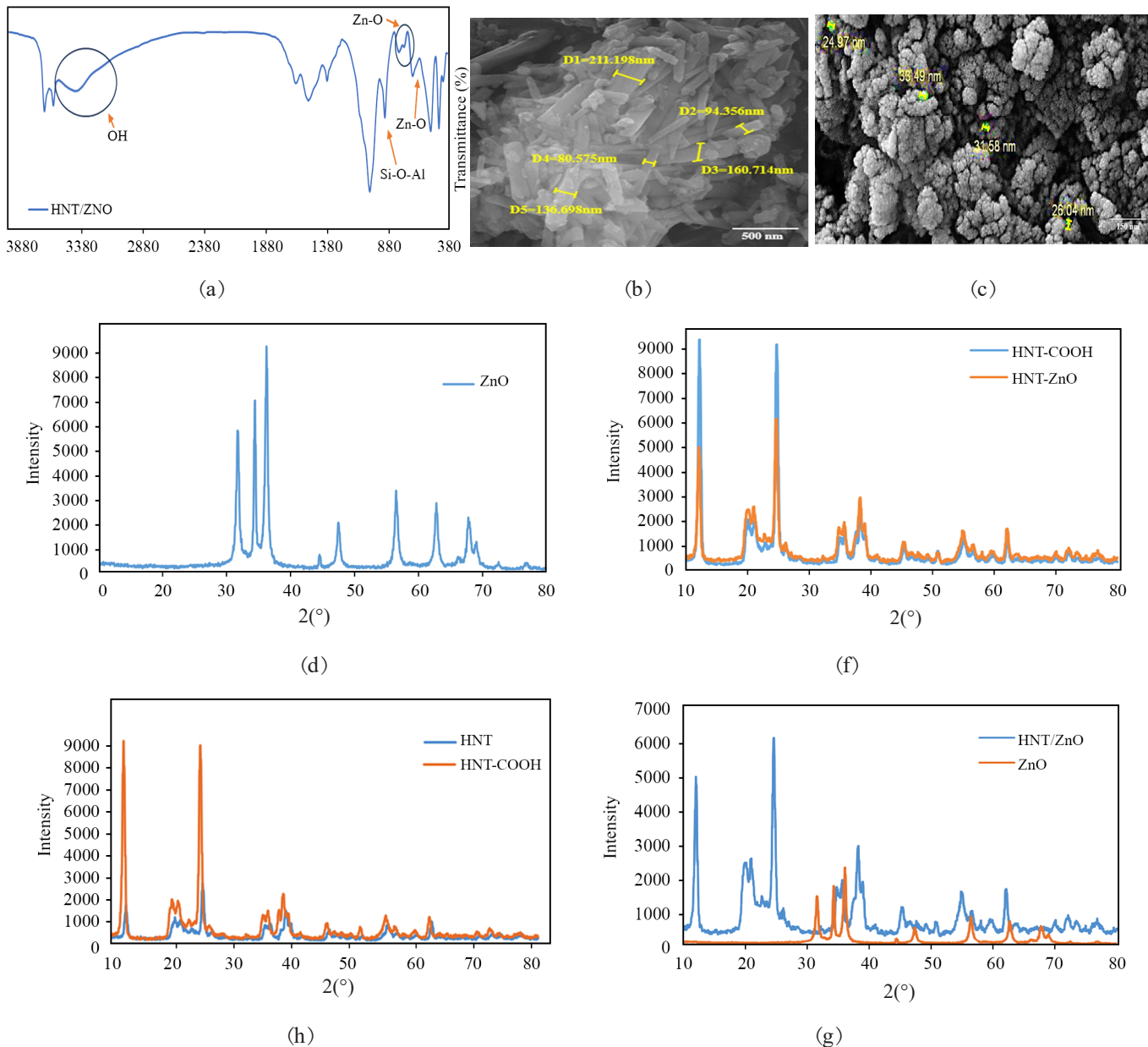
برای تکمیل تحلیل‌ها، مقاومت ذاتی غشا (R_m)، مقاومت کیک رسوبی (R_c)، مقاومت درون حفره‌ای (R_p) و مقاومت کل صافش (R_t) نیز محاسبه شدند. محاسبه این پارامترها امکان درک دقیق‌تر و جامع‌تری از رفتار غشا و سازوکار حاکم بر فرایند صافش را فراهم می‌سازد [۴۵].

نتایج و بحث

بررسی طیف‌سنجی زیرقرمز نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید شکل (a) طیف ATR-FTIR نانوکامپوزیت HNT/ZnO را نشان می‌دهد که برای بررسی پیوندهای شیمیایی و تأیید تشکیل نانوکامپوزیت استفاده شده است. در طیف ثبت شده، پیک مشخصی در حدود 910 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ارتعاش‌های خمشی گروه‌های Al-OH یا Si-O-Al در ساختار هالوسیت نسبت داده می‌شود. همچنین، وجود پیکی قابل توجه در ناحیه 680 cm^{-1} – 660 cm^{-1} به ارتعاش‌های پیوند Zn-O مربوط است که وجود نانوذرات روی اکسید در نمونه را تأیید می‌کند. کاهش شدید عبور در بازه 3200 cm^{-1} – 3600 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوندهای O-H مربوط بوده و نشان‌دهنده جذب رطوبت سطحی روی نانولوله‌های هالوسیت است. افزون بر این، پیک ضعیفی در محدوده 1400 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ارتعاش‌های خمشی O-H نسبت داده می‌شود. از آنجا که سهم هالوسیت در ترکیب نانوکامپوزیت غالب است، طیف نهایی شباهت زیادی به طیف HNT دارد. با وجود این، ظهور نوارهای جذب مشخص Zn-O در ناحیه کمتر از 800 cm^{-1} بیانگر تشکیل موفق نانوکامپوزیت HNT/ZnO است [۳۷].

بررسی شکل‌شناسی نانوکامپوزیت

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) نانوذرات ZnO و نانوکامپوزیت HNT/ZnO در شکل‌های (b) ۱ و (c) ۱ نشان داده شدند. همان‌طور که در شکل (b) ۱ مشاهده می‌شود، نانوذرات ZnO سنتز شده دارای شکل‌شناسی تقریباً کروی با توزیع نسبتاً یکنواخت است و اندازه متوسط آن‌ها در بازه 35 nm تا 42 nm قرار دارد. شکل (c) ۱ تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت HNT/ZnO را نشان داده که در این تصویر، ساختار لوله‌ای و میله‌ای شکل نانولوله‌های هالوسیت به وضوح قابل مشاهده است و قطر آن‌ها در

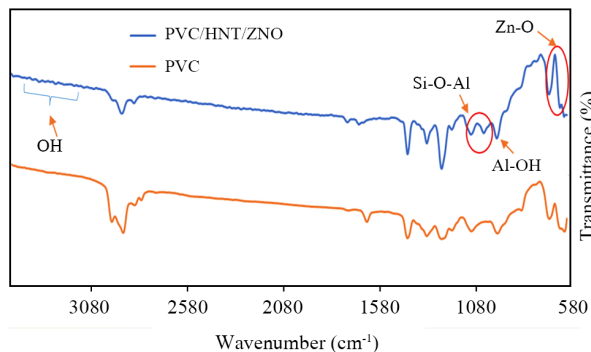


شکل ۱- (a) طیف FTIR نانوکامپوزیت HNT/ZnO، تصویر FE-SEM (b) نانوذرات ZnO سنتز شده و (c) نانوکامپوزیت HNT/ZnO، و الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های ZnO (d)، HNT-COOH (f)، HNT (g)، HNT-ZnO (h) و نانوکامپوزیت HNT-ZnO. Fig. 1. (a) FTIR spectrum of HNT/ZnO nanocomposite, (b), (c) FESEM images of synthesized ZnO nanoparticles and HNT/ZnO nanocomposite, and X-ray diffraction (XRD) patterns of (d) ZnO, (f) HNT-COOH, (g) HNT, and (h) HNT-ZnO nanocomposite samples.

که تشکیل موفق نانوکامپوزیت را تأیید می‌کند. کاهش نسبی شدت برخی پیک‌های HNT ناشی از بارگذاری ZnO بوده و این در حالی است که ساختار لوله‌ای هالوسیت حفظ شده است. وجود پیک‌های مشخص ZnO در بازه $31-36^\circ$ و پهن شدن آن‌ها نسبت به ZnO خالص، به اندازه نانومتري ذرات و پراکنش مناسب آن‌ها بر سطح HNT نسبت داده می‌شود.

مشخصی در نواحی $10-12^\circ$ ، $20-21^\circ$ و $25-42^\circ$ مشاهده می‌شود که بازتاب‌های بلوری ویژه هالوسیت است. شباهت قابل توجه این الگوها نشان می‌دهد، عامل‌سازی کربوکسیلی اثری بر ساختار بلوری هالوسیت نداشته و تنها موجب اصلاح شیمیایی سطح آن شده است. در الگوی XRD نانوکامپوزیت HNT-ZnO (شکل ۱h)، پیک‌های مشخص هر دو فاز HNT و ZnO به‌طور هم‌زمان قابل مشاهده‌اند

بیانگر برهم‌کنش فیزیکی مناسب بین پلیمر و نانوکامپوزیت و ادغام موفق آن‌ها در ساختار غشاست. نتایج ATR-FTIR نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت HNT/ZnO به‌طور مؤثری در ماتریس PVC پخش شده و موجب اصلاح ساختاری در نواحی مربوط به پیوندهای $Al-OH$ ، $Si-O$ ، $Zn-O$ شده است؛ موضوعی که می‌تواند بر خواص عملکردی غشا از جمله آب‌دوستی و رفتار انتقالی آن اثرگذار باشد [۳۷]. غشاهای فراصافشی نانوکامپوزیتی PVC/HNT/ZnO با روش وارونگی فاز تهیه شدند و به‌منظور بررسی اثر مقدار نانوکامپوزیت بر ساختار غشا، درصد‌های مختلفی از HNT/ZnO (۰٪ تا ۱٪ وزنی) در فرایند ساخت غشا استفاده شد. شکل‌شناسی سطحی و مقطع عرضی غشاهای نانوکامپوزیتی در مجاورت غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت HNT/ZnO با تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM) بررسی شد که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر سطحی FE-SEM مشاهده می‌شود، تمام غشاهای دارای سطحی یکنواخت و همگن بوده و هیچ نوع ترک، حفره سطحی نامنظم یا تجمع قابل‌مشاهده‌ای از نانوکامپوزیت بر سطح آن‌ها دیده نمی‌شود. سطح صاف، نبود ترک و توزیع مناسب نانوکامپوزیت HNT/ZnO نشان می‌دهد، افزودن نانوکامپوزیت، حتی در مقادیر بیشتر، اثر نامطلوبی بر یکپارچگی ساختار سطحی غشا نداشته و غشاهای تهیه‌شده ساختاری ترد از خود نشان نمی‌دهند. بررسی تصاویر FE-SEM مقطع عرضی غشای خالص PVC نشان می‌دهد، این غشا دارای یک‌لایه متراکم نازک در بخش بالایی و منفذهای انگشتی‌شکل کوچک در لایه زیرین است. این منفذها به‌وسیله دیواره‌های اسفنجی‌شکل با منفذهای بسیار ریز به یکدیگر متصل شده‌اند. با افزودن نانوکامپوزیت HNT/ZnO (به‌ویژه در غشای



شکل ۲- ATR-FTIR غشاهای پلی(وینیل کلرید) اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید

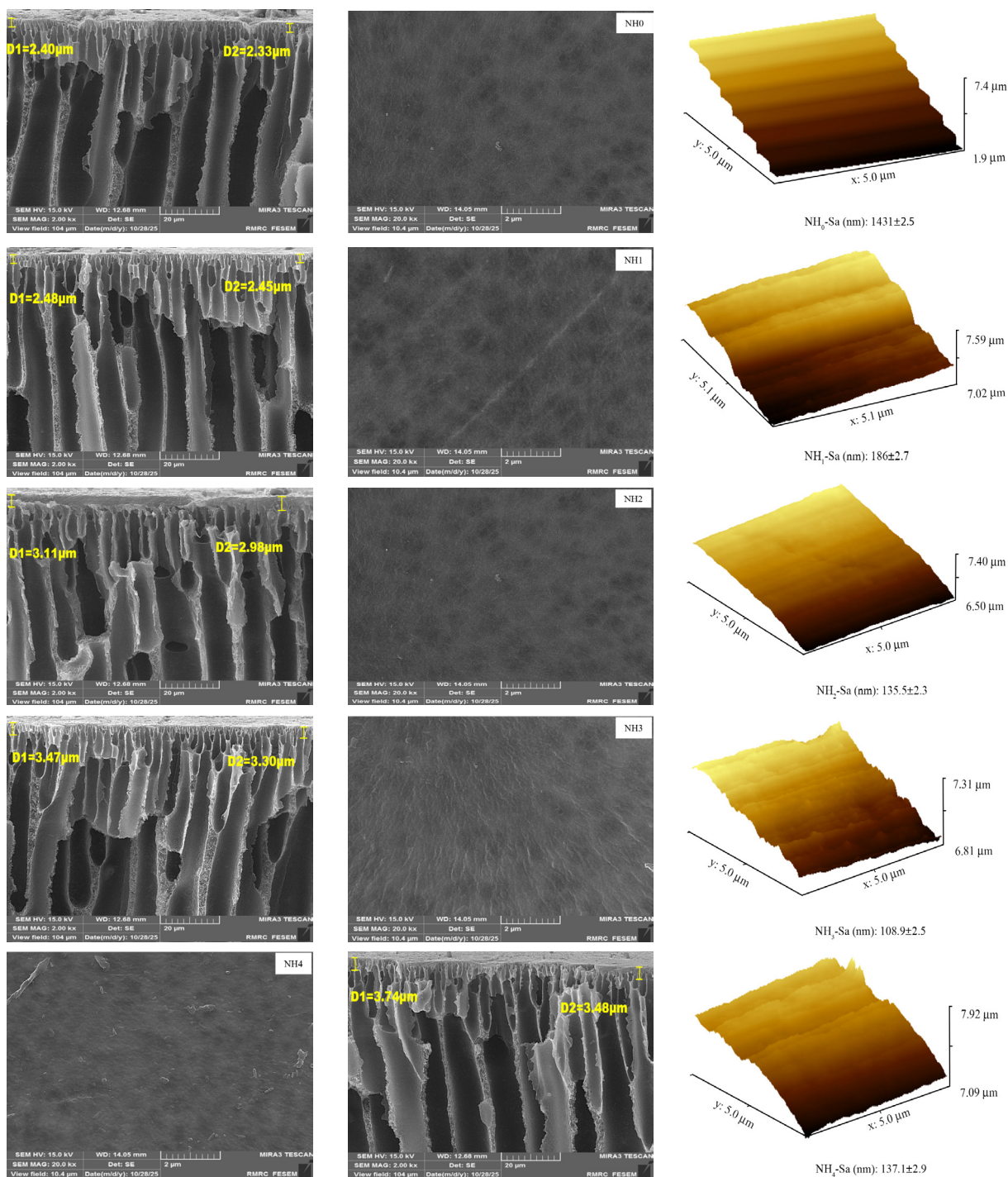
Fig. 2. ATR-FTIR spectra of pristine and halloysite/zinc oxide nanocomposite-modified poly(vinyl chloride) membranes

به‌طور کلی، نتایج XRD نشان می‌دهد که:

۱. عامل‌سازی HNT با گروه $COOH$ موجب تخریب ساختار بلوری آن نشده است؛
۲. نانوذرات ZnO با ساختار بلوری منظم و خلوص فازی مناسب سنتز شده‌اند؛
۳. ترکیب ZnO با HNT به تشکیل نانوکامپوزیتی پایدار بدون تخریب ساختار پایه هالوسیت منجر شده و وجود پیک‌های مشخص ZnO، بارگذاری موفق این نانوذرات را بر سطح نانولوله‌ها تأیید می‌کند.

بررسی شکل‌شناسی غشاهای ساخته‌شده با مقادیر مختلف افزودنی نانوکامپوزیت

برای ارزیابی تغییرات ساختاری غشای PVC پس از فرایند اصلاح، طیف ATR-FTIR غشای خالص و غشای نانوکامپوزیتی دارای HNT/ZnO ثبت و با یکدیگر مقایسه شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پیک‌های شاخص PVC در هر دو طیف قابل تشخیص بوده و این موضوع بیانگر حفظ ماهیت شیمیایی پلیمر پایه پس از افزودن نانوکامپوزیت است. پیک‌های ارتعاش کششی $C-H$ مربوط به گروه‌های متیل و متیلن PVC در محدوده $2850-2970\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند. همچنین، نوارهای ضعیف‌تر در بازه $1420-1580\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های پیکره‌زنجیری PVC و وجود اندک پیوندهای $C=C$ نسبت داده می‌شوند. نوارهای مشخص PVC در ناحیه $640-1070\text{ cm}^{-1}$ که به ارتعاش‌های کششی پیوند $C-Cl$ مربوط هستند، نیز در هر دو نمونه مشاهده شده و ثبات ساختاری پلیمر را تأیید می‌کنند. در غشای اصلاح‌شده، تغییرات قابل توجهی در برخی جذب‌ها مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ورود مؤثر نانوکامپوزیت HNT/ZnO به ماتریس غشاست. افزایش شدت جذب در ناحیه $1080-1000\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های $Si-O-Si$ و $Si-O-Al$ مربوط به ساختار هالوسیت نسبت داده می‌شود. همچنین، ظهور جذب در محدوده $960-910\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش‌های خمشی $Al-OH$ مربوط بوده و نقش هالوسیت در ساختار غشا را تأیید می‌کند. افزون بر این، افزایش جذب در ناحیه $620-680\text{ cm}^{-1}$ می‌تواند ناشی از ارتعاش‌های پیوند $Zn-O$ باشد که وجود نانوذرات ZnO در غشای کامپوزیتی را نشان می‌دهد. پیک پهن مشاهده‌شده در بازه $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ در غشای نانوکامپوزیتی که در نمونه خالص PVC مشاهده نمی‌شود، به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH نسبت داده می‌شود و احتمالاً ناشی از گروه‌های هیدروکسیل هالوسیت و جذب رطوبت به‌وسیله نانوکامپوزیت HNT/ZnO است. در مجموع، این تغییرات طیفی، همراه با جابه‌جایی‌های جزئی و تغییر شدت پیک‌های PVC،



شکل ۳- عکس‌های FE-SEM از مقطع عرضی و سطح و عکس‌های AFM از غشاهای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید. Fig. 3. FE-SEM images of surface and cross-section together with AFM images of pristine and modified membranes using halloy-site/zinc oxide nanocomposite.

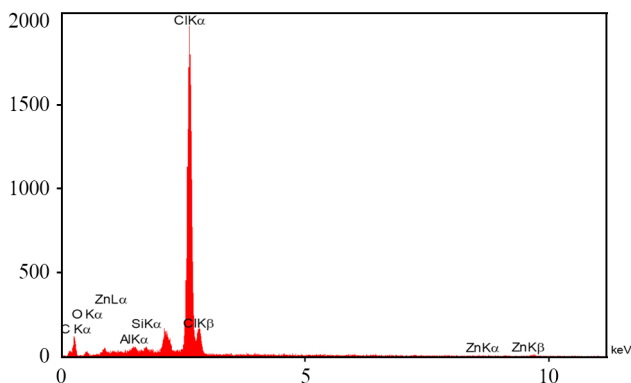
بخش پایینی غشا ایجاد شده‌اند. همچنین، اتصال منفذهای انگشتی از دیواره‌های اسفنجی شکل ۳ به‌وضوح قابل مشاهده است. این تغییرات شکل‌شناسی به شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی حاکم بر

دارای ۱٪ وزنی نانوکامپوزیت، تغییرات محسوسی در ساختار مقطع عرضی غشا مشاهده می‌شود؛ به‌طوری‌که منفذهای انگشتی کوچک به منفذهای بزرگ‌تر و عمیق‌تر تبدیل شده و منفذهای پهن‌تری در

را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وجود عناصر آلومینیم (Al)، سیلیسیم (Si)، اکسیژن (O) و روی (Zn) در غشاهای اصلاح شده PVC/HNT/ZnO تأیید می‌شود. در تصاویر EDX، نقاط سفید و قرمز نمایانگر ذرات نانوکامپوزیت HNT/ZnO در ماتریس غشا هستند. افزون بر این، نقشه عناصر O, Si, Al و Zn نشان‌دهنده پراکنش نسبتاً یکنواخت نانوکامپوزیت در سطح غشاهای اصلاح شده است که تأییدکننده ادغام موفق نانوکامپوزیت در ساختار PVC و توزیع مناسب آن در ماتریس پلیمری است.

اندازه‌گیری ضخامت غشا

ضخامت غشاهای خالص و اصلاح شده دارای مقادیر مختلف غلظت HNT/ZnO اندازه‌گیری شد و نتایج در جدول ۳ آمده است. اگرچه تمام غشاها با اپلیکاتور $200 \mu\text{m}$ تهیه شده‌اند، ضخامت واقعی آنها بین $60/6 \mu\text{m}$ تا $119/76 \mu\text{m}$ گزارش شده است. این تفاوت ناشی از انقباض سریع فیلم پلیمری هنگام تماس با حمام انعقاد است؛ ورود آب به محلول فیلم پلیمری باعث خروج سریع NMP، جمع‌شدگی اولیه و کاهش ضخامت می‌شود [۴۷]. با پیشرفت فرایند وارونگی فاز، منفذهای انگشتی شکل در بخش پایینی غشاهای آماده شده تشکیل و موجب تورم محلول فیلم تا جامدسازی نهایی می‌شوند. سرعت زیاد وارونگی فاز، تشکیل کانال‌ها را تسهیل کرده و ضخامت غشا را افزایش می‌دهد. ضخامت غشای PVC خالص $60/6 \mu\text{m}$ بود که کمترین مقدار در بین نمونه‌هاست. این غشا فقط دارای منفذهای انگشتی کوچک است، که نشان‌دهنده سرعت کم وارونگی فاز به دلیل ماهیت آب‌گریز PVC است. افزودن $0/75\%$ وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO



شکل ۴- آزمون پراش انرژی پرتو X در شناسایی عناصر موجود در غشای فراضافشی اصلاح شده.

Fig. 4. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis for identifying the elemental composition of the modified ultrafiltration membrane.

فرایند وارونگی فاز مربوط می‌شود. هنگامی که جاذبه بین حلال (NMP) و ناحلال (آب) زیاد باشد، تبادل سریع بین این دو فاز در حمام انعقاد رخ داده و ناهمگنی آبی فیلم پلیمری را به دنبال دارد. این پدیده به تشکیل ساختار متخلخل‌تر و ایجاد کانال‌های بزرگ‌تر در لایه زیرین غشا منجر می‌شود. با مقایسه شکل‌شناسی مقطع عرضی تمام غشاهای PVC/HNT/ZnO، می‌توان نتیجه گرفت، افزودن نانوکامپوزیت معدنی HNT/ZnO سازوکار کلی تشکیل ساختار غشا را تغییر نمی‌دهد، بلکه با افزایش ناپایداری ترمودینامیکی محلول ریخته‌گری، فرایند ناهمگن‌سازی آبی را تسریع می‌کند [۴۵]. این موضوع تشکیل منفذهای انگشتی بزرگ‌تر را آسان می‌کند و موجب توقف سریع‌تر فرایند رسوب‌گذاری و در نتیجه جامدسازی سریع‌تر فیلم پلیمری می‌شود که در نهایت افزایش ضخامت غشا را به دنبال دارد [۴۱، ۴۵]. همچنین نتایج نشان می‌دهد، افزودن $0/75\%$ وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO نیز اثر مشابهی بر ساختار مقطعی غشا داشته و منفذهای انگشتی کوچک غشای خالص PVC را به منفذهای بزرگ‌تر در غشای نانوکامپوزیتی تبدیل می‌کند. این رفتار به‌ویژه وجود گروه‌های هیدروکسیل متعدد بر سطح نانوکامپوزیت نسبت داده می‌شود که با افزایش سرعت جدایی فاز در حمام انعقاد، شکل‌شناسی متخلخل‌تر را تقویت می‌کند [۴۶].

بررسی پخش نانوذرات با EDX

برای بررسی دقیق‌تر نحوه پراکنش نانوکامپوزیت در ماتریس غشا، آزمون پاشنده انرژی پرتو X (EDX) انجام شد. نتایج آزمون EDX برای غشای NH_4 پس از آماده‌سازی (شکل ۴) حاکی از وجود پیک مشخصه عناصر O, Si, Al و Zn در میان پیک‌های شناسایی شده از عناصر مختلف است که نشان می‌دهد، درصد قابل توجهی از عناصر O, Si, Al و Zn در بدنه غشای NH_4 قرار گرفته است. تجزیه کمی عناصر موجود در ساختار غشای NH_4 ، این موضوع را تأیید می‌کند. همان‌طور که در جدول ۲ درصد عناصر O, Si, Al و Zn در ساختار غشای NH_4 مشاهده می‌شود. همچنین شکل ۵ نقشه مربوط به غشاهای فراضافشی PVC با مقدار 1% وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO

جدول ۲- تجزیه کمی عنصری غشای فراضافشی اصلاح شده.

Table 2. Quantitative elemental analysis of the modified ultrafiltration membrane.

Element	Al	Si	O	Zn	O
Weight percent	33/0	65/39	74/3	68/0	6/55

جدول ۳- نتایج گرانروی، میانگین اندازه منفذها، زاویه تماس آب و ضخامت غشاهای ساخته شده PVC با استفاده از مقادیر مختلف نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید.

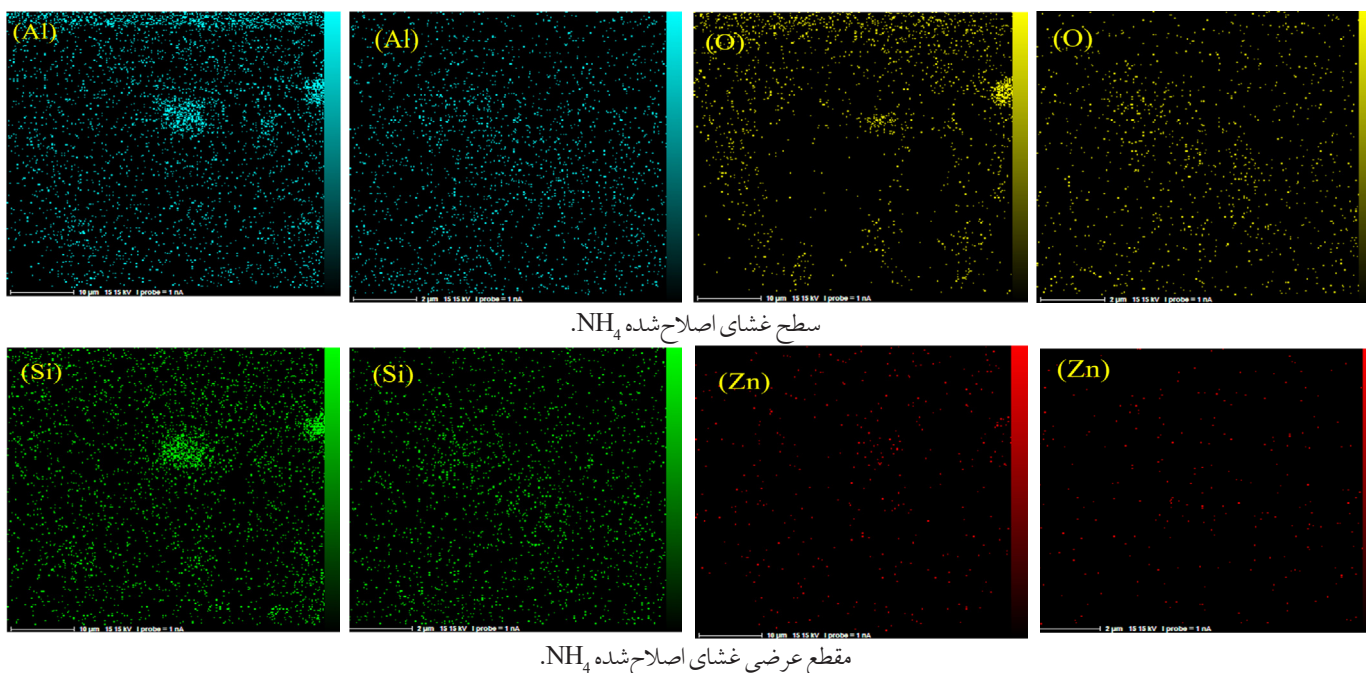
Table 3. Viscosity, mean pore size, water contact angle, and thickness of fabricated PVC-based membranes with different contents of halloysite/zinc oxide nanocomposite.

Membranes/inorganic materials	FRR (%)	Contact angle (°)	Rejection (%)	Water flux (L/m ² .h)	Ref.
PVC/HNTs	92.1	77.32	93 (BSA)	(0.2MPa) 212.2	[52]
EPVC/ZnO	91.8	54.5	97.5 (BSA)	(0.2MPa) 402	[53]
PVC/ZnO	87	46.2	73.6 (COD)	(0.04MPa) 66.7	[54]
PVC/HNT/ZNO	68.4	58	98 (BSA)	(0.4MPa) 32.4	This Research

سطح (Sa) اندازه‌گیری شد و مقادیر آن در شکل ۳ گزارش شده است. زبری سطح یکی از پارامترهای کلیدی غشاست که نقش مهمی در جذب آلاینده‌ها و عملکرد ضدجرم گرفتگی ایفا می‌کند که کاهش زبری سطح باعث محدود شدن نفوذ مولکول‌های پروتئین به دره‌ها و کاهش چسبندگی آن‌ها می‌شود [۳۸]. مطابق شکل ۳، غشای PVC خالص بیشترین مقدار زبری را نشان می‌دهد، در حالی که غشاهای اصلاح شده با HNT/ZnO سطحی هموارتر و خاصیت ضدجرم گرفتگی بیشتری دارند. به‌طور کلی، وجود نانوذرات آب‌دوست نانوکامپوزیت موجب کاهش زبری سطح می‌شود. این رفتار به تشکیل پیوند هیدروژنی میان پلیمر و گروه‌های عاملی (مانند -OH و -NH₂) موجود در نانوکامپوزیت نسبت داده می‌شود [۳۷].

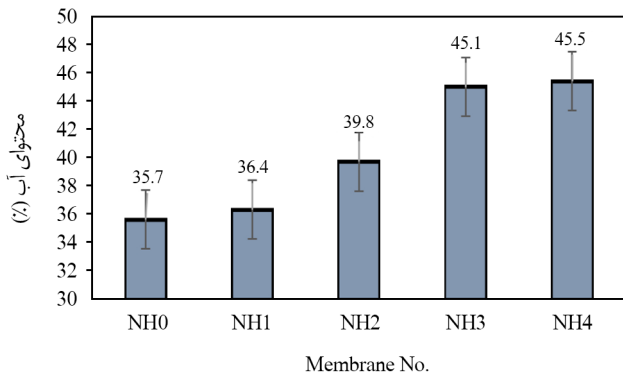
ضخامت غشا را به $80/64 \mu\text{m}$ افزایش داد. افزایش ناپایداری ترمودینامیکی فیلم پلیمری باعث ناهمگنی آبی و افزایش ضخامت شده است. با افزایش بیشتر نانوکامپوزیت، ضخامت غشا، با افزایش آب‌دوستی و تسریع جدایی فاز افزایش یافت. همان‌طور که جدول ۳ نشان می‌دهد، گرانروی محلول‌های پلیمری نیز افزایش یافته است؛ افزایش گرانروی موجب کاهش مقدار تبادل فاز و غلظت بیشتر فیلم و در نتیجه کاهش ضخامت غشا می‌شود [۴۵].

تصاویر سه‌بعدی AFM غشاهای خالص و اصلاح شده PVC در اندازه پویش $5 \times 5 \mu\text{m}$ در شکل ۳ نشان داده شدند. در این تصاویر، نواحی روشن بلندترین بخش‌های سطح و نواحی تیره فرورفتگی‌ها را نشان می‌دهند. برای بررسی ویژگی‌های سطحی، میانگین زبری



شکل ۵- نقشه عنصری در سطح و مقطع عرضی غشای اصلاح شده NH₄.

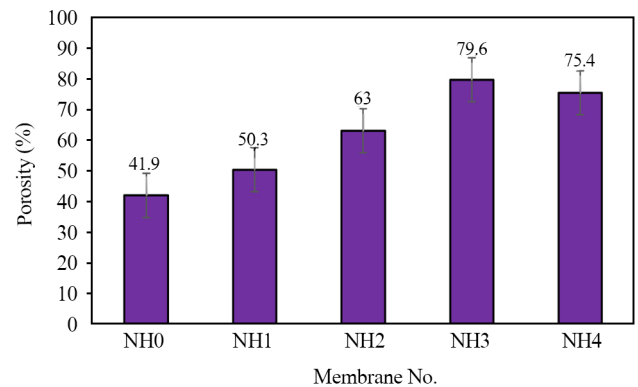
Fig. 5. Elemental mapping of the surface and cross-section of the modified NH₄ membrane.



شکل ۷- محتوای آب غشاهای ساخته شده.

Fig. 7. Water content of the fabricated membranes.

نتایج در جدول ۳ آمده است. بیشترین زاویه تماس مربوط به غشای PVC خالص بود و با افزایش غلظت نانوکامپوزیت HNT/ZnO، زاویه تماس کاهش یافت. کاهش زاویه تماس نشان دهنده افزایش آب دوستی سطح غشاست که ناشی از پراکندگی گروه های هیدروکسیل نانوکامپوزیت در ماتریس و سطح غشاست. این ویژگی به بهبود نفوذ آب و کارایی تراوشی غشا منجر می شود. با افزایش غلظت نانوکامپوزیت تا ۱٪ وزنی، ذرات تمایل به تجمع و تشکیل خوشه های سطحی پیدا می کنند. این تجمع موجب کاهش تماس مستقیم آب با سطح پلیمر و افزایش زبری سطح می شود که در نهایت زاویه تماس را افزایش می دهد و سطح غشا نسبتاً آب گریز می شود. افزون بر زاویه تماس، محتوای آب غشا نیز برای بررسی آب دوستی و قابلیت تورم اندازه گیری شد (شکل ۷). غشای خالص PVC (NH₀) کمترین مقدار محتوای آب را نشان داد (۳۵/۷٪) که ناشی از ساختار فشرده و آب گریز ماتریس پلیمر است. با افزودن نانوکامپوزیت HNT/ZnO، محتوای آب به صورت تدریجی افزایش یافت؛ نمونه NH₁ معادل ۳۶/۴٪، NH₂ برابر ۳۹/۸٪ و NH₃ حدود ۴۱٪ بود. این افزایش ناشی از وجود گروه های هیدروکسیل و Si-O- بر سطح هالوسیت و نقش ZnO در افزایش آب دوستی منغذهای غشاست. در نمونه NH₄، بیشترین مقدار محتوای آب مشاهده شد (۴۵/۵٪) که نشان دهنده ایجاد ساختار متخلخل تر و مسیرهای آب دوست بیشتر در غشاست. نانوذرات هالوسیت به عنوان فاصله انداز فیزیکی، توزیع یکنواخت و ایجاد ریزمنفذ را آسان کرده و ZnO مسیرهای آب دوست را بهبود می بخشد. این نتایج با تصاویر FE-SEM همخوانی داشته و نشان دهنده ایجاد شکل شناسی با حفره های باز و پیوسته در نمونه های اصلاح شده است. به طور کلی، افزایش پیوسته محتوای آب از NH₀ تا NH₄ نشان می دهد، افزودن نانوکامپوزیت HNT/ZnO نه تنها آب دوستی غشا را ارتقا داده، بلکه



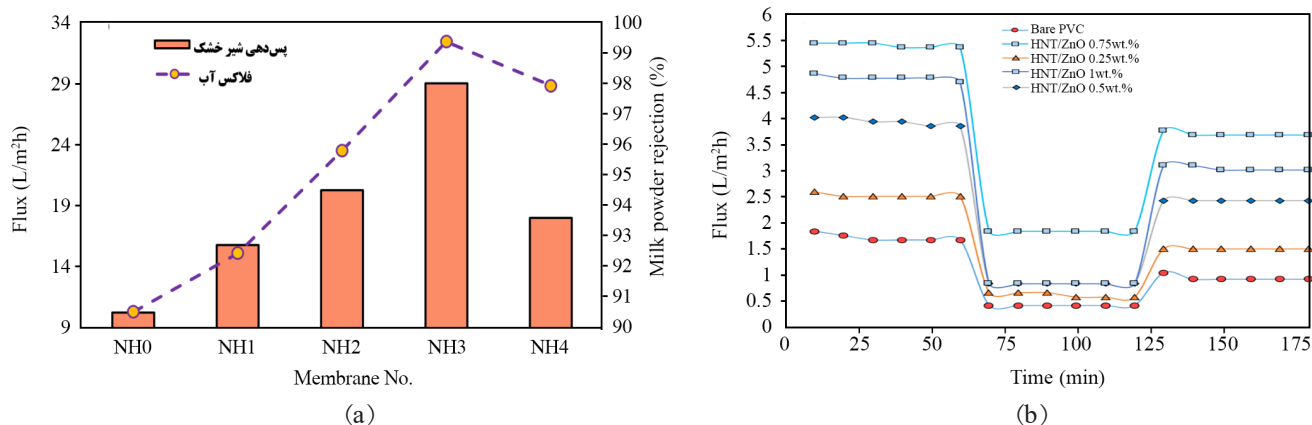
شکل ۶- تخلخل غشاهای ساخته شده.

Fig. 6. Porosity of the fabricated membranes.

مقدار میانگین زبری سطح با افزایش غلظت نانوکامپوزیت تا ۰/۷۵٪ وزنی کاهش می یابد و سپس با افزایش بیشتر کمی افزایش نشان می دهند که تجمع نانوکامپوزیت در مقادیر بیشتر می تواند دلیل این افزایش جزئی باشد.

نتایج به دست آمده برای تخلخل و متوسط اندازه منغذهای سطحی غشاهای خالص PVC و غشاهای فراصافشی اصلاح شده در شکل ۶ و جدول ۳ آمده است. مطابق نتایج، غشای PVC اصلاح نشده کمترین مقدار قطر متوسط منغذ و تخلخل را نشان می دهد، در حالی که غشای فراصافشی اصلاح شده با ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO بیشترین مقادیر را ارائه کرده است. همان طور که مشاهده می شود، افزایش غلظت نانوکامپوزیت HNT/ZnO بیش از ۰/۷۵٪ وزنی به کاهش تخلخل سطحی و متوسط اندازه منغذها منجر می شود. این رفتار ناشی از اثر نانوکامپوزیت بر سازوکار تشکیل غشاست. وجود گروه های هیدروکسیل اضافی در نانوکامپوزیت، خاصیت آب دوستی غشاهای PVC/HNT/ZnO را افزایش داده و سرعت جایگزینی سریع تر حلال (NMP) با ناحلال (آب) در حمام انعقاد را به دنبال دارد که این موضوع موجب تشکیل غشایی با ساختار متخلخل تر و قطر متوسط منغذهای بزرگ تر می شود [۴۸]. کاهش تخلخل و متوسط اندازه منغذ در غشاهای دارای بیش از ۱٪ وزنی نانوکامپوزیت می تواند به تجمع ذرات بر سطح غشا و افزایش گران روی محلول ریخته گری نسبت داده شود [۱۷]. این نتایج با یافته های حاصل از آزمایش های شار آب که در بخش بعد ارائه شده اند، همخوانی دارد و نشان دهنده اثر مستقیم غلظت نانوکامپوزیت بر شکل شناسی و عملکرد غشاست.

برای ارزیابی آب دوستی و ترشوندگی سطح غشاهای خالص PVC و غشاهای اصلاح شده، آزمون زاویه تماس آب انجام و



شکل ۸- (a) شار آب و پس دهی شیر خشک غشاهای آماده شده و (b) شار آب خالص اولیه، شار پروتئین شیر و شار آب پس از صافش پروتئین را برای غشاهای PVC با غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت HNT/ZnO مشاهده می‌شود، تمام غشاهای PVC/HNT/ZnO نسبت به غشای خالص PVC، شار آب خالص بیشتری دارند. بیشترین مقدار شار (۳۲/۴ L/m²•h) مربوط به غشای دارای ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO است که حدود ۳/۱۴ برابر شار غشای خالص است. افزایش شار آب در غشاهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت HNT/ZnO همسو با کاهش زاویه تماس و افزایش آب دوستی غشاست. این نتایج نشان می‌دهد، بهبود آب دوستی باعث افزایش نفوذپذیری آب می‌شود، زیرا مولکول‌های آب تمایل بیشتری برای ورود به ساختار غشا دارند [۴۹]. با وجود این، در غلظت‌های بیشتر نانوکامپوزیت، کاهش شار آب مشاهده شد. این کاهش می‌تواند ناشی از تجمع ذرات و گرفتگی نسبی منافذ غشا باشد، زیرا وجود مقادیر زیاد HNT/ZnO با گروه‌های هیدروکسیل باعث کاهش تراوایی می‌شود [۵۰].

فرایند تبادل فاز را تسریع کرده و به افزایش تخلخل و بازشدگی کانال‌های نفوذی در ساختار غشا منجر می‌شود.

عملکرد صافش
نفوذپذیری، نگهداشت و ویژگی‌های ضد جرم‌گرفتگی غشاهای فراصافی بر پایه PVC

شکل ۸ (a) شار آب خالص غشاهای آماده شده و شکل ۸ (b) شار اولیه آب خالص، شار پروتئین شیر و شار آب پس از صافش پروتئین را برای غشاهای PVC با غلظت‌های مختلف نانوکامپوزیت HNT/ZnO نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ (a) مشاهده می‌شود، تمام غشاهای PVC/HNT/ZnO نسبت به غشای خالص PVC، شار آب خالص بیشتری دارند. بیشترین مقدار شار (۳۲/۴ L/m²•h) مربوط به غشای دارای ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO است که حدود ۳/۱۴ برابر شار غشای خالص است. افزایش شار آب در غشاهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت HNT/ZnO همسو با کاهش زاویه تماس و افزایش آب دوستی غشاست. این نتایج نشان می‌دهد، بهبود آب دوستی باعث افزایش نفوذپذیری آب می‌شود، زیرا مولکول‌های آب تمایل بیشتری برای ورود به ساختار غشا دارند [۴۹]. با وجود این، در غلظت‌های بیشتر نانوکامپوزیت، کاهش شار آب مشاهده شد. این کاهش می‌تواند ناشی از تجمع ذرات و گرفتگی نسبی منافذ غشا باشد، زیرا وجود مقادیر زیاد HNT/ZnO با گروه‌های هیدروکسیل باعث کاهش تراوایی می‌شود [۵۰].

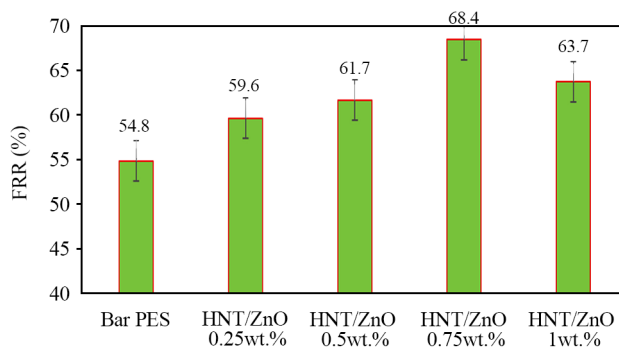
این، آب دوستی نانوکامپوزیت موجب تسریع تبادل حلال (NMP) و ناحلال (آب) در فرایند جدایی فاز شده و به تشکیل ساختار متخلخل تر با تراوایی بیشتر منجر می‌شود. مقادیر تخلخل و متوسط قطر منافذهای ارائه شده در شکل ۷ و جدول ۳ با تغییرات تراوایی آب همبستگی دارند. افزودن ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت باعث افزایش تخلخل و اندازه منافذها و در نتیجه بهبود کارایی تراوایی شده است. در غلظت‌های بیشتر، کاهش مجدد تخلخل و قطر منافذها با کاهش تراوایی همراه است. پس‌زنی محلول BSA با غلظت ۵۰۰ ppm به کمک غشاهای تهیه شده اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، مقدار پس‌زنی BSA در تمام غشاهای خالص و غشای اصلاح شده NH₃ بیش از ۸٪ بوده است. این مقادیر زیاد نگر داشت پروتئین BSA تأیید می‌کند که افزایش شار مشاهده شده ناشی از وجود ترک‌ها یا نقص‌های ساختاری در غشاهای تهیه شده نبوده است.

شکل ۸ (b) نشان می‌دهد، تغییرات شار آب در طول زمان سه ناحیه عملکردی متمایز را شامل می‌شود. در بازه زمانی اولیه، شار آب خالص در تمام غشاهای در مقدار نسبتاً ثابتی قرار دارد که بیانگر پایداری ساختار منافذها و تراوایی اولیه غشاست. با شروع صاف کردن محلول پروتئین شیر، کاهش ناگهانی شار تراوا مشاهده می‌شود که ناشی از جذب سریع پروتئین‌ها، گرفتگی اولیه منافذها و تشکیل لایه رسوبی اولیه روی سطح غشاست. شدت این کاهش در غشای خالص PVC بیشتر بوده و نشان‌دهنده برهم کنش‌های آب‌گریز قوی‌تر میان سطح غشا و مولکول‌های پروتئینی است. در ادامه، سامانه وارد ناحیه

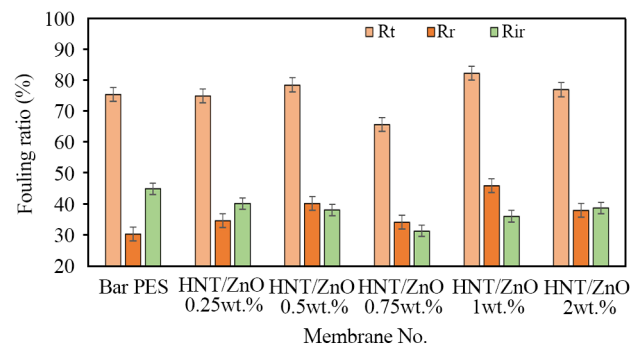
نانوکامپوزیت HNT/ZnO نه تنها تراوایی اولیه را افزایش می‌دهد، بلکه تکامل جرم گرفتگی غشایی در طول صافش را نیز کنترل کرده و موجب افزایش بازیابی شار و بهبود رفتار ضدجرم گرفتگی غشا می‌شود؛ موضوعی که در بخش بعدی با بررسی قابلیت استفاده دوباره غشاها (شکل ۱۰) به طور دقیق‌تر تأیید می‌شود.

جرم گرفتگی غشایی از معضلات اساسی در فرایندهای جداسازی غشایی است و موجب کاهش تراوایی، تخریب غشا، کاهش بازده و افزایش هزینه‌های بهره‌برداری و نگهداری می‌شود [۵۱]. بنابراین ارتقای ویژگی‌های ضدجرم گرفتگی غشا اهمیت زیادی داشته و در این پژوهش، کارایی ضدجرم گرفتگی غشاها با استفاده از نسبت بازیابی شار (FRR) و فاکتورهای مقاومت گرفتگی ارزیابی شد. نتایج FRR در شکل ۹ (a) ارائه شده‌اند؛ مقادیر بیشتر FRR نشان‌دهنده مقاومت بیشتر غشا در برابر جرم گرفتگی است.

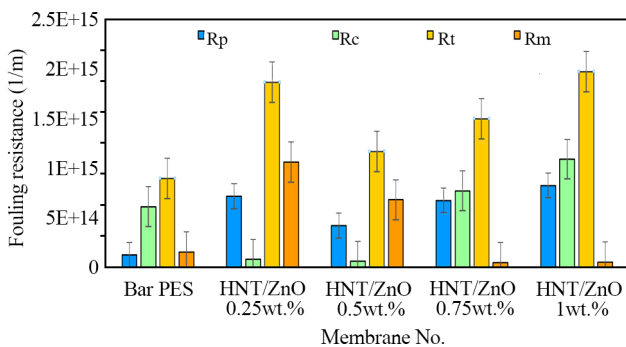
شبه پایدار صاف شدن پروتئین می‌شود که در آن مقدار کاهش شار کاهش یافته و انتقال جرم به طور عمده توسط مقاومت لایه رسوبی کنترل می‌شود. غشاهای دارای نانوکامپوزیت، به ویژه نمونه ۰/۷۵٪ وزنی، کاهش ملایم‌تری در این مرحله نشان می‌دهند که بیانگر کند شدن پیشرفت گرفتگی است. پس از جایگزینی آب خالص، افزایش قابل توجه شار مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده حذف بخش عمده گرفتگی‌های برگشت پذیر طی فرایند شست و شو است. مقدار بازیابی شار در غشاهای اصلاح شده به طور محسوسی بیشتر از غشای خالص بوده و حاکی از کاهش سهم گرفتگی برگشت ناپذیر است. افزایش عملکرد ضدجرم گرفتگی در غشاهای PVC/HNT/ZnO را می‌توان به افزایش آب دوستی سطح، بهبود توزیع جریان در منفذهای و کاهش جذب پروتئینی نسبت داد. در مجموع، تحلیل وایسته به زمان در شکل ۸ (b) نشان می‌دهد، اصلاح غشا با



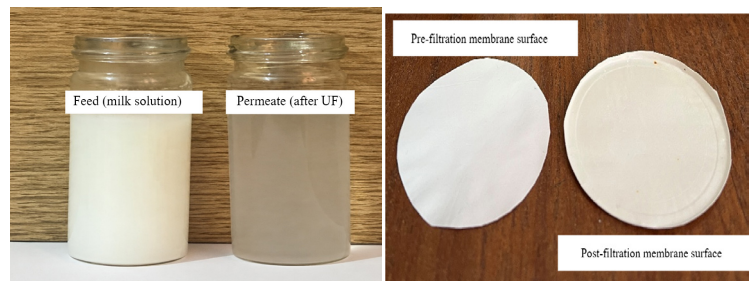
(a)



(b)



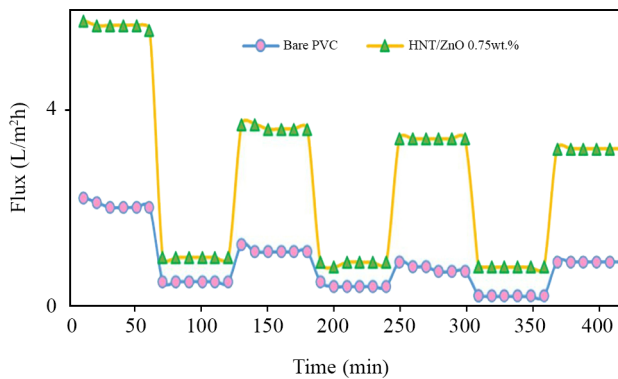
(c)



(d)

شکل ۹- (a) نسبت بازیابی شار (FRR)، (b) رسوب برگشت پذیر و برگشت ناپذیر برای غشاهای اصلاح شده، (c) فاکتورهای مقاومت غشاهای ساخته شده با مقادیر مختلف نانوکامپوزیت هالوسیت/روی اکسید و (d) مقایسه ظاهری محلول شیر خشک و سطح غشای فراصافش پیش و پس از فرایند فراصافش.

Fig. 9. (a) Flux recovery ratio (FRR), (b) reversible and irreversible fouling, (c) resistance parameters of fabricated membranes with different contents of halloysite/zinc oxide nanocomposite, and (d) visual comparison of the milk powder solution and ultrafiltration membrane surface before and after the ultrafiltration process.



شکل ۱۰- قابلیت استفاده دوباره غشای خالص (NH_3) و غشای اصلاح شده بهینه (NH_3) در صاف کردن محلول شیر خشک.

Fig. 10. Reusability performance of the pristine membrane (NH_3) and the optimized modified membrane (NH_3) in the filtration of milk powder solution.

ارزیابی کیفی عملکرد غشا و بررسی پدیده گرفتگی، تصاویر واقعی از محلول شیر خشک و سطح غشای فراصافشی پیش و پس از فرایند فراصافش تهیه و در شکل ۹ (c) نشان داده شده است. تغییرات مشاهده شده در ظاهر محلول و سطح غشا می تواند بیانگر جداسازی مؤثر اجزای معلق و تشکیل لایه تجمعی بر سطح غشا باشد.

ارزیابی قابلیت بازیافت پذیری غشای اصلاح شده PVC/HNT/ZNO

با توجه به اهمیت زیاد قابلیت استفاده دوباره غشاها در کاربردهای صنعتی و تجاری، رفتار عملکردی غشای خالص (NH_3) PVC و غشای اصلاح شده بهینه (NH_3) در طول زمان بررسی شد. آزمون صافش با محلول آلایند پروتئین شیر با غلظت ۵۰۰ ppm در سه چرخه متوالی صافش-شست و شو انجام شد و تغییرات شار تراوا برحسب زمان در شکل ۱۰ آمده است. همان طور که مشاهده می شود، در هر چرخه صافش کاهش تدریجی شار تراوا با افزایش زمان رخ می دهد که ناشی از تجمع تدریجی مولکول های پروتئینی روی سطح غشا و درون منافذهاست. کاهش سریع اولیه شار به جرم گرفتگی اولیه منافذها و جذب سریع پروتئین ها نسبت داده می شود، در حالی که در ادامه زمان، کاهش مقدار تشار نشان دهنده تشکیل لایه رسوبی دینامیکی و رسیدن سامانه به وضعیت شبه پایدار گرفتگی است. مقایسه رفتار زمانی دو غشا نشان می دهد، غشای اصلاح شده NH_3 در تمام چرخه های عملیاتی کاهش ملایم تری در شار تراوا تجربه می کند و پس از هر مرحله شست و شو بازیابی مؤثرتری از شار اولیه دارد. پس از سه دوره صافش، کاهش شار آب در غشای اصلاح شده

غشای خالص PVC مقدار FRR برابر ۵۴/۸٪ داشت، در حالی که غشای دارای ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO مقدار ۶۸/۴٪ را نشان داد. این بهبود چشمگیر ناشی از وجود گروه های هیدروکسیل روی سطح نانوکامپوزیت است که امکان تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول های آب روی سطح غشا فراهم می کند. این لایه از چسبندگی و تجمع پروتئین ها جلوگیری کرده و خاصیت ضد جرم گرفتگی غشا را بهبود می بخشد. روند تغییرات FRR با افزایش آب دوستی (جدول ۳) و تصاویر AFM (شکل ۳) همخوانی دارد؛ افزایش آب دوستی باعث کاهش جذب آلودگی های رسوبزا و در نتیجه کاهش جرم گرفتگی می شود [۴۵]. غشا های دارای نانوکامپوزیت HNT/ZNO، مقاومت کمتری در برابر جریان و در نتیجه تراوایی بهتری پس از صاف کردن پروتئین شیر از خود نشان دادند. براساس جدول ۱، کاهش کارایی ضد جرم گرفتگی در مقادیر بیشتر (٪ وزنی) نانوکامپوزیت HNT/ZNO، می تواند به افزایش زبری سطحی ناشی از تراکم ذرات مرتبط باشد که جذب پروتئین در دره های سطحی را آسان می کند [۴۵].

برای تحلیل بیشتر، مقادیر رسوب برگشت پذیر (R_r)، رسوب برگشت ناپذیر (R_{ir}) و رسوب کل (R_t) محاسبه شد (شکل ۹ (b)). رسوب برگشت پذیر، رسوبی است که با شست و شوی آب بدون یون قابل حذف است؛ بنابراین هر چقدر مقدار آن کمتر باشد، جرم گرفتگی غشا کمتر است. کمترین مقدار R_r برای نمونه NH_3 (۰/۷۵ درصد وزنی نانوکامپوزیت) با ۲۴٪ ثبت شد که ناشی از کاهش زبری و افزایش آب دوستی سطح غشا است. مقادیر R_t و R_{ir} نیز برای NH_3 کمتر از NH_4 بود، زیرا در غلظت بیشتر نانوکامپوزیت (۱٪ وزنی) تجمع ذرات باعث افزایش زبری سطح و کاهش یکنواختی پراکندگی نانوذرات شده و گرفتگی غشا افزایش یافته است. به طور کلی، غشای NH_3 بهترین کارایی ضد جرم گرفتگی را از خود نشان داد. برای تحلیل دقیق تر سازوکار گرفتگی، مقاومت ذاتی غشا (R_m)، مقاومت کیک رسوبی (R_c)، مقاومت منافذ (R_f) و مقاومت کل (R_t) محاسبه شد (شکل ۹ (c)). نتایج نشان داد، R_c بیشترین سهم در کاهش شار دارد و حداقل مقدار R_c به غشای ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت مربوط است. همچنین، کمترین مقادیر R_m و R_f نیز به این نمونه اختصاص دارد که ناشی از افزایش آب دوستی، توزیع یکنواخت نانوکامپوزیت و سازگاری مناسب آن با ماتریس پلیمری است. بهبود کارایی ضد جرم گرفتگی غشا به طور عمده ناشی از ترکیب آب دوستی بیشتر، قطبیت سطحی بیشتر نانوکامپوزیت HNT/ZnO و کاهش انرژی سطح مؤثر است که از چسبندگی رسوب های آلی جلوگیری می کند. این نتایج نشان دهنده اهمیت توزیع یکنواخت نانوکامپوزیت در ماتریس پلیمر و استفاده بهینه از غلظت آن برای بهبود کارایی غشا است. برای

جدول ۴- مقایسه غشاهای مخلوط بر پایه PVC اصلاح شده با مواد معدنی.

Table 4. Comparison of mixed-matrix PVC-based membranes modified with inorganic materials

Sample	Viscosity (cP)	Average pore size (nm)	Contact angel (°)	Thickness(μm)
NH0	18.95±0.1	6.50±0.5	76.00±1.5	60.60
NH1	21.42±0.2	6.92±0.6	71.00±1.4	71.70
NH2	22.82±0.2	7.76±0.9	63.00±1.3	76.40
NH3	24.24±0.1	8.11±0.7	58.00±1.7	80.64
NH4	25.94±0.3	7.65±0.8	62.00±1.6	119.76

حل شونده و سطح غشای فرایند صافش می شود. این رفتار نشان می دهد، سامانه دو نانومواد موجب کنترل فرایند تشکیل منافذ شده و از بزرگ شدن بیش از حد آن ها جلوگیری می کند. در نتیجه، غشا با وجود کاهش نسبی در بازیابی شار، کارایی جداسازی بیشتری از خود نشان می دهد. چنین موازنه ای میان خواص ضد جرم گرفتگی و گزینش پذیری پدیده ای رایج در غشاهای فراصافش طراحی شده با هدف افزایش عملکرد جداسازی محسوب می شود. نکته مهم آن است که وجود هم زمان ZnO و HNTs موجب تنظیم هم زمان آب دوستی سطح و مسیرهای انتقال جرم شده و بیانگر وجود اثر هم افزایی میان دو نانومواد است، نه فقط جمع ساده اثرهای هر یک به تنهایی.

نتیجه گیری

در این مطالعه، راهبرد اصلاح غشا مبتنی بر نانوکامپوزیت آب دوست HNT/ZnO با هدف مهار گرفتگی غشایی و افزایش پایداری کارایی غشاهای فراصافشی PVC توسعه داده شد. نتایج مشخصه یابی ساختاری، تشکیل موفق نانوکامپوزیت و توزیع یکنواخت آن در ماتریس پلیمری را تأیید کرد که به تغییر کنترل شده سینتیک جدایی فاز و شکل گیری ساختار نامتقارن بهینه منجر شد. اصلاح ساختار ناشی از وجود نانوکامپوزیت HNT/ZnO باعث افزایش قابل توجه آب دوستی، کاهش انرژی بین سطحی و تسهیل تشکیل لایه آبیوشی محافظ شد. این تغییرات ساختاری و شیمی سطح، برهم کنش های آب گریز بین سطح غشا و آلاینده های پروتئینی را ضعیف کرده و سازوکار غالب گرفتگی را از گرفتگی برگشت ناپذیر منفذها به رسوب گذاری قابل شست و شو تغییر داد. ارزیابی عملکردی نشان داد، افزودن مقدار بهینه ۰/۷۵٪ وزنی HNT/ZnO بیشترین بهبود را در شار

دارای ۰/۷۵٪ وزنی نانوکامپوزیت HNT/ZnO برابر ۴۴/۸٪ بود، در حالی که این مقدار برای غشای خالص PVC به ۵۴/۵٪ رسید. کاهش کمتر شار در نمونه اصلاح شده نشان دهنده کاهش تشکیل جرم گرفتگی برگشت ناپذیر و پایداری عملکرد بیشتر در طول بهره برداری است. بهبود عملکرد زمانی غشا به افزایش آب دوستی سطح، کاهش برهم کنش های آب گریز میان پروتئین ها و سطح غشا و تشکیل لایه آبیوشی پایدار نسبت داده می شود که مانع تجمع پایدار آلاینده ها می شود. در نتیجه، افزودن نانوکامپوزیت HNT/ZnO نه تنها ویژگی های ضد جرم گرفتگی غشا را بهبود داده، بلکه روند پیشرفت گرفتگی در طول زمان را نیز کنترل کرده و قابلیت استفاده مجدد غشاهای فراصافشی مبتنی بر PVC را به طور قابل توجهی ارتقا می دهد؛ موضوعی که برای کاربردهای صنعتی و بهره برداری بلندمدت اهمیت ویژه ای دارد.

جدول ۴ مقایسه ای میان غشاهای فراصافشی PVC/HNTs و PVC/ZnO گزارش شده در مطالعات پیشین و غشای دارای دو نانومواد توسعه یافته در این پژوهش ارائه می دهد. مطالعات پیشین نشان داده اند، افزودن نانوذرات ZnO به طور قابل توجهی موجب افزایش آب دوستی سطح غشا و بهبود رفتار ضد جرم گرفتگی شده و در نتیجه مقادیر بیشتری از بازیابی شار را فراهم می کند. به طور مشابه، وجود نانولوله های هالوسیت (HNTs) باعث بهبود اتصال میان منافذ و یکنواختی سطح غشا شده و عملکرد بازیابی شار را افزایش داده است. در پژوهش حاضر، استفاده هم زمان از ZnO و HNTs با مقدار نسبتاً کم (۰/۷۵ درصد وزنی) به تهیه غشایی با دفع بسیار زیاد BSA (<۹۸٪) منجر شد که بیانگر تشکیل یک لایه جداسازی گزینشی تر است. مقدار نسبتاً کمتر بازیابی شار در مقایسه با برخی مطالعات پیشین را می توان به تشکیل ساختار متراکم تر و گزینش پذیرتر غشا نسبت داد که موجب افزایش برهم کنش میان

طراحی غشاهای فراصافشی با پایداری عملیاتی زیاد ارائه می‌دهد و قابلیت کاربرد در جداسازی پروتئین و تصفیه پساب‌های صنعتی را نشان می‌دهد. مطالعات آینده باید بر ارزیابی بلندمدت، آزمون‌های پیوسته و مقیاس‌پذیری صنعتی متمرکز شوند.

مراجع

- Wang D., Li K., Li H., Zhang Y., Fu T., Sun L., Wang Y., and Zhang J., Water Resource Utilization and Future Supply-Demand Scenarios in Energy Cities of Semi-Arid Regions, *Sci. Rep.*, **15**, 5005, 2025.
- Catarino M.L., Sampaio F., and Gonçalves A.L., Sustainable Wet Processing Technologies for the Textile Industry: A Comprehensive Review, *Sustainability*, **17**, 3041, 2025.
- Bera S.P., Godhaniya M., and Kothari C., Emerging and Advanced Membrane Technology for Wastewater Treatment: A Review, *J. Basic Microbiol.*, **62**, 245-259, 2022.
- Negi A., Environmental Impact of Textile Materials: Challenges in Fiber-Dye Chemistry and Implication of Microbial Biodegradation, *Polymers*, **17**, 871, 2025.
- Celen M., Oruc H., Adiller A., Yıldız Töre G., and Onkal Engin G., Contribution for Pollution Sources and Their Assessment in Urban and Industrial Sites of Ergene River Basin, Turkey, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **19**, 11789-11808, 2022.
- Liu Y., Liu H., and Shen Z., Nanocellulose-Based Filtration Membrane in Industrial Wastewater Treatment: A Review, *Materials*, **14**, 5398, 2021.
- Mokkapat V., Koseoglu-Imer D.Y., Yilmaz-Deveci N., Mijakovic I., and Koyuncu I., Membrane Properties and Anti-Bacterial/Anti-Biofouling Activity of Polysulfone-Graphene Oxide Composite Membranes Phase-Inversed in Graphene Oxide Non-Solvent, *RSC Adv.*, **7**, 4378-4386, 2017.
- Qin J.-J., Oo M.H., and Kekre K.A., Nanofiltration for Recovering Wastewater from a Specific Dyeing Facility, *Sep. Purif. Technol.*, **56**, 199-203, 2007.
- Moradihedani P., Recent Advances in Dye Removal from Wastewater by Membrane Technology: A Review, *Polym. Bull.*, **79**, 2603-2631, 2022.
- Deepthi P., Viji K., Vijesh A., Isloor A.M., and Kumar V., Advances of Membrane Technology in Wastewater Treatment, *Adv. Sep. Sci., Elsevier*, 227-250, 2025.
- Xiao L., Chen L., Xu H., Huang Z., Wang Z., Liu F., Wang W., and Du Q., Fabrication of Anti-Fouling and Self-Cleaning PHI-Modified PVDF Membranes for High-Flux Dye Removal, *RSC Adv.*, **15**, 9141-9152, 2025.
- Mamah S.C., Goh P.S., Ismail A.F., Yogarathinam L.T., Suzaimi N.D., Opia A.C., Ojo S., and Ngwana N.E., Bio-Polymer Modified Nanoclay Embedded Forward Osmosis Membranes with Enhanced Desalination Performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, e52473, 2022.
- Nyobe D., Bin L., Fu L., Li P., Huang S., Fu F., Guan G., Hao X., and Tang B., Development of High-Flux Dynamic Membrane Based on Hydrodynamic and Mass Transfer for Enhanced Antifouling Property and Dye Removal, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 106283, 2021.
- Al-Maliki R.M., Alsalhy Q.F., Al-Jubouri S., AbdulRazak A.A., Shehab M.A., Németh Z., Hernadi K., and Majdi H.S., Enhanced Antifouling in Flat-Sheet Polyphenylsulfone Membranes Incorporating Graphene Oxide-Tungsten Oxide for Ultrafiltration Applications, *Membranes*, **13**, 269, 2023.
- Wang J., Han K., Zhao N., Liu J., Zhou C., Yuan J., Pan Z., and Pan M., Vinyl Chloride Suspension Copolymerization Combining Click and Sol-Gel Reactions for Sustainable Antifouling PVC Copolymer Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **703**, 122835, 2024.
- Edo G.I., Ndudi W., Ali A.B., Yousif E., Zainulabdeen K., Onyibe P.N., Ekokotu H.A., Isoje E.F., Igbuku U.A., and Essagah A.E.A., Poly(Vinyl Chloride) (PVC): An Updated Review of Its Properties, Polymerization, Modification, Recycling, and Applications, *J. Mater. Sci.*, **59**, 21605-21648, 2024.
- Shirdast A. and Sharif A., Fouling Resistant Polyvinyl Chloride Ultrafiltration Membranes Containing Functionalized Chitosan Nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.*, **359**, 130616, 2025.
- Chowdhury P.R., and Ray S.K., Synthesis of Photocatalytic Ultrafiltration Membranes from MMT/TiO₂-Copolymer Nanocomposite for Removal and Degradation of Organic Pollutants from Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, **142**, e57458, 2025.
- Zaremanesh M., Khezraqa H., Etemadi H., and Sajjadi S.M.,

- Preparation of Polyvinyl Chloride/Carbon Nanotube Doped with Silver Nanocomposite Membranes for Treatment of Oil Refinery Wastewater, *Pet. Sci. Technol.*, 1-19, 2025.
20. Li J., Liu H., Qin Y., Sun Y., Wang C., Zhao J., Huang Q., and Xiao C., Preparation and Performance of Magnetic Carbon Nanotube-Modified PVC Substrate Composite Nanofiltration Membranes, *J. Environ. Chem. Eng.*, **12**, 112273, 2024.
 21. Thomas S.P., Poly(vinyl chloride) (PVC)/Halloysite (HNT) Nanocomposites: Thermal Stability and Structural Characterization Studies, *J. King Saud Univ. Eng. Sci.*, **36**, 98-104, 2024.
 22. Wang Y., Ma X., Wang B., and Zhang X., Synthesis of Halloysite Nanotube-Based Composite for Enhanced Ultraviolet Shielding Performance, *Surf. Innov.*, **14**, 43-49, 2025.
 23. Alghamdi M.M. and El-Zahhar A.A., Enhancing Desalination Performance of Cellulose Nitrate Membranes via Thin-Film Composite Formation with Halloysite Nanotube Additives, *Chem. Pap.*, 1-11, 2025.
 24. Amini Y., Sedghamiz M.A., and Hassanvand A., Application of Halloysite Nanotubes (HNTs) in Membrane Technology for Oil Separation: A Review Study, *Mater. Today Commun.*, 114333, 2025.
 25. Zeng G., He Y., Zhan Y., Zhang L., Pan Y., Zhang C., and Yu Z., Novel Polyvinylidene Fluoride Nanofiltration Membrane Blended with Functionalized Halloysite Nanotubes for Dye and Heavy Metal Ions Removal, *J. Hazard. Mater.*, **317**, 60-72, 2016.
 26. Ormanci-Acar T., Celebi F., Keskin B., Mutlu-Salmanlı O., Agtas M., Turken T., Tufani A., Imer D.Y., Ince G.O., and Demir T.U., Fabrication and Characterization of Temperature- and pH-Resistant Thin-Film Nanocomposite Membranes Embedded with Halloysite Nanotubes for Dye Rejection, *Desalination*, **429**, 20-32, 2018.
 27. Norfarhana A., Ilyas R., Ngadi N., Sharma S., Sayed M.M., El-Shafay A., and Nordin A., Natural Fiber-Reinforced Thermoplastic ENR/PVC Composites as Potential Membrane Technology in Industrial Wastewater Treatment: A Review, *Polymers*, **14**, 2432, 2022.
 28. Rather A.M., Xu Y., Dupont R.L., and Wang X., Polymeric Membranes in Wastewater Treatment, in *Nanoscale Engineering of Biomaterials: Properties and Applications*, Springer, 487-515, 2022.
 29. Sayadi M., Khakpour S., and Jafarzadeh Y., Effects of PMMA-PEG Copolymer on the Structure and Performance of PVC Membranes for Oily Wastewater Treatment, *Int. J. Chem. Eng.*, 8183253, 2025.
 30. Sajjadi S. and Etemadi H., Effect of Ni/Al₂O₃ Nanoparticles on the Antifouling Properties of Polyvinyl Chloride Membranes in Water Treatment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **22**, 9157-9174, 2025.
 31. Rowshan R., Mousavi S.M., Saljoughi E., and Karkhanechi H., Mitigation of Fouling Using PVC 3D-Printed Composite Membrane with the Wavy Surface, *J. Environ. Chem. Eng.*, **12**, 112090, 2024.
 32. Ren L., Deng R., Yang J., Li J., Jin J., and Lei T., Improved Hydrophilicity and Antifouling Performances of PVDF Ultrafiltration Membrane via in Situ Cross-Linking, *J. Mater. Sci.*, **58**, 13854-13864, 2023.
 33. Heidari A., Abdollahi E., Mohammadi T., and Asadi A.A., Improving Permeability, Hydrophilicity and Antifouling Characteristics of PES Hollow Fiber UF Membrane Using Carboxylic PES: A Promising Substrate to Fabricate NF Layer, *Sep. Purif. Technol.*, **270**, 118811, 2021.
 34. Alenazi R.A., Alsohaimi I.H., El-Aassar M., El-Ossaily Y.A., Alenezy E.K., Alanazi S.J., Alshahrani A.A., Alanazi A.H., Aldawsari A.M., and Hassan H.M., Comparative Analysis of High-Performance UF Membranes with Sulfonated Polyaniline: Improving Hydrophilicity and Antifouling Capabilities for Water Purification, *Sep. Purif. Technol.*, **353**, 128409, 2025.
 35. Gao M., Zhang Y., Huo S., Yu S., Wu D., and Gao C., Enhanced Hydrophilicity and Controlled Pore Size Distribution of Polyvinylidene Fluoride Membranes through Segregation and Grafting for Protein Anti-Fouling, *Desalination*, **608**, 118822, 2025.
 36. Jiang S., Wang J., Wu J., and Chen Y., Poly(vinyl chloride) and Poly(ether sulfone)-g-Poly(ether glycol) Methyl Ether Methacrylate Blend Membranes with Improved Ultrafiltration Performance and Fouling Resistance, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 2015.
 37. Ikhsan S.N.W., Yusof N., Aziz F., and Ismail A.F., Facile Synthesis and Characterization of ZnO-HNT Additive for Enhancement of Polysulfone Membrane for Oil-in-Water Separation, *Mater. Today Proc.*, **46**, 1978-1982, 2021.
 38. Afshari M., Moghadassi A., and Hosseini S.M., Nanocomposite ZIF-8@Activated Carbon-Co-Chitosan Incorporated Nanofiltration Membrane with Enhanced Antifouling Property and High Separation Efficiency for Salt, Heavy Metals, and Dye Solutions, *Arab. J. Chem.*, **17**, 105951, 2024.
 39. Mohammadqasemi B., Bayat A., Azadijoui N., Farahani K., and

- Hosseini S., Fabrication and Surface Modification of Thin-Film Nanofiltration Membrane Based on Polyethersulfone Using Acrylic Acid-Nanofibers for Water Treatment, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 2024.
40. Bandehali S., Moghadassi A., Hosseini S.M., Parvizian F., Ghanbari D., Rahimizadeh R., and Ebrahimi A.A., Smart Ion Exchange Membrane with High Impact in Heavy Metals Separation Prepared by Electrospinning Process with Ultrasensitive Responsiveness for Water Treatment, *Chem. Eng. Res. Des.*, **205**, 763-774, 2024.
 41. Farahani S.K. and Hosseini S.M., A Highly Promoted Nanofiltration Membrane by Incorporation of Aminated Zr-Based MOF for Efficient Salts and Dyes Removal with Excellent Antifouling Properties, *Chem. Eng. Res. Des.*, **188**, 764-778, 2022.
 42. Najafpour J., Shahrahi J., Sohrabnejad S., Karami S., and Hosseini S., Fabrication of a Dual-Layer Nanofiltration Membrane Based on Polyethersulfone Using a Chitosan-Zeolite Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 393-407, 2023.
 43. Loh C.H. and Wang R., Effects of Additives and Coagulant Temperature on Fabrication of High-Performance PVDF/Pluronic F127 Blend Hollow Fiber Membranes via Nonsolvent-Induced Phase Separation, *Chin. J. Chem. Eng.*, **20**, 71-79, 2012.
 44. Khosravi M.J., Hosseini S.M., and Vatanpour V., Polyamidoamine Dendrimers-MIL-125(Ti) MOF Embedded Polyethersulfone Membrane for Enhanced Removal of Heavy Metal, Antibiotic and Dye from Water, *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**, 108644, 2022.
 45. Farjami M., Vatanpour V., and Moghadassi A., Effect of Nanoboehmite/Poly(ethylene glycol) on the Performance and Physicochemical Attributes of EPVC Nanocomposite Membranes in Protein Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **156**, 371-383, 2020.
 46. Farjami M., Moghadassi A., Vatanpour V., Hosseini S.M., and Parvizian F., Preparation and Characterization of a Novel High-Flux Emulsion Polyvinyl Chloride (EPVC) Ultrafiltration Membrane Incorporated with Boehmite Nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.*, **72**, 144-156, 2019.
 47. Farjami M., Moghadassi A., and Vatanpour V., Influence of Solvent Type on the Ability and Properties of Boehmite Nanoparticles Embedded Emulsion Polyvinyl Chloride Nanocomposite Ultrafiltration Membranes, *Iran. Polym. J.*, **30**, 707-721, 2021.
 48. Amiri S., Asghari A., Vatanpour V., and Rajabi M., Fabrication and Characterization of a Novel Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide/Sodium Alginate Nanocomposite Hydrogel-Blended PES Nanofiltration Membrane for Improved Water Purification, *Sep. Purif. Technol.*, **250**, 117216, 2020.
 49. Haghghat N., Vatanpour V., Sheydaei M., and Nikjavan Z., Preparation of a Novel Polyvinyl Chloride (PVC) Ultrafiltration Membrane Modified with Ag/TiO₂ Nanoparticles with Enhanced Hydrophilicity and Antibacterial Activities, *Sep. Purif. Technol.*, **237**, 116374, 2020.
 50. Farjami M., Vatanpour V., and Moghadassi A., Fabrication of a New Emulsion Polyvinyl Chloride (EPVC) Nanocomposite Ultrafiltration Membrane Modified by Para-Hydroxybenzoate Alumoxane (PHBA) Additive to Improve Permeability and Antifouling Performance, *Chem. Eng. Res. Des.*, **153**, 8-20, 2020.
 51. Vatanpour V., Mehrabi M., Masteri-Farahani M., and Amiri S., Improvement of Permeability and Antifouling Properties of Polyamide Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes Using Boron Nitride Quantum Dots, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 5237-5248, 2024.
 52. Mishra G. and Mukhopadhyay M., Enhanced Antifouling Performance of Halloysite Nanotubes (HNTs)-Blended Poly(vinyl chloride) (PVC/HNTs) Ultrafiltration Membranes for Water Treatment, *J. Ind. Eng. Chem.*, **63**, 366-379, 2018.
 53. Rabiee H., Vatanpour V., Farahani M.H.D.A., Zarrabi H., Improvement in Flux and Antifouling Properties of PVC Ultrafiltration Membranes by Incorporation of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.*, **156**, 299-310, 2015.
 54. Alsahy Q.F., Al-Ani F.H., Al-Najar A.E., and Jabuk S.I., A Study of the Effect of Embedding ZnO-NPs on PVC Membrane Performance Used in Actual Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor, *Chem. Eng. Process.*, **130**, 262-274, 2018.