

Performance Evaluation of Dopamine-Based Hydrophilic and ZIF-Based Hydrophobic Membranes for Oil–Water Separation

Sahar Aflaki, Maryam Homayoonfal*, and Fateme Tahmasebi Sefiddashti

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Isfahan, Isfahan, 81746-73441, Iran

Received: 28 January 2026, accepted: 4 September 2026

ABSTRACT

Hypothesis: Oil waste-water pollution and the presence of water-in-oil create significant environmental challenges and affect oil transportation processes, including damage to aquatic ecosystems and corrosion of transfer equipment. Therefore, in this study, polyacrylonitrile membranes with the addition of dopamine (to increase hydrophilicity) and nanostructures ZIF-8 and ZIF-67 (to induce controlled hydrophobicity) were fabricated, and their performance in separating water/oil emulsions was evaluated.

Methods: Dual-layer nanocomposite membranes consisting of a polyacrylonitrile substrate and an active polyamide layer were prepared. This polyamide active layer was formed on the substrate using the interfacial polymerization method, and dopamine along with ZIF-8 and ZIF-67 nanostructures were employed for its modification. Fabricated membranes were characterized by ATR-FTIR, SEM, AFM, contact angle, and porosity, while their filtration performance was assessed based on flux, selectivity and filtration resistance.

Findings: The results show that polyamide coating and the addition of dopamine, due to the hydrophilic nature of NH and OH groups, reduced the organic phase flux. On the other hand, the addition of hydrophobic nanostructures ZIF-8 and ZIF-67 enhanced the organic phase flux by increasing surface roughness and lipophilicity. Furthermore, the flux recovery in the M (0,0) membrane was less than 20%, while with polyamide coating and the addition of dopamine, the flux recovery in the PAN/PA (DA,0) membrane increased to 55%. The flux recovery of the hydrophobic PAN/PA (DA, Z₆₇²) membrane reached an acceptable value of 96%. Additionally, the water selectivity in the PAN/PA (0, 0) and PAN/PA (DA, 0) membranes was calculated to be 51 and 56, respectively, while for the pristine membrane it was 2.22. These nanostructures also increased the selectivity of the organic phase due to the presence of hydrophobic 2-methylimidazole groups, and dopamine enhanced this effect, increasing the value from 4.9 for the raw to 175 for the PAN/PA (DA, Z₆₇²) membrane

Keywords:

water/oil separation,
nanocomposite membranes,
dopamine,
ZIF-8,
ZIF-67

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.homayoonfal@eng.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Aflaki S., Homayoonfal M., and Tahmasebi Sefiddashti F., Performance Evaluation of Dopamine-Based Hydrophilic and ZIF-Based Hydrophobic Membranes for Oil–Water Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 435-455, 2026.

ارزیابی کارایی غشاهای آب دوست بر پایه دوپامین و آب گریز بر پایه ZIF در جداسازی آب-نفت

سحر افلاکی، مریم همایون فال^{*}، فاطمه طهماسبی سفیددشتی

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۸، پذیرش: ۱۴۰۵/۴/۲۳

چکیده

فرضیه: آلودگی پساب نفتی و وجود آب در نفت مشکلات جدی برای محیط زیست و فرایندهای انتقال نفت از جمله آسیب به بوم سازگانهای آبی و خوردگی تجهیزات انتقال ایجاد می کند. از این رو، در پژوهش حاضر غشاهای پلی آکریلونیتریل با افزودن دوپامین (برای افزایش آب دوستی) و نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 (برای ایجاد آب گریزی کنترل شده) ساخته شده و عملکرد آنها در جداسازی امولسیون آب/نفت بررسی شد.

روش ها: غشاهای نانوکامپوزیتی دولایه شامل زیرلایه پلی آکریلونیتریل و لایه فعال پلی آمیدی تهیه شدند. لایه فعال پلی آمید با روش پلیمرشدن بین سطحی روی زیرآیند ایجاد و برای اصلاح آن از دوپامین و نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 استفاده شد. غشاهای ساخته شده با آزمون های ATR-FTIR, SEM, AFM, زاویه تماس و تخلخل مشخصه یابی شدند و عملکرد صافش آنها با سنجش شار، گزینش پذیری و مقاومت صافش ارزیابی شد.

یافته ها: نتایج نشان می دهد، لایه نشانی پلی آمید و افزودن دوپامین به دلیل ماهیت آب دوست گروه های NH و OH موجب کاهش شار فاز آلی شد، در حالی که افزودن نانوساختارهای آب گریز ZIF-67 و ZIF-8 با افزایش زبری و چربی دوستی سطح، شار فاز آلی را بهبود داد. همچنین، بازیابی شار در غشای M (0,0) کمتر از ۲۰٪ بود، در حالی که با لایه نشانی پلی آمید و افزودن دوپامین، بازیابی شار غشای PAN/PA (DA, 0) به ۵۵٪ افزایش یافت. همچنین بازیابی شار غشای آب گریز PAN/PA (DA, Z₆₇²) به مقدار قابل قبول ۹۶٪ رسید. از سوی دیگر، مقدار گزینش پذیری آب در غشاهای PAN/PA (0,0) و PAN/PA (DA, 0) به ترتیب ۵۱ و ۵۶ محاسبه شد، در حالی که این مقدار برای غشای خام برابر ۲/۲۲ بود. همچنین این نانوساختارها گزینش پذیری فاز آلی را به دلیل وجود گروه های آب گریز ۲-متیل ایمیدازول افزایش دادند و دوپامین این اثر را تقویت کرد؛ به طوری که مقدار آن از ۴/۹ برای غشا خام به ۱۷۵ برای غشای PAN/PA (DA, Z₆₇²) افزایش یافت.

واژه های کلیدی

جداسازی آب/نفت،

غشاهای نانوکامپوزیتی،

دوپامین،

ZIF-8

ZIF-67

^{*} مسئول مکاتبات، پیام نگار:

m.homayoonfal@eng.ui.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر افزایش پساب صنایع نفتی، پتروشیمی، نساجی و چرم باعث ورود گسترده آلاینده‌های نفتی به آب‌ها شده و جداسازی آب و نفت را به ضرورت جدی زیست‌محیطی تبدیل کرده است. از سوی دیگر، در چاه‌های نفت، نفت به حالت امولسیون آب در نفت استخراج می‌شود که برای خالص‌سازی آن، به جداسازی نفت از آب نیاز است. بنابراین، جداسازی آب و نفت اهمیت ویژه‌ای دارد. هرچند روش‌هایی مانند انعقاد، شناورسازی، سوزاندن، مرکزگریزی، میدان الکتریکی و تصفیه زیستی به‌کار رفته‌اند، اما مشکلاتی مانند هزینه زیاد، نیاز به تجهیزات پیچیده، مصرف انرژی زیاد و گرفتگی مکرر، کارایی آن‌ها را محدود می‌کند [۱،۲].

در این میان غشاها به دلیل بازده زیاد، مصرف انرژی کم، عدم تغییر فاز و قابلیت کنترل ترشوندگی، گزینه مناسبی برای جداسازی امولسیون‌های آب/نفت هستند. چالش اصلی، رسوب و چسبیدن قطره‌های نفت روی سطح غشا و نفوذ آن‌ها به منافذهاست که باعث گرفتگی و کاهش عمر غشا می‌شود. به همین دلیل طراحی غشاهایی با ترشوندگی گزینشی، غشاهای آب‌دوست برای عبور آب و جلوگیری از چسبندگی نفت و غشاهای آب‌گریز برای عبور فاز نفت، به محور مهمی در پژوهش‌ها تبدیل شده است. ایجاد آب‌دوستی معمولاً با افزودن مواد یا گروه‌های قطبی انجام می‌شود که با تشکیل لایه آپوشیده از تماس مستقیم نفت با سطح جلوگیری می‌کنند. از سوی دیگر، مواد آب‌گریز با ایجاد ناهم‌واری و ویژگی‌های غیرقطبی، مانع از پخش شدن آب شده و مسیر عبور نفت را فراهم می‌کنند. به‌منظور بهبود عملکرد، مواد مختلفی برای اصلاح آب‌دوستی یا آب‌گریزی غشا معرفی شده‌اند [۳-۵].

در سال‌های اخیر SiO_2 ، ZrO_2 ، TiO_2 ، متیل متاکریلات، پلی‌وینیل پیرولیدون و دوپامین به‌عنوان مواد آب‌دوست در ساختار غشاهای مصرفی در جداسازی آب/نفت استفاده شده‌اند [۶-۸]. در میان مواد آب‌دوست، دوپامین به دلیل چسبندگی زیاد، زیست‌سازگاری و توان ایجاد گروه‌های کاتکول و آمینی جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است. Cui و همکاران [۷] به‌منظور جداسازی آب از امولسیون نفت در آب، پلی‌دوپامین و SiO_2 را به بستر غشایی پلی‌(وینیلیدن فلوئورید) افزودند. غشای اصلاح‌شده، مقدار جداسازی ۹۹٪ آب را به‌همراه داشت. نتایج نشان داد، زاویه تماس آب از ۱۳۲° به ۰° کاهش یافت و نیز عبورپذیری آب ۱۴۰٪ بیشتر شد. Yang و همکاران [۸] به‌منظور جداسازی آب از امولسیون نفت در آب، دوپامین و پلی‌اتر ایمید را به بستر غشایی پلی‌پروپیلن افزودند. غشای اصلاح‌شده، مقدار جداسازی ۹۸٪ آب را به‌همراه داشت. نتایج نشان داد، زاویه تماس آب از ۱۲۰°

به ۱۰° کاهش یافت و نیز عبورپذیری آب ۱۵۶٪ بیشتر شد.

در سوی دیگر، عوامل آب‌گریز استفاده‌شده برای جداسازی جریان نفتی از امولسیون آب در نفت به‌طور عمده شامل گرافن، فلوئوروکربن، SiO_2 ، پلی‌(تترافلوئورواتیلن) (PTFE)، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS)، پلی‌بنزوکسازین و چارچوب‌های ایمیدوزالی هستند [۸،۹]. در میان مواد آب‌گریز، چارچوب‌های فلز-آلی به‌ویژه ZIF‌ها با لیگاند‌های آب‌گریز ایمیدازولی به‌عنوان افزودنی‌های مؤثر آب‌گریز معرفی شده‌اند. ZIF-8 و ZIF-67 که هر دو دارای متیل ایمیدازول آب‌گریز هستند، می‌توانند عبور فاز نفت را آسان کرده و نیز بسته به نوع فلز مرکزی بر مقدار گرفتگی اثر بگذارند. Cai و همکاران [۱۰] دوپامین و ZIF-90 را به بستر غشایی پلی‌پروپیلن با هدف جداسازی نفت از امولسیون آب در نفت افزودند. غشای سنتز شده موفق شد، ۹۹/۹۸٪ نفت از امولسیون آب در نفت را جدا کند. نتایج نشان داد، زاویه تماس آب ۸۱٪ افزایش یافت و عبورپذیری نفت از $1260 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ به $1300 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ بیشتر شد. Ma و همکاران [۱۱] اثر اضافه‌کردن ماده ZIF-8 و گرافن به بستر غشایی پلی‌ایمید به‌منظور جداسازی نفت از امولسیون آب در نفت را بررسی کردند. نتایج نشان داد، مقدار جداسازی نفت در این پژوهش ۹۹٪ است. ماده اصلاح‌کننده سبب ایجاد خاصیت آب‌گریزی به بستر شد، به‌طوری که عبورپذیری نفت از $2587 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ به $5632 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ افزایش یافت. در سال‌های اخیر، این گروه پژوهشی در دانشگاه اصفهان از سال ۲۰۱۸ تاکنون تمرکز مستمری بر طراحی و توسعه غشاهای پلیمری پیشرفته برای کاربردهای جداسازی داشته است. در این راستا، به‌منظور بهبود عملکرد و ویژگی‌های سطحی غشاها، به‌کارگیری نانوذرات مختلف از جمله ZrO_2 [۱۲،۱۳]، CdSe [۱۴]، SrTiO_3 [۱۵]، CuO [۱۶]، CuS [۱۷]، Fe_3O_4 [۱۸،۱۹]، ZnO [۲۰،۲۱]، ZnSe [۲۲] و SiO_2 [۲۳] مورد توجه قرار گرفته است. صادق‌پور و همکاران [۲۲] با بهره‌گیری از چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) از نوع ZIF، غشاهای پلی‌سولفون اصلاح‌شده‌ای را برای حذف داروی دوکسوروبیسین توسعه دادند که بهبود قابل توجهی در کارایی جداسازی نشان داد. در همین راستا، حاج حیدری و همکاران [۲۵] نیز از ZIF‌ها برای اصلاح غشای PAN به‌منظور حذف این دارو استفاده کردند. همچنین، طهماسبی و همکاران [۲۶] با هدف جداسازی امولسیون‌های آب در نفت و نفت در آب، غشاهای بر پایه PVDF اصلاح‌شده با استتاریک اسید و PAN اصلاح‌شده با TiO_2 و P4VP را طراحی کردند که به ارتقای ویژگی‌های سطحی و عملکرد جداسازی منجر شد. این دستاوردها، در کنار سایر فعالیت‌های این گروه، بیانگر رویکرد منسجمی در مهندسی ساختار و شیمی سطح غشاهاست که در آن،

جداگانه شامل ساخت پایه غشایی به روش وارونگی فاز القایی با ناحلال (NIPS) و ساخت لایه انتخابگر آب‌دوست/آب‌گریز با روش پلیمرشدن بین‌سطحی ارائه می‌شود. گفتنی است، برای وزن کردن مواد حین ساخت غشا، از ترازوی رقمی ساخت شرکت نانوپژوهان راد ایران، مدل DLS 100-6 با دقت اندازه‌گیری 0.001 g استفاده شد.

روش ساخت زیرآیند (پایه) غشا

زیرآیند PAN با حل کردن پلیمر در حلال DMF با غلظت 15% وزنی در دمای 100°C ساخته شد. محلول حاصل با تیغه ریخته‌گری با ضخامت $350 \mu\text{m}$ روی سطح شیشه‌ای کشیده و فیلم ایجادشده به مدت 24 h درون حمام ناحلال قرار گرفت تا فرایند وارونگی فاز کامل شده و پایه غشایی PAN تشکیل شود.

روش ساخت لایه سطحی (انتخابگر) غشا

لایه فعال پلی‌آمید با پلیمرشدن بین‌سطحی روی زیرآیند PAN ایجاد شد. بدین منظور، غشا به مدت 2 min درون محلول آبی دارای 0.075% درصد وزنی/حجمی MPD غوطه‌ور شد، سپس، با استفاده از غلتک لاستیکی به مدت 1 min عملیات نفوذ مونومر انجام شد. پس از حذف محلول آمینی اضافی با نرمال هگزان، غشا به مدت 2 min در محلول 0.02% وزنی/حجمی TMC در نرمال هگزان قرار داده شد و در نهایت برای تکمیل واکنش، به مدت 5 min درون آون با دمای 50°C خشک شد. برای تهیه لایه فعال اصلاح‌شده، محلولی شامل 0.075% وزنی/حجمی MPD و 0.1% وزنی/حجمی دوپامین (DA) در آب مقطر دارای 0.121% وزنی/حجمی بافر تریس با pH برابر 8.5 تهیه شد و سایر مراحل مشابه روش قبل انجام شد. همچنین، برای سنتز لایه فعال دارای نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8، نانوساختارها ابتدا به آب مقطر افزوده و به مدت 30 min در حمام فراصوتی در دمای 60°C پراکنده شدند. سپس، محلول MPD/DA به آن اضافه و مراحل پلیمرشدن بین‌سطحی مطابق روش‌های قبلی تکرار شد.

برای انتخاب غلظت مناسب دوپامین، ابتدا دامنه‌ای از غلظت‌های اصلاح‌کننده براساس مقادیر گزارش‌شده در منابع معتبر بررسی شد. فرایند بهینه‌سازی براساس شاخص‌های ساختاری و عملکردی، از جمله اندازه منفذها، تخلخل و نفوذپذیری، انجام شد. غلظت بهینه به‌گونه‌ای انتخاب شد که موجب افزایش تخلخل و نفوذپذیری شود، بدون آنکه رشد بیش از حد لایه اصلاحی باعث گرفتگی منفذهای غشا شود. نتایج نشان داد، غلظت‌های کم دوپامین اثر محدودی بر خواص غشا داشتند، در حالی که غلظت‌های بیشتر موجب رشد بیش از حد لایه PDA و کاهش نفوذپذیری شدند. بنابراین، غلظت نهایی

بهره‌گیری از چارچوب‌های ZIF و توسعه سامانه‌های کارآمد برای جداسازی آب/نفت به‌عنوان محورهای مهم در مسیر پژوهشی گروه مطرح هستند.

گفتنی است که نوآوری و وجه تمایز پژوهش حاضر با سایر پژوهش‌های منتشرشده در این حوزه در دنیا، تمرکز بر استفاده هم‌زمان از سه ماده دوپامین، ZIF-8 و ZIF-67 به‌منظور تأمین هم‌زمان آب‌دوستی و آب‌گریزی و بررسی اثر آن بر مقدار جداسازی، تراوش‌پذیری و گرفتگی غشا برای جریان‌های دارای ترکیب درصد‌های مختلف فاز آلی است. در ادامه همین مسیر پژوهشی و با توجه به چالش گرفتگی و نیاز به غشاهایی با کارایی پایدار، در این پژوهش غشاهای پلی‌آکریلونیتریل با افزودن دوپامین (برای افزایش آبدوستی) و نانوساختارهای ZIF-8 و ZIF-67 (برای ایجاد آب‌گریزی کنترل‌شده) ساخته شده و عملکرد آن‌ها از نظر شار و بازده جداسازی بررسی شد. این رویکرد با هدف ارتقای هم‌زمان عبورپذیری و مقاومت در برابر گرفتگی، گامی در جهت توسعه غشاهای کارآمد برای جداسازی امولسیون‌های آب/نفت به‌شمار می‌آید.

تجربی

مواد

پلی‌آکریلونیتریل به‌عنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا از شرکت نساجی Khoob، کاشان، ایران تهیه شد. از دی‌متیل فراماید (DMF) با جرم مولکولی 73 g/mol ، محصول شرکت Merck آلمان، به‌عنوان حلال استفاده شد. به‌منظور انجام فرایند پلیمرشدن بین‌سطحی، تری‌مزل کلرید (TMC)، بافر تریس، ام-فنیل دی‌آمین (MPD)، دوپامین (DA) و حلال نرمال هگزان تهیه‌شده از شرکت Merck آلمان بررسی شد. نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 استفاده‌شده در این پژوهش به‌ترتیب با روش آب‌گرمایی و حلال‌گرمایی سنتز شدند [28, 29]. همچنین تولوئن، هگزان و گازوئیل از شرکت پتروشیمی اصفهان تهیه و به‌عنوان فاز آلی استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی آب‌دوست و آب‌گریز

غشاهای نانوکامپوزیتی دولایه شامل زیرآیند پلی‌آکریلونیتریل (PAN) و لایه فعال سطحی تهیه شدند. با توجه به تفاوت روش تهیه پایه غشایی و لایه انتخابگر، فرایند ساخت غشا در دو بخش

بررسی عملکرد صافش در این پژوهش، پارامترهای مختلفی از قبیل، شار، گزینش‌پذیری و بازیابی شار ارزیابی شد. شار عبوری از غشا از معادله (۱) محاسبه شد:

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

در این معادله J ، شار عبوری آب/آلی خالص ($L/m^2.h$)؛ V حجم عبوری آب/آلی (L)؛ A سطح مؤثر غشا (m^2) و t زمان عبور (h) هستند. گزینش‌پذیری در غشا به‌عنوان نسبت دو جزء مخلوط مایع در مایع، در بخش محلول تراوش‌یافته و خوراک تعریف می‌شود. گزینش‌پذیری جزء A نسبت به B معمولاً با حرف α به اختصار بیان می‌شود و از معادله (۲) محاسبه می‌شود [۲۹]:

$$\alpha(A/B) = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2)$$

که y_A ، کسر مولی A تراوش‌یافته از غشا؛ y_B کسر مولی B تراوش‌یافته

DA به‌عنوان مقدار بهینه‌ای انتخاب شد که ضمن بهبود ویژگی‌های سطحی، ساختار متخلخل و عملکرد نفوذپذیری غشا را حفظ می‌کند. غشاهای گفته‌شده با کدهای $PAN/PA (Z_j^I, 0)$ و $PAN/PA (DA, Z_j^I)$ نام‌گذاری شدند، که I و J به ترتیب به سطح غلظت و نوع نانوساختار اشاره دارد. جزئیات مربوط به مشخصات غشاهای تهیه‌شده در جدول‌های ۱ آمده است.

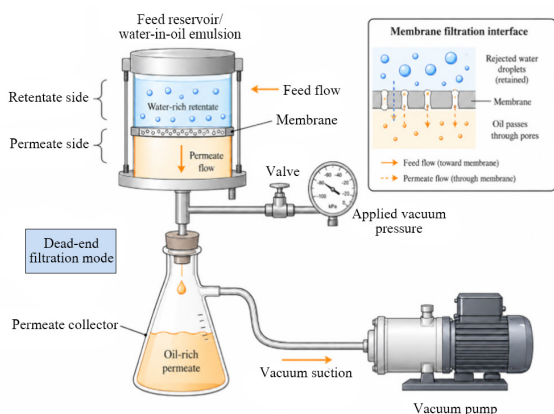
آزمون‌های صافش و سامانه آزمایشگاهی

سامانه آزمایشگاهی استفاده‌شده در این پژوهش از نوع انتهابسته (مطابق شکل ۱) است. فشار 0.4 bar برای صافش در نظر گرفته شد. در شکل ۱ (a) جداسازی امولسیون آب در نفت نشان داده شده است، به‌طوری که فاز نفت موجود در خوراک از غشا عبور می‌کند و آب به‌طور عمده در پشت غشا باقی می‌ماند. همچنین، در شکل ۱ (b) جداسازی امولسیون نفت در آب نشان داده شده است، که در آن نفت در سمت خوراک باقی می‌ماند و آب از غشا عبور می‌کند. فشار عملیاتی از راه پمپ خلأ و در حدود 0.4 bar تأمین می‌شود. برای

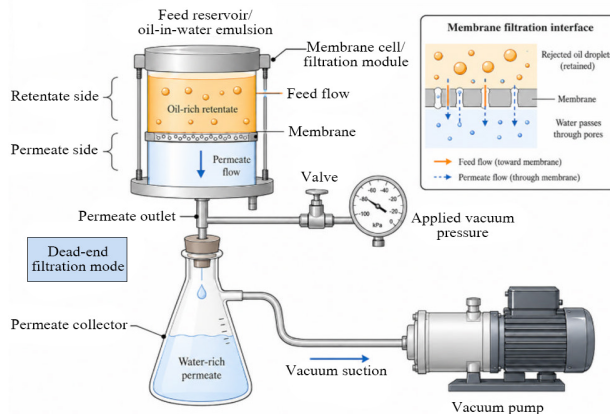
جدول ۱- الگوی کدگذاری غشاهای ساخته‌شده.

Table 1. Coding scheme of fabricated membranes.

Row	Nanostructures	Active Layer	Concentration (Wt%)	Level	Membrane Code
1	–	MPD	0.0750	1	PAN/PA (0, 0)
2	–	MPD/DA	0.0750/0.0100	2	PAN/PA (DA, 0)
3	ZIF-8	MPD	0.0004	1	PAN/PA (0, Z ¹ ₈)
4			0.0009	2	PAN/PA (0, Z ² ₈)
5			0.0150	3	PAN/PA (0, Z ³ ₈)
6	ZIF-67		0.0004	1	PAN/PA (0, Z ¹ ₆₇)
7			0.0009	2	PAN/PA (0, Z ² ₆₇)
8			0.0150	3	PAN/PA (0, Z ³ ₆₇)
9	ZIF-8	MPD/DA	0.0004	1	PAN/PA (DA, Z ¹ ₈)
10			0.0009	2	PAN/PA (DA, Z ² ₈)
11			0.0150	3	PAN/PA (DA, Z ³ ₈)
12	ZIF-67		0.0004	1	PAN/PA (DA, Z ¹ ₆₇)
13			0.0009	2	PAN/PA (DA, Z ² ₆₇)
14			0.0150	3	PAN/PA (DA, Z ³ ₆₇)



(a)



(b)

شکل ۱- سامانه آزمایشگاهی استفاده‌شده برای فرایند صافش غشایی برای جداسازی امولسیون‌های (a) آب در نفت و (b) نفت در آب.

Fig. 1. Laboratory system used for the membrane filtration process for the separation of (a) water-in-oil emulsions and (b) oil-in-water emulsions.

آب $(\text{Pa.s}) \times 10^{-4} \times 8/9$ ، Q ، سرعت حجمی آب خالص $(\text{m}^3.\text{s}^{-1})$ ؛ L ، ضخامت لایه فیلم (m) ؛ A ، سطح مؤثر غشا (m^2) ؛ Δp ، شار عملیاتی استفاده‌شده (MPa) و d ، قطر منافذهای غشاست. به‌منظور انجام مقایسه نظام‌مند میان نتایج پژوهش حاضر و مطالعات پیشین، پارامتر مقدار بهبود کارایی محاسبه شد. در این راستا، برای غشاهای آب‌دوست از معادله (۸) و برای غشاهای آب‌گیر از معادله (۹) استفاده شد:

$$\text{Improvement in Performance} = \frac{\text{Secondary flux}}{\Delta p \times C_{\text{add}}} \quad (8)$$

$$\text{Improvement in Performance} = \frac{\text{Secondary flux} - \text{Primary flux}}{\text{Primary flux}} \quad (9)$$

در این معادله‌ها، Δp ، فشار عملیاتی (bar) ؛ C_{add} ، غلظت افزودنی (g/W_1) ؛ Secondary flux، شار غشای اصلاح‌شده و Primary flux، شار غشای خام (LMH) است.

روش‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها و غشاهای

ساختار بلوری نانوساختارها با آزمون پراش پرتو X (XRD) به‌وسیله دستگاه Advance-D8 ساخت شرکت Bruker، آلمان بررسی شد. به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانوساختارها و نیز تأیید وجود این گروه‌ها در ساختار غشاهای، از آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و زیرقرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف‌شده (FTIR-ATR) با دستگاه ۶۳۰۰ ساخت شرکت JUSCO

از غشا؛ x_A ، کسر مولی A موجود در خوراک و x_B ، کسر مولی B موجود در خوراک است. همچنین، پارامتر درصد بازیابی شار در معادله (۳) به‌منظور بررسی و مقایسه رفتار ضدگرفتگی غشاهای بررسی شد:

$$\text{FRR} = \left(\frac{J_{W2}}{J_{W1}} \right) \times 100 \quad (3)$$

که در آن J_{W2} ، شار آب خالص ثانویه و J_{W1} ، شار آب خالص اولیه است. برای اندازه‌گیری تخلخل غشا، ابتدا وزن تر و خشک آن با استفاده از ترازوی رقمی ساخت شرکت نانو‌پژوهان راد ایران، مدل DLS 100-6 با دقت اندازه‌گیری 0.0001 g اندازه‌گیری شد. سپس، مقدار تخلخل، اندازه منافذهای غشا، تعداد منافذها و انحنای به‌ترتیب از معادله‌های (۴) تا (۷) محاسبه شد:

$$\varepsilon = \frac{W_w - W_d}{\rho_w \times V} \quad (4)$$

$$rp = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75 \times \varepsilon) \times 8 \times \eta \times Q \times L}{\varepsilon \times A \times VP}} \quad (5)$$

$$N = \frac{\varepsilon \times A}{\pi \times \frac{d^2}{4}} \quad (6)$$

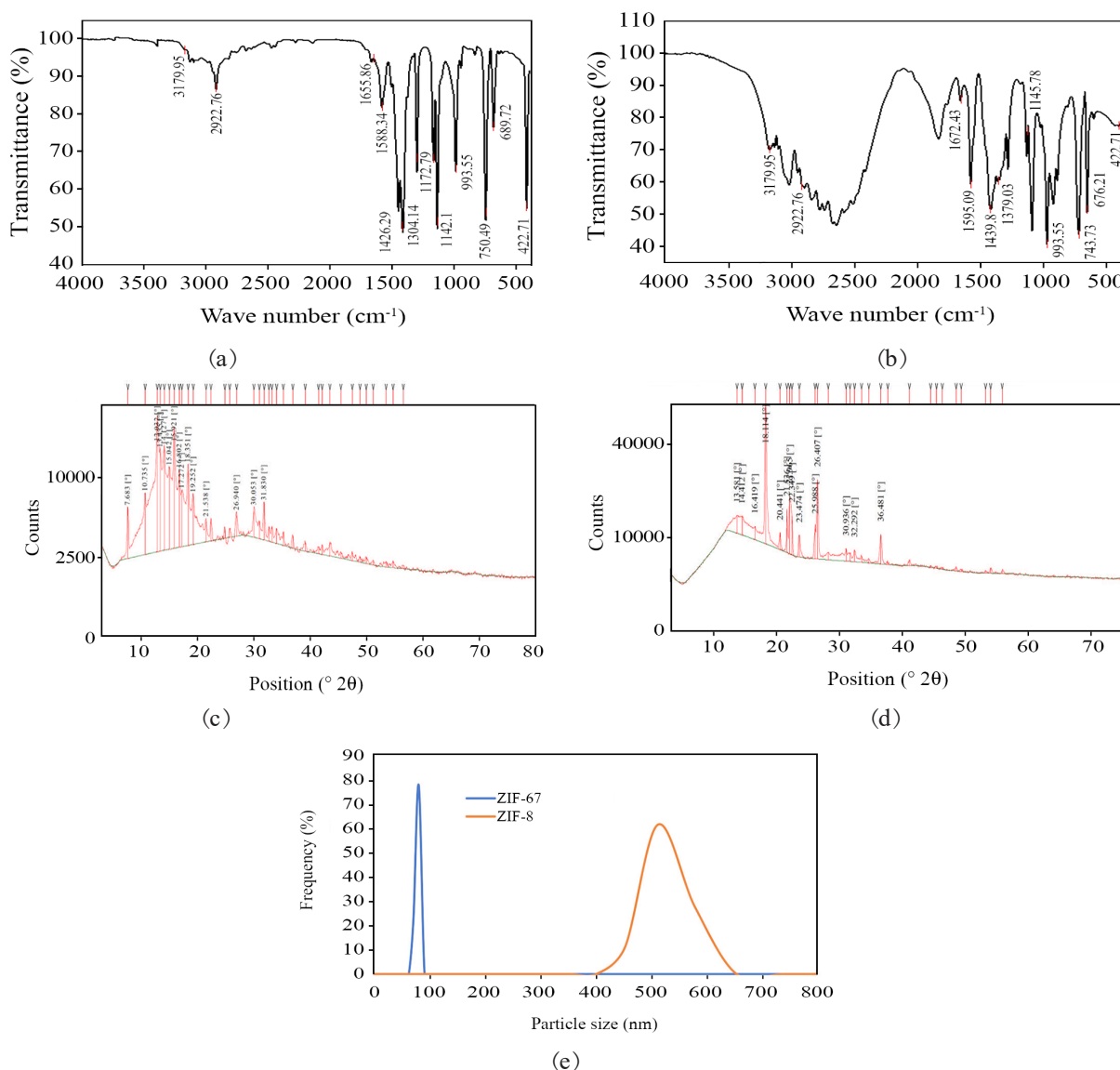
$$\text{Tortuosity} = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (7)$$

که در این معادله‌ها W_w و W_d ، به‌ترتیب وزن غشاهای تر و خشک (g) ؛ V ، حجم نمونه (cm^3) ؛ ρ_w ، چگالی آب $(\text{g}.\text{cm}^{-3})$ ؛ η ، گرانیروی

نتایج و بحث

در این بخش ابتدا مشخصه‌یابی نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 انجام خواهد شد. سپس، مشخصات شیمیایی غشا، مشخصات سطحی و ساختاری آن و در نهایت رفتار صافشی غشا بررسی شد. مشخصه‌یابی نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی، بررسی ساختار بلوری، بررسی اندازه نانوساختارهای پراکنده‌شده در محیط مایع و بررسی شکل‌شناسی نانوساختارهای

ژاپن بهره گرفته شد. به‌منظور بررسی توزیع اندازه نانوساختارها آزمون DLS با دستگاه Nanoparticle Analyzer S-Z-100 انجام شد. بررسی شکل‌شناسی سطح و مقطع عرضی غشاها و نیز بررسی شکل‌شناسی و اندازه نانوساختارها با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) مدل دستگاه MIRA3 ساخت شرکت TESCAN، جمهوری چک انجام شد. برای بررسی زبری و توپولوژی غشاها از آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) با دستگاه Femtoscan ساخت روسیه استفاده شد.



۳۵/۵ nm به دست آمد. همچنین، مقدار بلورینگی محاسبه شده برای این نانوساختار، ۳۱/۷۵٪ است. انتظار می‌رود، غشای آب‌گیر دارای نانوساختار ZIF-8، زبری بیشتری نسبت به غشای دارای نانوساختار ZIF-67 داشته باشد. در واقع اندازه بلوری کم و انرژی سطحی زیاد ZIF-8 سبب می‌شود، بلورهای ریز در محلول آمینی با به هم پیوستن به یکدیگر به ذرات درشت‌تری تبدیل شده و در نتیجه وجود ذرات درشت‌تر روی سطح، سبب افزایش زبری شود.

با توجه به شکل ۲ (e)، اندازه متوسط نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 به ترتیب ۴۹۴/۳ و ۷۵/۴ nm است. با توجه به نمودار توزیع اندازه نانوساختارها، توزیع اندازه نانوساختار ZIF-8 نسبت به نانوساختار ZIF-67، پهن‌تر است. در واقع بلورهای ریز نانوساختار ZIF-8 (مطابق آزمون XRD، شکل ۲ (b))، به دلیل انرژی سطحی زیاد در محیط آبی با به هم پیوستن به یکدیگر ذرات درشت‌تری با توزیع اندازه پهن‌تر تشکیل می‌دهند [۲۶]. در واقع ذرات درشت ایجاد شده به دلیل ایجاد شکل متفاوت با اندازه متفاوت نسبت به یکدیگر، باعث پراکنده شدن نور به صورت‌های مختلف و ایجاد نوار گسترده می‌شوند.

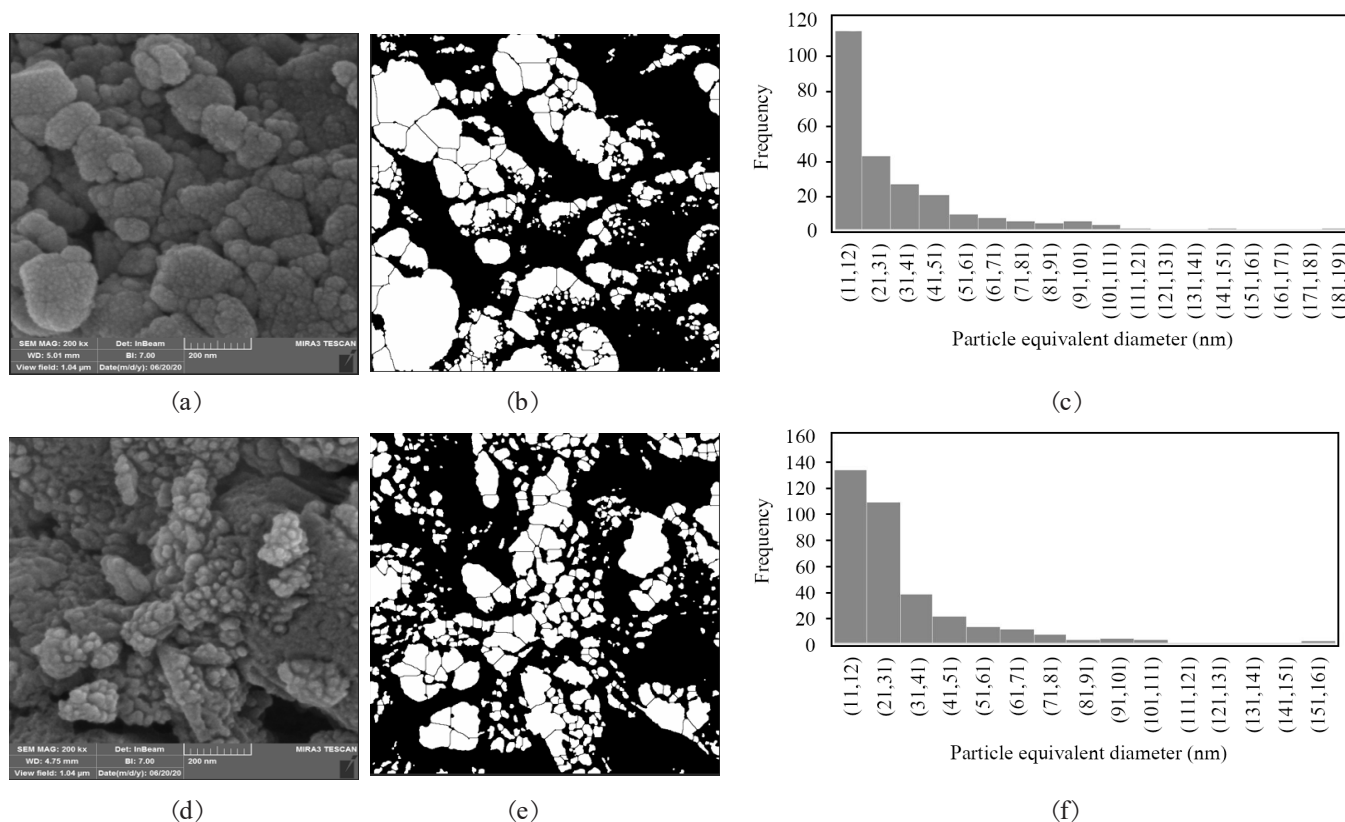
شکل‌های ۳ (a) و (d) تصاویر SEM و شکل‌های (b) و (e) تصاویر پردازش شده نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 استفاده شده در ساخت لایه فعال غشا را نشان می‌دهد. این نانوساختارها دارای اندازه‌های متوسط حدود ۳۲ nm برای ZIF-8 (مطابق شکل ۳ (c) و ۳۰ nm برای ZIF-67 (مطابق شکل ۳ (f)) هستند. تصاویر SEM نشان می‌دهند، هر دو نوع نانوساختار دارای ساختارهای تقریباً کروی بوده و از توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی برخوردارند. تفاوت اندک در اندازه و شکل‌شناسی این نانوساختارها به عواملی مانند نسبت حلال، نسبت لیگاند به یون فلزی، نوع فلز مرکزی، دما، زمان سنتز و روش‌های مختلف سنتز (حلزوی برای ZIF-67 [۳۳] و پیرشدن در دمای اتاق برای ZIF-8 [۳۴]) مربوط می‌شود. با وجود این، اختلاف اندازه مشاهده شده محدود بوده و هر دو نانوساختار از نظر شکل‌شناسی و یکنواختی اندازه برای اصلاح لایه فعال مناسب ارزیابی شدند.

بررسی مشخصات شیمیایی غشاهای ساخته شده

در طیف‌سنجی ATR غشای PAN/PA (0, 0) (شکل ۴ (a)) پیک‌ها در اعداد موجی ۲۲۴۳/۱۳، ۲۸۶۰/۷۸ و ۲۹۲۶/۴۲ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند C=N، ارتعاش کششی پیوند C-H مقارن و ارتعاش کششی پیوند C-H نامتقارن آلیفاتیکی موجود در ساختار پلی‌آکریلونیتریل مربوط است. پیک‌ها در اعداد موجی ۱۳۳۳/۰۷، ۱۳۹۸/۷ و ۱۴۹۴ cm^{-1} نیز به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش خمشی پیوند C-O-H درون حلقه‌ای، ارتعاش خمشی پیوند C-H درون حلقه‌ای و

ZIF-67 و ZIF-8 به ترتیب از آزمون‌های DLS، XRD، FTIR و SEM استفاده شد. براساس طیف FTIR (شکل ۲ (a))، در نانوساختار ZIF-8 پیک‌های ۴۲۲ و ۷۵۰ cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند Zn-N ناشی از پیوند کاتیون Zn^{2+} و ایمیدازول مربوط است. پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۱۱۴۲ و ۱۱۷۲ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند C-N موجود در حلقه ایمیدازول نسبت داد. همچنین، پیک‌های ۱۶۵۵، ۱۵۸۸، ۲۹۲۲ و ۳۱۷۹ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش خمشی پیوند N-H در حلقه ۲-متیل ایمیدازول، ارتعاش کششی پیوند C=N و ارتعاش کششی C-H آروماتیکی و آلیفاتیکی حلقه ۲-متیل ایمیدازول مربوط هستند. افزون بر این، پیک‌ها در اعداد موجی ۶۸۹، ۹۹۳، ۷۵۰، ۱۳۰۴ و ۱۴۲۶ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش خمشی خارج از صفحه حلقه ۲-متیل ایمیدازول، ارتعاش خمشی خارج صفحه حلقه ۲-متیل ایمیدازول، ارتعاش خمشی درون صفحه حلقه ۲-متیل ایمیدازول و ارتعاش کششی کل حلقه ۲-متیل ایمیدازول نسبت داده می‌شوند. همچنین در نانوساختار ZIF-67 (شکل ۲ (b))، پیک‌های دیده شده در اعداد موجی ۴۲۲ و ۷۴۳ cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند Co-N مربوط است. پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۶۷۶ و ۹۹۳ cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش خمشی خارج از صفحه حلقه ۲-متیل ایمیدازول و ارتعاش خمشی درون صفحه حلقه ۲-متیل ایمیدازول است. پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۱۳۷۹ و ۱۴۳۹ cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی کل حلقه ۲-متیل ایمیدازول است. پیک‌های نمایان شده در اعداد موجی ۱۶۷۲، ۱۱۴۵، ۱۵۹۵، ۲۹۲۲ و ۳۱۷۹ cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاش خمشی N-H موجود در حلقه ۲-متیل ایمیدازول، ارتعاش کششی پیوند C-N موجود در حلقه ۲-متیل ایمیدازول، ارتعاش کششی پیوند C=N موجود در حلقه ۲-متیل ایمیدازول و ارتعاش کششی پیوند C-H آروماتیکی و آلیفاتیکی حلقه ۲-متیل ایمیدازول نسبت داد [۳۰، ۳۱].

با توجه به شکل ۲ (c)، با استفاده از الگوی پراش پرتو X، خواص بلوری نانوساختار ZIF-8 مشخص شد. نانوساختار ZIF-8 ساختار بلوری دارد و مقدار بلورینگی آن‌ها حدود ۵۲/۶۱٪ است. با مشاهده پیک‌های شاخص در ۲° برابر ۱۰/۷، ۱۲/۹، ۱۴/۱، ۱۶/۸ و ۱۸/۳° و تطابق آن‌ها با پژوهش‌های پیشین [۳۲]، ماهیت نانوساختار ZIF-8 تأیید شد. با استفاده از معادله Scherrer، متوسط اندازه نانوساختار ۳۱/۴ nm به دست آمد. با توجه به شکل ۲ (d) تطابق پیک‌های شاخص در ۲° برابر ۱۴/۴، ۱۶/۴، ۱۸/۱ و ۲۲/۳° با پژوهش‌های پیشین [۲۵]، ماهیت نانوساختار ZIF-67 تأیید شد. اندازه بلوری نانوساختار ZIF-67 با استفاده از معادله Scherrer محاسبه و مقدار آن



شکل ۳- تصویر SEM (a) و SEM پردازش شده و توزیع اندازه ذرات (c) نانوساختار ZIF-8 و تصاویر SEM (d) SEM پردازش شده (e) و توزیع اندازه ذرات (f) نانوساختار ZIF-67.

Fig. 3. SEM image (a), processed SEM image (b), and particle size distribution (c) of ZIF-8 nanostructures, and SEM image (d), processed SEM image (e), and particle size distribution (f) of ZIF-67 nanostructures.

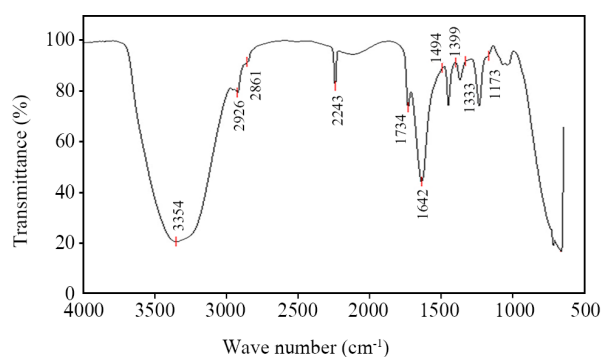
به وجود آمده و تأییدکننده پلیمرشدن بین‌سطحی دوپامین است. پیک در 1583 cm^{-1} ارتعاش خمشی پیوند با آب است که نشان‌دهنده آب‌دوست بودن غشاست [۳۵].

در طیف ATR غشاهای $\text{PAN/PA (DA, Z}_8^3)$ (شکل ۴ (c)) و $\text{PAN/PA (DA, Z}_{67}^3)$ (شکل ۴ (d)) جابه‌جایی پیک‌های C-C، C-O-H، C=O، N-H، O-H، C-N، حلقه سه‌استخلافی نوع ارتو، C=C و C-O-C نسبت به غشای PAN/PA (DA, 0) نشان‌دهنده ترکیب مناسب ZIF-8 و ZIF-67 با ساختار غشاست. همچنین، پیک‌های 1732 cm^{-1} و 766 cm^{-1} در غشای $\text{PAN/PA (DA, Z}_8^3)$ را می‌توان به ترتیب به پیوند Zn با گروه کربوکسیل پلی‌آمید و ارتعاش کششی پیوند Zn-N نسبت داد. در غشای $\text{PAN/PA (DA, Z}_{67}^3)$ نیز پیک 749 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند Co-N نسبت داد [۱۸].

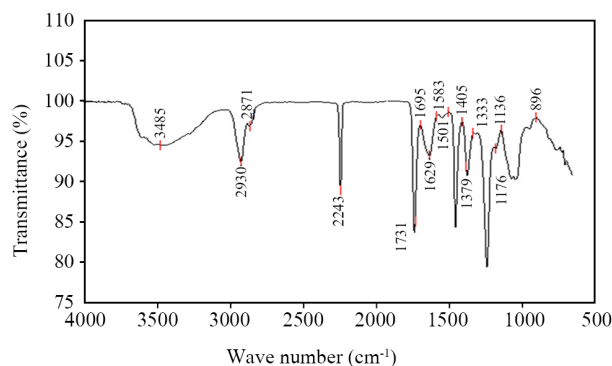
بررسی مشخصات سطحی و ساختاری غشاهای ساخته‌شده

مطابق شکل ۵، بیشینه ارتفاع (Rz) برای غشای PAN/PA (0, 0)

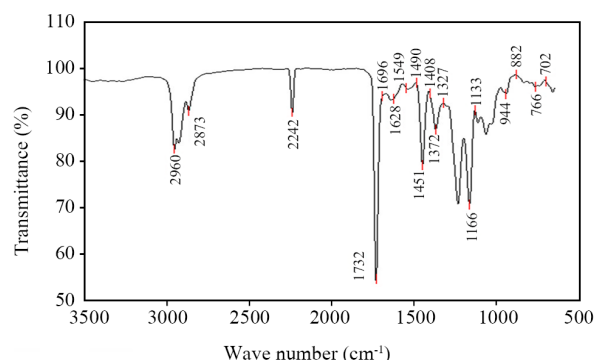
پیوند C-C موجود در حلقه پلی‌آمید است. پیک‌های نمایان‌شده در اعداد موجی $1172/5$ ، $1642/01$ و $1734/1 \text{ cm}^{-1}$ نیز به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند C-N، ارتعاش خمشی درون‌صفحه N-H و ارتعاش کششی پیوند C=O مربوط است که وجود لایه فعال پلی‌آمید ایجادشده در مرحله پلیمرشدن بین‌سطحی را تأیید می‌کند. همچنین پیک $3353/7 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به ارتعاش کششی N-H یا O-H در ساختار پلی‌آمید نسبت داد که آب‌دوستی غشا را تأیید می‌کند [۳۵]. در غشای PAN/PA (DA, 0) (شکل ۴ (b)) افزون بر پیک‌های مربوط به پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌آمید، پیک‌ها در اعداد موجی $1629/07$ ، 1405 ، $869/2$ و 1694 cm^{-1} به ارتعاش خمشی گروه عاملی N-H، ارتعاش خمشی C-O-H، ارتعاش خمشی حلقه سه‌استخلافی نوع ارتو و پیوند C=C در حلقه موجود در ساختار دوپامین مربوط است. همچنین پیک در عدد موجی 1136 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی پیوند C-O-C است که از واکنش گروه هیدروکسیل دوپامین/آمین با گروه آسید کلرید موجود در TMC



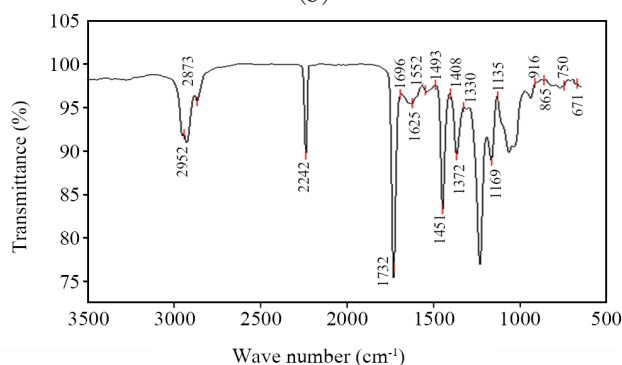
(a)



(b)



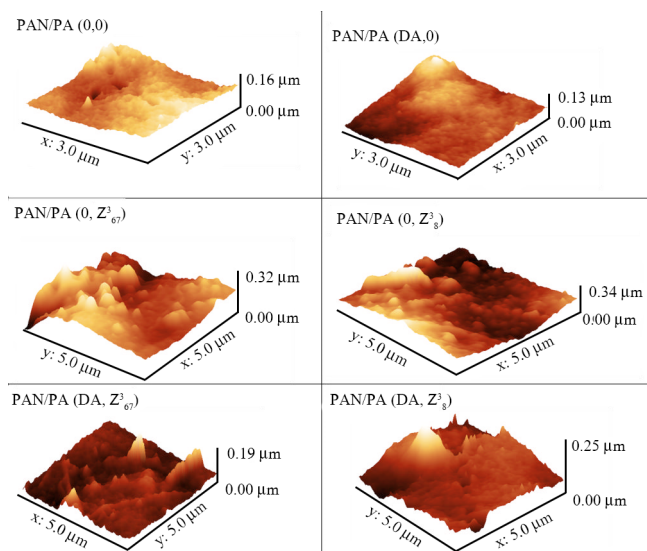
(c)



(d)

شکل ۴- طیف ATR غشاهای (a) PAN/PA (0,0), (b) PAN/PA (DA,0), (c) PAN/PA (DA,Z₃₈) و (d) PAN/PA (DA, Z₆₇) برای شناسایی گروه‌های عاملی.

Fig. 4. ATR spectra of (a) PAN/PA (0,0), (b) PAN/PA (DA,0), (c) PAN/PA (DA,Z₃₈), and (d) PAN/PA (DA, Z₆₇) membranes for functional group identification.



شکل ۵- تصاویر سه بعدی آزمون AFM برای بررسی توپولوژی سطحی غشاهای ساخته شده.

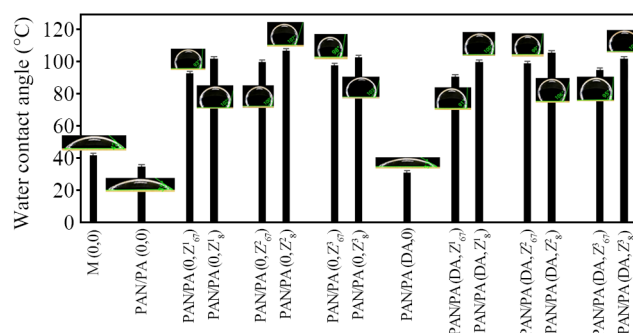
Fig. 5. 3D images of AFM test for surface topology analysis of fabricated membranes.

به ترتیب $0.16 \mu\text{m}$ است که با لایه نشانی دوپامین روی سطح غشای PAN/PA (0,0) به $0.13 \mu\text{m}$ می‌رسد. در واقع پلیمر شدن بین سطحی و تشکیل لایه انتخابگر روی سطح غشا، سبب کاهش زبری سطح غشا شده است [۳۶]. بنابراین انتظار می‌رود، کاهش زبری در سطح غشا، کاهش گرفتگی غشا را هنگام جداسازی در پی داشته باشد. همچنین ارتفاع غشاهای PAN/PA (Z₆₇,0) و PAN/PA (0, Z₃₈) به ترتیب به $0.32 \mu\text{m}$ و $0.34 \mu\text{m}$ می‌رسد که این افزایش زبری در مقایسه با غشای PAN/PA (0, 0) می‌تواند ناشی از افزودن نانوساختارها بر سطح غشای پلی آمیدی باشد که سبب ایجاد ناهمواری‌های سطحی غشا و افزایش زاویه تماس و در نتیجه عبور فاز آلی بیشتر و بهبود جداسازی می‌شود. در سطح غشاهای PAN/PA (DA, Z₃₈) و PAN/PA (DA, Z₆₇) نیز بیشینه ارتفاع به ترتیب برابر با $0.19 \mu\text{m}$ و $0.25 \mu\text{m}$ است. زبری دسته غشاهای PAN/PA (DA, Z₁) در مقایسه با دسته غشاهای PAN/PA (0, 0)، اندکی کاهش یافته است. به نظر می‌رسد، وجود دوپامین، سبب آسانی در لایه نشانی و پراکندگی یکنواخت نانوساختارهای آب گریز شده

رنگ مشکی نشان داده شده است. با توجه به شکل، مقدار تخلخل در غشای PAN/PA (DA, 0) ۴۶/۵۵٪ است. با افزودن نانوساختارها بر سطح غشای PAN/PA (DA, 0)، تخلخل غشاهای PAN/PA (DA, Z₆₇³) و PAN/PA (DA, Z₈³) به ترتیب به ۳۹/۹۲ و ۳۹/۵۵٪ رسیده است. در واقع، کاهش تخلخل می تواند به دلیل افزایش اتصال عرضی ZIF ها در میان رشته های پلی آمید باشد. نتایج SEM که در شکل ۷ (c) نشان داده شده، به وضوح یکنواختی لایه انتخابگر را نشان می دهد. مطابق این شکل، مقدار ضخامت لایه سطحی در غشای PAN/PA (DA, 0) حدود ۰/۷ μm است. با افزودن نانوساختارها بر سطح غشای PAN/PA (DA, 0)، مقدار ضخامت لایه سطحی غشاهای PAN/PA (DA, Z₈³) و PAN/PA (DA, Z₆₇³) افزایش یافته و به حدود ۲ μm می رسد. در واقع، افزایش ضخامت لایه سطحی غشاها می تواند به دلیل افزایش اتصال عرضی ZIF ها در میان رشته های پلی آمید باشد [۴۰].

تصویر SEM لایه سطحی غشاهای آب دوست PAN/PA (DA, 0) و آب گریز PAN/PA (DA, Z₈³) در شکل ۸ نشان داده است. در این شکل، توزیع یکنواخت منفذها بر سطح غشاها دیده می شود. این منفذها با اندازه های مشابه و فاصله های تقریباً یکسان در سطح غشا پراکنده شده اند، که نشان دهنده ساختار متخلخل منظم است. براساس تصاویر پردازش شده متوسط اندازه منفذها PAN/PA (DA, 0) و PAN/PA (DA, Z₈³) به ترتیب برابر ۶۳/۴۳ و ۴۷/۸۸ nm است که کاهش اندازه منفذهای غشا با افزودن ZIF، احتمالاً به دلیل افزایش چنگاله شدن (chelat) کاتیون ۲+ فلز مرکزی و گروه -NH موجود در حلقه متیل ایمیدازول با لایه فعال پلی آمید است [۴۱]. گفتنی است، با وجود اختلاف بین اعداد اندازه منفذهای به دست آمده از آزمون تخلخل و عبور آب و SEM، روند تغییرات مشابه است. دلیل اختلاف احتمالاً این است که آزمون تخلخل و عبور آب قطر مؤثر اندازه منفذهای فعال برای عبور مولکول ها را نشان می دهد، در حالی که SEM اندازه فیزیکی ظاهری اندازه منفذهای سطحی را می سنجد و مسیرهای واقعی عبور آب را لحاظ نمی کند.

مقدار تخلخل، اندازه منفذهای غشا، تعداد منفذها و انحنای به ترتیب با معادله های (۴) تا (۷) محاسبه و در شکل ۹ ارائه شده است. مطابق شکل ۹ (a) و (b) تخلخل و انحنای در غشای M(0, 0) ۴۶٪ و ۵٪ است. با لایه نشانی پلی آمید بر سطح غشا M(0, 0)، تخلخل ۳٪ کاهش و انحنای ۲۰٪ افزایش یافته که این موضوع احتمالاً به دلیل پلیمر شدن بین سطحی و ایجاد لایه فعال روی سطح غشاست [۳۵]. با لایه نشانی دوپامین بر سطح غشای پلی آمید، تخلخل و انحنای غشای PAN/PA (DA, 0) نسبت به غشای PAN/PA (0, 0) ۳٪ و ۶/۶٪



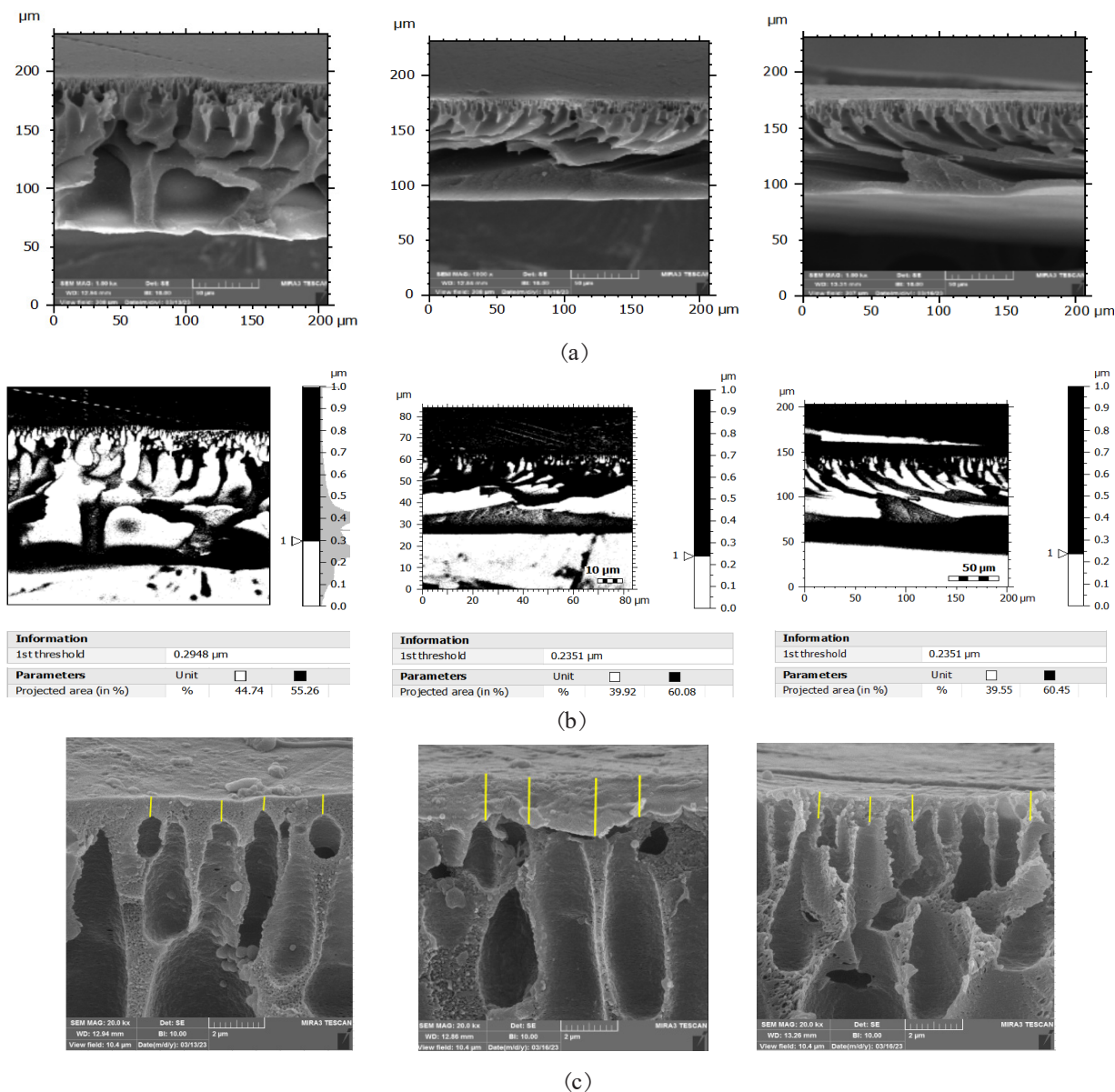
شکل ۶- زاویه تماس آب غشاهای ساخته شده دارای دوپامین و غلظت های مختلف از نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8.

Fig. 6. Water contact angle of fabricated membranes containing dopamine and different concentrations of ZIF-8 and ZIF-67 nanostructures.

است. تفاوت مقدار زبری در نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 جزئی بوده که به دلیل ساختار یکسان آنهاست و هر دو دارای گروه آب گریز ۲-متیل ایمیدازول یکسان بوده و تنها تفاوت آنها در فلز مرکزی است [۳۳، ۳۷].

مطابق شکل ۶ زاویه تماس آب در غشای M(0, 0) ۴۰° بوده که نشان دهنده آب دوستی نسبی غشاست. با لایه نشانی پلی آمید بر سطح غشا M(0, 0)، زاویه تماس ۷° کاهش می یابد. پلی آمید به دلیل داشتن گروه عاملی -NH-، باعث ایجاد پیوند هیدروژنی با آب شده و سبب اعطای خاصیت آب دوستی غشا می شود [۳۸]. با لایه نشانی دوپامین بر سطح غشا PAN/PA (0, 0)، زاویه تماس نسبت به غشای PAN/PA (0, 0)، سه درجه کاهش می یابد. کاهش زاویه تماس می تواند به دلیل وجود گروه های عاملی -OH و -NH- باشد که این گروه های عاملی سبب تشکیل پیوند هیدروژنی با آب شده و یک لایه آب پوشیده روی غشا تشکیل شده که در برابر آلاینده های آلی مقاومت نشان داده و جذب ترکیبات آب گریز را کاهش می دهد [۳۹]. افزودن نانوساختارهای آب گریز ZIF-67 و ZIF-8 بر سطح غشاهای PAN/PA (0, 0) و PAN/PA (DA, 0)، زاویه تماس آب به بیشتر از ۹۰ درجه افزایش یافته است. به طوری که زاویه تماس غشاهای PAN/PA (0, Z₈³) و PAN/PA (DA, Z₈³) به ترتیب ۱۰۷° و ۱۰۶° اندازه گیری شد. این پدیده می تواند به دلیل آب گریزی ذاتی ۲-متیل ایمیدازول و زبری زیاد سطح (براساس رابطه کاسی باکستر) باشد [۲۲].

در شکل ۷ (a) و (b) به ترتیب تصاویر پردازش شده و نشده از سطح مقطع عرضی غشاهای PAN/PA (DA, 0)، PAN/PA (DA, Z₈³) و PAN/PA (DA, Z₆₇³) ارائه شده است. در تصاویر پردازش شده SEM (شکل ۷ (a)) فضاهای خالی به رنگ سفید و پلیمر به



شکل ۷- تصاویر SEM (a) پردازش نشده و (b) برازش شده و از (c) سطح مقطع عرضی غشاهای PAN/PA (DA, 0), PAN/PA (DA, Z_8^3) و PAN/PA (DA, Z_{67}^3) به منظور تعیین تخلخل و تصاویر SEM برای تعیین ضخامت لایه سطحی.

Fig. 7. SEM images of unprocessed (a) and processed (b) cross-sectional of PAN/PA (DA, 0), PAN/PA (DA, Z_8^3), and PAN/PA (DA, Z_{67}^3) membranes for the purpose of determining porosity, SEM images for determining the thickness of the surface layer (c).

فلز مرکزی و گروه -NH موجود در حلقه متیل ایمیدازول با لایه فعال پلی آمید شده و لایه پلی آمید سطحی متراکم تر شده و در نتیجه تخلخل کاهش و انحنای افزایش یافته است [۴۰]. به طور کلی با افزودن نانوساختارهای آب گریز ZIF-67 و ZIF-8 بر سطح غشاهای PAN/PA (0, 0) و PAN/PA (DA, 0)، از غلظت ۰/۰۵٪ تا ۰/۰۹٪ وزنی، روند تخلخل کاهشی بوده (مطابق نتایج آزمون SEM، شکل ۷ (b)) که احتمالاً به دلیل افزایش چگال شدن کاتیون Zn^{2+} و

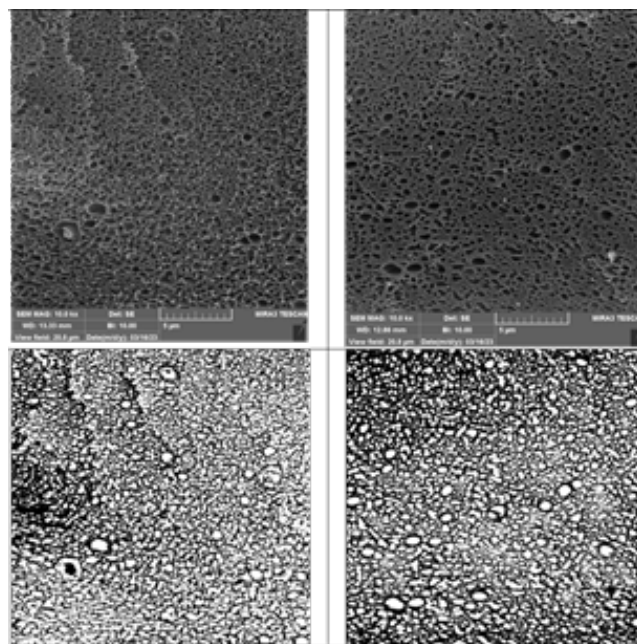
فلز مرکزی و گروه -NH موجود در حلقه متیل ایمیدازول با لایه فعال پلی آمید شده و لایه پلی آمید سطحی متراکم تر شده و در نتیجه تخلخل کاهش و انحنای افزایش یافته است [۴۰]. به طور کلی با افزودن نانوساختارهای آب گریز ZIF-67 و ZIF-8 بر سطح غشاهای PAN/PA (0, 0) و PAN/PA (DA, 0)، از غلظت ۰/۰۵٪ تا ۰/۰۹٪ وزنی، روند تخلخل کاهشی بوده (مطابق نتایج آزمون SEM، شکل ۷ (b)) که احتمالاً به دلیل افزایش چگال شدن کاتیون Zn^{2+} و

در غشای $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2))$ برابر $1/13 \times 10^{13}$ و $1/73 \text{ nm}$ بوده و سپس با افزایش غلظت، تعداد و اندازه منافذ در غشای $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2))$ به $1/91 \times 10^{13}$ و $1/9 \text{ nm}$ می رسد.

بررسی عملکرد صافش غشاهای ساخته شده

مطابق شکل ۱۰ شار اولیه آب در غشا $M(0,0)$ بیش از $110 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ بوده که تخلخل زیاد غشا و آب دوستی نسبی غشا سبب این موضوع شده است. با لایه نشانی پلی آمید بر سطح غشای $M(0,0)$ ، شار آب به $80 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ کاهش یافته است. کاهش شار در این غشا می تواند به دلیل کاهش تخلخل غشا هنگام پلیمر شدن بین سطحی غشا باشد [۳۷]. با لایه نشانی دوپامین بر سطح غشای $(\text{PAN/PA}(0,0))$ ، شار اولیه آب به $60 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ کاهش یافته است که این می تواند به دلیل افزایش تراکم لایه پلی آمید سطحی و کاهش تخلخل غشا هنگام پلیمر شدن بین سطحی غشا باشد. با افزودن نانوساختارهای آب گریز ZIF-8 و ZIF-67 روی سطح غشاهای $(\text{PAN/PA}(0,0))$ و $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, 0))$ ، به طور کلی شار آب اولیه کاهش می یابد. این کاهش شار آب می تواند ناشی از وجود گروه آب گریز ۲-متیل ایمیدازول و نیز کاهش اندازه منافذ غشا ناشی از چنگاله شدن ZIFها باشد. به طوری که شار غشاهای $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2))$ و $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_{67}^2))$ به ترتیب به $30/24 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ و $28/68$ رسیده است.

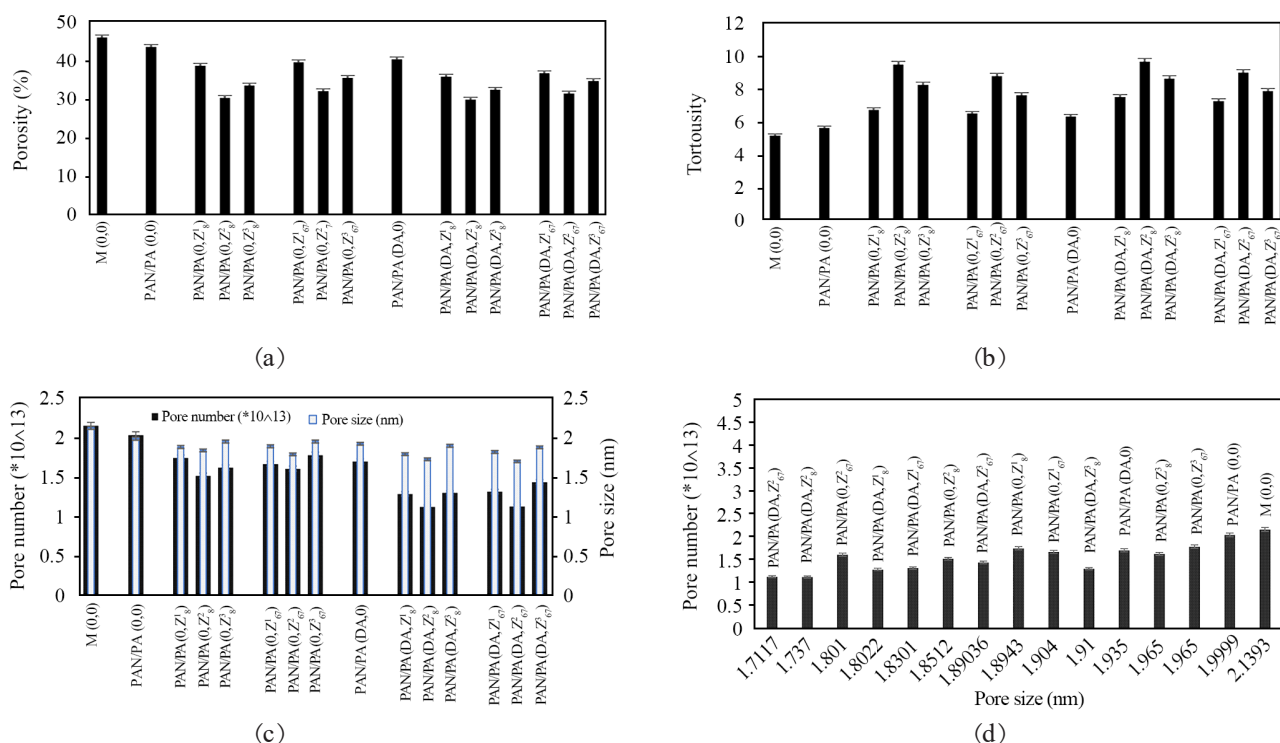
مطابق شکل ۱۱ شار فاز آلی در غشای $M(0,0)$ حدود $0/42 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ بوده که با لایه نشانی پلی آمید روی سطح غشای $M(0,0)$ ، شار فاز آلی به $0/2 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ کاهش یافته است. پلی آمید به دلیل داشتن گروه عاملی -NH ، تمایلی به برقراری پیوند با فاز آلی از خود نشان نمی دهد و سبب کاهش شار فاز آلی می شود [۳۷]. با اضافه کردن دوپامین بر سطح غشای $(\text{PAN/PA}(0,0))$ ، شار فاز آلی غشا کمتر از $0/1 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ شده است که پلی دوپامین به دلیل داشتن گروه های عاملی -OH و -NH ، تمایلی به برقراری پیوند با فاز آلی نشان نمی دهد و عبور ترکیبات آب گریز را کاهش می دهد [۲۸، ۳۷]. همچنین، با افزودن نانوساختارهای آب گریز ZIF-8 و ZIF-67 بر سطح غشاهای $(\text{PAN/PA}(0,0))$ و $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, 0))$ ، شار فاز آلی افزایش یافته که این پدیده می تواند به دلیل چربی دوستی ذاتی گروه ۲-متیل ایمیدازول و افزایش زبری سطح غشا باشد. به طوری که شار تولوئن در $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2))$ ، $(\text{PAN/PA}(0, \text{Z}_{67}^2))$ ، $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_{67}^2))$ و $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2))$ به ترتیب $1/4$ ، $1/5$ ، $1/1$ و $1/4 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ بوده و اندازه گیری شد. به نظر می رسد، وجود دوپامین در سطح غشاهای $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2))$ ، سبب آسانی در لایه نشانی و پراکندگی یکنواخت نانوساختارهای آب گریز شده و در نتیجه ZIFها در مجاورت دوپامین



شکل ۸- تصویر SEM لایه نزدیک به سطح غشاهای آب دوست $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2))$ و آب گریز $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, 0))$.

Fig. 8. SEM image of the near-surface layer of hydrophilic $\text{PAN/PA}(\text{DA}, 0)$, and hydrophobic $\text{PAN/PA}(\text{DA}, \text{Z}_8^2)$ membranes.

می شود، تعداد و اندازه منافذ غشای $M(0,0)$ ، $2/2 \times 10^{13}$ و $2/13 \text{ nm}$ است. با لایه نشانی پلی آمید بر سطح غشای $M(0,0)$ ، تعداد و اندازه منافذ به ترتیب به $2/45 \times 10^{13}$ و $1/99 \text{ nm}$ می رسد که این کاهش اندازه و تعداد منافذ می تواند به دلیل قرار گرفتن پلی آمید در منافذ باشد [۴۲]. با لایه نشانی دوپامین بر سطح غشای $(\text{PAN/PA}(0,0))$ ، تعداد و اندازه منافذ به $1/71 \times 10^{13}$ و $1/93 \text{ nm}$ می رسد. این کاهش تعداد و اندازه منافذ می تواند ناشی از افزایش تراکم لایه پلی آمید سطحی باشد [۴۰]. همان طور که اشاره شد، با افزودن نانوساختارهای آب گریز ZIF-8 و ZIF-67، از غلظت $0/5\%$ تا $0/9\%$ وزنی بر غشاهای $(\text{PAN/PA}(0,0))$ و $(\text{PAN/PA}(\text{DA}, 0))$ ، تعداد و اندازه منافذ کاهش می یابد که احتمالاً به دلیل افزایش چنگاله شدن کاتیون $2+$ فلز مرکزی و گروه -NH موجود در حلقه متیل ایمیدازول با لایه فعال پلی آمید است. با افزایش غلظت نانوساختارهای آب گریز ZIF-8 و ZIF-67 تا غلظت $0/15\%$ وزنی، احتمالاً به دلیل تجمع نانوساختارها در مرز دانه و تشکیل منافذ بزرگ تر در سطح غشا، تعداد و اندازه منافذ افزایش می یابد [۴۱، ۴۳]. به طور مثال تعداد و اندازه منافذ در غشای $(\text{PAN/PA}(0, \text{Z}_8^2))$ برابر $1/53 \times 10^{13}$ و $1/85 \text{ nm}$ است و سپس با افزایش غلظت، تعداد و اندازه منافذ در غشای $(\text{PAN/PA}(0, \text{Z}_8^2))$ به $1/63 \times 10^{13}$ و $1/96 \text{ nm}$ می رسد. همچنین تعداد و اندازه منافذ

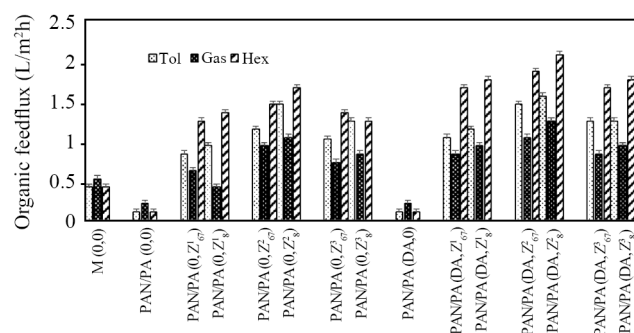


شکل ۹- اثر وجود دوپامین و غلظت نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 روی (a) تخلخل، (b) انحنا و (c) تعداد و اندازه منفذ و (d) هیستوگرام توزیع تعداد منفذها براساس اندازه در ساختارهای مختلف.

Fig. 9. Effect of dopamine presence and ZIF-8 and ZIF-67 nanostructure concentrations on (a) porosity, (b) tortuosity, (c) number and size of pores and (d) histogram of pore count distribution based on size in different structures.

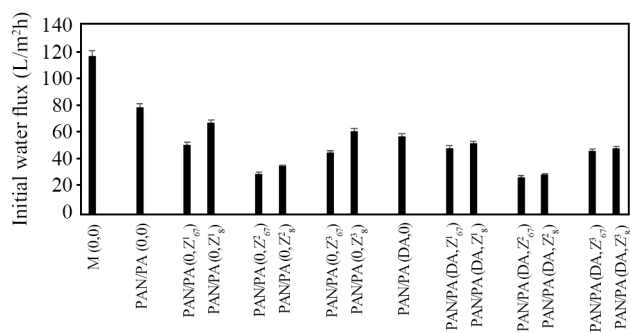
آب دوستی ناشی از وجود گروه های آب دوست -OH و -NH افزایش می یابد. همچنین با افزایش غلظت فاز آلی گزینش پذیری فاز آبی، به طور قابل توجهی کاهش می یابد زیرا در مقایسه با فاز آلی، آب

اثر بیشتری روی شار فاز آلی نشان می دهند [۴۴]. مطابق شکل ۱۲ با لایه نشانی پلی آمید بر سطح غشای M(0,0) و لایه نشانی دوپامین بر سطح غشای PAN/PA(0,0) مقدار گزینش پذیری آب به دلیل افزایش



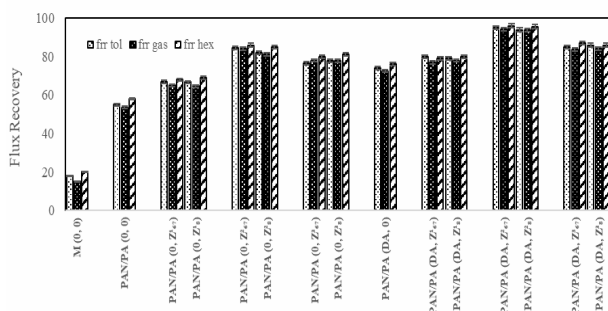
شکل ۱۱- شار فاز آلی غشاهای ساخته شده دارای دوپامین و غلظت های مختلف از نانوساختارهای ZIF-8 و ZIF-67.

Fig. 11. Organic phase flux of fabricated membranes containing dopamine and different concentrations of ZIF-8 and ZIF-67 nanostructures.



شکل ۱۰- شار اولیه آب غشاهای سنتز شده دارای دوپامین و غلظت های مختلف از نانوساختارهای ZIF-8 و ZIF-67.

Fig. 10. Initial water flux of fabricated membranes containing dopamine and different concentrations of ZIF-8 and ZIF-67 nanostructures.



شکل ۱۳- بازیابی شار غشاهای ساخته‌شده دارای دوپامین و غلظت‌های مختلف از نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8.

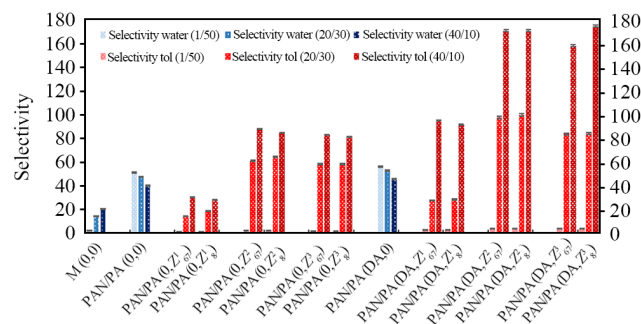
Fig. 13. Flux recovery of fabricated membranes containing dopamine and different concentrations of ZIF-8 and ZIF-67 nanostructures.

شکل ۱۲- مقدار گزینش‌پذیری آب/تولون غشاهای ساخته‌شده دارای دوپامین و غلظت‌های مختلف از نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8.

Fig. 12. Water/toluene selectivity of fabricated membranes containing dopamine and different concentrations of ZIF-8 and ZIF-67 nanostructures.

کمتری برای رسیدن به سطح غشا وجود دارد [۲۸،۴۴]. با افزودن نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8 به دسته غشاهای PAN/PA (0, 0) و PAN/PA (DA, 0)، مقدار گزینش‌پذیری فاز آلی به دلیل گروه‌های عاملی آب‌گریز ۲-متیل ایمیدازول و افزایش زبری سطح، افزایش می‌یابد. همچنین وجود دوپامین در سطح غشاهای PAN/PA (DA, Z₁)، سبب آسانی در لایه‌نشانی و پراکندگی یکنواخت نانوساختارهای آب‌گریز شده، و در نتیجه ZIFها در مجاورت دوپامین اثر بیشتری بر مقدار گزینش‌پذیری نشان می‌دهند. همچنین با افزایش غلظت فاز آلی گزینش‌پذیری فاز آلی به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، زیرا در مقایسه با آب، فاز آلی بیشتری برای رسیدن به سطح غشا وجود دارد [۴۵]. مقدار گزینش‌پذیری تولون در غشای PAN/PA (DA, Z₈) در غلظت‌های ۲، ۴۰ و ۸۰٪ به ترتیب ۴/۱، ۱۰۲/۲ و ۱۷۵ است.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، در میان غشاهای آب‌دوست، غشای PAN/PA(DA, 0) ساخته‌شده در پژوهش حاضر در مقایسه با غشاهای گزارش‌شده در سایر مطالعات، بیشترین مقدار بهبود کارایی را نشان می‌دهد. مقدار بهبود کارایی این غشا برابر ۱۱۳۶۳ است که بیانگر ارتقای قابل توجه عملکرد صافش آن است. این افزایش را می‌توان به اصلاح مؤثر سطح غشا و افزایش برهم‌کنش‌های آب‌دوست نسبت داد که به بهبود عملکرد غشا منجر شده است. مطابق داده‌ها در جدول ۳، در میان غشاهای آب‌گریز، غشاهای PAN/PA(0, Z₈) و PAN/PA(DA, Z₈) تهیه‌شده در این پژوهش، عملکرد بهتری نسبت به سایر مطالعات گزارش‌شده نشان داده‌اند. مقدار بهبود کارایی این غشاها به ترتیب ۱/۸ و ۲ است که حاکی از بهبود عملکرد صافش آن‌هاست. این نتایج نشان می‌دهد، اعمال اصلاحات ساختاری و ترکیبی در غشاهای آب‌گریز، می‌تواند به ارتقای کارایی و بهبود رفتار جداسازی منجر شود. بنابراین،



شکل ۱۲- مقدار گزینش‌پذیری آب/تولون غشاهای ساخته‌شده دارای دوپامین و غلظت‌های مختلف از نانوساختارهای ZIF-67 و ZIF-8.

Fig. 12. Water/toluene selectivity of fabricated membranes containing dopamine and different concentrations of ZIF-8 and ZIF-67 nanostructures.

با توجه به شکل ۱۳ می‌توان نتیجه گرفت، بازیابی شار در غشای M(0,0) کمتر از ۲۰٪ است. با لایه‌نشانی پلی‌آمید بر سطح غشای M(0, 0)، بازیابی شار غشای PAN/PA (0, 0) که در تماس با تولون بوده به ۵۵٪ رسیده است. افزایش بازیابی شار می‌تواند به دلیل وجود گروه عاملی -NH- در پلی‌آمید باشد که سبب جذب مولکول‌های آب شده و یک لایه آب پوشیده روی غشا به وجود می‌آورد که این عمل نشان‌دهنده اعطای خاصیت آب‌دوستی به غشاست [۳۷،۴۶،۴۷]. با لایه‌نشانی دوپامین بر سطح غشای PAN/PA(0, 0)، بازیابی شار به ۷۴٪ رسیده است. افزایش بازیابی شار می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های عاملی -OH و -NH- موجود در دوپامین باشد که باعث ایجاد پیوند هیدروژنی با آب و اعطای خاصیت آب‌دوستی به غشا می‌شود [۴۴]. در غشاهای آب‌گریز مقدار بازیابی شار برای غشاهای

جدول ۲- مقایسه عملکرد صافش غشاهای آب دوست در پژوهش حاضر با پژوهش های پیشین

Table 2. Comparison of the filtration performance of hydrophilic membranes in the present study with previous studies.

Row	Membrane Matrix	Modifier		Emulsion characteristics contact angle		Modification Effect				Improvement in hydrophilic membrane performance	Reference
						Contact angle	Permeability	Rejection			
		Name	Property	Emulsion type	Oil phase type	Unmodified	Modified				
1	PVDF	Tannic Acid + Sodium Periodate	Hydrophilic	Oil in water	1,2Dichloroethane Hexane Iso-Octane	129	0	401	98	12531.2	[49]
2	PVDF	Tannic Acid + Titanium	Hydrophilic	Oil in water	1,2Dichloroethane N-hexane toluene Petroleum ether	80	0	600	99.35	1000000	[50]
3	PVDF	Sulfonated N, N Diethylethylenedi Amine + Tannin Acid	Hydrophilic	Oil in water	Diesel N-texane Kerosene Petroleum ether Dichloromethane	116	47	4701.6	99.6	940200	[51]
4	PVDF	Tannic Acid + Sodium Periodate	Hydrophilic	Oil in water	Gasoline N-Hexane Diesel	83	64	2200	99	75445.8	[52]
5	PVDF	Multi-Walled Carbon Nanotube + TiO ₂ + Diethylenetriaminepentaacetic Acid	Hydrophilic	Oil In Water	Engine oil Cooking oil Hexane	62	27	943.6	97.4	138087.8	[53]
6	PVDF	Tannic Acid + Sodium Periodate	Hydrophilic	Oil in water	Diesel Petroleum ether N-Hexane Kerosene Dichloromethane	121	36	3000	98	1250000	[54]
7	PVDF	SiO ₂ + Polyethyleneimine	Hydrophilic	Oil in water	Soybean salad oil	135	4	712.8	99.6	1189.28	[55]
8	PVDF	Hyperbranched Polyamide-Amine + Tetra Carboxyphenyl + Phytic Acid	Hydrophilic	Oil in water	Hexane Toluene Diesel oil Petroleum ether 1,2-Dichloroethane	120	0	2500	99	12376.23	[56]
9	PVC	Bentonite	Hydrophilic	Oil in water	Tetrachloroethylene Crude oil	80	45	293	93	14650	[57]
10	PSF	Hydrous Aluminum Oxide	Hydrophilic	Oil in Water	Crude oil	74	10	1194	99.9	2388	[58]
11	PES	SiO ₂ +PMAA	Hydrophilic	Oil in water	Diesel oil	80	64	400	98	1333.3	[59]
12	PVDF	Poly Dopamine	Hydrophilic	Oil in water	Hexane Toluene Petroleum ether	116.6	40	3855.6	98.5	57834	[60]
13	PVDF	TiO ₂ + Dopamine	Hydrophilic	Oil in water	Diesel oil N-Hexadecane Petroleum ether	120	30	785	98.98	218.05	[39]

ادامه جدول ۲

Continuation of Table 2.

Continuation of Table 2:

Row	Membrane Matrix	Modifier		Emulsion characteristics contact angle		Modification Effect				Improvement in hydrophilic membrane performance	Reference
						Contact angle	Permeability	Rejection			
		Name	Property	Emulsion type	Oil phase type	Unmodified	Modified				
14	PVDF	Poly Dopamine + SiO ₂	Hydrophilic	Oil in water	1,2Dichloroethane Toluene N-Hexadecane Soybean oil	132	0	1233	99.9	770625	[7]
15	PAN/PA (0, 0)	MPD	Hydrophilic	Oil in water	Hexane Toluene Diesel oil	40	33	80	50	266666.6	This study
17	PAN/PA (DA, 0)	MPD+PDA	Hydrophilic	Oil in water	Hexane Toluene Diesel oil	40	30	60	60	1500000	This study

مقطع عرضی، نشان داد، افزودن ZIF به افزایش ضخامت لایه سطحی غشا منجر شده است. نتایج آزمون AFM نشان داد، با لایه‌نشانی پلی‌آمید بر سطح غشاها، زبری کاهش و با افزودن نانوساختارها بر سطح لایه فعال، زبری افزایش می‌یابد. آزمون زاویه تماس نشان داد، زاویه تماس در غشاهای آب‌دوست کاهش یافته، در حالی که در غشاهای آب‌گریز مقدار آن افزایش یافته است. در مجموع اصلاح‌های انجام‌شده سبب شد، شار تولوئن غشای (PAN/PA(DA, Z₈), ۰/۵ L/m².h اندازه‌گیری شود، درحالی که برای غشای خام ۰/۵ L/m².h ثبت شد که به دلیل استفاده از نانوساختارهای آب‌گریز ZIF-8 و ZIF-67 با افزایش زبری و چربی‌دوستی سطح است.

افزودن نانوساختارهای آب‌گریز ZIF-8 و ZIF-67 بر سطح این غشاها به‌طور کلی موجب کاهش شار آب شد؛ به‌طوری‌که شار آب در غشاهای (PAN/PA (DA, Z₈) و (PAN/PA (DA, Z₆₇) به‌ترتیب به ۳۰/۲۴ و ۲۸/۶۸ L/m².h کاهش یافت. همچنین بازیابی شار در غشای M (0, 0) کمتر از ۲۰٪ است. با لایه‌نشانی پلی‌آمید و افزودن دوپامین، بازیابی شار غشای (PAN/PA (DA, 0) که در تماس با تولوئن بوده به ۵۵٪ رسیده است. در غشاهای آب‌گریز، به دلیل افزایش زبری سطح و وجود گروه عاملی ۲-متیل ایمیدازول در ZIF-8 و ZIF-67، مقدار بازیابی شار برای غشاهای (PAN/PA (DA, Z₆₇) و (PAN/PA (DA, Z₈) به‌ترتیب به ارقام قابل قبول ۹۶ و ۹۵/۶ رسید. این نانوساختارها همچنین گزینش‌پذیری فاز آلی را به دلیل وجود گروه‌های آب‌گریز ۲-متیل ایمیدازول افزایش دادند و دوپامین

غشاهای آب‌گریز سنتز شده در این پژوهش نیز از نظر کارایی، جایگاه مناسبی در مقایسه با مطالعات پیشین دارند.

نتیجه‌گیری

به‌منظور جداسازی نفت و آب و مقابله با آثار مخرب زیست‌محیطی ناشی از آلودگی منابع آبی به نفت، اختلال در بوم‌سازگان‌های آبی و کاهش کیفیت آب و نیز تشکیل امولسیون‌های آب در نفت و کاهش کیفیت و ارزش فرآورده‌های نفتی، غشاهای (PAN/PA(0, Z₁) و (PAN/PA(DA, Z₁) ساخته شدند و کارایی جداسازی آن‌ها بررسی شد. به‌منظور آگاهی از گروه‌های عاملی، ساختار بلوری، اندازه نانوساختارهای پراکنده‌شده در محیط مایع و شکل‌شناسی و اندازه نانوساختارهای ZIF-8 و ZIF-67 از آزمون‌های FTIR, XRD, DLS و SEM استفاده شد. همچنین آزمون FTIR-ATR غشاهای سنتز شده وجود گروه‌های عاملی نانوساختارها را در لایه فعال غشا تأیید کرد. آزمون SEM از مقطع عرضی غشاها نشان داد، با لایه‌نشانی پلی‌آمید و افزودن نانوساختارها بر سطح غشا، تخلخل غشا کاهش یافته که این کاهش تخلخل می‌تواند به دلیل افزایش اتصال عرضی ZIFها در میان رشته‌های پلی‌آمید باشد. افزون بر این، بررسی SEM از سطح غشا نشان می‌دهد، افزودن ZIF به کاهش اندازه منفذهای غشا منجر شده است. همچنین، اندازه‌گیری ضخامت لایه سطحی با استفاده از SEM

جدول ۳- مقایسه کارایی صافش غشاهای آب گیرز در پژوهش حاضر با پژوهش های پیشین.

Table 3. Comparison of the filtration performance of hydrophobic membranes in the present study with previous studies.

Row	Membrane matrix	Modifier		Emulsion characteristics contact angle		Modification effect					Improvement in hydrophobic membrane performance	Reference
						Permeability		Permeability		Rejection		
		Name	Property	Emulsion type	Oil phase type	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified	Modified		
1	PVDF	Graphene	Hydrophobic	Water-In-Oil	Toluene Kerosene Diesel Chloroform	120	140.1	15374	29093	99.8	0.8	[61]
2	PC-a	SiO ₂	Hydrophobic	Water-In-Oil	Petroleum ether Xylene Cyclohexane N-Hexane N-Heptane N-Octane Chloroform Dichloromethane 1,2dichloroethane	97	164	6500	9000	95	0.3	[62]
3	PAM	Polystyrene	Hydrophobic	Water-In-Oil	Cooking Peanut oil Pump oil Motor oil	10.5	157.6	80	180	98	1.2	[9]
4	PVDF	SiO ₂	Hydrophobic	Water-In-Oil	Kerosene N-Hexane Toluene Petroleum ether	109.7	171.8	1200	2400	99.88	1	[63]
5	PI	ZIF-8 + Thiolated Graphene	Hydrophobic	Water-In-Oil	Petroleum ether Ethylacetate N-Hexane Dichloromethane Kerosene	82	153.25	2587.26	5632.98	99.9	1.1	[11]
6	PVDF + ZnO	ZIF-8	Hydrophobic	Water-In-Oil	Toluene	140.6	154	0.53	1.11	92.93	1.08	[32]
7	PP	Dopamine + ZIF-90	Hydrophobic	Water-In-Oil	Toluene Hexane Chlorobenzene Gasoline	94	170	1260	1300	99.98	0.03	[10]
8	PAN/PA (0, Z ₈)	ZIF-8	Hydrophobic	Water-In-Oil	Hexane Toluene Diesel oil	40	108	0.5	1.4	96	1.8	This study
9	PAN/PA (Da, Z ₈)	ZIF-8	Hydrophobic	Water-In-Oil	Hexane Toluene Diesel oil	40	106	0.5	1.5	99	2	This study

این اثر را تقویت کرد؛ به طوری که گزینش پذیری در غشای PAN/PA(DA, Z²⁸) با افزایش غلظت فاز آلی از ۴/۱ به ۱۷۵ رسید. در مقابل بیشترین مقدار گزینش پذیری آب مربوط به غشاهای PAN/PA (DA, 0) و PAN/PA (0,0) بود و به ترتیب به ۵۱ و ۵۶ رسید.

مراجع

- Li Z., Jin R., Gong J., Liu W., and Li J., Recent Advances in Anti-fouling Oil-Water Separation Membranes: A Review Focusing on Active and Passive Anti-fouling Strategies, *J. Mater. Chem. A*, **13**, 23418-38, 2025.
- Ottis L.E., Water Requirements of the Petroleum Refining Industry, US Government Printing Office, 1963.
- Amirabedi P., Elyasi Kojabad M., Raveshiyan S., and Dorfeshan M., Investigating the Effect of Hydrophobic Nanoparticles on the Performance of Poly(vinyl chloride) Hollow Fiber Membrane Contactors for Carbon Dioxide Absorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 2024.
- Ghodsi A. and Fashandi H., Development of Nanofibrous Membranes Equipped with a Self-Cleaning Surface Using SiO₂ Nanoparticles and Fluorosilane-Based Compound, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 2024.
- Salimi P., Aroujalian A., and Iranshahi D., Graft Copolymerization of Zwitterionic Monomer on the Polyethersulfone Membrane Surface by Corona Air Plasma for Separation of Oily Wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, **258**, 117939, 2021.
- Sefiddashti F.T. and Homayoonfal M., Nanostructure-Manipulated Filtration Performance in Nanocomposite Membranes: A Comprehensive Investigation for Water and Wastewater Treatment, *Heliyon*, **10**, 2024.
- Cui J., Zhou Z., Xie A., Meng M., Cui Y., Liu S., Lu J., Zhou S., Yan Y., and Dong H., Bio-inspired Fabrication of Superhydrophilic Nanocomposite Membrane Based on Surface Modification of SiO₂ Anchored by Polydopamine Towards Effective Oil-Water Emulsions Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **209**, 434-442, 2019.
- Yang H.C., Liao K.-J., Huang H., Wu Q.-Y., Wan L.-S., Xu Z.-K., Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 10225-30, 2014
- Wang J.C., Lou H., Cui Z.-H., Hou Y., Li Y., Zhang Y., Jiang K., Shi W., and Qu L., Fabrication of Porous Polyacrylamide/Poly-styrene Fibrous Membranes for Efficient Oil-Water Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **222**, 278-283, 2019.
- Cai Y., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., and Lu J., Superhydrophobic Metal-Organic Framework Membrane with Self-repairing for High-Efficiency Oil/Water Emulsion Separation, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 2709-17, 2018.
- Ma W., Li Y., Zhang M., Gao S., Cui J., Huang C., and Fu G., Biomimetic Durable Multifunctional Self-cleaning Nanofibrous Membrane with Outstanding Oil/Water Separation, Photodegradation of Organic Contaminants, and Antibacterial Performances, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 34999-5010, 2020.
- Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Modification of Structural Properties of Nanocomposite Membranes for Improving Dye Separation from Textile Effluents, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 475-92, 2018.
- Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Engineering Arrangement of Nanoparticles within Nanocomposite Membranes Matrix: A Suggested Way to Enhance Water Flux, *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, **59**, 733-52, 2020.
- Hajhashemi Z., Homayoonfal M., Evaluation of Modifier Type (Mineral or Organic) and Modifier Location (Top Layer or Sub-layer) on Fouling Mitigation in MMM and TFC Membranes, *Chem. Eng. Sci.*, **316**, 121942, 2025.
- Saflashkar M. A., Homayoonfal M., Hajheidari M., Systematic Comparison of SrTiO₃ Loading Methods Combined with Machine Learning for High-Performance Photocatalytic Membrane Reactors in Cephalixin Removal, *Results Eng.*, 110291, 2026.
- Amirkhani H., Homayoonfal M., and Heidaran N., Unveiling the Mechanisms Behind Contradictory Fouling and Rejection Behaviors in Dual-Layer Ph-Responsive CuO/SiO₂ Membranes via Film Theory and DSPM Modeling, *Desalination*, 119296, 2025.
- Zabihi Z. and Homayoonfal M., Strategies to Modify the Structure of Thin-Film Composite Membranes for Advanced Separation of Metronidazole Antibiotic from Wastewater, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 4765-4786, 2021.
- Noormohamadi A., Homayoonfal M., Mehrnia M.R., and Davar F., Synergistic Effect of Concurrent Presence of Zirconium Oxide and Iron Oxide in the Form of Core-Shell Nanoparticles on the Performance of Fe₃O₄@ZrO₂/PAN Nanocomposite Membrane, *Ceramics Int.*, **43**, 17174-17185, 2017.
- Noormohamadi A., Homayoonfal M., Mehrnia M.R., and Davar F.J.E., Employing Magnetism of Fe₃O₄ and Hydrophilicity of ZrO₂ to Mitigate Biofouling in Magnetic MBR by Fe₃O₄-coated ZrO₂/PAN Nanocomposite Membrane, **41**, 2683-26704, 2020.
- Karimi R., Homayoonfal M., and Davar F., Where is the Best Site for Loading Nanoparticles in a Membrane? To Achieve a High Flux and Cephalixin Separation Simultaneously, *J. Water Process Eng.*, **38**, 101578, 2020.
- Sokhandan F., Homayoonfal M., and Davar F., Application of

- Zinc Oxide and Sodium Alginate for Biofouling Mitigation in a Membrane Bioreactor Treating Urban Wastewater, *Biofouling*, **36**, 660-678, 2020.
22. Mortazavipanah M., Homayoonfal M., and Davar F., Breaking Down Process Barriers: ZnSe/CdSe Composite Catalysts Drive Enhanced Catalytic Properties and Modified Membrane Structures for Removing Humic Acid from Aqueous Environments, *CEP:PI*, **194**, 109585, 2023.
 23. Amirkhani H., Homayoonfal M., and Davar F., Membrane pH Responsibility as a Remote Control for Pore Size Arrangement and Surface Charge Adjustment in Order to Efficient Separation of Doxorubicin Antitumor Drug, *Sep. Purif. Technol.*, **282**, 120116, 2022.
 24. Sadeghpour M., Homayoonfal M., and Davar F., Synergistic Effects of ZIF-8 and ZIF-67 in Bilayer Membranes on Separation Tuning of pH-Sensitive Antitumor Drug, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **678**, 132455, 2023.
 25. Hajheidari M., Homayoonfal M., Dual Stimuli pH-Responsive Nanofiltration Membranes with Tunable Permeability and Selectivity During Separation of Antitumor Drug Doxorubicin, *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**, 110469, 2023.
 26. Sefiddashti F.T. and Homayoonfal M., Smart Hydrophilic and Hydrophobic Membranes for Oil-Water Emulsion Separation: Light, pH, and Thermally-Responsive Strategies, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 139791, 2026.
 27. Ji Y.L., Ang M.B. M., Hung H.-C., Huang S.-H., An Q.F., Lee K.-R., and Lai J.-Y., Bio-inspired Deposition of Polydopamine on PVDF Followed by Interfacial Cross-linking with Trimesoyl Chloride as Means of Preparing Composite Membranes for Isopropanol Dehydration, *J. Membr. Sci.*, **557**, 58-66, 2018.
 28. Jian M., Liu B., Liu R., Qu J., Wang H., and Zhang X., Water-Based Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 with High Morphology Level at Room Temperature, *RSC Adv.*, **5**, 48433-48441, 2015.
 29. Kochameshki M.G., Mahmoudian M., Marjani A., Farhadi K., Enayati M., and Mollayousefi H. S., Graphene oxide Grafted Poly(acrylic acid) Synthesized via Surface Initiated RAFT as a pH-responsive Additive for Mixed Matrix Membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47213, 2019.
 30. Hu G., Zhang W., Chen Y., Xu C., Liu R., and Han Z., Removal of Boron from Water by GO/ZIF-67 Hybrid Material Adsorption, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **27**, 28396-28407, 2020.
 31. Kislik V.S. Liquid membranes: *Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, 2009.
 32. Xu S., Ren L.F., Zhou Q., Bai H., Li J., Shao J., Facile ZIF-8 Functionalized Hierarchical Micronanofiber Membrane for High-Efficiency Separation of Water-in-Oil Emulsions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46462, 2018.
 33. Hunter-Sellers E., Saenz-Cavazos P.A., Houghton A.R., McIntyre S.R., Parkin I.P., and Williams D.R., Sol-Gel Synthesis of High-Density Zeolitic Imidazolate Framework Monoliths via Ligand Assisted Methods: Exceptional Porosity, Hydrophobicity, and Applications in Vapor Adsorption, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2008357, 2021.
 34. Jayaramulu K., Datta K. K.R., Rösler C., Petr M., Otyepka M., Zboril R., and Fischer R.A., Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil-Water Separation, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **55**, 1178-1182, 2016.
 35. Qu W., Wang Z., Wang X., Wang Z., Yu D., and Ji D., High-Hydrophobic ZIF-67@PLA Honeycomb Aerogel for Efficient Oil-Water Separation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **658**, 130768, 2023.
 36. Chai G.-Y. and Krantz W.B., Formation and Characterization of Polyamide Membranes via Interfacial Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **93**, 175-192, 1994.
 37. Mirqasemi M.S., Homayoonfal M., and Rezakazemi M., Zeolitic Imidazolate Framework Membranes for Gas and Water Purification, *Environ. Chem. Lett.*, **18**, 1-52, 2020.
 38. Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., and Vyvyan J.A. Introduction to Spectroscopy. Cengage Learning, 2014.
 39. Shi H., He Y., Pan Y., Di H., Zeng G., Zhang L., and Zhang C., A Modified Mussel-Inspired Method to Fabricate TiO₂ Decorated Superhydrophilic PVDF Membrane for Oil/Water Separation, *J. Membr. Sci.*, **506**, 60-70, 2016.
 40. Wang L., Fang M., Liu J., He J., Deng L., Li J., and Lei J., The Influence of Dispersed Phases on polyamide/ZIF-8 Nanofiltration Membranes for Dye Removal from Water, *RSC Adv.*, **5**, 50942-50954, 2015.
 41. Deng Y., Wu Y., Chen G., Zheng X., Dai M., and Peng C., Metal-Organic Framework Membranes: Recent Development in the Synthesis Strategies and Their Application in Oil-Water Separation, *Chem. Eng. J.*, **405**, 127004, 2021.
 42. Qiu S., Wu L., Zhang L., Chen H., and Gao C., Preparation of Reverse Osmosis Composite Membrane with High Flux by Interfacial Polymerization of MPD and TMC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2066-2072, 2009.
 43. Tsuru T., Sasaki S., Kamada T., Shintani T., Ohara T., Naga-

- sawa H., Nishida K., Kanezashi M., and Yoshioka T., Multi-layered Polyamide Membranes by Spray-assisted 2-Step Interfacial Polymerization for Increased Performance of Trimesoyl Chloride (TMC)/m-Phenylenediamine (MPD)-Derived Polyamide Membranes, *J. Membr. Sci.*, **446**, 504–512, 2013.
44. Jin W., Liu G., and Xu N. Organic-Inorganic Composite Membranes for Molecular Separation, World Scientific, 2017.
 45. Davoodi M., Davar F., Rezayat M.R., Jafari M.T., and Shalan A.E., Cobalt Metal–Organic Framework-Based ZIF-67 for the Trace Determination of Herbicide Molinate by Ion Mobility Spectrometry: Investigation of Different Morphologies, *RSC Adv.*, **11**, 2643-2655, 2021.
 46. Ding J., Wu H., and Wu P., Development of Nanofiltration Membranes Using Mussel-inspired Sulfonated Dopamine for Interfacial Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **598**, 117658, 2020.
 47. Helali N., Rastgar M., Ismail M.F., and Sadrzadeh M., Development of Underwater Superoleophobic Polyamide-Imide (PAI) Microfiltration Membranes for Oil/Water Emulsion Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **238**, 116451, 2020.
 48. Zin G., Wu J., Rezzadori K., Petrus J.C.C., Di Luccio M., and Li Q., Modification of Hydrophobic Commercial PVDF Microfiltration Membranes into Superhydrophilic Membranes by the Mussel-inspired Method with Dopamine and Polyethyleneimine, *Sep. Purif. Technol.*, **212**, 641-9, 2019.
 49. Ong C., Shi Y., Chang J., Alduraie F., Wehbe N., Ahmed Z., and Wang P., Tannin-inspired Robust Fabrication of Superwettability Membranes for Highly Efficient Separation of Oil-in-Water Emulsions and Immiscible Oil/Water Mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, **227**, 115657, 2019.
 50. Bhushan B. Bioinspired Water Harvesting, Purification, and Oil-Water Separation, Springer Nature, 2020.
 51. Sun Y., Zong Y., Yang N., Zhang N., Jiang B., Zhang L., and Xiao X., Surface Hydrophilic Modification of PVDF Membranes Based on Tannin and Zwitterionic Substance Towards Effective Oil-in-Water Emulsion Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **234**, 116015, 2020.
 52. Li R., Fan H., Shen L., Rao L., Tang J., Hu S., and Lin H., Inkjet Printing Assisted Fabrication of Polyphenol-Based Coating Membranes for Oil/Water Separation, *Chemosphere*, **250**, 126236, 2020.
 53. Venkatesh K., Arthanareeswaran G., Bose A.C., Kumar P.S., Kweon J., Diethylenetriaminepentaacetic Acid-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes/Titanium Oxide-PVDF Nano-fiber Membrane for Effective Separation of Oil/Water Emulsion, *Sep. Purif. Technol.*, **257**, 117926, 2021.
 54. Jiang B., Cheng K., Zhang N., Yang N., Zhang L., and Sun Y., One-step Modification of PVDF Membrane with Tannin-Inspired Highly Hydrophilic and Underwater Superoleophobic Coating for Effective Oil-in-Water Emulsion Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **255**, 11772, 2021.
 55. Teng L., Yue C., and Zhang G., Epoxied SiO₂ Nanoparticles and Polyethyleneimine (PEI) Coated Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Improved Oil Water Separation, Anti-fouling, Dye and Heavy Metal Ions Removal Capabilities, *J. Colloid Interface Sci.*, **630**, 416-429, 2023.
 56. Xu M., Zhang H., Peng W., Ruan X., Chen L., Dai X., and Dai J., Eco-friendly Fabrication of Porphyrin@Hyperbranched Polyamide-Amine@Phytic Acid/PVDF Membrane for Superior Oil-Water Separation and Dye Degradation, *Appl. Surf. Sci.*, **608**, 155075, 2023.
 57. Ahmad T., Liu X., and Guria C., Preparation of Polyvinyl Chloride (PVC) Membrane Blended with Acrylamide Grafted Bentonite for Oily Water Treatment, *Chemosphere*, **310**, 136840, 2023.
 58. Gohari R.J., Korminouri F., Lau W., Ismail A., Matsuura T., Chowdhury M., Halakoo E., and Gohari M.J., A Novel Super-Hydrophilic PSf/HAO Nanocomposite Ultrafiltration Membrane for Efficient Separation of Oil/Water Emulsion, *Sep. Purif. Technol.*, **150**, 13–20, 2015.
 59. Khodadousti S., Zokaee Ashtiani F., Karimi M., and Fouladitajar A., Preparation and Characterization of Novel PES-(SiO₂-g-PMAA) Membranes with Antifouling and Hydrophilic Properties for Separation of Oil-in-water Emulsions, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 2221-2232, 2019.
 60. Zuo J.-H., Cheng P., Chen X.-F., Yan X., Guo Y.-J., and Lang W.Z., Ultrahigh Flux of Polydopamine-Coated PVDF Membranes Quenched in Air via Thermally Induced Phase Separation for Oil/Water Emulsion Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **192**, 348-359, 2018.
 61. Zhang T., Xiao C., Zhao J., Liu X., Ji D., and Zhang H., One-Step Facile Fabrication of PVDF/Graphene Composite Nanofibrous Membrane with Enhanced Oil Affinity for Highly Efficient Gravity-Driven Emulsified Oil/Water Separation and Selective Oil Absorption, *Sep. Purif. Technol.*, **254**, 117576, 2021.
 62. Yao H., Lu X., Xin Z., Zhang H., and Li X., A Durable Bio-based Polybenzoxazine/SiO₂ Modified Fabric with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil/Water Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **229**, 115792, 2019.

63. Lin J., Lin F., Liu R., Li P., Fang S., Ye W., and Zhao S., Scalable Fabrication of Robust Superhydrophobic Membranes by

One-Step Spray-Coating for Gravitational Water-in-Oil Emulsion Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **231**, 115898, 2020.