



A Review of Sulfonated Polymeric Nanofiltration Membranes and their Separation Performance after Sulfonation: Emphasizing on Dye Removal from Industrial Wastewaters

Kimia Hadadi ^a, Shima Lak ^a, Hamidreza Sanaeepur ^{a*}, Abtin Ebadi Amooghin ^{a*}, Davood Ghanbari ^b

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

^b Department of Science, Arak University of Technology, Arak, Iran.

Original Article

Use your device to scan and read the article online



Citation: Hadadi K, Lak Sh, Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Ghanbari D, A Review of Sulfonated Polymeric Nanofiltration Membranes and their Separation Performance after Sulfonation: Emphasizing on Dye Removal from Industrial Wastewaters. *Industrial Innovations*. 2024;1(4):328-361.

 <https://doi.org/10.61186/jii.1.4.328>

KEYWORDS

Polymer,
Membrane,
Nanofiltration,
Sulfonation,
Dye removal.

ABSTRACT

Replacing conventional separation processes with membrane processes save energy. For this purpose, it is necessary to fabricate membranes with high mass transfer flux and long durability. Some synthetic polymers have considerable physicochemical properties and separation performance and are widely used in fabricating polymeric membranes. However, to improve the performance of polymer membranes, especially for use in water and wastewater treatment, there are various methods, among which sulfonation is one of the most important. In the sulfonation process, hydrophilicity increases by creating sulfonic groups in the polymer membrane structure. By introducing the sulfonic groups on polymer chains, a wide range of membranes with various hydrophilic and hydrophobic properties can be prepared. This review focuses on sulfonation as an effective modification method to improve the performance of polymers used in fabrication of nanofiltration membranes. The results show that the membrane behavior after sulfonation is improved from different aspects and the extent of this improvement is directly related to the degree of sulfonation, the nature of the polymer and the desired characteristics.

Extended Abstract

1. Purpose

The consumption of various chemicals have been increased with the increase in population and industrial development is one of the most important concerns in recent years. The dyes used in dyeing operations and processes related to textile and papermaking industries are classified as synthetic chemicals. Effluents containing these dyes, which include various categories and types, such as cationic and anionic, in case of indiscriminate discharge (without any pre-treatment) into the main water sources, have negative and unfortunate effects on humans, the environment, animals, and generally, the ecosystem. Therefore, in the last century, the purification of these pollutants from wastewaters has been highly considered.

Among various biological, physical and chemical methods, membrane filtration methods, which are a subset of physical methods, are considered among the most widely used and promising methods due to their significant advantages. Membrane nanofiltration has always proven its unique ability to separate organic species and remove ionic and soluble dyes, and hence, many researchers have taken steps to improve them.

Functionalizing NF membranes with sulfonic acid functional groups, which we refer to as sulfonation, has been effective in developing the efficiency of these membranes.

* Corresponding authors.

E-mail address: h-sanaeepur@araku.ac.ir; a-ebadi@araku.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.61186/jii.1.4.--->

Received: January 6, 2024; Received in revised form: January 13, 2024; Accepted: January 27, 2024.

Article type: Review Article

©Author



This review aims to investigate the performance of different polymer membranes after sulfonation in separations, especially the separation of colors, based on which different polymers such as polyphenylene sulfone, polyether sulfone, polyether imide, etc. are discussed. In addition, understanding the effects of this method on the morphology of membranes can help us predict the performance and effect of sulfonation on different membranes.

2. Approach

In this method, the sulfonation agent enters the aromatic or aliphatic chains of polymers, especially hydrophobic polymers, and facilitates proton conduction. These agents, which are placed in three categories, include electrophilic, nucleophilic and radical reagents.

Sulfuric acid, SO_3 and its complexes are related to the group of electrophilic agents, reagents containing sulfur dioxide or hydrogen sulfide are subcategories of nucleophilic agents, and the mixture of sulfonyl chloride gases are related to the group of radical agents.

Evaluation and selection of reaction conditions for sulfonation is usually done by examining three factors: the solvent used, the isomers formed and their types, and the yield of sulfonic acid. Other factors such as temperature, pH, sulfonation reaction time, concentration of sulfonating agent and different degrees of sulfonation will have a significant impact on this method and its efficiency in separations and color removal.

3. Findings

This study indicated that the use of different manufacturing methods changes the properties of different membranes. In general, the performance and characteristics of the membrane are highly dependent on the preparation conditions and the conditions for performing the sulfonation reaction. The addition of sulfonic acid groups to the polymer chain significantly increases the surface charge of the membrane and makes it negatively charged. The negative surface charge in the membrane is very efficient to adsorb more salts and cationic dyes. In addition, the direct effect of sulfonation on hydrophilicity is abundantly observed, which increases hydrophilicity with the formation of SO_3H polar and hydrophilic functional groups. Various analyzes such as AFM and SEM also confirmed the existence of hydrophilic channels in the structure and morphology of the membrane, which help the migration of H_3O^+ ionic species despite the higher water content in their structure, and are therefore pathways for proton conduction. Sulfonation improves membrane conductivity and increases T_g . In addition, significant changes occur after sulfonation in the entire structure of the membrane (pore size, porosity, thickness of the upper layer, etc.). Generally, after the addition of sulfone groups, the surface pore size of the membrane improves and the porosity increases, and finally the permeation flux will be developed. The degree of sulfonation is one of the most important parameters. High temperatures and concentrations of sulfonating agents increase the reaction rate and lead to higher degrees of sulfonation. Of course, it should be noted that very high levels of sulfonation are not always desirable. High hydrophilicity due to very high degrees of sulfonation causes samples to dissolve in water and swell them. At very high degree of sulfonation, sometimes cracks and defects will be observed in the structure, which are extremely unfavorable for the membrane performance.

4. Conclusion

The results of this study indicate that sulfonation of polymers is a suitable solution for developing and improving the efficiency of membranes in different separations and treatment of wastewater containing dyes, but it should be noted that the optimal degree of sulfonation and the results of the physicochemical analyzes should be considered to a better process design.



مروری بر غشاهای نانوفیلتراسیون پلیمری سولفونه شده و عملکرد جداسازی آنها پس از سولفوناسیون: با تاکید بر حذف رنگ از پساب صنایع

کیمیا حدادی^{الف}، شیما لک^{الف}، حمیدرضا سنایی پور^{الف*}، آبتین عبادی عموقین^{الف*}، داود قنبری^ب

^{الف} گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، کد پستی ۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹، اراک، ایران.
^ب گروه شیمی، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران.

چکیده	واژگان کلیدی
جایگزین کردن فرآیندهای جداسازی متداول با فرآیندهای غشایی، حفظ مقادیر کلان انرژی را به دنبال خواهد داشت. برای این منظور تولید غشاهایی با شار انتقال جرم بالا و دوام طولانی ضروری است. برخی از پلیمرهای سنتزی یا مصنوعی خصوصیات فیزیکی-شیمیایی و بازده جداسازی مناسبی داشته و به‌طور گسترده در ساخت غشاهای پلیمری استفاده می‌شوند. باین‌حال، برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری، به‌ویژه برای کاربرد در تصفیه آب و پساب، روش‌های مختلفی وجود دارد که سولفوناسیون یکی از مهم‌ترین آنهاست. در فرآیند سولفوناسیون با ایجاد گروه‌های سولفونه در ساختار غشای پلیمری، خاصیت آب‌دوستی آن افزایش می‌یابد. با قراردادن گروه سولفونه بر زنجیر پلیمر می‌توان دامنه وسیعی از غشاهای با خواص آب‌دوستی و آب‌گریزی متنوع تهیه نمود. این مقاله مروری، به تحقیقات صورت گرفته در زمینه اصلاح عملکرد پلیمرهای بکار رفته در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون با استفاده از روش سولفوناسیون می‌پردازد. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که رفتار غشاهای پس از سولفوناسیون از جنبه‌های مختلف بهبود می‌یابد و میزان این بهبود، رابطه مستقیمی با درجه سولفوناسیون، ذات پلیمر و ویژگی‌های موردنظر دارد.	پلیمر، غشا، نانوفیلتراسیون، سولفوناسیون، حذف رنگ.
	تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۶
	تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۱۰/۲۲
	تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۷

۱- مقدمه

در راستای افزایش جمعیت و توسعه جهان، نیاز به واحدهای صنعتی مختلف و استفاده از مواد شیمیایی به‌عنوان مواد اولیه این صنایع، بیش‌ازپیش موردتوجه قرار گرفت. رنگ‌های مصنوعی^۱ یکی از این مواد اولیه شیمیایی مضر هستند که به‌طور گسترده در صنایع مختلف از جمله رنگرزی و کاغذ استفاده می‌شوند [۱]. علاوه بر رنگ‌های طبیعی، رنگ‌های مصنوعی به‌طور گسترده در واحدهای رنگرزی صنایع نساجی استفاده می‌شوند. سالانه حدود 7×10^7 تن رنگ‌های مصنوعی در سراسر جهان استفاده می‌شود که بیش از ۱۰۰۰۰ تن از این رنگ‌ها در صنعت نساجی مصرف دارد و بر اساس ساختار شیمیایی و کاربردهای دسته‌های مختلفی را در برمی‌گیرند. عملیات رنگرزی به دلیل ماهیت عملیاتی آن، ارتباط تنگاتنگی با مصرف آب دارد. رنگرزی شامل فرآیند افزودن رنگ به پارچه، منسوجات یا مواد دیگر است. نیاز قابل توجه این فرآیند به مقادیر عظیم منابع آبی برای مراحل مختلف مانند پیش تصفیه، رنگرزی، شستشو و تکمیل، تأمل برانگیز است چراکه این رنگ‌ها خیلی محکم و جدایی‌ناپذیر

^۱ Synthetic: a compound made artificially by chemical reactions

به پارچه و ساخته‌های دیگر نمی‌چسبند و به‌عنوان پساب به محیط و پساب‌ها تخلیه می‌شوند. بالای ۶۰ درصد از کل رنگ‌های مصنوعی به رنگ‌های نوع آزو اختصاص داده شده است که بزرگترین و پرمصرف‌ترین دسته رنگ‌ها در صنعت نساجی می‌باشند. رنگ‌های آزو که در ساختارشان یک یا چند گروه آزو مشاهده می‌شود، شامل رنگ‌های واکنش‌دهنده، پراکنده‌شونده و اسیدی می‌باشند. این نوع رنگ‌ها، قبل یا بعد از دفع، تخریب شده و موجب به وجود آمدن پساب‌هایی می‌شوند که از مواد خام خود سمی‌تر هستند. بنابراین تخلیه مداوم پساب‌های رنگی صنایع به اکوسیستم بدون تصفیه قبلی، پیامدهای منفی قابل توجهی بر انسان و محیط‌زیست دارد. اختلال در فتوسنتز و مهار رشد گیاه، ورود به زنجیره غذایی انسان و حیوانات، ایجاد جهش و سرطان، کاهش کیفیت آب (رنگ و بو) و تغییر شیمی خاک از جمله تاثیرات مخرب رنگ‌ها بر اکوسیستم می‌باشد [۱-۳].

اگرچه اکثر رنگ‌های نساجی تجاری، محلول در آب هستند، ولی برخی از این رنگ‌ها رفتار آب‌گریز دارند؛ به‌ویژه رنگ‌های پراکنده‌شونده که برای رنگرزی پارچه‌های پلی‌استری استفاده می‌شوند [۱، ۲]. رنگ‌های واکنش‌دهنده، گروه‌های واکنش‌پذیری دارند که آنها را به واکنش شیمیایی با زیرلایه‌های الیاف و تشکیل پیوندهای کووالانسی هدایت می‌کند. تقریباً همه گروه‌های رنگی مشکل مشابهی را از لحاظ ناسازگاری با محیط‌زیست نشان می‌دهند [۴]. رنگ‌ها همواره به‌صورت پراکندن در آب و محلول پایداری می‌سازند که همراه با مواد افزودنی مانند نرم‌کننده‌ها و روشن‌کننده‌ها و فلزات سنگین برای تولید رنگدانه‌ها و ترکیبات آروماتیکی، در دمای بالا در معرض الیاف قرار می‌گیرند. در این شرایط، رنگ‌های پراکنده‌شونده حل می‌شوند، سپس بر روی سطح الیاف جذب شده و در نهایت به درون این الیاف نفوذ کرده و تثبیت می‌شوند. با این حال، پس از اتمام فرآیند رنگرزی، رنگ‌های جذب نشده با مواد افزودنی و فلزات سنگین ترکیب می‌شوند که مایع غلیظ باقی‌مانده‌ای را ایجاد می‌کند. این فرآیند منجر به افزایش حضور رنگ‌ها و مواد شیمیایی مضر و ماندگار در پساب کارخانه‌های نساجی می‌شود که به‌ندرت در آب حل می‌شوند. همچنین نشان‌دهنده شده است که برخی از رنگ‌های پراکنده‌شونده به مقاومت و تجمع زیستی تمایل دارند [۱، ۲].

باوجوداینکه بیش از ۷۱ درصد از سطح زمین پوشیده از آب است، همواره بشر در طول زندگی خود با کمبود آب آشامیدنی خالص و باکیفیت روبرو بوده است [۳]. در قرن حاضر، نیاز به تأمین آب موردنیاز صنایع و آب آشامیدنی، به‌عنوان یکی از حیاتی‌ترین چالش‌های پیش روی بشر شناخته می‌شود و در صورتی که راه‌حلی برای آن پیدا نشود به یک خطر و بحران اساسی تبدیل خواهد شد [۵]. از آنجایی که استفاده از مقادیر بسیار زیاد آب در تولید پارچه، منجر به تولید همان اندازه پساب حاوی مواد مضر شیمیایی و نمک‌ها می‌شود، بنابراین صنعت نساجی با رویکرد نامناسب خود، بدتر شدن کیفیت آب را در پی دارد [۳]. پساب‌های نساجی با کل کربن آلی^۱ (TOC) زیاد، اکسیژن موردنیاز شیمیایی^۲ (COD) زیاد، اکسیژن موردنیاز بیولوژیکی^۳ (BOD) زیاد، کل مواد جامد حل شده زیاد، کل مواد جامد معلق^۴ (TSS) زیاد، pH شدید (اسیدی یا قلیایی) و محتوای رنگی زیاد مشخص می‌شوند که باعث اختلال در کیفیت آب و افزایش بو و همچنین مختل کردن تعادل اکوسیستم شده، و بنابراین، تصفیه مناسب آن به‌عنوان یک دغدغه بزرگ در سال‌های اخیر به شمار می‌رود [۶]. پساب صنایع کاغذسازی نیز شامل ترکیبات کلردار، اسید چرب، اسید رزین، فنول و مشتقات آن، لیگنین و ترکیبات گوگردی و رنگی است. همه این ترکیبات مسئول کربن آلی زیاد و شاخص زیست تخریب‌پذیری کم هستند. بنابراین، پیش از تخلیه این پساب‌ها به منابع اصلی آب، باید آنها را از این آلاینده‌ها تصفیه کرد [۷]. ساختار آروماتیکی اغلب رنگ‌های مصنوعی معمولاً پیچیده بوده و منجر به پایداری آنها در برابر عوامل اکسیدکننده، تجزیه زیستی، تجزیه گرمایی و نوری می‌شود [۸]. در نتیجه با توجه به ماندگاری، پایداری و حلالیت بالای آنها، روش‌های تصفیه مرسوم در این زمینه اغلب ناکارآمد هستند و بنابراین به یافتن روش‌های تصفیه مقرون‌به‌صرفه، سازگار با محیط‌زیست و دارای بازدهی بالا نیاز است [۳].

روش‌های موجود برای حذف رنگ را می‌توان به سه دسته بیولوژیکی، فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد: روش‌های فیزیکی و

¹ Total organic carbon

² Chemical oxygen demand

³ Biological oxygen demand

⁴ Total suspended solid

شیمیایی توسط مکانیسم انتقال جرم انجام می‌شوند. با توجه به هزینه‌بر بودن تجهیزات یا راکتورهای مورد استفاده در فرآیند حذف رنگ‌ها از طریق روش‌های شیمیایی و مصرف انرژی الکتریکی بالا در آن‌ها، این روش‌ها از لحاظ تجاری جذابیت قابل توجهی برای صنایع ندارند. تولید آلودگی ثانویه سمی، از دیگر ویژگی‌های نامطلوب روش شیمیایی حذف رنگ است. بالاترین درصد حذف رنگ در فرآیندهای حذف رنگ شیمیایی، در محدوده ۸۸/۸ تا ۹۹ درصد می‌باشد [۹]. روش‌های فیزیکی مورد استفاده در حذف رنگ‌ها عموماً روش‌های آسانی هستند که برخی از آنها عبارتند از: جذب سطحی، انعقاد یا لخته‌سازی و فرآیندهای غشایی که در صنایع گوناگون کاربردهای متعددی دارند [۱۰، ۱۱]. در میان این فناوری‌ها که در تصفیه پساب و بازیابی منابع به کار می‌روند، جداسازی غشایی به واسطه مزایای قابل توجه خود از جمله آسانی عملیات، قابلیت افزایش مقیاس، بازده بالا و غیره یکی از امیدوارکننده‌ترین این روش‌ها است [۱۱]. روش‌های غشایی از یک سو این قابلیت را دارند که مواد رنگی را حذف کنند و از سوی دیگر امکان استفاده مجدد از مواد شیمیایی به کار رفته در رنگرزی و همچنین آب بازیافت شده را فراهم می‌آورند. بنابراین، باهدف دستیابی به ویژگی‌های مطلوب غشاها، انتخاب مواد مناسب سازنده غشاها برای هر کاربرد خاص بسیار مهم است [۱، ۲]. مواد زیست تخریب‌پذیر که امروزه توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند، برای استفاده به‌عنوان مواد سازنده غشاهای مورد نیاز فرآیندهایی مانند اولترافیلتراسیون (UF)، میکروفیلتراسیون (MF)، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) به کار می‌روند. این مواد که از جمله منابع سازگار با محیط‌زیست به شمار می‌روند، به هنگام قرار گرفتن و دفع در طبیعت، قابلیت تجزیه توسط میکروارگانیسم‌ها را دارند. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر در سه منبع حیوانی، گیاهی و مصنوعی یافت می‌شوند. از جمله این مواد می‌توان به پلی‌وینیل‌الکل، استات سلولز، کیتوزان، کیتین، لیگنین، آلژینات و غیره اشاره کرد [۱۰]. تا به امروز حذف رنگ با روش‌های بیولوژیکی یا فیزیکی نسبتاً موفقیت‌آمیز بوده است. روش‌های حذف رنگ بیولوژیکی دارای بازده حذفی در محدوده ۷۶ تا ۹۰/۱٪ (برای روش تجزیه آنزیمی) است [۱۲]. یکی از روش‌های فیزیکی (همان‌طور که در بالا هم به آن اشاره شد)، NF غشایی است که با توجه به توانایی منحصربه‌فرد این فرآیند در جداسازی و تفکیک گونه‌های آلی یونی و با وزن مولکولی پایین، امکان تغلیظ و حذف رنگ‌های محلول و یونی مانند رنگ‌های اسیدی، بازی، مستقیم و واکنش‌دهنده را فراهم می‌آورد [۱۳]. از آنجایی که فرآیندهای جداسازی غشایی جایگاه ویژه‌ای را در صنایع گوناگون و زندگی روزمره انسان‌ها به خود اختصاص داده‌اند، همواره محققان در سراسر جهان در راستای بهبود عملکرد آنها قدم برداشته‌اند. یکی از روش‌های توسعه بازده غشاها و مواد تشکیل‌دهنده آنها، عامل‌دار کردن می‌باشد. افزودن گروه‌های عاملی اسید سولفونیک، یک زیرمجموعه از همین روش است که تحت عنوان سولفوناسیون شناخته می‌شود و در این پژوهش به آن پرداخته خواهد شد [۱۴].

از مهم‌ترین قابلیت‌های پلیمرهای سولفونه‌شده افزایش هم‌زمان آب‌دوستی و بار روی سطح غشا می‌باشد. گروه‌های عاملی سولفونه یا به‌طور مستقیم به ماده سازنده غشا افزوده می‌شود و یا از طریق اختلاط پلیمرهای سولفونه‌شده با پلیمر دیگر برای بهبود و توسعه عملکرد ترکیبی آنها برای ساخت غشا صورت می‌گیرد [۱۵]. به‌عنوان مثال، ژو و همکارانش مطالعه‌ای بر غشای پلی‌اترسولفون در ترکیب با پلی‌اترسولفون سولفونه شده انجام دادند و دریافتند که آب‌دوستی و تخلخل این ترکیب افزایش یافته و شار آب غشای ترکیبی در مقایسه با غشای پلی‌اترسولفون خالص ۲ برابر شده است [۱۶]. در پژوهش دیگری، لی و همکارانش یک غشای NF مرکب با روش سنتز لایه به لایه پلی‌اتیلن‌ایمین سولفونه‌شده بسیار شاخه‌دار و پلی‌اتیلن‌ایمین (SPEI/PEI) بسیار شاخه‌دار تهیه کرده و سپس از روش ایجاد اتصالات عرضی الهام گرفته از ماهیچه آن را تکمیل کردند. این غشا برای تصفیه پساب‌های رنگی-نمکی سنتز شد که آب‌دوستی بالا، زبری کم، تراوایی فوق‌العاده بالا (حدود 1 LMH bar^{-1}) و حذف رنگ (قرمز کنگو) عالی از جمله ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن بود [۱۷]. بر اساس مثال‌های ذکر شده در بالا و نتایج مقالات دیگر، سولفوناسیون می‌تواند یک رویکرد مناسب برای توسعه و بهبود ریزساختار و ویژگی‌های غشاها به شمار آید. تقسیم‌بندی روش‌های حذف رنگ از پساب و مزایا و معایب هر یک از آنها در جدول ۱ قابل مشاهده است. علاوه بر این، خواص برخی از رنگ‌های تجاری نیز در جدول ۲ نشان داده شده است [۱۸].

جدول ۱ روش‌های حذف رنگ از پساب به همراه مزایا و معایب آنها [۱۸-۲۱]

روش‌ها	توصیف	مزایا	معایب
➤ روش‌های شیمیایی	برای حذف ذرات رنگ به‌طور هم‌زمان استفاده می‌شود.	- از بین بردن مواد سمی - حذف رنگ‌ها در شرایط غیرمعمول - بازده بالا - واکنش‌های سریع	- تولید محصولات جانبی نامطلوب - انعطاف‌ناپذیر - وابستگی به pH - تولید لجن - از نظر اقتصادی امکان‌پذیر - پرمصرف (برق)
تخریب الکتروشیمیایی	رنگ از انعقاد الکتریکی یا آندهای نامحلول استفاده می‌شود.	- سرعت بالا - مناسب برای حذف رنگ‌های محلول و نامحلول - نیاز به افزودن قابل توجه مواد شیمیایی ندارد. - عدم تجمع لجن	- تولید مواد خطرناک اضافی - هزینه بالای برق و از نظر اقتصادی امکان‌ناپذیر - حذف رنگ ناکافی در مقایسه با دیگر روش‌ها به‌واسطه شدت جریان بالا
معرف فنتون	معرف فنتون مخلوطی از کاتالیست و پراکساید هیدروژن است که برای حذف ذرات رنگ از پساب استفاده می‌شود.	- برای حذف رنگ‌های محلول و نامحلول نسبتاً مناسب است. - تمام سموم موجود در آب را از بین می‌برد.	- قادر به حذف رنگ‌های پراکنده شونده نیست. - تولید زیاد لجن آهن - زمان واکنش طولانی - تنها در pHهای پایین کار می‌کند.
اکسیداسیون (فرآیند اکسیداتیو)	عوامل اکسید کننده برای اصلاح و تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌ها استفاده می‌شوند. مولکول‌های پیچیده رنگ‌ها به کربن دی‌اکسید و آب تجزیه می‌شوند. استفاده از یک کاتالیست می‌تواند فرآیند را بیشتر بهبود بخشد.	- مناسب برای پساب‌های حاوی رنگ با محتوای جامد که می‌تواند تخریب کامل رنگ را انجام دهد.	- وابستگی به pH - نیازمند کاتالیزور برای حذف کارآمد - فعال‌سازی عامل پراکساید هیدروژن دشوار است.
ازن‌زنی	ازن که از اکسیژن مشتق می‌شود، برای حذف مولکول‌های رنگ قابل استفاده است.	- در حالت گازی، حجم پساب را افزایش نمی‌دهد. - لجن تولید نمی‌شود.	- نیمه‌عمر بسیار کوتاه (حدود ۲۰ دقیقه) - هزینه‌های بالا - تولید محصولات جانبی سمی - ناپایدار
تابش فرابنفش فوتوشیمیایی (UV)	واکنش فنتون با تابش UV، برای حذف رنگ‌ها از پساب به کار می‌رود. به علاوه، UV برای تجزیه ذرات در آن محل استفاده می‌شود.	- یک روش تصفیه مؤثر - کاهش تشکیل بوی نامطلوب و لجن - سرعت	- محدوده وسیعی از محصولات جانبی - هزینه‌های بالا و مصرف برق زیاد - زمان عملکرد محدود

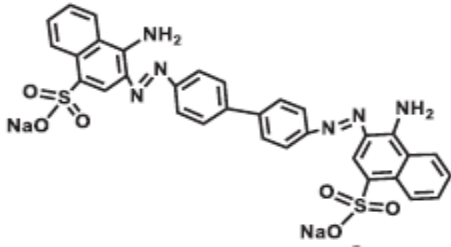
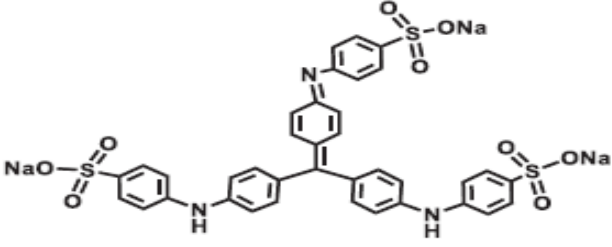
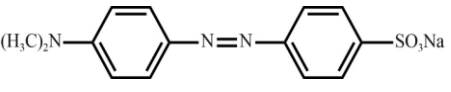
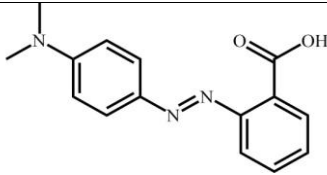
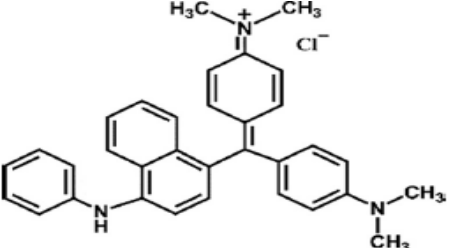
معایب	مزایا	توصیف	روش‌ها
			➤ روش‌های فیزیکی
<ul style="list-style-type: none"> - جاذب‌ها می‌توانند گران باشند. - هزینه احیا غالباً زیاد است. 	<ul style="list-style-type: none"> - مفید برای حذف انواع مختلف رنگ‌ها - جاذب‌های سطحی قابل احیا - راندمان بالا - مواد خطرناک تشکیل نخواهد شد. - ساده و انعطاف‌پذیر 	<ul style="list-style-type: none"> - بکار بردن جاذب‌های تشکیل‌شده از موادی با ظرفیت جذب سطحی بالا 	جذب سطحی
<ul style="list-style-type: none"> - تولید مقادیر قابل توجه لجن تغلیظ شده - وابستگی به pH - نامناسب برای حذف رنگ‌های اسیدی، آزو و واکنش‌پذیر - مشکلات دفع 	<ul style="list-style-type: none"> - اقتصادی و کم‌هزینه - ساده - جذب - یک روش کاربردی که تنها برای پساب‌های رنگ پراکنده شده گوگرد مناسب است. 	<ul style="list-style-type: none"> - عوامل منعقد کننده به پساب حاوی رنگ افزوده می‌شود تا ذرات رنگ به وسیله ساختار این عوامل جمع‌آوری شود. 	انعقاد و لخته شدن
<ul style="list-style-type: none"> - مؤثر برای شمار محدودی از رنگ‌ها - عدم جذابیت اقتصادی 	<ul style="list-style-type: none"> - توانایی احیای مجدد - تولید مقادیر زیاد آب با کیفیت بالا پس از حذف رنگ - راندمان بالا 	<ul style="list-style-type: none"> - یک فرآیند شیمیایی برگشت‌پذیر که در آن یون‌ها با بار یکسان بین یک جامد نامحلول و یک محلول در تماس با آن، تبادل می‌شوند. 	تبادل یونی
<ul style="list-style-type: none"> - نیاز به مقادیر زیادی از اکسیژن محلول 	<ul style="list-style-type: none"> - بازده بالا در مقیاس آزمایشگاهی 	<ul style="list-style-type: none"> - این روش برای حذف مولکول‌های رنگ در پساب کاربردی است. 	تابش
<ul style="list-style-type: none"> - تولید لجن غلیظ - برای حذف کامل رنگ نامناسب است. - سرمایه‌گذاری اولیه پرهزینه و قابل توجه - رسوب‌گذاری غشایی - نیاز به جایگزینی (تعویض)‌های دوره‌ای 	<ul style="list-style-type: none"> - روش بسیار موثری به خصوص برای بازیابی و استفاده مجدد از آب 	<ul style="list-style-type: none"> - با عبور پساب حاوی رنگ از غشا، مولکول‌های رنگ جدا شده و آب تصفیه‌شده و تمیز حاصل می‌شود. 	میکروفیلتراسیون غشایی
<ul style="list-style-type: none"> - هزینه‌های بالا - مصرف انرژی زیاد در غشاهایی که دائماً منافذ آن‌ها با مولکول‌های رنگ مسدود می‌شود. - نیمه عمر کوتاه - نیاز به فشار بالا به عنوان نیروی محرکه 	<ul style="list-style-type: none"> - حذف تمام انواع رنگ‌ها 	<ul style="list-style-type: none"> - مولکول‌های رنگ توسط غشا جدا می‌شود. 	نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون
<ul style="list-style-type: none"> - هزینه بالا - نیاز به فشار زیاد 	<ul style="list-style-type: none"> - روش معمول در بازیافت آب - مناسب برای تمام انواع رنگ‌ها و نمک‌زدایی از آب - تولید آب خالص 	<ul style="list-style-type: none"> - یک سیستم تحت فشار که در آن آب از طریق یک غشای نازک عبور می‌کند و در یک طرف غشا، آلودگی و در طرف 	اسمز معکوس

معایب	مزایا	توصیف	روش‌ها
		دیگر آب تصفیه شده ایجاد می‌شود.	
➤ روش‌های بیولوژیکی			
- روش مؤثر و مفیدی برای تمام انواع رنگ‌ها نیست.	- رنگ‌های انتخابی تمایل استثنائی به زیست‌توده میکروبی دارند.	ترکیب اورگانسیم‌های زنده آلی که برای جذب مولکول‌های رنگ استفاده می‌شوند.	جذب توسط زیست توده‌های میکروبی
- سیستم ناپایدار	- ارزان - توانایی در مصرف رنگ‌ها - سازگار با محیط‌زیست	جلبک‌ها ذرات رنگ را برای رشد خود مصرف می‌کنند.	تجزیه جلبکی
- تولید متان و هیدروژن سولفید به‌عنوان محصولات جانبی - روش انعطاف‌ناپذیر - نیازمند زمین وسیع - وابستگی به pH	- ارزان و اقتصادی - توانایی رنگ‌زدایی نسبی برای انواع مختلف رنگ‌ها - رشد سریع	لجن فعال مولکول‌های پیچیده رنگ را تجزیه می‌کند.	ترکیب هوازی-بی‌هوازی
- مقادیر غیرقابل باوری از تولید آنزیم	- اقتصادی - بازده بالا - غیر سمی - قابل استفاده مجدد	آنزیم استخراجی برای تجزیه ذرات رنگی مورد استفاده قرار می‌گیرد.	تخریب آنزیمی
- مرحله رشد طولانی - برای رشد به نیتروژن نیاز دارد. - نیاز به راکتورهای بزرگ برای حذف کامل رنگ‌ها - ناپایدار	- روش انعطاف‌پذیر - امکان اجرا و بکار بردن برای تجزیه آلاینده‌های مختلف از قبیل رنگ‌ها - سازگار با محیط‌زیست	مولکول‌های رنگ توسط قارچ‌ها تجزیه شده و برای رشد آنها مصرف می‌شوند.	محیط کشت قارچی
- مؤثر برای شمار محدودی از رنگ‌ها - به‌واسطه هزینه‌های بالا، در مقیاس بزرگ ترجیح داده می‌شوند. - وابستگی به pH	- حداکثر ۳۰ ساعت طول می‌کشد. - کشت آسان - به‌سرعت رشد می‌کنند. - سازگار با محیط‌زیست	باکتری‌ها با مواد شیمیایی یا باکتری‌های دیگر مخلوط می‌شوند تا ذرات رنگ را حذف کنند.	محیط‌های کشت میکروبی مانند مخلوط باکتری‌ها
- ایجاد محصولات جانبی بدون رنگ یا سمی	- قابل استفاده مجدد - تنها برای حذف رنگ‌های آزو مناسب است.	مخلوط کردن جلبک، باکتری یا قارچ‌ها با مواد شیمیایی لازم، برای حذف رنگ	محیط کشت خاص و آمیخته

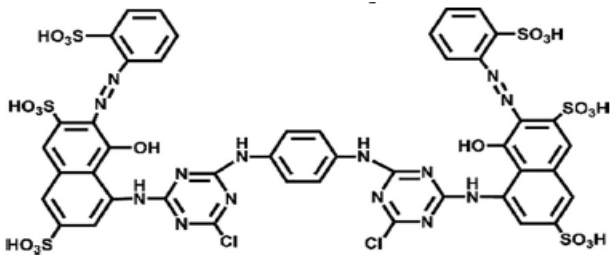
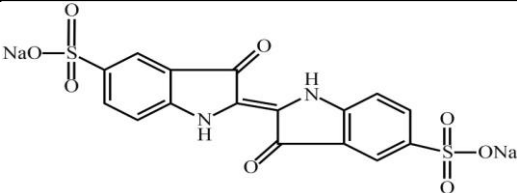
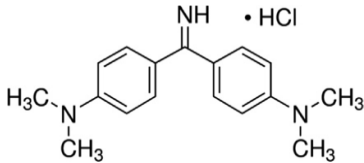
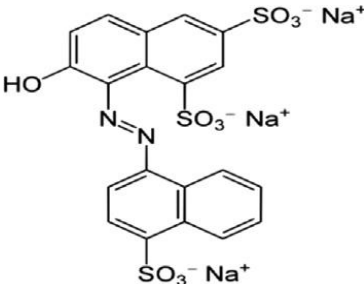
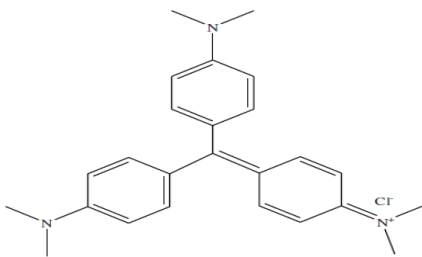
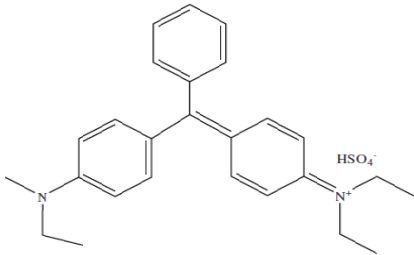
همان‌طور که در جدول ۲ قابل رویت است، رنگ‌های کاتیونی و آنیونی ۲ دسته اصلی و پرکاربرد رنگ‌ها می‌باشند که ذات رنگ‌ها و کاتیونی یا آنیونی بودنشان، تعیین‌کننده بسیاری از ویژگی‌ها و خصوصیات آنها می‌باشد؛ همچنین، تأثیر زیادی در انتخاب مواد و روش مناسب برای جداسازی آنها از پساب‌ها دارد. علاوه بر این، به‌واسطه این خصوصیات، میزان حذف و

پس‌زنی^۱ رنگ از محلول موردنظر مشخص می‌شود. بسته به نوع رنگ از دیدگاه کاتیونی یا آنیونی بودن، می‌توان غشایی با تمرکز بر بارهای موجود در سطح و حفرات و میزان قطبیت آن انتخاب کرد تا بتواند بهترین و تاثیرگذارترین برهم‌کنش را با مولکول‌های رنگ داشته باشد و عملکرد مناسبی در حذف رنگ از خود نشان دهد. همین ویژگی، حتی pH محلول در تماس با غشا را هم برای جداسازی با اهمیت می‌کند؛ به‌عنوان مثال برای جذب رنگ‌های کاتیونی که با عنوان رنگ‌های بازی نیز شناخته می‌شوند، بیشترین بازده جذب مربوط به pHهای بالا می‌باشد، چرا که وجود یون‌های اضافی OH^- موجب می‌شود که بار مثبت در سطح مشترک محلول کاهش یابد و سطح مشترک محلول و غشا، بار منفی ظاهری پیدا می‌کند که این شرایط برای رنگ‌های کاتیونی که دارای بار مثبت می‌باشند مطلوب بوده و آن‌ها را به سمت غشا با بار منفی متمایل می‌کند [۱۹، ۲۲].

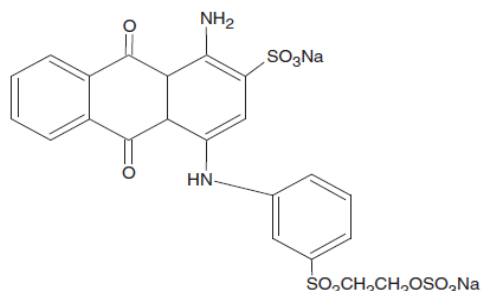
جدول ۲ معرفی رنگ‌های تجاری (۱، ۸، ۱۵، ۲۳)

وزن مولکولی (gr/mol)	ساختار شیمیایی	دسته‌بندی (کاتیونی / آنیونی)	نام رنگ
۶۹۶/۶		آنیونی	قرمز کنگو (Congo red)
۷۹۹/۸		کاتیونی	متیل آبی (Methyl blue)
۳۲۷/۳		آنیونی	متیل نارنجی (Methyl orange)
۲۶۹/۳		آنیونی	متیل قرمز (Methyl red)
۵۰۶/۱		کاتیونی	ویکتوریا آبی B (Victoria blue B)

^۱ Rejection

۱۳۳۸/۱		کاتیونی	قرمز واکنشی ۱۲۰ (Reactive red 120)
۴۶۶/۴		آنیونی	ایندیگو کارمین (Indigo carmine)
۳۰۳/۸		کاتیونی	اورامین O (Auramine O)
۶۰۴/۵		آنیونی	قرمز اسیدی 3R (Acid red 3R)
۴۰۷/۹		کاتیونی	کریستال بنفش 2B Crystal violet (2B)
۴۸۲/۶		کاتیونی	سبز درخشان (Brilliant green)

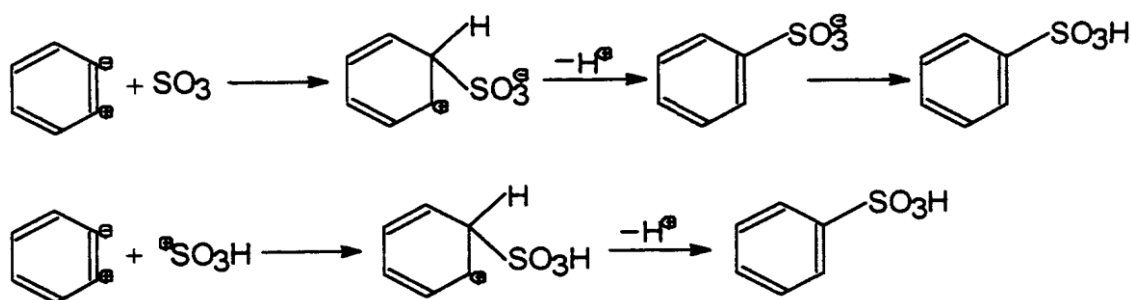
۶۲۶/۵



آنیونی
آبی درخشان رمازول R
(Remazol brilliant
blue R)

۲- سولفوناسیون

همان‌طور که در بالا اشاره شد، سولفوناسیون فرآیندی است که در آن گروه‌های اسید سولفونیک به زنجیرهای آروماتیک پلیمری آب‌گریز ورود کرده و می‌توانند هدایت پروتون را تسهیل کنند. سولفون‌های متصل به هم ترکیب‌های بسیار پایداری هستند. همچنین برخلاف تصور، فرآیند سولفوناسیون همیشه ساده نیست و برای ترکیبات آروماتیک به جهت بازگشت پذیری، می‌تواند پیچیدگی بسیاری را به همراه داشته باشد؛ زیرا ازدیاد شمار گروه‌های اسید سولفونیک در هر واحد تکرارشونده، به کاهش خواص مکانیکی پلیمر می‌انجامد [۲۴]. واکنش سولفوناسیون به سهولت در حضور گروه‌هایی مانند OH، Cl، SH، NH₂ و غیره رخ می‌دهد که با هدف بالا بردن چگالی الکترون در حلقه آروماتیک شناخته شده‌اند. مدل‌های واکنش سولفوناسیون آروماتیک‌ها با به‌کارگیری عوامل سولفوناسیون SO₃ و SO₃H در شکل ۱ نشان داده شده است [۲۵].



شکل ۱ الگوهای واکنش برای سولفوناسیون آروماتیک‌ها با استفاده از عوامل سولفوناسیون SO₃ و SO₃H [۲۵]

سنجش و انتخاب شرایط واکنش برای سولفوناسیون معمولاً با بررسی سه عامل صورت می‌گیرد: (۱) حلال مورد استفاده جهت سولفوناسیون (۲) ایزومرهای تشکیل شده و نوع آنها (۳) کارایی و بازده اسید سولفونیک (احیای سولفوناسیون) [۲۵]. تشکیل گروه‌های عاملی گوگردی در بعضی مواقع به دلیل وجود گروه‌های بسیار واکنش‌پذیر SO₃H و به کمک یک واکنش اتصال عرضی بین مولکول‌های محصول سولفونه می‌تواند رخ دهد. با اضافه کردن بیشتر کمپلکس به واکنش مورد نظر، اطلاعات زیادی در مورد مکانیزم اتصال عرضی به دست نمی‌آید، اما ظاهراً با افزایش دمای واکنش، سرعت آن نیز افزایش می‌یابد [۲۶].

تأثیر ترکیبات جزئی بر سولفوناسیون و حضور استخلاف‌های مختلف می‌تواند موجب تشکیل SO₃H و ایزومرهای ویژه شود. به‌طور کلی، سولفوناسیون ترکیبات آروماتیکی، با به‌کارگیری استخلاف‌های نوع اول^۱ (NR، NHR، NH، OR، NHCOR، HS، OH، RS و آلکیل)، ایزومرهای «پارا»ی بیشتری، نسبت به ایزومرهای «اورتو»، را نتیجه می‌دهد. در بعضی موارد، مثلاً برای بنزن‌های هالوژنه شده، سولفوناسیون، تنها ایزومر پارا تولید خواهد کرد. فرض بر این است که این پدیده برخاسته از اثر فضایی و دافعه گروه‌های SO₃H می‌باشد. نسبت ایزومرهای تشکیل شده تابعی از شرایط کلی واکنش سولفوناسیون می‌باشد. سولفوناسیون در دمای بالاتر و برای مدت‌زمان بیشتر، در مقایسه با ایزومرهای تهیه شده در دمای پایین‌تر و ادامه یافته در مدت‌زمان کوتاه، ایزومرهایی با پایداری بیشتر تولید می‌کند. در حالت کلی، دمای واکنش سولفوناسیون می‌تواند در محدوده

¹ First class substituents (SN1): A kind of substituents that are used in nucleophilic substitution reactions

بین ۲۰- تا ۳۰۰ °C تغییر کند که دماهای بیشتر برای بازده بالاتر و درجات بالاتر سولفوناسیون (DS)^۱ ضروری است. علاوه بر دما، غلظت عامل سولفوناسیون نیز بر واکنش تاثیرگذار است و محدوده غلظت‌های بالاتر می‌تواند به سرعت واکنش و درجه سولفوناسیون بیشتر منجر شود، یا ممکن است به شکاف یا اتصال عرضی زنجیر پلیمری منجر شود. در بیشتر موارد، این فرآیند، به غلظت‌های بالایی از عوامل سولفوناسیون تمایل نشان می‌دهد [۲۵].

در سولفوناسیون همگن مولکول‌های آلی کوچک با وزن مولکولی پایین در یک محلول، اغلب اسیدسولفوریک به‌عنوان عامل سولفوناسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. اسیدسولفوریک که یک عامل اکسیدکننده نیز می‌باشد یک عامل ضعیف‌تر با آب‌زدایی کمتر در قیاس با اولنوم برای ترکیبات هیدروکسی می‌باشد [۲۷].

۳- سولفوناسیون پلیمرها

سولفوناسیون آروماتیک‌ها به‌طور وسیعی در سنتزهای شیمیایی استفاده شده است. گروه H_2SO_4 یکی از مواد به‌شدت اسیدی بوده و بر این اساس، برای اصلاح خواص پلیمر آروماتیک می‌تواند مفید واقع شود [۲۸]. در مجموع، شرایط بهینه واکنش به نوع پلیمر و DS وابسته است. پلیمرهای سولفونه شده می‌توانند از طریق انواع واکنش‌ها به دست آیند که این روش‌ها به‌طور مستقیم، DS و خواص پلیمر سولفونه را تحت تاثیر قرار می‌دهند. پیش‌سولفوناسیون، کنترل خوبی بر سطوح سولفوناسیون و ترتیب و چیدمان مونومری پلیمر دارد. در مقابل، واکنش‌های پاساسولفوناسیون معمولاً به دلیل کنترل کاهش یافته DS محدود می‌شوند. علیرغم این محدودیت، روش‌های پاساسولفوناسیون در قیاس با روش‌های پیش‌سولفوناسیون برای افزایش مقیاس به‌منظور رسیدن به سطوح صنعتی مطلوب‌تر هستند [۲۶].

سه دسته عوامل سولفوناسیون وجود دارند که بر اساس نوع واکنشی که در آن مشارکت می‌کنند، مشخص می‌شوند. دسته اول در معرف‌های الکتروفیل (الکترون‌دوست) وجود دارد. این معرف‌ها در اکثر موارد مشتقات سولفورتری اکسید (SO_3)، مانند SO_3 یا کمپلکس‌های آن، H_2SO_4 ، و دیگر مشتقات اسیدسولفوریک هالوژن‌دار مانند فلوروسولفونیک اسید و کلروسولفونیک اسید هستند. دسته دوم معرف‌های محتوی دی‌اکسید گوگرد (SO_2) یا سولفید هیدروژن هستند که با عنوان نوکلئوفیل (هسته‌دوست) تحت واکنش قرار می‌گیرند. سوبستراهای معمول، ترکیبات دارای هالوژن هستند که تحت واکنش‌های جاننشینی هسته‌دوستی آروماتیکی قرار می‌گیرند. علاوه بر این‌ها، کتون‌ها یا آلدئیدهای حاوی سوبستراها نیز می‌توانند کاربرد داشته باشند که در آنها واکنش افزایشی هسته‌دوستی درگیر است. دسته آخر شامل معرف‌های رادیکالی مانند مخلوط گازهای SO_2 و O_2 یا سولفونیل کلرید است [۲۹]. در مجموع، ترکیبات سولفوناسیون مانند SO_3 ، H_2SO_4 ، $ClSO_3H$ و غیره معمولاً برای سولفوناسیون پلیمرهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۶، ۲۷].

روش لیتیوم‌دار کردن-سولفوناسیون-اکسیداسیون^۲ یکی از روش‌های سولفوناسیون است که اگرچه اغلب استفاده نمی‌شود، اما مزایایی نسبت به روش‌های معمول دارد: (۱) در واقع با این روش امکان سولفونه کردن تمام پلیمرهای قابل لیتیوم‌دار کردن فراهم می‌شود، (۲) ورود گروه اسیدسولفوریک به موقعیت پایدارتر هیدرولیز مولکول پس‌از این سولفوناسیون، (۳) تأثیر محیطی این روش در مقایسه با روش‌های دیگر بیشتر است. از نظر مکانیکی، این روش کاملاً متفاوت از روش مستقیم است چراکه گروه‌های اسید سولفونیک را به موقعیت‌های ضعیف الکترون پلیمر آروماتیک وارد می‌کند [۳۰]. روش‌های سولفوناسیون پلیمرها عمدتاً از روش‌های مورد استفاده برای مولکول‌های آلی کوچک مشتق شده‌اند. در نتیجه، شرایط واکنش برای هر دو فرآیند کاملاً مشابه است اما ساختارهای بزرگ و حجیم مانند پلیمر، عموماً در مقایسه با مولکول‌های آلی کوچک به هنگام انتخاب حلال محدود می‌شوند [۲۶، ۲۷].

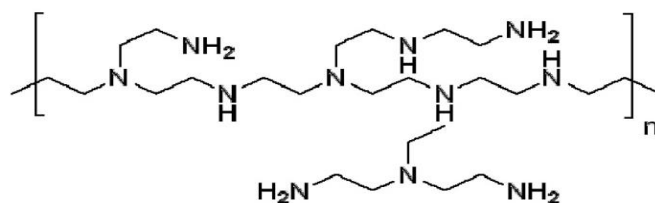
^۱ Degree of sulfonation

^۲ Lithiation-sulfonation-oxidation

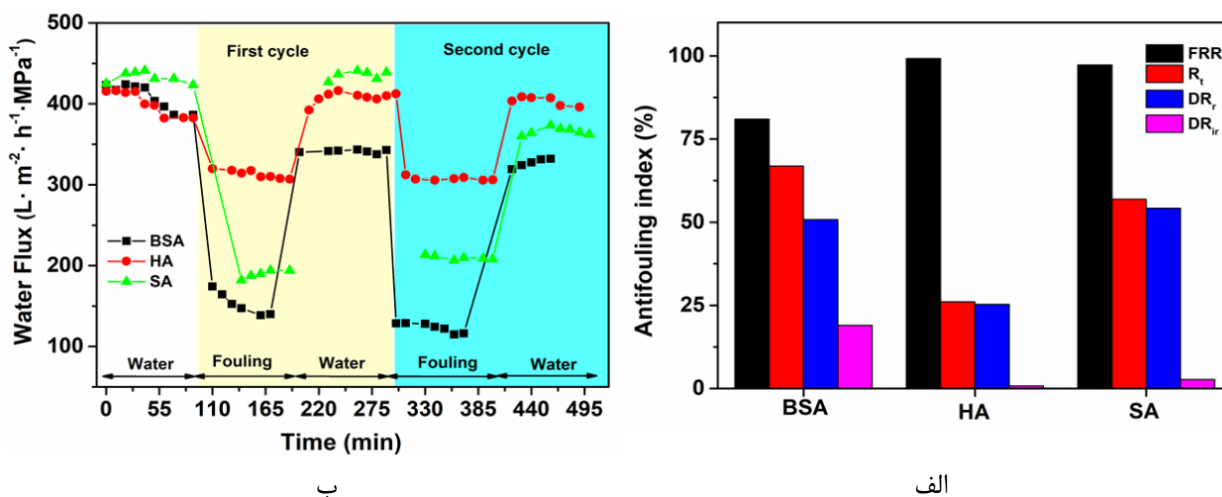
۳-۱- پلی اتیلن ایمین^۱

پلی اتیلن ایمین (PEI) یک ماده فعال سطحی پرکاربرد و محبوب است که حاوی تعداد زیادی آمین نوع اول، دوم و سوم می باشد که از طریق اثر متقابل جذب الکترواستاتیک به جذب آلاینده های آنیونی علاقه دارند. باین حال، یک زیرلایه جامد برای اتصال PEI محلول در آب به منظور استفاده از توانایی آن در جذب، ضروری است [۳۱]. ساختار PEI در شکل ۲ نشان داده شده است.

سولفوناسیون پلی اتیلن ایمین بر اساس واکنش حلقه باز ۱-۳- پروپان سولفونات^۲ با پلی اتیلن ایمین انجام می شود. برای ارزیابی عملکرد ضد گرفتگی غشای NF پلی اتیلن ایمین سولفونه^۳ (NF-SPEI)، جریان آب وابسته به زمان غشای بهینه NF-SPEI به ترتیب با استفاده از BSA^۴، SA^۵ و HA^۶ به عنوان آلاینده های نماینده پروتئین، مواد آلی منفی و طبیعی در منبع آب طبیعی مورد آزمایش قرار گرفتند. به هنگام تصفیه محلول های حاوی BSA، SA و HA، مقادیر شار آب در غشای NF-SPEI به دلیل جذب آلاینده ها بر روی سطح غشا کاهش می یابد. BSA در مقایسه با SA و HA، به دلیل وزن مولکولی زیاد و جذب بیولوژیکی قوی، کمترین شار آب را به ارمغان می آورد. مقادیر شار آب این غشاهای آلوده، پس از تمیز شدن با آب، قابلیت بازیافت زیادی دارند. علاوه بر این، شاخص ضد گرفتگی^۷ NF-SPEI برای آلاینده های مختلف محاسبه و در شکل ۳ ارائه شده است. بعد از ۲ سیکل، شاخص ضد گرفتگی برای BSA، HA و SA به ترتیب ۸۱، ۹۹/۲ و ۹۷/۳ درصد خواهد شد که نشان دهنده مقاومت گرفتگی خوب غشای NF-SPEI نسبت به این آلاینده ها می باشد. این نشان می دهد که غشای NF-SPEI قابلیت ضد گرفتگی بالایی دارد [۲۷، ۳۲].



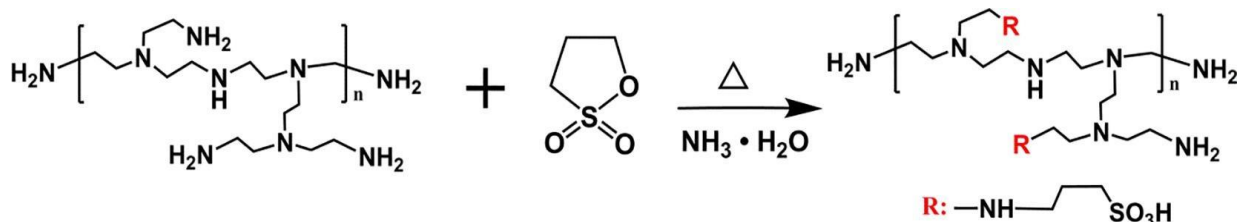
شکل ۲ ساختار پلی اتیلن ایمین [۳۲]



شکل ۳ خاصیت وابسته به زمان غشای NF-SPEI برای BSA، محلول SA و HA (الف) شاخص ضد گرفتگی، (ب) شار آب [۲۷]

- ¹ Polyethyleneimine
- ² 1,3-propanesulfonate
- ³ Sulfonated polyethyleneimine
- ⁴ Bovine serum albumin
- ⁵ Sodium alginate
- ⁶ Humic acid
- ⁷ Antifouling index

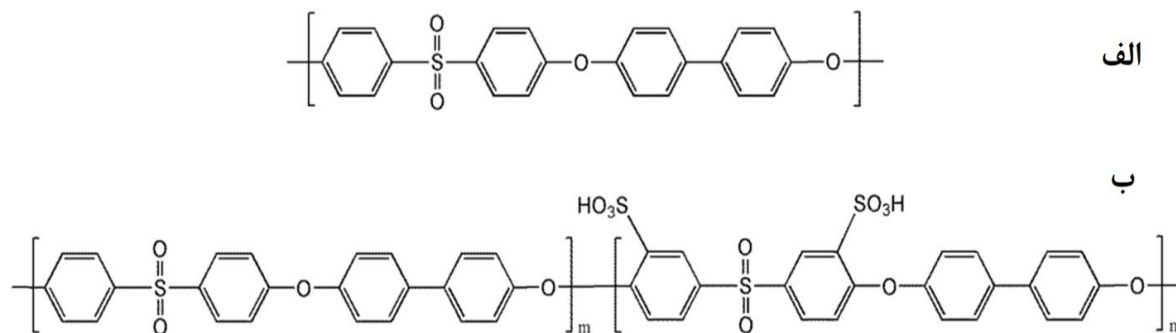
فرآیند سنتز پلی اتیلن ایمین سولفون شده در شکل ۴ نشان داده شده است. غشای بهینه NF-SPEI، در نتیجه ساختار سست لایه سطحی و نیز سطوح دارای بار منفی که توسط گروه های اسید سولفونیک SPEI آورده شده بودند، یک جریان آب تا سطح $41/1 \text{ LMH bar}^{-1}$ را ایجاد می کند. غشاهای NF-SPEI برای رنگ آبی و ویکتوریا B، قرمز کنگو، آبی متیل و قرمز واکنش دهنده ۱۲۰، درصد پس زنی بالایی داشتند و پس زنی نمک NaCl برابر با ۹۸٪ را در یک آزمایش طولانی مدت (۴۰ ساعت) نشان دادند [۲۷، ۲۸].



شکل ۴ فرآیند سنتز پلی اتیلن ایمین سولفون شده [۲۷]

۳-۲- پلی فنیلین سولفون^۱

پلی فنیلین سولفون (PPSU) یک پلیمر به شدت مستحکم با عملکرد چشم گیر است که پایداری قابل ملاحظه ای در برابر آب و بخار آب دارد. این پلیمر پر کاربرد می تواند در برابر قرار گرفتن پیوسته در معرض گرما از خود مقاومت نشان دهد بدون اینکه تغییری در ساختار آن به وجود آید. گذشته از این، می تواند بدون ترک خوردگی و یا شکست، ضربه های بزرگ را جذب و میرا کند. PPSU به دلیل مقاومت شیمیایی مطلوب، پایداری در برابر هیدرولیز و استحکام مکانیکی مناسب، به طور وسیع به عنوان یک ماده غشایی برای کاربردهای بازیافت آب مورد توجه قرار گرفته است. اما به دلیل ذات آب گریز، گرفتگی و تراوایی نسبتاً پایین آب که از نقاط ضعف غشاهای PPSU هستند، به پژوهش های بیشتر جهت یافتن روش هایی برای اصلاح آن نیاز است [۳۳]. ساختار شیمیایی PPSU در شکل ۵-الف نشان داده شده است.



شکل ۵ ساختار شیمیایی: الف) PPSU، ب) SPPSU (زیرنویس های m و n به ترتیب درصد مولی PPSU و SPPSU هستند) [۳۳]

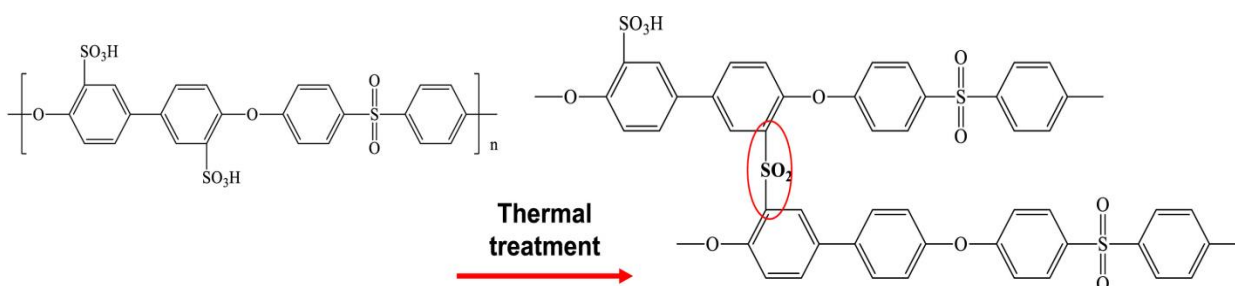
سولفوناسیون PPSU به منظور تولید SPPSU^۲، که شکل ۵-ب نشان داده شده است، می تواند آب دوستی را به طور قابل ملاحظه ای بهبود بخشد، اما استحکام مکانیکی را کاهش داده و آن را به خطر می اندازد. با وجود این، SPPSU با درجه سولفوناسیون نسبتاً پایین (مثلاً با n کمتر از ۳/۵٪ مولی و m بیشتر از ۹۶/۵٪ مولی که در شکل ۵-ب نشان داده شده است) در مقایسه با PPSU خالص، ویسکوزیته و مدول دینامیک بیشتری (به ویژه در غلظت های بالاتر پلیمر) از خود نشان می دهد.

^۱ Polyphenylenesulfone

^۲ Sulfonated polyphenylenesulfone

همچنین پلیمرهای SPPSU تحمل غیرحلال (آب) بیشتری دارند و سرعت تشکیل رسوب آنها در حمام ضد حلال آهسته‌تر است [۳۳]. مکانیسم اتصال عرضی پلیمر PPSU به کمک عملیات حرارتی در شکل ۶ نشان داده شده است.

غشاهای نانوفیلتراسیون ساخته شده از زیرلایه PPSU با ویژگی‌های آب‌دوستی و مورفولوژی کاملاً اسفنجی با ایجاد لایه گزینش‌گر رویی به روش پیوندزدن مونومر در سطح با استفاده از UV، می‌تواند تراوایی آب خالص 1 LMH bar^{-1} ۹-۱۴ را با استفاده از دو نوع مختلف از مونومرهای پیوندی دارای بار مثبت ایجاد کنند. پس‌زنی این غشا برای نمک MgCl_2 و رنگ سافرانین به ترتیب ۹۵/۲۰٪ و ۹۹/۹۸٪ گزارش شده است [۳۴].



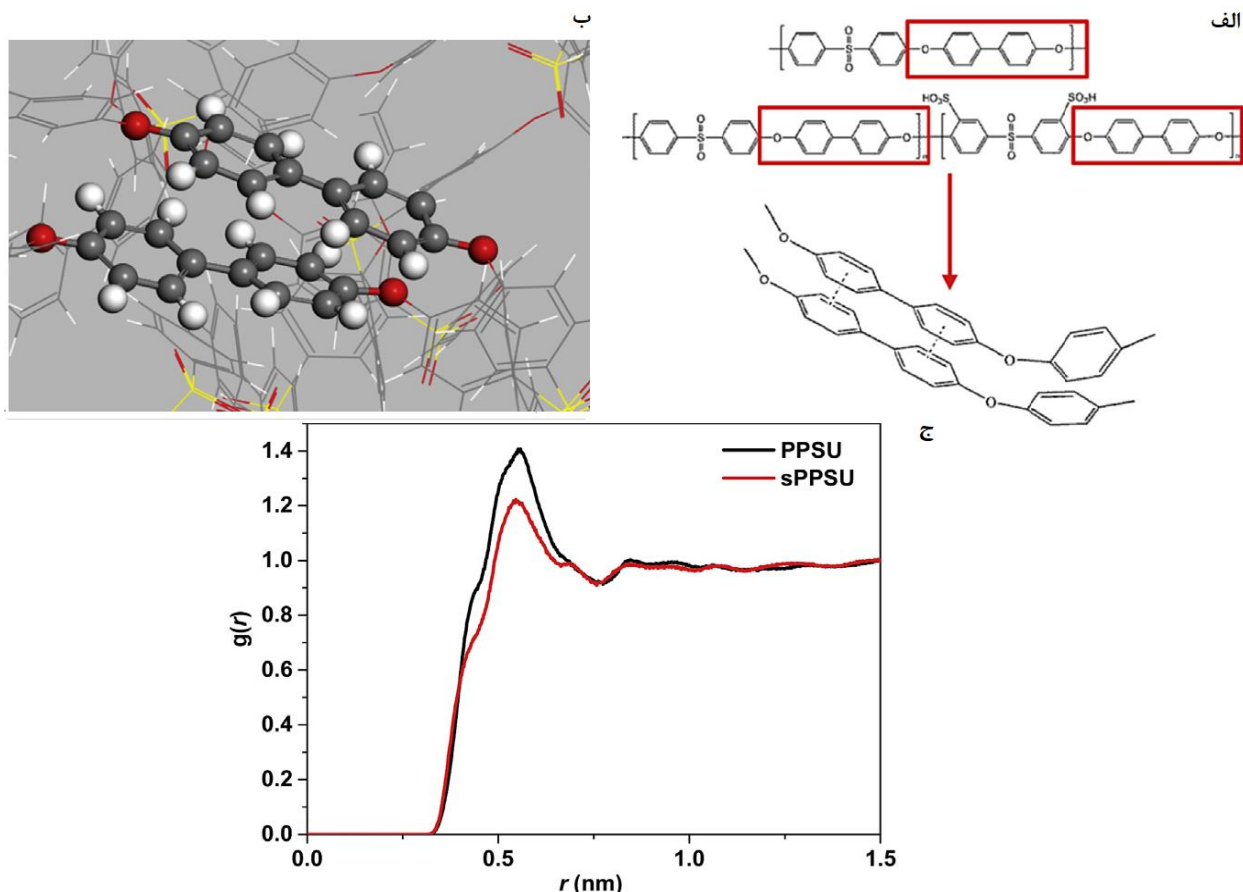
شکل ۶ مکانیسم اتصال عرضی پلیمر SPPSU به کمک عملیات حرارتی [۳۵]

در شکل ۷-الف و ب برهم‌کنش‌های شدید بین زنجیرهای این پلیمر نشان داده شده است که در اثر نزدیک شدن حلقه‌های آروماتیک به انباشتگی^۱ می‌انجامد. برای یک‌فاز توده (bulk)، برهم‌کنش می‌تواند با استفاده از توابع توزیع شعاعی^۲ (RDF) بررسی شود. شکل ۷-ج، RDFهای بین حلقه‌های آروماتیکی برای PPSU و SPPSU در محلول‌های NMP^۳ را نمایش می‌دهد. یک پیک مشخص و متمایز در فاصله ۰/۵۵ nm مشاهده می‌شود که به برهم‌کنش‌های قوی بین حلقه‌های آروماتیکی به شکل انباشتگی π - π ارتباط دارد. مقایسه بین SPPSU و PPSU نشان می‌دهد که ارتفاع پیک برای PPSU بزرگ‌تر از SPPSU می‌باشد. SPPSU دارای درجه پایین‌تری از انباشتگی π - π بوده، زیرا گروه‌های اسید سولفونیک آن می‌توانند علاوه بر پیوند هیدروژنی درون مولکولی با خودشان، پیوند هیدروژنی بین مولکولی با مولکول‌های NMP هم تشکیل دهند. انرژی پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های SPPSU و بین مولکول‌های NMP به ترتیب ۲۱/۸۱ و ۱۸/۸۵ kJ/mol برآورد می‌شود. این برهم‌کنش‌ها همچنین می‌توانند با شمارش تعداد پیوند هیدروژنی در فاز حلال پلیمر نیز بررسی شوند. در سیستم پلیمر-NMP، پلیمر SPPSU پیوند هیدروژنی بیشتری (۲۱/۲۶) در مقایسه با پلیمر PPSU دارد (۲/۸۸). در درجه‌های سولفوناسیون پایین، وجود پیوند هیدروژنی بین گروه‌های اسید سولفونیک، ویسکوزیته محلول و برهم‌کنش‌های پلیمر را بدون به خطر انداختن انباشتگی π - π می‌افزاید. در درجه‌های سولفوناسیون بالا، افزایش تعداد گروه‌های اسید سولفونیک، تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتری را در پی دارد [۳۳].

¹ Stacking

² Radial distribution function: Expressing the probability of finding a molecule at a certain distance from an optional central molecule

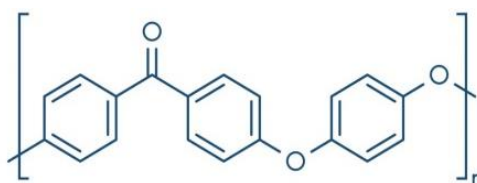
³ N-Methylpyrrolidone



شکل ۷ جهت‌گیری زنجیره‌ای از مولکول‌های SPPSU و PPSU و در محلول‌های پلیمری: الف) تصویر انباشتگی $\pi-\pi$ ، ب) انباشتگی $\pi-\pi$ که توسط دینامیک مولکولی شبیه‌سازی شده، ج) توزیع شعاعی PPSU و SPPSU توسط نرم‌افزار دینامیک مولکولی [۳۳]

۳-۳- پلی اتر اتر کتون^۱

پلی اتر اتر کتون (PEEK) یک پلیمر نسبتاً جدید با عملکرد و پایداری شیمیایی بالا است. این ماده تنها در اسیدهای قوی از جمله اسیدسولفوریک غلیظ و یا اسید کلروسولفونیک حل می‌شود [۳۴]. ساختار شیمیایی PEEK در شکل ۸ نشان داده شده است.

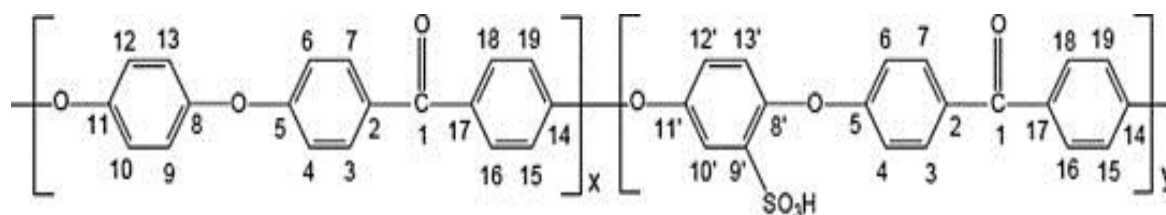


شکل ۸ ساختار شیمیایی پلی اتر اتر کتون [۳۶]

PEEK در کاربردهایی که نیاز به استحکام بالای پلیمر دارد استفاده زیادی دارد. این ماده شیمیایی در برابر ساییدگی مقاومت می‌کند و توانایی کاربرد برای فرآیندهای عایق‌سازی حرارتی را دارد. PEEK یک پلیمر گران‌قیمت است، که آن را به ماده‌ای شایسته برای کاربردهای پزشکی مانند ایمپلنت‌های ارتوپدی تبدیل کرده است. بنابراین یک انگیزه اقتصادی، برای بازیافت آن

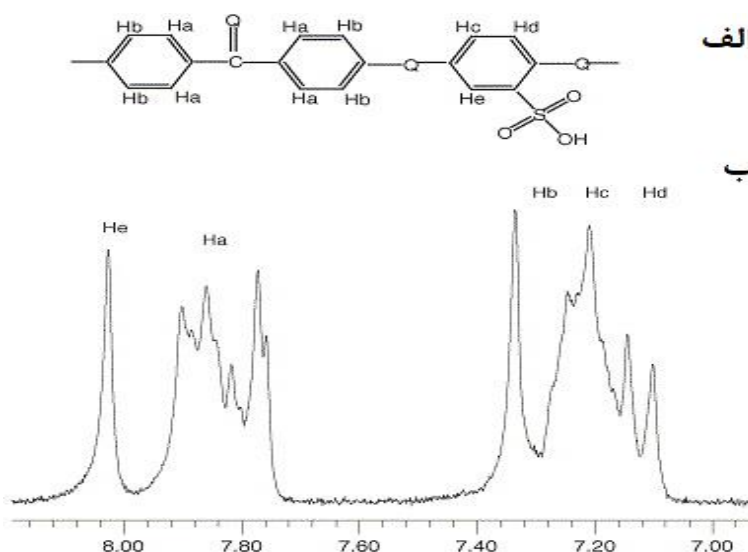
^۱ Poly(ether ether ketone)

نیز به وجود آمده است. خصوصیات مکانیکی آن تحت تأثیر متغیرهای مختلفی از جمله وزن مولکولی است، درحالی که مشخصات تاثیرگذار بر آن به عنوان ماده غشایی به ساختار پلیمر، حلال‌های ریخته‌گری، یکنواختی ساختار، ضخامت غشا و غیره بستگی دارد. با وجود این، مهم‌ترین پارامتر تاثیرگذار بر رفتار آن، روش سولفوناسیون این پلیمر برای حل کردن و استفاده از آن به عنوان غشای PEEK سولفون شده (SPEEK)^۱ است. به طور خاص، پلیمر SPEEK از طریق سولفوناسیون مستقیم الکترون دوستی با استفاده از اسیدسولفوریک غلیظ یا اسید کلروسولفوریک سنتز می‌شود. ساختار SPEEK در شکل ۹ نمایش داده شده است [۳۷].



شکل ۹ ساختار و شماره‌گذاری اتم‌های SPEEK: $y/(x+y) = DS$, $x + y = n$ [۳۷]

در صورت استفاده از اسیدسولفوریک غلیظ (۹۵-۹۸٪) برای سولفوناسیون، از تخریب پلیمر SPEEK و واکنش‌های اتصال عرضی می‌توان جلوگیری کرد. در غیر این صورت، هنگامی که اسیدسولفوریک ۱۰۰ درصد خالص یا اسید کلروسولفوریک استفاده می‌شود، اتصال‌های عرضی نیز اتفاق خواهد افتاد. احتمالاً اتصال متقابل شامل تشکیل گروه‌های سولفون با استفاده از مخلوط حاوی H_2SO_4 و مقدار کم آب، و تجزیه واسطه آریل پیروسولفات امکان‌پذیر است. به دلیل نقشی که مهم آب برای تشکیل گروه‌های سولفون، وجود آن ضروری است [۳۷]. نام‌گذاری پروتون‌های آروماتیک SPEEK و طیف 1H NMR مربوط به این پلیمر در شکل ۱۰ آورده شده است [۳۷، ۳۸]. حضور یک گروه اسید سولفونیک در طیف‌های H NMR نمایان است که جابجایی قابل توجه در پیک هیدروژن از ۷/۳۱ تا ۸/۲۱ ppm را نشان می‌دهد. این پیک، موقعیت H_e را در مقایسه با پیک‌های H_d ، H_c در حلقه هیدروکینون تعیین می‌کند. نسبت بین مساحت پیک سیگنال H_e متمایز شده به جمع مساحت پیک‌های دیگر مربوط به اتم‌های هیدروژن آروماتیک (a, b, c, d)، نشان‌دهنده DS است که ممکن است از ۰ تا ۱۰۰٪ متغیر باشد [۳۸].



شکل ۱۰ الف) نام‌گذاری پروتون‌های آروماتیک در ساختار S-PEEK، ب) طیف 1H NMR پلیمر [۳۸]

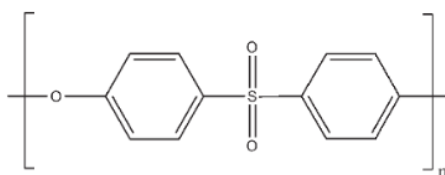
^۱ Sulfonated poly(ether ether ketone)

^۲ Proton nuclear magnetic resonance

۳-۴- پلی اتر سولفون^۱

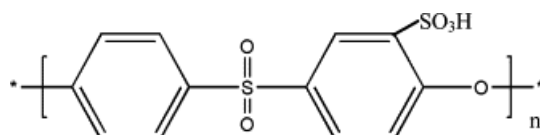
پلی اتر سولفون (PES) یکی از مواد پلیمری شاخص برای ساخت غشاهای فیلتراسیون و جداسازی گاز است. ساختار PES در شکل ۱۱ ارائه شده است. این پلیمر به واسطه پایداری ترمومکانیکی و پایداری در برابر اکسیدکننده‌ها و مواد شیمیایی توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. علاوه بر این ویژگی‌های منحصر به فرد، PES به آسانی عامل دار می‌شود. در غشاهای مبتنی بر PES سولفونه شده (sPES)، با افزایش میزان سولفوناسیون (درجه تورم بالا)، خواص مکانیکی آن تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۳۹]. سولفوناسیون PES یا اضافه کردن گروه‌های سولفونیک (آروماتیک) در ساختار PES، یک واکنش جانشینی الکترون دوستی آروماتیک است که در آن یک اتم هیدروژن به وسیله اسید سولفونیک جایگزین می‌شود. گروه‌های سولفونیک وارد شده به این روش، معمولاً در موقعیت‌های اورتو روی حلقه‌های آروماتیک و نسبت به اتم اکسیژن اتر زنجیر اصلی، متمرکز می‌شوند. این آرایش به این علت رخ می‌دهد که این الکترون‌دهنده، اتم اکسیژن موقعیت اورتو را فعال می‌کند. به علت اثر دفع الکترون گروه سولفونیک (همان‌طور که در شکل ۱۲ نمایان شده است)، سولفونه کردن ماتریس PES دشوار است، چراکه حلقه‌های آروماتیک را برای جانشینی غیرفعال می‌کند. سولفوناسیون قبل از آماده‌سازی غشا، با استفاده از عوامل سولفوناسیون مانند اسید کلروسولفونیک، اسیدسولفوریک، تری متیل سیلیل کلروسولفات و تری اکسید گوگرد انجام می‌شود. اسیدسولفوریک ارزان‌ترین عامل سولفوناسیون است اما هنگامی که دمای واکنش خیلی بالا یا زمان واکنش خیلی طولانی باشد، تجزیه زنجیر اصلی پلیمر می‌تواند رخ دهد و این به‌عنوان یکی از معایب این عامل شناخته می‌شود [۴۰].

روش سولفوناسیون برای بیشتر معرف‌ها مشابه است. با شروع از محلول پلیمر (همزده)، معرف با افت در دمای ثابت اضافه می‌شود. پس از واکنش، پلیمر در یک مایع سرد (یخ) رسوب داده می‌شود. این رسوب به‌عنوان محصول با استفاده از فیلتراسیون جمع‌آوری شده و سپس با آب دیونیزه شستشو و پاک‌سازی می‌شود [۴۰].



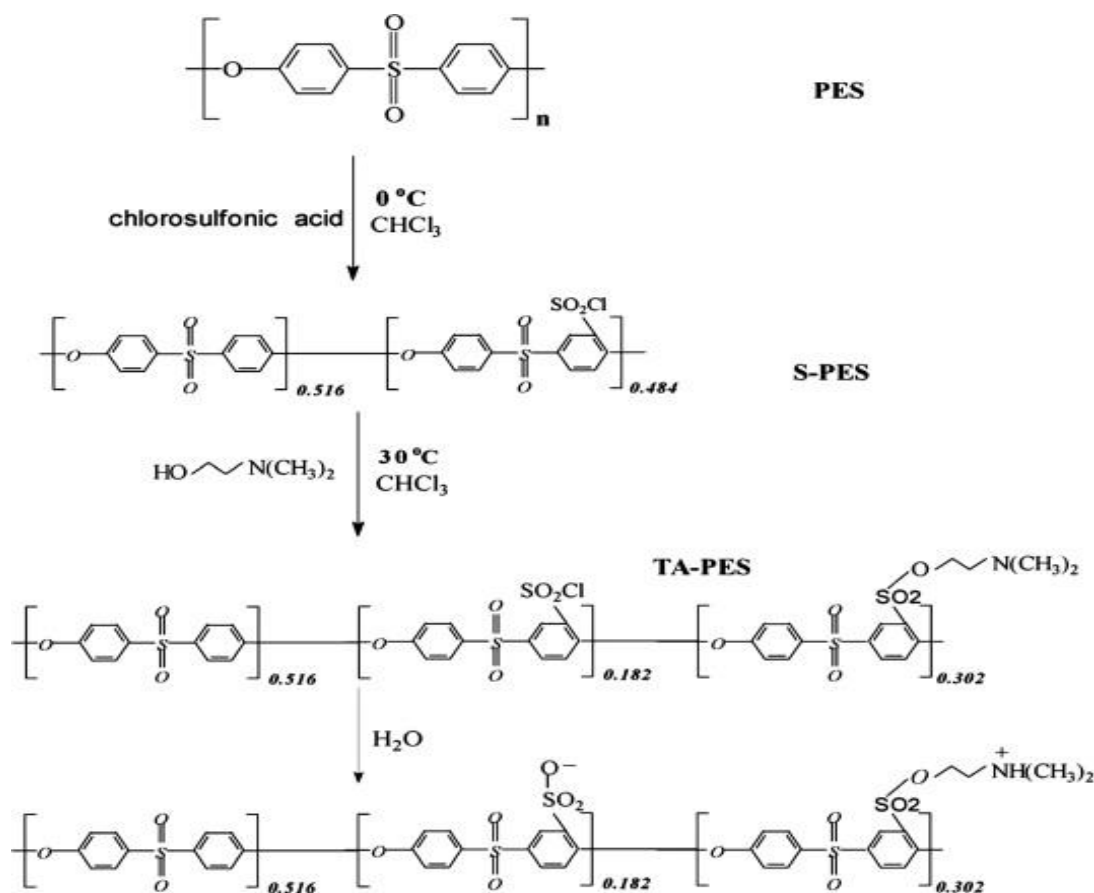
شکل ۱۱ ساختار پلی اتر سولفون [۴۱]

در PES اصلاح شده با آمین نوع سوم (TA-PES)، گروه‌های آمین، کاتیونی و گروه‌های سولفونیک، آنیونی هستند. ابتدا PES توسط اسید کلروسولفونیک سولفیده شده به طوری که PES به دست آمده حاوی گروه‌های کلروسولفوناسیون (SO_2Cl) خواهد بود. سپس، با واکنش Cl گروه‌های SO_2Cl با دی متیل اتانول آمین (DMEA)، همان‌طور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، TA-PES حاصل خواهد شد [۴۲].



شکل ۱۲ ساختار پلی اتر سولفون سولفونه شده [۴۲]

^۱ Poly(ether sulfone)



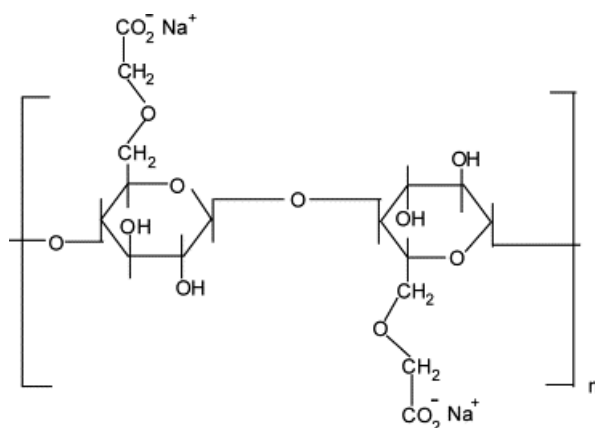
شکل ۱۳ نمایشی از واکنش‌های درگیر در سنتز TA-PES [42]

غشاهای ساخته شده از PES و sPES مورد مقایسه قرار گرفتند و ثابت شد که ترکیب sPES سازگاری، آب دوستی و رفتار ضد گرفتگی بهتری در مقایسه با غشای PES دارد [۴۲]. در توسعه غشاهای الیاف توخالی PES برای نانوفیلتراسیون مشاهده شد که اضافه کردن کمی پلی سولفون سولفون شده و استفاده از یک افزودنی آب دوست مانند پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل پیرولیدون برای ساخت این نوع از غشاها اهمیت زیادی دارند. این غشاها می توانند اندازه حفرات را کاهش دهند و پایداری خوبی را در یک عملیات پیوسته با کارایی بالای حذف رنگ داشته باشند. پس از بهینه سازی محلول، غشای ساخته شده می تواند ۷۰٪ پس زنی و $12/8 \text{ LMH bar}^{-1}$ تراوایی آب خالص داشته باشد [۴۳]

۳-۵- کربوکسی متیل سلولز^۱

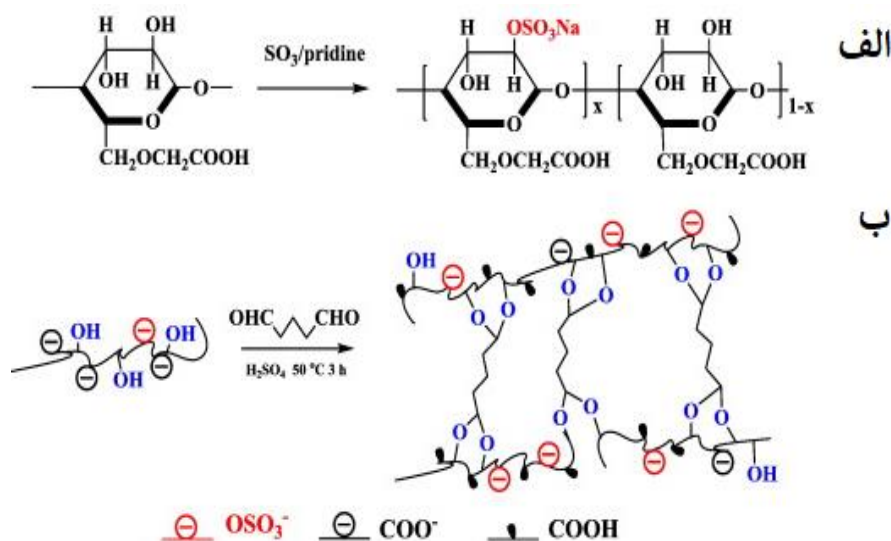
کربوکسی متیل سلولزها (CMCs)، پلیمرهای صنعتی مهم با طیف گسترده ای از کاربردها هستند. CMC از مشتقات سلولز است که از واکنش آن با هیدروکسید سدیم و اسید کلرواستیک تشکیل می شود. این ماده متشکل از تعدادی گروه سدیم کربوکسی متیل (CH_2COONa) است که به مولکول سلولز وارد می شود و قابلیت انحلال در آب را افزایش می دهد. خواص مختلف CMC به سه عامل بستگی دارد: وزن مولکولی پلیمر، تعداد متوسط محتوای کربوکسیل در واحد آن و توزیع استخلاف های کربوکسیل در طول زنجیر پلیمر. مهم ترین ویژگی های CMC، افزایش ویسکوزیته و لخته سازی است. در میان تمام پلی ساکاریدها، CMC به آسانی یافت می شود و همچنین بسیار ارزان است. ساختار شیمیایی CMC در شکل ۱۴ ارائه شده است [۴۳].

¹ Carboxymethyl cellulose



شکل ۱۴ ساختار کربوکسی متیل سلولز [۴۴]

CMC سولفاته شده (SCMC)^۱ از طریق سولفیداسیون CMC با استفاده از کمپلکس SO₃/پیریدین انجام می‌شود شکل (۱۵-الف). از SCMC برای ساخت غشاهای NF کامپوزیتی دارای اتصال عرضی استفاده شد. از گلوکارآلدئید (GA) به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی در سنتز غشا استفاده شد. در این خصوص، محلولی از SCMC، GA و اسیدسولفوریک (H₂SO₄) بر روی یک زیرلایه غشایی UF از جنس پلی سولفون (PSf) ریخته‌گری شد. از واکنش گروه‌های عاملی -OH در پلیمر SCMC با گروه‌های عاملی -CHO در عامل اتصال‌دهنده لایه جداساز غشای نهایی تولید شد که در شکل (۱۵-ب) نشان داده شده است. گروه‌های سولفات به افزایش شار آب بدون کاهش پس‌زنی غشاها منجر شد. این ویژگی‌ها ناشی از دفع الکترواستاتیکی یون‌های منفی (یا افزایش چگالی بار) ساختار غشا و میل ترکیبی آن به جذب مولکول‌های آب (یا آب‌دوست شدن) می‌باشد [۴۵].



شکل ۱۵ الف) طرحی از سنتز SCMC (ب) تهیه غشای NF دارای اتصال عرضی از SCMC [۴۵] پلی (فتالازینون اتر سولفون کتون)^۲

۳-۶- پلی (فتالازینون اتر سولفون کتون)^۳

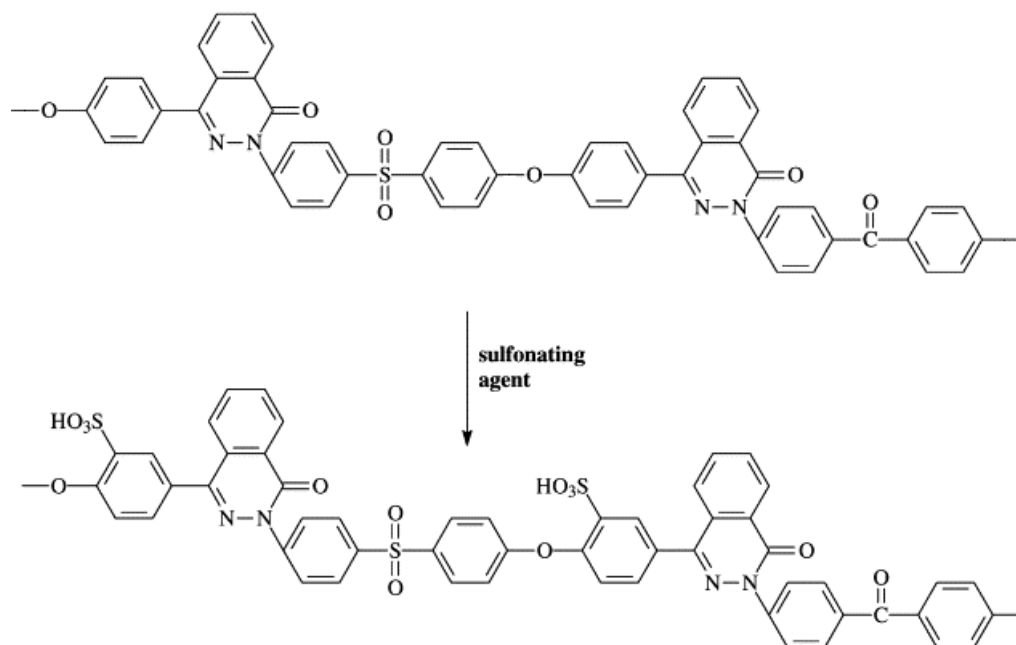
اصلاح پلی (فتالازینون اتر سولفون کتون) (PPESK) از طریق سولفوناسیون با اسیدسولفوریک غلیظ یا دودکننده برای تهیه ماده غشایی باهدف افزایش آب‌دوستی و مقاومت نسبت به گرفتگی انجام شده است. ساختار سولفونه شده این پلیمر، SPPEK، در شکل ۱۶ نشان داده شده است. در مقایسه با PPESK، آب‌دوستی SPPEK بیشتر است. همچنین به دلیل قطبیت شدید

^۱ Sulfated carboxymethyl cellulose

^۲ Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)

^۳ Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)

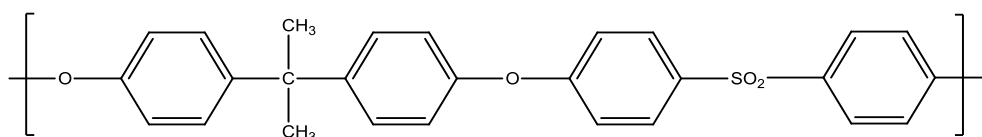
SO_3H و پیوند هیدروژنی، دمای گذار شیشه‌ای^۱ (T_g) از ۲۷۸ به ۳۲۱ °C برای مشتقات با درجات سولفوناسیون بالا ($1/5 = \text{DS}$) افزایش یافت. پس‌زنی رنگ زرد کلایتون^۲ با غلظت ۱۰۰ ppm در غشای NF کامپوزیتی لایه نازک SPPEK روی زیرلایه‌ای از PPESK برابر با ۶۳٪ و شار این محلول در غشا $62 \text{ Kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ گزارش شده است. یکی دیگر از مزایای این غشا، پایداری حرارتی است به طوری که بعد از گرم کردن تا ۱۳۰ °C به مدت ۱ ساعت و سرد کردن مجدد آن تا دمای ۲۰ °C، تغییری در خواص آن دیده نشد [۴۶].



شکل ۱۶ سولفوناسیون PPESK [۴۶]

۳-۷- پلی سولفون

پلی سولفون^۳ (PSf) یک پلیمر ترموپلاستیک با خواص مکانیکی مناسب، خواص حرارتی قابل توجه، دمای گذار شیشه‌ای بالا و پایداری در برابر محیط‌های اکسیدی است. مونومر PSf متشکل از یک گروه سولفونیک، یک گروه اتر، یک یا چند گروه آریل و دیگر گروه‌های عاملی است [۴۷]. ساختار مونومر PSf در شکل ۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۱۷ ساختار پلی سولفون [۴۸]

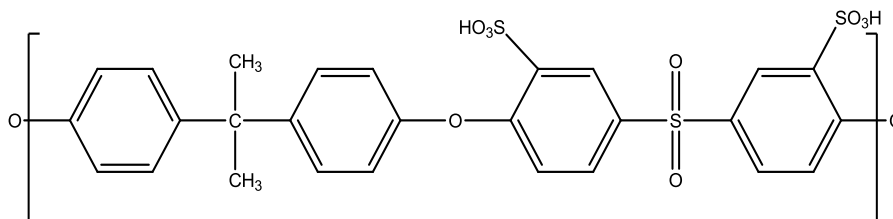
ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی PSf مانند پایداری حرارتی و شیمیایی قابل ملاحظه، استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر اکسیدکننده‌ها باعث می‌شود که یک ماده انتخابی برای استفاده به‌عنوان زیرلایه غشایی باشد. کاربردهای تجاری غشای PSf شامل جداسازی گازها (مانند جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گاز طبیعی و یا تولید نیتروژن با خلوص بالا از هوا)، غشای تبادل یونی در فرآیندهای الکتروغشایی (مانند الکترودیالیز و الکترولیز) و غشای الکترولیتی پلیمری می‌باشد [۴۸].

¹ Glass transition temperature

² Clayton Yellow dye (CY, MW=695)

³ Polysulfone

روش‌های سنتز PSf شامل پلیمریزاسیون تراکمی و پلیمریزاسیون افزایشی مونومرهای سولفون می‌شود. روش‌های دیگر سنتز PSf شامل کوپلیمریزاسیون با استفاده از دی‌اکسیدگوگرد، پلیمریزاسیون حلقه باز رادیکال سولفون‌های حلقوی و اکسیداسیون پلی‌سولفیدها است. سنتز PSf بر اساس پلیمریزاسیون رادیکالی بسیار جذاب است، زیرا امکان کوپلیمریزاسیون با انواع مونومرهای وینیل را فراهم می‌کند که در نهایت منجر به طراحی متنوع PSfها می‌شود [۴۸]. PSf به دلیل شکل‌پذیری بسیار مطلوب، پلیمر پرکاربردی در ساخت غشاها محسوب می‌شود. با سولفون کردن PSf توسط اسیدسولفوریک، خصوصیات این غشا از نظر آب‌دوستی، تخلخل، جذب آب و شار آب توسعه می‌یابد. مشاهده می‌شود که میزان این خصوصیات با اضافه شدن مواد افزودنی آب‌دوست مانند نانو ذرات بسیار بیشتر می‌شود [۴۹]. ساختار شیمیایی PSf سولفون شده (SPSf) در شکل ۱۸ قابل مشاهده است [۵۰].

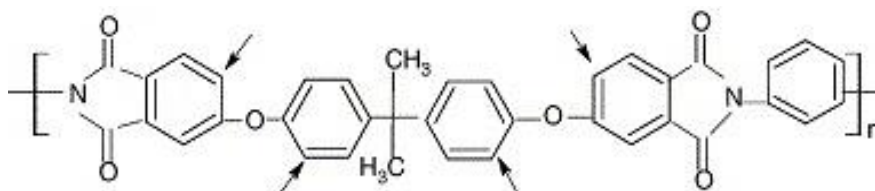


شکل ۱۸ ساختار پلی سولفون سولفون شده [۵۰]

همچنین نشان داده شده است که ترکیب گروه سولفونیک در PSf و ماده افزودنی آب‌دوست در محلول ریخته‌گری غشا نقش اصلی در تعیین خواص جداسازی غشای نهایی دارد [۵۱].

۳-۸- پلی اتر ایمید

پلی اتر ایمید^۱ (PEI) یک پلیمر چندمنظوره با کارایی زیاد است که پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی دارد. این ماده ذاتاً آب‌گریز است و برای ساخت غشاهای UF، بهتر است که آب‌دوست شود. مشاهده شده که اندازه منافذ سطح مقطع غشای آلیاژی ساخته شده از PEI خالص و PEI سولفون شده با اسید کلروسولفونیک (SPEI) با افزایش درجه سولفوناسیون افزایش می‌یابد. همچنین کاهش مقادیر داده‌های زاویه تماس غشاهای آلیاژی با افزایش محتوای SPEI، نشان از افزایش آب‌دوستی غشای آلیاژی به دلیل حضور گروه‌های سولفونات روی ستون مولکولی SPEI است [۵۲]. PEI، حلقه‌های آروماتیکی در ستون فقرات خود دارد که مسئول کم‌ترکی زنجیر بوده و پایداری حرارتی پلیمر را افزایش می‌دهند. ساختار پلی اتر ایمید در شکل ۱۹ نشان داده شده است. درجه سولفوناسیون به غلظت عامل سولفوناسیون و پلیمر بستگی دارد. باین‌حال، اگر موانع سولفوناسیون ناشی از اثر فضایی اندازه بخش‌های آروماتیکی و ممانعت‌های فضایی گروه‌های آلکیل تغییر کند، سینتیک سولفوناسیون تغییر خواهد کرد [۵۳].

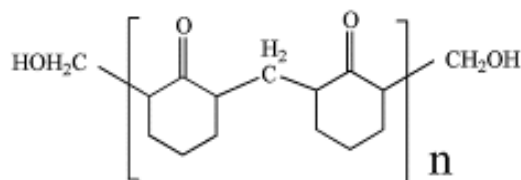


شکل ۱۹ ساختار شیمیایی پلی اتر ایمید؛ بردارها نشان‌دهنده مکان‌هایی است که برای قرارگرفتن گروه‌های اسید سولفونیک روی حلقه آروماتیکی مطلوب هستند [۵۳].

^۱ Polyetherimide

۳-۹- سیکلوهگزانون فرمالدهید

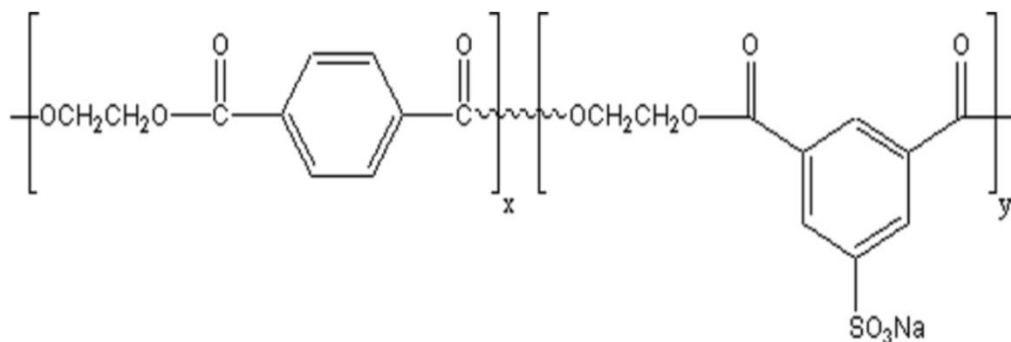
پلیمر سیکلوهگزانون فرمالدهید^۱ (CF) یک نوع پلیمر دارای چربی است که می‌تواند به راحتی از طریق واکنش تراکمی سیکلوهگزانون با فرمالدهید ساخته شود و به طور همزمان توسط سولفیت سولفیده شود. CF سولفونه شده (SCF) که کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله صنعت رزین، مصالح ساختمانی و غیره دارد، به صورت ترکیب شده با پلی اتیلن ایمین برای ساخت غشای UF چند لایه استفاده شده که غشای حاصل عملکرد خوبی را در دفع رنگ‌ها نشان داده است [۵۴]. ساختار شیمیایی CF در شکل ۲۰ مشاهده می‌شود.



شکل ۲۰ ساختار شیمیایی سیکلوهگزانون فرمالدهید [۵۴]

۳-۱۰- پلی اتیلن ترفتالات^۲

پلی اتیلن ترفتالات (PET) برای اولین بار به عنوان الیاف مصنوعی مورد استفاده قرار گرفته و بعدها در تولید نخ و پارچه‌های مختلف استفاده شده است. در فیلم‌های PET، تقسیم ساختار به سادگی بلوری و آمورف نیست. یک تقسیم ساختار آمورف بر اساس پیکربندی ترانس و پیوند اتیلن گلیکول وجود دارد [۵۵، ۵۶]. ورود گروه‌های اسیدسولفوریک در زنجیر PET بر ساختار و خواص کopolymerهای ایجاد شده تأثیر می‌گذارد. ارتباط بین مولکولی گروه‌های اسیدی از طریق پیوندهای هیدروژنی بر دمای گذار شیشه‌ای تأثیر می‌گذارد [۵۷]. ساختار PET سولفونه شده در شکل ۲۱ نشان داده شده است. این ساختار دارای مقاومت کششی، مقاومت خمشی و مدول خمشی بالایی است.



شکل ۲۱ ساختار پلی اتیلن ترفتالات سولفونه شده (SPET) [۵۸]

در جدول ۳، عملکرد تعدادی از غشاهای نانوفیلتراسیون سولفونه شده با نوع سولفونه نشده خودشان و همچنین با تعدادی از غشاهای سولفونه نشده معمول دیگر در حذف رنگ از محیط‌های آبی در جدول ۳ برای مقایسه ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، پلیمرهایی که ابتدا سولفونه شده‌اند و سپس برای ساخت غشا مورد استفاده قرار گرفته‌اند در حذف رنگ عملکرد بهتری دارند. فرآیند سولفوناسیون اگرچه ساده به نظر می‌رسد اما اگر به درستی صورت نگیرد می‌تواند معکوس عمل کند، به طوری که غشای پلیمری بسیار آب دوست شده و نتواند جداسازی را به طور کامل انجام دهد.

^۱ Cyclohexanone formaldehyde

^۲ Poly(ethylene terephthalate)

جدول ۳ عملکرد حذف رنگ در غشاهای نانوفیلتراسیون سولفون شده

مرجع	فشار (bar)	دما (°C)	شار آب خالص (l/m ² .h)	حذف رنگ (%)	غلظت رنگ (gr/lit)	نوع رنگ / نمک	پلیمر	نوع غشا
[۳۴]	-	-	۱۴ l/m ² .h	۹۹/۹۸	-	سافرانین	پلی (فنیلن سولفون) سولفون شده	نانوفیلتراسیون
[۵۹]	۲	-	۱۰۹/۷۷ l/m ² .h	۹۴	۰/۰۵	RB-5	پلی (فنیلن سولفون)	اولترافیلتراسیون
[۴۶]	۲/۵	۲۵	۶۲ l/m ² .h	۶۳	۰/۱	کلایتون زرد	پلی (فتالازینون اتر سولفون کتون) سولفون شده	اولترافیلتراسیون
[۶۰]	۶	۶۰	۱۴/۵ l/m ² .h	۹۲/۳	-	سولفور مشکی	پلی (فتالازینون اتر سولفون کتون)	نانوفیلتراسیون
[۳۲]	۴	-	۴۰/۶ l/m ² .h	۹۹/۸	۰/۱	قرمز کنگو	پلی (اتیلن ایمین) سولفون شده	نانوفیلتراسیون سست
[۳۲]	-	-	-	۹۹	-	قرمز کنگو	پلی اتیلن ایمین	نانوفیلتراسیون
[۶۱]	۴	۳۵	-	۵۵	۰/۱	پراکنده واکنشی	پلی آمید	نانوفیلتراسیون = ۳۰۰ دالتون
[۶۱]	۴	۳۵	-	۹۲/۵	۰/۱	اسیدی	سلولز	نانوفیلتراسیون = ۶۰۰ دالتون
[۶۱]	۴	۳۵	-	۵۴	۰/۱	پراکنده واکنشی	سلولز	نانوفیلتراسیون = ۶۰۰ دالتون
[۶۱]	۴	۳۵	-	۲۹	۰/۱	واکنشی	سلولز	نانوفیلتراسیون = ۶۰۰ دالتون
[۶۱]	۴	۳۵	-	۹۲	۰/۱	اسیدی	سلولز	نانوفیلتراسیون = ۶۰۰ دالتون

۴- اثرات سولفوناسیون و درجات مختلف آن بر مورفولوژی و دیگر خواص غشا

خواص غشاهای مختلف با به کارگیری روش‌های ساخت گوناگون دستخوش تغییرات بسیاری می‌شود و به‌نوعی می‌توان گفت که عملکرد و خواص غشا به شرایط آماده‌سازی آن وابسته زیادی دارد. ساختارهای مورفولوژیکی غشاها با افزودن گروه‌های عاملی SO₃H و SO₃، تغییر کرده و بسته به کاربرد، می‌تواند عملکرد غشا را بهبود بخشد [۶۲].

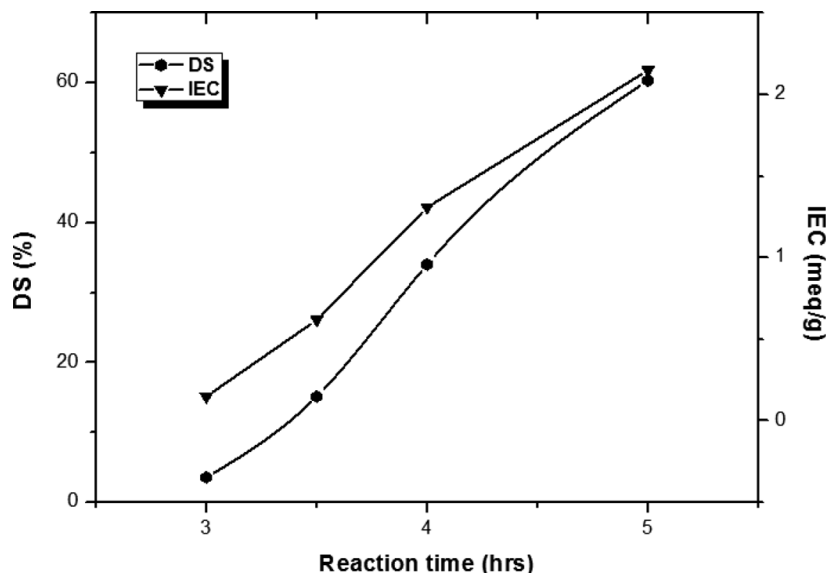
افزودن گروه‌های اسید سولفونیک به زنجیر پلیمری، باعث افزایش قابل توجه بار سطحی غشا شده و آن را دارای بار منفی می‌کند. هر چه بار سطحی غشا منفی‌تر باشد، نمک بیشتری دفع خواهد شد [۶۲]. این گروه‌های دارای بارهای منفی، برای جذب رنگ‌های کاتیونی با بار مثبت بسیار کارآمد هستند. به‌طور کلی، نرخ جذب بالا به‌شدت به چگالی سایت‌های فعال جذب بستگی دارد که با پتانسیل منفی بالا مرتبط است [۶۳].

علاوه بر تأثیر سولفوناسیون بر بار سطحی غشا، اثر مستقیم آن بر آب‌دوستی به‌وفور دیده می‌شود. آنچه به‌وضوح برای غشاهای سولفون شده اتفاق می‌افتد، افزایش آب‌دوستی است که به تشکیل گروه‌های عاملی قطبی و آب‌دوست SO₃H بر روی زنجیرهای پلیمری نسبت داده می‌شود [۶۴]. آنالیز زاویه تماس (CA)^۱ قطره آب، این افزایش آب‌دوستی غشاها را با کاهش زاویه تماس در مقایسه با حالت سولفون نشده آنها تأیید می‌کند [۶۴]. حتی در بعضی از غشاهای شدیداً سولفون شده، کاهش زاویه تماس به ۹۰ درجه مشاهده می‌شود [۶۳]. اگرچه درجه سولفوناسیون خیلی زیاد نیز همیشه مطلوب و کارآمد نیست چراکه افزایش آب‌دوستی به دلیل وجود گروه‌های اسید سولفونیک، می‌تواند جهت‌گیری مولکول‌های پلیمر را کاهش دهد و در نتیجه منجر به حل شدن نمونه‌های بسیار سولفون شده در آب یا آب گرم شود؛ در بعضی مواقع نیز پلیمرهایی که درجه سولفوناسیون زیادی

^۱ Contact Angle

دارند به شدت متورم می‌شوند. برای غلبه بر این مشکل، اتصال عرضی پلیمرها پیش از سولفوناسیون راه‌حل کارآمدی می‌باشد. به این دلیل که با اتصال عرضی پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی پلیمرها بهبود می‌یابد [۶۵]. در غشاهایی که بسیار سولفونده شده‌اند، چگالی گروه‌های SO_3H آنقدر زیاد است که حتی می‌تواند خوشه‌ای شدن و تجمع را به دنبال داشته باشد. این مناطق خوشه‌ای غنی از یون، آب بیشتری جمع می‌کنند و درصد بالایی از جذب آب را به همراه دارند [۶۴، ۶۵]. این ساختارها نشان‌دهنده گروه‌های اسید سولفونیک آب‌دوست هستند و با افزایش درجه سولفوناسیون، این مناطق بیشتر در غشا یافت می‌شوند و به طبع آن، جذب آب افزایش می‌یابد.

با آنالیزهایی همچون AFM و SEM می‌توانیم مورفولوژی غشاهای سولفونده را تجزیه و تحلیل کنیم. در این آنالیزها برای غشاهای سولفونده، کانال‌های آب‌دوست پیوسته‌ای مشاهده می‌شوند که مسیریایی برای هدایت پروتون می‌باشند چراکه این غشاها با وجود محتوای آب بیشتر در ساختار خود، به مهاجرت گونه‌های یونی H_3O^+ و H_2O_5^+ کمک می‌کنند. در نتیجه مقادیر بالاتر سولفوناسیون، هدایت پروتون بالاتری را هم فراهم می‌کند. این خواص، افزایش رسانایی غشا را نیز در پی دارند. میزان گروه‌های اسیدی در پلیمر که مسئول هدایت پروتون هستند، با پارامتر ظرفیت تبادل یونی^۱ (IEC)، بیان می‌شوند. IEC و DS رابطه مستقیم داشته و با افزایش DS، IEC نیز افزایش می‌یابد [۶۵]. این ارتباط بین زمان واکنش، DS و IEC برای نمونه‌های غشایی SPES در دمای اتاق در شکل ۲۲ نمایش داده شده است.

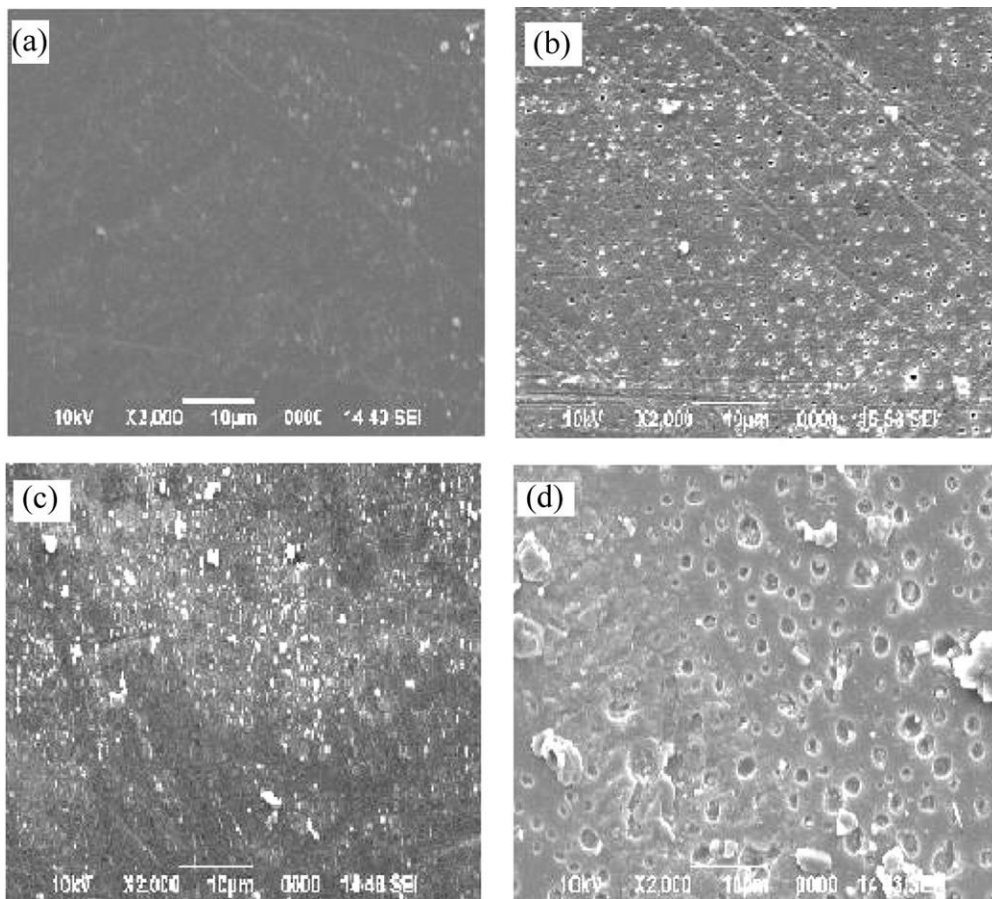


شکل ۲۲ ارتباط بین درجه سولفوناسیون (DS) و ظرفیت تبادل یونی (IEC) با زمان واکنش برای نمونه SPES [۶۵]

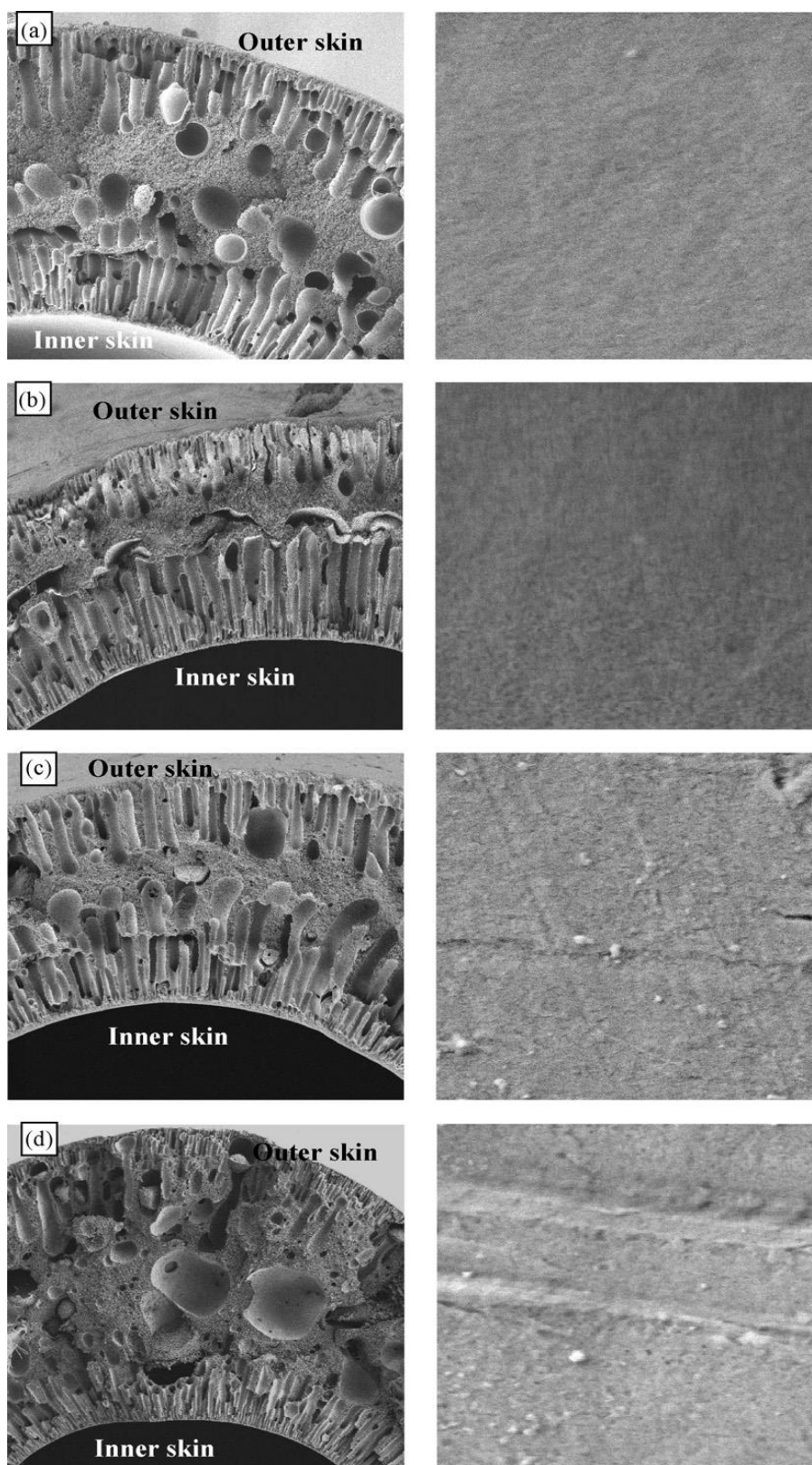
با انجام سولفوناسیون و افزایش DS، تغییر قابل توجهی در ساختار سراسر غشا (چه زیرلایه و چه لایه رویی در غشاهای نامتقارن) رخ می‌دهد. از جمله خواص ساختاری که با افزایش DS تغییر می‌کند، می‌توان به اندازه منافذ، تخلخل، ضخامت لایه رویی، نحوه اتصال و برهم‌کنش‌های لایه رویی و زیرلایه اشاره کرد [۶۴]. عموماً پس از سولفوناسیون بهبودی در اندازه منافذ سطحی غشا مشاهده می‌شود و تخلخل افزایش می‌یابد. شکل ۲۳ اثباتی بر این جمله است. در این شکل، با افزایش DS از ۳٪ تا ۳۴٪، تخلخل و اندازه منافذ در غشاهای PES بیشتر می‌شود [۶۵]. مورفولوژی‌ها از منافذ انگشت‌مانند، به ماکروحفرات انگشت‌مانند تغییر پیدا می‌کنند که این تغییر به نفع بهبود شار نفوذی می‌باشد [۶۲، ۶۴]. همچنین در بیشتر غشاهای سولفونده شده مشاهده شد که پس از این فرآیند، منافذ به‌طور یکنواخت در سراسر غشا توزیع شدند و اندازه آنها افزایش یافت [۶۵]. شکل ۲۴ نشان‌دهنده این مورفولوژی در غشاهای ترکیبی PES/SPEEK در غلظت‌های ۲ و ۴٪ وزنی و درجات سولفوناسیون ۴۷ و ۷۷٪ می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختارهای انگشت‌مانند بیشتری با افزایش DS شکل

¹ Ion Exchange Capacity

می‌گیرد درحالی‌که شعاع منافذ کاهش می‌یابد که دلیل این امر جهت‌گیری مولکولی قوی بین گروه‌های اسید سولفونیک با PEEK می‌باشد. خراش‌های به وجود آمده در سطوح خارجی قسمت ج و د، نقص‌های ناشی از غلظت بالای SPEEK و DS می‌باشد [۶۲].



شکل ۲۳ تصاویر SEM غشاهای خالص و سولفونه شده با درجات سولفوناسیون مختلف: الف) PES خالص، ب) SPES 3، ج) SPES 15، د) SPES 34 [۶۵].



شکل ۲۴ تصویر سطح مقطع عرضی و سطح بیرونی غشاهای الف) ۲ PES/SPEEK(47)، ب) ۲ PES/SPEEK(77)، ج) ۴ PES/SPEEK(47)، د) ۴ PES/SPEEK(77) [۶۲]

موارد گفته شده در مورد شکل حفرات، ممکن است در ۱۰۰٪ مواقع هم صدق نکند و همین مورد هم وابستگی به درجه

سولفوناسیون را نشان می‌دهد. گاهی اوقات ممکن است به دلیل DSهای بالا و یا سازگاری کم پلیمر سولفون مورد استفاده با دیگر مواد بکار رفته در ساخت غشای ترکیبی، ترک خوردگی‌ها و نقایصی ایجاد شوند که برای عملکرد غشا بسیار نامطلوب می‌باشد. گاهی هم حتی افزایش DS به واسطه تشکیل شبکه منافذ غیرمتصل به یکدیگر در مسیرهای انتقال، موجب کاهش شار می‌شود (همان‌طور که در شکل ۲۲-د دیده می‌شود) [۶۲].

بعلاوه، لازم به ذکر است که جایگزینی یک اتم هیدروژن روی زنجیرهای پلیمری توسط یک گروه سولفونات، منجر به افزایش مقادیر T_g می‌شود. این افزایش را می‌توان به یک مانع فضایی بزرگ برای حرکت قطعات و درهم‌تنیدگی زنجیر و همچنین افزایش ارتباط بین مولکولی از طریق سایت‌های یونی قطبی نسبت داد. به‌عنوان مثال، T_g برای PES، در حدود $^{\circ}\text{C}$ ۲۲۰-۲۳۰ می‌باشد اما برای SPES، بسته به DS، در محدوده $^{\circ}\text{C}$ ۲۲۰-۲۸۰ قرار می‌گیرد [۶۴، ۶۵].

با توجه به آنچه گفته شد، گاهی اوقات مقادیر DS بالا نیز خیلی به نفع جداسازی عمل نمی‌کند و حتی گاهی مغایرت‌هایی با توجه به آنچه که انتظار داریم ممکن است پیش بیاید. بنابراین، برای تولید غشای پلیمری سولفون با بهترین عملکرد، باید درجه بهینه سولفوناسیون ایجاد شود و نتایج آنالیزها به‌خوبی تحت سنجش و بررسی قرار بگیرند [۶۵].

۵- نتیجه‌گیری

به دلیل تنوع زیاد پارامترهای مؤثر در تصفیه پساب صناعی مانند نساجی و کاغذسازی می‌توان نتیجه گرفت که کارایی غشای نانوفیلتراسیون (NF) برای حذف رنگ از این پساب‌ها دشوار است؛ اما غشای NF مزایای بسیاری در مقایسه با دیگر روش‌های غشایی و قدیمی دارد. برخی از واکنش‌های شیمیایی روی پلیمرهای سازنده غشایی که از جمله آنها سولفوناسیون می‌باشد، می‌تواند ساختار ریزمنافذ غشای NF و دیگر غشاها را تنظیم کنند و عملکرد آن را با ایجاد خواص مطلوب بهبود بخشد. با توجه به مطالعات بی‌شماری که تاکنون در زمینه غشای NF سولفون شده صورت گرفته است، این غشا در برخورد با پساب‌های رنگی کارایی خود را اثبات کرده است. به‌طور مثال، برای غشای SPEI بعد از جذب آلاینده‌ها، سطح شار آب آن کاهش می‌یابد. این غشا قابلیت ضدگرفتگی خوبی دارد که در نتیجه دارای شار خوب 1 LMH bar^{-1} می‌باشد. پلیمر SPPSU با درجه سولفوناسیون نسبتاً کم، ویسکوزیته و مدول دینامیکی بسیار بیشتری نسبت به PPSU در غلظت‌های بالا از خود نشان می‌دهد و قابلیت تراوایی بالای آب در محدوده 1 LMH bar^{-1} ۹-۱۴ را نشان می‌دهد. PEEK دارای استحکام بالایی است. این پلیمر در هنگام سولفوناسیون اگر از اسید ۱۰۰ درصد خالص استفاده شود، علاوه بر سولفوناسیون، پیوند عرضی نیز ایجاد می‌کند. مقایسه غشاهای ساخته‌شده از PES و SPES نشان داده که پلیمر اصلاح‌شده (سولفون) سازگاری، آب‌دوستی و رفتار ضدگرفتگی بهتری نسبت به PES داشته است. این پلیمر شار آب خالص 1 LMH bar^{-1} ۱۲/۸ را به همراه دارد. CMC یک پلیمر با کاربرد صنعتی است که سولفون شدن منجر به بالا رفتن آب‌دوستی آن شده است. PSf پایداری بسیاری در برابر محیط‌های اسیدی دارد که باعث می‌شود ماده انتخابی برای استفاده به‌عنوان زیرلایه غشایی باشد. گروه سولفون در PSf درصد شار آب را به مقدار قابل توجهی بالا می‌برد. PEI، پلیمری است که توانایی گزینش‌پذیری خوبی دارد و به همین دلیل بعد از سولفون شدن توسط اسید، با افزایش اندازه منافذ سطح مقطع غشا شار آن بیشتر می‌شود. باوجود این که پلیمر CF به نسبت پلیمرهای دیگر کمتر مورد اصلاح (عمل سولفوناسیون) قرار گرفته است، اما شار آب خالص 1 LMH bar^{-1} ۴/۹۳ را از خود نشان داده است. بیشترین تأثیر گروه‌های سولفون در ساختار پلیمر PET بر روی ستون فقرات آن است که باعث افزایش مقاومت کششی در آن می‌شود. در تمام مثال‌های ذکر شده در بالا، افزایش آب‌دوستی پس از سولفوناسیون و به دنبال آن افزایش شار آب مشاهده شد. افزایش شار آب منجر به کاهش غلظت املاح در ماده تراویده از غشا می‌شود و از آنجایی که انتشار و نفوذ املاح با غلظت آنها کنترل می‌شود، در نتیجه افزایش سرعت دفع املاح در این غشاها را نتیجه می‌دهد. در پایان، جدول ۴ نشان‌دهنده اثرات سولفوناسیون بر غشاهای مختلف می‌باشد که تقریباً این اثرات در بیش از ۹۰ درصد انواع غشاها و پلیمرها پس از سولفوناسیون دیده می‌شود.

جدول ۴ اثرات سولفوناسیون بر تعدادی از غشاهای شرایط گوناگون

مرجع	خواص (اثر سولفوناسیون بر غشاهای)	دمای سولفوناسیون (°C)	زمان سولفوناسیون (h)	درجه سولفوناسیون (%)	پلیمر	نوع غشا
[۶۴]	<ul style="list-style-type: none"> - بهبود آب دوستی غشا - کاهش زاویه تماس آب - تغییر قابل توجهی در ساختار زیرلایه و لایه رویی (بالایی) - تغییر مورفولوژی زیرلایه به ماکروحفرات انگشت مانند با تخلخل بالاتر - بهبود اتصال لایه رویی به زیرلایه به واسطه گروه های SO₃H 	۱۰	۹ h	۴۸/۵ %	پلی اتر سولفون/پلی اتر سولفون سولفون شده (زیرلایه) گرافن اکساید (لایه بالایی)	نانوفیلتراسیون
[۶۲]	<ul style="list-style-type: none"> - با افزایش غلظت پلی اتر اتر کتون سولفون در محلول ریخته گری، شعاع حفرات و تخلخل افزایش می یابد و در نتیجه شار آب افزایش می یابد. - ارتقای نرخ حذف املاح به دلیل افزایش در شار آب - بهبود آب دوستی - افزایش چشمگیر در تغییر سطح غشا - پدیدار شدن نقص های سطحی در غلظت های بالای SPEEK و درجه سولفوناسیون زیاد 	۵۵	۳ h	۴۷ %	پلی اتر سولفون/پلی اتر اتر کتون سولفون شده (۴٪ وزنی)	نانوفیلتراسیون
[۶۵]	<ul style="list-style-type: none"> - وجود کانال های آبدوست برای انتقال پروتون - رسانایی بالاتر در مقایسه با پلی اتر سولفون خالص - انتقال پروتون مؤثر - حلالیت نامطلوب پلیمر در آب در درجات سولفوناسیون بالا - توزیع حفرات به صورت غیریکنواخت در سراسر غشا بعد از سولفوناسیون - افزایش اندازه منافذ - ارتقای جذب آب - دمای تجزیه کمتر از پلی اتر سولفون خالص به دلیل نامتقارنی در ساختار آن و حلالیت کمتر - افزایش T_g 	۲۵	۴ h	۳۴ %	پلی اتر سولفون سولفون شده	غشای تبادل پروتون (PEM)
[۶۳]	<ul style="list-style-type: none"> - ایجاد آب دوستی عالی - چگالی بالایی از جایگاه های جذب سطحی - پتانسیل منفی بالا - با طولانی شدن زمان سولفوناسیون، 	۵۰	۱/۵ h	-	پلی استایرن	الیاف توخالی

- برخی از فرورفتگی‌ها در سطح ظاهر می‌شوند.
- افزایش مساحت سطح و زبری به دلیل فرورفتگی‌های ذکر شده
 - پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های اسید سولفونیک منجر به افزایش تنش شکستگی و کشیدگی می‌شود.
 - خواص مکانیکی عالی
 - پایداری حرارتی خوب
 - ظرفیت جذب سطحی بالا به واسطه مساحت سطح مناسب و گروه‌های SO₃H با دانسیته بالا
 - جاذبه الکترواستاتیکی قوی
 - توانایی عالی برای جذب سطحی دینامیکی (پویا)

۶- علائم اختصاری

Total organic carbon	TOC	کل کربن آلی
Chemical oxygen demand	COD	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی
Biological oxygen demand	BOD	اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی
Total suspended solid	TSS	کل مواد جامد معلق
Ultrafiltration	UF	اولترافیلتراسیون
Microfiltration	MF	میکروفیلتراسیون
Nanofiltration	NF	نانوفیلتراسیون
Reverse osmosis	RO	اسمز معکوس
Ultraviolet	UV	فرابنفش
Degree of sulfonation	DS	درجه سولفوناسیون
Polyethyleneimine	PEI	پلی اتیلن ایمین
Nanofiltration-sulfonated polyethyleneimine	NF-SPEI	غشای نانوفیلتراسیون پلی اتیلن ایمین سولفونه
Bovine serum albumin	BSA	آلبومین سرم گاوی
Sodium alginate	SA	آلژینات سدیم
Humic acid	HA	اسید هیومیک
Polyphenylene sulfone	PPSU	پلی فنیلن سولفون
Sulfonated polyphenylene sulfone	SPPSU	پلی فنیلن سولفون سولفونه شده
Radial distribution function	RDF	تابع توزیع شعاعی
N-methyl pyrrolidone	NMP	نرمال متیل پیرولیدون
Poly(ether ether ketone)	PEEK	پلی اتر اتر کتون
Sulfonated poly(ether ether ketone)	SPEEK	پلی اتر اتر کتون سولفونه

Proton nuclear magnetic resonance	H NMR	رزونانس مغناطیسی هسته‌ای
Poly(ether sulfone)	PES	پلی اتر سولفون
Sulfonated poly(ether sulfone)	SPES	پلی اتر سولفون سولفونه شده
Tertiary amine	TA	آمین نوع سوم
Dimethyl ethanol amine	DMEA	دی متیل اتانول آمین
Carboxymethyl cellulose	CMC	کربوکسی متیل سلولز
Sulfated carboxymethyl cellulose	SCMC	کربوکسی متیل سلولز سولفاته شده
Glutaraldehyde	GA	گلوتار آلدهید
Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)	PPESK	پلی فتالازینون اتر سولفون کتون
Sulfonated Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)	SPPEK	پلی فتالازینون اتر سولفون کتون سولفونه
Glass transition temperature	T _g	دمای گذار شیشه‌ای
Polysulfone	PSf	پلی سولفون
polyetherimide	PEI	پلی اتر ایمید
Sulfonated polyetherimide	SPEI	پلی اتر ایمید سولفونه
Cyclohexanone-formaldehyde	CF	سیکلوهگزانون فرمالدهید
Sulfonated cyclohexanone-formaldehyde	SCF	سیکلوهگزانون فرمالدهید سولفونه
Poly(ethylene terephthalate)	PET	پلی اتیلن ترفتالات
Sulfonated poly(ethylene terephthalate)	SPET	پلی اتیلن ترفتالات سولفونه
Contact angle	CA	زاویه تماس
Atomic force microscope	AFM	میکروسکوپ نیروی اتمی
Scanning electron microscope	SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی
Ion exchange capacity	IEC	ظرفیت تبادل یونی
Proton exchange membrane	PEM	غشای تبادل پروتون
Dalton	Da	واحدی برای اندازه‌گیری جرم در مقیاس‌های اتمی و مولکولی

۷- منابع

- [1] Aouni A, Fersi C, Cuartas-Urbe B, Bes-Pía A, Alcaina-Miranda MI, Dhahbi M. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination*. 2012;297:87-96.
- [2] Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zaroni MVB. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of hazardous materials*. 2010;174:694-9.
- [3] Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KM, Mahmoud YA-G, Elsamahy T, et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022;231:113160.
- [4] Al-Ghouti M, Khraisheh M, Allen S, Ahmad M. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of environmental management*. 2003;69:229-38.
- [5] Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Moghadassi A, Kargari A, Moradi S, Ghanbari D. A novel acrylonitrile-butadiene-styrene/poly (ethylene glycol) membrane: preparation, characterization, and gas permeation study. *Polymers for Advanced Technologies*. 2012;23:1207-18.

- [6] Kabra AN, Khandare RV, Govindwar SP. Development of a bioreactor for remediation of textile effluent and dye mixture: a plant–bacterial synergistic strategy. *Water research*. 2013;47:1035-48.
- [7] Shankar R, Singh L, Mondal P, Chand S. Removal of COD, TOC, and color from pulp and paper industry wastewater through electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment*. 2014;52:7711-22.
- [8] Shabaan OA, Jahin HS, Mohamed GG. Removal of anionic and cationic dyes from wastewater by adsorption using multiwall carbon nanotubes. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13:4797-810.
- [9] Wang J, Qin L, Lin J, Zhu J, Zhang Y, Liu J, et al. Enzymatic construction of antibacterial ultrathin membranes for dyes removal. *Chemical Engineering Journal*. 2017;323:56-63.
- [10] Bandehali S, Sanaeepur H, Amooghin AE, Shirazian S, Ramakrishna S. Biodegradable polymers for membrane separation. *Separation and Purification Technology*. 2021;269:118731.
- [11] Lasisi KH, Ajibade TF, Zhang K. 3, 3'-diaminodiphenyl sulfone engagement in polysulfonamide-based acid-resistant nanofiltration membrane fabrication for efficient separation performance and heavy metal ions removal from wastewater. *Journal of membrane science*. 2022;661:120909.
- [12] Khan NA, Bhadra BN, Jhung SH. Heteropoly acid-loaded ionic liquid@ metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel. *Chemical Engineering Journal*. 2018;334:2215-21.
- [13] Zheng Y, Yao G, Cheng Q, Yu S, Liu M, Gao C. Positively charged thin-film composite hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of cationic dyes through submerged filtration. *Desalination*. 2013;328:42-50.
- [14] Nemati M, Hosseini SM, Madaeni SS, Karanian P, Jedi F. Investigation on the Effect of Polymer Binder Sulfonation on Electrochemical Properties of Nanocomposite Heterogeneous Cation Exchange Membranes. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering of Iran*. 2016;35:99-110 [In Persian].
- [15] Liu X, Matindi C, Kadanyo S, Hu M, Yang S, Liu G, et al. Tailoring the microstructure and properties of PES/SPSf loose nanofiltration membranes using SPES as a hydrophilic polymer for the effective removal of dyes via steric hindrance and charge effect. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2023:1-13.
- [16] Zhou Q, Yang Y, Wang X, Wang Q, Wang S, Gao X, et al. Harvesting microalgae biomass using sulfonated polyethersulfone (SPES)/PES porous membranes in forward osmosis processes. *Journal of Ocean University of China*. 2020;19:1345-52.
- [17] Li Y, Xiong S, Tang X, Wu H, Han C, Yi M, et al. Loose nanofiltration membrane with highly-branched SPEI/PEI assembly for dye/salt textile wastewater treatment. *Journal of environmental chemical engineering*. 2021;9:106371.
- [18] Lau W-J, Ismail A. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control—a review. *Desalination*. 2009;245:321-48.
- [19] Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*. 2011;280:1-13.
- [20] Zhou Y, Lu J, Zhou Y, Liu Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental pollution*. 2019;252:352-65.
- [21] Samsami S, Mohamadizani M, Sarrafzadeh M-H, Rene ER, Firoozbahr M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*. 2020;143:138-63.
- [22] Yun J, Wang Y, Liu Z, Li Y, Yang H, Xu Z-l. High efficient dye removal with hydrolyzed ethanolamine-Polyacrylonitrile UF membrane: Rejection of anionic dye and selective adsorption of cationic dye. *Chemosphere*. 2020;259:127390.
- [23] Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018;6:4676-97.
- [24] Liu B, Robertson GP, Kim D-S, Guiver MD, Hu W, Jiang Z. Aromatic poly (ether ketone) s with pendant sulfonic acid phenyl groups prepared by a mild sulfonation method for proton exchange membranes. *Macromolecules*. 2007;40:1934-44.

- [25] Kučera F, Jančář J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. *Polymer Engineering & Science*. 1998;38:783-92.
- [26] Ghassemi H, McGrath JE. Synthesis and properties of new sulfonated poly (p-phenylene) derivatives for proton exchange membranes. I. *Polymer*. 2004;45:5847-54.
- [27] Ding J, Wu H, Wu P. Preparation of highly permeable loose nanofiltration membranes using sulfonated polyethylenimine for effective dye/salt fractionation. *Chemical Engineering Journal*. 2020;396:125199.
- [28] Khomein P, Ketelaars W, Lap T, Liu G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;137:110471.
- [29] Hickner MA, Ghassemi H, Kim YS, Einsla BR, McGrath JE. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chemical reviews*. 2004;104:4587-612.
- [30] Kerres J, Cui W, Reichle S. New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly (ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1996;34:2421-38.
- [31] Shibuya N, Porter RS. A reconsideration of the kinetics of aromatic sulfonation by sulfuric acid. *Macromolecules*. 1994;27:6267-71.
- [32] Li Q, Liao Z, Fang X, Wang D, Xie J, Sun X, et al. Tannic acid-polyethyleneimine crosslinked loose nanofiltration membrane for dye/salt mixture separation. *Journal of membrane science*. 2019;584:324-32.
- [33] Feng Y, Han G, Zhang L, Chen S-B, Chung T-S, Weber M, et al. Rheology and phase inversion behavior of polyphenylenesulfone (PPSU) and sulfonated PPSU for membrane formation. *Polymer*. 2016;99:72-82.
- [34] Zhong PS, Widjojo N, Chung T-S, Weber M, Maletzko C. Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater. *Journal of membrane science*. 2012;417:52-60.
- [35] Nor NAM, Nakao H, Jaafar J, Kim J-D. Crosslinked carbon nanodots with highly sulfonated polyphenylsulfone as proton exchange membrane for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45:9979-88.
- [36] Fried JR. *Basic Principles of Membrane Technology* By Marcel Mulder (University of Twente, The Netherlands). Kluwer Academic: Dordrecht. 1996. 564 pp. \$255.00. ISBN 0-7823-4247-X. ACS Publications; 1997.
- [37] Iulianelli A, Basile A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:15241-55.
- [38] Nagarale R, Gohil G, Shahi VK. Sulfonated poly (ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane. *Journal of membrane science*. 2006;280:389-96.
- [39] Yadav V, Niluroutu N, Bhat SD, Kulshrestha V. Sulfonated poly (ether sulfone) based sulfonated molybdenum sulfide composite membranes: proton transport properties and direct methanol fuel cell performance. *Materials Advances*. 2020;1:820-9.
- [40] Alenazi NA, Hussein MA, Alamry KA, Asiri AM. Modified polyether-sulfone membrane: A mini review. *Designed monomers and polymers*. 2017;20:532-46.
- [41] Van der Bruggen B. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: a review. *Journal of applied polymer science*. 2009;114:630-42.
- [42] Zhao C, Xue J, Ran F, Sun S. Modification of polyethersulfone membranes—A review of methods. *Progress in Materials Science*. 2013;58:76-150.
- [43] Gao J, Thong Z, Wang KY, Chung T-S. Fabrication of loose inner-selective polyethersulfone (PES) hollow fibers by one-step spinning process for nanofiltration (NF) of textile dyes. *Journal of membrane science*. 2017;541:413-24.
- [44] Biswal D, Singh R. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate polymers*. 2004;57:379-87.
- [45] Shao L-L, An Q-F, Ji Y-L, Zhao Q, Wang X-S, Zhu B-K, et al. Preparation and characterization of sulfated carboxymethyl cellulose nanofiltration membranes with improved water permeability. *Desalination*. 2014;338:74-83.

- [46] Dai Y, Jian X, Zhang S, Guiver MD. Thin film composite (TFC) membranes with improved thermal stability from sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone)(SPPEsk). *Journal of membrane science*. 2002;207:189-97.
- [47] Serbanescu O, Voicu S, Thakur V. Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. *Materials today chemistry*. 2020;17:100302.
- [48] Summers G, Ndawuni M, Summers C. Chemical modification of polysulfone: anionic synthesis of dipyriddy functionalized polysulfone. *Polymer*. 2001;42:397-402.
- [49] Pereira VR, Isloor AM, Bhat UK, Ismail A, Obaid A, Fun H-K. Preparation and performance studies of polysulfone-sulfated nano-titania (S-TiO₂) nanofiltration membranes for dye removal. *RSC advances*. 2015;5:53874-85.
- [50] Yang T, Li Z, Lyu H, Zheng J, Liu J, Liu F, et al. A graphene oxide polymer brush based cross-linked nanocomposite proton exchange membrane for direct methanol fuel cells. *RSC advances*. 2018;8:15740-53.
- [51] Ramamoorthy M, Raju MD. Cellulose acetate and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes. Part III. Application studies. *Industrial & engineering chemistry research*. 2001;40:4815-20.
- [52] Shen LQ, Xu ZK, Yang Q, Sun HL, Wang SY, Xu YY. Preparation and characterization of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blend membranes. *Journal of applied polymer science*. 2004;92:1709-15.
- [53] Pinto BP, de Santa Maria LC, Sena ME. Sulfonated poly (ether imide): a versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. *Materials Letters*. 2007;61:2540-3.
- [54] Guo H, Chen M, Liu Q, Wang Z, Cui S, Zhang G. LbL assembly of sulfonated cyclohexanone-formaldehyde condensation polymer and poly (ethyleneimine) towards rejection of both cationic ions and dyes. *Desalination*. 2015;365:108-16.
- [55] Schmidt P. Polyethylene terephthalate structural studies. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1963;1:1271-92.
- [56] Reddish W. The dielectric properties of polyethylene terephthalate (Terylene). *Transactions of the Faraday Society*. 1950;46:459-75.
- [57] Ren K. Piezoelectric sensor sensitive to nitrobenzene based on a cyclohexanone-formaldehyde coating. *Analytica chimica acta*. 1994;286:197-203.
- [58] Chiu H-T, Chuang C-Y. Mechanical properties and compatibility of sulfonated poly (ethylene terephthalate)/cyclic olefin copolymer/maleic anhydride-grafted polyethylene-octene elastomer. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2008;47:649-54.
- [59] Isloor AM, Nayak MC, Prabhu B, Ismail N, Ismail A, Asiri AM. Novel polyphenylsulfone (PPSU)/nano tin oxide (SnO₂) mixed matrix ultrafiltration hollow fiber membranes: Fabrication, characterization and toxic dyes removal from aqueous solutions. *Reactive and Functional Polymers*. 2019;139:170-80.
- [60] Han R, Zhang S, Zhao W, Li X, Jian X. Treating sulfur black dye wastewater with quaternized poly (phthalazinone ether sulfone ketone) nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*. 2009;67:26-30.
- [61] Gholami M, NASERI S, ALIZADEH FM, Mesdaghinia A, Vaezi F, MAHVI A, et al. Dye removal from effluents of textile industries by ISO9888 method and membrane technology. 2001.
- [62] Lau W, Ismail A. Theoretical studies on the morphological and electrical properties of blended PES/SPEEK nanofiltration membranes using different sulfonation degree of SPEEK. *Journal of membrane science*. 2009;334:30-42.
- [63] Lu X, Wang H, Chen J, Yang L, Hu T, Wu F, et al. Negatively charged hollow crosslinked aromatic polymer fiber membrane for high-efficiency removal of cationic dyes in wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2022;433:133650.
- [64] Tavangar T, Hemmati A, Karimi M, Zokaee Ashtiani F. Layer-by-layer assembly of graphene oxide (GO) on sulfonated polyethersulfone (SPES) substrate for effective dye removal. *Polymer Bulletin*. 2019;76:35-52.
- [65] Unnikrishnan L, Nayak SK, Mohanty S, Sarkhel G. Polyethersulfone membranes: the effect of sulfonation on the properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2010;49:1419-27.