

کاربرد غشای پلیمری درون گیر متشکل از سلولزتری استات و تری اکتیل آمین برای حذف رنگ آنیونی قرمز کنگو از محلول های آبی

بهاره بیگ زادی

^۱آزمایشگاه تعادل های فازی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران

لیلا دولتیاری⁺*

گروه شیمی، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، زنجان، ایران

محمد رضا یافتیان

^۱آزمایشگاه تعادل های فازی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، ایران

چکیده: در پژوهش حاضر غشای پلیمری درون گیر با ترکیب ۴۰ درصد وزنی پلیمر سلولز تری استات (CTA)، ۲۵ درصد وزنی استخراج کننده تری اکتیل آمین (TOA) و ۳۵ درصد وزنی نرم کننده تری بوتیل فسفات (TBP) به عنوان غشایی مناسب برای حذف رنگ قرمز کنگو (CR) از محلول های آبی انتخاب شد. خواص فیزیکی و مکانیکی غشای منتخب با ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و نمودارهای تجزیه وزن سنجی حرارتی و تنش/ کرنش بررسی شدند. به منظور دستیابی به بیشترین کارایی در فرآیند استخراج، پارامترهای موثر بر این فرآیند مورد مطالعه قرار گرفتند. بررسی ها نشان داد که غشای انتخاب شده قادر به استخراج رنگ قرمز کنگو از ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۲۰ میلی گرم برلیتر این رنگ، پس از ۶ ساعت تماس با محلول با سرعت هم خوردن ۲۰۰ دور بر دقیقه بود. با بررسی استوکیومتری گونه و تعیین نسبت ۱:۱ استخراج شونده و قرمز کنگو، مکانیسم تشکیل زوج یون به صورت $[TOAH^+][CR^-]$ پیشنهاد شد. این غشاء تا سه ماه بعد از تهیه پایدار بود و قادر به استخراج کامل رنگ بود. غشاء تهیه شده تا ۵ چرخه استخراج/ واجذب کارایی کامل داشت. کاربرد غشای مورد مطالعه در استخراج رنگ قرمز کنگو از نمونه های آبی کارایی این غشاء را در ماتریس های مختلف نمایان کرد. مدل های سینتیکی و همدمای فرآیند استخراج مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل به خوبی نشان داد که فرآیند استخراج با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و همدمای لانگ مویر انطباق دارد. حداکثر ظرفیت این غشاء ۴۳/۸ گرم قرمز کنگو بر گرم غشاء تعیین شد.

واژه های کلیدی: غشاء پلیمری درون گیر، تری اکتیل آمین، سلولز تری استات، قرمز کنگو، سینتیک، هم دما.

KEYWORDS: Polymer inclusion membrane, Tri-n-octyl amine, Cellulose triacetate, Congo red, Kinetics, Isotherm.

+E- mail: Leiladolatyari@yahoo.com

*عهدہ دار مکاتبات

مقدمه

در سال‌های اخیر غشاهای پلیمری درون‌گیر (پیم‌ها) بسیار مورد توجه محققان و پژوهشگران قرار گرفته‌اند. این غشاها تمامی مزایای غشاهای مایع را دارا می‌باشند. همچنین معایبی را که سایر انواع غشاهای مایع دارند نظیر زیاد بودن حجم فاز غشایی، نیاز به مقدار زیاد استخراج‌کننده، سرعت کم انتقال جرم، کم بودن سطح تماس فازهای آبی و آلی در روش غشاء مایع توده‌ای، ناپایداری در تشکیل امولسیون‌ها و سخت شکسته شدن امولسیون‌های پایدار در روش غشاء مایع امولسیون‌ی در این روش رفع شده است [۱۱-۱۳]. غشاهای پلیمری درون‌گیر، فیلم‌های نازک و منعطفی هستند که به‌طور معمول از یک پلیمر پایه، یک استخراج‌کننده و در صورت لزوم از یک نرم‌کننده تشکیل می‌شوند. پلیمرهای پایه با ایجاد پایداری مکانیکی مناسب جهت نگهداری استخراج‌کننده و نرم‌کننده در شبکه پلیمری نقش مهمی را در تهیه غشاها ایفا می‌نمایند [۶]. ساختار و گیر افتادن اجزای غشاء در شبکه پلیمری موجب پایداری این نوع غشاها نسبت به سایر غشاهای مایع شده است. سلولز تری استات^۷، پلی وینیل کلراید^۸، پلی وینیلیدن فلوراید^۹ و پلی وینیلیدن فلوراید-co - هگزافلوروپروپیلن^{۱۰} پلیمرهای اصلی مورد استفاده در تهیه غشاهای پلیمری درون‌گیر هستند.

برای افزایش انعطاف‌پذیری غشاها از نرم‌کننده‌ها^{۱۱} در هنگام تهیه آنها استفاده می‌شود. نرم‌کننده‌ها وزن مولکولی کم‌تری نسبت به پلیمرها دارند و با نفوذ بین مولکول‌های پلیمر موجب کاهش برهمکنش‌های گروه‌های قطبی آن شده و افزایش فاصله بین مولکول‌های پلیمر را باعث می‌شوند، این نقش سبب کاهش قدرت نیروهای بین مولکولی شده و در نتیجه نرم شدن اتفاق می‌افتد [۱۴]. از نرم‌کننده‌های پرکاربرد می‌توان به تری بوتیل فسفات^{۱۱}، ارتو- نیترو فنیل اکتیل اتر^{۱۲}، دی‌بوتیل فتالات^{۱۳} و... اشاره نمود. عامل انتقال و یا استخراج در غشاهای پلیمری درون‌گیر استخراج‌کننده‌ای است که توانایی تشکیل کمپلکس، زوج یون و یا تبادل یون را دارند. کمپلکس یا زوج یون ایجاد شده بین آنالیت و استخراج‌کننده، موجب انتقال آنالیت از میان غشاء می‌شود [۱۵، ۱۶]. انواع متنوعی از استخراج‌کننده‌ها وجود دارند که با توجه به نوع برهمکنش با استخراج‌شونده، آبگریزی و همچنین مکانیسم کمپلکس کردن آنالیت، بازده انتقال متفاوتی را از خود نشان می‌دهند.

قرمز کنگو از جمله رنگ‌های آزو آنیونی است و در صنایع گوناگون از قبیل چاپ، نساجی، چرم، کاغذسازی، مواد آرایشی و بهداشتی، مواد غذایی و پلاستیک کاربرد دارد. این دسته از رنگ‌ها پایدار هستند و در آب به خوبی حل می‌شوند و کلوتیدی قرمز رنگ ایجاد می‌کنند [۱]. عدم تثبیت مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی کامل واحدهای رنگ‌رزی باعث شده‌اند تا بخشی از رنگ‌ها وارد پساب صنایع شوند [۲]. پساب‌های این صنایع با ورود به محیط زیست و چرخه غذایی انسان می‌توانند مشکلات مختلف از قبیل سرطان، تحریک جدی چشم، بیماری‌های پوستی، غدد گوارشی و دستگاه تنفسی را ایجاد کنند، بنابراین حذف چنین رنگ‌هایی از پساب صنایع دارای اهمیت می‌باشد [۳]. روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌ها وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به انعقاد (لخته‌سازی)، فیلترشدن غشایی، اکسایش پیشرفته، تبادل یون، انعقاد الکتروشیمیایی، تخمیر هوازی و بی‌هوازی، استخراج مایع-مایع، جذب سطحی و روش‌های غشایی اشاره داشت [۲، ۵، ۴]. روش استخراج حلالی (استخراج مایع-مایع) از مقرون به صرفه‌ترین و پرکاربردترین روش‌های جداسازی برای اهداف صنعتی و مطالعه‌های بنیادی است [۶]. اما این روش به دلیل هزینه‌های سنگین ناشی از مصرف بالای انرژی و نیاز به حلال‌های آلی که هم اشتعال‌پذیر و هم آلاینده محیط زیست هستند با محدودیت مواجه است [۷، ۸]. به کارگیری فرآیندهای جداسازی بر پایه غشاها جایگزین مناسبی برای روش استخراج حلالی است، جداسازی‌های غشایی برای جدا کردن بسیاری از آنالیت‌ها از جمله رنگ‌ها به دلیل برخورداری از مزایایی از قبیل انجام عمل جداسازی در فشار و دمای محیط، حجم کم تجهیزات مورد استفاده، مصرف انرژی کم‌تر، بازده بالا برای جداسازی محلول‌های رقیق، نیاز کم به مواد افزودنی و حلال‌های آلی، سرعت انتقال جرم بالا، آسانی دستیابی و امکان استفاده از فازهای جدا شده در مقایسه با دیگر روش‌ها از جایگاه ویژه‌ای در صنعت برخوردار شده است [۹]. جداسازی با غشاهای مایع را می‌توان ترکیبی از دو فرآیند استخراج حلالی و عاری‌سازی دانست که هم‌زمان در مکان‌های متفاوت انجام می‌گیرد. غشاهای مایع در پنج گروه غشاهای مایع توده‌ای^۱، غشاهای فیلم مایع^۲، غشاهای مایع نگه‌داشته شده بر بستر^۳، غشاهای مایع امولسیون^۴ و غشاهای پلیمری درون‌گیر^۵ قرار می‌گیرند [۱۰].

(۱) Bulk Liquid Membrane (BLM)

(۳) Supported Liquid Membrane (SLM)

(۵) Polymer Inclusion Membrane (PIM)

(۷) Poly (vinyl chloride) (PVC)

(۹) Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)

(۱۱) Tributyl phosphate (TBP)

(۱۳) Dibutyl phthalate (DBP)

(۲) Liquid Film Protraction (LFP)

(۴) Emulsion Liquid Membrane (ELM)

(۶) Cellulose triacetate (CTA)

(۸) Poly (vinylidene fluoride) (PVDF)

(۱۰) Plasticizer

(۱۲) O-nitro phenyl octyl ether (O-NPOE)

شماره^۵ در سال ۲۰۲۳ تاثیر نانو ذرات کامپوزیت ZIF-67^۶ بر خواص ساختاری PVDF جهت بهبود و افزایش حذف رنگ قرمز کنگو طراحی و بررسی کردند. پارامترهای موثر بر میانگین اندازه منافذ نانو ذرات، درجه تخلخل، گرانبوی حلال و میزان آب دوستی مورد تحقیق قرار گرفت. در نهایت ZIF-67 به دلیل داشتن سازگاری پلیمری، پراکندگی مناسب و مطالعه‌های پایداری، به‌عنوان نانو ذرات پرکننده مناسب انتخاب شد. این غشاء ۹۹/۵ درصد توانایی استخراج و حذف رنگ قرمز کنگو را دارا بوده است [۲۲].

در این پژوهش غشای پلیمری درون گیر بر پایه پلیمر CTA و استخراج کننده TOA و نرم کننده TBP تهیه شد. با توجه به این که تاکنون کارایی این نوع غشاء در حذف رنگ‌های آزو مورد مطالعه قرار نگرفته است، کاربرد این غشاء در استخراج قرمز کنگو مورد مطالعه قرار گرفت. خواص فیزیکی و مکانیکی این غشاء بررسی شد. پارامترهای موثر بر کارایی فرآیند استخراج همانند pH، زمان استخراج، سرعت هم خوردن و معرف مناسب برای استخراج معکوس مطالعه شدند. همچنین مکانیسم، سینتیک و ایزوترم فرآیند استخراج نیز مورد بررسی قرار گرفتند. پایداری این غشاء و کاربرد آن در حذف قرمز کنگو در نمونه‌های حقیقی آبی ارزیابی شدند.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

سلولز تری استات (۹۸ درصد، اکراس، آمریکا)، تری بوتیل فسفات (۹۹ درصد، مرک، آلمان)، تری اکتیل آمین (۹۸ درصد، سامچون، کره جنوبی)، دی کلرومتان (۹۹ درصد، مرک، آلمان)، هیدروکلریک اسید (۳۷ درصد وزنی، مرک، آلمان)، سدیم کلرید (۹۸ درصد، فلوکا، سوئیس)، سدیم هیدروکسید (۹۵ درصد، مجلی)، قرمز کنگو (۹۹ درصد، مرک، آلمان)، سدیم سولفات (۹۹ درصد، مجلی)، سدیم نیترات (۹۹/۵ درصد، مرک، آلمان)، سدیم هیدروژن کربنات (۹۹/۵ درصد، مرک، آلمان)، سدیم کربنات (۹۹/۵ درصد، مرک، آلمان)، نیتریک اسید (۶۵ درصد، مرک، آلمان)، سدیم نیترات (۹۹/۵ درصد، مرک، آلمان)، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (۹۹-۱۰۱ درصد، مرک، آلمان)، سولفوریک اسید (۹۵-۹۸ درصد وزنی، مرک، آلمان)، استون (۹۹/۵ درصد، سامچون، کره جنوبی)، و فسفریک اسید (۸۴-۸۵ درصد وزنی، فلوکا، سوئیس)، مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر بودند.

استخراج کننده‌ها می‌توانند برای آنالیت‌های گوناگون مانند انواع فلزها، ترکیب‌های آلی و انواع داروها مورد استفاده قرار گیرند [۱۷]. استخراج کننده‌های کاتیونی یا بازی گروهی از استخراج کننده‌ها بر پایه ترکیبات آمینی هستند. از این گروه از استخراج کننده‌ها می‌توان به تری اکتیل آمین، تری آلکیل متیل آمونیوم کلرید (با نام تجاری آلیکات ۳۳۶) و تری اکتیل متیل آمونیوم کلرید اشاره داشت بیشتر استخراج کننده‌های کاتیونی ثابت پایداری پایین دارند، اما بازده انتقال بالایی را نشان داده‌اند.

کاربرد قرمز کنگو در صنایع گوناگون و ورود آن به پساب این صنایع و اثرهای جبران ناپذیری که به دلیل سمیت زیاد برای انسان و دیگر موجودات زنده به دنبال دارد باعث شده که مطالعه در زمینه حذف و کاهش انتشار این رنگ در محیط زیست با استفاده از روش‌های مختلف از جمله روش‌های غشایی گسترش یابد. یان و همکاران در سال ۲۰۱۸ از غشاء متخلخل کامپوزیتی متشکل از β -CD/Nano-ZnO^۲ برای حذف رنگ قرمز کنگو استفاده نمودند. حداکثر ظرفیت جذب رنگ قرمز کنگو ۹۶/۳۳ میلی گرم بر گرم گزارش شد که این ظرفیت پس از ۶ بار استفاده تنها ۶/۸ درصد کاهش نشان داد [۱۸]. وانگ^۲ و همکاران نیز در سال ۲۰۲۰ حذف رنگ‌های کاتیونی آبی متیلن و رنگ آنیونی قرمز کنگو را به‌وسیله غشاء پلیمری درون گیر PVC و آلیکات ۳۳۶ گزارش کردند. پس از بهینه کردن عوامل موثر بر فرآیند شامل: غلظت حامل، غلظت اولیه و pH محلول رنگ‌ها و سرعت هم‌زدن، غشای مورد مطالعه قادر به حذف ۴۰ درصد از رنگ قرمز کنگو در مدت ۵ ساعت بود [۱۹]. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۲۱ توسط عبدالحلیم^۳ و همکاران انجام شد کاربرد غشاء پلیمری درون گیر متشکل از CTA و آلیکات ۳۳۶ در حذف رنگ قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج با افزایش غلظت آلیکات ۳۳۶ به‌عنوان حامل درصد حذف قرمز کنگو افزایش داشت. بالاترین درصد حذف این رنگ در شرایط بهینه ۸۷ درصد و با مکانیسم تبادل یون بوده است [۲۰]. ندلوو^۴ و همکاران نیز حذف قرمز کنگو را توسط غشاء PVDF با بتا-سیکلو دکستری (β-CD) بررسی نمودند و پس از بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند مانند pH غلظت اولیه رنگ و مقدار جاذب میزان حذف این رنگ را ۹۶/۱۵ درصد گزارش کردند. درحالی که درصد حذف توسط PVDF به تنهایی ۵۴/۲۷ درصد بوده است. مکانیسم جذب بر اساس برهمکنش‌های الکتروستاتیک، پیوند هیدروژنی و تشکیل کمپلکس توسط مولکول بتا - سیکلو دکستری گزارش شده است [۲۱]. گروه تحقیقاتی

(۱) Chitosan/beta-cyclodextrin/nanometer zinc oxide

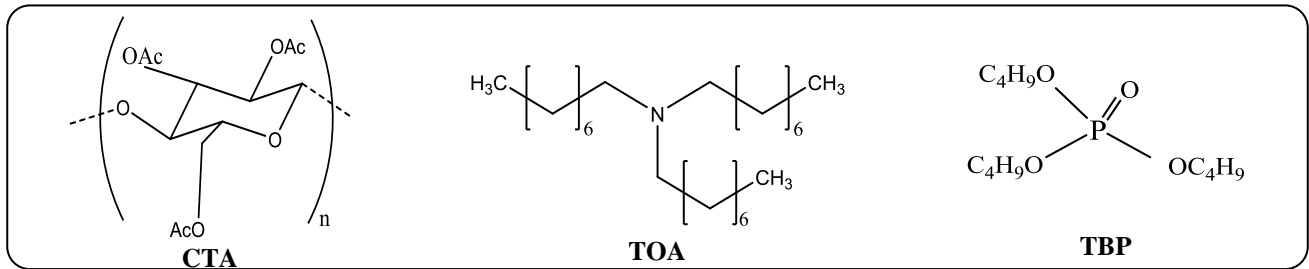
(۳) Abdul-Halim

(۵) Sharma

(۲) Wong

(۴) Ndlovu

(۶) Zeolitic Imidazole Framework-67



شکل ۱ - ساختار شیمیایی پلیمر CTA، استخراج کننده TOA و نرم کننده TBP

دستگاهوری

دماپای آب گردان (Julabo, Org MP-5، آلمان) برای کنترل دمای و هم‌زن مغناطیسی (IKA, big-squid، آلمان) برای هم‌زدن محلول‌های تهیه‌شده استفاده شد. تکان‌دهنده اریبتالی (6L5 Pit 10)، پلی‌ایده‌ال تجهیز، ایران) در فرآیند استخراج و استخراج برگشتی بکار برده شد. pH متر (Metrohm، 780، سوئیس) با بکارگیری یک الکتروود pH برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها، میکرومتر دیجیتالی (Insize، 25B-3109، چین) برای اندازه‌گیری ضخامت غشاهای اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش - مرئی (Hach، DR 5000، آمریکا) برای اندازه‌گیری جذب قرمز کنگو، ترازوی تجزیه‌ای (Ohaus، GA200D، آمریکا)، هیتر (Heidolph MR3000IK، آلمان)، آون (Memert، UFB 400، آلمان)، دستگاه اندازه‌گیری کشش (SANTAM STM-5، ایران)، میکروسکوپ نیروی اتمی (Nano Vac Ara، ایران)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN mira3، چک)، دستگاه تجزیه وزن‌سنجی حرارتی (STA 409 PC/PG analyzer، آلمان) و دستگاه تولید آب بدون یون با مقاومت $\geq 18/2$ مگا اهم سانتی‌متر ($m\text{-uv-}3+$ ، زلالان، ایران) در طول اجرای پروژه به کار گرفته شدند.

روش تهیه غشاهای پلیمری درون‌گیر

غشاهای پلیمری درون‌گیر شامل ۴۰ درصد وزنی پلیمر پایه سلولز تری‌استات (CTA)، ۲۵ درصد وزنی استخراج‌کننده تری‌اکتیل‌آمین (TOA) و ۳۵ درصد وزنی نرم‌کننده تری‌بوتیل فسفات (TBP) تهیه می‌شدند. شکل ۱ ساختار شیمیایی اجزای تشکیل‌دهنده غشاء را نشان می‌دهد. برای تهیه غشاهای اجزای تشکیل‌دهنده در حلال دی‌کلرومتان به نسبت ۸ میلی‌لیتر حلال به ازای ۰/۴ گرم از اجزاء حل می‌شدند. مخلوط اجزای غشاء به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق (22 ± 1 درجه سلسیوس) بر روی هم‌زن مغناطیسی هم‌خورده و سپس به مدت ۳ ساعت در حمام دماپای با دمای ۳۷ درجه سلسیوس تا انحلال‌پذیری کامل اجزاء غشاء حرارت داده می‌شد. محلول حاصل داخل یک حلقه‌ی شیشه‌ای ثابت شده روی یک صفحه شیشه‌ای ریخته می‌شد. جهت جلوگیری از نشست محلول، اطراف حلقه‌های شیشه‌ای

توسط خمیربازی دورگیری می‌شد. سطح حلقه‌ها به‌وسیله‌ی کاغذ صافی و شیشه به مدت ۲۴ ساعت پوشانده می‌شد تا حلال به آهستگی تبخیر شود. پس از تبخیر حلال غشاهای تهیه‌شده از روی صفحه شیشه‌ای جدا شده و به‌صورت دایره توسط تیغه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن به قطر ۳/۵ سانتی‌متر برش داده می‌شد. غشاهای برش داده شده با عبور یک لوله پلی‌اتیلنی از وسط آن برای شناور ماندن در محلول آبی، داخل محلول‌های حاوی رنگ قرمز کنگو به منظور انجام فرآیند استخراج قرار می‌گرفتند.

محلول قرمز کنگو

محلول مادر ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ قرمز کنگو، از انحلال ۲۵ میلی‌گرم رنگ قرمز کنگو در ۵۰ میلی‌لیتر آب تهیه می‌شد. محلول‌های مورد استفاده در آزمایش‌های استخراج نیز به‌وسیله رقیق‌سازی با آب یون‌زدایی شده از محلول مادر به‌طور روزانه تهیه می‌شدند.

انتخاب طول موج پیشینه و گستره خطی اندازه‌گیری قرمز کنگو با اسپکتروفوتومتر

برای تعیین طول موج پیشینه، طیف جذبی قرمز کنگو توسط اسپکتروفوتومتر ماوراء بنفش-مرئی ثبت شد. برای این کار محلول‌های ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ قرمز کنگو در pH های ۱ تا ۸ تهیه شده و طیف جذبی محلول‌ها در گستره طول موج ۳۵۰ تا ۸۰۰ نانومتر در مقابل آب بدون یون به‌عنوان محلول شاهد اندازه‌گیری و رسم شدند. در نهایت با توجه به pH انتخابی محلول (pH برابر ۷)، طول موج ۴۹۵ نانومتر به‌عنوان طول موج پیشینه انتخاب شد. برای تعیین محدوده خطی جذب، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر از قرمز کنگو تهیه و جذب این محلول‌ها در طول موج ۴۹۵ نانومتر اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد که در محدوده غلظتی ۵ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر از قرمز کنگو تغییرات جذب بر حسب غلظت خطی بود. ضریب همبستگی در این ناحیه ۰/۹۹۷۹ به‌دست آمد. ضریب جذب مولی (ε) نیز مطابق منحنی درجه‌بندی 36853 L/mol.cm تعیین شد.



شکل ۲ - شمای مراحل تهیه غشای پلیمری درون گیر CTA/TOA/TBP و بکارگیری آن در فرآیند استخراج/استخراج برگشتی قرمز کنگو

رابطه ۱ و ۲ به ترتیب برای محاسبه درصد استخراج قرمز کنگو و استخراج برگشتی بکار برده می‌شود. در این رابطه‌ها A0 جذب محلول پیش از استخراج، A جذب محلول پس از استخراج است [۲۳].

$$E(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$$100 \times \frac{\text{میلی گرم‌های قرمز کنگو واجذب شده}}{\text{میلی گرم‌های قرمز کنگو جذب شده}} = \text{درصد استخراج برگشتی} \quad (2)$$

تعیین ظرفیت جذب آب و تخلخل

برای تعیین ظرفیت جذب آب و میزان تخلخل غشاء، ابتدا وزن و ضخامت غشاهای برش داده شده به قطر ۳/۵ سانتی متر اندازه‌گیری شده و سپس غشاهای مورد نظر در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۶ ساعت (مدت زمان استخراج) غوطه‌ور می‌شوند. در نهایت پس از خشک شدن سطح غشاها وزن آن‌ها اندازه‌گیری می‌شود. درصد ظرفیت جذب آب و تخلخل با استفاده از معادله‌های ۳ و ۴ محاسبه می‌شوند [۲۴، ۲۵].

$$\text{ظرفیت آب} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{تخلخل} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{A \times L \times \rho} \quad (4)$$

در این معادله‌ها، Wdry وزن اولیه غشاء (g)، Wwet وزن غشاء پس از غوطه‌ور شدن در آب مقطر (g)، A مساحت سطح غشاء برش داده شده (cm²)، L ضخامت غشاء (cm)، ρ چگالی آب (g/cm³) می‌باشد.

روش انجام آزمایش‌های استخراج و استخراج برگشتی

به منظور انجام آزمایش‌های استخراج، ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر درون ظروف شیشه‌ای درب‌دار ریخته می‌شود. غشاهای تهیه شده، توسط تیغه فولادی دایره‌ای شکل به قطر ۳/۵ سانتی متر برش داده می‌شوند. لوله پلی اتیلنی از مرکز غشاء مورد نظر عبور داده شده و سپس درون محلول استخراج غوطه‌ور می‌شوند. محلول حاوی غشاء توسط یک تکان‌دهنده‌ی اریبتالی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده می‌شود. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق (۱±۲۲ درجه سلسیوس) انجام می‌شوند. پس از اتمام زمان استخراج، غلظت محلول پس از استخراج در طول موج بیشینه ۴۹۵ نانومتر توسط اسپکتروفتومتر در مقابل شاهد (آب بدون یون) اندازه‌گیری می‌شود. در بررسی استخراج برگشتی، غشاهای بارگذاری شده با محلول قرمز کنگو توسط آب بدون یون شسته شده و خشک می‌شوند. سپس درون ۵۰ میلی لیتر محلول آمونیاک به‌عنوان واجذب‌کننده قرار داده می‌شوند و عمل استخراج برگشتی با هم‌خوردن محلول به مدت ۲۴ ساعت انجام می‌گردد. در پایان، غلظت محلول استخراج برگشتی حاوی قرمز کنگو واجذب شده اندازه‌گیری می‌شود. نمونه‌های آب شهری و آب دریا برای ارزیابی کاربرد روش مورد مطالعه در نمونه حقیقی بکار گرفته شدند. مقدار ۲۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ قرمز کنگو درون این نمونه‌ها تزریق شده و سپس آزمایش‌های استخراج به روش پیشنهادی توسط غشای بهینه انجام می‌شود. شکل ۲ مراحل تهیه غشاء و آزمایش‌های استخراج و استخراج برگشتی را نشان می‌دهد.

سینتیک و همدهای فرآیند استخراج

سینتیک فرآیند استخراج

معادله‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای (معادله‌های ۷-۵) در فرآیند استخراج رنگ قرمز کنگو با غشای شامل ۴۰ درصد CTA، ۲۵ درصد TOA و ۳۵ درصد TBP مورد آزمون قرار گرفتند [۲۶].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1ads}t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

$$q_t = k\sqrt{t}_{int} + C \quad (7)$$

در این رابطه‌ها، q_e و q_t به ترتیب، میزان جذب آنالیت بر روی جاذب در حالت تعادل و در هر یک از زمان‌های مورد مطالعه برحسب میلی‌گرم بر گرم و k_1 (1/min) ثابت معادله شبه درجه اول، k_2 (g/mg . min) ثابت معادله شبه درجه دوم و C و k_{int} ثابت معادله نفوذ درون ذره‌ای می‌باشند.

همدهای فرآیند استخراج

از هم‌دمای لانگ‌مویر و فروندلیچ که رایج‌ترین مدل‌های معرفی شده هم‌دما می‌باشند و هم‌چنین هم‌دمای دابینین -رادشکوویچ (D-R) برای بررسی هم‌دهای فرآیند استخراج رنگ قرمز کنگو استفاده شد. معادله ریاضی این هم‌دهاها در رابطه‌های (۱۰-۸) آورده شده است [۲۶].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (10)$$

q_{max} بیشینه ظرفیت غشاء (mg/g) و b ثابت تعادلی جذب لانگ‌مویر (L/mg) است که با استفاده از آن ثابت جداسازی R_L که تعیین کننده مطلوب بودن فرآیند است، طبق معادله ۱۱ محاسبه می‌شود. K_f و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ هستند که به ترتیب نشان دهنده ظرفیت و شدت جذب می‌باشند. $KD-R$ (mol^2/J^2) ثابت هم‌دمای D-R و ε ضریب فعالیت مربوط به متوسط انرژی است که پتانسیل پولانی نامیده شده و با رابطه ۱۲ تعریف می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (11)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (12)$$

نتیجه‌ها و بحث

بهینه‌سازی ترکیب غشاء

انتخاب پلیمر پایه و استخراج کننده

سلولزتری استات (CTA) از رایج‌ترین پلیمرهای پایه در تهیه غشاهای پلیمری درون‌گیر بوده و از نظر ظاهری شفاف، خشک و ترد و شکننده است، به همین علت برای ساخت غشاهای بر پایه CTA استفاده از نرم‌کننده الزامی است. غیر منعطف و خشک بودن غشاء که در اثر برهم‌کنش‌های قطبی درون ماتریس پلیمری ایجاد می‌شود امری نامطلوب برای فرآیند نفوذ و انتقال آنالیت تلقی می‌شود. غشاهای نرم که گاهی با وجود نرم‌کننده ایجاد می‌شوند باعث افزایش جریان یون‌های آنالیت می‌گردند. در حقیقت نرم‌کننده‌ها با نفوذ بین مولکول‌های پلیمر و خشی کردن گروه‌های قطبی پلیمر با گروه‌های قطبی موجود در ساختار خود و یا افزایش فاصله بین مولکول‌های پلیمر موجب کاهش قدرت نیروهای بین مولکولی می‌گردند که این امر خود باعث افزایش جریان آنالیت می‌گردد [۱۲، ۱۴]. برای انتخاب نسبت اجزا برای یک غشاء مناسب مجموعه‌ای از غشاهای متشکل از ۴۰ تا ۷۰ درصد وزنی پلیمر CTA، ۱۰ تا ۴۰ درصد وزنی استخراج کننده TOA و ۲۰ درصد وزنی نرم‌کننده TBP تهیه شدند (جدول ۱). TBP به دلیل در دسترس بودن و ارزان بودن به‌عنوان نرم‌کننده انتخاب شد. غشاهای تهیه شده هم از نظر خواص فیزیکی و هم از نظر استخراج رنگ قرمز کنگو مورد آزمون و بررسی قرار گرفتند. آزمایش‌های استخراج با غوطه‌ور نمودن غشاهای دایره‌ای با قطر ۳/۵ سانتی‌متر در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲۰ میلی‌گرم برلیتر رنگ قرمز کنگو در طی ۲۴ ساعت انجام شدند. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با کاهش میزان CTA و افزایش استخراج کننده، ساختار غشاهای پلیمری تهیه شده منعطف می‌شود. معیار خشکی و انعطاف بر اساس ویژگی ظاهری ترد و شکننده بودن غشاء و لمس با دست، قبل و بعد از استخراج و همچنین عبور لوله پلی اتیلینی از مرکز غشاء بود. در غشاهای خشک اطراف قسمتی که لوله عبور داده می‌شد، غشاء دچار پاره‌گی می‌شد. غشاهای با درصد وزنی پایین‌تر از ۲۵ درصد استخراج کننده، از نظر ظاهری، خشک و شکننده بودند. از میان این غشاهای، غشاء با ترکیب اجزای ۵۵ درصد پلیمر، ۲۵ درصد استخراج کننده و ۲۰ درصد نرم‌کننده (غشای شماره ۴) از نظر ظاهری شفاف و منعطف و دارای بیشترین میزان استخراج بود ($80/2 \pm 0/7$ درصد)، در نتیجه به‌عنوان مناسب‌ترین غشاء در این مرحله انتخاب شد.

به‌منظور بررسی تاثیر میزان نرم‌کننده و دستیابی به غشایی با خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب و کارایی بالاتر در فرآیند استخراج، میزان نرم‌کننده در غشای انتخاب شده TBP/TOA/CTA (غشای شماره ۴)

جدول ۱ - غشاهای تهیه شده با درصد‌های مختلف از پلیمر پایه CTA، استخراج کننده TOA و نرم کننده TBP

درصد استخراج	ویژگی‌های ظاهری غشاء	ترکیب اجزای غشاء			شماره پیم
		TBP (wt%)	TOA (wt %)	CTA (wt %)	
۳۲/۷ ± ۱/۹	شفاف - خشک	۲۰	۱۰	۷۰	۱
۶۷/۹ ± ۱/۹	شفاف - خشک	۲۰	۱۵	۶۵	۲
۵۴/۷ ± ۰/۸	شفاف - خشک	۲۰	۲۰	۶۰	۳
۸۰/۲ ± ۰/۷	شفاف - منطف	۲۰	۲۵	۵۵	۴
۷۴/۷ ± ۰/۷	شفاف - کمی منطف	۲۰	۳۰	۵۰	۵
۷۴/۱ ± ۰/۴	شفاف - منطف	۲۰	۳۵	۴۵	۶
۷۳/۸ ± ۰/۸	شفاف - خشک	۲۰	۴۰	۴۰	۷
۹۴/۳ ± ۰/۳	شفاف - منطف	۳۵	۲۵	۴۰	۸

جدول ۲ - ویژگی‌های فیزیکی غشاء پلیمری درون گیر متشکل از CTA، TOA/CTA و TBP/TOA/CTA

تخلخل	ظرفیت آب (%)	ضخامت (μm)	وزن (g)	غشاء
۰/۰۱ ± ۰/۰۰	۷/۲ ± ۰/۰	۶۰/۶ ± ۱/۴	۰/۰۶ ± ۰/۰۰	CTA (%۱۰۰)
۰/۱۱ ± ۰/۰۱	۲/۶ ± ۰/۸	۶۷/۸ ± ۳/۵	۰/۰۷ ± ۰/۰۱	TOA/CTA (%۲۵ / %۷۵)
۰/۰۱ ± ۰/۰۱	۵/۳ ± ۰/۸	۷۴/۸ ± ۵/۴	۰/۰۷ ± ۰/۰۲	TBP/TOA/CTA (%۳۵ / %۲۵ / %۴۰)

و نرم کننده به پلیمر CTA سبب افزایش آب دوستی سطح غشاء شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از سطح غشاء بهینه شامل TBP/TOA/CTA با درصد وزنی به ترتیب ۳۵/۲۵/۴۰ نشان می‌دهد که غشاء دارای سطح صاف و همگن بوده و فاقد حفره می‌باشد (شکل ۳-الف). تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از برش عرضی غشای مورد مطالعه ایجاد برخی مسیرهای مایع در رشته‌های پلیمری را نشان می‌دهد (شکل ۳-ب) [۲۷]. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی غشاء در قالب سه بعدی میزان زبری ۳/۵۴ نانومتر را نشان داد. این میزان زبری سطح تماس موثری را برای استخراج آنالیت فراهم می‌نماید (شکل ۳-ج) [۲۷، ۲۸].

در منحنی تجزیه وزن سنجی حرارتی غشای بهینه با ترکیب TBP/TOA/CTA (شکل ۴-الف) کاهش وزن تدریجی در دو مرحله با تغییرات وزنی ۲۱/۶ و ۳۱/۶ درصد در محدوده دمایی ۱۲۰ تا ۱۸۳ و ۱۸۵ تا ۲۸۵ درجه سلسیوس قابل مشاهده است که می‌توان آن را به تجزیه TOA و TBP نسبت داد که بعد از، از دست دادن آب اتفاق می‌افتد. افت وزنی ۴۰/۶ درصدی مشاهده شده در دمایی ۳۶۰ درجه سلسیوس به تخریب CTA نسبت داده می‌شود. این نتایج پایداری حرارتی غشاء بهینه را تا دمایی ۱۲۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد که از نظر کاربرد صنعتی حائز اهمیت است [۲۹].

خاصیت کشسانی فیلم پلیمری خالص، غشاء تهیه شده از پلیمر و نرم کننده با درصد وزنی ۳۵/۶۵ و غشاء بهینه (با ابعاد ۱ سانتی متر در ۵ سانتی متر) در شکل ۴-ب نشان داده شده است. در این منحنی‌ها مقدار تغییر طول (کرنش) ماده‌ی مشخص به ازای نیروی کششی یا فشار وارده (تنش) در فواصل مشخص ثبت می‌شود.

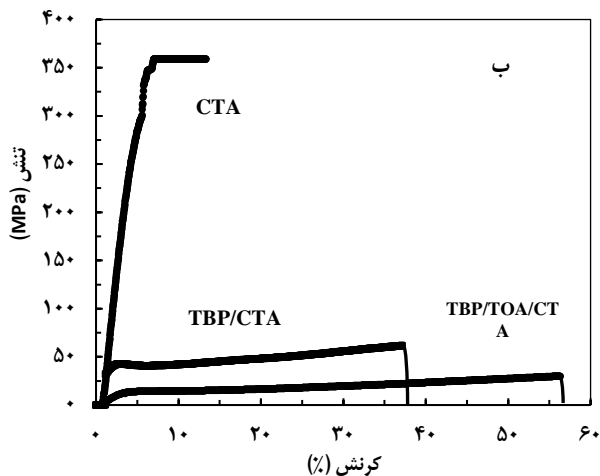
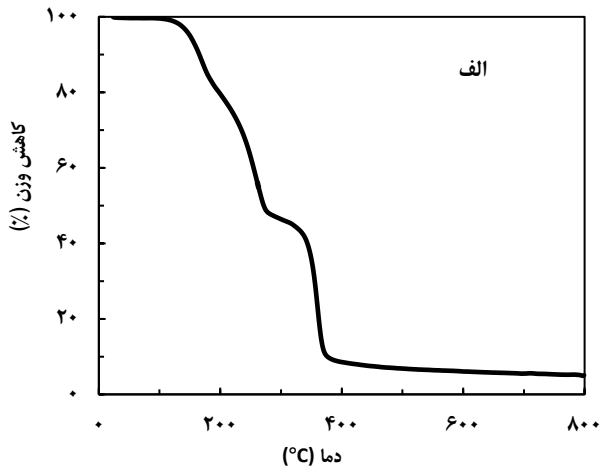
به میزان ۱۵ درصد افزوده و از میزان پلیمر کاسته شد. در واقع غشای جدید با ترکیب ۴۰ درصد وزنی CTA، ۲۵ درصد وزنی TOA و ۳۵ درصد وزنی نرم کننده TBP تهیه شد (غشای شماره ۸). این غشاء شفاف و نرم بود و در آزمون استخراج رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر $94/3 \pm 0/3$ درصد استخراج داشت.

بررسی خواص فیزیکی و ساختاری غشاء منتخب

خواص فیزیکی غشاء بهینه که شامل ۴۰ درصد وزنی پلیمر CTA، ۲۵ درصد وزنی TOA و ۳۵ درصد وزنی TBP بود، تعیین شد (جدول ۲). این غشاهای همگن، شفاف، انعطاف پذیر و دارای پایداری مکانیکی مناسبی بودند. میانگین ضخامت و وزن اندازه گیری شده برای ۵۰ غشاء از غشاهایی که در طول این مطالعه تهیه شدند در جدول ۲ ثبت شده‌اند. داده‌ها نشان می‌دهند وزن و ضخامت غشاهای پس از افزودن استخراج کننده و نرم کننده نسبت به فیلم خالص پلیمری افزایش داشته است. مطابق نتایج، بیشترین میزان ظرفیت آب متعلق به فیلم پلیمری خالص است. با اضافه کردن استخراج کننده به این غشاء پلیمری، ظرفیت آب کاهش پیدا کرده و افزودن نرم کننده TBP با داشتن خاصیت آب دوستی باعث افزایش ظرفیت آب نسبت به غشای متشکل از TOA/CTA می‌شود. اندازه گیری تخلخل غشاهای نیز نشان داد که افزودن استخراج کننده باعث افزایش ۱۱ برابری تخلخل شده اما با افزودن TBP این تخلخل‌ها با نرم کننده پر می‌شوند و درجه تخلخل کاهش یافته و به اندازه فیلم پلیمری می‌شود. اندازه گیری زاویه تماس نیز آب دوست بودن فیلم پلیمری خالص و غشاء بهینه را نشان داد. زاویه تماس آب برای فیلم پلیمری خالص CTA برابر ۷۵/۱ و برای غشاء بهینه ۵۱/۹ تعیین شد. مطابق نتایج افزودن استخراج کننده

جدول ۳ - مقادیر حداکثری تنش- کرنش در غشای مورد مطالعه

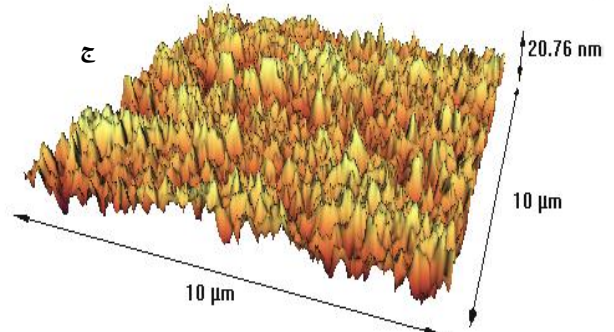
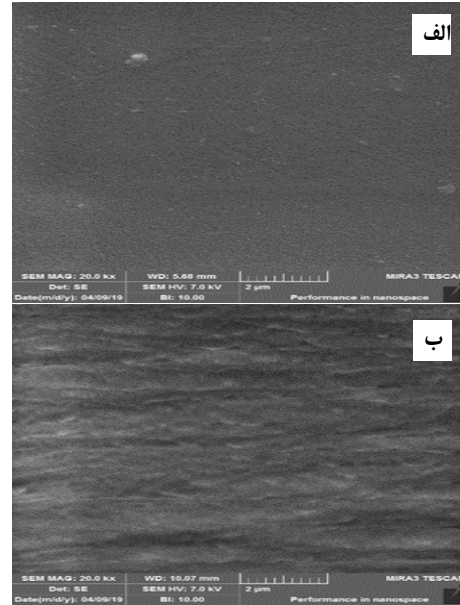
کرنش (%)	تنش (مگا پاسکال)	غشاء
۱۲/۴	۳۳۶	CTA (%۱۰۰)
۳۷/۲	۵۹/۱	CTA / TOA (%۲۵ / %۷۵)
۵۶/۳	۲۹/۹	CTA/TOA/TBP (%۳۵ / %۲۵ / %۴۰)



شکل ۴ - الف) منحنی تجزیه وزن سنجی حرارتی غشاء TBP/TOA/CTA با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰ در اتمسفر N₂، ب) تغییرات منحنی تنش - کرنش فیلم پلیمری CTA، غشای متشکل از TBP/CTA با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰ و TBP/TOA/CTA با ترکیب درصد ۳۵/۲۵/۴۰

کاتیونی با گونه‌های دارای بار منفی زوج یون تشکیل داده و سبب استخراج آن گونه‌ها شود. به منظور بررسی اثر pH بر میزان جذب قرمز کنگو، محلول‌های ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از این رنگ با pH های ۱ تا ۸ تهیه شدند و در تماس با غشای بهینه قرار گرفتند. محلول‌ها بر روی تکان دهنده اریبتالی به مدت ۲ ساعت هم‌زده شده، سپس میزان جذب محلول‌ها قبل و بعد از انجام استخراج با اسپکتروفتومتر ماوراء بنفش - مرئی در طول موج ۴۹۵ نانومتر اندازه‌گیری شدند.

علمی - پژوهشی

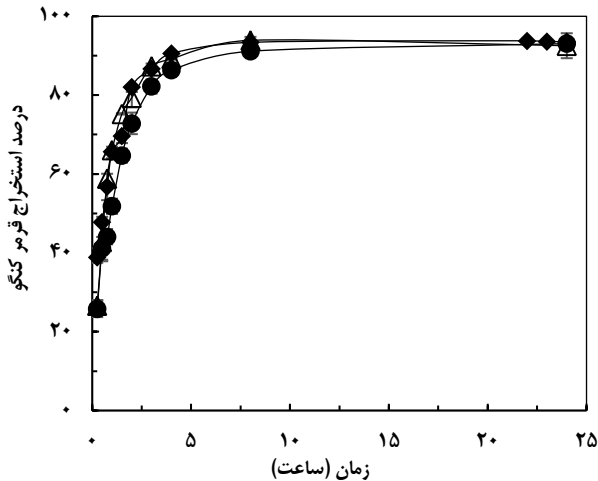


شکل ۳ - الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح و ب) مقطع عرضی، ج) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی غشای بهینه شامل TBP/TOA/CTA با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰

مقادیر مقاومت کششی و ازدیاد طول در هنگام پاره شدن غشاها در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در داده‌های جدول و شکل ۴-ب نمایان است استحکام کششی فیلم CTA خالی بیشتر از غشاهای تهیه شده با TBP/CTA و غشای TBP/TOA/CTA می‌باشد، اما این غشاها نسبت به فیلم خالص پلیمری کشیدگی بیشتری دارند. در واقع حضور نرم کننده و استخراج کننده در غشاء باعث افزایش خاصیت کشسانی غشاء شده است [۳۰].

بررسی پارامترهای موثر بر استخراج رنگ قرمز کنگو توسط غشای مورد مطالعه بررسی اثر pH بر فرآیند استخراج رنگ قرمز کنگو

قرمز کنگو رنگ اسیدی با pKa برابر ۴/۵ است که میزان تفکیک و بار الکتریکی آن تابع pH می‌باشد. در pH های بالاتر از ۴/۵، این رنگ به فرم آنیونی خود تبدیل می‌شود. TOA نیز یک استخراج کننده آمینی است که می‌تواند پروتونه شود و به‌عنوان یک استخراج کننده

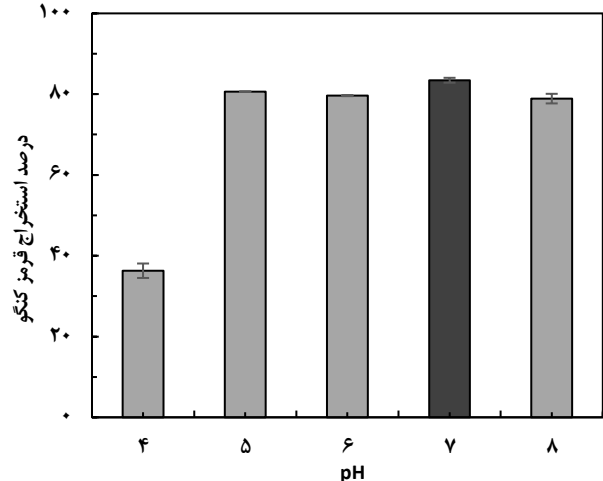


شکل ۶ - تاثیر زمان و pH بر میزان استخراج رنگ قرمز کنگو با غشای تهیه شده از TBP/TOA/CTA با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰، شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر قرمز کنگو، دما 22 ± 1 درجه سلسیوس، سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه، نتایج بر اساس میانگین ۳ مرتبه تکرار آزمایش

محلول با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر با pH های ۶، ۷ و ۸ در بازه زمانی ۵ دقیقه تا ۲۴ ساعت بر روی تکان دهنده اریبتالی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه بررسی شد (شکل ۶). بررسی محلول های با pH های ۶، ۷ و ۸ به دلیل ارزیابی تفاوت های زمان دستیابی به تعادل انجام شد تا در صورت تفاوت قابل ملاحظه در رسیدن به زمان تعادل، آن pH برای ادامه پژوهش مورد توجه قرار گیرد. همان طور که در شکل مشاهده می شود با افزایش زمان تا ۶ ساعت میزان استخراج افزایش می یابد و سپس شرایط تعادلی حاصل می شود و تفاوت معنی داری در نمودارهای مربوط به محلول های با pH های ۶، ۷ و ۸ مشاهده نمی شود. بنابراین همان pH برابر ۷ و زمان استخراج ۶ ساعت برای ادامه آزمایش ها استفاده شد.

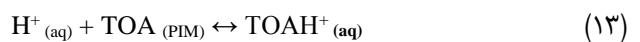
بررسی سرعت تکان دهنده اریبتالی در فرآیند استخراج قرمز کنگو

سرعت هم زدن تکان دهنده اریبتالی از جمله عوامل موثر در سرعت انتقال جرم و افزایش بازدهی استخراج می باشد، به منظور بررسی اثر سرعت هم زدن بر کارایی استخراج رنگ قرمز کنگو، آزمایش های استخراج از ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۲۰ میلی گرم بر لیتر قرمز کنگو در pH برابر ۷ بر روی تکان دهنده اریبتالی با سرعت های ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل ۷ با افزایش سرعت از ۱۰۰ تا ۲۰۰ دور بر دقیقه، میزان استخراج افزایش یافته است و پس از آن در سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه ثابت باقی می ماند. علت این افزایش می تواند کاهش ضخامت لایه دوگانه در سطح تماس محلول/غشاء باشد. به عبارت دیگر، این نتایج تایید می کند



شکل ۵ - تاثیر pH بر میزان استخراج رنگ قرمز کنگو با غشای تهیه شده از TBP/TOA/CTA با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰، شرایط آزمایش: ۵۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر قرمز کنگو، دما 22 ± 1 درجه سلسیوس، سرعت هم زدن ۲۰۰ دور بر دقیقه و زمان استخراج ۲ ساعت، نتایج بر اساس میانگین ۳ مرتبه تکرار آزمایش

نتایج در شکل ۵ ارائه شده است. در محلول های با pH های ۱، ۲ و ۳ بعد از عمل استخراج دانه های رنگی و رسوب بر روی غشاها مشاهده شد و سطح غشاها یکنواخت نبود، لذا بررسی بیشتر در این pH ها انجام نپذیرفت. این نتایج می تواند به احتمال خروج گونه یونی (کاتیونی) تری اکتیل آمین و در نتیجه تشکیل نمک در سطح غشاء (پیم) نسبت داده شود. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، با افزایش pH محلول ها از ۴ به ۷ میزان استخراج افزایش می یابد و پس از آن در pH برابر ۸ کاهش در میزان استخراج مشاهده می شود، به طوری که بیشترین میزان استخراج در pH برابر ۷ می باشد. با توجه به حضور فرم آنیونی قرمز کنگو در pH برابر ۷ و تشکیل TOA پروتونه شده (TOAH⁺)[CR⁻] پیشنهاده می گردد (معادله های ۱۳ و ۱۴) [۲۷]. شایان گفتن است که pK_b برای TOA برابر ۵/۸ است، بنابراین در pH های پایین تر از ۸/۲ پروتونه شده و گونه (TOAH⁺) تشکیل می شود.



بررسی اثر زمان بر فرآیند استخراج رنگ قرمز کنگو

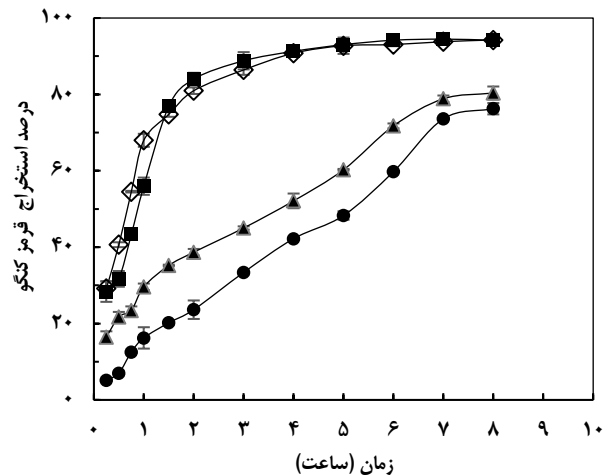
یکی از پارامترهای موثر بر کارایی فرآیند استخراج، زمان دستیابی به شرایط تعادلی است. فرآیندهای استخراجی طولانی مدت از نظر زمانی و به لحاظ اقتصادی و مصرف انرژی مطلوب نیستند. به همین منظور، کارایی استخراج رنگ قرمز کنگو توسط غشای منتخب از ۵۰ میلی لیتر

با افزایش حجم محلول مورد آزمایش درصد استخراج رنگ کاهش می‌یابد، به طوری که در محلول با حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر درصد استخراج به $۸۵/۰ \pm ۰/۳$ می‌رسد. در محلول‌های رقیق‌تر این کاهش بیشتر مشاهده می‌شود.

با توجه به احتمال حضور برخی نمک‌ها در پساب صنایع نساجی و تاثیر آن بر استخراج رنگ‌های آلی، توانایی غشاء مورد مطالعه در حذف قرمز کنگو از محلول‌های حاوی سدیم سولفات، سدیم کلرید و پتاسیم نیترات نیز مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های استخراج توسط ۵۰ میلی‌لیتر از محلول قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر ۷ که نسبت به هر کدام از نمک‌ها با غلظت ۰/۲ مول بر لیتر بودند، انجام شدند. نتایج نشان دادند که درصد استخراج قرمز کنگو با حضور این نمک‌ها تغییر چشم‌گیری نمی‌کند. استخراج قرمز کنگو در حضور غلظت‌های مختلف ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۵ مول بر لیتر سدیم کلرید نیز به‌طور سینتیکی، توسط غشاء مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۸-ج نشان می‌دهند که در محلولی که فاقد نمک است سرعت نفوذ و انتقال گونه به لایه دوگانه بیشتر است. علت این امر می‌تواند به دلیل افزایش گرانیوی محلول‌ها در حضور نمک‌ها باشد که موجب کاهش سرعت نفوذ و انتقال گونه در لایه دوگانه نسبت به حالتی که محلول آزمایشی فاقد نمک می‌باشد، شده است.

تعیین استوکیومتری گونه‌ی استخراج شونده و مکانیسم فرآیند

استوکیومتری گونه استخراج شونده برای بررسی مکانیسم فرآیند استخراج با استفاده از روش استخراج حلالی تعیین شد. به این منظور ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی قرمز کنگو با غلظت $۲/۸ \times ۱۰^{-۴}$ مول بر لیتر به عنوان فاز آبی و ۱۰ میلی‌لیتر محلول حاوی تری اکتیل آمین با غلظت‌های $۱/۵۶ \times ۱۰^{-۴}$ ، $۳/۱۲ \times ۱۰^{-۴}$ ، $۶/۲۵ \times ۱۰^{-۴}$ ، $۱۲/۵ \times ۱۰^{-۴}$ و ۲۵×۱۰^{-۴} مول بر لیتر تهیه شده در حلال دی کلرومتان به عنوان فاز آلی در بالن ته گرد مخصوص استخراج منتقل شدند. فاز آبی و آلی به مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه هم‌خوردند تا فرآیند استخراج کامل شود، سپس غلظت قرمز کنگو باقی‌مانده در فاز آبی اندازه‌گیری شد. نمودار لگاریتم نسبت غلظت قرمز کنگو در فاز آلی به غلظت قرمز کنگو در فاز آبی ($\log D$) در مقابل لگاریتم غلظت تری اکتیل آمین رسم شد. شیب این خط نزدیک به یک ($1/14$) به دست آمد (شکل ۹). مطابق این نتایج تری اکتیل آمین با نسبت ۱ به ۱ با قرمز کنگو برهم‌کنش دارد و گونه استخراج شونده زوج یون $[TOAH^+][CR^-]$ می‌باشد، که مکانیسم ارائه شده در معادلات ۱۳ و ۱۴ را تأیید می‌کند.

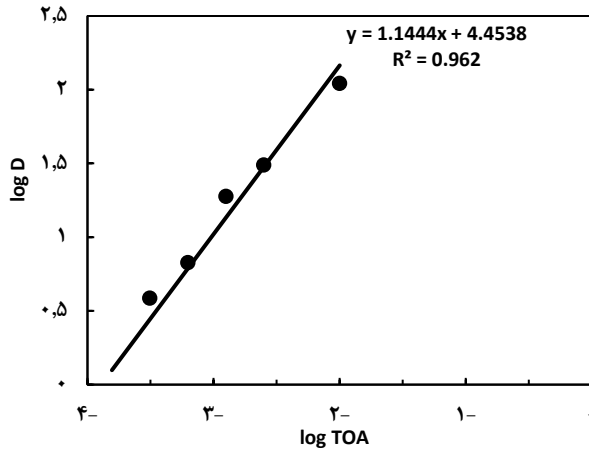


شکل ۷ - تاثیر سرعت تکان دهنده اریبتالی بر میزان استخراج قرمز کنگو با غشای تهیه شده از TBP/TOA/CTA با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰، سرعت تکان دهنده: (●) ۱۰۰ دور در دقیقه، (▲) ۱۵۰ دور در دقیقه، (◊) ۲۰۰ دور در دقیقه، و (▲) ۲۵۰ دور در دقیقه.

که فرآیند استخراج رنگ تحت کنترل فرآیند نفوذ می‌باشد و با افزایش سرعت هم‌زدن، به دلیل کاهش ضخامت لایه نفوذ، سرعت استخراج افزایش می‌یابد [۳۱]. به دلیل معنی‌دار نبودن اختلاف میزان استخراج در دو سرعت ۲۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه، سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به‌عنوان سرعت بهینه استفاده شد.

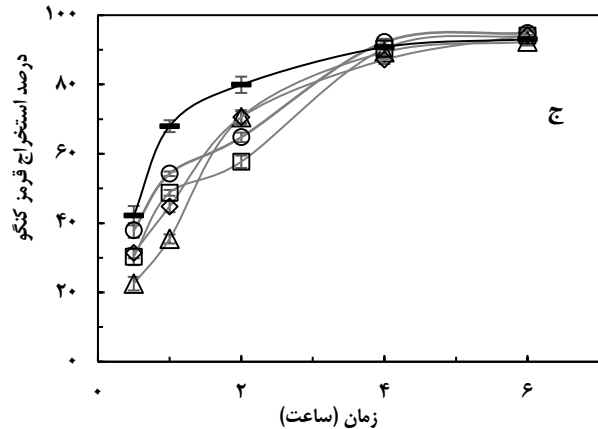
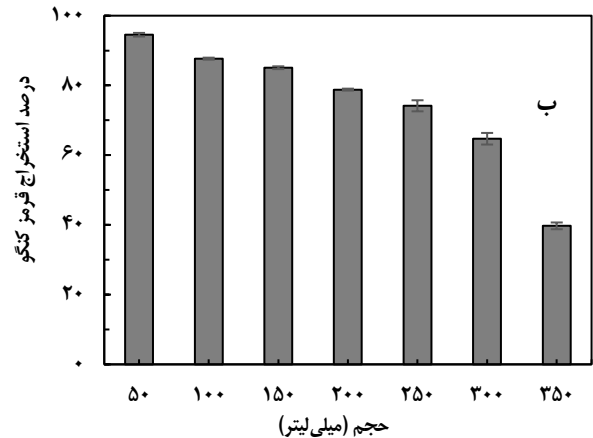
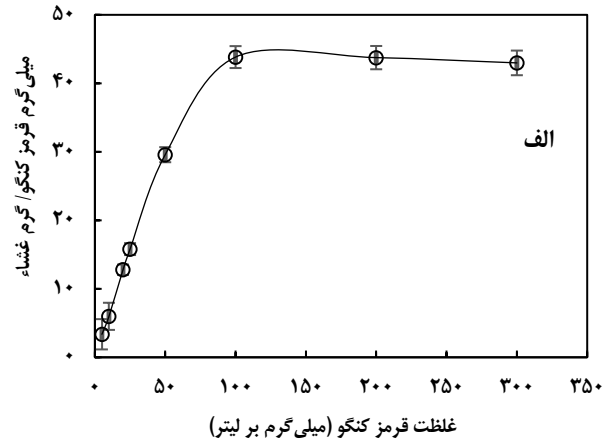
تاثیر شرایط محلول اولیه؛ غلظت اولیه، حجم و قدرت یونی محلول بر روی فرآیند استخراج به‌منظور بررسی اثر غلظت قرمز کنگو در فرآیند استخراج با غشاء مورد مطالعه و تعیین بیشینه ظرفیت غشاء، آزمایش‌های استخراج با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های با غلظت ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از قرمز کنگو در تماس با غشای بهینه در مدت ۶ ساعت انجام شد. نتایج نشان داد در غلظت‌های بالاتر از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر درصد استخراج کاهش می‌یابد. علت روند کاهشی مشاهده شده را می‌توان به بیشتر بودن نسبت استخراج کننده در غلظت‌های پایین رنگ و کاهش این نسبت و اشباع شدن غشاء با افزایش غلظت اولیه قرمز کنگو از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به بالا نسبت داد. میزان بیشینه ظرفیت تجربی غشای مورد مطالعه $۴۳/۸$ میلی‌گرم قرمز کنگو بر گرم غشاء تعیین شد (شکل ۸-الف).

یکی از عوامل تعیین‌کننده کارایی فرآیند استخراج، امکان استخراج نمونه از محلول‌های رقیق می‌باشد. به‌همین منظور محلول‌هایی با حجم‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰ میلی‌لیتر که حاوی ۱ میلی‌گرم قرمز کنگو بودند در آزمایش استخراج به‌کار گرفته شدند. همانطور که در شکل ۸-ب مشاهده می‌شود



شکل ۹ - نمودار لگاریتم غلظت قرمز کنگو در فاز آلی به غلظت آن در فاز آبی (log D) بر حسب لگاریتم غلظت TOA برای تعیین استوکیومتری گونه استخراج شده با غشای بهینه.

با آب بدون یون شست و شو داده شده و خشک شد، سپس در ۵۰ میلی لیتر از محلول واکنش گرهای مختلف به مدت ۲۴ ساعت بر روی تکان دهنده اریتالی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. مطالعه‌ی استخراج برگشتی به وسیله محلول‌های مختلفی چون سدیم کربنات، سدیم بی کربنات، سود، نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، آمونیاک، EDTA، EDTA/آمونیاک، اتانول، متانول، استون و استونیتریل انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که واکنش گر اتانول و متانول و استونیتریل بیشترین میزان استخراج برگشتی را دارند اما ساختار غشاء در تماس با این محلول‌ها به طور کامل تخریب می‌شد و بدین ترتیب امکان کاربرد غشاء در استفاده مجدد و چرخه‌های متوالی استخراج و استخراج برگشتی وجود نداشت. مطابق نتایج بیشترین مقدار استخراج برگشتی از غشاهای بارگذاری شده با قرمز کنگو با آمونیاک ۰/۱ مول بر لیتر و به میزان $40/8 \pm 0/2$ درصد حاصل شد. استخراج برگشتی ناکامل قرمز کنگو از غشاهای بارگذاری شده با این رنگ با توجه به استخراج کامل آن توسط این غشاها، احتمال این فرضیه را مطرح می‌نماید که بخشی از آنالیت فقط جذب سطحی شده‌اند که می‌توانند با متانول یا اتانول واجذب شوند. با توجه به مقایسه نتایج استخراج برگشتی رنگ قرمز کنگو با نتایج پژوهش انجام شده توسط این گروه تحقیقاتی بر روی رنگ نارنجی متیل که استخراج برگشتی آن به طور کامل انجام شده بود و دریافت علت این تفاوت، ابعاد این دو رنگ با نرم افزار اسپارتن محاسبه و مقایسه شد. نتایج این مطالعه (شکل ۱۰) نشان داد که قرمز کنگو با فرمول مولکولی $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ دارای ابعادی حدود دو برابر نارنجی متیل با فرمول مولکولی $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ می‌باشد، در نتیجه فرضیه جذب سطحی این رنگ توسط غشای TBP/TOA/CTA و علت استخراج برگشتی ناکامل قرمز کنگو قوت می‌یابد.



شکل ۸ - (الف) تغییرات ظرفیت غشاء تهیه شده از TBP/TOA/CTA با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰ بر حسب غلظت اولیه قرمز کنگو، (ب) تغییرات درصد استخراج قرمز کنگو در محلول‌های با حجم ۵۰ تا ۳۵۰ میلی لیتر محلول نمونه حاوی ۰/۱ میلی گرم قرمز کنگو، (ج) تغییرات درصد استخراج در محلول‌های حاوی ۲۰ میلی گرم بر لیتر قرمز کنگو (-) و ۰/۱ (○)، ۰/۲ (△)، ۰/۳ (◇) و ۰/۵ (□) مول بر لیتر سدیم کلرید.

مطالعه استخراج برگشتی قرمز کنگو

استخراج برگشتی با هدف بازیابی قرمز کنگو و استفاده مجدد از غشاء پلیمری درون گیر انجام گرفت. غشاء پس از انجام فرآیند استخراج،

جدول ۴ - میزان استخراج قرمز کنگو از نمونه‌های حقیقی با غشای منتخب

نمونه	آب شهری	آب دریا
میزان استخراج (%)	۹۳/۴ ± ۱/۶	۸۳/۰ ± ۱/۶

جدول ۵ - متغیرهای سینتیکی جذب به‌دست آمده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای، ایلوویج و تابع توان و برای جذب رنگ قرمز کنگو با استفاده از غشاء با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰ از TBP/TOA/CTA

مدل‌های سینتیکی	متغیرهای مورد ارزیابی	داده‌های مورد ارزیابی
شبه مرتبه اول	q_e (exp.) (mg/g)	۱۹/۱۲
	q_e (calc.) (mg/g)	۲۰/۱۱
	k_1 (1/min)	۰/۸۲
	R^2	۰/۹۸۹۲
شبه مرتبه دوم	q_e (calc.) (mg/g)	۲۰/۱
	k_1 (1/min)	۰/۱۵
	R^2	۰/۹۹۹
نفوذ درون ذره‌ای	k_{int} (mg/g · min ^{1/2})	۷/۸۳ الف ۲/۵۴ ب
	C	۶/۷۰ الف ۱۳/۶۷ ب
	R^2	۰/۹۷۴۳ الف ۰/۹۶۱۷ ب

(الف) و (ب) پارامترهای تعیین شده براساس به ترتیب محدوده خطی اول و دوم مدل نفوذ درون ذره است.

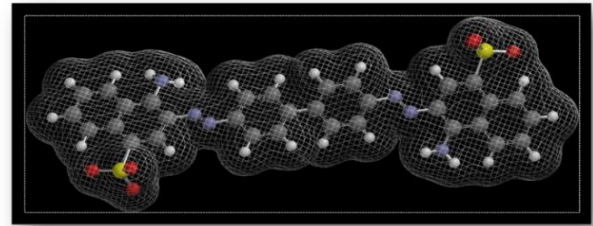
در جدول ۴ نشان می‌دهد که استخراج کامل رنگ قرمز کنگو در نمونه‌های آب شهری و آب دریا توسط غشاء منتخب صورت پذیرفته است.

مطالعه سینتیک و هم‌دماهای فرآیند

غشاهای پلیمری درون‌گیر مشابه یک جاذب جامد در استخراج، حذف و انتقال گونه‌های مختلف آلی، فلزی و دارویی عمل می‌نمایند. لذا بررسی و مطالعه سینتیک و هم‌دما در فرآیند استخراج توسط این غشاها دارای اهمیت است. بنابراین مدل‌سازی سینتیکی و هم‌دما به منظور کسب اطلاعات بیشتر در مورد برهم‌کنش این یون‌ها با غشاء انجام شد.

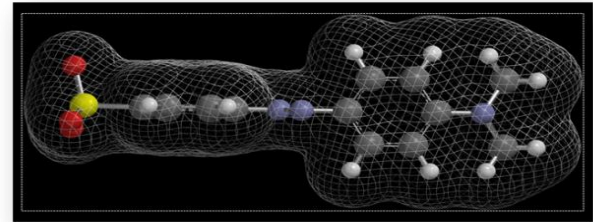
سینتیک فرآیند استخراج

سینتیک فرآیند جذب قرمز کنگو توسط غشای منتخب با استفاده از معادله‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره مورد آزمون قرار گرفت. جدول ۵ شامل متغیرهای سینتیکی ارزیابی شده توسط مدل‌های ذکر شده می‌باشد. ضرایب هم‌بستگی معادله‌های سینتیکی موجود در جدول نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه دوم نسبت به سایر مدل‌های استفاده شده تطابق



Area: 608.71 Å²
Volume: 587.41 Å³

PSA: 178.341 Å²
Ovality: 1.79



Area: 320.37 Å²
Volume: 291.01 Å³

PSA: 72.514 Å²
Ovality: 1.51

شکل ۱۰ - ابعاد مولکول (الف) قرمز کنگو و (ب) نارنجی متیل به‌دست آمده با نرم‌افزار اسپارتان

مطالعه پایداری غشاء منتخب

کارایی غشای مورد مطالعه پس از نگهداری در زمان‌های مختلف و کاربرد آن در چرخه‌های متوالی استخراج/استخراج برگشتی مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور غشاهای تهیه شده به مدت یک ماه، دو ماه و سه ماه نگهداری در هوا، در آزمایش‌های استخراج بکار گرفته شدند. نتایج درصد استخراج $۹۴/۸ \pm ۰/۳$ را نشان دادند که تاییدی بر این امر بود که کارایی این غشاها بعد از نگهداری طولانی مدت، تغییری نمی‌نماید. همچنین پایداری غشاء در فرآیندهای متوالی استخراج و واجذب قرمز کنگو از سطح غشاء انجام شد تا مرحله‌ای که غشاء خشک و شکننده شد و کارایی خود را از دست داد. مطابق نتایج پس از ۵ مرتبه آزمایش‌های متوالی استخراج و واجذب، غشاء از نظر فیزیکی خشک و شکننده شد و کارایی خود را از دست داد. نشأت نرم کننده آب‌دوست تری بوتیل فسفات با حلالیت ۰/۴ گرم بر لیتر در داخل محلول آزمایش می‌تواند دلیل کاهش کارایی، خشک و شکننده شدن غشاء پس از ۵ چرخه استفاده متوالی باشد.

کاربرد غشاء منتخب در استخراج قرمز کنگو از نمونه‌های حقیقی

کارایی غشاء مورد مطالعه در استخراج قرمز کنگو از نمونه‌های آب شهری و آب دریا مورد ارزیابی قرار گرفت. قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به آب شهری و آب دریا اضافه شد. نتایج ارائه شده

جدول ۶ - ثابت‌های به‌دست آمده از هم‌دهماهای جذبی لانگمویر، فروندلیچ و D-R برای جذب رنگ قرمز کنگو با استفاده از غشاء با ترکیب درصد وزنی ۳۵/۲۵/۴۰ از TBP/TOA/CTA

متغیر	داده‌های بدست آمده	هم‌دهما
$q_{m,exp.} (mg/g)$	۴۳/۸	لانگمویر
$q_{m,cal.} (mg/g)$	۴۹/۷	
$b (L/mg)$	۰/۶۵	
R_L	۰/۰۲	
R^2	۰/۹۹۷۴	
$K_F ((mg/g)/(mg/L)^{1/n})$	۱۴/۹۹	فروندلیچ
n	۲/۶۷	
$1/n$	۰/۳۷	
R^2	۰/۹۸۴۸	
$\beta (mol^2/kJ)$	۰/۰۰۲	
$q_{m,cal} (mmol/g)$	۳۳۱/۲۵	
$E (kJ/mol)$	۱۳/۱۳	
R^2	۰/۹۹۵۴	

و ۳۵ درصد وزنی نرم کننده TBP انجام شد. غشاء مورد مطالعه از خواص فیزیکی و پایداری مکانیکی مناسبی برخوردار بود. کاربرد این غشاء در آزمایش‌های استخراج رنگ قرمز کنگو نشان داد که غشای مورد مطالعه قادر به استخراج $0.3 \pm 94.3\%$ درصد از این رنگ در ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر قرمز کنگو در pH برابر ۷ در مدت زمان ۶ ساعت و با سرعت هم خوردن ۲۰۰ دور بر دقیقه است. مطابق نتایج آزمایش‌های استوکومیتری نسبت قرمز کنگو به استخراج کننده ۱:۱ به‌دست آمد که تاییدی بر مکانیسم استخراج زوج یون $[TOAH^+][CR^-]$ می‌باشد. حذف رنگ قرمز کنگو از محلول‌های حاوی نمک‌های سدیم کلرید، سدیم سولفات و پتاسیم نیترات نشان داد که افزایش غلظت این نمک‌ها تأثیری بر میزان استخراج ندارد. برای انتخاب گونه واجذب کننده مناسب در بحث استخراج برگشتی مطالعه‌های گسترده‌ای انجام شد. نتایج نشان داد که محلول آمونیاک ۰/۱ مول بر لیتر واکنش‌گر مناسبی بوده و بیشترین درصد استخراج برگشتی به میزان $0.6 \pm 40.8\%$ درصد را دارد. کاربرد غشاء مورد مطالعه در استخراج رنگ آزو آنیونی قرمز کنگو در نمونه‌های حقیقی آب شهری و آب دریا کارایی آن را در ماتریس‌های پیچیده و متفاوت اثبات نمود. بررسی پایداری و استفاده مجدد غشای مورد مطالعه نشان داد که غشاء تا سه ماه بعد از تهیه هنوز کارایی خود را در استخراج قرمز کنگو حفظ می‌نماید و در چرخه‌های استخراج و واجذب تا ۵ چرخه قابلیت استفاده مجدد را دارد. در بررسی مدل‌های سینتیکی،

بیشتری با داده‌های تجربی دارد. از طرفی مقدار محاسبه شده برای ظرفیت جذب غشاء (qe,cal) ۲۰/۱ میلی‌گرم بر گرم که توسط مدل شبه مرتبه دوم به‌دست آمده نیز به مقدار ظرفیت جذب تجربی (qe,exp) ۱۹/۱ میلی‌گرم بر گرم نزدیک‌تر می‌باشد که آن هم تایید کننده کارایی این مدل در توصیف داده‌های تجربی است. این نتیجه نشان می‌دهد که مرحله تعیین کننده سرعت در فرآیند استخراج می‌تواند شیمیایی باشد [۳۲، ۳۳]. در نمودار مدل درون ذره‌ای نیز دو ناحیه خطی جدا از هم قابل مشاهده است به گونه‌ای که ثابت سرعت (kint) مرحله اول به مراتب بیشتر از مرحله دوم می‌باشد. در نتیجه مرحله استخراج سریع در ابتدای شروع فرآیند و به دنبال آن استخراج آهسته قرمز کنگو انجام می‌گیرد.

بررسی و تعیین مدل توصیف کننده هم‌دهمای فرآیند استخراج

معادله‌های لانگمویر، فروندلیچ و D-R برای توصیف هم‌دهمای فرآیند و تایید بر هم‌کنش قرمز کنگو با غشای منتخب دارای استخراج کننده‌ی TOA، بررسی شدند. مقدار عددی ثابت‌های محاسبه شده و نیز مقدار ضرایب هم‌بستگی (R^2) برای هر یک از هم‌دهماها در جدول ۶ آورده شده است. مقایسه ضرایب هم‌بستگی حاصل از رسم منحنی‌های هر یک از هم‌دهماها به‌عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های تجربی و هم‌دهماهای مذکور می‌باشد، اگر چه در بیشتر موارد بررسی یکی از این معادله‌ها به‌عنوان تنها معادله‌ی مناسب به‌منظور توصیف و تفسیر هم‌دهمای فرآیند مشکل است. مطابق نتایج ارائه شده در جدول و بر اساس ضریب همبستگی و تطابق خوب بیشینه ظرفیت جذب تجربی (qexp) ۴۳/۸ با مقدار محاسبه شده (qcal) ۴۹/۷ میلی‌گرم بر گرم از این هم‌دهما تاییدی بر توصیف رفتار غشای مورد مطالعه با هم‌دهمای لانگمویر است. RL به‌دست آمده از هم‌دهمای لانگمویر که در محدوده $0 < RL < 1$ می‌باشد نشان‌دهنده آن است که فرآیند جذب مطلوب می‌باشد. با توجه به داده‌های به‌دست آمده از مدل فروندلیچ، مقدار $1/n$ کوچک‌تر از یک بیان کننده یک فرآیند شیمیایی می‌باشد. هم‌دهمای D-R به‌طور معمول برای پیش‌بینی فیزیکی و شیمیایی بودن فرآیند کاربرد دارد. میزان انرژی محاسبه شده از این هم‌دهما در محدوده $8 < E < 16 kJ/mol$ قرار می‌گیرد که نشان دهنده آن است که فرآیند جذب توسط مکانیسم جذب شیمیایی قابل توصیف است [۳۳، ۳۴].

نتیجه‌گیری

استخراج رنگ آزو آنیونی قرمز کنگو از محلول دارای ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر قرمز کنگو توسط غشای تهیه شده با نسبت ۴۰ درصد وزنی پلیمر CTA، ۲۵ درصد وزنی استخراج کننده TOA

همدمای لانگمویر بود. بیشینه ظرفیت جذب تعیین شده با این مدل ۴۳/۸ میلی گرم از رنگ قرمز کنگو بر گرم غشاء بدست آمد.

با توجه به ضریب همبستگی (R^2) و نزدیکی مقدار ظرفیت تعادلی مدل با q_e تئوری، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با داده‌های تجربی انطباق بیشتری داشت. همچنین ضریب همبستگی به دست آمده در بکارگیری همدمای لانگمویر و همچنین تطابق خوب بیشینه ظرفیت جذب تجربی (q_{exp}) با مقدار محاسبه شده (q_{cal}) از این هم‌دما تاییدی بر توصیف رفتار فرآیند مورد مطالعه با

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۰۷

مراجع

- [1] Yakupova E.I., Bobyleva L.G., Vikhlyantsev I.M., Bobylev A.G., [Congo Red and Amyloids: History and Relationship](#). *Bioscience Rep.*, **39**: 1 (2019).
- [2] Rasilingwani T.E., Gumbo J.R., Masindi V., Foteinis S., [Removal of Congo Red Dye from Industrial Effluents using Metal Oxide-clay Nanocomposites: Insight into Adsorption and Precipitation Mechanisms](#). *Water Resour. Ind.*, **13**: 100253 (2024).
- [3] Al-Haidari A.A., Al-Taweel S.S., Jassim L.S., [Adsorptive Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Local Chaff Surface: Thermodynamics and Kinetics Studies](#). *Ibn AL-Haitham Jour. for Pure. & Appl. Sci.*, **26**: 166-177 (2017).
- [4] Manzoor K., Batool M., Naz F., Nazar M.F., Hameed B.H., Zafar M.N., [A Comprehensive Review on Application of Plant-based Bioadsorbents for Congo Red Removal](#). *Biomass Convers. Biorefin.*, **14**: 4511-37 (2024).
- [5] Siddique N., Din M.I., Khalid R., Hussain Z., [A Comprehensive Review on the Photocatalysis of Congo Red Dye for Wastewater Treatment](#). *Rev. Chem. Eng.*, **40**: 481-510 (2024).
- [6] Jiraratananon R., Sungpet A., Luangsowan P., [Performance Evaluation of Nanofiltration Membranes for Treatment of Effluents Containing Reactive Dye and Salt](#). *Desalination*, **130**: 177-183 (2000).
- [7] SenGupta A.K., [Environmental Separation of Heavy Metals: Engineering Processes](#). *CRC Press.*, (2001).
- [8] Noble R.D., Stern S.A., [Membrane Separations Technology: Principles and Applications](#), *Elsevier* (1995).
- [9] Pandey P., Chauhan R., [Membranes for Gas Separation](#). *Prog. Polym. Sci.*, **26**: 853-893 (2001).
- [10] Tor A., Arslan G., Muslu H., Celiktas A., Cengeloglu Y., Ersoz M., [Facilitated Transport of Cr\(III\) Through Polymer Inclusion Membrane with di \(2-ethylhexyl\) Phosphoric Acid \(DEHPA\)](#). *J. Membr. Sci.*, **329**: 169-174 (2009).
- [11] Oguma K., Yoshioka O., Noro J., Sakurai H., [Simultaneous Determination of Vanadium\(IV\) and Vanadium\(V\) by Flow Injection Analysis using Kinetic Spectrophotometry with Xylenol Orange](#). *Talanta*, **96**: 44-49 (2012).
- [12] Bahrami S., Dolatyari L., Shayani-Jam H., Yaftian M.R., [Membrane Extraction of V\(V\) by an Oleic Acid Plasticized Poly \(Vinyl Chloride\)/Aliquat® 336 Polymer Inclusion Membrane](#). *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**: 52434 (2022).

- [13] Jayawardane B.M., Cattrall R.W., Kolev S.D., [The Use of a Polymer Inclusion Membrane in a Paper-based Sensor for the Selective Determination of Cu\(II\)](#). *Anal Chim. Acta.*, **803**: 106-112 (2013).
- [14] Nghiem L.D., Mornane P., Potter I.D., Perera J.M., Cattrall R.W., Kolev, S.D. [Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Compounds using Polymer Inclusion Membranes \(PIMs\)](#). *J. Memb.r Sci.*, **281**: 7-41 (2006).
- [15] Tajabadi F., Ghambarian M., [Carrier-mediated Extraction: Applications in Extraction and Microextraction Methods](#). *Talanta*, **206**: 120145 (2020).
- [16] Olasupo A., Sadiq A.C., Suah F.B.M., [A Novel Approach in the Removal of Ciprofloxacin Antibiotic in an Aquatic System using Polymer Inclusion Membrane](#). *Environ. Technol. Innovation*, **27**: 102523 (2022).
- [17] Steed J.W., Atwood J.L., [Supramolecular Chemistry](#), John Wiley & Sons., (2022).
- [18] Yan X., Zhang X., Li Q., [Preparation and Characterization of CS/β-CD/Nano-ZnO Composite Porous Membrane Optimized by Box-Behnken for the Adsorption of Congo Red](#). *Environ. Sci. pollut Res.*, **25**: 22244-22258 (2018).
- [19] Wong H.S., [The removal of cationic and Anionic Dyes Using PVC Polymer Inclusion Membranes Incorporated with Aliquat 336](#). *Discol. Umk. Edu. My.*, (2020).
- [20] Abdul-Halim N., Idris N., Tou Y., [Cellulose Triacetate Polymer Inclusion Membrane \(PIM\) for Dye Removal](#). *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **842**: 012075 (2021).
- [21] Ndlovu L.N., Malatjie K.I., Chabalala M.B., Mishra A.K., Mishra S.B., Nxumalo E.N., [Beta Cyclodextrin Modified Polyvinylidene Fluoride Adsorptive Mixed Matrix Membranes for Removal of Congo Red](#). *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**: 52302 (2022).
- [22] Sharma U., Pandey R., Basu S., Saravanan P., [ZIF-67 Blended PVDF Membrane for Improved Congo Red Removal and Antifouling Properties: A Correlation Establishment Between Morphological Features and Ultra-filtration Parameters](#). *Chemosphere*, **320**: 138075 (2023).
- [23] Gherasim C.V., Bourceanu G., Olariu R.I., Arsene C., [A Novel Polymer Inclusion Membrane Applied in Chromium\(VI\) Separation from Aqueous Solutions](#). *J. Hazard. Mater.*, **197**: 244-253 (2011).
- [24] Benosmane N., Boutemour B., Hamdi S.M., Hamdi M., [Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions using Polymer Inclusion Membrane Technology](#). *Appl. Water Sci.*, **12**: 104 (2022).
- [25] Soo J.A.L., Makhtar M.M.Z., Shoparwe N.F., Otitoju T.A., Mohamad M., Tan L.S., Li S., [Characterization and Kinetic Studies of Poly \(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene\) Polymer Inclusion Membrane for the Malachite Green Extraction](#). *Membranes*, **11**: 676 (2021).
- [26] Dolatyari L., Yaftian M.R., Rostamnia S., [Removal of Uranium\(VI\) Ions from Aqueous Solutions using Schiff Base Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica Materials](#). *J. Environ. Manage.*, **169**: 8-17 (2016).

- [27] Ghaderi N., Dolatyari L., Kazemi D., Sharafi H.R., Shayani-Jam H., Yaftian M.R., [Application of a Polymer Inclusion Membrane Made of Cellulose Triacetate Base Polymer and Trioctylamine for the Selective Extraction of Bismuth\(III\) from Chloride Solutions](#). *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**: 51480 (2022).
- [28] Kozłowski C.A., Walkowiak W., [Applicability of Liquid Membranes in Chromium\(VI\) Transport with Amines as Ion Carriers](#), *J. Membr. Sci.*, **266**: 143-150 (2005).
- [29] Sellami F., Kebiche-Senhadj O., Marais S., Couvrat N., Fatyeyeva K., [Polymer Inclusion Membranes Based on CTA/PBAT Blend Containing Aliquat 336 as Extractant for Removal of Cr\(VI\): Efficiency, Stability and Selectivity](#). *React. Funct. Polym.*, **139**: 120-132 (2019).
- [30] Vázquez M., Romero V., Fontàs C., Anticó E., Benavente J., [Polymer Inclusion Membranes \(PIMs\) with the Ionic Liquid \(IL\) Aliquat 336 as Extractant: Effect of Base Polymer and IL Concentration on their Physical–Chemical and Elastic Characteristics](#). *J. Membr. Sci.*, **455**: 312-319 (2014).
- [31] Kazemi D., Yaftian M.R., Kolev S.D., [Selective Extraction of Bi\(III\) from Sulfate Solutions by a Poly \(vinyl chloride\) Based Polymer Inclusion Membrane Incorporating Bis \(2-ethylhexyl\) Phosphoric Acid as the Extractant](#). *React. Funct. Polym.*, **164**: 104935 (2021).
- [۳۲] احمدی، میثم؛ دولتیاری، لیلا؛ یافتیان، محمد رضا؛ تهیه یک غشاء پلیمری درون گیر حاوی اتر تاجی دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ و بررسی کارایی آن در استخراج کروم(VI) از محلول های آبی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۴۲: ۸۹ تا ۱۰۶ (۱۴۰۲).
- [33] Dolatyari L., Yaftian M.R., Rostammia S., [Th\(IV\)/U\(VI\) Sorption on Modified SBA–15 Mesoporous Materials in Fixed–Bed Column](#). *Iran. Chem. Chem. Eng., (IJCCE)*, **36(6)**: 115-125 (2017).
- [۳۴] اسدی، مهدی؛ آزرده، سهیلا؛ حذف یون فلزهای سنگین Cd^{2+} و Pb^{2+} از آب با نانو مواد متخلخل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۹: ۱۳ تا ۲۳ (۱۳۹۹).