

مروری کوتاه بر غشاهای مرکب دارای نانولوله کربنی مورد استفاده در فرایند آب به‌ویژه نمک‌زدایی

راضیه بیگم‌رادی، عبدالرضا صمیمی*⁺، داود محبی کلهری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

چکیده: ساخت غشاهای نانومرکب دارای نانولوله‌های کربنی یکی از گسترده‌ترین زمینه‌های پژوهش‌های در دهه‌های اخیر به‌شمار می‌آید و نتیجه‌ها و پژوهش‌های به‌دست آمده تا به امروز شایان توجه می‌باشد. با این وجود دستاوردهای به دست آمده در مقایسه با دورنمایی که برای این فناوری نوین تصور می‌شود، بسیار ناچیز بوده و سطح آمادگی فناوری آن هنوز با مرحله تجاری شدن بسیار فاصله دارد. توانایی و اهمیت کاربرد این نوع غشاها به ویژه در فرایندهای تصفیه آب و نمک‌زدایی، همه کشورها را بر آن داشته است تا با تمرکز بر پژوهش‌ها مرتبط در راستای توسعه فناوری چنین غشاهایی پیش روند. کشف ویژگی نوین نانولوله‌های کربنی در شرایط متفاوت و در بسترهای گوناگون، تأثیر ردیف‌سازی و چیدمان این نانوذره در شبکه‌ی نانوماده مرکب، چگونگی تعامل این نانوذره‌های با مواد آلاینده و مولکول‌های نمک در فرایند تصفیه آب، راه کارهای نوین بازیابی و افزایش طول عمر غشا موجب شده است که ساخت غشاهای دارای نانولوله‌های کربنی به شاخه‌ی بزرگی در حوزه فناوری‌های غشایی تبدیل شود. از این رو بررسی و مرور روش‌های نوین ساخت، چگونگی به‌کارگیری نانولوله‌های کربنی و تبیین سازوکارها و مبانی حاکم در این نوع از غشاها از جمله موضوع‌های مورد بحث در این حیطه به‌شمار آمده و نتیجه‌ها آن منجر به تبیین روش‌های به‌کارگیری ارزان‌تر، انعطاف‌پذیرتر و کارآمدتر خواهد شد. در این مقاله به مرور تازه‌ترین دستهبندی غشاهای پلیمری دارای نانولوله‌های کربنی قابل کاربرد در فرایندهای آب به ویژه نمک‌زدایی پرداخته و نقطه‌های ضعف و قوت هر کدام مورد بازبینی و مقایسه قرار گرفته است.

واژگان کلیدی: غشای نانومرکب، نانولوله‌های کربنی، جداسازی غشایی، فرایند آب، نمک‌زدایی

KEYWORDS: Nanocomposite membrane, Carbon nanotube, Membrane separation, Water treatment, Desalination

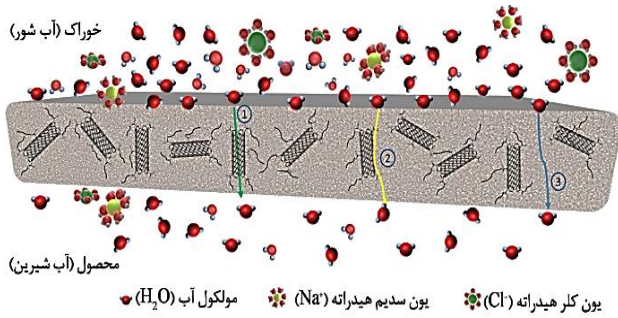
مقدمه

و لب شور سطحی و زیرزمینی نیازمند آرایه فناوری‌های نوآورانه با راندمان تولید بالا است در این راستا با توجه به توانمندی‌های فراوان نانوفناوری نسبت به روش‌های قدیمی و سنتی، در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی و همچنین تصفیه و جلوگیری از انتشار آلاینده‌ها، می‌توان این فناوری را به عنوان یک راهکار مؤثر برای دستیابی به توسعه‌ای پایدار، چه از نظر اقتصادی و چه از نظر بهره‌وری بیشتر

امروزه نیاز و اهمیت دسترسی به آب با کیفیت بالا چه از نظر سلامتی و چه از نظر کاربردهای صنعتی بیش از پیش احساس می‌شود، چنان‌که موضوع‌های مربوط به تنش و بحران آب در همه‌ی کشورها در بازه موضوع‌های راهبردی قرار گرفته و سرلوحه همه پژوهش‌ها دهه اخیر قرار دارد. ولی استفاده دوباره از آب با تصفیه پساب‌ها و استحصال آب سالم از آب‌های غیر متعارف و آب‌های شور دریا

+E-mail: a.samimi@eng.usb.ac.ir

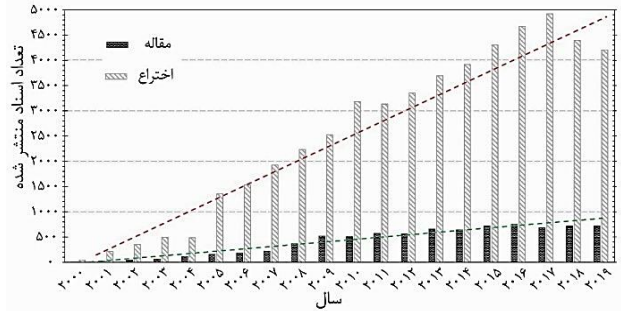
* عهده دار مکاتبات



شکل ۲- طرحواره عبور آب در یک غشای نانومرکب PVDF-CNT محل عبور مولکول‌های آب از درون نانولوله‌ها (۱)، بر روی سطح بیرونی نانولوله‌ها (۲) و از میان زنجیره‌های پلیمری (۳) [۳۱].

و استفاده از آن‌ها برای تولید مواد نانومرکب با ویژگی مکانیکی، گرمایی و الکتریکی مرتبط با ویژگی یگانه‌شان، یک شاخه‌ی نوین و جذاب را به علم مواد افزوده است. نانولوله‌های کربنی به چند دلیل، برتری بیشتری نسبت به نانوذره‌های دیگر را در حوزه‌ی ساخت غشاهای مناسب برای فرایند آب به‌خود اختصاص داده‌اند که از آن جمله می‌توان به فعالیت ضد میکروبی قوی، شار عبوری بالاتر سیال نسبت به مواد متخلخل قابل مقایسه‌ی دیگر، اندازه‌ی قابل تنظیم روزنه‌ها و ویژگی شیمیایی، الکتریکی و رسانایی یگانه که آن‌ها را به میزبانانی شگفت‌انگیز تبدیل می‌کند، اشاره کرد [۲۹، ۳۰]. حضور نانولوله‌های کربنی در غشا موجب می‌شود که مجاری عبوری بسیاری برای مولکول‌های آب در دسترس قرار گیرد. در شکل ۲ سه موقعیت متفاوت برای عبور آب در یک غشای پلیمری ساخته شده از جنس پلی وینیلیدن فلورید (PVDF^۶) نشان داده شده است. با توجه به چیدمان و چگونگی قرارگیری CNTها، مولکول‌های خوراک می‌تواند از درون نانولوله‌ها (۱)، بر روی سطح بیرونی نانولوله‌ها (۲) و از میان زنجیره‌های پلیمری (۳) عبور کنند. همین امر موجب می‌شود تا با مهندسی ساختار درونی غشا و کنترل و چگونگی قرارگیری CNTها بتوان فرایندهای بسیارتر و دقیق‌تری را در حوزه فرایند آب طراحی نمود [۳۱].

فرایند نمک‌زدایی توسط غشا، رابطه وارون بین شار عبوری آب و درصد گزینش‌پذیری نمک است. برای افزایش گزینش‌پذیری بایستی از نانولوله‌های کربنی با قطر بسیار کوچک استفاده کرد. این امر موجب می‌شود تا برای عبور آب از درون این نانوکناال‌ها



شکل ۱- روند تغییر پژوهش‌های منتشر شده پیرامون غشاهای مبتنی بر نانولوله‌ی کربنی. اطلاعات از پایگاه داده اسکوپوس^۱ با استفاده از کلید واژه Carbon Nanotube Membrane بین سال‌های ۲۰۰۱ تا ۲۰۱۹ میلادی استخراج شده است [۲۱]

بیش‌تر در نظر گرفت [۷-۱۱]. ورود این فناوری به موضوع‌های زیست محیطی از جمله تصفیه آب و پساب و ایجاد شرایط مناسب برای استفاده دوباره از پساب‌ها، با توجه به قرارگرفتن کشورها در شرایط تنش آبی، امری ضروری می‌نماید. در مقایسه با روش‌های موجود در این حوزه، به دلیل برتری روش‌های جداسازی غشایی نسبت به دیگر روش‌های جداسازی مانند تقطیر، تیخیر، جذب، تبادل یون و غیره، به‌خاطر راندمان بالا، هزینه پایین و اثرهای جانبی کم‌تر، ساخت غشاهای نانومرکب بسیار موردتوجه است [۸]. در حوزه غشاهای نانومرکب، امروزه در توانایی نانولوله‌های کربنی (CNTs^۲) در ساخت موادی با ویژگی بهبود یافته شکی وجود ندارد و استفاده از این نانوذره به‌عنوان یکی از راه‌حل‌های مؤثر در بهبود غشاهای مورد استفاده در فرایند آب به‌شمار می‌آید [۹-۱۴]. کاهش قیمت جهانی نانولوله‌های کربنی از ۱۵۰۰ دلار برای هر گرم در سال ۲۰۰۰ میلادی به ۱/۴۸ دلار برای هر گرم در سال ۲۰۱۷ میلادی نویدبخش تجاری‌سازی موفقیت‌آمیز غشاهای دارای نانولوله کربنی در سال‌های آینده است [۱۵، ۱۶]. انتشار پژوهش‌ها علمی و ثبت اختراع‌های بی‌شمار در ساخت غشاهای دارای نانولوله‌ی کربنی نشان دهنده‌ی رویکرد پژوهشگران این عرصه به تجاری‌سازی این نوع از غشاها می‌باشد [۱۰، ۱۵، ۱۷-۲۰]. در شکل ۱ روند تغییر انتشار مقاله‌ها و اختراع‌ها در ۱۹ سال اخیر نشان داده شده است.

در دهه ۱۹۹۰ میلادی ساخت ساختارهای نانومرکب تقویت شده توسط CNTها شامل سه دسته کلی (۱) ساختارهای نانومرکب سرامیکی (CMNCs^۳)، (۲) نانومرکب فلزی (MMNCs^۴) و (۳) نانومرکب پلیمری (PMNCs^۵)، مورد بررسی قرار گرفت [۲۸-۲۲، ۱۲، ۶، ۱].

(۱) Carbon nanotubes

(۳) Ceramic matrix nanocomposites

(۵) Polymer matrix nanocomposites

(۲) Scopus

(۴) Metal matrix nanocomposites

(۶) Polyvinylidene fluoride

این روش‌ها به حساب می‌آیند [۳۶-۳۴]. گام اولیه برای استفاده از هر یک از روش‌های ساخت، پراکنده‌سازی دلخواه و یکنواخت در سرتاسر ماده مرکب ساخته شده است. ناخالصی‌هایی چون کربن بی‌شکل، فولرین‌ها و کاتالیست‌های فلزی نیز در پراکندگی CNTها در شبکه‌ی پلیمری مشکل ایجاد می‌کنند. بنابراین، روش‌های اصلاح شیمیایی پس از سنتز که CNTها را خالص‌تر می‌کنند و یا نقطه‌های واکنشی تازه‌ای را بر روی سطح و لبه‌های نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌نمایند، توسعه داده شده است. ارتباط و اتصال بین CNTها و شبکه‌ی پلیمری باید با دقت طراحی شود تا از بروز نقطه‌های ضعیف بین سطحی بین نانولوله‌ها و زنجیره‌های پلیمری کاسته شده و نقص‌های ساختاری کم‌تری در ماده مرکب شکل گیرد. برای حل این مشکل‌ها به‌طور معمول از عامل‌های کووالانسی و غیر کووالانسی استفاده می‌شود. وابسته به هر یک از روش‌ها ممکن است از یکی از عامل‌های ارتباط دهنده یاد شده یا هر دو استفاده شود [۳۷]. از مشاهده‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) میزان ایجاد ترک‌ها در سطح ماده‌ی مرکب تولید شده قابل بررسی است که این مشاهده‌ها وضعیت پراکندگی CNTها در شبکه‌ی پلیمری را نشان می‌دهد. به‌طور نمونه در اولین نمونه‌های کامپوزیت ساخته شده از نانولوله‌های کربنی نخست نانولوله‌ها در یک عامل اکسند قوی مانند نیتریک اسید، اکسید شد و پس از عامل‌دار شدن CNTها با تعامل بین گروه‌های اسیدی و گروه‌های عاملی در زنجیره پلیمری، پراکندگی صورت گرفت [۳۸]. در شکل ۳ روش‌های چهارگانه ساخت مواد مرکب پلیمری/نانولوله کربنی ترسیم شده است. در ادامه جزئیات هر فرایند بیان شده است.

اختلاط مستقیم

این روش تنها برای تولید نانو مواد مرکب با زمینه پلیمری از نوع ترموست^۷ استفاده می‌شود. به‌طور معمول CNTها با یک روش مکانیکی مانند همزن مکانیکی و یا همزن فراصوت در یک پلیمر ترموست با گرانی^۸ پایین پراکنده شده و پس از آن، برای تولید نانو مواد مرکب مورد استفاده قرار می‌گیرند.

روش دیگر اختلاط مستقیم، استفاده از حلال برای کاهش گرانی^۹ رزین‌های مورد نظر است. در این حوزه برای اولین بار CNTها در اتانول تحت امواج فراصوت پراکنده شده و سپس بارزین‌های اپوکسی مخلوط شدند

به انرژی بالایی نیاز داشت. انرژی بالا به معنای افزایش قیمت آب تولید شده است. در پژوهش‌هایی که به‌تازگی منتشر شده است، معلوم شد که اعمال ولتاژ به انتهای CNT موجب چرخش نانولوله‌های کربنی و پیدایش اثر باد الکترونی^۱ می‌شود. این پدیده موجب چرخش CNT با سرعت زاویه‌ای $200-300 \text{ rad/ns}$ شده که خود موجب پیدایش شتاب گریز از مرکز با بزرگی کمینه 10^{11} g روی دیواره‌های نانولوله کربنی می‌شود که این مقدار شتاب، ۵ برابر بیش‌تر از سریع‌ترین سانتریفیوژهای موجود می‌باشد. این پدیده در مورد نانولوله‌های کربنی نوع کایرال، نوعی فشار محوری در درون نانولوله‌ها ایجاد می‌کند که عبور مولکول‌های آب از درون نانوکanalهای CNT را بدون فشار بیرونی ممکن می‌سازد [۳۳، ۳۲]. با وجود این چنین پژوهش‌هایی، در طی نزدیک به دو دهه که از کشف نانولوله‌های کربنی می‌گذرد و لزوم بررسی ابعاد بیش‌تر استفاده از نانولوله‌ها در غشا و چالش‌های بسیاری که در استفاده از این نانوذرها وجود دارد، به‌نظر می‌رسد مرور و بررسی کارهای انجام شده و دسته‌بندی انواع غشاهای دارای نانولوله‌های کربنی، بررسی فایده‌ها و نقص‌ها هر کدام از انواع غشاها، تأثیر چیدمان و آرایش‌بندی نانولوله‌های کربنی در ساختار غشا می‌تواند در هموار ساختن توسعه همه جانبه این نوع از غشاها مؤثر بوده و نقشه‌ی راه درستی را پیش روی پژوهشگران این عرصه ترسیم کند.

از این رو در این مقاله به مرور تازه‌ترین دسته‌بندی غشاهای دارای نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در فرایند آب به ویژه فرایند نمک‌زدایی پرداخته شده و ضعف‌ها و قوت‌های هر کدام مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین شایان‌ذکر است که تمرکز این مقاله بیش‌تر بر روی ساخت غشاهای نانومرکب پلیمری دارای نانولوله‌های کربنی بوده و برای جلوگیری از پراکندگی مطلب از پرداختن به پژوهش‌ها در مورد غشاهای مرکب سرامیکی و فلزی خودداری شده است.

روش‌های ساخت مواد مرکب پلیمری/نانولوله کربنی

برای تولید نانو مواد مرکب دارای نانولوله‌های کربنی، روش‌های بسیاری توسعه داده شده است. ولی چهار روش اختلاط مستقیم^۲، اختلاط محلول^۳، پلیمرسازی درجا^۴ و اختلاط مذاب^۵ از متداول‌ترین

(۱) Electron wind effect

(۳) Solution Mixing

(۵) Melt Mixing

(۷) Thermoset

(۲) Direct Mixing

(۴) InSitu Polymerization

(۶) Scanning electron microscope (SEM)

(۸) Viscosity

پلیمرهای ترموست و هم پلیمرهای ترموپلاستیک^۱ قابل استفاده است. برای نانو مواد مرکب ترموست، هم‌چنین می‌توان نخست CNTها را در پلیمر پراکنده کرده و سپس فرایند اختلاط محلول را انجام داد. اگرچه این روش، شیوه‌ای آسان به‌شمار می‌آید، ولی چون نیاز به مقدار زیادی حلال است، در کاربردهای صنعتی به صرفه نبوده و برای محیط زیست نیز زیان بار خواهد بود. [۴۳، ۴۵].

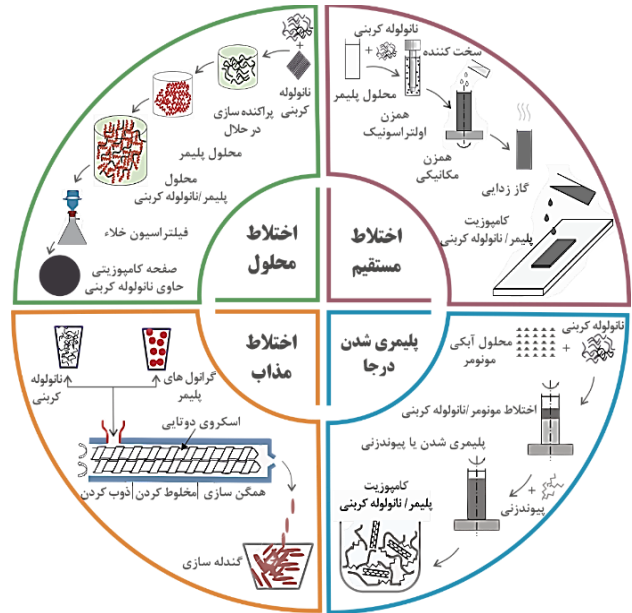
پلیمری کردن درجا

این روش بر پایه‌ی این واقعیت بنا شده است که همان‌گونه که CNTها را می‌توان در یک حلال پراکنده ساخت، مونومرها نیز در حلال‌های مشخص قابلیت حل و پراکنده‌سازی دارند، که در مواجهه با گرانش‌های پایین منجر به پراکندگی بهتر نیز خواهد شد. فرایند تشکیل پلیمر در مرحله‌ی بعد، به برهم‌کنش‌های به‌طور کامل یکنواخت بین CNT و پلیمر منجر خواهد شد. در بسیاری از موردها، پلیمر ایجاد شده می‌تواند به‌صورت شیمیایی به دیواره‌ی نانولوله‌های کربنی که دارای عامل‌های اسیدی هستند بیبندد و یا با ایجاد پیوندهای مستقیم بین زنجیره‌های پلیمری با سطح ثابت CNTها اتصال برقرار نماید [۴۳، ۴۵].

اختلاط مذاب

ذوب مخلوط‌های پلیمری ترموپلاستیک مانند پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌استیرن (PS) با پرکننده‌های معدنی یک روش بسیار جذاب برای تولید نانو مواد مرکب با ویژگی‌های بسیار است [۴۰]. این روش برای تولید نانو مواد مرکب خاک‌رسی نیز قابل استفاده است. با توجه به این‌که در این روش، از شیوه اختلاط مستقیم پلیمر و نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود و نیاز به استفاده از حلال نیست یک فرایند دلخواه در اندازه صنعتی بوده و می‌تواند سازگاری خوبی با محیط زیست داشته باشد. هم‌چنین در تولید نانو مواد مرکب شامل CNT با این روش ترک‌های کم‌تری پس از پایان فرایند گزارش شده است. در بررسی‌های انجام شده بر روی شرایط فرایند، وضعیت پراکندگی CNTها و ریخت‌شناسی مجموعه‌ی پرکننده و رابطه آن با ویژگی محصول پایانی مشخص شده است که پراکندگی CNTها در پلیمر شامل چند مرحله است:

۱. خیس شدن دسته‌های به‌هم پیوسته‌ی اولیه CNT توسط پلیمر.
۲. نفوذ زنجیره‌های پلیمری به درون این دسته‌ها و تضعیف پیوندهای بین آن‌ها.
۳. از هم پاشیدگی دسته‌های CNT با قطع پیوند و فرسایش آن‌ها.
۴. توزیع CNTهای منفرد در شبکه‌ی پلیمر.



شکل ۳- روش‌های ساخت مواد مرکب پلیمری/نانولوله کربنی اقتباسی از [۳۹-۴۲]

پس از پراکندگی اولیه، حلال در پلیمر تبخیر و عامل سفت کننده‌ی دیگری به مخلوط افزوده شد تا CNTها را در شبکه‌ی پلیمری نگاه‌دارد. پس از آن به محلول زمان داده شد تا در شرایط خلأ، هوا و گازهای موجود در محلول بیرون شده و سپس فرایند ساخت پایانی ماده مرکب انجام شد [۴۱، ۴۳]. در پژوهش‌هایی که به تازگی بر روی ساخت پلیمرهای رسانای دارای CNT برای بهبود ویژگی الکتریکی صورت پذیرفته است، مشخص شد که با استفاده از روش اختلاط مستقیم که برای یکنواخت‌سازی تنها از روش مکانیکی استفاده شده است، می‌توان با مقدار کم‌تری از CNT ویژگی‌های رسانایی بالاتری به دست آورد که این موضوع منجر به کاهش هزینه‌های ساخت مواد مرکب دارای CNT خواهد شد [۴۴].

اختلاط محلول

در این روش نخست CNTها در یک حلال قطبی پراکنده شده و پلیمر سپس به محلول CNT افزوده می‌شود. در این روش هم می‌توان به صورت مستقیم ساخت کامپوزیت را انجام داد و هم با استفاده از یک حلال دوم، نانومواد مرکب را رسوب داده و سرانجام با صاف کردن مواد را بازیابی نمود. در این روش می‌توان گرانش‌های مخلوط را در کم‌ترین مقدار کنترل کرد طوری که به بالاترین درجه از پراکندگی نانوذره‌های در شبکه‌ی پلیمری دست یافت. این روش هم برای

(۱) Thermoplastic

جدول ۱- فرایند تولید مواد مرکب پلیمری-CNT

فرایند	ماده	شیوه ساخت	برتری‌ها
اختلاط مستقیم	رزین‌های ترموست	پراکنده‌سازی CNTها، پخت*	-
اختلاط حلال	رزین‌های ترموپلاستیک (PS/اپوکسی)	پراکنده‌سازی ۰/۲٪-۱۰٪ از CNT با قطر ۱۰۰ نانومتر و طول ۱۰ میکرومتر، حذف حلال و یا رسوب‌گذاری پلیمر، پخت	اصلاح رفتار پلیمری؛ اثر هم‌افزایی؛ ناموماد مرکب دارای حافظه شکلی
اختلاط مذاب	پلیمرهای ترموپلاستیک، نایلون، پلی‌پروپیلن، پلی‌استیرن	مخلوط‌سازی مکانیکی CNT با پلیمر و پیش مذاب سازی مخلوط، تزریق، فشرده‌سازی و دمنده‌گی در قالب	امکان استفاده از نانولوله‌های چند دیواره در مخلوط‌کن‌های پیچشی دوقلو با غلظت ۲/۰-۲/۰٪
پلیمری کردن درجا	پلی‌آنیلین، اپوکسی، پلی (اتراستر)	پراکنده‌سازی در شبکه پلیمری یا مونومری با استفاده از امواج فراصوت، تبدیل و فرآوری	سنتر پلیمر به‌همراه CNT، اتصالات شیمیایی خوب، استفاده از ۱۰-۱۰۰ درصد وزنی CNT
دیگر	PP-CNT، غیره	پودر سازی مکانیکی - شیمیایی حالت جامد، اختلاط + امواج فراصوت، اختلاط محلول + پلیمر کردن درجا	-

*annealing

در دسته‌ی دوم غشاهایی موسوم به غشای مختلط (Mixed-CNT) و غشاهای الکتروشیمیایی دارای CNT (EC-CNT^۵) قرار می‌گیرند. در شکل ۴ شمایی از ساختار هر یک نشان داده شده است. در ادامه به توضیح مختصری از هر کدام پرداخته می‌شود.

VA-CNT

در غشاهای VA-CNT مبنای ساخت، توانایی در رشد عمودی نانولوله‌های کربنی در توده‌ی غشا است. در این غشاها CNT به صورت کانالی استوانه‌ای در غشا ظاهر می‌شوند. با توجه به حضور CNTها که دارای نخستی باز هستند این نوع غشاها، در گروه غشاهایی با روزنه‌های راه‌به‌در^۶ طبقه‌بندی می‌شوند. علت توفیق این نوع غشاها، مجاری عمودی درونی نانولوله‌های کربنی است که دارای ویژگی آب‌گریز بوده و عبور مولکول‌های آب را تسریع می‌کنند. سرعت جریان در درون نانولوله‌های کربنی ۱۰۰۰ برابر سریع‌تر از جریان در شرایط بدون لغزش^۷ است [۴۸]. مقایسه شار عبوری آب در یک غشای متراکم از نانولوله‌های کربنی عمودی بدون شبکه‌ی پلیمری افزایش ۲۳۶۶ درصدی را در مقایسه با انواع دیگر غشاهای دارای CNT نشان می‌دهد [۴۹] و پیش‌بینی می‌شود که تنها از ۰/۰۳ درصد از نانولوله‌های کربنی استفاده کند [۵۰]. ولی هم‌چنان حضور روزنه‌های ناخواسته عمودی در غشای شاری بالاتر از همه

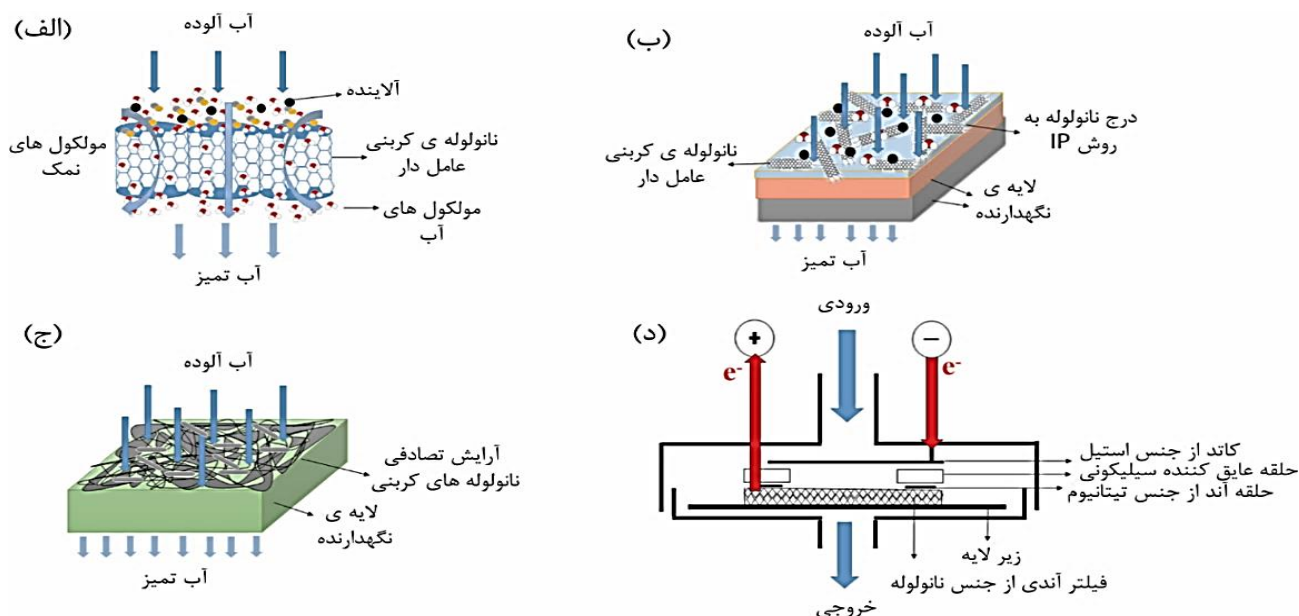
در این روش پراکنده‌گی به‌طور کلی به دلیل حضور نیروهای برشی در طی فرایند ذوب بهبود می‌یابد. چنانچه زمان فرایند نیز افزایش یابد، مخلوط شدن فازهای مواد آلی و معدنی بهتر می‌شود. از سوی دیگر، اگر پلیمر در راستای خاصی روان شود، ردیف شدن CNTها درون نانو ماده مرکب روی می‌دهد. البته چنانچه دمای فرایند از مقدار معینی بالاتر باشد و یا زمان فرایند بسیار طولانی شود، پلیمر تخریب خواهد شد و یا بر روی دیواره‌های CNTها نیز تأثیر ناخواسته می‌گذارد. بنابراین بایستی زمان و دمای فرایند مخلوط‌کردن را در مقدار بهینه‌ای قرارداد تا افزون بر اطمینان در ایجاد یک مخلوط همگن، از تخریب گرمایی اجتناب شود [۴۲، ۴۳، ۴۵، ۴۶]. در جدول ۱ خلاصه‌ای از فرایندهای نام برده شده برای تولید مواد مرکب شامل CNT آورده شده است.

انواع غشاهای دارای نانولوله کربنی مورد استفاده در فرایند آب

بر مبنای ساختار و چگونگی چیدمان نانولوله‌های کربنی، دو گروه از غشاهای دارای CNT را می‌توان متصور شد [۴۸، ۴۷، ۱۵]. گروه اول غشای شامل CNTهای آزاد^۱ و گروه دوم غشای مرکب شامل CNT^۲. گروه اول شامل غشاهای دارای CNTهای عمودی (VA-CNT^۳) و افقی (HA-CNT^۴) آرایش یافته می‌باشند.

(۱) Freestanding CNT membranes
(۳) Vertically aligned CNT
(۵) Electrochemical CNT
(۷) No-slip

(۲) Mixed CNT membranes
(۴) Horizontally aligned CNT
(۶) Open-ended



شکل ۴- طرح شمایی از ساختار غشاهای دارای CNT. (الف) VA-CNT (ب) HA-CNT (ج) mixed-CNT (د) EC-CNT. اقتباس از [۱۵].

Mixed-CNT

این دسته از غشاهای ساختار بسیار همانندی با غشاهای اسمز وارون دارند که در لایه‌ی فعال خود دارای ترکیبی از پلیمر و CNT می‌باشند. برای ساخت این غشاهای CNT به صورت مستقیم وارد محلول پلیمری شده و با روش‌های پلیمری کردن بین سطحی و یا وارونگی فاز غشا ساخته می‌شود. علی‌رغم سادگی روش ساخت این دسته از غشاهای پراکنده‌سازی همگن CNTها در لایه‌ی نگهدارنده و یا لایه‌ی فعال بر روی نتیجه‌ها تأثیر مستقیم دارد و شار عبوری از آنها هرگز قابل مقایسه با غشاهای VA-CNT نمی‌باشد [۴۱، ۴۳، ۴۵]. در بررسی دقیقی که بر روی حضور نانولوله‌های کربنی در لایه‌ی فعال غشای نانومرکب صورت گرفته است، مشخص شد که غشای دارای CNT دارای ساختاری سخت‌تر و سطحی صاف‌تر در اندازه مولکولی خواهد بود. حضور CNT در این غشاهای موجب شکل‌گیری یک لایه‌ی آب بر سطح غشا شده که چسبیدن عامل‌های زیستی را بر سطح کاهش داده و موجب کاهش گرفتگی غشا در دراز مدت می‌شود. از سوی دیگر ایجاد زبری و ساختارهای دره - تپه^۲ منجر به افزایش نفوذپذیری آب و شار عبوری می‌شود. از این رو بایستی بین عملکرد غشا در بهبود شار عبوری و قابلیت جداسازی و خاصیت ضدگرفتگی آن با کنترل دقیق ساختارهای دره - تپه و صافی در سطح مولکولی تعادل برقرار کرد [۵۳]. در شکل ۵ روند مقایسه‌ای حضور CNT در لایه‌ی فعال بر ساختار و عملکرد یک غشای اسمز معکوس با لایه فعال پلی‌آمیدی نشان داده شده است.

غشاهای تجاری موجود را فراهم کند [۵۰]. ولی همچنان حضور روزه‌های ناخواسته در ساختار این چنین غشاهای موجب کاهش دفع نمک و آلاینده‌هایی با مولکول‌های کوچک می‌شود که عامل‌دار کردن CNT یکی از راهکارهای پیشنهادی برای حل این مشکل است [۵۱]. گزارش‌ها همچنین نشان می‌دهد که به علت ویژگی ضدباکتری نانولوله‌های کربنی، کاهش شار عبوری بر اثر گرفتگی‌های زیستی، در غشاهای VA-CNT ۱۵ درصد کم‌تر از غشاهای بدون CNT است [۵۲] که این میزان با کنترل روزه‌ها و عامل‌های سطحی بر روی ابتدا و انتهای نانولوله‌ها می‌تواند کنترل شود. باوجود عملکرد مناسب این نوع از غشاهای ولی پیچیدگی و آسان نبودن ساخت، همچنان سدی در برابر تولید انبوه این دسته از غشاهای می‌باشد.

HA-CNT

در این نوع از غشاهای ساختارهای تصادفی از CNTها که با پیوندهای قوی و اندروالسی به هم متصل شده‌اند، یک بافت^۱ نازک و بسیار متخلخل با سطح ویژه بالا را بر روی لایه‌ی متخلخل تشکیل می‌دهند. در این گروه روش ساخت شامل دو مرحله‌ی عامل دار کردن نانولوله‌ها و فرایند صاف کردن در خلأ می‌باشد. کلید موفقیت در این روش، پراکنده‌سازی مؤثر CNTها در آب و یا هر سیال دیگری است که منجر به تشکیل یک لایه‌ی همگن از نانولوله‌های کربنی بر روی لایه‌ی نگهدارنده می‌شود [۴۸، ۱۳].

(۱) Mat

(۲) Ridge-and-valley

EC-CN

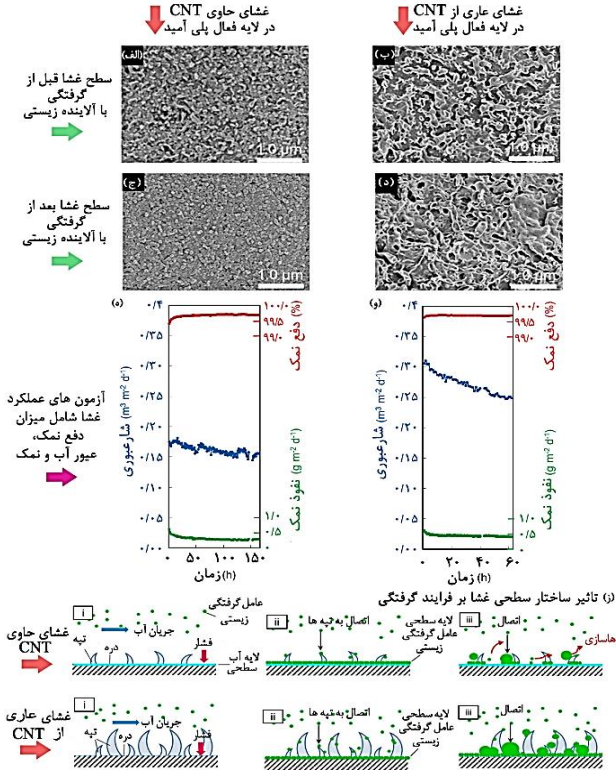
در این نوع از غشاهای، تخریب آلاینده‌ها توسط میدان الکتریکی با استفاده از غشاهای دارای CNT مدنظر است. با توجه به رسانایی بالای CNTها این سازوکار می‌تواند هم جداسازی آلاینده‌ها را موجب شود و هم می‌تواند با روش‌های الکتروشیمیایی به تخریب آنها کمک کند. ساختار تصادفی از CNTها و هم‌چنین ساختار ردیف‌سازی شده می‌تواند در ساخت این دسته از غشاهای مورد استفاده قرار بگیرند [۴۵، ۵۰].

فارغ از نوع غشای دارای CNT، برای بیان استعدادهای این نوع از غشاهای در فرایندهای تصفیه آب، لازم است که مقایسه‌ای بین این دسته از غشاهای و غشاهای متداول صورت گیرد. در جدول ۲ می‌توان این ارزیابی را دید. [۱۵، ۱۶، ۲۴، ۵۴، ۵۵]

این مقایسه به‌خوبی نشان می‌دهد که استفاده از CNT در ساخت غشاهای مورد استفاده در فرایند آب، یک راه‌کار اساسی در حل مشکل فرایندهای غشایی صنایع آب است. به‌طوری‌که در سال ۲۰۱۵ میلادی، پژوهشگران مرکز پژوهش‌های کاتالیست و نانوتکنولوژی مالزی به‌خاطر نگارش مقاله‌ی "غشاهای دارای نانولوله کربنی برای تصفیه‌ی آب: آینده‌ای روشن در شیرین‌سازی آب" [۱] برنده جایزه اطلس انتشارات الزیور^۱ شدند [۵۶].

استفاده از غشاهای دارای نانولوله کربنی در فرایند نمک‌زدایی

آلاینده‌های بسیاری در آب وجود دارند که برای جداسازی آنها می‌توان از فرایندهای غشایی استفاده کرد. از آلاینده‌های زیستی مانند انواع باکتری‌ها گرفته تا مواد آلی و معدنی چون آروماتیک‌ها، نمک‌ها، ترکیب‌های رنگی، نفتی و فلزهای سنگین از جمله مشکل‌های موجود در آب‌های آلوده می‌باشند [۵۷، ۵۸]. به‌دلیل آن‌که بخش عمده آب در دسترس در کره زمین به‌صورت بسیار شور و یا لب شور است، از این‌رو فرایند نمک‌زدایی با استفاده از فرایند غشایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و تا سال ۲۰۱۱ میلادی سهم این شیوه ۴۱/۱٪ از کل روش‌های چهارگانه نمک‌زدایی بوده است که این روند همچنان نیز در حال افزایش می‌باشد [۵۹]. در این راستا با وجود کارایی غشاهای دارای CNT برای مصرف‌های گوناگون، با توجه به اختصاص یافتن سهم بیش‌تر پژوهش‌ها به نمک‌زدایی، در این بخش به پژوهش‌ها صورت گرفته با محوریت نمک‌زدایی توسط غشاهای دارای CNT پرداخته شده است. اولین تلاش‌ها برای شبیه‌سازی فرایند نمک‌زدایی در غشاهای دارای CNT از سال ۲۰۰۳ میلادی آغاز شد [۶۰].



شکل ۵- تصویرهای SEM از ساختار لایه فعال غشای پلی‌آمیدی دارای CNT (الف) و بدون CNT (ب). اثبات عامل گرفتگی زیستی بر روی لایه فعال غشای پلی‌آمیدی دارای CNT (ج) و عاری از CNT (د). نمودار تغییر میزان دفع نمک، عبور آب و نمک نسبت به زمان در غشای پلی‌آمیدی دارای CNT (ه) و عاری از CNT (و). طرح‌واره تأثیر ساختار غشا بر فرایند گرفتگی در غشای دارای CNT و بدون CNT (ز)، مرحله (i) شکل‌گیری لایه سطحی آب در غشای دارای CNT، مرحله (ii) لایه نازک عامل‌های گرفتگی زیستی در هر دو غشای دارای و بدون CNT، مرحله (iii) اتصال عامل‌های گرفتگی به سطح هر دو غشای دارای و بدون CNT و رهاسازی آنها در غشای دارای CNT. اقتباس از [۵۳].

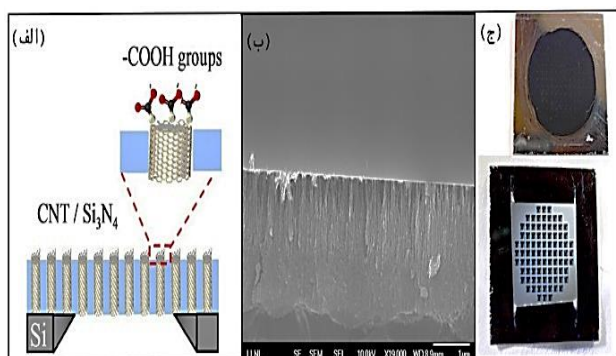
در این شبیه‌سازی‌ها نشان داده شد که مولکول‌های آب به تقریب بدون هیچ اصطکاکی از درون نانولوله‌ها عبور کرده و مقاومت اصلی در برابر عبور آب، ابتدا و انتهای نانولوله‌ها می‌باشد. در ادامه، در کاری که توسط کوری^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۸ میلادی بر روی شبیه‌سازی نمک‌زدایی مؤثر توسط غشای دارای CNT صورت گرفت مشخص شد، تشکیل پیوندهای هیدروژنی و آب‌پوشی یون‌های نمک با کارایی غشای طراحی شده رابطه مستقیم دارد [۶۱]. در این شبیه‌سازی با فشار عملیاتی ۵/۵ مگاپاسکال و فشار اسمزی ۲/۴ مگاپاسکال، شار عبوری ۰/۴۲ L/cm².day و دفع ۹۵٪ نمک محاسبه شد.

(۱) Elsevier Atlas award

(۲) Corry

جدول ۲ مقایسه‌ی غشاهای دارای CNT با غشاهای متداول در فرایند آب [۱۳]

نوع غشا	نانومرکب - CNT	اسمز معکوس	نانوفیلتراسیون	اولترافیلتراسیون	میکروفیلتراسیون
کاربرد در فرایند آب	تصفیه‌ی آب و فاضلاب، نمک‌زدایی، جداسازی آلاینده‌ها	تصفیه‌ی آب، نمک‌زدایی، تولید آب بدون یون	نرم کردن آب، زدودن یون های آب پوشی شده و مواد آلی طبیعی،	جداسازی ویروس‌ها و ذره های کلونیدی	جداسازی باکتری، ذره های جامد و تک‌یاخته
مواد	پلیمر، سرامیک، نانولوله‌ی کربنی	پلیمرهای آلی هم‌چون پلی‌آمید، پلی‌سولفون، پلی‌اتر سولفون	پلیمرهای آلی هم‌چون پلی‌آمید، پلی‌استر و سایر پلیمرهای متخلخل	پلی‌سولفون، آکریلیک سلولز و دیگر پلیمرها	پلی‌پروپیلن، پلی‌سولفون، پلی‌اورتان و پلیمرهای مشابه
حفرات (nm)	۰/۸ تا ۱۰۰ (میکرو، مزو و ماکرو حفره)	بدون حفره	> ۲ (میکرو حفره)	۲-۵۰ (مزو حفره)	۵۰-۵۰۰ (ماکرو حفره)
ضخامت (μm)	متغیر متناسب با کاربرد	~ ۰/۱ - ۰/۲	~ ۰/۰۰۵	~ ۱۵۰ - ۳۰۰	~ ۵۰ - ۱۰۰
نفوذپذیری آب (mPa ⁻¹ s ⁻¹)	~ ۷x ^{۱۰-۱۰}	~ ۳x ^{۱۰-۱۰}	~ ۴۰x ^{۱۰-۱۰}	~ ۰/۵x ^{۱۰-۱۰}	-
فشار عملیاتی (bar)	متغیر متناسب با کاربرد	۶۰-۳۰	۴۰-۲۰	۱۰-۱	> ۱
ویژگی‌های غشا	- انرژی مصرفی پایین - عملکرد خوب - مقاوم در شرایط سخت محیطی - دوام بالا - مقاوم نسبت به گرفتگی - صرفه‌ی اقتصادی بالا	- انرژی مصرفی بالا - عملکرد خوب - مقاومت اندک در شرایط سخت محیطی - دوام کم - حساس نسبت به گرفتگی - صرفه‌ی اقتصادی پایین	- انرژی مصرفی بالا - عملکرد خوب - مقاومت اندک در شرایط سخت محیطی - دوام کم - حساس نسبت به گرفتگی - صرفه‌ی اقتصادی پایین	- انرژی مصرفی متعادل - عملکرد نسبی - مقاومت اندک در شرایط سخت محیطی - دوام کم - حساس نسبت به گرفتگی - صرفه‌ی اقتصادی پایین	- انرژی مصرفی متعادل - عملکرد ضعیف - مقاومت اندک در شرایط سخت محیطی - دوام کم - حساس نسبت به گرفتگی - صرفه‌ی اقتصادی پایین



شکل (۶) طرح‌واره غشای نانومرکب سیلکون نیتريد / نانولوله کربنی با گروه عاملی کربوکسیل (الف) و تصویر SEM از مقطع عرضی غشا دارای CNT های عمودی رشد یافته (ب) و تصویر غشای ساخته شده (ج-بالا) و پایه نگهدارنده (ج-پایین) [۶۲]

این غشاها به دلیل حضور کانال‌هایی صاف و غیر قطبی به صورت چشمگیری منجر به افزایش بسیاری در شار عبوری آب در مقایسه با غشاهای سنتی پلی‌آمیدی می‌شوند [۱]. اندازه‌ی روزنه‌های درونی CNTها نیز جداسازی دلخواهی را بین مولکول‌های آب و نمک امکان‌پذیر می‌سازد.

در همان سال فرایند نمک‌زدایی با استفاده از غشای نانومرکب سیلکون نیتريد / نانولوله کربنی با متوسط قطر درونی ۱/۶ nm به صورت تجربی مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد افزودن گروه‌های عاملی باردار به لبه‌های CNT دفع نمک را تا ۹۸٪ افزایش می‌دهد [۶۲].

در شکل ۶ طرح‌واره و تصویر SEM از مقطع عرضی غشای دارای CNT و تصویر غشای ساخته شده نمایش داده شده است. پس از سال ۲۰۱۰ میلادی با توجه به تأیید توانایی نانولوله‌های کربنی در بهبود غشاهای مورد استفاده در فرایند نمک‌زدایی، تمرکز پژوهش‌ها کاربردی بر روی ساخت و توسعه غشاهای دارای CNT برای فرایند نمک‌زدایی با شدت بیش‌تری پیگیری شد.

افزایش انتشار مقاله‌ها و ثبت اختراع بین‌المللی نشان‌دهنده این رویکرد می‌باشد. در شکل ۷ روند تغییر انتشار اسناد منتشر شده با استفاده از اطلاعات پایگاه داده اسکوپوس نشان داده شده است. در ادامه به بررسی برخی از تازه‌ترین پژوهش‌ها در این حوزه اشاره می‌شود.

دس^۱ و همکاران در پژوهشی که بر روی فرایند نمک‌زدایی توسط غشاهای VA-CNT انجام دادند، تصدیق کردند که این نوع از غشاها را می‌توان به صورت گسترده در فرایندهای نمک‌زدایی مورد استفاده قرارداد [۶۳].

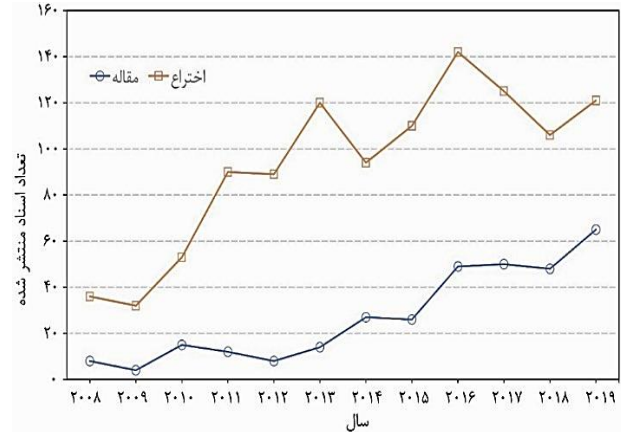
(۱) Das

عامل دار شده با آمین تا ۹۵/۷۲٪ قادر به جداسازی نمک می‌باشد [۶۶]. در جدول ۳ خلاصه‌ای از پژوهش‌های اخیر صورت گرفته در زمینه غشاهای دارای CNT ساخته شده برای نمک‌زدایی آورده شده است.

روش‌های چیدمان نانولوله‌های کربنی در ساختار مواد مرکب

امروزه چالش بزرگ بر سر راه استفاده از همه‌ی ظرفیت‌ها و ویژگی استثنایی نانولوله‌های کربنی در تولید مواد نوین، یکنواخت‌سازی نمونه‌ها و کنترل چیدمان و ردیف‌سازی آن‌ها می‌باشد. چرا که ویژگی نانولوله‌های کربنی با توجه به اندازه و شکل (قطر و طول و انتهای باز یا بسته) متغیر بوده و چگونگی قرار گرفتن و چیدمان آن‌ها در شبکه‌ی مواد مرکب، ویژگی متفاوتی را به نانو ماده مرکب می‌بخشد [۱۱].

به‌عنوان نمونه در کاری که نام^۵ و همکاران انجام داده‌اند، اثر قطر نانولوله‌ها را در ورقه‌های ماده‌ی مرکب شامل نانولوله‌های کربنی ردیف‌شده مورد بررسی قرار داده‌اند. در این پژوهش نشان داده شد که ورقه‌های شامل نانولوله‌های کربنی با میانگین متوسط قطری کوچک‌تر، به صورت چشمگیری دارای ویژگی‌های مکانیکی بهتری می‌باشند در کار دیگری که بر روی اثر ردیف شدن نانولوله‌های کربنی در ساختار ماده مرکب انجام پذیرفت، مشخص شد که ویژگی‌های الکتریکی ماده مرکب شامل نانولوله‌های کربنی ردیف شده نسبت به حالت قرارگیری تصادفی نانولوله‌ها به صورت روشن بهبود می‌یابد. در پژوهش تازه دیگری که توسط لی^۶ و همکاران صورت پذیرفته است، دو عامل طول نانولوله‌های کربنی و چگونگی چیدمان آن‌ها به‌عنوان دو عامل مؤثر بر ویژگی انتقال الکترونی درون شبکه‌ی مواد مرکب معرفی شده‌اند. اگرچه در زمینه‌ی غشاهای CNT با چیدمان ویژه در فرایند آب و نمک زدایی پژوهش‌های اندکی صورت گرفته است ولی نتیجه‌های این پژوهش‌ها و پژوهش‌های همانند نشان می‌دهد که توجه به روش‌هایی که چیدمان CNT‌ها را کنترل و تنظیم کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین چنانچه بتوان غشایی با چیدمان منظم و کنترل شده و با بیش‌ترین و همانندی نانولوله‌ها با پراکندگی دلخواه ایجاد نمود می‌توان انتظار داشت پیش‌بینی‌های صورت گرفته در مورد ویژگی‌های غشای ساخته شده از نانولوله‌های کربنی در حد کمال به وقوع بپیوندد. روش‌های ردیف‌سازی نانولوله‌های کربنی در شبکه‌ی



شکل ۷- روند تغییر پژوهش‌ها منتشرشده پیرامون غشاهای دارای CNT برای نمک‌زدایی. اطلاعات از پایگاه داده اسکوپوس با استفاده از کلید واژه **Carbon nanotube membranes for desalination** کلید واژه بین سال‌های ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۹ میلادی استخراج شده است.

بهبود فرایند جداسازی متأثر از قطر نانولوله‌های کربنی است. هر چه CNT‌هایی با قطر کوچک‌تر ساخته شود، کارایی نمک‌زدایی غشا افزایش می‌یابد. در پژوهش‌ها صورت گرفته مشخص شد که برای نمک‌زدایی مؤثر بایستی قطر درونی CNT‌ها بین ۰/۶ تا ۰/۸ nm باشد [۶۴، ۵۹]. اگرچه پژوهش‌ها نشان می‌دهد، تنها عامل مؤثر در جداسازی نمک از آب، قطر CNT‌ها نیست و بیش‌تر بر اثر عکس‌العمل‌های الکترواستاتیک، اثر دونان^۱ و تأثیرهای عامل‌های شیمیایی موجود بر روی CNT با یون‌ها است. توانایی غشاهای HA-CNT و Mixed-CNT در نمک‌زدایی تصدیق‌کننده‌ی این موضوع است. یانگ^۲ و همکاران، و دومی^۳ و همکاران نشان دادند که گتجاندن CNT‌های عامل‌دار شده با عامل‌های -OH، -COO و عامل‌های آمینی و آمیدی، باعث افزایش شار و جذب یون‌های Cl^- و Na^+ می‌شود [۶۵، ۵۱]. در کار دیگری که توسط خلید^۴ و همکاران انجام شد، غشای ساخته‌شده از PSF/CNT مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که غشای دارای ۰/۵ درصد وزنی از CNT تا ۸۳٪ افزایش شار و ۱۷٪ کاهش گرفتگی را نسبت به غشای بدون CNT موجب می‌شود. در تجربه‌ی ساخت غشاهای لایه‌ی نازک با CNT نیز به تازگی نشان داده شد که این غشا با حضور ۰/۰۵ درصد وزنی از CNT

(۱)Donnan

زمانی که یک غشای باردار در یک محلول نمک قرار داده شود، تعادل دینامیکی ایجاد می‌شود. اگر غلظت یون مخالف (یون حاوی بار مخالف با بار ساکن شده در غشاء) بیشتر و غلظت یون همنام (بار ساکن شده در غشاء) در فاز غشاء کمتر از توده‌ی محلول باشد، پتانسیل دونان به‌وجود می‌آید. این پتانسیل از نفوذ یون مخالف از فاز غشاء به محلول و هم‌چنین از نفوذ یون هم‌نام از محلول به وجود می‌آید.

(۲)Yang

(۳) Dumeé

(۴) Khalid

(۵) Nam

(۶)Lee

جدول ۳ مقالات منتشر شده در زمینه فرایند نمک‌زدایی با غشاهای دارای CNT

آلاینده	نوع CNT	قطر CNT (nm)	غلظت CNT (gr/cm ²)	پلیمر پایه	گزینش پذیری (%)	غلظت خوراک (mg/L)	ویژگی‌ها	مراجع
Na ₂ SO ₄	O-MWCNTs	۱۴-۱۰	-	PES/SPSf	۲۵	۲۰۰۰	بهبود عملیات بازیابی غشا، کاهش ضخامت لایه‌ی جداکننده تشکیل شده بر روی پایه نگهدارنده شامل CNT	[۶۷]
	Sulfonated MWCNT-OH	۸ >	$\frac{۱}{۱۲/۵۶}$	PES	۹۶/۸	۱۰۰۰	ویژگی ضد گرفتگی نسبت به مواد آلی و توانایی گزینش‌پذیری بالا در برابر نمک	[۴]
	amine-functionalized MWCNTs	۲۰-۵	$\frac{۰/۰۴۵}{۱۹/۶۰}$	PES	۶۵	۲۰۰۰	افزایش قابلیت مقاومت در برابر گرفتگی آلبومین سرم گاوی و شار آب در عین حذف نسبی آلاینده	[۶۸]
	PMMA-MWNTs	۳۰-۲۰	$\frac{۰/۶۷}{۱۹/۶۲}$	PSF	<۹۹	۲۰۰۰	افزایش قابل توجه در گزینش‌پذیری و شار.	[۵]
	Acid modified MWCNTs-nAg/TFN membrane	۱۰-۵	$\frac{۵}{۰/۰۱۷۶۴}$	PSF	۹۵/۶	۲۰۰۰	بالا بودن شار، گزینش‌پذیری و مقاوم در برابر گرفتگی ترکیبات زیستی	[۶۹]
NaCl	MWCNT-COOH	۱-۰/۵	$\frac{۱۵}{۷۲}$	chitosan	۶۴	۲۰۰۰	افزایش جداسازی برای یون تک ظرفیتی سدیم نسبت به یون دوظرفیتی منیزیم	[۷۰]
	Oxidized CNTs	۲۰-۱۰	$\frac{۰/۶}{۱۳۵۰}$	PAN	۹۲	۳۰۶۰۰۰	جذب بالای نمک و بازیابی ۹۰ درصدی آن از روی غشا	[۷۱]
	MWCNT-titania	۱۰	$\frac{۰/۰۰۵}{۱۴/۶}$	PS	۹۶	۲۰۰۰	بالا بودن شار، گزینش‌پذیری و مقاوم در برابر گرفتگی ترکیبات زیستی	[۹]
	EC-CNTs	-	$\frac{۲}{۹/۳}$	PVDF	۹۹	۳۵۰۰۰	بالا بودن شار، گزینش‌پذیری و مقاوم در برابر گرفتگی ترکیبات زیستی	[۷۲]
	MWCNT-COOH	۳۰-۲۰	$\frac{۰/۰۵}{۳۶}$	PSF	۹۶	۲۰۰۰	افزایش چشمگیر در شار عبوری آب و گزینش‌پذیری بالا	[۷۳]
	COOH-MWCNTs	۱۵-۵	$\frac{۰/۰۲۵}{۳۶}$	PA-RO	۹۸/۵	۲۰۰۰	توانایی جداسازی هر دو یون مثبت و منفی، بهبود شار عبوری و مقاومت در برابر گرفتگی	[۷۴]
	COOH- MWCNTs	۵	$\frac{۲}{۱۸/۱۰}$	PSF	>۹۰	۵۸۴	افزایش قابلیت مقاومت در برابر گرفتگی آلبومین سرم گاوی و شار آب همراه با حذف نسبی آلاینده	[۱۹]
	amine-functionalized MWCNTs	۲۰-۵	$\frac{۰/۰۴۵}{۱۹/۶۰}$	PES	۲۰	۲۰۰۰	افزایش چشمگیر در شار عبوری آب	[۶۸]
	Oxidized CNTs	۲۰-۱۰	$\frac{۰/۴}{۳/۳ \times ۶۸}$	PSF	>۹۸	۲۰۰۰	افزایش قابلیت مقاومت در برابر گرفتگی آلبومین سرم گاوی و شار آب همراه با حذف بالای آلاینده	[۷۵]
	Zwitterion Functionalized CNTs	۲۰-۱۵	$\frac{۰/۰۰۷۵}{۱۰}$	PES	۱۰۰	۱۰۰۰	بهبود مقاومت در برابر گرفتگی و اکسید شدن	[۷۶]
	acid modified MWCNTs-nAg/TFN membrane	۱۰-۵	$\frac{۵}{۰/۰۱۷۶۴}$	PES	۸۸/۱	۲۰۰۰	بهبود شرایط گرفتگی	[۶۹]
MgSO ₄	MWCNT-COOH	۱-۰/۵	$\frac{۱۵}{۷۲}$	chitosan	۲۶	۲۰۰۰	افزایش جداسازی برای یون تک ظرفیتی سدیم نسبت به یون دوظرفیتی منیزیم	[۷۰]
	amine-functionalized MWCNTs	۲۰-۵	$\frac{۰/۰۴۵}{۱۹/۶۰}$	PES	۴۵	۲۰۰۰	افزایش قابلیت مقاومت در برابر گرفتگی آلبومین سرم گاوی و شار آب همراه با حذف بالای آلاینده	[۶۸]

چالش ها و آینده پژوهی

اگرچه نانولوله‌های کربنی دارای پتانسیل‌های بسیاری در بهبود فرایندهای حال حاضر تصفیه آب و نمک‌زدایی و ایجاد شیوه‌های جدید برای انجام فرایندهای بسیار می‌باشند، ولی هم‌چنان چالش‌های بسیاری در استفاده از نانولوله‌های کربنی در فرایند آب وجود دارد که نیازمند بررسی‌های علمی و دقیق است. به‌طور نمونه هنوز هیچ درک اساسی در مورد اثرهای نانولوله کربنی بر سازه‌های غشایی و ارتباط آن‌ها با تغییر عملکرد غشا وجود ندارد. به‌طوری‌که بتوان سازوکار و عملکرد این نوع از غشاها را به‌طور کامل تبیین کرد.

روش‌های پراکنده‌سازی نانولوله‌های کربنی مانند بیش‌تر نانوذره‌ها هم‌چنان به مطالعه بیش‌تر نیازمند است. انباشتگی نانوذره‌ها در غلظت‌های بالا، همگن‌سازی دلخواه در شبکه‌ی پلیمری و دست‌یابی به روشی با درجه اطمینان مناسب از مشکل‌های تولید غشاهای دارای نانولوله کربنی در اندازه‌های بزرگ به‌شمار می‌آید.

در مورد سازگاری نانولوله‌های کربنی و ساختار آن‌ها با پلیمرهای کوناگون در دوام غشا، نوع عامل‌های سطحی بر روی CNT و تأثیر آن‌ها بر ویژگی‌های مکانیکی و الکتریکی غشا و میزان غلظت بهینه و تأثیر آن بر عملکرد غشا، پژوهش‌ها سیستماتیک وجود ندارد. هم‌چنین، با توجه به این‌که ویژگی نانولوله‌های کربنی با اندازه و شکل آن‌ها (قطر و طول و انتهای باز یا بسته) متغیر بوده و چگونگی قرارگرفتن و چیدمان آن‌ها در شبکه‌ی مواد مرکب ویژگی متفاوتی را به نانو مواد می‌بخشد، توجه به روش‌هایی که چیدمان این نانوذره‌ها را کنترل و تنظیم کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

از سوی دیگر از جمله ویژگی‌های مهم برای هر غشا تعیین شرایط گرفتگی و مقاومت آن در آلودگی‌های زیستی و بازیابی مؤثر آن می‌باشد. از آنجایی‌که تبیین سازوکار تعامل CNT با انواع آلاینده‌ها که منجر به گرفتگی می‌شود در آغاز راه توسعه می‌باشد و این‌که چه ویژگی‌هایی از نانولوله‌های کربنی را می‌تواند به‌کار گرفت تا روند گرفتگی زیستی را مختل سازد و فرایند بازیابی را تسریع کند، بنابراین در این حوزه نیز به بررسی و پژوهش‌های بیش‌تری نیاز است. از این رو به‌نظر می‌رسد چنانچه بتوان مبانی عملکرد نانولوله‌های کربنی در شبکه پلیمرها را به صورت شفاف تبیین کرد و تأثیر میزان غلظت و نوع نانولوله‌ها را بر بازده غشای مرکب به‌دست‌آمده تعیین

مواد مرکب به دو دسته‌ی کلی چیدمان در هنگام رویش^۱ (قرارگیری منظم نانوذره‌های کاتالیست بر روی بستر طوری‌که پس از رشد، توده‌های تشکیل شده از نانولوله‌ها دارای ردیف‌های منظم باشند مانند شاهای (VA-CNT) و مرتب‌سازی پس از رشد^۲ (مانند غشاهای mixed-CNT) تقسیم می‌شوند.

در شیوه نخست، تنها روش رشد ردیف‌شده‌ی CNTها با استفاده از کاتالیست‌های ردیف شده می‌باشد. در فرایندهای ردیف‌سازی پس از رشد، نانولوله‌های کربنی بعنوان یک افزودنی به ساختار ماده‌ی موردنظر افزوده شده و با روش‌های بسیار سعی می‌شود تا با تغییر و کنترل چیدمان و ردیف‌سازی نانولوله‌ها در شبکه‌ی ماده‌ی مرکب، ویژگی‌های ویژه و یگانه‌ای ایجاد کرد. در فرایندهای تولید غشاها پس از رشد در مقایسه با دسته‌ی اول محدودیت‌هایی چون شرایط سنتز نانولوله‌های کربنی مانند جنس بستر و دمای فرایند وجود ندارد و تنوع در محصول پایانی بسیار بیش‌تر است.

روش‌های ردیف‌سازی و چیدمان نانولوله‌های کربنی در ساختارهای مرکب بعد از رشد، به دوازده روش گوناگون تقسیم می‌شوند [۱۱]. در هر یک از این دوازده شیوه، متناسب با روش اتخاذ شده، از چهار نیروی مؤثر مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی و مغناطیسی استفاده می‌شود. این روش‌ها عبارتند از:

۱. کشش^۳ لایه‌ی پلیمری/نانولوله‌ی کربنی [۷۷، ۷۸]

۲. شکست^۴ [۸۵-۷۹]

۳. ردیف‌سازی اصطکاکی یا دکتر بلید (DB^۵) [۸۷، ۸۶]

۴. نانوالیاف / الکتروریسی (ES^۶) [۹۲-۸۸]

۵. روش‌های جانشانی لایه به لایه (LBL^۷) [۱۰۰-۹۳، ۲۰]

۶. جریان گاز بی‌اثر [۱۰۱]

۷. مولکول‌های بلور مایع (LC^۸) [۱۰۴-۱۰۲]

۸. فیلترکردن [۱۰۶، ۱۰۵]

۹. روش لانگمویر بلاجت (LB^۹) [۱۰۹-۱۰۷، ۱۰۰]

۱۰. امواج صوتی [۱۰۱، ۱۰۰، ۸۱]

۱۱. میدان الکتریکی [۱۱۶-۱۱۲]

۱۲. میدان مغناطیسی [۱۱۹-۱۱۷]

در جدول ۴ به صورت اختصاری عیب‌ها و برتری‌های هر کدام از روش‌ها بیان شده است.

(۱) in situ
(۳) Stretching
(۵) Doctor blade
(۷) Layer by layer
(۹) Langmuir blodgett

(۲) Ex situ
(۴) Fracture
(۶) Electrospinning
(۸) Liquid crystal

جدول ۴ روش‌های ردیف‌سازی و چیدمان CNTها در ساختار مواد مرکب

روش	نیروی مؤثر	فاز مؤثر	فایده‌ها	محدودیت‌ها
کشش	*M	§S	- درجه بالایی از ردیف‌سازی - بالا بودن سرعت فرایند	- اجرا در ابعاد وسیع
شکست	M	S	- آسان	- کنترل‌پذیری نه‌چندان آسان
دکتر بلید	M	S	- آسان - توانایی استفاده از زیرلایه‌های مختلف	- مخرب
فیلتر کردن	M	§§L	- آسان	- کند - تأثیر گذاری اندک
الکترورسی	‡E	S	- آسان - درجه بالای ردیف‌سازی - سریع	- غیرقابل اجرا برای همه‌ی پلیمرها - وابستگی به کیفیت پراکنده‌سازی نانولوله‌ها
لایه به لایه	M/‡CH	L/S	- توانایی ترکیب شدن با روش‌های دیگر - استفاده‌ی گسترده از مواد گوناگون و در شکل‌های گوناگون	- سازگاری مواد گوناگون در لایه‌های گوناگون
جریان گاز	M	L	- آسان	- اجرا در ابعاد وسیع
لانگمویر بلاجت	M/CH	L	- توانایی ترکیب شدن با روش‌های دیگر - مناسب برای ساخت ابزار الکترومغناطیسی در ابعاد بزرگ	- وابستگی به کیفیت پراکنده‌سازی نانولوله‌ها و برهم‌کنش‌های بین مولکولی
امواج صوتی	M	S	- توانایی ساخت ساختارهای مسطح در ابعاد بزرگ - سریع	- قابلیت اجرا برای مواد خاص و محدود (پلیمرهای ترموست با گرانش پایین)
میدان مغناطیسی	&MG	L/S	- ردیف‌سازی نانولوله‌های کربنی به صورت موقت و به‌طور کامل کنترل شده - درجه بالای ردیف‌سازی - استفاده آسان در ابزار الکترونیکی	- نمونه‌های کوچک - نیاز به میدان مغناطیسی قوی - غیرقابل اجرا در ابعاد صنعتی
میدان الکتریکی	E	L/S	- مانند میدان مغناطیسی	- نمونه‌های کوچک - نیاز به ولتاژهای بسیار بالا
بلورهای مایع	M/CH/E/MG	L	- استفاده از میدان‌های ضعیف برای ردیف‌سازی - استفاده آسان در ابزار الکترونیکی	- قابلیت اجرا برای مواد محدود - وابستگی به کیفیت ساخت نانولوله‌های کربنی

§Solid, §§Liquid, ‡Chemical, *Mechanical, &Magnetic, ‡Electrical

از غشاهایی از نانولوله‌های کربنی با چیدمان منظم و کنترل شده با پراکندگی دلخواه ایجاد نمود، می‌توان انتظار داشت پیش‌بینی‌های صورت گرفته در مورد ویژگی شگفت‌انگیز غشاهای ساخته شده

از نانولوله‌های کربنی در حد کمال به وقوع بپیوندد و مشکل‌های موجود بر سر راه فناوری‌های رایج غشایی مورد استفاده در کاربردهای آب و نمک‌زدایی برطرف شود.

فهرست نمادها

نام فارسی	نام لاتین	نام فارسی	نام لاتین	علامت
نیروی شیمیایی	Chemical force	گروه کربوکسیل	Carboxyl group	COOH
کلر	Chlorine	دکتر بلید	Doctor Blade	DB
مواد نانومرکب سرامیکی	Ceramic matrix nanocomposite	نیروی الکتریکی	Electrical force	E
نانولوله کربنی	Carbon nanotube	صافی‌های الکتروشیمیایی دارای CNT	Electrochemical CNT membrane	EC-CNT

علامت	نام لاتین	نام فارسی	علامت	نام لاتین	نام فارسی
PMNC	Polymer matrix nanocomposites	نانومواد مرکب با شبکه‌ی پلیمری	ES	Electrospinning	الکتروریسی
PP	Polypropylene	پلی پروپیلن	HA-CNT	Horizontally aligned CNT membrane	غشاهای دارای نانولوله کربنی با آرایش افقی
PS	Polystyrene	پلی استایرن	L	Liquid	مایع
PSF	Polysulfone	پلی سولفون	LBL	Layer by layer	لایه به لایه
PVDF	Polyvinylidene fluoride	پلی وینیلیدن فلورید	LC	Liquid crystal	کریستال مایع
S	Solid	جامد	M	Mechanical force	نیروی مکانیکی
SEM	Scanning electron microscope	میکروسکوپ الکترونی روبشی	MG	Magnetic force	نیروی مغناطیسی
SPSF	Sulfonated Polysulfone	پلی سولفون سولفونه	Mixed-CNT	Mixed CNT membranes	غشای دارای CNT مختلط
TFN	Thin film nanocomposite	نانوماده مرکب بایه‌ی نازک	MMNC	Metal matrix nanocomposite	نانومواد مرکب با شبکه‌ی فلزی
VA-CNT	Vertically aligned CNT	غشاهای دارای نانولوله کربنی با آرایش عمودی	MWCNT	Multi walled carbon nanotube	نانولوله کربنی چند دیواره
			Na	Sodium	یون سدیم
			Na ₂ SO ₄	Sodium sulfate	سولفات سدیم
			OH	hydroxyl group	گروه هیدروکسیل
			PA	Polyamide	پلی آمید
			PAN	Polyacrylonitrile	پلی آکریلونیتریل
			PA-RO	Polyamide reverse osmosis	غشای اسمز معکوس پلی آمیدی
			PES	Polyethersulfone	پلی اتر سولفون
			PMMA	Polymethyl methacrylate	پلی متیل متاکریلیت

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۴

مراجع

- [1] Das R., Ali M.E., Hamid S.B.A., Ramakrishna S., Chowdhury Z.Z., Carbon Nanotube Membranes for Water Purification: A Bright Future in Water Desalination. *Desalination*, **336**: 97-109 (2014).
- [2] Khaksar E., Afarani M.S., Samimi A., In Situ Solvothermal Crystallization of Tio2 Nanostructure on Alumina Granules for Photocatalytic Wastewater Treatment. *J Journal of Materials Engineering*, **23(1)**: 92-100 (2014).
- [3] Shayesteh M., Samimi A., Shafiee Afarani M., Khorram M., Synthesis of Titania-Γ-Alumina Multilayer Nanomembranes on Performance-Improved Alumina Supports for Wastewater Treatment. *Desalination and Water Treatment*, **57(20)**: 9115-9122 (2016).
- [4] Zheng J., Li M., Yu K., Hu J., Zhang X., Wang L., Sulfonated Multiwall Carbon Nanotubes Assisted Thin-Film Nanocomposite Membrane with Enhanced Water Flux and Anti-Fouling Property. *Journal of Membrane Science*, **524**: 344-353 (2017).
- [5] Nan Shen J., Chao Yu C., Min Ruan H., Jie Gao C., Van Der Bruggen B., Preparation and Characterization of Thin-Film Nanocomposite Membranes Embedded with Poly (Methyl

- Methacrylate) Hydrophobic Modified Multiwalled Carbon Nanotubes by Interfacial Polymerization. *Journal of Membrane Science*, **442**: 18-26 (2013).
- [6] Madaeni S.S., Akbarzadeh Arbatan T., Preparation and Characterization of Microfiltration Membrane Embedded with Silver Nano-Particles. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **29(4)**: 105-111 (2010).
- [7] Kambarani M., Bahmanyar H., Mousavian M.A., Mousavi SM, Crossflow Filtration of Sodium Chloride Solution by A Polymeric Nanofilter: Minimization of Concentration Polarization by a Novel Backpulsing Method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35(4)**: 135-141 (2016).
- [8] Lau W.J., Ismail A.F., Misdan N., Kassim M.A., A Recent Progress in Thin Film Composite Membrane: A Review. *Desalination*, **287**: 190-199 (2012).
- [9] Azelee I.W., Goh P., Lau W., Ismail A., Facile Acid Treatment of Multiwalled Carbon Nanotube-Titania Nanotube Thin Film Nanocomposite Membrane for Reverse Osmosis Desalination. *Journal of Cleaner Production*, **181**: 517-526 (2018).
- [10] Tofighy M.A., Shirazi Y., Mohammadi T., Pak A., Salty Water Desalination Using Carbon Nanotubes Membrane. *Chemical Engineering Journal*, **168(3)**: 1064-1072 (2011).
- [11] Beigmoradi R.S., Mohebbi-Kalhari D., Engineering of Oriented Carbon Nanotubes in Composite Materials. *Beilstein J Nanotechnol*, **9**: 415-435 (2018).
- [12] Taleshi F., Yousefi M., Removal of Cd²⁺ from Aqueous Solution by Nickel Oxide/CNT Nanocomposites. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **38(1)**: 141-145 (2019).
- [۱۳] بیگمردی ر، "خالص سازی و مشخصه سازی نانو لوله‌های کربنی". دانشگاه اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد (۱۳۸۸).
- [14] Roy K., Mukherjee A., Maddela N.R., Chakraborty S., Shen B., Li M., Du D., Peng Y., Lu F., García Cruzatty L.C., Outlook on The Bottleneck of Carbon Nanotube in Desalination and Membrane-Based Water Treatment—A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8(1)**: 103572 (2020).
- [15] Ali S., Rehman S.A.U., Luan H.-Y., Farid M.U., Huang H., Challenges and Opportunities in Functional Carbon Nanotubes for Membrane-Based Water Treatment and Desalination. *Science of the Total Environment*, **646**: 1126-1139 (2019).
- [16] Wang Y., Huang H., Wei X., Influence of Wastewater Precoagulation on Adsorptive Filtration of Pharmaceutical and Personal Care Products by Carbon Nanotube Membranes. *Chemical Engineering Journal*, **333**: 66-75 (2018).
- [17] Antunes E.F., Lobo A.O., Corat E.J., Trava-Airoldi V.J., Influence of Diameter in the Raman Spectra of Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon*, **45(5)**: 913-921 (2007).
- [18] Wu M.-B., Lv Y., Yang H.-C., Liu L.-F., Zhang X., Xu Z.-K., Thin Film Composite Membranes Combining Carbon Nanotube Intermediate Layer and Microfiltration Support for High Nanofiltration Performances. *Journal of Membrane Science*, **515**: 238-244 (2016).

- [19] Zhao H., Qiu S., Wu L., Zhang L., Chen H., Gao C., Improving the Performance of Polyamide Reverse Osmosis Membrane by Incorporation of Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Membrane Science*, **450**: 249-256 (2014).
- [20] Zhao H., Zhou Z., Dong H., Zhang L., Chen H., Hou L., A Facile Method to Align Carbon Nanotubes on Polymeric Membrane Substrate. *Scientific Reports*, **3**: 3480 (2013).
- [۲۱] بیگمردی ر، "مطالعه بر روی ساخت یک غشای لایه‌ی نازک مرکب شامل نانولوله‌های کربنی ردیف شده به روش ریزسازی الکترویهیدرودینامیکی برای کاربرد در تصفیه آب"، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان (۱۳۹۷)
- [22] Goh K., Karahan H.E., Wei L., Bae T.-H., Fane A.G., Wang R., Chen Y., Carbon Nanomaterials for Advancing Separation Membranes: A Strategic Perspective. *Carbon*, **109**: 694-710 (2016).
- [23] Goh P.S., Ismail A.F., Ng B.C., Carbon Nanotubes for Desalination: Performance Evaluation and Current Hurdles. *Desalination*, **308**: 2-14 (2013).
- [24] Upadhyayula V.K.K., Deng S., Mitchell M.C., Smith G.B., Application of Carbon Nanotube Technology for Removal of Contaminants in Drinking Water: A Review. *Science of the Total Environment*, **408(1)**: 1-13 (2009).
- [25] Shokrgozar Eslah S., Shokrollahzadeh S., Moini Jazani O., Samimi A., Forward Osmosis Water Desalination: Fabrication of Graphene Oxide-Polyamide/Polysulfone Thin-Film Nanocomposite Membrane with High Water Flux and Low Reverse Salt Diffusion. *J. Separation Science Technology*, **53(3)**: 573-583 (2018).
- [26] Zarei A.R., Pourabdollahi H., Synthesis of Carbon Nanotubes on Cerium-Substituted Barium Ferrite Substrate by Chemical Vapor Deposition for Preparation of a Microwave Absorbing Nanocomposite. *Iranian Journal of Chemistry And Chemical Engineering (IJCCE)*: **39(1)**:1-10 (2020).
- [27] Davood Abadi Farahani M.H., Vatanpour V., Polymer/Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes for Water Purification. In: "Nanoscale Materials in Water Purification". Edited by Thomas S, Pasquini D., Leu S.-Y., Gopakumar D..A: Elsevier; 87-110 (2019).
- [28] Khamseh S., Abdollahzadeh Davani F., Samimi A., the Effects of RF-Sputtered TiO₂ Top Layer on Pore Structure of Composite Ceramic Membranes. *Surface and Coatings Technology*, **258**: 1256-1258 (2014).
- [۲۹] جعفری نژاد ش، ابوالقاسمی ح، احمدی س.ج، قربانیان س، ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۰ (۲): ۶۱-۶۷ (۱۳۹۰)
- [30] Almasi D., Abbasi K., Sultana N., Lau W.J., Study on TiO₂ Nanoparticles Distribution in Electrospun Polysulfone/TiO₂ Composite Nanofiber. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36(2)**: 49-53 (2017).
- [31] Yang G., Xie Z., Cran M., Ng D., Gray S., Enhanced Desalination Performance of Poly (Vinyl Alcohol)/Carbon Nanotube Composite Pervaporation Membranes via Interfacial Engineering. *Journal of Membrane Science*, **579**: 40-51 (2019).

- [32] Feng J., Ding H., Ren C., Ma Y., Pumping of Water by Rotating Chiral Carbon Nanotube. *Nanoscale*, **6(22)**: 13606-13612 (2014).
- [33] Tu Q., Yang Q., Wang H., Li S., Rotating Carbon Nanotube Membrane Filter for Water Desalination. *Scientific Reports*, **6**: 26183 (2016).
- [34] Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y., Park S.-J., Lee W.R., A Review on Carbon Nanotubes and Graphene as Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**: 11-25 (2015).
- [35] Safadi B., Andrews R., Grulke E., Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Thin Films. *Journal of Applied Polymer Science*, **84(14)**: 2660-2669 (2002).
- [36] Ahmadi M., Jahanmardi R., Mohammadzade M., Preparation of PMMA/Mwnts Nanocomposite Microcellular Foams by In-Situ Generation of Supercritical Carbon Dioxide. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35(2)**: 63-72 (2016).
- [37] Gupta T.K., Kumar S., Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites. In: "Carbon Nanotube-Reinforced Polymers". Elsevier; 61-81 (2018).
- [38] Suhr J., Zhang W., Ajayan P.M., Koratkar N.A., Temperature-Activated Interfacial Friction Damping in Carbon Nanotube Polymer Composites. *Nano Letters*, **6(2)**: 219-223 (2006).
- [39] De Oliveira A.D., Beatrice C.A.G., Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller. in: "Nanocomposites-Recent Evolutions", Intechopen; (2018).
- [40] Kanoun O., Müller C., Benchirouf A., Sanli A., Dinh T., Al-Hamry A., Bu L., Gerlach C., Bouhamed A., Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors. *Sensors*, **14(6)**: 10042-10071 (2014).
- [41] Kanoun O., Müller C., Benchirouf A., Sanli A., Gerlach C., Bouhamed A., Carbon Nanotube Polymer Composites for High Performance Strain Sensors. "2015 1st Workshop on Nanotechnology In Instrumentation and Measurement (NANOFIM)": 1-4 (2015).
- [42] Kaur G., Adhikari R., Cass P., Bown M., Evans M.D.M., Vashi A.V., Gunatillake P., Graphene/Polyurethane Composites: Fabrication and Evaluation of Electrical Conductivity, Mechanical Properties and Cell Viability. *RSC Advances*, **5(120)**: 98762-98772 (2015).
- [43] Liu Y., Kumar S., Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers—A Review. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6(9)**: 6069-6087 (2014).
- [44] Morgan R.W., Rosario A.G., Effect of Processing on The Properties and Morphology of MWCNT-Polymer Networks. *Materials Research Express*: (2020).
- [45] Fawaz J., Mittal V., Polymer Nanotube Nanocomposites, A Review of Synthesis Methods, Properties and Applications. *Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications*. 1-44 (2014).
- [46] Verma P., Saini P., Malik R.S., Choudhary V., Excellent Electromagnetic Interference Shielding and Mechanical Properties of High Loading Carbon-Nanotubes/Polymer Composites Designed Using Melt Recirculation Equipped Twin-Screw Extruder. *Carbon*, **89**: 308-317 (2015).

- [47] Ihsanullah: Carbon Nanotube Membranes for Water Purification, Developments, Challenges, and Prospects for the Future. *Separation and Purification Technology*, **209**: 307-337 (2019).
- [48] Wu Y., Xia Y., Jing X., Cai P., Igalavithana A.D., Tang C., Tsang D.C.W., Ok Y.S., Recent Advances in Mitigating Membrane Biofouling Using Carbon-Based Materials. *Journal of Hazardous Materials*, **382**: 120976 (2020).
- [49] Lee B., Baek Y., Lee M., Jeong D.H., Lee H.H., Yoon J., Kim Y.H., A Carbon Nanotube Wall Membrane for Water Treatment. *Nature Communications*, **6**: 7109 (2015).
- [50] Pendergast M.M., Hoek E.M., A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies. *Energy & Environmental Science*, **4(6)**: 1946-1971 (2011).
- [51] Yang H.Y., Han Z.J., Yu S.F., Pey K.L., Ostrikov K., Karnik R., Carbon Nanotube Membranes with Ultrahigh Specific Adsorption Capacity for Water Desalination and Purification. *Nature Communications*, **4**: 2220 (2013).
- [52] Baek Y., Kim C., Seo D.K., Kim T., Lee J.S., Kim Y.H., Ahn K.H., Bae S.S., Lee S.C., Lim J., High Performance and Antifouling Vertically Aligned Carbon Nanotube Membrane for Water Purification. *Journal of Membrane Science*, **460**: 171-177 (2014).
- [53] Takizawa Y., Inukai S., Araki T., Cruz-Silva R., Uemura N., Morelos-Gomez A., Ortiz-Medina J., Tejima S., Takeuchi K., Kawaguchi T., Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9(37)**: 32192-32201 (2017).
- [54] Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A.M., Laoui T., Al-Marri M.J., Nasser M.S., Khraisheh M., Atieh M.A., Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Advanced Carbon Nanotubes: Critical Review of Adsorption Applications. *Separation and Purification Technology*, **157**: 141-161 (2016).
- [55] Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X., Carbon Nanotubes as Adsorbents in Environmental Pollution Management: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **170(2)**: 395-410 (2011).
- [56] Morgan K., Engineered Carbon Nanotube Membranes May Help Solve Our Growing Demand for Desalination, Online Web Page: <https://www.elsevier.com/connect/atlas-award-quenching-the-worlds-thirst-for-seawater>
- [57] Goh P.S., Wong T.W., Lim J.W., Ismail A.F., Hilal N., Innovative and Sustainable Membrane Technology for Wastewater Treatment and Desalination Application. In: "Innovation Strategies in Environmental Science". Edited by Galanakis C.M.: Elsevier, 291-319 (2020):.
- [58] Sharma M., Sharma A., Polymer Nanocomposite Membranes for Water Treatment. in: "Intelligent Communication, Control and Devices". Springer; 865-874 (2020).
- [59] Ali Z., Ahmad R., Nanotechnology for Water Treatment. In: "Environmental Nanotechnology" Volume 3. Springer International Publishing; 143-163 (2020).
- [60] Kalra A., Garde S., Hummer G., Osmotic Water Transport Through Carbon Nanotube Membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **100(18)**: 10175 (2003).

- [61] Corry B., Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination. *The Journal of Physical Chemistry B*, **112(5)**: 1427-1434 (2008).
- [62] Fornasiero F., Park H.G., Holt J.K., Stadermann M., Grigoropoulos CP, Noy A, Bakajin O, Ion Exclusion by Sub-2-Nm Carbon Nanotube Pores. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105(45)**: 17250 (2008).
- [63] Das R., Abd Hamid S.B., Ali M.E., Ismail A.F., Annuar M.S.M., Ramakrishna S, Multifunctional Carbon Nanotubes in Water Treatment: the Present, Past and Future. *Desalination*, **354**: 160-179 (2014).
- [64] Ahn C.H., Baek Y., Lee C., Kim S.O., Kim S., Lee S., Kim S.-H., Bae S.S., Park J., Yoon J., Carbon Nanotube-Based Membranes: Fabrication and Application To Desalination. *Journal of Industrial And Engineering Chemistry*, **18(5)**: 1551-1559 (2012).
- [65] Dumée L., Germain V., Sears K., Schütz J., Finn N., Duke M., Cerneaux S., Cornu D., Gray S., Enhanced Durability and Hydrophobicity of Carbon Nanotube Bucky Paper Membranes in Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, **376(1)**: 241-246 (2011).
- [66] Zarrabi H., Yekavalangi M.E., Vatanpour V., Shokravi A., Safarpour M., Improvement in Desalination Performance of Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane Using Amine-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube. *Desalination*, **394**: 83-90 (2016).
- [67] Gumbi N.N., Li J., Mamba B.B., Nxumalo E.N., Relating The Performance of Sulfonated Thin-Film Composite Nanofiltration Membranes to Structural Properties of Macrovoid-Free Polyethersulfone/Sulfonated Polysulfone/O-MWCNT Supports. *Desalination*, **474**: 114176 (2020).
- [68] Vatanpour V., Esmaeili M., Farahani M.H.D.A., Fouling Reduction and Retention Increment of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes Embedded by Amine-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Membrane Science*, **466**: 70-81 (2014).
- [69] Kim E.-S., Hwang G., El-Din M.G., Liu Y., Development of Nanosilver and Multi-Walled Carbon Nanotubes Thin-Film Nanocomposite Membrane for Enhanced Water Treatment. *Journal of Membrane Science*, **394**: 37-48 (2012).
- [70] Alshahrani A.A., Algamdi M.S., Alshaimi I.H., Nghiem L.D., Tu K.L., Al-Rawajfeh A.E., Panhuis M, the Rejection of Mono- and Di-Valent Ions From Aquatic Environment by MWNT/Chitosan Bucky paper Composite Membranes: Influences of Chitosan Concentrations. *Separation and Purification Technology*, **234**: 116088 (2020).
- [71] Zhu B., Kou H., Liu Z., Wang Z., Macharia D.K., Zhu M., Wu B., Liu X., Chen Z., Flexible and Washable CNT-Embedded PAN Nonwoven Fabrics for Solar-Enabled Evaporation and Desalination of Seawater. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11(38)**: 35005-35014 (2019).
- [72] Lee J.-G., Lee E.-J., Jeong S., Guo J., An A.K., Guo H., Kim J., Leiknes T., Ghaffour ., Theoretical Modeling and Experimental Validation of Transport and Separation Properties of

- Carbon Nanotube Electrospun Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, **526**: 395-408 (2017).
- [73] Farahbakhsh J., Delnavaz M., Vatanpour V., Investigation of Raw and Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes in Fabrication of Reverse Osmosis Polyamide Membranes for Improvement in Desalination and Antifouling Properties. *Desalination*, **410**: 1-9 (2017).
- [74] Vatanpour V., Zoqi N., Surface Modification of Commercial Seawater Reverse Osmosis Membranes by Grafting of Hydrophilic Monomer Blended with Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes. *Applied Surface Science*, **396**: 1478-1489 (2017).
- [75] Kim H.J., Baek Y., Choi K., Kim D.-G., Kang H., Choi Y.-S., Yoon J., Lee J.-C., the Improvement of Antibiofouling Properties of a Reverse Osmosis Membrane by Oxidized CNTs. *Rsc Advances*, **4(62)**: 32802-32810 (2014).
- [76] Chan W.-F., Chen H.-Y., Surapathi A., Taylor M.G., Shao X., Marand E., Johnson J.K., Zwitterion Functionalized Carbon Nanotube/Polyamide Nanocomposite Membranes for Water Desalination. *Acs Nano*, **7(6)**: 5308-5319 (2013).
- [77] Jin L., Bower C., Zhou O., Alignment of Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix By Mechanical Stretching. *Applied Physics Letters*, **73(9)**: 1197-1199 (1998).
- [78] Iakoubovskii K., Techniques of Aligning Carbon Nanotubes. *Central European Journal of Physics*, **7.4**: 645-653 (2009).
- [79] Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P., Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix: A Review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **49(4)**: 89-112 (2005).
- [80] Sun X., Chen T., Yang Z., Peng H., The Alignment of Carbon Nanotubes: an Effective Route to Extend Their Excellent Properties to Macroscopic Scale. *Accounts of Chemical Research*, **46(2)**: 539-549 (2013).
- [81] Haslam M.D., Raeymaekers B., Aligning Carbon Nanotubes Using Bulk Acoustic Waves to Reinforce Polymer Composites. *Composites Part B: Engineering*, **60**: 91-97 (2014).
- [82] Chen W., Tao X., Production and Characterization of Polymer Nanocomposite with Aligned Single Wall Carbon Nanotubes. *Applied Surface Science*, **252(10)**: 3547-3552 (2006).
- [83] Ren Z., Lan Y., Wang Y., Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices: Springer Science & Business Media; (2012).
- [84] Cooper C.A., Ravich D., Lips D., Mayer J., Wagner H.D., Distribution and Alignment of Carbon Nanotubes and Nanofibrils in A Polymer Matrix. *Composites Science and Technology*, **62(7)**: 1105-1112 (2002).
- [85] Paul C.P. Watts S.M.L., Ernest Mendoz S., Ravi P. Silva, Polymer Supported Carbon Nanotube Arrays for Field Emission and Sensor Devices. *Applied Physics Letters*, **89(10)**: 103113 (2006).
- [86] Lanticse L.J., Tanabe Y., Matsui K., Kaburagi Y., Suda K., Hoteida M., Endo M., Yasuda E., Shear-Induced Preferential Alignment of Carbon Nanotubes Resulted in Anisotropic Electrical Conductivity of Polymer Composites. *Carbon*, **44(14)**: 3078-3086 (2006).

- [87] Dan B., Irvin G.C., Pasquali M., Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films. *ACS Nano*, **3(4)**: 835-843 (2009).
- [88] Beigmoradi R., Samimi A., Mohebbi-Kalhari D., Fabrication of Polymeric Nanofibrous Mats with Controllable Structure and Enhanced Wetting Behavior Using One-Step Electrospinning. *Polymer*, **143**: 271-280 (2018).
- [89] Yao J., Bastiaansen C.W., Peijs T., High Strength and High Modulus Electrospun Nanofibers. *Fibers*, **2(2)**: 158-186 (2014).
- [90] Kuzmenko V., Kalogeropoulos T., Thunberg J., Johannesson S., Hägg D., Enoksson P., Gatenholm P., Enhanced Growth of Neural Networks on Conductive Cellulose-Derived Nanofibrous Scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, **58**: 14-23 (2016).
- [91] Dai Y., Yao J., Song Y., Liu X., Wang S., Yuan Y., Enhanced Performance of Immobilized Laccase in Electrospun Fibrous Membranes by Carbon Nanotubes Modification and its Application for Bisphenol A Removal from Water. *Journal of Hazardous Materials*, **317**: 485-493 (2016).
- [92] Saleem H., Trabzon L., Kilic A., Zaidi S.J., Recent Advances in Nanofibrous Membranes: Production and Applications in Water Treatment and Desalination. *Desalination*, **478**: 114-178 (2020).
- [93] Zhang L., Xu W., Luo X.G., Wang J.N., High-Performance Carbon Nanotube Based Composite Film from Layer-By-Layer Deposition. *Carbon*, **90**: 215-221 (2015).
- [94] Yu B., Liu X., Cong H., Wang Z., Lian Y., Tang J., Fabrication of Stable Ultrathin Transparent Conductive Carbon Nanotube Micropatterns Using Layer-by-Layer Self-Assembly. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **23(4)**: 320-325 (2015).
- [95] Wang B., Liu L., Huang L., Chi L., Liang G., Yuan L., Gu A., Fabrication and Origin of High-K Carbon Nanotube/Epoxy Composites with Low Dielectric Loss Through Layer-by-Layer Casting Technique. *Carbon*, **85**: 28-37 (2015).
- [96] Liu Y., Liu Y., Feng H., Wu Y., Joshi L., Zeng X., Li J., Layer-By-Layer Assembly of Chemical Reduced Graphene and Carbon Nanotubes for Sensitive Electrochemical Immunoassay. *Biosensors and Bioelectronics*, **35(1)**: 63-68 (2012).
- [97] Liu L., Son M., Chakraborty S., Bhattacharjee C., Choi H., Fabrication of Ultra-Thin Polyelectrolyte/Carbon Nanotube Membrane by Spray-Assisted Layer-By-Layer Technique: Characterization and Its Anti-Protein Fouling Properties for Water Treatment. *Desalination and Water Treatment*, **51(31-33)**: 6194-6200 (2013).
- [98] Yildiz O., Bradford P.D., Aligned Carbon Nanotube Sheet High Efficiency Particulate Air Filters. *Carbon*, **64**: 295-304 (2013).
- [99] Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W., Bradford P.D., Liu W., Tucker D.S., Cai W., Wang H., Yuan F.G., Zhu Y.T., Ultrastrong, Stiff and Multifunctional Carbon Nanotube Composites. *Materials Research Letters*, **1(1)**: 19-25 (2013).

- [100] Giancane G., Bettini S., Valli L., State of Art in the Preparation, Characterisation and Applications of Langmuir–Blodgett Films of Carbon Nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **354(1)**: 81-90 (2010).
- [101] James Hedberg L.D., Jun Jiao, Air Flow Technique for Large Scale Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes on Various Substrates. *Applied Physics Letters*, 86(14): 143111 (2005).
- [102] Lisetski L., Soskin M., Lebovka N., Carbon Nanotubes in Liquid Crystals: Fundamental Properties and Applications. *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Springer, **243-297** (2015).
- [103] Lagerwall J.P.F., Scalia G., Haluska M., Dettlaff-Weglikowska U., Giesselmann F., Roth S., Simultaneous Alignment and Dispersion of Carbon Nanotubes with Lyotropic Liquid, Crystals. *Physica Status Solidi (B)*, **243(13)**: 3046-3049 (2006).
- [104] Zakri C., Poulin P., Nematic Phase Formation in Suspensions of Carbon Nanotubes. in: "Liquid Crystals with Nano and Microparticles". World Scientific; **775-796** (2017).
- [105] Deheer W.A., Bacsá W.S., Châtelain A., Gerfin T., Humphrey-Baker R., Forro L., Ugarte D, Aligned Carbon Nanotube Films: Production and Optical and Electronic Properties. *Science*, **268(5212)**: 845-847 (1995).
- [106] King B., Panchapakesan B., Vacuum Filtration Based Formation of Liquid Crystal Films of Semiconducting Carbon Nanotubes and High Performance Transistor Devices. *Nanotechnology*, **25(17)**: 175201 (2014).
- [107] Cesano F., Scarano D., Dispersion of Carbon-Based Materials (Cnts, Graphene) in Polymer Matrices. in: "Carbon for Sensing Devices". Springer, 43-75 (2015).
- [108] Kędzierski K., Barszcz B., Biadasz A., Matczak M., Wróbel D., Preparation and Studies of Transparent Conductive Monolayers of Multiwall Carbon Nanotubes on Quartz and Flexible Polymer with the Use of Modified Langmuir Technique. *Progress in Organic Coatings*, **86**: 86-95 (2015).
- [109] Fu Y.-R., Zhang S., Chen M., Qian D.-J., Morphology and Electrochemical Properties of Amphiphilic Viologen Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids in Langmuir–Blodgett Films. *Thin Solid Films*, **520(23)**: 6994-7001 (2012).
- [110] Ding X., Li P., Lin S.-C.S., Stratton Z.S., Nama N., Guo F., Slotcavage D., Mao X., Shi J., Costanzo F. Huang, T.J., Surface Acoustic Wave Microfluidics. *Lab. on a Chip*, **13(18)**: 3626-3649 (2013).
- [111] Zeng Q., Li L., Ma H.L., Xu J., Fan Y., Wang H., A Non-Contact Strategy for Controlled Enrichment, Manipulation, and Separation of Carbon Nanotubes by Surface Acoustic Waves. **102(21)**: 213106 (2013).
- [112] Ubrig N., Shaver J., Parra-Vasquez A.N.G., Pasquali M., Kono J., Fagan J., Portugall O., Dynamic Alignment of Single-Walled Carbon Nanotubes in Pulsed Magnetic Fields. *Journal of Low Temperature Physics*, **159(1-2)**: 262-266 (2010).

- [113] Sengezer E.C., Seidel G.D., Bodnar R.J., Phenomenological Characterization of Fabrication of Aligned Pristine-SWNT and COOH-SWNT Nanocomposites *via* Dielectrophoresis under AC Electric Field. *Polymer Composites*, **36(7)**: 1266-1279 (2015).
- [114] Lemieux M.C., Roberts M., Barman S., Jin Y.W., Kim J.M., Bao Z., Self-Sorted, Aligned Nanotube Networks for Thin-Film Transistors. *Science*, **321(5885)**: 101-104 (2008).
- [115] Shekhar S., Stokes P., Khondaker S.I., Ultrahigh Density Alignment of Carbon Nanotube Arrays by Dielectrophoresis. *ACS Nano*, **5(3)**: 1739-1746 (2011).
- [116] Beigmoradi R., Aghamiri F., The Effects of Suspending Medium on Dielectrophoretic Systems for Separating and Sorting Carbon Nanotubes. *Journal of Particle Science & Technology*:(2019) [In Press].
- [117] Tsuda K., Sakka Y., Simultaneous Alignment and Micropatterning of Carbon Nanotubes Using Modulated Magnetic Field. *Science and Technology of Advanced Materials*, **10(1)**: 014603 (2009).
- [118] Steinert B.W., Dean D.R., Magnetic Field Alignment and Electrical Properties of Solution Cast PET–Carbon Nanotube Composite Films. *Polymer*, **50(3)**: 898-904 (2009).
- [119] Mei L.-Y., Song P., Liu Y.-Q., Magnetic-Field-Assisted Electrospinning Highly Aligned Composite Nanofibers Containing Well-Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, **132(22)**: (2015).