

## پلیمرها و حلال‌های مورد استفاده در ساخت غشا: مروری متمرکز بر توسعه پایدار غشا

فرزاد مهرجو\*

گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، مرکز آموزش عالی کاشمر، کاشمر، ایران

### چکیده ...

فناوری غشایی به دلیل سهولت نسبی در ساخت و بهره‌برداری، نرخ‌گزینش‌پذیری بالا و عدم احیای جاذب، یک دهه در جداسازی مایع و گاز مورد استفاده شده است. غشاها را می‌توان بر اساس ماده سنتز طبقه‌بندی کرد و به غشاهای آلی (پلیمری) و غیرآلی تقسیم می‌شوند. روش‌های مختلفی برای ساخت غشاهای پلیمری با روش جداسازی فاز ناشی از حلال (Nonsolvent Induced Phase Separation) که یکی از پرکاربردترین آن‌ها است، استفاده شده است. در NIPS، یک حلال یا مخلوط حلال برای حل کردن یک پلیمر یا مخلوط پلیمری مورد نیاز است. N متیل ۲ پیرولیدین (N-methyl-2-pyrrolidone)، دی‌متیل استامید (Dimethylacetamide)، دی‌متیل فرمامید (Dimethylformamide) و سایر حلال‌های مشتق شده از نفت معمولاً برای حل کردن برخی از پلیمرهای نفتی استفاده می‌شوند. با این حال، این اجزا ممکن است اثرات منفی بر محیط‌زیست و سلامت انسان داشته باشند. بنابراین، استفاده از اجزای سبزتر و کمتر سمی برای افزایش پایداری ساخت غشا از اهمیت بالایی برخوردار است. ساختار شیمیایی غشاها تحت تأثیر استفاده از حلال‌ها، پلیمرهای مختلف یا تفاوت در مقیاس ساخت قرار نمی‌گیرد. از سوی دیگر، ساختار منافذ غشا و زبری سطح می‌تواند به دلیل تفاوت در نرخ‌های انتشار مرتبط با انتشار حلال‌ها/کامک حلال‌های مختلف در غیرحلال و با تفاوت در زمان تبخیر تغییر کند. بنابراین، در این بررسی، حلال‌ها و پلیمرهای دخیل در فرایند ساخت غشاها پیشنهاد شده‌اند که با جایگزین‌های سبزتر/کمتر سمی جایگزین شوند. روش‌ها و امکان‌سنجی تولید غشای پلیمری سبز نیز مورد بررسی قرار گرفت.

### واژه‌های کلیدی:

غشاهای پلیمری،  
حلال مشتق زیستی،  
جداسازی فاز ناشی از  
غیرحلال،  
ساخت غشا،  
افزایش مقیاس

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mehrjo@kashmar.ac.ir

## ۱ مقدمه

فناوری غشایی به دلیل سهولت نسبی در ساخت و بهره‌برداری، نرخ‌گزینش‌پذیری بالا و عدم احیای جاذب، یک دهه در جداسازی مایع و گاز مورد استفاده قرار گرفته است. به‌طور خاص، غشاها نقش مهمی را در نمک‌زدایی، تصفیه آب و کاربردهای صنایع غذایی و دارویی ایفا کرده‌اند. غشاها را می‌توان بر اساس ماده سنتز طبقه‌بندی کرد و به غشاهای آلی (پلیمری) و غیرآلی تقسیم می‌شوند. غشاهای آلی آن‌هایی هستند که از پلیمرهای مصنوعی مبتنی بر نفت، از جمله پلی‌سولفون (Polysulfone)، پلی‌اتر سولفون (Polyethersulfone) و پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (Polyvinylidene Fluoride) ساخته شده‌اند. در حالی که غشاهای معدنی شامل سرامیک، غربال مولکولی کربن، زئولیت، سیلیس بی‌شکل (Amorphous) و غیره هستند. اکثر غشاهای صنعتی از پلیمرهای مصنوعی یا طبیعی تشکیل شده‌اند. علاوه بر این، مقادیر قابل توجهی از حلال‌های آلی در طول ساخت غشا برای انحلال پلیمر استفاده می‌شود [۱]. حلال‌های مرسوم مشتق از نفت بوده، شامل دی‌متیل‌فرمامید (Dimethylformamide)، N-متیل ۲ پیرولیدین (NMP) و دی‌متیل-استامید (DMAC) هستند. با این حال، این جز به‌طور قابل توجهی مانع از پایداری غشاها می‌شود. به‌طور خاص، حلال‌های مرسوم مورد استفاده در مراحل سنتز و پس از سنتز می‌توانند تأثیر منفی بر ایمنی عملیاتی و هزینه‌ها، محیط‌زیست و سلامت انسان داشته باشند [۲-۴]. حلال‌ها به دلیل خطراتی که دارند نیاز به اقدامات کنترلی تخصصی دارند. بنابراین، نیاز به حلال‌ها و پلیمرهای سبزتر، سمیت کم و پایداری، تحقیقات قابل توجهی را در مورد پردازش مواد اولیه تجدیدپذیر برای به دست آوردن مولکول‌های بنیادی و محصولات نهایی پایین‌دستی برانگیخته است. توسعه و استفاده از حلال‌های سبز به بازار جهانی حلال‌ها که حدود ۲۰ میلیون تن متریک و میلیاردها دلار بوده است، این امکان را می‌دهد تا با اهداف توسعه پایدار سازمان ملل متحد برای سال ۲۰۳۰، مانند ادغام پلیمرهای سبز مطابقت داشته باشد [۵-۷]. استفاده از اجزای تجدیدپذیر مشتق‌شده از زیست‌توده، که با کاربردهای غذایی رقابت نمی‌کند، هم خواسته‌های مصرف‌کننده و هم تقاضاهای قانونی را با توجه به پایداری برآورده می‌کند.

این تحقیق به بررسی پیشرفت‌ها در توسعه و عملکرد پایدار غشا پرداخته است. به‌طور خاص، این پیشرفت‌ها برای غشاهای پلیمری از نظر روش‌های جداسازی فاز، پلیمرها و حلال‌ها به دلیل استفاده رایج آن‌ها مورد بحث قرار گرفته است. علاوه بر ساخت غشا، ارزیابی برهم‌کنش‌های پلیمر-حلال، میزان پایداری

و روش‌های افزایش مقیاس جنبه‌های حیاتی هستند که مورد بررسی قرار می‌گیرند.

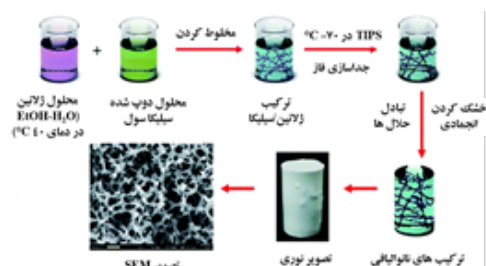
## ۲ ساخت غشا ۱-۲ روش‌های ساخت

### ۱-۱-۲ پلیمری شدن سطحی

در حالی که شیوه‌های جداسازی فاز به‌طور گسترده برای ساخت غشاهای ریزصافش (Microfiltration)، فراصافش (Ultrafiltration) و نانوصافش (Nanofiltration) استفاده می‌شود، روش استاندارد طلایی برای اسمز معکوس (Reverse Osmosis) و برای غشاهای نانوصافش (NF) کامپوزیت لایه نازک، پلیمری شدن سطحی است. توسعه غشاهای پلی‌آمیدی بسیار نازک از طریق پلیمری شدن سطحی دستاوردی پیشگامانه بود که پایه و اساس غشاهای نمک‌زدایی تجاری نوین را ایجاد کرد. انتشار آمین به محلول آلی با کلرید آسپیل یا سایر مونومرهای بسیار واکنش‌پذیر منجر به تشکیل غشای پلیمری متراکم می‌شود. غشای حاصل غشای کامپوزیت لایه نازک نامیده می‌شود. همان‌طور که لایه غشایی رشد می‌کند، در نهایت انتشار آمین را محدود می‌کند، بنابراین لایه فعال را به ضخامت بین ۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر محدود می‌کند. از رایج‌ترین مونومرهای مورد استفاده برای غشاهای نانوصافش (NF) می‌توان به پیرازین و تری‌مزوئیل‌کلرید (Trimesoyl Chloride) اشاره کرد. در حالی که TMC در غشاهای اسمز معکوس (RO) نیز استفاده می‌شود، پیرازین نسبت به ام-فنیل‌دی‌آمین (m-phenyldi-amine) که در غشاهای اسمز معکوس (RO) استفاده می‌شود حجم کمتری دارد و برای دادن خواص جداسازی انتخابی به غشاهای نانوصافش (NF) حیاتی است. از آنجایی که لایه پلیمری شدن سطحی بسیار نازک است، بر روی غشاهای فراصافش (UF) انجام می‌شود. بنابراین غشا بدون نقص تشکیل می‌شود و در هنگام صافش مبتنی بر فشار دارای تقویت ساختاری است. شکل کلی برای فرایند پلیمری شدن سطحی عمومی برای غشاهای کامپوزیت لایه نازک (Thin Film Composite) در شکل ۱ نشان داده شده است [۱].

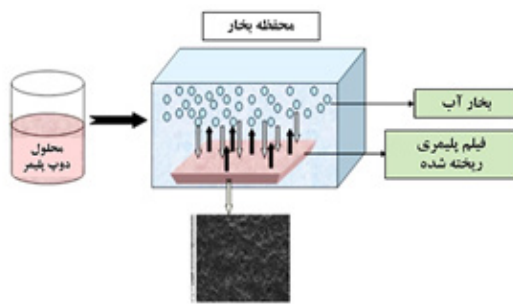
### ۲-۱-۲ روش‌های جداسازی فاز

غشاها معمولاً از مواد پلیمری [۹، ۱۰]، سرامیک [۱۱، ۱۲]، فولاد ضدزنگ [۱۳، ۱۴] و مواد هیبریدی [۱۵] تشکیل می‌شوند. از این میان، غشاهای پلیمری به دلیل نرخ‌گزینش‌پذیری بالا، سهولت نسبی عملیات و تغییرات ویژگی‌های سطح و گستره وسیع مطالعات، محبوب‌ترین هستند [۱۶]. بنابراین، این بحث بر روی

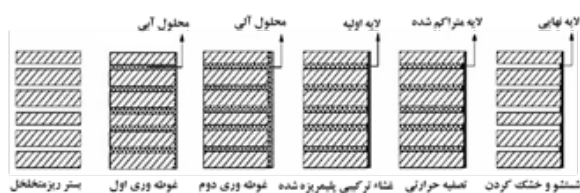


شکل ۳ فرایند جدا سازی فاز ناشی از دما (TIPS) [۲۴].

پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) برای تقطیر غشایی استفاده کرد و به این نتیجه رسید که عامل اصلی مؤثر بر ساختار غشا، سرعت تبلور PVDF در طول فرایند اختلاط زدایی مایع-مایع است. به‌طور جداگانه، جدا سازی فاز ناشی از دما (TIPS) فرایند وارونگی فاز است، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، محلول دوپ از پلیمرها و حلال‌ها در دمای نزدیک به نقطه ذوب پلیمر تهیه می‌شود و متعاقباً به فیلم ریخته، تا دمای پایین‌تری خشک شود. در طول تغییر دما، جدا سازی فاز اتفاق می‌افتد و فیلم جامد تشکیل می‌شود. در حالی که غشاهای ساخته شده با استفاده از NIPS معمولاً از سامانه‌های سه‌تایی هستند، TIPS را می‌توان برای سامانه‌های دو تایی استفاده کرد و در نتیجه فرایند را ساده می‌کند. با این حال، دمای مورد نیاز می‌تواند TIPS را به‌عنوان روش ساختی با انرژی بیشتر محدود کند [۲۳]. مبارکی و همکاران [۳] از TIPS همراه با اتصال عرضی برای تهیه غشاهای متخلخل پلی‌وینیل‌الکل (Polyvinylalcohol) استفاده کردند. در این مطالعه، آب برای حل PVA برای جلوگیری از استفاده از حلال‌های آلی انتخاب شد. غشاهای حاصل منافذ سلولی متصل را در سراسر سطح مقطع غشاها نشان دادند. با این حال، به دلیل استفاده از آب به‌عنوان حلال و رطوبت بیشتر، ساختار منافذ باز (بزرگ‌تر از ۱۰ میکرومتر) به جای لایه پوستی بدون نقص به دست آمد. جدا سازی فاز ناشی از بخار (VIPS)، روش دیگری برای ساخت غشاهای متخلخل است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، محلول

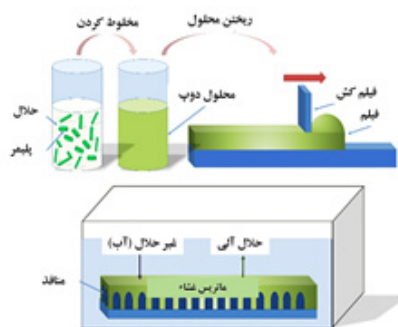


شکل ۴ فرایند جدا سازی فاز ناشی از بخار (VIPS) [۲۵].

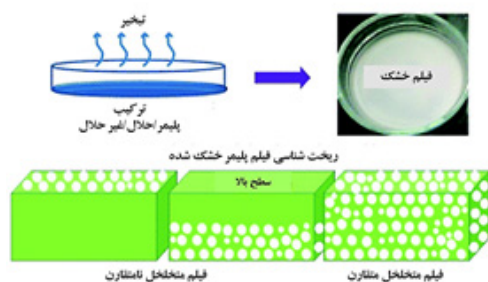


شکل ۱ طرح‌واره آماده سازی پلیمری شدن سطحی غشا TFC [۱].

غشاهای پلیمری و روش‌های ساخت مبتنی بر جدا سازی فاز آن‌ها تمرکز دارد. یعنی، این روش‌ها شامل جدا سازی فاز ناشی از غیرحلال (NIPS)، جدا سازی فاز ناشی از دما (Temperature Induced Phase Separation)، جدا سازی فاز ناشی از بخار (Vapor Induced Phase Separation) و جدا سازی فاز ناشی از تبخیر حلال (Evaporation Induced Phase Separation) است. هر روش جدا سازی فاز بر اساس چندین مطالعه تعریف و مورد بحث قرار می‌گیرد و با توجه به مزایا و معایب مقایسه می‌شوند. جدا سازی فاز ناشی از غیرحلال (NIPS) روش مرسوم برای ساخت غشاهای پلیمری متخلخل است، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است. منافذ تشکیل دهنده و سایر مواد افزودنی که بر تشکیل غشا تأثیر می‌گذارند نیز ممکن است در محلول گنجانده شوند [۱۷، ۱۸]. سپس محلول دوپ به‌عنوان فیلم مایع روی بستر، معمولاً صفحه شیشه‌ای یا بستر پلیمری، ریخته می‌شود. سپس فیلم مایع روی بستر در حمام غیرحلال انعقادی مانند آب در بیشتر موارد غوطه‌ور می‌شود. پس از آن، وارونگی فاز به‌عنوان تبادل حلال در فیلم با غیرحلال رخ می‌دهد [۱۹]. این فرایند منجر به تشکیل غشای پلیمری نامتقارن با لایه انتخابی متراکم و زیرلایه حمایتی متخلخل می‌شود. این دو لایه عملکرد متفاوتی دارند. لایه انتخابی به دلیل حذف اندازه یا بار، گزینش جدا سازی غشاها را فراهم می‌کند، در حالی که لایه پشتیبانی متخلخل استحکام و پایداری مکانیکی را در زیر لایه انتخابی فراهم می‌کند [۲۰]. پاکلیرو و همکاران [۲۱] از NIPS برای تهیه غشاهای



شکل ۲ فرایند شکل‌دهی جدا سازی فاز ناشی از غیرحلال [۲۲].



شکل ۵ جداسازی فاز ناشی از تبخیر حلال (EIPS) [۲۷].

قطرات آب رخ داده، لایه‌های پلیمری متخلخل را تشکیل می‌دهند. بنابراین، محتوای آب بر ریخت‌شناسی منافذ در سطح غشا تأثیر می‌گذارد. متوسط اندازه منافذ غشاهای به دست آمده همراه با محتوای آب افزایش یافت. مزایا و معایب چهار روش اصلی مبتنی بر جداسازی فاز در جدول ۱ خلاصه شده است. توجه به این نکته مهم است که در حالی که تمام این روش‌های جداسازی فاز، محلول دوپ را از مایع به جامد تبدیل می‌کنند، اکثر روش‌های جداسازی فاز انتقال جرم هستند. فرایندها، در حالی که TIPS به تنهایی مبتنی بر انتقال حرارت است. در حالی که سایر فرایندها تفاوت‌های قابل توجهی دارند، مهم است که VIPS و EIPS را متمایز کنیم. اول، عملکردها متفاوت است؛ جداسازی فاز به صورت بخار در VIPS در فیلم محلول پلیمری پخش می‌شود. در EIPS، فیلم محلول در اصل سامانه مخلوط پلیمر/حلال/غیرحلال همگن است و تبخیر حلال باعث جداسازی فاز می‌شود. علاوه بر این، نیروی محرکه جداسازی فاز در VIPS، انتشار بخار غیرحلال در فیلم محلول است. در حالی که، انتشار حلال و غیرحلال از فیلم مایع پلیمر-حلال-غیرحلال مسئول جداسازی فاز در EIPS هستند [۲۷، ۲۹].

جدول ۱ مقایسه چهار روش جداسازی فاز [۳۰].

[۲۷] EIPS	[۳۲، ۲۸] VIPS	[۳۱] TIPS	[۱۶] NIPS	
انتقال جرم	انتقال جرم	انتقال حرارت	انتقال جرم	اساس
پلیمر-حلال-غیرحلال	پلیمر-حلال-غیرحلال (بخار)	پلیمر-حلال	پلیمر-حلال-غیرحلال	اجزاء
تکرارپذیری خوب	بلورش، فرایند تشکیل ملایم	کنترل آسان، ساختار یکنواخت، تکرارپذیری خوب	ساختار متخلخل متنوع، گزینش‌پذیری بالا، دمای عملیات پایین	مزایا
یافتن حلال‌ها و غیرحلال‌های مناسب مورد استفاده در EIPS مشکل است.	بسیاری از عوامل عملیات، مصرف انرژی	مصرف انرژی بالا، نیاز به حلال‌ها؛ وزن مولکولی کم، نقطه جوش بالا، فراریت کم، امتزاج‌پذیری بالا با پلیمرها، پایداری حرارتی	بسیاری از عوامل عملیاتی، ساختارهای منفذی انگشت‌مانند استحکام مکانیکی خوبی ندارند.	معایب

دوپ تهیه و به فیلم مایع ریخته شده که سپس در محفظه بخار در معرض اتمسفر بخارات غیرحلال قرار می‌گیرد. در حالی که از نظر روش مشابه NIPS است، جداسازی فاز با انتقال بخار آب به داخل فیلم اتفاق می‌افتد، در حالی که حلال در بخار پخش می‌شود و لایه غشایی جامد تشکیل می‌دهد.

ژائو و همکاران [۲۶] استفاده از VIPS را برای تهیه غشاهای متخلخل پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) مورد مطالعه قرار دادند. زمانی که دمای بخار ۶۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۰ درصد برای ۲۰ دقیقه زمان قرار گرفتن در معرض بود، غشاها ساختار سلولی را نشان دادند. برخلاف NIPS، که در آن فیلم مایع دوپ در حمام غیرحلال غوطه‌ور می‌شود، فیلم مایع دوپ در طول VIPS در معرض غیرحلال فاز بخار قرار گرفت، که فرایند جداسازی فاز را به تأخیر انداخت و منجر به ساختار غشای سلولی شد [۲۶]. مشخص شد که استحکام مکانیکی افزایش یافته است، زیرا ساختارهای سلولی پیوسته بودند [۲۶]. در روش جداسازی فاز ناشی از تبخیر حلال (EIPS)، که در شکل ۵ نشان داده شده است، محلول همگن با حل کردن پلیمر در مخلوط حلال و غیرحلال که در آن حلال فراریت بالاتری نسبت به غیرحلال دارد، تهیه شد. از طریق تبخیر حلال، جداسازی فاز رخ داده، مخلوط کردن سامانه پلیمر-حلال-غیرحلال اتفاق می‌افتد و در نتیجه فیلم متخلخل ایجاد می‌شود. ساختارهای منفذی را می‌توان با تغییر ترکیب محلول‌های پلیمر-حلال-غیرحلال کنترل کرد [۲۷].

ساموئل و همکاران [۲۸] استفاده از EIPS را برای ساخت غشاهای پلی‌متیل متاکریلات (Polymethylmethacrylate) در حلال تتراهیدروفوران (Tetrahydrofuran) با آب به‌عنوان غیرحلال بررسی کردند. در طول تبخیر سریع حلال، تراکم

از جدول ۱ و تحقیق‌های گذشته، مشهود است که NIPS را می‌توان برای تولید ریخت‌شناسی منافذ مختلف، به دلخواه استفاده کرد. در واقع، NIPS به‌عنوان روش غالب برای ساخت غشاهای پلیمری در نظر گرفته شده و به‌طور گسترده در تحقیق‌های گذشته استفاده شده است [۲۳]. بنابراین، NIPS به‌عنوان روش ساخت اصلی برای بحث در این تحقیق انتخاب شد. در نتیجه متغیرها را به حداقل رسانده و بر بررسی پلیمرها و حلال‌های سبتر/کمتر سمی برای این روش تمرکز شده است.

**۲-۲ مواد NIPS**

**۲-۲-۱ پلیمرها**

در ساخت غشاهای پلیمری از حلال‌های آلی در همه کاربردها استفاده شده است، در حالی‌که پلیمرها در کاربردهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. پلیمرهای معمولی مانند سلولز استات (Cellulose Acetate)، پلی‌سولفون (PS)، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌آمید (PA) و پلی‌وینیلیدین‌فلورید (PVDF) در کاربردهای مختلف، ریزصافش (MF)، فراصافش (UF)، نانو صافش (NF) و اسمز معکوس (RO) و غیره مطالعه شده‌اند. سلولز استات (CA) پلیمر رایج برای ساخت غشاهای MF، UF و RO؛ PES، PSF و PVDF معمولاً برای ساخت غشاهای UF و MF استفاده می‌شوند. گزارش شده است که PA غشاهای مورد استفاده در تمام کاربردهای ذکر شده در بالا را توسعه می‌دهد. CA پلیمری است که معمولاً در ساخت غشا استفاده می‌شود و تحقیقات گسترده‌ای روی آن انجام شده است. CA را می‌توان برای تهیه غشاهای ریزصافش (MF) [۳۳]، فراصافش (UF) [۳۴، ۳۵]، نانو صافش (NF) [۳۶] و اسمز معکوس (RO) [۳۷] استفاده کرد و معمولاً برای کاربردهای تراکافت (Dialysis) استفاده شده است [۳۸]. برخلاف سایر پلیمرهای معمولی، CA از سلولز به دست می‌آید که می‌تواند از منابع طبیعی به دست آید و زیست‌تخریب‌پذیر (Biodegradable) در نظر گرفته شود. از آنجایی که سلولز نامحلول است، با انیدریداستیک و اسیداستیک پردازش می‌شود تا CA را تشکیل دهد [۲۳]. با این حال، CA دارای چندین معایب مانند مقاومت شیمیایی کم، مقاومت حرارتی و مقاومت مکانیکی است [۱۶]. به این ترتیب، افزودن مواد افزودنی یا اصلاحات سطحی اغلب برای بهبود خواص غشاهای CA مورد نیاز است [۳۵، ۳۹، ۴۰]. PSF یکی از برجسته‌ترین پلیمرهایی است که در ساخت غشا استفاده می‌شود. محبوبیت PSF تنها به دلیل در دسترس بودن تجاری آن نیست، بلکه به دلیل سهولت پردازش آن است. PSF شرایطی از جمله از مقاومت حرارتی نسبتاً بالا، مقاومت شیمیایی و استحکام

نشان داد متیل لاکتات توانایی انحلال پلی اتریمید (PEI) را دارد، بررسی کردند. با این حال، آزمایش‌ها متعاقباً نتوانستند از این تصور حمایت کنند. غشاهای تهیه‌شده با متیل لاکتات دارای چندین نقص و مشکلات کیفی مانند ناهمگنی، حفره‌های کوچک ظاهر شده در سطح و نفوذپذیری آب متفاوت، هستند [۷۱]. علاوه بر این، متیل لاکتات نمی‌تواند طیف وسیعی از پلیمرها را حل کند.

#### ۲-۲-۲-۲ تری‌اتیل فسفات (TEP)

تری‌اتیل فسفات (TEP) به‌عنوان کاتالیزور صنعتی در صنعت کشاورزی استفاده می‌شود. TEP به‌دلیل سمیت کم، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی [۴۲] می‌تواند به‌عنوان جایگزینی برای حلال‌های سنتی در نظر گرفته شود. وانگ و همکاران [۷۳] با استفاده از TEP به‌عنوان حلال، غشاهای ورقه‌ای مسطح پلی‌وینیلیدین دی‌فلورید (PVDF) و غشای لیف توخالی را تهیه کردند. مطالعات آن‌ها نشان داد که وقتی TEP به‌عنوان حلال برای مخلوط‌های پلیمر کمکی استفاده می‌شود، تأخیر در جداسازی فاز مشاهده شده، در نتیجه غشاهای خالی اسفنج‌مانند تشکیل می‌شوند. غشاهای اسفنج‌مانند در مقایسه با محدوده شار غشاهای انگشت‌مانند باعث شار کم می‌شوند. تائو و همکاران [۷۴] غشاهای PVDF را با استفاده از دی‌متیل فرامید (DMF)، تری‌متیل فسفات (Trimethylphosphate)، هگزامتیل فسفورامید (Hexamethylphosphoramide) و TEP با وارونگی فاز، ساختند و عملکرد غشا حاصل را ارزیابی کردند. مشاهده شد که غشاهای تهیه‌شده با استفاده از TEP کمترین کاهش شار، بالاترین خلوص آب و کمترین دفع پروتئین را در مقایسه با سایر غشاهای نشان دادند. این روند عمدتاً به اندازه منافذ بزرگ‌تر و فشردگی کمتر غشاهای PVDF/TEP در مقایسه با غشاهای دیگر نسبت داده شد. مطالعه نشان داد که TEP می‌تواند برای تهیه غشاهای ریزصافش PVDF استفاده شود. با این حال، استحکام مکانیکی ضعیف غشاهای حاصل به عامل محدودکننده برای استفاده از TEP تبدیل شد. چانگ و همکاران [۷۵] همچنین از TEP برای ساخت غشاهای لیف توخالی PVDF برای تقطیر غشایی استفاده کردند. بدون مواد افزودنی، غشاها شار ۲۰ کیلوگرم بر مترمربع در ۶۰ درجه سانتی‌گراد با دفع ۹۹/۹۹ درصد NaCl را نشان دادند. با این حال، استحکام مکانیکی غشا به‌خطر افتاد. متعاقباً TEP در حمام انعقادی معرفی شد که مقدار TEP مورد استفاده را افزایش داد. کارخانچی و همکاران [۷۶] TEP را برای تهیه غشاهای لیف توخالی پلی‌وینیلیدین دی‌فلورید-کو-کلروتری فلئورواتیلن (PVDF-

که به‌عنوان پشتیبان غشایی مورد بررسی قرار گرفت. از نظر دستور پخت بهینه، ماتریس پشتیبانی غشا استحکام کششی قابل مقایسه با پشتیبانی غشای تجاری و همچنین نفوذ آب بالاتری را ارائه می‌دهد.

#### ۲-۲-۲-۲ حلال‌ها

در NIPS، حلال‌ها نقش اساسی در شکل دادن به ریخت‌شناسی غشاها و حتی تحت تأثیر قرار دادن خواص و عملکرد دارند [۱۶]. در طول ساخت غشا، مقادیر زیادی از حلال‌های آلی سنتی استفاده می‌شود [۱]. حلال‌های سنتی مورد استفاده در سنتز غشا، از جمله دی‌متیل فرامید (DMF)، N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)، دی‌متیل استامید (DMAc)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و تتراهیدروفوران (THF)، بالقوه شرایط خطرناک بودن را دارند. حلال‌های سنتی مشتق‌شده از نفت می‌توانند بسیار قابل اشتعال، تحریک‌کننده و حتی دارای سمیت تولیدمثلی باشند [۶۷-۶۹]. حلال‌ها به‌دلیل خطراتی که دارند نیاز به اقدامات کنترلی تخصصی هستند. علاوه بر سمیت بالای حلال‌های مورد استفاده در فرایندهای ساخت غشای پلیمری [۱]، مصرف انرژی برای حذف یا بازیافت حلال‌ها از آب قابل توجه است [۷۰]. در حالی که حلال‌های مشتق‌شده از نفت به‌طور سنتی در ساخت غشا استفاده می‌شوند، حلال‌های سبزتر/کم‌سمیت به‌دلیل کاهش تأثیراتشان بر سلامت انسان و محیط‌زیست جلب توجه کرده‌اند [۱]. همان‌طور که جهان به سمت پایه تولید مشتق‌شده زیستی پیش می‌رود، انتظار می‌رود فرصت‌ها برای حلال‌های کم‌خطر جدید و مشتق‌شده زیستی در سراسر جهان افزایش یابد. اخیراً حلال‌های سبز برای ساخت غشا از جمله متیل لاکتات (Methyl Lactate)، تری‌اتیل فسفات (Triethylphosphate)، مایعات یونی، کربنات‌های آلی، Polar Clean،  $\gamma$ -والرولاکتون ( $\gamma$ -valerolactone) و غیره مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

#### ۲-۲-۲-۲ متیل لاکتات

متیل لاکتات زیست‌تخریب‌پذیر، همه‌کاره است و توانایی حل کردن پودرهای CA را دارد که منجر به محلول دوپ همگن می‌شود [۷۱]. با روش وارونگی فاز، گونزالس و همکاران [۷۱] محلول دوپ پلیمری غشایی با استفاده از CA و متیل لاکتات تولید کردند. غشاهای به‌دست‌آمده با استفاده از فرایند سبز آماده شدند، غشاهای فراصافش (UF) بدون نقص بودند. القاهیم و همکاران [۷۲] متیل-لاکتات را برای ساخت غشاهای پلی اتریمید (Polyetherimide) بر اساس این که پارامتر حلالیت هانسن

لیف توخالی CA استفاده کردند. [EMIM] OAc بیش از SCN [EMIM]SCN با CA تعامل داشت، در حالی که محلول دوپ CA/[EMIM]OAc شبکه در هم تنیده‌تر از محلول دوپ CA/[EMIM]SCN ارائه کردند. بنابراین، سامانه CA/[EMIM]OAc برای ساخت غشاهای CA کاربردی‌تر بود. کولبرن و همکاران [۸۸] همچنین [EMIM]OAc را برای ساخت غشاهای سلولز/نقطه کوانتومی گرافن (Graphene Quantum Dot) بررسی کردند. از آنجایی که حل شدن سلولز در حلال‌های معمولی مشکل است، انحلال سلولز در مایع یونی در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفته شد. در داخل مایع یونی، GQD به طور همگن در غشاهای سلولزی گنجانده شدند که عملکرد غشا را از نظر فعال بودن نور و حسی بهبود بخشید. با این حال، گرانیوی محلول‌های دوپ شده به طور قابل توجهی افزایش یافته است، که این توانایی را دارد که منجر به نقص در سطح غشاها در طول فرایند وارونگی فاز شود. توجه به این نکته مهم است که سنتز مایعات یونی نه تمیز است و نه انرژی کارآمدی دارد. از این رو، هزینه استفاده از مایعات یونی می‌تواند بالا باشد [۷۹]. سمیت مایعات یونی ممکن است به طور قابل توجهی در موجودات و سطوح گرمسیری متفاوت باشد [۷۹، ۹۲]. علاوه بر این، زیست تخریب پذیری مایعات یونی آهسته است [۸۹]. با در نظر گرفتن این دیدگاه‌ها، مایعات یونی ممکن است مناسب در نظر گرفته شوند، اگرچه ممکن است جایگزین‌های «سبز» ایده‌آلی برای حلال‌های معمولی در نظر گرفته نشوند.

#### ۲-۲-۲-۴ کربنات‌های آلی

کربنات‌های آلی به عنوان استرهای اسید کربنیک طبقه‌بندی می‌شوند و معمولاً به عنوان حلال از جمله کربنات پروپیلن، گلیسرول ۱،۲ کربنات و بوتیلن کربنات استفاده می‌شوند. این حلال‌ها عموماً دارای خواص سبز رنگ، یعنی سمیت کم و زیست تخریب پذیری هستند و در CO<sub>2</sub> فوق بحرانی سنتز می‌شوند [۹۳]. با وجود استفاده در سایر کاربردها، مطالعات روی کربنات‌های آلی به عنوان حلال‌های سبز برای ساخت غشا در حال حاضر محدود است. اخیراً رسول و همکاران [۹۳] از NIPS برای تهیه غشاهای NF از ۱۵ درصد تری استات سلولز (Cellulose Triacetate) در دی‌متیل کربنات (DMC)/NMP و ۱۵ درصد PES در مخلوط حلال PC/NMP با رد بیش از ۹۰ درصد و نفوذ ۱۷/۲ و ۱۰/۸ LMH/bar استفاده کردند. مخلوط کردن حلال‌های سبز با NMP در نسبت ۲:۱ به انحلال پلیمرها کمک کرد و حجم کل حلال خطرناک مورد استفاده را کاهش داد [۹۳].

(co-CTFE) مورد بررسی قرار دادند و آن‌ها را با NMP مقایسه کردند. بر اساس تجزیه و تحلیل نمودار فاز سه‌گانه و خواص رئولوژی، مشخص شد که جداسازی فاز در سامانه TEP آسان‌تر از سامانه NMP است و گرانیوی سامانه TEP با اضافه شدن آب به آن به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. با این حال، اشاره شد که ضایعات TEP ممکن است منجر به مغذی شدن (-Eutrophi cation) در بدنه‌های آبی شود که ممکن است رشد جلبک‌ها را تحریک و در نتیجه شکوفه‌های جلبکی سمی و تخریب زیستگاه حیوانات و گیاهان آبی را به همراه داشته باشد [۷۶، ۷۸].

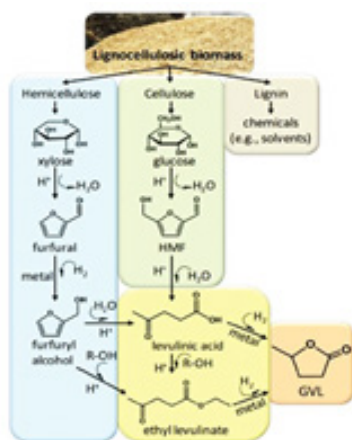
#### ۲-۲-۲-۳ مایعات یونی

مایعات یونی انواع نمک‌های آلی هستند که از کاتیون آلی و آنیون معدنی چنداتمی تشکیل شده‌اند. کاتیون می‌تواند ایمیدازولیوم یا پیریدینیم باشد، در حالی که آنیون می‌تواند هالوژن، تریفلات یا تری‌فلوئوربورات باشد. مایعات یونی به طور گسترده‌ای برای جایگزینی حلال‌های آلی سمی استفاده می‌شوند [۷۹، ۸۱-۷۱] و فشار بخار آن‌ها اغلب ناچیز است [۸۲]. برخی از مایعات یونی (به عنوان مثال، [EMIM][BF<sub>4</sub>]) و [BMIM][PF<sub>6</sub>] با فشار بخار قابل اندازه‌گیری، سنتز شده‌اند [۸۴، ۸۳]. علاوه بر این، خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی را می‌توان با تغییر کاتیون‌ها و آنیون‌ها برای برآوردن نیازهای کاربردهای مختلف تغییر داد. مایعات یونی غیرقابل اشتعال هستند و عموماً پایداری حرارتی بالایی دارند [۶۰]. چیچواسکو-کوپزینسکا و همکاران [۸۵] از مایعات یونی ایمیدازولیوم با آنیون‌های آلکیل‌فلورید در جداسازی CO<sub>2</sub> استفاده کردند و گزارش دادند که غشاهای مایعات یونی پشتیبانی شده پایدار هستند و افزایش طول زنجیره آلکیل باعث کاهش مقادیر نفوذ CO<sub>2</sub> می‌شود. اگر آنیون تری‌فلوئورومتان سولفونات در جداسازی CO<sub>2</sub> استفاده شود، حلالیت CO<sub>2</sub> می‌تواند کمتر باشد. علاوه بر این، غشاهای مایعات یونی پشتیبانی شده را می‌توان در ساخت غشای لیف توخالی استفاده کرد. ژینگ و همکاران [۸۶] از ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات ([BMIM][SCN]) برای تهیه غشاهای CA با ورقه مسطح و لیف توخالی استفاده کرد و آن‌ها را با غشاهای تهیه شده با استفاده از حلال‌های NMP سنتی و استون مقایسه کردند. غشاهای تهیه شده با مایعات یونی ساختار متراکم‌تری از خود نشان دادند. همچنین گزارش شد که مایعات یونی می‌توانند بازیافت شوند و برای ساخت غشاها مجدداً استفاده شوند. ژینگ و همکاران [۸۷] از ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات ([EMIM]SCN) و ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم استات ([EMIM]OAc) برای ساخت غشاهای

همی سلولز با آب کافت اسیدی به الکل فورفورال و فورفورال به عنوان واسطه تبدیل می شود. سپس الکل فورفورال با اتانول برای تولید اتیل لوولینات استری می شود [۹۸-۱۰۰]. سلولز به عنوان واسطه به هیدروکسی متیل فورفورال (Hydroxymethylfurfural) تبدیل و سپس از طریق آب کافت اسید به اسید لوولینیک تبدیل می شود [۹۹، ۱۰۰]. هر دو اتیل لوولینات و اسید لوولینیک به گاما-والرولاکتون هیدروژن دار می شوند [۹۸]. رسول و همکاران [۱۰۱] غشاهای را با استفاده از گاما-والرولاکتون و انواع پلیمرهای مختلف، به ویژه استات سلولز (CA) و تری استات سلولز (CTA) آماده کردند. به طور خاص، ۱۵ درصد دوپ CA/GVL و ۱۰ درصد CTA/GVL برای ساخت محلول غشاهای نانوصافش (NF) استفاده شد که ۹۰ درصد رودامین B را به ترتیب در نفوذهای ۱/۸ و ۱۱ LMH/bar رد کردند.

۲-۲-۲-۷ PolarClean و گاما-والرولاکتون به عنوان حلال های کمکی

دو ننگ و همکاران از PolarClean و گاما-والرولاکتون برای حل کردن PSF در ساخت غشاهای فراصافش (UF) هم به عنوان تنها حلال و هم به عنوان حلال کمکی استفاده کردند. هنگامی که PolarClean به عنوان تنها حلال مورد استفاده قرار گرفت، زمانی که از DMAc برای ریخته گری غشاهای PSF استفاده شد، غشاهایی با ساختارهای منفذی اسفنج مانند تولید شد که با ساختارهای انگشت مانند متفاوت بود [۲۲]. علاوه بر این، ساختار منافذ PSF/PolarClean پس از شستشوی معکوس فرو ریخت، که باعث شد جریان آب پس از شستشوی معکوس کاهش یابد. این موارد بهینه در نظر گرفته نشدند. برعکس، مشخص شد که گاما-والرولاکتون آلون برای ساخت غشاهای PSF مناسب



شکل ۷ زیست توده لیگنوسلولزی و مسیرهای واکنش برای تولید گاما-والرولاکتون [۹۸].

۲-۲-۲-۵ Rhodiasolv® PolarClean حلال قطبی محلول در آب، سازگار با محیط زیست و زیست تخریب پذیر است. همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، بدون هیچ خطری هنگام استفاده برای ساخت غشاهای PVDF برای سلامتی گزارش شده است [۹۴، ۹۵] و حلال سبزی است که توسط Solvay Novacare تجاری شده و از ارزش گذاری ۲-متیل گلو تارتونیتریل (MGN) که محصول جانبی سنتز ناپلون ۶،۶ است، به دست می آید [۹۶، ۹۷]. به این ترتیب، تولید PolarClean می تواند ردپای کربن را کاهش دهد و اثرات محیط زیستی را به حداقل برساند [۹۶]. حسن کیاده و همکاران [۹۴] از PolarClean برای ساخت غشاهای لیف توخالی PVDF از طریق TIPS استفاده کردند. با این حال، مقدار خروج PolarClean از سامانه PVDF/PolarClean بیشتر از سرعت ورودی آب مشاهده شد. این تفاوت منجر به غشاهای توخالی متراکم با نفوذپذیری کم آب شد. به دلیل امتزاج پذیری بالای PolarClean با آب، جداسازی فاز می تواند تحت تأثیر تغییرات دما و انتشار آب و حلال در طول ساخت غشا قرار گیرد. بنابراین، وجود اثر NIPS در طول فرایند TIPS را نشان می دهد. یونگ و همکاران [۹۵] اثر ترکیبی TIPS-NIPS (N-TIPS) روی سطح غشا در طول فرایند ساخت، همراه با سرعت واکنش فرایند تشکیل غشا را بررسی کردند. با افزایش دمای حمام انعقادی و غلظت پلیمر، جداسازی فاز و ریخت شناسی غشا در درجه اول تحت تأثیر TIPS قرار گرفت. علاوه بر این، لایه های رویی بیش از حد متراکم نیز گزارش شده اند و به یک منفذ ساز، مانند Pluronic F-127، برای بهبود نفوذپذیری آب به هزینه خواص مکانیکی نیاز دارند [۹۵].

۲-۲-۲-۶ گاما-والرولاکتون

گاما-والرولاکتون استر حلقوی ۵ کربنی با ۵ اتم در حلقه است. این حلال، محلول در آب است و می تواند از زیست توده لیگنوسلولزی، به ویژه از همی سلولز و سلولز، مطابق فرایند نشان داده شده در شکل ۷ به دست می آید [۹۸].



شکل ۶ ساختار شیمیایی Rhodiasolv® PolarClean (Meth-yl-5-(Dimethylamino)-2-Methyl-5-Oxopentanoate)



سامانه پلیمر/حلال/غیرحلال و انتشار و نرخ حلال و غیرحلال [۱۰۹-۱۱۱]. این عوامل با هم به مدل‌سازی جنبه‌های ترمودینامیکی و جنبشی سامانه و همچنین درک واضح‌تر فرایند وارونگی فاز کمک می‌کنند.

### ۳-۱ پارامتر حلالیت هانسن

فعل‌وانفعالات بین اجزای محلول دوپ (به‌عنوان مثال، پلیمر، حلال و غیرحلال) می‌تواند بر رفتار پلیمر در محلول تأثیر بگذارد و پیشرفت وارونگی فاز و پارامترهای حلالیت متقابل می‌تواند برای تعیین این برهم‌کنش‌ها استفاده شود. به‌طور خاص، پارامترهای حلالیت هانسن نیروهای پراکندگی، نیروهای قطبی و پیوند هیدروژنی را برای محاسبه سه پارامتر حلالیت جزئی در نظر می‌گیرند [۱۱۲]. میل ترکیبی پلیمر و حلال که  $R_a$  در نظر گرفته می‌شود را می‌توان با استفاده از رابطه (۱) محاسبه کرد، همان‌طور که نشان داده شده است:

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2} \quad (1)$$

که در آن  $\delta_d$  نشان‌دهنده چگالی انرژی از پیوندهای پراکندگی است،  $\delta_p$  انرژی حاصل از نیروی بین‌مولکولی دوقطبی، و  $\delta_h$  انرژی حاصل از پیوندهای هیدروژنی است. مقدار  $R_a$  کوچک نشان‌دهنده سازگاری مطلوب پلیمر و حلال است [۱۰۳]. به‌عنوان یکی دیگر از مؤلفه‌های نظریه پارامتر حلالیت هانسن، پارامترهای پلیمر و حلال، کره را تشکیل می‌دهند. تفاوت انرژی نسبی (RED) می‌تواند برهم‌کنش بین پلیمر و حلال را توصیف کند و با استفاده از رابطه (۲) قابل محاسبه است:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2)$$

که در آن  $R_0$  نشان‌دهنده شعاع کره پارامتر حلالیت هانسن برای پلیمر است. مقدار RED مساوی یا کمتر از ۱ نشان‌دهنده حلال مناسب برای پلیمر است [۱۰۳].

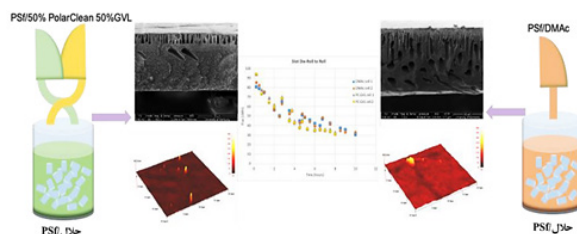
### ۳-۲ گرانروی محلول دوپ

مشابه پارامتر حلالیت هانسن، گرانروی محلول دوپ به پیوندهای هیدروژنی بین پلیمر و حلال مربوط می‌شود. به این ترتیب، گرانروی را می‌توان برای نظارت بر فرایند اختلاط محلول و تخمین زمان و دمای اختلاط بهینه اندازه‌گیری کرد. در طول اختلاط، گرانروی با پیشرفت انحلال افزایش می‌یابد و زمانی که پلیمر به‌طور کامل در حلال حل شد، به حداکثر مقدار

نیست، زیرا این دوپ به جای لایه‌های جامد در طول جداسازی فازی ناشی از حلال (NIPS) با آب به‌عنوان غیرحلال، لایه‌های ژل‌مانند را تشکیل داد و غشای زیستی تولید نشد [۱۰۲]. از سوی دیگر، تحت مقادیر مساوی PolarClean و گاما-والرولاکتون به‌عنوان مخلوط حلال، مشاهده شد که غشاها دارای خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و عملیاتی مشابهی در مقایسه با غشاها ساخته‌شده با استفاده از حلال مشتق‌شده از نفت، حلال سمی و DMAC هستند [۱۰۳] (که در شکل ۸ نشان داده شده است). با توجه به حلال‌های سبز در این تحقیق، بدیهی است که جایگزین‌های متعددی برای جایگزینی بالقوه حلال‌های سنتی وجود دارد. علاوه بر این، استخراج حلال‌های سبز از منابع مختلف و استفاده بالقوه آن‌ها به‌عنوان مخلوط‌های منفرد یا هم‌حلال، از تطبیق‌پذیری آن‌ها برای کاربردهای غشایی پشتیبانی می‌کند. با توسعه و ارزیابی بیشتر حلال‌های سبز، چشم‌انداز جایگزینی حلال‌های سنتی و غلبه بر محدودیت‌های آن‌ها امکان‌پذیرتر می‌شود و در نتیجه خطرها و اثرات محیط‌زیستی ساخت غشا کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، اشکالات و نگرانی‌هایی در مورد استفاده از حلال‌های سبز وجود دارد. به‌عنوان مثال، قیمت بسیاری از حلال‌های سبز بالاتر از حلال‌های مشتق‌شده از نفت است. هزینه تقطیر این حلال‌های سبز مختلف باید بررسی و مقایسه شود تا امکان‌سنجی اقتصادی بازیافت حلال مشخص شود. در نهایت، این حلال‌ها زیست‌تخریب‌پذیر هستند، بنابراین ممکن است باعث مغذی شدن آب‌های دریافت‌کننده شوند.

### ۳ معیارهای سازگاری سامانه

به‌منظور معرفی مخلوط حلال جدید در فرایند ساخت NIPS، عوامل مختلفی باید در نظر گرفته شود، از جمله مدل پارامتر حلالیت هانسن، گرانروی محلول دوپ، نمودار فاز سه‌تایی



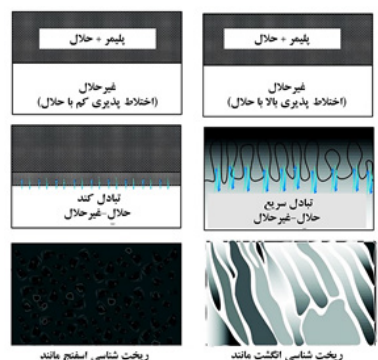
شکل ۸ ریخت‌شناسی‌های مقطعی و تصویربرداری میکروسکوپ نیروی اتمی برای نشان دادن زبری و مقایسه کاهش شار برای غشاها ساخته شده از دوپ‌هایی که از PolarClean و گاما-والرولاکتون به‌عنوان حلال‌های کمکی با آن‌هایی که با استفاده از حلال مشتق‌شده از نفت ساخته شده‌اند، استفاده شدند.

منحنی دوگرهی عمل می‌کند. تعیین منحنی نخاعی شامل برون‌یابی تراکم‌پذیری هم‌دما، ظرفیت گرمایی، یا ضریب انبساط سامانه در هنگام انتقال از حالت پایدار به حالت فراپایدار است [۱۰۴]. نمودار فاز سه‌تایی پلیمر، حلال، آب، همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، معمولاً برای توصیف فرایندهای اختلاط‌زدایی در فرایند وارونگی فاز استفاده می‌شود. در شکل ۹، منحنی دوگرهی مرز فاز مایع-مایع است و خطی که دو نقطه ترکیبات تعادل را به هم متصل می‌کند، خط پیوند است. هر ترکیبی در داخل منحنی دوگرهی به دو نقطه ترکیب متفاوت، فازهای غنی از پلیمر و فازهای ناب پلیمری که در تعادل ترمودینامیکی هستند، تجزیه می‌شود. نقاط ترکیب خارج از منحنی دو گرہ در همان فاز مایع هستند. برای فرایند اختلاط‌زدایی آنی، زمانی که فیلم مایع در آب غوطه‌ور می‌شود، فیلم مایع بلافاصله به فاز غنی از پلیمر و فاز بدون چربی پلیمر تبدیل می‌شود. برای فرایند اختلاط‌زدایی تأخیری، پس از غوطه‌ور شدن در آب، فیلم مایع خارج از منحنی دوگرهی باقی می‌ماند. بنابراین، نشان می‌دهد که فرایند اختلاط‌زدایی تأخیری فرایند نسبتاً کندی بوده است. فرایندهای مختلف اختلاط ممکن است به دلیل عوامل مختلفی باشد. به‌عنوان مثال، امتزاج‌پذیری حلال در غیرحلال و گرانیوی فیلم مایع/پلیمر/حلال [۱۱۴، ۱۱۰-] [۱۱۶]. اختلاط کم حلال در غیرحلال منجر به تأخیر در فرایند اختلاط‌زدایی می‌شود، در حالی که امتزاج‌پذیری زیاد حلال در غیرحلال منجر به فرایند اختلاط‌زدایی آنی می‌شود [۱۱۴، ۱۱۵]. به‌طور مشابه، گرانیوی بالای محلول دوپ ممکن است منجر به تأخیر در فرایند اختلاط‌زدایی شود و گرانیوی پایین ممکن است منجر به فرایند اختلاط‌زدایی آنی شود [۱۱۶، ۱۱۰]. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، برای یک فرایند اختلاط‌زدایی آنی، تبادل حلال/غیرحلال سریع است و ساختارهای انگشت‌مانندی تشکیل می‌شود. برای فرایند

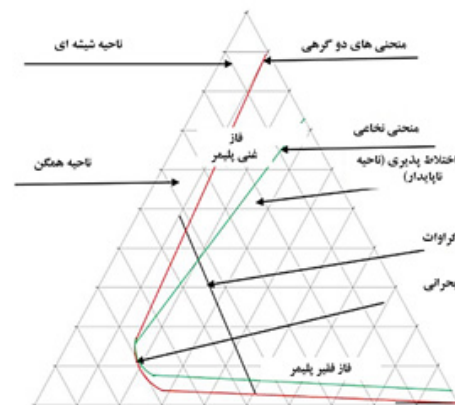
می‌رسد. بنابراین، به حالت تعادل می‌رسد. تغییر گرانیوی بر نرخ برش را می‌توان برای شناسایی رفتار مایع محلول دوپ تحت نیروی برشی اندازه‌گیری کرد. با فعال کردن تخمین گرانیوی در هر نقطه از زمان در طول فرایند ریخته‌گری، رابطه با گرانیوی نرخ برش پشتیبانی کمی را در ریخته‌گری غشایی فراهم می‌کند و می‌تواند متعاقباً برای مدیریت رفتار جریان مورد استفاده قرار گیرد [۱۰۴].

### ۳-۳ نمودار فاز سه‌تایی

هنگامی که مخلوط پلیمر/حلال/غیرحلال انتخاب شد، نمودار فاز سه‌تایی می‌تواند برای پیش‌بینی رفتارهای اختلاط‌زدایی احتمالی محلول دوپ ایجاد شود. هر گوشه از نمودار جزء خالص را نشان می‌دهد. خطوط مرزی بین گوشه‌ها نشان‌دهنده مخلوط‌های دوجزئی است، در حالی که فضای داخل نمودار نشان‌دهنده وجود هر سه جزء است. ویژگی‌های موجود در نمودار فاز، از جمله منحنی‌های نخاعی و دوگرهی، نقطه بحرانی و خطوط پیوند، به توصیف رفتار فازی مخلوط کمک می‌کنند [۱۱۳]. نمودار فاز سه‌تایی که در شکل ۹ نشان داده شده است. این جنبه‌ها را برای مخلوط پلیمر-حلال-غیرحلال نشان می‌دهد. منحنی‌های نظری نمودار فاز سه‌تایی زمانی که پلیمر یا حلال جدید برای ساخت غشاها مورد بررسی قرار می‌گیرد، مهم هستند. زیرا این منحنی‌ها می‌توانند تشکیل غشای پلیمری خاص را به‌صورت کمی هدایت کنند که می‌توان به پیش‌بینی ریخت‌شناسی غشاهای ترکیبی پلیمر/حلال/غیرحلال اشاره کرد. ساخت نمودار فاز سه‌تایی را می‌توان با تعریف ترمودینامیک سامانه انجام داد. یعنی، اندازه‌گیری‌های نقطه ابری که از طریق تیتراژ کردن به‌دست می‌آیند را می‌توان در منحنی نقطه ابری سازمان‌دهی کرد. برای سامانه سه‌تایی، منحنی نقطه ابر به‌عنوان



شکل ۱۰ ریخت‌شناسی‌های مقطعی غشاهای تشکیل‌شده توسط فرایندهای اختلاط آنی [۱۶].



شکل ۹ نمودار فاز سه‌تایی مخلوط پلیمر-حلال-غیرحلال، [۱۱۳].

این‌که چگونه فرایند بر اثرات محیط‌زیستی تأثیر می‌گذارد یا آن‌ها را تغییر می‌دهد [۱۱۷]. چندین مطالعه از چارچوب LCA برای ارزیابی پایداری غشا استفاده کرده‌اند. یداو و همکاران [۱۱۷] LCA برای تعیین تغییرات در تأثیر بالقوه محیطی برای جایگزینی حلال‌های سنتی (مانند DMF، DMAc، NMP) با کربنات اتیلن (EC) به‌عنوان حلال سبز و همچنین جایگزینی PSf و PVDF با CA انجام داد. دسته‌های تأثیر بالقوه، مورد استفاده برای LCA، شامل پتانسیل گرمایش جهانی (GWP؛ کیلوگرم معادل CO<sub>2</sub>)، پتانسیل تشعشعات یونیزان (IRP؛ معادل ۶۰-۶۰۰ kBq Co-60)، پتانسیل سمیت زیست‌محیطی دریایی (MEP؛ کیلوگرم ۱-۴ DCB)، انسان، پتانسیل سمیت غیرسرطان‌زا (۶۰-۱۰۴ DCB)، پتانسیل سمیت کاربری زمین (۶۰-۱۰۴ HNCPT)، پتانسیل حاصل (LUP؛ معادل محصول) و کمبود منابع فسیلی (FRSP؛ کیلوگرم معادل نفت) است [۱۱۷]. بزرگی هر دسته ضربه (مقیاس از ۰ تا ۳۰) برای تولید ۱ کیلوگرم پلیمر و حلال در شکل ۱۱ نشان داده شده است. بر اساس ارزیابی، جایگزینی PSf و PVDF با CA عمده‌تاً کاهش جزئی در اثرات محیط‌زیستی ایجاد کرد. یکی از دلایل احتمالی این است که تبدیل سلولز به CA برای بهبود حلالیت آن شامل استفاده از مواد شیمیایی و تولید محصولات جانبی است که به اثرات محیط‌زیستی کمک می‌کند. با این حال، ادغام استیل‌دار کردن سبز و مواد اولیه زیستی در تولید CA این اثرات را کاهش می‌دهد [۱۱۷]. برای ارزیابی اثرات محیط‌زیستی استفاده از حلال سبز، سامانه PVDF/EC با سامانه‌های حلال سنتی PVDF/DMAc، PVDF/NMP و PVDF/DMF مقایسه شد. مشخص شد که EC تنها بخش کوچکی از اثرات

اختلاف‌زدایی، تبادل حلال/غیرحلال کند است، که منجر به ساختارهای اسفنجی‌مانند می‌شود.

### ۳-۴ نرخ انتشار حلال و غیرحلال

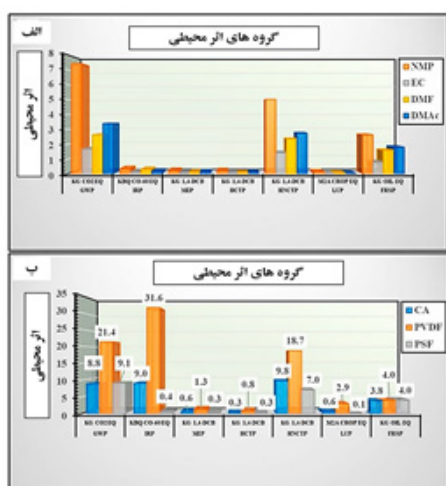
جدا از جنبه‌های ترمودینامیکی سازگاری مخلوط، یکی از جنبه‌های جنبشی اصلی، سرعت انتشار حلال به خارج از محلول دوپ و غیرحلال به داخل محلول است که می‌تواند برای تعیین کمیت فرایند اختلاف‌زدایی استفاده شود. در طول فرایند وارونگی فاز، گرادیان پتانسیل شیمیایی بین محلول پلیمری و غیرحلال و همچنین نرخ تبادل حلال و غیرحلال بالاترین است. با گذشت زمان، سرعت انتشار با کاهش گرادیان غلظت کاهش می‌یابد [۱۰۴].

### ۳-۵ مطالعه موردی

دونگ و همکاران [۱۱۱] پارامترهای حلالیت Hansen Polar-Clean و GVL و مخلوط‌های آن‌ها را محاسبه و از لحاظ نظری مشخص کرد که برای حل کردن رزین پلی‌سولفون مناسب هستند. سپس نمودار فاز سه‌تایی با استفاده از روش تیتره کردن نقطه ابری برای پیش‌بینی ترمودینامیکی رفتارهای اختلاف‌زدایی سامانه پلیمر/حلال ایجاد شد. گرانیوی محلول‌های دوپ برای تعیین رفتار مایع آن‌ها در طول ریخته‌گری و هدایت فرمول‌بندی بیشتر اندازه‌گیری شد. در نهایت، در طول وارونگی فاز، نرخ انتشار حلال/غیرحلال برای پیش‌بینی ریخت‌شناسی مقطع غشاها از دیدگاه جنبشی اندازه‌گیری شد. این چهار معیار برای مطالعه سازگاری سامانه به کار گرفته شد و می‌تواند به‌عنوان پروتکلی برای مطالعه بیشتر مورد استفاده قرار گیرد.

### ۴ ارزیابی پایداری غشا

یکی از نگرانی‌های اصلی برای استفاده از پلیمرها و حلال‌های سبز در غشاها، پایداری تولید پلیمر و حلال است. در حالی که غشای متشکل از اجزای سبز ممکن است اثرات مستقیم محیطی را به حداقل برساند، استفاده از فرایندهای تولید پلیمر/حلال که اثرات محیط‌زیستی قابل‌توجهی ایجاد و مزایای محصول را خنثی می‌کند. به این ترتیب، ارزیابی اثرات محیط‌زیستی و بهداشتی این اجزا با گستره‌ای از استخراج مواد خام تا پایان استفاده باید در نظر گرفته شود. ارزیابی چرخه حیات (Life Cycle Assessment) روش رایجی برای تعیین کمیت اثرات است و می‌تواند برای ارزیابی پایداری غشا به‌کار رود. اهداف اصلی LCA شناسایی مراحل در چرخه عمر محصول است که به‌طور قابل‌توجهی به اثرات محیط‌زیستی کمک می‌کند و تعیین



شکل ۱۱ بزرگی اثرات محیطی بالقوه برای تولید ۱ کیلوگرم پلیمرهای معمولی و سبز (ب) حلال‌ها (الف).

شده است، فرایند ریخته‌گری فیلم‌کش با قرار دادن محلول دوپ بر روی بستر آغاز می‌شود، در حالی‌که فیلم‌کش در ارتفاع تعیین‌شده بالای بستر قرار می‌گیرد. سپس فیلم‌کش با سرعت ثابتی حرکت داده شده تا محلول روی بستر پخش و فیلم تشکیل شود [۱۲۴].

در فرایند ریخته‌گری شکافی، همان‌طور که در شکل ۱۳ الف و ب نشان داده شده است، برای رسوب محلول مایع روی بستی استفاده می‌شود که با سرعت ثابتی در حال حرکت بوده تا لایه مایع روی زیرلایه تشکیل دهد، همان‌طور که در شکل ۱۱ ب نشان داده شده است. تفاوت بین روش‌های پوشش‌دهی شکاف و پوشش با فیلم‌کش در این است که فرایند ریخته‌گری شکاف از قبل اندازه‌گیری شده است. بنابراین، از نظر به‌دست آوردن طیف وسیعی از ضخامت‌های فیلم، انعطاف‌پذیرتر است.

### ۵-۲ مطالعه موردی افزایش مقیاس

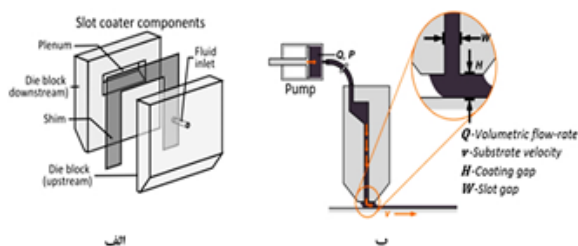
دونگ و همکاران [۱۱۱] از روش قالب شکافی برای بررسی امکان بزرگ‌سازی غشاهای PSf با استفاده از مخلوط‌های Pol- arClean و GVL استفاده کرد و آن را با روش استفاده از فیلم‌کش و با استفاده از حلال سنتی DMAC مقایسه کرد. گرانروی عامل مهمی در این تحقیق بود. زیرا از آن برای تعیین کمیت زمان اختلاط مورد نیاز برای انحلال پلیمرها، با استفاده از حلال‌ها و برای مطالعه رفتار مایع محلول‌های دوپ استفاده شد. افزودن GVL به PolarClean به‌طور موثر زمان اختلاط مورد نیاز برای انحلال PSf و گرانروی محلول دوپ را کاهش داد تا پنجره ریخته‌گری را افزایش دهد. غشاهای تهیه‌شده با استفاده از مخلوط حلال ۵۰٪ GVL و ۵۰٪ PolarClean و روش قالب شکافی پارامترهای عملیاتی مشابهی از جمله کاهش شار، نفوذپذیری و عملکرد صافش را در مقایسه با غشاهای تهیه‌شده با استفاده از DMAC و روش استفاده از فیلم‌کش نشان دادند. با توجه به تغییرات آب‌وهوایی و کمبود روزافزون و افزایش قیمت منابع طبیعی، بهبود بهره‌وری منابع به عامل مهم

محیط‌زیستی سامانه را شامل می‌شود، در حالی‌که NMP، DMAC و DMF سهم بیشتری در سامانه ایجاد کردند. علاوه بر این، شدت ضربه کمتری برای تولید ۱ کیلوگرم EC در مقایسه با حلال‌های سنتی (نشان داده شده در شکل ۹) اندازه‌گیری شد [۱۱۷]. با این‌حال، استفاده از LCA برای اندازه‌گیری پایداری غشا محدود است، همان‌طور که دامنه LCA موجود در مورد پایداری غشا محدود است. برای به‌دست آوردن ارزیابی کامل‌تر از ادغام اجزای سبز در غشاها، LCA آینده باید اثرات مربوط به نگهداری غشا و دفع/بازیافت، از جمله طیف وسیع‌تری از پلیمرها و حلال‌های سبز را بررسی کند و به تفکر چرخه حیات (LCT) بپردازد. رویکردی که جنبه‌های اجتماعی و اقتصادی را در نظر می‌گیرد [۱۱۸].

### ۵ ارزیابی پایداری غشا

#### ۵-۱ افزایش مقیاس فرایند ساخت غشا

باوجود تحقیقات گسترده در مورد توسعه و ساخت غشا در مقیاس کوچک و آزمایشگاهی [۲۲،۷۵،۸۶،۹۶،۱۰۲،۱۱۹]، مطالعات و گزارش‌های کمی در مورد افزایش مقیاس غشاها وجود دارد. فعالیت‌های تحقیقاتی قابل‌توجهی در آزمایشگاه‌های ریخته‌گری غشاهای پلیمری وجود دارد. با این‌حال، بسیاری از این روش‌ها، مانند ریخته‌گری با فیلم‌کش، پوشش چرخشی، پوشش غوطه‌وری و غیره، فقط در حالت دسته‌ای کار می‌کنند و نمی‌توانند به راحتی به روش‌های رول به رول (R2R) در مقیاس بزرگ منتقل شوند [۱۰۹]. اخیراً مطالعاتی در مورد افزایش مقیاس غشاهای ساده با استفاده از پوشش غلتکی پروفیل [۱۰۹] و ریخته‌گری شکافی تعبیه‌شده بر روی سامانه‌های رول‌به‌رول (R2R) [۱۱۵،۱۲۰،۱۲۱] انجام شده است. ریخته‌گری اسلات برجسته‌ترین روش است. زیرا می‌تواند لایه‌های نازک را در طیف وسیعی از مناطق بزرگ کند و در عین حال عملکرد فیلم‌ها را حفظ کند [۱۲۲،۱۲۳]. در اینجا، روش‌های ریخته‌گری فیلم‌کش و شکاف به عنوان نمونه‌هایی از مقیاس‌های مختلف ساخت مقیاس می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده



شکل ۱۳ فرایند پوشش قالب شکافی: (الف) ساختار سر قالب شکافی. (ب) طرح‌واره شکاف.



شکل ۱۲ فرایند پوشش‌دهی فیلم‌کش [۱۲۵].

دارد که ذاتاً ایمن تر هستند و مقررات را رعایت می‌کنند. علاوه بر این، استفاده از پلیمرهای سبز در غشاها اثرات محیط‌زیستی را بیشتر کاهش می‌دهد. به این ترتیب، مطالعات متعددی در مورد استفاده از پلیمرها و حلال‌های مختلف سازگار با محیط‌زیست در ساخت غشای پلیمری وجود دارد. با این حال، مطالعات آینده باید پایداری تولید اجزای سبز و ادغام با غشاها را بیشتر ارزیابی کند. در حالی که انبوهی از حلال‌های سازگار با محیط‌زیست برای ریخته‌گری غشاهای پلیمری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، مطالعه مقیاس‌پذیر به‌شدت مورد توجه قرار نگرفته است. روش‌های ریخته‌گری بیشتر باید بررسی شده تا حلال‌های سبز جدید در فرایند ساخت غشا در مقیاس صنعتی معرفی شوند. جدای از فشار قانونی ممنوعیت حلال‌های کنونی مشتق از نفت، دو عامل دیگر می‌توانند به توسعه استفاده از حلال‌های سبز در صنعت کمک کنند. اول، حلال‌های سبز پیشنهادی می‌توانند مستقیماً در خط تولید ریخته‌گری فعلی مورد استفاده قرار گیرند، بنابراین سرمایه‌ای مورد نیاز نیست. دوم، حلال‌های مقرون‌به‌صرفه با زنجیره تأمین قابل اعتماد، امکان در نظر گرفتن حلال‌های سبز را در صنعت افزایش می‌دهد. با در نظر گرفتن همه عوامل، شکی نیست که حلال‌های سازگار با محیط‌زیست در فرایندهای تولید غشا استفاده خواهند شد، زیرا راه‌حل‌های امیدوارکننده همچنان در حال ظهور هستند.

فزاینده در بخش تولید تبدیل می‌شود. تولید اکو برای دستیابی به رشد سبز پایدار و همچنین منطقی بودن اقتصادی ضروری است. در تولید اکو، هیچ زباله‌ای نباید تولید شود و هر محصول جانبی باید با اقدامات میکروبی برای تولید محصولات غیرخطرناک تجزیه شود. محصولات سازگار با محیط‌زیست نیز تا حد امکان از مواد شیمیایی مضر و ترکیبات سمی مانند پلیمرها و حلال‌های مشتق شده از نفت، مواد نگهدارنده چوب یا کربوژن، ترکیبات آلی فرار، کلر و غیره ساخته می‌شوند. محصولات همچنین باید چندین هدف را انجام دهند. نمونه‌ای از محصول دوستدار محیط‌زیست، کیسه پارچه‌ای ساخته‌شده از جوت یا کنف است که می‌تواند برای کارهای متعددی مانند بسته‌بندی مواد غذایی و حمل کتاب استفاده شود و سال‌ها دوام می‌آورد. تولید محیط‌زیستی بهترین روش جدید در حال ظهور در تولید و سایر صنایع است. ماشین‌آلات سازگار با محیط‌زیست و نصب قطعات ماشین‌آلات سبزتر نیز به کاهش ردپای کربن کلی کمک می‌کند.

## ۶ نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

با توجه به خطرات حلال‌های سنتی، نیاز فوری به شناسایی حلال‌های جایگزین سبز برای ساخت غشاهای پلیمری وجود

## مراجع

- Figoli, A. Marino, T. Simone, S. Di Nicolo, E. Li, X.-M. He, T. Tornaghi, S. Drioli, E. Towards Non-toxic Solvents for Membrane Preparation: A Review. *Green Chemistry*, 16, 4034–4059, **2014**.
- Clark, J.H. Tavener, S.J. Alternative Solvents: Shades of Green. *Organic Process Research & Development*, 11, 149–155, **2007**.
- Jessop, P.G. Searching for Green Solvents. *Green Chemistry*, 13, 1391–1398, **2011**.
- Capello, C. Fischer, U. Hungerbühler, K. What is a Green solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents. *Green Chemistry*, 9, 927–934, **2007**.
- Clark, J.H. Farmer, T.J. Hunt, A.J. Sherwood, J. Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition Towards Renewable Resources. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 17101–17159, **2015**.
- Gu, Y. Jérôme, F. Bio-based Solvents: An Emerging Generation of Fluids for the Design of Eco-efficient Processes in Catalysis and Organic Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 42, 9550–9570, **2013**.
- Nie, L. Chuah, C.Y. Bae, T. Lee, J. Graphene-Based Advanced Membrane Applications in Organic Solvent Nanofiltration. *Advanced Functional Materials*, 31, 2006949, **2021**.
- Lau, W.J. Ismail, A.F. Progress in Interfacial Polymerization Technique on Composite Membrane Preparation. In Proceedings of the 2011 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications (ICEEA 2011), Shanghai, China, 19–21 August **2011**.
- Wong, C.Y. Wong, W.Y. Loh, K.S. Daud, W.R.W. Lim, K.L. Khalid, M. Walvekar, R. Development of Poly(Vinyl Alcohol)-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Challenges in Fuel Cell Application: A Review. *Polymer Reviews*, 60, 171–202, **2020**.
- Rosli, N.A.H. Loh, K.S. Wong, W.Y. Yunus, R.M. Lee, T.K. Ahmad, A. Chong, S.T. Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 632, **2020**.
- Chen, M. Zhu, L. Chen, J. Yang, F. Tang, C.Y. Guiver, M.D. Dong, Y. Spinel-based Ceramic Membranes Coupling Solid sludge Recycling with Oily Wastewater Treatment. *Water Research*, 169, 115180, **2020**.
- Gao, N. Fan, W. Xu, Z.-K. Ceramic Membrane with Protein-resistant Surface via Dopamine/diglycolamine Co-deposition. *Separation and Purification Technology*, 234, 116135, **2020**.
- Chong, J.Y. Wang, B. Li, K. High Performance Stainless steel-ceramic Composite Hollow Fibres for Microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 541, 425–433, **2017**.
- Gao, X. Gao, B. Liu, H. Zhang, C. Zhang, Y. Jiang, J. Gu, X. Fabrication of Stainless-steel Hollow Fiber Supported NaA zeolite Membrane by Self-assembly of Submicron Seeds. *Separation and Purification Technology*. 2020, 234, 116121. *Membranes*, 11, 309, 21-25, **2021**.
- Filippov, A. Petrova, D. Falina, I. Kononenko, N. Ivanov, E. Lvov, Y. Vinokurov, V. Transport Asymmetry of Novel bi-layer Hybrid Perfluorinated Membranes on the Base of mf-4sc Modified by Halloysite Nanotubes with Platinum. *Polymers*, 10, 366, **2018**.
- Guillen, G.R. Pan, Y. Li, M. Hoek, E.M.V. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 3798–3817, **2011**.
- Hausman, R. Digman, B. Escobar, I.C. Coleman, M. Chung, T.-S. Chung, N.T.-S. Functionalization of Polybenzimidazole Membranes to Impart Negative Charge and Hydrophilicity. *Journal of Membrane Science*, 363, 195–203, **2010**.
- Staiti, P. Lufano, F. Arico, A. Passalacqua, E. Antonucci, V. Sulfonated Polybenzimidazole Membranes—Preparation and Physico-chemical Characterization. *Journal of Membrane Science*, 188, 71–78, **2001**.
- Kim, J. van der Bruggen, B. The use of Nanoparticles in Polymeric and Ceramic Membrane Structures: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for water Treatment. *Environmental Pollution*, 158, 2335–2349, **2010**.
- Mallevalle, J. Bersillon, J.L. Anselme, C. Aptel, P. Membrane Filtration in Drinking-water Treatment—A Case Story. In Influence and Removal of Organics in Drinking Water Mallevalle, J., Suffet, I.H., Chan, U.S., Eds. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 299–310, **1992**.
- Pagliero, M. Bottino, A. Comite, A. Costa, C. Novel hydrophobic PVDF Membranes Prepared by Nonsolvent Induced Phase Separation for Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, 596, 117575, **2020**.
- Dong, X. Al-Jumaily, A. Escobar, I.C. Investigation of the

- Use of a Bio-Derived Solvent for Non-Solvent-Induced Phase Separation (NIPS) Fabrication of Polysulfone Membranes. *Membranes*, 8, 23, **2018**.
23. M'Barki, O. Hanafia, A. Bouyer, D. Faur, C. Sescousse, R. Delabre, U. Blot, C. Guenoun, P. Deratani, A. Quemener, D. et al. Greener Method to Prepare Porous Polymer Membranes by Combining Thermally Induced Phase Separation and Cross-linking of Poly(vinyl alcohol) in Water. *Journal of Membrane Science*, 458, 225–235, **2014**.
24. Lei, B. Shin, K.-H. Noh, D.-Y. Jo, I.-H. Koh, Y.-H. Choi, W.-Y. Kim, H.-E. Nanofibrous Gelatin—Silica Hybrid Scaffolds Mimicking the Native Extracellular Matrix (ECM) using Thermally Induced Phase Separation. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 14133–14140, **2012**.
25. Zahid, M. Rashid, A. Akram, S. Rehan, Z.A. Razzaq, W. A. Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. *Journal of Membrane Science and Technology*, 8, 1–20, **2018**.
26. Zhao, Q. Xie, R. Luo, F. Faraj, Y. Liu, Z. Ju, X.-J. Wang, W. Chu, L.-Y. Preparation of High Strength Poly(vinylidene fluoride) Porous Membranes with Cellular Structure via Vapor-induced Phase Separation. *Journal of Membrane Science*, 549, 151–164, **2018**.
27. Pervin, R. Ghosh, P. Basavaraj, M.G. Tailoring pore Distribution in Polymer Films via Evaporation Induced Phase Separation. *RSC Advances*, 9, 15593–15605, **2019**.
28. Samuel, A.Z. Umopathy, S. Ramakrishnan, S. Functionalized and Postfunctionalizable Porous Polymeric Films through Evaporation-Induced Phase Separation Using Mixed Solvents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 3293–3299, **2011**.
29. Ismail, N. Venault, A. Mikkola, J.-P. Bouyer, D. Drioli, E. Kiadeh, N.T.H. Investigating the Potential of Membranes Formed by the Vapor Induced Phase Separation Process. *Journal of Membrane Science*, 597, 117601, **2020**.
30. Lu, W. Yuan, Z. Zhao, Y. Zhang, H. Zhang, H. Li, X. Porous Membranes in Secondary Battery Technologies. *Chemical Society Reviews*, 46, 2199–2236, **2017**.
31. Kim, J.F. Kim, J.H. Lee, Y.M. Drioli, E. Thermally Induced phase Separation and Electrospinning Methods for Emerging Membrane Applications: A Review. *AIChE Journal*, 62, 461–490, **2016**.
32. Khare, V.P. Greenberg, A.R. Krantz, W.B. Vapor-induced phase Separation—Effect of the Humid air Exposure Step on Membrane Morphology: Part I. Insights from Mathematical modeling. *Journal of Membrane Science*, 258, 140–156, **2005**.
33. Chen, Z. Deng, M. Chen, Y. He, G. Wu, M. Wang, J. Preparation and performance of Cellulose Acetate/Polyethyleneimine Blend Microfiltration Membranes and Their Applications. *Journal of Membrane Science*, 235, 73–86, **2004**.
34. Sivakumar, M. Mohan, D.R. Rangarajan, R. Studies on Cellulose Acetate-polysulfone Ultrafiltration Membranes: II. Effect of Additive Concentration. *Journal of Membrane Science*, 268, 208–219, **2006**.
35. Kutowy, O. Sourirajan, S. Cellulose Acetate Ultrafiltration Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1449–1460, **1975**.
36. Haddada, R. Ferjani, E. Roudesli, M.S. Deratani, A. Properties of Cellulose Acetate Nanofiltration Membranes. Application to Brackish Water Desalination. *Desalination*, 167, 403–409, **2004**.
37. Duarte, A.P. Cidade, M.T. Bordado, J.C. Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membranes: Optimization of the Composition. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4052–4058, **2006**.
38. Idris, A. Yet, L.K. The Effect of Different Molecular Weight PEG Additives on Cellulose Acetate Asymmetric Dialysis Membrane Performance. *Journal of Membrane Science*, 280, 920–927, **2006**.
39. Zhao, C. Xue, J. Ran, F. Sun, S. Modification of Polyether-Sulfone Membranes—A Review of Methods. *Progress in Materials Science*, 58, 76–150, **2013**.
40. Otitou, T.A. Ahmad, A.L. Ooi, B.S. Recent Advances in Hydrophilic Modification and Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane via Additive Blending. *RSC Advances*, 8, 22710–22728, **2018**.
41. Van der Bruggen, B. Chemical Modification of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes: A Review. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 630–642, **2009**.
42. Liu, F. Hashim, N.A. Liu, Y. Abed, M.M. Li, K. Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes. *Journal of Membrane Science*, 375, 1–27, **2011**.
43. Eykens, L. de Sitter, K. Dotremont, C. Pinoy, L. van der Bruggen, B. Membrane Synthesis for Membrane Distillation: A Review. *Separation and Purification Technology*, 182, 36–51, **2017**.
44. Alkudhiri, A. Darwish, N. Hilal, N. Membrane Distillation: A Comprehensive Review. *Desalination*, 287, 2–18, **2012**.
45. Kang, G.-D. Cao, Y.-M. Application and Modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes—A Review. *Journal of Membrane Science*, 463, 145–165, **2014**.
46. Colburn, A. Vogler, R.J. Patel, A. Bezold, M. Craven, J. Liu, C. Bhattacharyya, D. Composite Membranes Derived

- from Cellulose and Lignin Sulfonate for Selective Separations and Antifouling Aspects. *Nanomaterials*, 9, 867, **2019**.
47. Galiano, F. Briceño, K. Marino, T. Molino, A. Christensen, K.V. Figoli, A. Advances in Biopolymer-based Membrane Preparation and Applications. *Journal of Membrane Science*, 564, 562–586, **2018**.
48. Le Phuong, H.A. Ayob, N.A.I. Blanford, C.F. Rawi, N.F.M. Szekely, G. Nonwoven Membrane Supports from Renewable Resources: Bamboo Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 11885–11893, **2019**.
49. Esfahani, M.R. Taylor, A. Serwinowski, N. Parkerson, Z.J. Confer, M.P. Kammakam, I. Bara, J.E. Esfahani, A.R. Mahmoodi, S.N. Koutahzadeh, N. et al. Sustainable Novel Bamboo-Based Membranes for Water Treatment Fabricated by Regeneration of Bamboo Waste Fibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 4225–4235, **2020**.
50. Clasen, C. Wilhelms, A.T. Kulicke, W.-M. Formation and Characterization of Chitosan Membranes. *Biomacromolecules*, 7, 3210–3222, **2006**.
51. Ray, M. Pal, K. Anis, A. Banthia, A.K. Development and Characterization of Chitosan-Based Polymeric Hydrogel Membranes. *Designed Monomers and Polymers*, 13, 193–206, **2010**.
52. Thakur, V.K. Voicu, S.I. Recent Advances in Cellulose and Chitosan-based Membranes for Water Purification: A Concise Review. *Carbohydrate Polymers*, 146, 148–165, **2016**.
53. Gaur, S.S. Dhar, P. Sonowal, A. Sharma, A. Kumar, A. Katiyar, V. Thermo-mechanically Stable Sustainable Polymer Based Solid Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel cell Applications. *Journal of Membrane Science*, 526, 348–354, **2017**.
54. Baig, M.I. Durmaz, E.N. Willott, J.D. De Vos, W.M. Sustainable Membrane Production Through Polyelectrolyte Complexation Induced Aqueous Phase Separation. *Advanced Functional Materials*, 30, 1907344, **2019**.
55. 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 Elsevier: Amsterdam, The Netherlands*, pp. 291–319, **2020**.
56. Zhu, Y. Romain, C. Williams, Y.Z.C.K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Nature Cell Biology*, 540, 354–362, **2016**.
57. Lee, D.W. Lim, H. Na Chong, H. Shim, W.S. Advances in Chitosan Material and its Hybrid Derivatives: A Review. *Open Biomaterials Journal*, 1, 10–20, **2009**.
58. Rathke, T.D. Hudson, S.M. Review of Chitin and Chitosan as Fiber and Film Formers. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 34, 375–437, **1994**.
59. King, C. Shamshina, J.L. Gurau, G. Berton, P. Khan, N.F.A.F. Rogers, R.D. A Platform for More Sustainable Chitin Films from an Ionic Liquid Process. *Green Chemistry*, 19, 117–126, **2016**.
60. Silva, S.S. Mano, J.F. Reis, R.L. Ionic liquids in the Processing and Chemical Modification of Chitin and Chitosan for biomedical Applications. *Green Chemistry*, 19, 1208–1220, **2017**.
61. Galvis-Sánchez, A.C. Sousa, A.M.M. Hilliou, L. Gonçalves, M.P. Souza, H.K.S. Thermo-compression molding of Chitosan with a Deep Eutectic Mixture for Biofilms Development. *Green Chemistry*, 18, 1571–1580, **2015**.
62. Sanjari, A.J. Asghari, M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. *ChemBioEng Reviews*, 3, 134–158, **2016**.
63. Lieder, R. Darai, M. Orlygsson, G. Sigurjonsson, O.E. Solution Casting of Chitosan Membranes for in Vitro Evaluation of Bioactivity. *Biological process*, 15, 11, **2013**.
64. Ma, B. Li, X. Qin, A. He, C. A Comparative Study on the Chitosan Membranes Prepared from Glycine Hydrochloride and acetic acid. *Carbohydrate Polymers*, 91, 477–482, **2013**.
65. Ratcliffe, A. Baker, A. Smith, D. Successful Management of 70% Acetic acid Ingestion on the Intensive Care Unit: A case report. *Journal of the Intensive Care Society*, 19, 56–60, **2018**.
66. Cui, L. Gao, S. Song, X. Huang, L. Dong, H. Liu, J. Chen, F. Yu, S. Preparation and Characterization of Chitosan Membranes. *RSC Advances*, 8, 28433–28439, **2018**.
67. Smyth, H.F., Jr. Carpenter, C.P. Weil, C.S. Pozzani, U.C. Striegel, J.A. Nycum, J.S. Range-finding Toxicity data: List VII. Am. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 30, 470–476, **1996**.
68. Smallwood, I. Handbook of Organic Solvent Properties Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2012. 69. Gold, R. Phillips, J.T. Havrdova, E. Bar-Or, A. Kappos, L. Kim, N. Thullen, T. Valencia, P. Oliva, L. Novas, M. et al. Delayed-Release Dimethyl Fumarate and Pregnancy: Preclinical Studies and Pregnancy Outcomes from Clinical Trials and Postmarketing Experience. *Neurology and Therapy*, 4, 93–104, **2015**.
70. Razali, M. Kim, J.F. Attfield, M.P. Budd, P.M. Drioli, E. Lee, Y.M. Szekely, G. Sustainable Wastewater Treatment and Recycling in Membrane Manufacturing. *Green Chemistry*, 17, 5196–5205, **2015**.



- and Technology*, 33, 1625–1634, **2010**.
83. Dai, C. Sui, X. Lei, Z. Vapor Pressure Measurements and Predictions for the Binary Systems Containing ionic Liquid [EMIM][BF<sub>4</sub>] and Formic acid/acetic Acid. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 471–479, **2018**.
84. Tomida, D. Tani, Y. Qiao, K. Yokoyama, C. Vapor Pressure and Liquid Density of 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and Ammonia Mixtures. *High Temperatures-high pressures*, 47, 101–116, **2018**.
85. Cichowska-Kopczyńska, I. Joskowska, M. Dębski, B. Luczak, J. Aranowski, R. Influence of Ionic Liquid Structure on Supported Ionic Liquid Membranes Effectiveness in Carbon Dioxide/Methane Separation. *Journal of Chemistry*, 932863, **2013**.
86. Xing, D.Y. Chan, S.Y. Chung, T.-S. Molecular Interactions Between Polybenzimidazole and [EMIM]OAc, and Derived ultrafiltration Membranes for Protein Separation. *Green Chemistry*, 14, 1405–1412, **2012**.
87. Xing, D.Y. Dong, W.Y. Chung, T.-S. Effects of Different Ionic Liquids as Green Solvents on the Formation and Ultrafiltration Performance of CA Hollow Fiber Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 7505–7513, 2016.
88. Colburn, A. Wanninayake, N. Kim, D. Bhattacharyya, D. Cellulose-graphene Quantum dot Composite Membranes using Ionic Liquid. *Journal of Membrane Science*, 556, 293–302, **2018**.
89. Romero, A. Santos, A. Tojo, J. Rodriguez, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 268–273, **2008**.
90. Docherty, K.M. Kulpa, J.C.F. Toxicity and Antimicrobial activity of Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids. *Green Chemistry*, 7, 185–189, **2005**.
91. Pham, T.P.T. Cho, C.-W. Yun, Y.-S. Environmental Fate and Toxicity of Ionic Liquids: A Review. *Water Research*, 44, 352–372, **2010**.
92. Ventura, S.P.M. Gonçalves, A.M.M. Sintra, T. Pereira, J.L. Gonçalves, F. Coutinho, J.A.P. Designing ionic liquids: The Chemical Structure Role in the Toxicity. *Ecotoxicology*, 22, 1–12, **2012**.
93. Rasool, M.A. Pescarmona, P.P. Vankelecom, I.F.J. Applicability of Organic Carbonates as Green Solvents for Membrane Preparation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 13774–13785, **2019**.
94. Hassankiadeh, N.T. Cui, Z. Kim, J.H. Shin, D.W. Lee, S.Y. Sanguineti, A. Arcella, V. Lee, Y.M. Drioli, E. Microporous Poly(vinylidene fluoride) Hollow Fiber Membranes Fabricated
71. Medina-Gonzalez, Y. Aimar, P. Lahitte, J.-F. Remigy, J.-C. Towards Green Membranes: Preparation of Cellulose Acetate ultrafiltration Membranes Using Methyl Lactate as a Biosolvent. *International Journal of Sustainable Engineering*, 4, 75–83, **2011**.
72. AlQaheem, Y. Alomair, A. Alhendi, A. Alkandari, S. Tanoli, N. Alnajdi, N. Quesada-Perez, A. Preparation of Polyetherimide Membrane from non-toxic Solvents for the Separation of hydrogen from Methane. *Chemistry Central Journal*, 12, 80, **2018**.
73. Wang, J.-H. Zhang, Y.-H. Xu, Y.-Y. Zhu, B.-K. Xu, H. Fabrication of Hydrophilic and Sponge-like PVDF/brush-like Copolymer blend membranes using triethylphosphate as solvent. *Chinese Journal of Polymer Science*, 32, 143–150, **2014**.
74. Tao, M.-M. Liu, F. Ma, B.-R. Xue, L.-X. Effect of Solvent power on PVDF Membrane Polymorphism During Phase inversion. *Desalination*, 316, 137–145, **2013**.
75. Chang, J. Zuo, J. Zhang, L. O'Brien, G.S. Chung, T.-S. Using Green Solvent, triethyl Phosphate (TEP), to Fabricate Highly Porous PVDF Hollow Fiber Membranes for Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, 539, 295–304, **2017**.
76. Karkhanechi, H. Vasselbehagh, M. Jeon, S. Shaikh, A.R. Wang, D.-M. Matsuyama, H. Preparation and Characterization of Polyvinylidenedifluoride-co-chlorotrifluoroethylene Hollow Fiber Membranes with High Alkaline Resistance. *Polymer*, 145, 310–323, **2018**.
77. Paerl, H.W. Whitall, D.R. Anthropogenically-derived Atmospheric Nitrogen Deposition, Marine Eutrophication and harmful Algal Bloom Expansion: Is there a Link? *Ambio*, 28, 307–311, 1999.
78. Heisler, J. Glibert, P. Burkholder, J. Anderson, D. Cochlan, W. Dennison, W. Dortch, Q. Gobler, C. Heil, C. Humphries, E. et al. Eutrophication and Harmful Algal Blooms: A Scientific Consensus. *Harmful Algae*, 8, 3–13, **2008**.
79. Ratti, R. Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis. *Advanced Chemistry*, 2014, 729842, **2014**.
80. Rogers, R.D. Seddon, K.R. Ionic Liquids—Solvents of the Future? *Science*, 302, 792–793, **2003**.
81. Earle, M.J. Seddon, K.R. Ionic liquids: Green Solvents for the Future. In *Pure and Applied Chemistry ACS Publications: Washington, DC, USA*, p. 1391, **2000**.
82. Heym, F. Haber, J. Korth, W. Etzold, B.J.M. Jess, A. Vapor Pressure of Water in Mixtures with Hydrophilic Ionic Liquids—A Contribution to the Design of Processes for Drying of Gases by Absorption in Ionic Liquids. *Chemical Engineering*

- with PolarClean as water-soluble Green Diluent and Additives. *Journal of Membrane Science*, 479, 204–212, **2015**.
95. Jung, J.T. Kim, J.F. Wang, H.H. di Nicolo, E. Drioli, E. Lee, Y.M. Understanding the Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS) Effect During the Fabrication of Microporous PVDF Membranes Via Thermally Induced Phase Separation (TIPS). *Journal of Membrane Science*, 514, 250–263, **2016**.
96. Marino, T. Blasi, E. Tornaghi, S. Di Nicolo, E. Figoli, A. Polyethersulfone Membranes Prepared with Rhodiasolv®Polarclean as Water Soluble Green Solvent. *Journal of Membrane Science*, 549, 192–204, **2018**.
97. Randová, A. Bartovská, L. Morávek, P. Matějka, P. Novotná, M. Matějková, S. Drioli, E. Figoli, A. Lanč, M. Friess, K. A Fundamental Study of the Physicochemical Properties of Rhodiasolv®Polarclean: A Promising Alternative to Common and Hazardous Solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 1163–1171, **2016**.
98. Alonso, D.M. Wettstein, S.G. Dumesic, J.A. Gamma-valerolactone, a Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry*, 15, 584–595, **2013**.
99. Girisuta, B. Janssen, A.L.P.B.M. Heeres, H.J. Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 1696–1708, **2007**.
100. Girisuta, B. Janssen, L.P.B.M. Heeres, H.J. A kinetic Study on the Decomposition of 5-hydroxymethylfurfural Into levulinic Acid. *Green Chemistry*, 8, 701–709, **2006**.
101. Rasool, M.A. Vankelecom, I.F. Use of  $\gamma$ -valerolactone and Glycerol Derivatives as Bio-based Renewable Solvents for Membrane Preparation. *Green Chemistry*, 21, 1054–1064, **2019**.
102. Dong, X. Shannon, H.D. Escobar, I.C. Investigation of Polarclean and Gamma-Valerolactone as Solvents for Polysulfone Membrane Fabrication. In *Green Polymer Chemistry: New Products, Processes, and Applications* American Chemical Society: Washington, DC, USA, pp. 385–403, **2018**.
103. Dong, X. Shannon, H.D. Parker, C. De Jesus, S. Escobar, I.C. Comparison of two Low-hazard Organic Solvents as Individual and Cosolvents for the Fabrication of Polysulfone Membranes. *AIChE Journal*, 66, 16790, **2020**.
104. Hořda, A.K. Vankelecom, I.F. Understanding and Guiding the Phase Inversion Process for Synthesis of Solvent Resistant Nanofiltration Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, **2015**.
105. Hořda, A.K. Aernouts, B. Saeys, W. Vankelecom, I.F. Study of Polymer Concentration and Evaporation Time as Phase Inversion Parameters for Polysulfone-based SRNF Membranes. *Journal of Membrane Science*, 442, 196–205, **2013**.
106. Hendrix, K. Koeckelberghs, G. Vankelecom, I.F. Study of Phase Inversion Parameters for PEEK-based Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 452, 241–252, **2014**.
107. Ren, J. Zhou, J. Deng, M. Morphology Transition of Asymmetric flat Sheet and Thickness-gradient Membranes by Wet Phaseinversion Process. *Desalination*, 253, 1–8, **2010**.
108. Chede, S. Griffiths, P. Escobar, I.C. Harris, T.A.L. Does Casting Method Matter in Filtration Membranes? A Comparison in Performance Between Doctor Blade and Slot-die Extruded Polymeric Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 45563, **2018**.
109. Bucher, T. Filiz, V. Abetz, C. Abetz, V. Formation of Thin, Isoporous Block Copolymer Membranes by an Upscalable Profile Roller Coating Process—A Promising Way to Save Block Copolymer. *Membrane*, 8, 57, **2018**.
110. Lakshmi, D.S. Cundari, T. Furia, E. Tagarelli, A. Fiorani, G. Carraro, M. Figoli, A. Preparation of Polymeric Membranes and Microcapsules Using an Ionic Liquid as Morphology Control Additive. *Macromolecular Symposia*, 357, 159–167, **2015**.
111. Dong, X. Jeong, T.J. Kline, E. Banks, L. Grulke, E. Harris, T. Escobar, I.C. Eco-friendly Solvents and their Mixture for the Fabrication of Polysulfone Ultrafiltration Membranes: An Investigation of Doctor Blade and Slot die Casting Methods. *Journal of Membrane Science*, 614, 118510, **2020**.
112. Soroko, I. Lopes, M.P. Livingston, A. The Effect of Membrane Formation Parameters on Performance of Polyimide Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (OSN): Part A. Effect of Polymer/solvent/non-solvent System Choice. *Journal of Membrane Science*, 381, 152–162, **2011**.
113. Ayman, E.G. Heba, A. Sahar, A. Construction of Ternary Phase Diagram and Membrane Morphology Evaluation for Polyamide/formic Acid/water System. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 6, 62–68, **2012**.
114. Wang, H.H. Jung, J.T. Kim, J.F. Kim, S. Drioli, E. Lee, Y.M. A Novel Green Solvent Alternative for Polymeric Membrane Preparation Via Nonsolvent-induced Phase Separation (NIPS). *Journal of Membrane Science*, 574, 44–54, **2019**.
115. Mazinani, S. Darvishmanesh, S. Ehsanzadeh, A. Van der Bruggen, B. Phase Separation Analysis of Extem/solvent/non-solvent Systems and Relation with Membrane Morphology. *Journal of Membrane Science*, 526, 301–314, **2017**.
116. Kahrs, C. Gühlstorf, T. Schwellenbach, J. Influences of

- Different Preparation Variables on Polymeric Membrane formation Via Nonsolvent Induced Phase Separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48852, **2020**.
117. Yadav, P. Ismail, N. Essalhi, M. Tysklind, M. Athanassiadis, D. Tavajohi, N. Assessment of the Environmental Impact of Polymeric Membrane Production. *Journal of Membrane Science*, 622, 118987, **2021**.
118. Martins, A.A. Caetano, N.S. Mata, T.M. LCA for Membrane Processes. In Green Chemistry and Sustainable Technology Springer: Singapore, 23–66, **2017**.
119. Xie, W. Li, T. Chen, C. Wu, H. Liang, S. Chang, H. Liu, B. Drioli, E. Wang, Q. Crittenden, J.C. Using the Green Solvent Dimethyl Sulfoxide to Replace Traditional Solvents Partly and Fabricating PVC/PVC-g-PEGMA Blended Ultrafiltration Membranes with High Permeability and Rejection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 6413–6423, **2019**.
120. Bhamidipati, K.L. Didari, S. Harris, T.A. Slot die Coating of Polybenzimidazole Based Membranes at the air Engulfment limit. *Journal of Power Sources*, 239, 382–392, **2013**.
121. Phillips, A. Ulsh, M. Mackay, J. Harris, T. Shrivastava, N. Chatterjee, A. Porter, J. Bender, G. The Effect of Membrane Casting Irregularities on Initial fuel Cell Performance. *Fuel Cells* **2020**, 20, 60–69.
122. Ding, X. Liu, J. Harris, T.A.L. A Review of the Operating Limits in Slot die Coating Processes. *AIChE Journal*, 62, 2508–2524, **2016**.
123. Huang, B.-J. Guan, C.-K. Huang, S.-H. Su, W.-F. Development of Once-through Manufacturing Machine for Large-area Perovskite Solar Cell Production. *Solar Energy*, 205, 192–201, **2020**.
124. Aegerter, M.A. Mennig, M. (Eds.) Doctor Blade. In Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, pp. 89–92, **2004**.
125. de Kergommeaux, A. Fiore, A. Faure-Vincent, J. Pron, A. Reiss, P. Colloidal CuInSe<sub>2</sub> Nanocrystals thin Films of Low Surface Roughness. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 015004, **2013**.
126. Wang, C.F. An, Y. Li, Q.H. Wan, S.J. Chen, W.X. Liu, X.D. Nonsolvent Effects on Morphology of Cellulose Acetate Films Prepared by Dry-Cast Process. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51, 2266–2275, **2012**.
127. Bhamidipati, K. Didari, S. Harris, T.A. Experimental Study on Air Entrainment in Slot Die Coating of High-Viscosity, Shear Thinning Fluids. *Chemical Engineering Science*, 80, 195–204, **2012**.
128. Chede, S. Anaya, N.M. Oyanedel-Craver, V. Gorgannejad, S. Harris, T.A. Al-Mallahi, J. Abu-Dalo, M. Abu Qdais, H. Escobar, I.C. Desalination Using Low Biofouling Nanocomposite Membranes: From Batch-scale to Continuous-scale Membrane Fabrication. *Desalination*, 451, 81–91, **2019**.
129. Ruschak, K.J. Limiting Flow in a Pre-metered Coating Device. *Chemical Engineering Science*, 31, 1057–1060, **1976**.
130. Bhamidipati, K.L. Detection and Elimination of Defects During Manufacture of high-Temperature Polymer Electrolyte Membranes. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA, **2011**.

