

اثر نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده بر تراوایی غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیلیدن فلوراید

مهران مفخمی مهرآبادی، علیرضا آقایی* و مازیار صهبایغمایی

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۴

چکیده

در این تحقیق عملکرد و خواص ضد گرفتگی و شار غشای نانوکامپوزیت پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) با غلظت ۱۵٪ وزنی که با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه‌های اسیدی، بازی و آمین مخلوط شده و با روش وارونگی فازی و حلال نرمال متیل پیرولیدون ساخته شده، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. برای اولین بار آب دوستی سطح غشاهای نانوکامپوزیت مختلف به صورت تدریجی تغییر نمود که این تغییرات تدریجی، رفتار و عملکرد غشا را بیان می‌کند. آنالیز سطح میکروسکوپ الکترونی روبشی تفاوت قابل ملاحظه‌ای در اندازه حفرات نشان داد (چند دهم میکرون) ولی آنالیز سطح مقطع نشان داد که تمام غشاهای ساخته شده دارای ساختار نامتقارن شامل یک لایه بالایی فشرده و یک لایه پایینی با کانال‌های وسیع و حفرات درشت هستند. تمام غشاهای اصلاح شده با ویژگی آب دوستی بهتر نسبت به غشای اصلاح نشده (87°) هستند. نتایج شار آب مقطر نیز نتایج بهبود آب دوستی مشاهده شده در زاویه تماس را تأیید کرد که با نتایج تخلخل همخوانی دارد. شار غشاهای اصلاح شده در مقادیر بهینه بیش از ۲ برابر غشای اصلاح نشده ($146 \text{ L/m}^2\text{h}$) افزایش یافت. آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که غشاهای نانوکامپوزیت دارای زبری کمتری نسبت به غشای خالص دارند. ($Sa=270 \text{ nm}$) نتایج تست مکانیکی نشان دهنده عدم تأثیر منفی نانولوله‌های کربنی عامل دار شده بر مقاومت مکانیکی غشاها می‌باشد.

کلمات کلیدی: غشای نانوکامپوزیت، نانولوله‌های کربنی، گرفتگی، آب دوستی، اولترافیلتراسیون.

مقدمه

روش وارونگی فاز ساخته می‌شوند. در این سال‌ها، توجه ویژه‌ای بر روی اصلاح خواص مختلف غشاها صورت گرفته است. دو انگیزه اصلی برای اصلاح غشاها کاهش گرفتگی غشا و بهبود عملکرد غشا از طریق قابلیت انتخاب پذیری بیشتر، افزایش تراوایی و بهبود پس‌زنی (دفع) می‌باشد.

فرآیندهای غشایی در سال‌های اخیر به‌عنوان روش‌هایی کارآمد برای جداسازی، خالص‌سازی و تصفیه مطرح شده‌اند. اغلب غشاهای تجاری به

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: a-aghaei@merc.ac.ir
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2734.2263)

داده است که با استفاده از غشای اصلاح شده و با تنظیم شرایطی از قبیل pH و نیروی یونی محلول، می‌توان به درصد بالایی از جداسازی یون نیکل دست یافت [۹]. محققان قبلی در سال ۲۰۱۲ نیز از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با گروه‌های هیدروکسیل و مخلوط شده با پلی‌آکریلونیتریل برای ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون استفاده کرده‌اند. نتایج نشان داده که شار آب مقطر در غشاهای حاوی ۰/۵٪ وزنی از نانولوله نسبت به غشاهای پلی‌آکریلونیتریل خالص به میزان ۶۳٪ افزایش یافته و اندازه‌گیری زاویه تماس آب نیز افزایش آب‌دوستی غشاهای اصلاح شده را تأیید کرده است. مقاومت کششی غشاهای حاوی ۲٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی نسبت به غشا خالص به میزان ۹۷٪ بهبود یافته است [۱۰]. پژوهشگران دیگر در سال ۲۰۱۳ نیز بهبود آب‌دوستی، عبوردهی، خواص ضد گرفتگی و مکانیکی غشاهای اولترافیلتراسیون پلیمر PVDF را با افزودن نانولوله‌های کربنی کربوکسیله و اکسید گرافن بررسی کرده‌اند. آنالیزهای میکروسکوپی نشان داد که غشاهای کامپوزیتی دارای میانگین اندازه حفرات بزرگ‌تر و زبری بیشتر نسبت به غشاهای پلیمر PVDF خالص هستند. زاویه تماس غشاهای حاصل کاهش و شار آب مقطر، پس‌دهی پروتئین و مقاومت کششی غشاها افزایش یافته است [۱۱]. در کار حاضر نانولوله کربنی چنددیواره کربوکسیله با ماده تری اتیلن تترا آمین عامل‌دار شده و سپس عملکرد غشای اولترافیلتراسیون نانوکامپوزیت ۱۵٪ PVDF با نانولوله کربنی عامل‌دار شده مورد بررسی قرار گرفته است. علت استفاده از تری اتیلن تترا آمین برای اصلاح کردن نانولوله، آب‌گریزی کمتر این نانولوله نسبت به نانولوله کربوکسیله بوده که به دلیل حضور چهار اتم نیتروژن در ساختار تری اتیلن تترا آمین، تشکیل گروه‌های آمینی درجه اول و دوم در نانولوله اصلاح شده و قطبیت بیشتر می‌باشد که با آب می‌توانند پیوند هیدروژنی قوی تری برقرار نمایند.

1. Hollow Fiber

از آنجایی که غشاهای آب‌دوست مقاومت به گرفتگی بالاتری نسبت به مواد کاملاً آب‌گریز دارند، افزایش آب‌دوستی غشاهای پلیمری یکی از راه‌کارهای اساسی برای اصلاح غشاها می‌باشد. روش‌های مختلفی برای افزایش آب‌دوستی غشاهای پلیمری گزارش شده است. از میان روش‌های اصلاح غشاهای پلیمری، استفاده از نانوساختارهای معدنی [۱] در ساختار غشاها به دلیل کارایی بالا و سهولت تطبیق آن با روش‌های متداول ساخت غشاء مورد توجه قرار گرفته‌اند. مواد کربنی از قبیل نانولوله‌های کربنی، گرافیت، گرافن و اکسید گرافن از بهترین گزینه‌ها برای این منظور می‌باشند. نانولوله‌های کربنی به دلیل ویژگی‌های مطلوبی از قبیل چگالی جرم کم، انعطاف‌پذیری زیاد و برهم‌کنش مؤثر بین پیوندهای نانولوله‌های کربنی و گروه‌های عاملی دارای ویژگی‌های مناسب برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری بوده و مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۲ و ۳]. اما با وجود ویژگی‌های جداسازی، الکتریکی و مکانیکی مناسب نانولوله‌های کربنی، عدم توزیع مناسب این ماده در حلال‌های آلی و نیز برهم‌کنش سطحی ضعیف بین نانولوله‌های کربنی و ماتریس پلیمر از مشکلات آن می‌باشد. بهترین راه‌حل برای حل این مشکل، ایجاد گروه‌های عاملی در سطح نانولوله‌های کربنی است [۴ و ۵]. نانولوله‌های کربنی عامل‌دار دارای خواص پخش‌شوندگی و عملکردی بهتری هستند [۶ و ۷]. در یکی از جدیدترین مطالعات، ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ از نانولوله‌های کربنی کربوکسیله برای اصلاح غشاهای یاف توخالی^۱ PVDF استفاده کرده‌اند. نتایج حاصل بهبود آب‌دوستی غشاهای اصلاح شده را نشان داده است. تمامی غشاهای ساخته شده دارای خواص جداسازی مناسب بوده و بیش از ۹۶٪ پروتئین بویین سرم آلبومین (BSA) را دفع کرده‌اند [۸]. پژوهشگران در سال ۲۰۱۱ با وارد کردن نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در حفرات غشای میکروفیلتراسیون PVDF، جداسازی یون‌های نیکل از آب را بررسی کرده‌اند. نتایج حاصل نشان

از نانولوله‌های کربنی مختلف براساس تجربیات و مطالعات قبلی (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵) وزنی نسبت به پلیمر) [۱۳ و ۱۴] به مدت نیم ساعت در حلال نرمال متیل پیرولیدون با استفاده از حمام اولتراسونیک توزیع و سپس پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید با ۱۵٪ وزنی در محلول حل می‌گردد. سپس عامل حفره‌زای پلی وینیل پیرولیدون به مقدار ۱٪ وزنی (نسبت به وزن پلیمر) به محلول اضافه می‌گردد. پس از همزدن محلول به مدت ۲۴ hr و ایجاد محلول همگن، محلول حاصل به مدت ۶ hr در خشک کن در دمای ۵۵ °C قرار می‌گیرد تا حباب‌زدایی می‌شود. پس از عبور محلول از بستر شیشه‌ای صاف و رسیدن به دمای محیط، لایه غشا توسط فیلم کش با ضخامت ۱۵۰ و با سرعت ثابت بر روی بستر کشیده شده و بلافاصله در حمام انعقاد آب غوطه ور می‌گردد. بعد از حدود ۱۰ min، غشا از حمام آب در آورده شده و در ظرف حاوی آب مقطر نگهداری می‌شود.

مشخصه‌یابی و شناسایی غشاها

برای بررسی مورفولوژی غشاها از آنالیز میکروسکوپی SEM مدل VEGA-Tescan استفاده شد که ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲ min در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده سپس سطح آن‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش‌دهی شد. اندازه‌گیری زاویه تماس با دستگاه Kruss ساخت کشور آلمان انجام گرفت. تخلخل کلی غشاها ساخته شده به روش وزن‌سنجی محاسبه شد. برای ارزیابی تراوایی غشاها از سل ته- بسته استفاده شد که غشاها به قطر موثر ۵ cm در سل قرار گرفتند. ابتدا مرحله پیش فشرده‌سازی با آب خالص به مدت ۳۰ min انجام شده و سپس شار آب مقطر به مدت ۹۰ min ثبت شد. شار عبوری با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود:

$$J=M/At \quad (1)$$

که M مقدار مایع عبوری از غشا، A مساحت موثر غشا و t زمان اندازه‌گیری شار می‌باشد.

تاثیر غلظت این نانو لوله آمین در عملکرد غشا بررسی شد. همچنین غشاهای حاوی نانولوله کربنی کربوکسیله و دارای گروه هیدروکسیل با درصدهای مشابه نانولوله‌ها تهیه شدند و ویژگی‌های غشاهای حاوی نانولوله‌های عامل‌دار شده و غشای بدون نانولوله مقایسه شدند.

مواد مورد استفاده و فرآیند ساخت غشاء

مواد و معرف‌ها: نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل به ترتیب با قطرهای ۵ و ۱۵ nm و خلوص ۹۵٪ از کمپانی US Research Nanomaterials, Inc، پلیمر پلی وینیلیدین فلوراید با خلوص ۹۹٪ وزنی و جرم مولکولی ۱۲۵۰۰۰ دالتون از کمپانی Alfa Aesar، گرید آنالیزی فسفرتری کلرید با جرم مولکولی ۱/۵ g/cc، حلال گرید آنالیزی n-متیل پیرولیدون با خلوص ۹۹/۹٪ وزنی و جرم مولکولی ۱/۰۲۸ kg/L، عامل تخلخل زای پلی وینیل پیرولیدون با خلوص ۹۹/۹٪ وزنی و جرم مولکولی ۲۹۰۰۰ دالتون و ترکیب تری اتیلن تترا آمین با خلوص ۹۹٪ وزنی از کمپانی Merck تهیه گردیدند.

تهیه نانولوله‌های کربنی دارای عامل آمینی: برای سنتز این ماده طبق روشی که در مرجع ۱۲ ارائه شده است [۱۲]، ۱ g کربن نانوتیوب چند دیواره عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید به فسفر تری کلرید اضافه می‌شود و پس از جدا کردن فسفر تری کلرید اضافی با استفاده از سیستم تقطیر در خلا، مقداری تری اتیلن تترا آمین به بالن حاوی کربن نانو تیوب‌های کلردار شده اضافه می‌شود. پس از همزدن مکانیکی محلول به مدت ۷۲ hr در دمای ۱۲۰ °C، نانولوله کربنی آمینه شده تولید می‌شود که پس از عبور محلول از صافی و شستشوی متعدد با اتانول و خشک کردن آن در آون نانولوله آمینی به دست می‌آید.

تهیه غشاء نانو کامپوزیت: برای ساخت غشاهای اولترافیلتراسیون به روش وارونگی فاز، مقدار مشخصی

مقاومت مکانیکی غشاها در قالب مقاومت کششی و مدول الاستیک با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری استحکام مکانیکی مدل SANTAM STM-20 انجام می‌شود که نیروی اعمالی ۶۰ نیوتن و سرعت اعمال نیرو ۲ mm/min می‌باشد.

نتایج و بحث

الف- مورفولوژی

شکل ۱ (الف تا د) تصاویر SEM سطح غشاهای ساخته شده را برای درصدهای بهینه از غشاها نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی غشاها دارای سطحی صاف و اندازه حفرات چند ده‌م میکرون می‌باشند. افزودن نانولوله‌های کربنی باعث ایجاد ترک در سطح غشاها نشده است که نشان می‌دهد غشاها با افزودن این ماده حالت شکننده پیدا نکرده و همچنان استحکام مورد نیاز را دارند. همچنین در هیچ قسمتی از سطح غشاهای بررسی شده توده یا جرم مربوط به افزودنی‌ها مشاهده نشد که تأییدکننده توزیع مناسب این مواد در زمینه پلیمر و عدم توده‌ای شدن آنها در ساختار غشا می‌باشد. تصاویر SEM سطح مقطع (برش عرضی) غشاهای ساخته شده در شکل ۲ (الف تا د) نشان داده شده است. تمامی غشاها دارای ساختار متخلخل نامتقارن شامل یک لایه بالایی نسبتاً فشرده با حفرات کوچک‌تر و متراکم و یک لایه پایینی با حفرات در محدوده ۵ تا ۶۰ μm می‌باشند. لایه بالایی به‌عنوان لایه انتخاب‌گر در فرآیند فیلتراسیون عمل می‌کند. این ساختار با افزودن نانولوله‌ها به‌طور جزئی تغییر یافته است. به نظر می‌رسد کانال‌ها در غشای اصلاح شده با نمونه بازی (شکل ۱-ب) پهن‌تر از کانال‌های غشای اصلاح نشده می‌باشند. در نانولوله آمینی (شکل ۱-د) نیز ساختار نامتقارن در تمام نمونه‌ها حفظ شده اما تغییرات مهمی در اندازه حفرات و کانال‌های داخلی غشاهای اصلاح شده به چشم نمی‌خورد.

ارزیابی گرفتگی غشاها نیز با سل مذکور صورت گرفت که پس از ثبت شار آب مقطر که در بالا توضیح داده شد، مخزن خوراک با ۵۰۰ mg/L محلول بوین سرم آلبومین (BSA) با جرم مولکولی ۶۷۰۰۰ دالتون پر می‌شود و شار عبوری از غشا به مدت ۹۰ min ثبت می‌شود. سپس غشا از سل خارج شده و جهت شستشوی ساده مخازن و سل‌ها به مدت ۲۰ min درون آب مجدداً با آب مقطر پر می‌شود. شار آب مقطر عبوری به مدت ۹۰ min ثبت می‌شود. مقایسه شار آب مقطر قبل و بعد از تست پروتئین معیاری از گرفتگی غشا می‌باشد. برای گرفتگی غشا از نسبت بازیابی شار به صورت رابطه ۲ استفاده می‌شود:

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \quad (2)$$

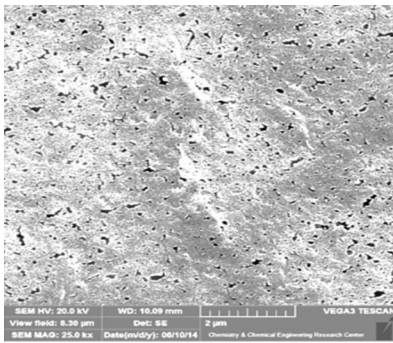
J_2 شار آب مقطر پس از شستشو و J_1 شار آب مقطر اولیه می‌باشد.

برای اندازه‌گیری میزان پس‌دهی غشا، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل Hach DR 2000 استفاده گردید که برای اندازه‌گیری میزان پروتئین عبوری از غشا، پس از مدت زمان ۶۰ min از اندازه‌گیری شار محلول BSA، ۱۰ cc نمونه مایع عبوری از غشا جمع‌آوری شده و جذب آن در طول موج‌های ۲۶۰ nm و ۲۸۰ nm اندازه‌گیری شد و با توجه به جذب‌های به‌دست آمده، میزان دفع پروتئین از هر غشا با استفاده از رابطه ۳ محاسبه می‌شود:

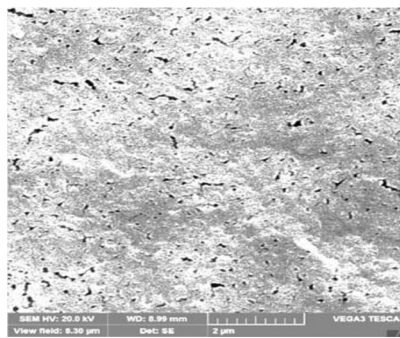
$$\%R = (1 - C/C_0) \cdot 100 \quad (3)$$

که در این رابطه R درصد عدم عبور یا دفع پروتئین، C و C_0 غلظت پروتئین به ترتیب در محلول عبوری و خوراک می‌باشد.

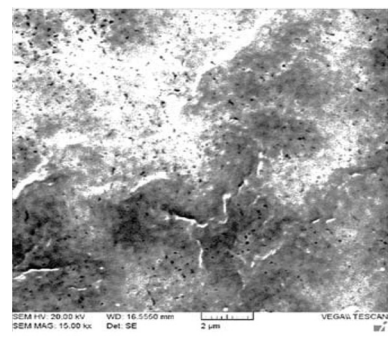
برای اندازه‌گیری زبری سطح از آنالیز AFM استفاده شد که پارامترهای زبری سطح غشاها براساس تصاویر AFM و با استفاده از نرم‌افزار مربوطه محاسبه می‌گردد. برای اثبات حضور نانوذرات مختلف در ساختار غشاهای کامپوزیتی از دستگاه آنالیز ATR-FTIR مدل Vertex 80, Bruker (آلمان) استفاده گردید.



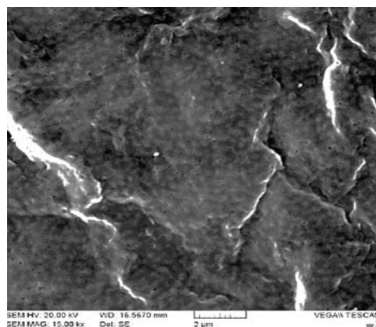
ج- غشای نانوکامپوزیت اسیدی (۰/۲٪ وزنی)



ب- غشای نانوکامپوزیت بازی (۰/۱٪ وزنی)

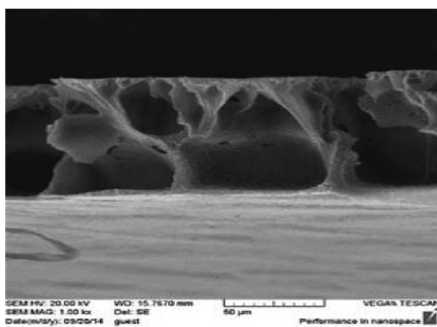


الف- غشای خالص پلی وینیلیدن فلوراید

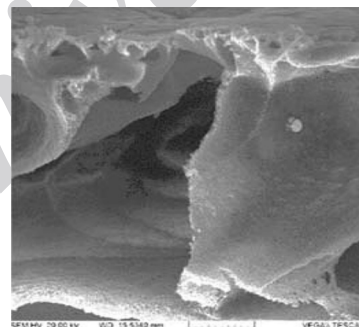


د- غشای نانوکامپوزیت آمینی (۰/۲٪ وزنی)

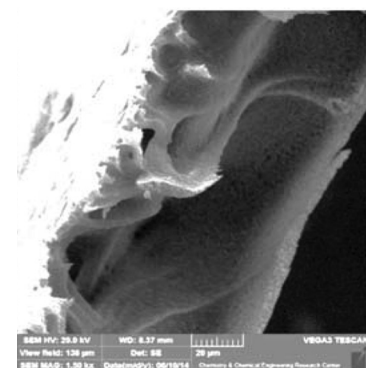
شکل ۱ تصاویر SEM سطح غشاهای PVDF اصلاح شده با مقادیر متفاوت نانولوله‌های کربنی مختلف. (الف- غشای خالص، ب- غشای نانوکامپوزیت بازی، ج- غشای نانوکامپوزیت اسیدی و د- غشای نانوکامپوزیت آمینی)



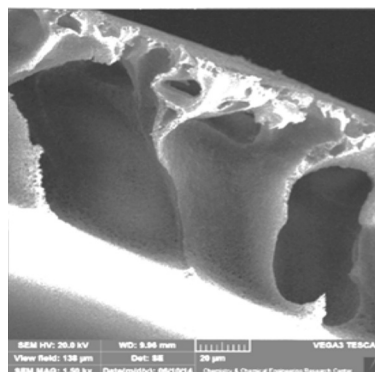
ج- غشای نانوکامپوزیت اسیدی (۰/۲٪ وزنی)



ب- غشای نانوکامپوزیت بازی (۰/۱٪ وزنی)



الف- غشای خالص پلی وینیلیدن فلوراید



د- غشای نانوکامپوزیت آمینی (۰/۲٪ وزنی)

شکل ۲ تصاویر SEM برش عرضی غشاهای PVDF اصلاح شده با مقادیر متفاوت نانولوله‌های کربنی مختلف. (الف- غشای خالص، ب- غشای نانوکامپوزیت بازی، ج- غشای نانوکامپوزیت اسیدی و د- غشای نانوکامپوزیت آمینی)

افزوده شده، لذا به دلیل پخش مناسب نانولوله‌ها در ماتریس پلیمر انتظار مشاهده نانولوله‌ها در تصاویر SEM غشاها با بزرگ‌نمایی‌های گرفته شده وجود ندارد.

ب- آبدوستی، تخلخل، پس زنی و تراوایی غشاهای ساخته شده

تراوایی یک غشای متخلخل به مورفولوژی و خواص سطحی آن به‌ویژه آبدوستی سطح ارتباط دارد. برای بررسی این دو عامل علاوه بر تصاویر SEM، تخلخل کلی و نیز زاویه تماس سطح غشاها مورد آنالیز قرار گرفت. همان‌طور که از جداول ۱، ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، افزودن نانولوله‌های کربنی عامل‌دار مختلف به غشاهای PVDF موجب کاهش آب‌گریزی آنها شده که زاویه تماس تمام غشاهای عامل‌دار شده کمتر از زاویه تماس غشای بدون افزودنی (87°) می‌باشد یا به عبارتی غشای خالص، آب‌گریزترین سطح به دلیل ماهیت پلیمر PVDF است.

به‌طور کلی با افزایش نانولوله کربنی عامل‌دار به‌عنوان یک عامل آبدوست، برخی از دیواره‌های بین کانال‌های داخلی غشا از بین رفته و حفرات به هم پیوسته بزرگ به دلیل افزایش سرعت جابه جایی حلال و ضد حلال در طول فرآیند وارونگی فاز تشکیل می‌شود. این حفرات بهم پیوسته می‌تواند موجب افزایش تخلخل و شار آب غشاهای مربوطه شود که در بخش بعد بررسی خواهد شد. این رفتار در کارهای تحقیقاتی پژوهشگران دیگر نیز مشاهده شده است [۱۵ و ۱۶]. لازم به ذکر است با توجه به اینکه درصد نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در ساختار غشا بسیار کم (0.05 تا 0.5 ٪ وزنی) می‌باشد، از اینرو مطابق انتظار احتمال مشاهده این مواد در تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی‌های گرفته شده غشا بسیار اندک است. همچنین با توجه به اینکه در روش ساخت غشا ابتدا نانولوله‌های کربنی به‌همراه حلال در حمام التراسونیک قرار گرفته و پس از پخش کامل نانولوله‌ها، پلیمر PVDF به آن

جدول ۱ زاویه تماس، تخلخل و پس‌زنی میزان پروتئین (BSA) غشاهای عامل‌دار شده با نمونه بازی.

غشا	زاویه تماس ($^\circ$)	تخلخل کلی (%)	پس‌زنی میزان پروتئین (%)
PVDF بدون افزودنی	87 ± 8	63 ± 2	۹۴
۰/۰۵ wt.% MWCNT-OH	84 ± 4	67 ± 6	۸۱
۰/۱ wt.% MWCNT-OH	80 ± 4	72 ± 3	۸۸
۰/۲ wt.% MWCNT-OH	82 ± 4	73 ± 5	۹۰
۰/۳ wt.% MWCNT-OH	75 ± 4	70 ± 6	۸۶
۰/۵ wt.% MWCNT-OH	72 ± 1	69 ± 3	۸۰

جدول ۲ زاویه تماس، تخلخل و پس‌زنی میزان پروتئین (BSA) غشاهای عامل‌دار شده با نمونه اسیدی.

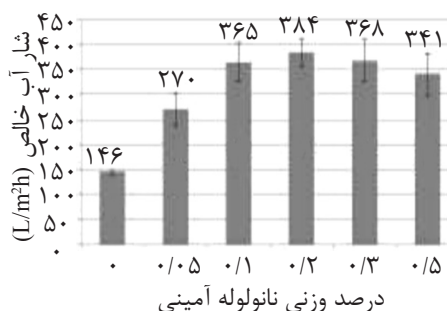
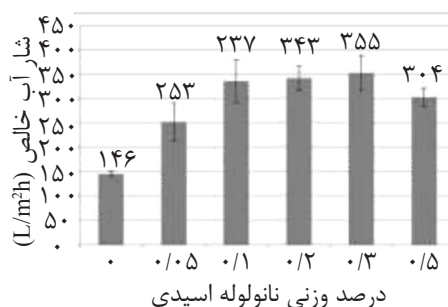
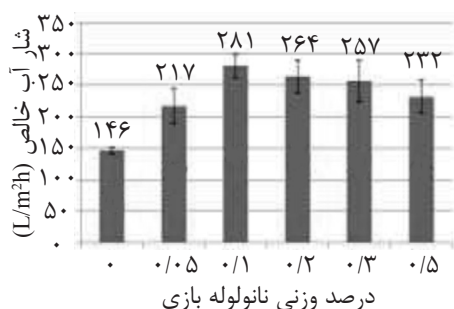
غشا	زاویه تماس ($^\circ$)	تخلخل کلی (%)	پس‌زنی میزان پروتئین (%)
PVDF بدون افزودنی	87 ± 8	63 ± 2	۹۴
۰/۰۵ wt.% MWCNT-COOH	84 ± 4	72 ± 4	۸۵
۰/۱ wt.% MWCNT-COOH	74 ± 1	75 ± 4	۹۹
۰/۲ wt.% MWCNT-COOH	75 ± 3	80 ± 4	۹۹
۰/۳ wt.% MWCNT-COOH	73 ± 1	81 ± 3	۹۹
۰/۵ wt.% MWCNT-COOH	73 ± 2	76 ± 3	۹۹

جدول ۳ زاویه تماس، تخلخل و پس‌زنی میزان پروتئین (BSA) غشاهای عامل‌دار شده با نمونه آمینی.

غشا	زاویه تماس (°)	تخلخل کلی (%)	پس‌زنی میزان پروتئین (%)
PVDF بدون افزودنی	87 ± 8	63 ± 2	94
MWCNT-NH ₂ (0/0.5 wt.%)	80 ± 1	73 ± 4	87
MWCNT-NH ₂ (0/1 wt.%)	79 ± 1	74 ± 5	87
MWCNT-NH ₂ (0/2 wt.%)	78 ± 3	79 ± 3	93
MWCNT-NH ₂ (0/3 wt.%)	75 ± 8	80 ± 4	91
MWCNT-NH ₂ (0/5 wt.%)	72 ± 1	75 ± 4	88

که از آن جایی که برای اندازه‌گیری غلظت پروتئین از روش سریع، آسان و مقرون به صرفه اسپکتروسکوپی استفاده شده است، اختلاف پس‌زنی در حدود ۱۰-۵٪ می‌تواند ناشی از خطای روش اندازه‌گیری بوده و نمی‌توان آن را با قاطعیت به عملکرد غشاهای مربوطه ربط داد. اما آن چه مشخص است این است که میزان پس‌زنی پروتئین تمامی غشاهای ساخته شده برای نمونه‌های بازی، اسیدی و آمینی به ترتیب بیش از ۸۰، ۸۷٪ و ۸۵٪ می‌باشند که نشان می‌دهد شار بالای غشاها به دلیل پارگی یا حفرات غیرعادی در سطح غشا نبوده و غشا قادر است عملکرد فیلتراسیون مورد نظر برای جداسازی پروتئین را داشته باشد. با این حال، دفع بالاتر توسط غشای اصلاح نشده را می‌توان به حفرات سطحی کوچک‌تر و تخلخل کمتر این نمونه ارتباط داد. پس‌زنی بیشتر BSA در غشاهای عامل‌دار شده اسیدی نسبت به غشاهای عامل‌دار شده بازی احتمالاً به دلیل حضور گروه عاملی بزرگ‌تر (-COOH) در سطح نانولوله‌های کربنی و امکان دفع بیشتر پروتئین از سطح غشا است. نتایج حاصل از تست شار آب مقطر (شکل ۳) غشاها نشان می‌دهد، روند تغییرات شار آب مطابق با روند آب‌دوستی سطح و تخلخل غشاهای مربوطه می‌باشد. با افزودن نانولوله بازی به اندازه ۰/۱٪ وزنی، شار آب به بیشترین مقدار خود می‌رسد که در حدود ۲ برابر بیش از شار غشای اصلاح نشده (۱۴۶ L/m².h) است.

کاهش آب‌گریزی غشاهای عامل‌دار را میتوان به حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیلیک و آمین آب‌دوست در سطح نانولوله‌های کربنی نسبت داد که این رفتار توسط محققان برای غشاهای حاوی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار با گروه اکسیژن‌دار مشاهده شده است [۱۷]. در طول فرآیند وارونگی فاز، عوامل کمتر آب‌گریز مانند نانولوله‌های کربنی عامل‌دار تمایل به مهاجرت به سطح غشا (به طرف آب) داشته و باعث القای خصلت آب‌دوستی به سطح غشا می‌شوند [۱۸]. تخلخل کلی غشاها در جداول ۱، ۲ و ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تخلخل غشاهای عامل‌دار شده به دلیل افزایش سرعت جابه‌جایی حلال / ضدحلال در فرآیند وارونگی فاز که باعث افزایش اندازه حفرات داخلی و عریض‌تر شدن کانال‌های داخلی غشا می‌شود، افزایش می‌یابد و در درصدهای بالاتر نانولوله کربنی عامل‌دار به دلیل انسداد حفرات غشا و افزایش ویسکوزیته محلول کاهش می‌یابد که میزان تخلخل غشاهای عامل‌دار شده با گروه‌های بازی (در ۰/۲٪ وزنی)، اسیدی (در ۰/۳٪ وزنی) و آمینی (در ۰/۳٪ وزنی) به ترتیب بیش از ۱۶، ۲۹٪ و ۲۷٪ بیشتر از غشای خالص افزایش یافته است که در توضیح تصاویر SEM برش عرضی غشاها بدان اشاره شد (شکل ۲). این روند نزدیک به روند شار آب مقطر مشاهده شده برای غشاهاست که در ادامه بررسی خواهد شد. برای اندازه‌گیری میزان پروتئین غشا، از روش اسپکتروسکوپی در ناحیه مرئی و فرابنفش استفاده شد. در اینجا ذکر این نکته ضروری است



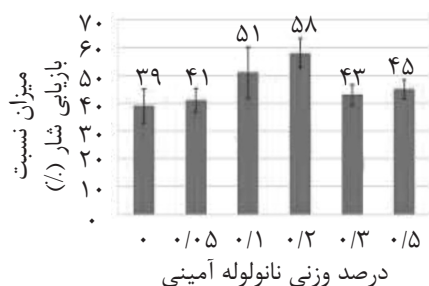
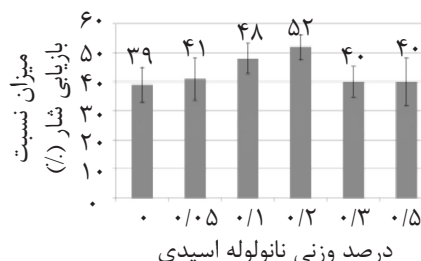
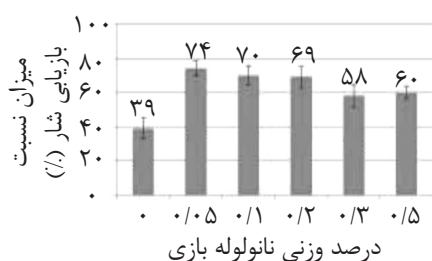
شکل ۳ شار آب مقطر غشاهای عاملدار شده با نانولوله‌های کربنی بعد از ۹۰ min در فشار عملیاتی یک بار.

می‌باشد، دارای بیشترین شار نیز می‌باشد. (شکل ۳ و جداول ۱، ۲ و ۳). نتایج مشابهی برای تراوایی و تخلخل برای غشاهای عامل‌دار شده با اکسید گرافن گزارش شده است [۱۶ و ۱۹].

پ- گرفتگی

اولین نشانه بروز پدیده گرفتگی در یک غشا، افت شار آن به مرور زمان می‌باشد. گرفتگی غشا پدیده پیچیده‌ای است که عوامل مختلفی از قبیل نیروهای الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس در آن دخیل هستند [۲۱]. در این تحقیق، گرفتگی غشاهای اولترافیلتراسیون ساخته شده در طول یک چرخه ۲۷۰ min با فیلتراسیون متناوب آب خالص و محلول پروتئینی BSA بررسی شد. نسبت بازیابی شار (FRR) بیشتر نشان‌دهنده ویژگی ضدگرفتگی بهتر غشا می‌باشد. همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، مقادیر FRR برای همه غشاهای عامل‌دار شده بیشتر از غشای بدون افزودنی است. غشای عامل‌دار نشده تنها ۳۹٪ از شار اولیه خود را پس از تست پروتئین بازیابی می‌کند که نشان‌دهنده گرفتگی نسبتاً شدید این غشا می‌باشد.

با افزودن نانولوله اسیدی به اندازه ۰/۳٪ وزنی، شار آب به ۳۵۵ L/m².h می‌رسد که در حدود ۲/۵ برابر بیش از شار غشای بدون افزودنی است. با افزودن نانولوله آمینی به اندازه ۰/۲٪، شار آب به ۳۸۴ L/m².h می‌رسد که بیش از ۲/۵ برابر شار غشای خالص است. مقادیر بالاتر غلظت‌های مذکور در همه نانولوله‌ها منجر به کاهش جزئی شار آب می‌گردد که می‌تواند به دلیل انسداد حفرات غشا توسط غلظت‌های مازاد این ماده و همچنین افزایش ویسکوزیته محلول باشد [۱۹]. همچنین کاهش تخلخل غشاهای حاوی درصد‌های بالاتر نانولوله‌ها نیز می‌تواند گواهی بر این ادعا باشد (جداول ۱، ۲ و ۳). با این حال تمامی غشاهای عامل‌دار شده به دلیل ماهیت آب‌دوست نانولوله‌های عامل‌دار که موجب افزایش جابه‌جایی حلال و ضد حلال در طول فرآیند وارونگی فاز و همچنین ایجاد غشایی با سطح متخلخل تر می‌شود، دارای شار به مراتب بیشتر از غشای بدون افزودنی هستند [۲۰]. افزایش تراوایی غشاهای اصلاح شده ارتباط مستقیم با آب‌دوستی سطح و تخلخل این غشاها دارد. غشای اصلاح شده که دارای بیشترین تخلخل



شکل ۴ نسبت بازیابی شار (FRR) تمام غشاهای عاملدار شده با نانولوله‌های کربنی مختلف (میانگین ۴ bar تست گزارش شده است).

اغلب دارای ماهیت آب‌گریز هستند) به سطح شده و گرفتگی غشا را کاهش می‌دهد [۲۲]. همچنین عوامل ایجاد گرفتگی دارای بار سطحی منفی هستند، بنابراین افزایش دانسیته بار منفی سطح غشا (در اثر اصلاح با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار) اتصال عوامل آلاینده و گرفتگی غشا را کاهش می‌دهد [۲۳ و ۲۴] روند مشاهده شده برای گرفتگی غشاها مطابقت خوبی با نتایج آنالیز AFM و پارامترهای زبری سطح غشاها دارد که در بخش بعدی بدان پرداخته خواهد شد. درصد بهینه نانولوله‌های کربنی با هدف بیشترین شار و کم‌ترین گرفتگی در غشاهای حاوی عامل‌های بازی، اسیدی و آمینی به ترتیب برابر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۲ وزنی می‌باشند.

ت-زبری

همان‌گونه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، غشای PVDF خالص دارای بیشترین زبری و ناهمواری سطح می‌باشد و با افزایش نانولوله‌های کربنی عامل‌دار، زبری سطح رویی (toplayer) غشا کاهش می‌یابد که مقدار زبری متوسط برای غشاهای عامل‌دار شده بازی، اسیدی، آمینی و خالص به ترتیب برابر ۲۳۲، ۱۹۹، ۱۵۳ و ۲۷۰ nm می‌باشند.

در مقابل غشای اصلاح شده با ۰/۰۵ و ۰/۱ نانولوله بازی به ترتیب بیش از ۷۴ و ۷۰٪ از شار اولیه خود را حفظ می‌کند که تاییدکننده خصلت ضد گرفتگی بالای این غشاها می‌باشد. برای نمونه اسیدی این پارامتر برای تمام غشاهای عامل‌دار شده بیش از ۴۰٪ می‌باشد. برای نمونه آمینی مقدار FRR در غشای عامل‌دار شده با ۰/۲ وزنی نانولوله آمینی به ۵۸٪ افزایش یافته که نشان‌دهنده کاهش محسوس گرفتگی این غشاست. کاهش جزئی در FRR در مقادیر بالای نانولوله‌ها احتمالاً به دلیل افزایش ناهمواری سطح غشاها در اثر غلظت‌های مازاد نانولوله‌های کربنی است. دلیل گرفتگی کمتر غشاهای عامل‌دار شده را می‌توان به آب‌دوستی بیشتر و زبری کمتر سطح این غشاها ارتباط داد. چنین رفتار ضدگرفتگی بیشتر توسط پژوهشگران دیگر برای غشای اصلاح شده با نانولوله کربنی عامل‌دار شده اسیدی نیز مشاهده شده است [۱۱]. افزایش آب‌دوستی سطح غشا با تغییر دادن خواص جذب سطحی غشا موجب کاهش گرفتگی آن می‌شود. آب‌دوستی بیشتر سطح غشاهای عامل‌دار که با آنالیز زاویه تماس تأیید شد، موجب کاهش چسبندگی عوامل گرفتگی (که

جدول ۴ پارامترهای زبری سطح غشاهای اصلاح شده با مقادیر بهینه نانولوله‌های کربنی (سطح اسکن $5 \mu m \times 5 \mu m$).

پارامترهای زبری سطح			غشا
S_y (nm)	S_q (nm)	S_a (nm)	
۱۸۵۰	۳۳۶	۲۷۰	PVDF بدون افزودنی
۱۶۳۰	۲۹۵	۲۳۲	(۰/۱ wt.%) MWCNT-OH/PVDF
۱۳۷۰	۲۳۷	۱۹۹	(۰/۲ wt.%) MWCNT-COOH/PVDF
۱۱۸۰	۱۹۹	۱۵۳	(۰/۲ wt.%) MWCNT-NH ₂ /PVDF

این عوامل بررسی شود. آنچه مسلم است، کاهش گرفتگی غشاهای کامپوزیت شده با نانولوله‌های کربنی عامل‌دار در اثر بهبود آبدوستی و کاهش زبری سطح این غشاها است.

خواص مکانیکی غشاهای اصلاح شده

در انتها برای اطمینان از عدم تأثیر منفی نانولوله‌های کربنی افزوده شده به غشاهای پلیمری، مقاومت مکانیکی این غشاها در قالب مقاومت کششی و مدول الاستیک بررسی شده است. همان‌گونه که از جدول ۵ مشاهده می‌شود، میزان مدول الاستیک در غشای حاوی نمونه بازی کاهش اندکی داشته و در بقیه نانولوله‌ها تقریباً ثابت می‌باشد (۲۶ MPa). ولی مقادیر مقاومت کششی در نقطه پارگی در درصد بهینه در همه غشاهای عامل‌دار شده (به غیر از نانولوله آمینی) افزایش یافته است که برای غشاهای بازی و اسیدی به ترتیب برابر $0.17/3$ و $0.07/9$ MPa می‌باشد که به ترتیب حدود $3/17\%$ و $3/5\%$ نسبت به غشای بدون افزودنی افزایش نشان می‌دهد که نشان‌دهنده پیوند قوی بین ماتریس پلیمر و نانولوله کربنی عامل‌دار می‌باشد. علت افزایش استحکام پارگی با افزودن نانولوله‌های کربنی عامل‌دار را می‌توان به تشکیل نانوکامپوزیت بین نانولوله‌های کربنی و پلیمر با خواص مکانیکی بهتر نسبت به پلیمر خالص و همچنین افزایش سرعت جدایش فاز و تخلخل در اثر افزودن نانومواد آبدوست به محلول پلیمری دانست [۲۵].

تمایل به گرفتگی سطح غشا با افزایش ناهمواری سطح افزایش می‌یابد چرا که امکان توده عوامل گرفتگی مانند پروتئین در سطح دارای پستی بلندی بیشتر است. به‌طور کلی، کاهش ناهمواری سطح یک غشای آبدوست موجب کاهش نفوذ و تجمع مواد آلاینده در سطح و متعاقباً کاهش گرفتگی غشا می‌شود [۲۴]. بر خلاف نتایج این تحقیق که با افزایش نانومواد آبدوست موجب کاهش زبری سطح غشاها شده است، افزایش زبری سطح غشاهای نانوکامپوزیت عامل‌دار شده اسیدی توسط پژوهشگران تایید شده است [۱۱]. دلایل کاهش زبری سطح رویی غشاها را بدین ترتیب می‌توان توضیح داد: به نظر می‌رسد گروه‌های عاملی فعال موجود در سطح نانولوله‌های کربنی باعث تغییر خواص سطحی غشاهای عامل‌دار می‌شود. نیروهای الکترواستاتیک بین زنجیرهای پلیمری، چین‌خوردگی زنجیرها، خمیدگی، تراکم یا تغییرات سطح تماس برخی از دلایل تغییر ویژگی‌های سطحی غشا بوده که مهم‌ترین عامل این تغییرات سطحی و به دنبال آن کاهش زبری سطح غشاها و مهاجرت نانولوله‌های کربنی به سطح غشا در طول فرآیند وارونگی فاز می‌باشند [۱۷]. جدول ۴ نشان می‌دهد که غشای حاوی نمونه آمینی دارای کم‌ترین مقادیر پارامترهای زبری و صاف‌ترین سطح می‌باشد که می‌تواند دلیل دیگری برای شار بیشتر این غشا باشد. در مجموع می‌توان گفت گرفتگی غشاهای پلیمری پدیده پیچیده‌ای است که باید با در نظر گرفتن تمامی عوامل مؤثر از قبیل آبدوستی سطح، بار سطحی، زبری سطح و نیز اثرات متقابل

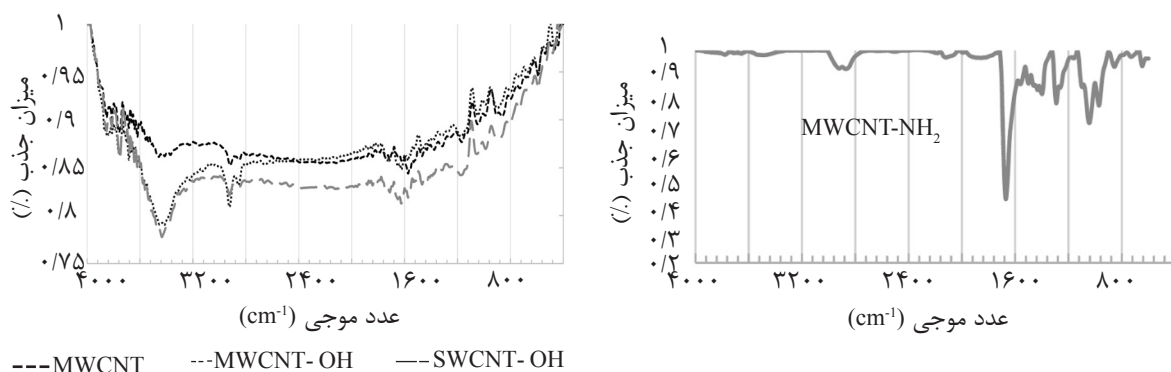
جدول ۵ خواص مکانیکی غشاهای اصلاح شده با مقادیر بهینه نانولوله‌های کربنی مختلف.

خواص مکانیکی		غشا
مدول کششی (MPa)	مقاومت کششی (MPa)	
۲۶/۶۷ ± ۵/۷۷	۰/۷۵ ± ۰/۲۵	PVDF اصلاح نشده
۲۳/۳۳ ± ۵/۷۷	۰/۸۸ ± ۰/۱۴	(۰/۱ wt.%) MWCNT-OH/PVDF
۲۶/۶۷ ± ۵/۷۷	۰/۷۹ ± ۰/۰۳	(۰/۲ wt.%) MWCNT-COOH/PVDF
۲۶/۶۷ ± ۵/۷۷	۰/۶۸ ± ۰/۰۷	(۰/۲ wt.%) MWCNT-NH ₂ /PVDF

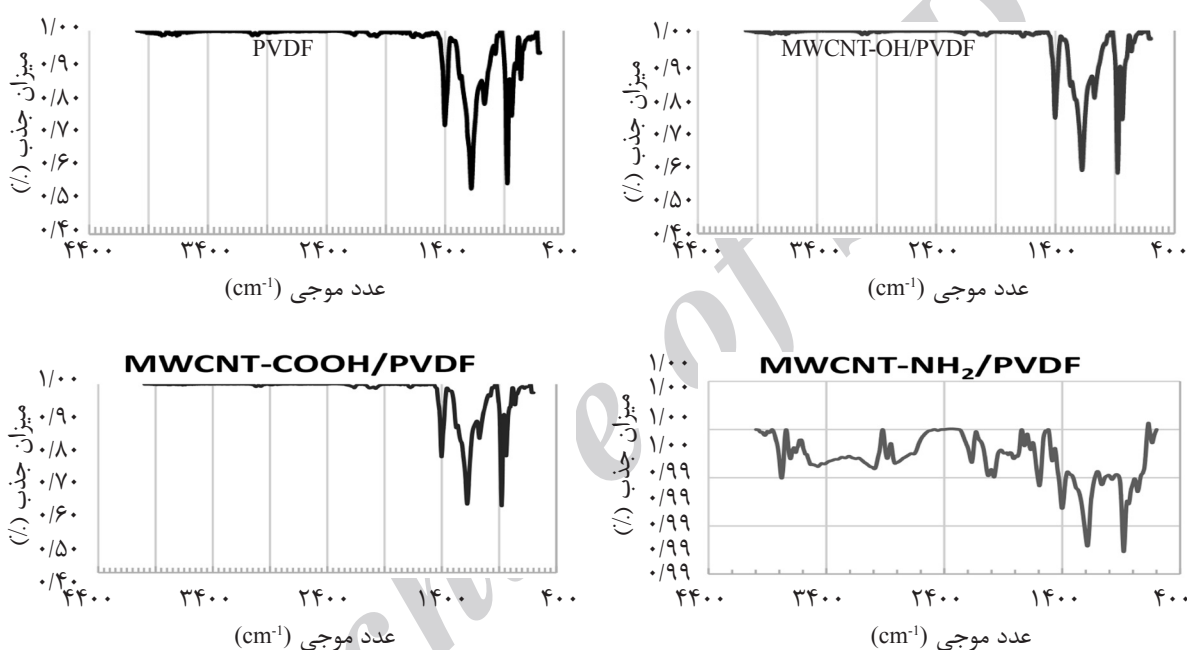
قوی در ناحیه 1670 cm^{-1} مربوط به خمش N-H می‌باشد. پیک‌های ناحیه‌های 2870 cm^{-1} و 2921 cm^{-1} نیز مربوط به کشش N-H می‌باشد [۲۳]. حضور این گروه‌های عاملی نشان می‌دهد که گروه‌های دی آمین آروماتیک از انتها به سطح نانولوله‌های کربنی متصل شده و از سمت دیگر به صورت گروه‌های آمین آزاد هستند. بنابراین اصلاح نانولوله‌های کربنی جهت ایجاد گروه آمین به درستی انجام شده است. شکل ۶ طیف ATR-FTIR غشاهای ساخته شده را نشان می‌دهد. در طیف غشای اصلاح نشده PVDF، پیک‌های ظاهر شده در نزدیکی 2978 cm^{-1} ، 1401 cm^{-1} و 1177 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به ارتعاشات کششی و تغییر شکل CH_2 و ارتعاش کششی CF_2 نسبت داد [۲۶]. همچنین پیک کوچک موجود در 1667 cm^{-1} متعلق به پیوند $\text{C}=\text{C}$ می‌باشد. این پیک‌ها با اندکی جابه‌جایی در طیف غشاهای اصلاح شده نیز دیده می‌شوند. پیک‌های ضعیف ظاهر شده در حوالی 1618 cm^{-1} و 1637 cm^{-1} در طیف غشاهای اصلاح شده به دلیل ارتعاشات کششی پیوند $\text{C}=\text{C}$ موجود در ساختار نانولوله‌های کربنی می‌باشد که به دلیل غلظت بسیار کم این مواد در غشاهای مربوطه (۰/۵ تا ۰/۵٪ وزنی)، پیک مربوطه نیز بسیار ضعیف است.

مقایسه غشاهای PVDF ۱۵٪ عامل‌دار شده با نانولوله‌های کربنی مختلف

در شکل ۵ سمت چپ طیف‌های FTIR چهار نوع نانولوله کربنی خریداری شده و شکل سمت راست طیف نانولوله کربنی اصلاح شده در آزمایشگاه (MWCNT-NH₂) را نشان می‌دهد. در طیف MWCNT پیک‌های موجود در حوالی 1618 cm^{-1} و 1637 cm^{-1} مربوط به پیوند $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک موجود در ساختار این ماده می‌باشد. پیک‌های جدید ایجاد شده در 1520 cm^{-1} ، 1680 cm^{-1} و $3300\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ در طیف نانولوله‌های کربنی عامل‌دار به ترتیب مربوط به پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}=\text{O}$ و O-H می‌باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت پیک ناحیه $3300\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ در نمونه‌های حاوی گروه هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید شدیدتر است. در طیف ATR-FTIR نانولوله‌های کربنی آمین‌دار شده، پیک پهن با شدت نسبتاً پایین ایجاد شده در محدوده $3400\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی آمید نوع دوم N-H است. ارتعاشات کششی آمین آروماتیک نوع اول N-H نیز در حوالی 3400 cm^{-1} ظاهر شده و در اغلب موارد با ارتعاشات کششی آمید در منطقه 3400 cm^{-1} همپوشانی دارد [۷]. پیک‌های ناحیه 1000 تا 1350 cm^{-1} مربوط به کشش C-N و جذب



شکل ۵ طیف مادون قرمز (FTIR) نانولوله‌های کربنی مختلف.



شکل ۶ طیف مادون قرمز (FTIR) غشاهای ۱۵٪ ساخته شده.

کلی نشان داد که غشای بدون افزودنی دارای کم‌ترین میزان تخلخل ۶۳٪ بوده و در درصد‌های بهینه در نمونه‌های عامل‌دار شده بازی، اسیدی و آمینی به ترتیب ۱۴٪، ۲۷٪ و ۲۵٪ تخلخل افزایش یافت و بیشترین مربوط به نمونه اسیدی می‌باشد. آنالیز زاویه تماس در غشاهای عامل‌دار شده در درصد‌های بهینه با گروه‌های عاملی بازی، اسیدی و آمینی به ترتیب ۸٪، ۱۴٪ و ۱۰٪ کاهش یافت که همگی دارای سطح آب‌دوست‌تری نسبت به غشای بدون افزودنی هستند. نتایج شار آب مقطر غشاها نیز نتایج بهبود آب‌دوستی مشاهده شده در زاویه تماس را تأیید کرد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، غشاهای اولترافیلتراسیون PVDF با غلظت ۱۵٪ وزنی به‌روش وارونگی فاز و با استفاده از حلال NMP ساخته شد. در ادامه برای بهبود خواص آب‌دوستی و کاهش گرفتگی این غشاها از نانولوله‌های کربنی چند دیواره با گروه‌های عاملی بازی، اسیدی و آمین استفاده شد. درصد‌های وزنی بهینه در نمونه غشاهای بازی، اسیدی و آمین به ترتیب برابر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۲ می‌باشند.

نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی نشان داد که تمام غشاها دارای ساختار نامتقارن و اندازه حفرات در رنج ۵ تا ۶۰ μm هستند. اندازه‌گیری تخلخل

نمونه غشاهای بازی، اسیدی و آمینی به ترتیب ۱۴٪، ۲۶٪ و ۴۳٪ کاهش یافت که غشای دارای گروه عاملی آمینی دارای کم‌ترین زبری می‌باشد. مقادیر مقاومت کششی در نقطه پارگی در نمونه غشاهای بازی و اسیدی به ترتیب ۱۷٪ و ۵٪ نسبت به غشای خالص افزایش یافت و در نمونه غشای دارای گروه آمین مقاومت کششی کاهش یافت و بیشترین مقاومت کششی مربوط به غشای عامل‌دار شده با گروه هیدروکسیل می‌باشد.

غشای اصلاح نشده دارای شار آب $146 \text{ L/m}^2\text{h}$ در فشار ۱ bar بود در حالی که این مقدار در غشاهای عامل‌دار شده با مقادیر بهینه هر کدام از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار بیش از ۲ برابر افزایش نشان داد. غشای عامل‌دار شده با نمونه آمینی بیشترین شار آب را نشان داد ($384 \text{ L/m}^2\text{h}$). غشاهای عامل‌دار شده بازی بهترین عملکرد ضد گرفتگی ($\text{FRR} > 0.60$) را نشان داد. آنالیز AFM نشان داد که غشای بدون افزودنی دارای بیشترین زبری و ناهمواری سطح ($\text{Sa}=270 \text{ nm}$) بوده و زبری سطح غشاها در درصد بهینه برای

مراجع

- [1]. Ahmad A. L., Abdulkarim A. A., Ooi B. S. and Ismail S., "Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement," J. Chem. Eng., Vol. 223, pp. 246-267, 2013.
- [2]. Liu Q., Wang T., Qiu J. and Cao Y., "A novel carbon/zsm-5 nanocomposite membrane with high performance for oxygen/nitrogen separation," Chem. Commun., Issue 11, pp. 1230-1232, 2006.
- [3]. Zimmerman C. M., Singh A. and Koros W. J., "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations," J. Membr. Sci., Vol. 137, pp. 145-1540, 1997.
- [4]. Rashid M. H. and Ralph S. F., "Carbon nanotube membranes: synthesis, properties, and future filtration applications," J. of Nanomaterials, Vol. 7, p. 99, 2017.
- [5]. Ma L., Dong X., Chen M., Zhu L., Wang C., Yang F. and Dong Y., "Fabrication and water treatment application of carbon nanotubes (CNTs)- based composite membranes," Membranes, Vol. 7, p. 16, 2017.
- [6]. Bao Y., Yan X., Du W., Xie X., Pan Z., Zhou J. and Li L., "Application of amine-functionalized mcm-41 modified ultrafiltration membrane to remove chromium (vi) and copper (ii)," Chem. Eng. J., Vol. 281, pp. 460-467, 2015.
- [7]. Zarrabi H., Yekavalangi M. E., Vatanpour V., Shockravi A., Safarpour M., "Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube," Desalination, Vol. 394, pp. 83-90, 2016.
- [8]. Zhang X., Lang W. Z., Yan X., Lou Z. Y. and Chen X. F., "Influences of the structure parameters of multi-walled carbon nanotubes (mwnts) on pvdf/pfsa/o-mwnts hollow fiber ultrafiltration membranes," J. of Membr. Sci., Vol. 499, pp. 179-190, 2016.
- [9]. Madaeni S. S., Zinadini S. and Vatanpour V., "Convective flow adsorption of nickel ions in pvdf membrane embedded with multi-walled carbon nanotubes and paa coating," Separ. and Puri. Tech., Vol. 80, pp. 155-162, 2011.
- [10]. Majeed S., Fierro D., Buhr K., Wind J., Du B., Boschetti-de-Fierro A., Abetz V., "Multi-walled carbon nanotubes (mwcnts) mixed polyacrylonitrile (pan) ultrafiltration membranes," J. of Membr. Sci., Vol. 403, pp. 101-109, 2012.
- [11]. Zhang J., Xu Z., Mai W., Min C., Zhou B., Shan M., Li Y., Yang C., Wang Z. and Qian X., "Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of pvdf composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials," J. Mater. Chem., Issue 9, A 1, pp. 301-311, 2013.
- [12]. Silva W., Ribeiro H., Seara L., Calado H., Ferlauto A., Paniago R., Leite C., Silva G., "Surface properties of

- oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes," J. Braz. Chem. Soc., Vol. 23, No. São Paulo June 2012.
- [13]. Vatanpour V., Madaeni S. S., Moradian R., Zinadini S. and Astinchap B., "Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite," J. Membr. Sci., Vol. 375, pp. 284-294, 2011.
- [14]. Vatanpour V., Esmaeili M. and Farahani M. H., "Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes," J. Membr. Sci., Vol. 466, pp. 70-81, 2014.
- [15]. Hamid A. A., Ismail A. F., Matsuura T., Zularisam A. W., Lau W. J., Yuliwati E. and Abdullah M. S., "Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (psf/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal," Desalination, Vol. 273, pp. 85-92, 2011.
- [16]. Wang Z., Yu H., Xia J., Zhang F., Li F., Xia Y. and Li Y., "Novel go-blended pvdf ultrafiltration membranes," Desalination, Vol. 299, pp. 50-54, 2012.
- [17]. Zhao C., Xu X., Chen J. and Yang F., "Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of pvdf ultrafiltration membranes," J. of Environ. Chem. Eng., Vol. 1, pp. 349- 354, 2013.
- [18]. Vatanpour V., Esmaeili M. and Farahani M. H. D. A., "Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes," J. of Membr. Sci., Vol. 466, pp. 70-81, 2014.
- [19]. Zinadini S., Zinatizadeh A. A., Rahimi M., Vatanpour V. and Zangeneh H., "Preparation of a novel antifouling mixed matrix pes membrane by embedding graphene oxide nanoplates," J. of Membr. Sci., Vol. 453, pp. 292-301, 2014.
- [20]. Sun M., Su Y., Mu C. and Jiang Z., "Improved antifouling property of pes ultrafiltration membranes using additive of silica-pvp nanocomposite," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 49, pp. 790-796, 2009.
- [21]. Zhao H., Wu L., Zhou Z., Zhang L. and Chen H., "Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide," Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, pp. 9084-9092, 2013.
- [22]. Vatanpour V., Madaeni S. S., Rajabi L., Zinadini S., Derakhshan A. A., "Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes," J. of Membr. Sci., Vol. 401, pp. 132-143, 2012.
- [23]. Yuen S. M., Ma C. C., Lin Y. Y. and Kuan H. C., "Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube/polyimide composite," Compos. Sci. and Tech., Vol. 67, pp. 2564-2573, 2007.
- [24]. Madaeni S. S., Zinadini S. and Vatanpour V., "Preparation of superhydrophobic nanofiltration membrane by embedding multiwalled carbon nanotube and polydimethylsiloxane in pores of microfiltration membrane," Separ. and Pur. Technology, Vol. 111, pp. 98-107, 2013.
- [25]. Yuen S. M., Ma C. C. M., Lin Y. Y. and Kuan H. C., "Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube/polyimide composite," Compos. Sci. and Tech., Vol. 67, pp. 2564-2573, 2007.
- [26]. Safarpour M., Khataee A. R. and Vatanpour V., "Effect of reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposite with different molar ratios on the performance of PVDF ultrafiltration membranes," Separ. and Pur. Technology, Vol. 140, pp. 32-42, 2015.