

## اصلاح غشاهای نانو تصفیه توسط نانوذره‌های آهن اکسید و گرافن اکسید

عبدالرضا مقدسی<sup>+</sup>، سیما کرمی، سمانه بنده علی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک

**چکیده:** در این پژوهش تلاش شد با استفاده هم‌زمان از نانوصفحه‌های گرافن اکسید و نانو ذره‌های آهن اکسید، ویژگی‌های غشاهای پلی اتر سولفون بهبود داده شود. برای این منظور غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های  $GO$  و  $Fe_3O_4$  با مجموع غلظت ثابت تهیه شد و اثر افزایش این نانوذره‌ها در شار آب خالص، پس‌زنی  $Na_2SO_4$  و ویژگی‌های ضد گرفتگی مورد بررسی قرار گرفت. برای تجزیه و تحلیل غشاهای از طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ، تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. عملکرد جداسازی غشاهای توسط آزمایش‌های زاویه تماس، اندازه‌گیری تخلخل، محتوای آب، شار آب خالص و همچنین پس‌دهی نمک مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش نانوذره‌های آهن، شار آب خالص از  $12 L/m^2h$  در غشای اصلاح نشده به  $48 L/m^2h$  در نسبت  $0.375:0.125$  از نانوذره‌های  $Fe_3O_4:GO$  افزایش می‌یابد. افزون بر این، برای غشای  $M4$  بیش‌ترین میزان پس‌زنی  $Na_2SO_4$  ( $61\%$ ) به دست آمد. همچنین بهترین ویژگی‌های ضد گرفتگی در غشا دارای  $0.125$  درصد وزنی از نانوذره‌های آهن اکسید و  $0.375$  درصد وزنی از نانوذره‌های گرافن اکسید با نرخ بازیابی شار  $85\%$  دیده شد.

**واژگان کلیدی:** نانوذره آهن، نانوذره گرافن اکسید، پلی اتر سولفون، غشای نانو تصفیه.

**KEYWORDS:** Iron nanoparticle, Graphene oxide nanoparticle, Polyethersulfone, Nanofiltration membrane.

## مقدمه

غشاهای پلیمری مورد مطالعه قرار گرفته است [۶]. در میان پلیمرهای در دسترس، پلی اتر سولفون (PES) به عنوان یک پلیمر با بازده بالا در میان پلیمرها، از جمله غشاهای فرا تصفیه (UF) و نانوتصفیه (NF) استفاده می‌شود. این امر به دلیل مقاومت مکانیکی و پایداری گرمایی بالای پلی اتر سولفون است و می‌تواند در طیف گسترده‌ای از pH و دما مورد استفاده قرار گیرد [۷-۱۰]. با وجود برتری‌های کاربرد پلی اتر سولفون، استفاده از آن به دلیل طبیعت آب‌گریز بودن آن محدود است [۱۱]. مطالعه‌های بسیاری برای افزایش آب‌دوستی غشاهای پلی اتر سولفون انجام شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به اصلاح توسط پلاسما، اتصال با مونومرهای آب‌دوست، مخلوط کردن با پلیمرهای آب‌دوست،

دسترسی به آب قابل شرب یکی از مهم‌ترین مسئله‌ها در سال‌های آینده خواهد بود که ممکن است منجر به مهاجرت و یا حتی جنگ ملت‌ها بر سر آب آشامیدنی شود. بنابراین تصفیه آب یکی از چالش‌های مهم جهانی است [۱، ۲]. تصفیه آب به سرعت یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای تبدیل پساب به آب تمیز در نظر گرفته شده است [۳]. فرایندهای جداسازی غشایی شامل میکروتصفیه (MF)، فرا تصفیه (UF)، نانوتصفیه (NF) و اسمز معکوس در میان دیگر فرایندهای جداسازی توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ولی جداسازی توسط غشاهای نانوتصفیه عملکرد دلخواه‌تری نسبت به سایر روش‌ها از خود نشان داده است [۴، ۵]. طیف گسترده‌ای از پلیمرها تاکنون برای ساخت

\*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: Moghadassi@araku.ac.ir

از غلظت‌های گوناگون نانولوله‌های کربنی (CNTs) و گرافن اکسید با نسبت‌های گوناگون GO/CNT (۱:۰، ۵:۵ و ۱۰:۰) دارای عملکرد عالی برای ساخت غشاهای بر پایه‌ی PVDF است. بهترین ویژگی‌های ضد گرفتگی برای نسبت ۵:۵ از GO/CNTs دیده شد که با زاویه تماس، پتانسیل زتا و AFM تأیید شد. *هان و همکاران* [۳۲] غشاهای NF را از ترکیب گرافن اکسید و نانولوله‌های کربنی چند ضلعی (MWCNTs) بر روی سطح غشای فرا تصفیه بر پایه PVDF ساختند. GO به عنوان یک عامل مولکولی غربالگری عمل می‌کند و MWCNT ها فضاهای بزرگ‌تری را بین لایه‌ها در میان ورق‌های گرافن ایجاد می‌کنند. شار آب خالص برای غشاهای تهیه شده، دو برابر غشای خالص، بدون کاهش پس‌زنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{NaCl}$  بود. *دنگ و همکاران* [۳۳] نانوذره‌های آهن اکسید را برای جذب کادمیوم (II) و رنگ‌های یونی استفاده کردند. این غشاهای جذب و شار آب خالص بالایی برای (II)  $\text{Cd}$ ، MB و OG نشان دادند. *وو و همکاران* [۳۴] نانوذره‌های چند سازه‌ای  $\text{SiO}_2$ -GO را به غشاهای پلی‌سولفون (PSU) افزوده و عملکرد جداسازی غشاهای مورد بررسی قرار دادند. این غشاهای ویژگی‌های ضد گرفتگی خوبی را نسبت به غشای PSU خالص نشان دادند. افزون بر این، مطالعه‌ها نشان داد که نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO دارای ظرفیت بالایی برای جذب آلاینده‌ها است. به عنوان نمونه، *هی و همکاران* [۳۵] تهیه نانوذره‌های هیبریدی از نانو ساختارهای GO و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را گزارش کرده‌اند که از واکنش میان گروه‌های آمین و گروه‌های کربوکسیلیک در گرافن اکسید به وجود آمد. این نانوذره‌ها ظرفیت بالایی از جذب رنگ را نشان دادند.

در حالی که مطالعه‌های پیشین حضور هر یک از نانوذره‌های گرافن اکسید و نانوذره‌های آهن اکسید را به صورت جداگانه در ساخت غشاهای نانو تصفیه بررسی کرده‌اند. در این مطالعه نانوذره‌های گرافن اکسید و آهن برای ساخت غشاهای نانو تصفیه بر مبنای پلی اتر سولفون در نظر گرفته شد. اثر افزایش دو نوع نانوذره‌ها به طور هم‌زمان در تهیه‌ی غشاهای مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد جداسازی غشاهای و مقاومت گرفتگی آن‌ها به وسیله آزمون شار آب خالص، پس‌دهی نمک سدیم سولفات و نسبت بازیابی شار بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد

در این پژوهش، همه مواد بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. پلی‌اتر سولفون ( $M_w = 58000$  گرم بر مول) از BASF آلمان به عنوان پلیمر پایه تهیه شد. پلی وینیل پیرولیدون

ترکیب با نانوذره‌های آب‌دوست و ... اشاره کرد [۱۵-۱۲]. نانوذره‌های اکسید فلزی و گرافن اکسید (GO) به عنوان افزودنی‌های مناسب برای بهبود عملکرد غشاهای به طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند، ولی استفاده از آن‌ها ممکن است به دلیل انباشتگی نانوذره‌ها در سطح و ساختار غشا موجب کاهش شار شود [۱۶، ۱۷].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  یک اکسید فلزی پایدار در شرایط محیطی است که با استفاده از یک روش آسان ساخته می‌شود و به علت وجود گروه عاملی هیدروکسیل، دارای آب‌دوستی بالا است. آهن اکسید به دلیل ویژگی‌های کاتالیستی، ظرفیت تبادل یونی و واکنش پذیری بالا، ایمنی زیست محیطی و هزینه کم مورد توجه است. ولی چالش اصلی نانوذره‌های آهن اکسید در کاربردهای غشایی، پراکندگی نامناسب و تجمع نانوذره‌ها بر روی سطح غشا یا در ساختار غشایی است. روش‌های افزایش پراکندگی نانوذره‌ها و افزایش ویژگی‌های جذب توسط نانوذره‌های آهن اکسید شامل استفاده از یک حامل و یا افزودنی مانند لیگاندی است که می‌توانند منجر به افزایش پیوستگی بین پلیمر و نانوذره‌های آهن اکسید شوند [۲۱-۱۸]. افزون بر این گرافن اکسید (GO) به عنوان یک نانوذره با قابلیت نفوذ بالا به دلیل وجود گروه‌های گوناگون آب‌دوست مانند هیدروکسیل، اپوکسی، کربوکسیل و ویژگی‌های غربال مولکولی برای ساخت غشاهای NF مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴-۲۲]. اتم‌های اکسیژن روی سطح GO می‌توانند پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب ایجاد کنند. مطالعه‌ها نشان داده است که استفاده از GO در غشاهای NF نفوذپذیری آب، ویژگی‌های ضد گرفتگی و ویژگی‌های ضد میکروبی غشاهای را بهبود می‌بخشد [۲۵]. ولی استفاده از GO در فرایندهای غشایی که تحت تاثیر نیروی فشار است به دلیل فاصله زیاد بین لایه‌های درونی گرافن اکسید و تورم غشا محدود بوده است. اتصال متقابل، ترکیب و تنظیم دقیق لایه‌های درونی GO روش‌های متداول برای بهبود عملکرد جداسازی غشاهای GO است [۲۸-۲۶]. همچنین توسعه نانو مواد چند سازه، از دیگر روش‌ها برای بهبود عملکرد غشا است. *باقری‌پور و همکاران* [۲۹] نانوذره‌های چند سازه‌ای را از کیتوسان و نانوصفحه‌های گرافن اکسید ساختند. نانوذره‌های سنتز شده برای تهیه غشاهای نانو تصفیه بر پایه پلی‌اتر سولفون مورد استفاده قرار گرفتند. این غشاهای آب‌دوستی و شار آب خالص بالایی را از خود نشان دادند. افزون بر این، غشاهای آماده شده دارای ویژگی‌های خوب جداسازی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{CrSO}_4$  بودند. *گائو و همکاران* [۳۰] از نانوذره‌های  $\text{GO-TiO}_2$  برای اصلاح سطح غشاهای سلولز استات (CA) استفاده کردند. این غشاهای شار آب خالص، ویژگی‌های ضد گرفتگی و مقاومت مکانیکی درخشان را از خود نشان دادند. *ژانگ و همکاران* [۳۱] نشان دادند که استفاده

جدول ۱ - ترکیب درصد وزنی مواد به کار رفته در غشاهای

غشاء	پلی اتر سولفون	حلال	پلی وینیل پیرولیدون	گرافن اکسید	آهن اکسید
M1	۱۸	۸۱	۱	۰	۰
M2	۱۸	۸۰/۵	۱	۰	۰/۵
M3	۱۸	۸۰/۵	۱	۰/۵	۰
M4	۱۸	۸۰/۵	۱	۰/۳۷۵	۰/۱۲۵
M5	۱۸	۸۰/۵	۱	۰/۲۵	۰/۲۵
M6	۱۸	۸۰/۵	۱	۰/۱۲۵	۰/۳۷۵

همچنین برای تعیین ریخت شناسی سطح غشاهای از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۳</sup> استفاده شد. بازه سطح اسکن شده برای این آزمون  $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$  بود.

برای انجام آزمون محتوای آب، غشاهای به مدت ۲۴ ساعت درون آب یون‌زدایی شده قرار داده شدند و وزن غشاهای خیس اندازه‌گیری شد و سپس غشاهای به مدت ۸ ساعت در آن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. وزن غشاهای خشک نیز اندازه‌گیری شد و محتوای آب غشا توسط معادله (۱) محاسبه شد [۳۶، ۳۷].

$$\text{Water content}(\%) = \left( \frac{W_w - W_d}{W_w} \right) \times 100 \quad (1)$$

در معادله بالا  $W_w$  وزن غشا در حالت خیس و  $W_d$  وزن غشا در حالت خشک است.

همچنین میزان تخلخل در غشاهای با استفاده از معادله (۲) تعیین شد [۳۷].

$$\varepsilon(\%) = \left( \frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \right) \times 100 \quad (2)$$

در معادله بالا  $W_w$  وزن غشا در حالت خیس و  $W_d$  وزن در حالت خشک،  $\rho_f$  چگالی آب و  $V_m$  حجم غشا است.

برای محاسبه‌ی میانگین اندازه قطر حفره‌های سطحی از معادله‌ی Guerout-Elford-Ferry (معادله ۳) استفاده شد [۷۰، ۱۷، ۳۸، ۳۹].

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon \Delta p}} \quad (3)$$

که در آن  $Q$  حجم شار آب خالص عبوری از غشا،  $\eta$  گرانیوی آب ( $10^{-4} \times 9$  پاسگال ثانیه)،  $\Delta p$  فشار عملیاتی  $4/5$  مگاپاسکال،  $L$  ضخامت غشا بر حسب متر،  $\varepsilon$  تخلخل و  $A$  سطح مقطع غشا است. همچنین آزمون زاویه تماس آب برای اندازه‌گیری میزان آب‌دوستی غشا و ترشوندگی سطحی غشا استفاده شد. این آزمون ۵ بار برای

( $M_w=25000$  گرم بر مول) از Merck آلمان به عنوان عامل حفره‌زا استفاده شد. نانو صفحه‌های گرافن اکسید (۷/۴-۳ نانومتر با ۶ تا ۱۰ لایه) از شرکت US خریداری شد و همچنین نانوذره‌های آهن اکسید (با متوسط سایز بیش از ۶۰ نانومتر و  $M_w=213/53$ ) از Merck آلمان به عنوان افزودنی مورد استفاده قرار گرفت. دی‌متیل استامید به عنوان حلال از شرکت Fluka سوئیس خریداری شد. همچنین آب یون‌زدایی شده به عنوان غیر حلال در همه آزمایش‌ها، مورد استفاده قرار گرفت.

### ساخت غشای نانو تصفیه

غشاهای نانو تصفیه لایه نازک به روش تغییر فاز و غوطه‌وری ساخته شدند. PES و PVP با نسبت درصد وزنی (۱:۱۸) و نانوذره‌ها با درصد‌های وزنی گوناگون ولی با مجموع ۵٪ وزنی نانوذره در دی‌متیل استامید به عنوان حلال ترکیب شدند و به مدت هشت ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند. سپس محلول‌ها برای پراکندگی بهتر نانوذره‌ها، به مدت نیم ساعت درون دستگاه فرا صوت قرار داده شدند. در مرحله بعدی محلول‌های همگن به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق قرار گرفتند تا عمل جاب‌زدایی انجام شود. محلول‌های همگن جاب‌زدایی شده بر روی صفحه‌های شیشه‌ای تمیز و خشک ریخته شدند و با استفاده از یک فیلم‌کش دستی با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر و با سرعت ثابت پخش و بی‌درنگ به حمام تغییر فاز انتقال داده شدند. پس از ۱۵ دقیقه، غشاهای از حمام تغییر فاز خارج شدند و به مدت ۲۴ ساعت درون آب مقطر قرار داده شدند تا تبادل حلال و غیر حلال به طور کامل انجام شود و سپس به مدت ۲۴ ساعت در میان کاغذ صافی نگهداری شدند. جزئیات ترکیب محلول‌ها در ساخت غشا در جدول ۱ ارایه شده است.

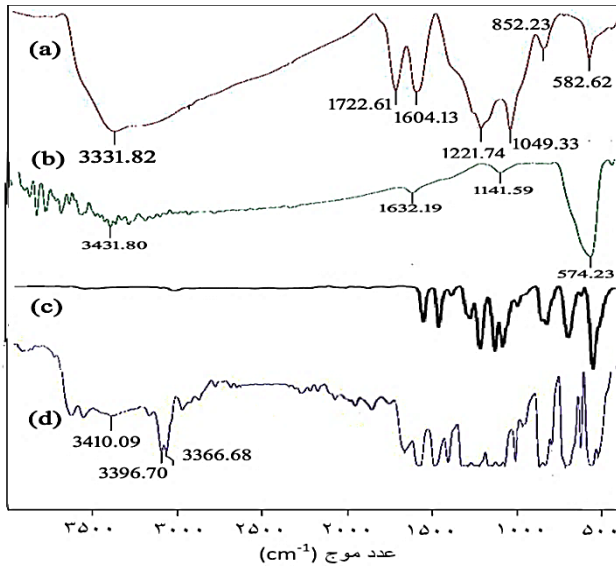
### تعیین مشخصه‌های غشا

برای تعیین حضور نانوذره‌ها در ساختار غشا و تشکیل پیوندهای موردنظر از طیف سنجی فرورسرخ فوریبه<sup>۱</sup> استفاده شد. اسکن در فضای  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  با وضوح  $1 \text{ cm}^{-1}$  برای هر نمونه انجام شد. ساختارهای مقطع عرضی غشاهای تهیه شده با استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> دیده و مورد بررسی قرار گرفت. پیش از اسکن با دستگاه، نمونه‌ها در نیتروژن مایع منجمد شده و شکسته شدند و پس از لایه نشانی با طلا برای هدایت الکتریکی، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی دیده شدند.

(۱) Fourier Transform InfraRed (FT-IR) spectroscopy

(۳) Atomic Force Microscopy (AFM)

(۲) Field Emission S Electron Microscopy (FESEM)



شکل ۱ - تجزیه و تحلیل FT-IR (a) نانو ذره گرافن اکسید، (b) نانوذره آهن اکسید، (c) پلی اتر سولفون خالص، (d) غشا پلی اتر سولفون دارای نانوذره های آهن اکسید و گرافن اکسید.

$1664 \text{ cm}^{-1}$  تغییر می کند [۲۳، ۲۴، ۳۴، ۴۳]. پیک قوی و تیز موجود در  $574 \text{ cm}^{-1}$  در نمودار (b) متعلق به آهن است که در غشا در  $556 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و نشان دهنده حضور نانو ذره های آهن اکسید است [۴۳، ۴۴].

#### مطالعه های ریخت شناسی غشا

برای بررسی ریخت شناسی غشا از تصاویر مقطع عرضی FESEM استفاده شد. نتیجه های تصاویر FESEM در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که از تصویرها مشخص است، غشاها دارای ساختاری نامتقارن هستند که در طی فرایند تبادل فازی میان حلال و غیر حلال (آب) به وجود آمده اند. ساختار نامتقارن غشاهای آماده شده شامل یک لایه انتخابی متراکم به عنوان لایه ی گزینشی و یک لایه متخلخل با ساختار انگشتی است، این لایه به عنوان لایه ی نگهدارنده شناخته می شود. تغییر شکل ریخت شناسی غشا در تصاویرهای FESEM با تغییر غلظت آهن اکسید و غلظت نانو صفحه های GO روشن است. با افزایش غلظت نانوذره های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، برهمکنش های میان پلیمر و نانوذره ها افزایش یافت، بنابراین روزه های بزرگتری در طی فرایند تغییر فاز شکل گرفت [۴۵]. همچنین ویژگی های مولکولی نانو صفحه های GO و حضور گروه های آب دوست بیش تر بر روی سطح آن منجر به افزایش تخلخل می شود. هر چند که با کاهش غلظت نانوذره های کاهش خطای آزمایشگاهی تکرار شد

کاهش خطای آزمایشگاهی تکرار شد [۴۰]. برای اندازه گیری مقاومت مکانیکی غشاها از آزمون مقاومت مکانیکی مطابق با ASTM1922-03 استفاده شد. این آزمایش برای کاهش خطای آزمایشگاهی سه بار تکرار و مقدارهای میانگین آن ها گزارش شد [۲۰].

#### ارزیابی عملکرد جداسازی غشا

ارزیابی عملکرد جداسازی غشاها توسط یک سل انتها بسته با سطح مؤثر  $0.01194 \text{ m}^2$  تعیین شد. پیش از انجام آزمون ها، نخست غشاها با آب مقطر تحت فشار ۵ بار به مدت ۲۰ دقیقه فشرده شدند. سپس، فشار اعمال شده بر روی  $4/5$  بار قرار داده شد و از محلول سدیم سولفات با غلظت  $0.1$  مول بر لیتر برای بررسی عملکرد جداسازی غشا استفاده شد. شار آب خالص عبوری از غشاها و میزان پس دهی نمک با استفاده از معادله های (۴) و (۵) محاسبه شد [۴۱]:

$$J_{w,1} = \left( \frac{V}{A \Delta t} \right) \quad (4)$$

$$\%R = \left( \frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (5)$$

آزمون گرفتگی غشاها توسط محلول BSA با غلظت ۸ گرم در لیتر انجام شد. فشار عملیاتی برای انجام آزمون ها در  $4/5$  بار تنظیم شد و آزمایش ها در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. پس از آن، غشاها با آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه شستشو داده شدند و دوباره شار آب خالص اندازه گیری شد. شار آب خالص در این مرحله  $J_{w,2}$  برحسب  $(\text{L}/\text{m}^2\text{h})$  نام گذاری شد. نرخ بازیابی شار  $(\text{FRR}\%)$  توسط معادله ی (۶) محاسبه شد [۴۲]:

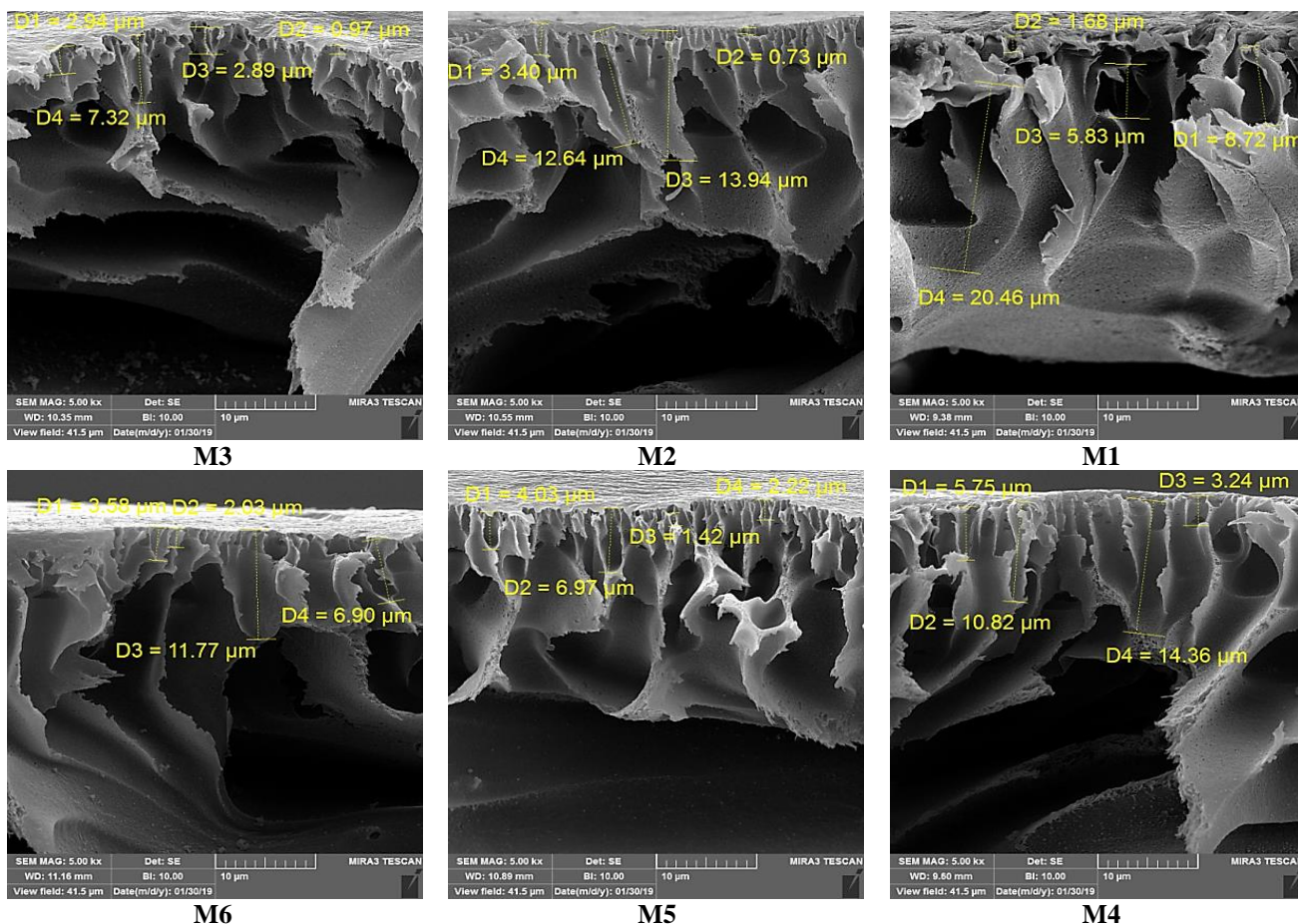
$$\%FRR = \left( \frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

#### نتیجه ها و بحث

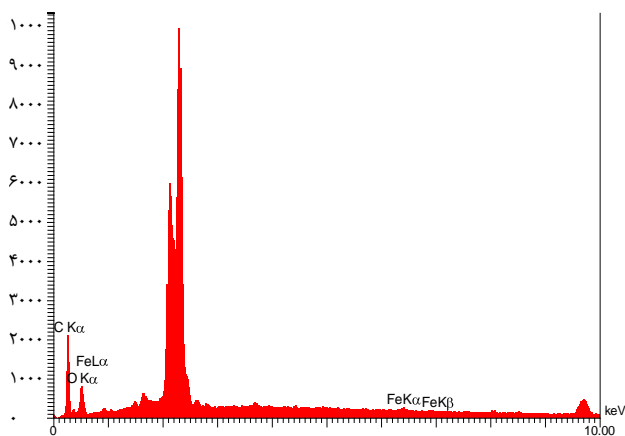
##### مشخصه های غشا

طیف سنجی فروسرخ فوری (FT-IR) برای تجزیه و تحلیل ساختار شیمیایی نانوذره ها و غشاهای آماده شده مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به شکل ۱ نمودار (a) مربوط به نانوذره گرافن اکسید، (b) مربوط به نانوذره آهن و (c) مربوط به طیف سنجی به دست آمده از غشا می باشد. پیک موجود در بازه  $3000$  تا  $3500 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ی حضور باندهای OH است و پیک در بازه  $1625$  تا  $1750 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل در گرافن اکسید است که در غشا در اطراف

(۱) Flux recovery ratio



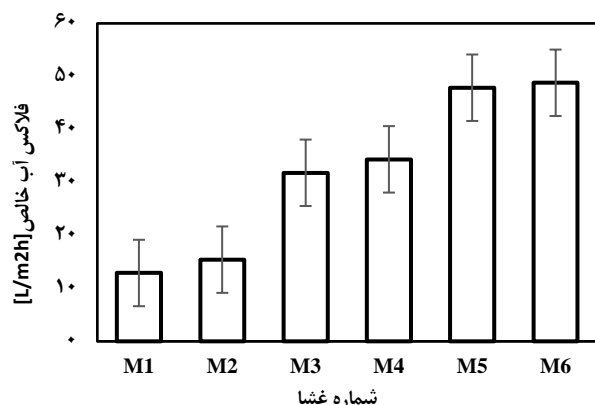
شکل ۲ - عکس FESEM از مقطع‌های عرضی غشاهای ساخته شده



شکل ۳ - طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) از غشای شماره ۴

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. تجزیه و تحلیل AFM با مقدار متوسط زبری ( $R_a$ ) در ناحیه اسکن  $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$  در شکل ۴ نشان داده شده است. بالاترین مقدار  $R_a$  ( $12/10$  nm) برای غشای

گرافن اکسید (از  $M_3$  تا  $M_6$ ) روزنه‌های غشاء و اندازه آن‌ها افزایش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند تجمع نانوصفحه‌های GO در غلظت بالا GO توضیح داده شود. زیرا حضور گروه‌های عاملی فراوان در گرافن اکسید مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی، تمایل نانوصفحه‌های گرافن را برای ایجاد پیوندهای هیدروژنی با یکدیگر افزایش می‌دهد [۲۹]. به طور کلی، نانوصفحه‌های آب‌دوست گرافن اکسید و نانوذره‌های آهن اکسید باعث جذب مولکول‌های آب می‌شوند که خروج غیر حلال را از لایه‌ی زیرین تندتر و آسان‌تر می‌کند و ساختار متخلخلی را با روزنه‌های بزرگتر و طول‌تر ایجاد می‌کنند [۳۰، ۴۶]. از سوی دیگر، ضخامت لایه انتخابی به عنوان یک لایه‌ی مترکم رویی در نسبت‌های گوناگون  $\text{GO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$  تغییر می‌کند که اثر جداسازی را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴۴، ۴۷]. همچنین طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس از غشای شماره ۴، حضور نانوذره‌های آهن و گرافن اکسید را در ساختار غشا تأیید می‌کند. برای بررسی ریخت شناسی سطح غشاهای تولید شده از تصویرهای



شکل ۵ - شار آب خالص (PWF) غشاهای تهیه شده برای غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های در ساختار غشا

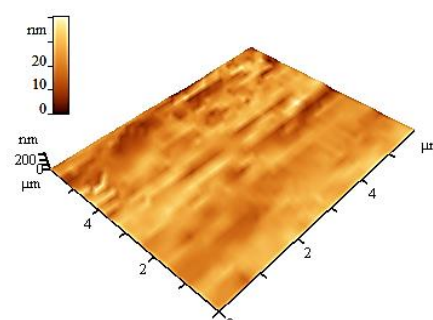
### عملکرد جداسازی غشا

با افزودن نانوذره‌های  $Fe_3O_4$ -GO، زاویه تماس آب در همه غشاهای آماده شده کاهش یافت. زاویه‌های تماس آب در جدول ۲ نشان داده شد است. کاهش زاویه تماس آب نشان دهنده افزایش گروه‌های عاملی آبدوست مانند کربوکسیل و اپوکسی است که باعث افزایش آبدوستی در غشا می‌شوند است. بالاترین زاویه تماس (۶۹/۴ درجه) برای غشای اولیه ( $M_1$ ) دیده شد، در حالی که کم‌ترین زاویه تماس (حدود ۵۳ درجه) در غشاهای ( $M_2$ ) (۰/۰۰/۵) و ( $M_3$ ) (۰/۳۷۵) ثبت شد. افزون بر این، کاهش زاویه تماس غشاهای ساخته شده منجر به افزایش شار جریان آب خالص (PWF) به دلیل گروه‌های هیدروفیل موجود می‌شود. شکل ۵ افزایش PWF را در مقایسه با غشای اصلاح نشده نشان می‌دهد. پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و نانوذره‌ها باعث افزایش جذب آب و PWF می‌شود [۴۹]. شایان ذکر است که غلظت کل نانوذره‌ها ثابت است و افزایش نانوذره‌های آهن اکسید نسبت به نانوصفحه‌های GO منجر به افزایش PWF می‌شود. از آنجا که نانوصفحه‌های GO دارای گرایش بیش‌تر به انباشتگی در غلظت‌های بالا نسبت به نانوذره‌های  $Fe_3O_4$  هستند. بالاترین مقدار PWF (48 L/m<sup>2</sup>h) برای  $M_6$  دیده شد که ۳ برابر غشای خالص است. افزون بر این، نتیجه‌های میانگین اندازه روزنه‌های غشا در شکل ۶ نشان داده شده است. میانگین اندازه حفره‌های غشا با تغییر نسبت  $GO:Fe_3O_4$  از ۰/۰۰/۵ به ۰/۳۷۵:۰/۱۲۵ افزایش می‌یابد که بر اساس تصاویرهای FESEM و نتیجه‌های PWF است. با این حال، تخلخل غشاهای تهیه شده به طور چشمگیری در مقایسه با غشای خالص تغییر نکرده است (همان گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است). ولی بیش‌ترین تخلخل برای  $M_4$  دیده شد که مطابق با نتیجه‌های PWF است.

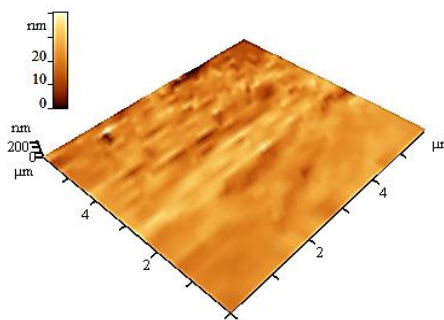
جدول ۲ - زاویه تماس آب برای غشاهای تهیه شده

شماره غشا	زاویه تماس (°)
M1	۶۹/۴
M2	۵۳/۹
M3	۵۶/۷
M4	۵۳/۶
M5	۵۴/۵
M6	۵۵/۴

$M_1$ ,  $R_a=10.12$  nm



$M_4$ ,  $R_a=3.169$  nm



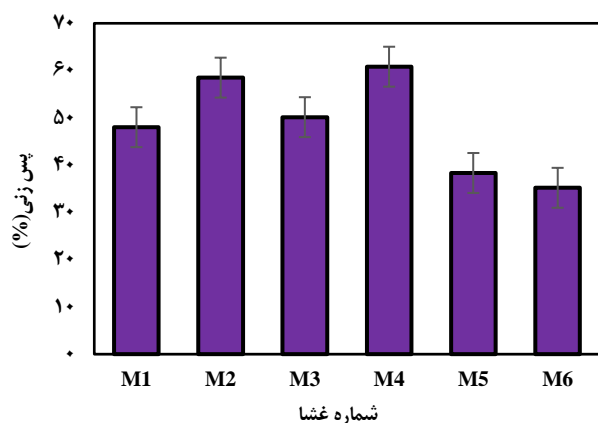
شکل ۴ - تصاویرهای AFM از غشاهای تهیه شده

PES خالص به دست آمد. همان گونه که در تصاویرهای AFM روشن است، سطح صاف‌تری با افزودن نانوذره‌های  $Fe_3O_4$ -GO در مقایسه با غشای PES خالص به دست می‌آید که می‌تواند به دلیل گروه‌های آب‌دوست بیش‌تر و پراکندگی بهتر نانوذره‌ها توضیح داده شود.  $M_4$  صاف‌ترین سطح را در میان غشاهای ساخته شده نشان داد. ولی در غلظت بالای نانوذره‌های GO، ناهمواری غشا به علت تمایل به تجمع و کلوخگی نانوصفحه‌های GO روی سطح غشا افزایش می‌یابد [۴۸، ۲۹].

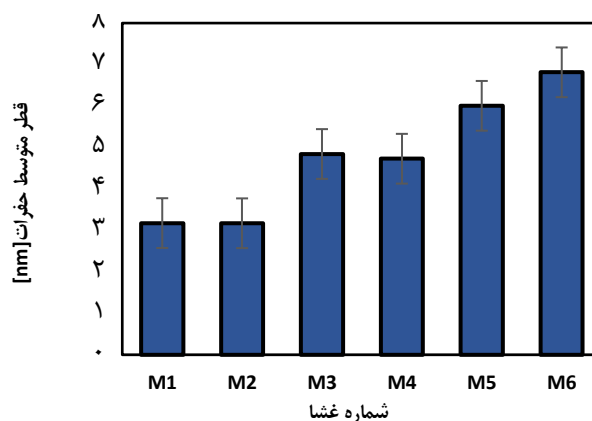
جدول ۳ - مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه با مقاله‌های چاپ شده‌ی دیگر

غشا	نانوذره	درصد وزنی نانوذره	غلظت خوراک (لیتر/گرم)	فشار (بار)	فلاکس (L/m <sup>2</sup> h)	پس دهی نمک (%)	رفرنس
پلی اترسولفون	گرافن اکسید	۰/۵	۱۰۰۰	۵	۱۳/۹	-	[۵۴]
پلی سولفون	گرافن اکسید	۱۰۰۰ <sup>۱</sup>	۱۰۰۰	۴	۷۸/۲۸	۶۳/۸	[۵۵]
PI84	گرافن اکسید	۰/۳	۵ <sup>۲</sup>	۱۵	۴/۷۲	۹۶/۹۷	[۴]
پلی اترسولفون	گرافن اکسید	۰/۰۷	۲۰۰۰	۲۰	۹۹/۷	۲۸/۷	[۵۶]
مطالعه‌ی حاضر	گرافن اکسید/آهن اکسید	۱	۱۰۰۰	۴/۵	۳۴/۳۴	۶۰/۸	-

۱. غلظت گرافن اکسید بر حسب ppm ۲. غلظت خوراک بر حسب میلی مول



شکل ۸ - تغییرهای پس زنی نمک سدیم سولفات در غلظت‌های گوناگون نانوذره‌ها برای غشاهای تهیه شده

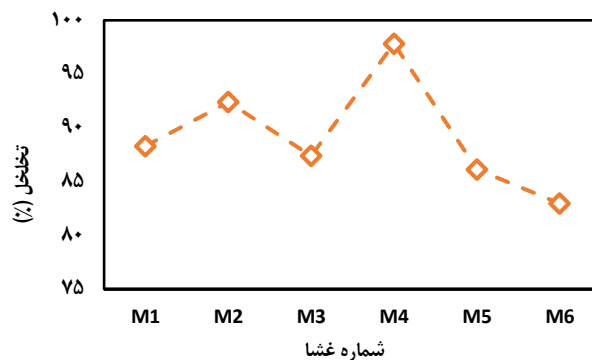


شکل ۶ - تغییرهای قطر متوسط روزنه‌ها با تغییر غلظت نانوذره‌ها در ساختار غشا

با این حال، حضور نانوصفحه‌های GO در ساختار پلی اتر سولفون، PWF را بهبود می‌بخشد، ولی انتخاب‌گری غشا و حذف Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> را کاهش می‌دهد. در این مطالعه، استفاده از نانوذره‌های گرافن اکسید و آهن اکسید به صورت ترکیبی موجب افزایش پس زنی Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به ۶۱٪ در M<sub>4</sub> در مقایسه با ۴۸٪ در غشای اصلاح نشده، شد. از آنجا که حضور نانوذره‌های Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> فاصله بین لایه‌های نانوصفحه‌های گرافن اکسید را پر کرده و ضخامت لایه انتخابی را افزایش داده است، بنابراین مقاومت غشا در برابر عبور نمک را بهبود می‌بخشد. افزون بر این، حضور بارهای منفی روی سطح غشا، منجر به پس زنی یون‌های SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> و سرانجام افزایش پس زنی Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> می‌شود. مقایسه‌ی عملکرد جداسازی در این مطالعه با دیگر مقاله‌های چاپ شده در جدول ۳ نشان می‌دهد که با توجه به فشار عملیاتی، میزان پس دهی و شار مناسبی از غشاهای دارای نانوصفحه‌های گرافن اکسید/نانوذره‌های آهن اکسید به دست می‌آید.

#### ویژگی‌های ضد گرفتگی غشا

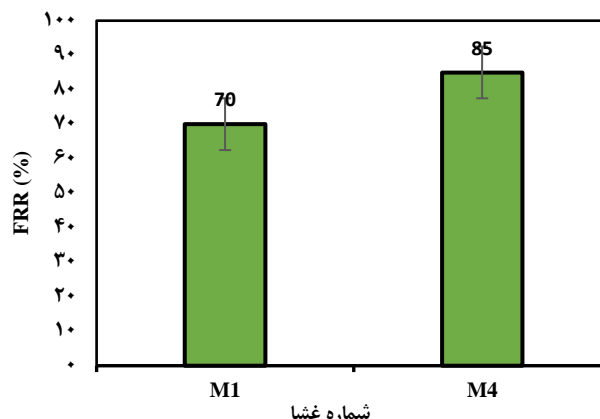
ویژگی‌های ضد گرفتگی غشاهای آماده شده توسط نسبت بازیابی



شکل ۷ - تغییرهای تخلخل غشاهای آماده شده با تغییر غلظت نانوذره‌ها

نتیجه‌های پس زنی ذره‌های Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در شکل ۸ گزارش شده است. می‌توان گفت که نانوذره‌های گرافن اکسید درجه آبدوستی بالاتری نسبت به نانوذره‌های آهن اکسید در ساختار غشا ایجاد می‌کنند که علت آن را می‌توان به ساختار خاص گرافن اکسید، ویژگی‌های غربال مولکولی و تعداد بیش‌تر گروه‌های عاملی آبدوست آن که به‌طور معمول در غشاها منجر به کاهش دفع نمک می‌شود، مربوط کرد [۵۳-۵۰].

(۰/۵ درصد وزنی) تهیه شد. اثر افزایش این نانوذره‌های در PWF، پس‌زنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و ویژگی‌های ضد گرفتگی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  یا کاهش غلظت نانوذره‌های GO، شار آب خالص (PWF) از  $12 \text{ L/m}^2\text{h}$  در غشای اصلاح نشده به  $48 \text{ L/m}^2\text{h}$  در نسبت  $0/375 : 0/125$  از نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{GO}$  افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل پراکندگی بهتر نانو ذره‌ها توضیح داده شود. افزون بر این، برای غشای M4 بیش‌ترین میزان پس‌زنی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (۶۱٪) به دست آمد. زیرا وجود بارهای منفی بیش‌تر در سطح غشا، منجر به دفع یون  $\text{SO}_4^{2-}$  در نزدیکی سطح غشا می‌شود. افزون بر این، ضخامت لایه انتخابی افزایش یافته است که اثر مهمی بر پس‌زنی نمک دارد. بنابراین، بیش‌ترین مقدار پس‌زنی نمک در غلظت بالای نانوذره‌های GO به دلیل وجود نیروهای الکترواستاتیکی حاضر در سطح غشا دیده شد، با این وجود، در غشا دارای نانوصفحه GO به میزان ۰/۵ درصد وزنی، شار آب خالص به علت کلوخگی و انباشتگی نانوذره‌ها کاهش یافت. همچنین بهترین ویژگی‌های ضد گرفتگی در غشا دارای ۰/۵ درصد وزنی نانوذره‌های آهن اکسید با ۸۳٪ گرفتگی دیده شد که می‌تواند به دلیل تخلخل پایین در سطح غشا و تعامل کم‌تر بین گروه‌های عاملی با آلاینده‌ها توضیح داده شود.



شکل ۹ - مقایسه ویژگی ضد گرفتگی میان غشای M1 و M4

شار (FRR٪) مورد بررسی قرار گرفت. برای بهبود بهره‌وری انرژی و کاهش هزینه تمیز کردن و ترمیم، ضروری است که مقاومت غشا را در برابر گرفتگی افزایش دهیم [۵۷]. شکل ۹ نتیجه‌های (FRR٪) برای M1 و M4 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، برای M4 به ۸۵٪ افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش ۱۷ درصدی در مقایسه با غشا خالص است. بهبود ویژگی‌های ضد گرفتگی به علت از افزایش گروه‌های آب‌دوست بر روی سطح غشا است. افزون بر این،  $R_a$  گزارش شده ( $3/169$  نانومتر) در تصویرهای AFM زبری سطح پایین را در M4 نشان داد (شکل ۴). همچنین محاسبه‌های مربوط به نسبت بازیابی شار نشان داد که تفاوت نسبت بازیابی شار برای دیگر غشاهای اصلاح شده با نسبت بازیابی شار برای غشای اصلاح نشده چشمگیر نیست.

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه غشاهای نانوتصفیه بر پایه پلی‌اتر سولفون از ترکیب غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و GO با مجموع غلظت ثابت

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۲

## مراجع

- [1] Miao J., Lin H., Wang W., Zhang L.-C., *Amphoteric Composite Membranes for Nanofiltration Prepared from Sulfated Chitosan Crosslinked with Hexamethylene Diisocyanate*, *Chemical Engineering Journal*, **234**: 132-139 (2013).
- [2] Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., *Copper and Lead Ions Removal from Water by New PEI Based NF Membrane Modified by Functionalized POSS Nanoparticles*, *Journal of Polymer Research*, **26**: 211-219 (2019).



- [3] Wang X., Wang H., Wang Y., Gao J., Liu J., Zhang Y., [Hydrotalcite/Graphene Oxide Hybrid Nanosheets Functionalized Nanofiltration Membrane For Desalination](#), *Desalination*, **451**: 209-218 (2019).
- [4] Zaman N.K., Rohani R., Mohammad A.W., Isloor A.M., [Polyimide-Graphene Oxide Nanofiltration Membrane: Characterizations and Application in Enhanced High Concentration Salt Removal](#), *Chemical Engineering Science*, **177**: 218-233 (2018).
- [5] Hosseini S.M., Afshari M., Fazlali A.R., Koudzari Farahani S., Bandehali S., Van der Bruggen B., Bagheripour E., [Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Decorated by \(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Polyvinylpyrrolidone\) Composite Nanoparticles with Intensified Antifouling and Separation Characteristics](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **147**: 390-398 (2019).
- [6] M. Mertens, T. Van Dyck, C. Van Goethem, A. Gebreyohannes, I.F. Vankelecom, [Development of a Polyvinylidene Difluoride Membrane for Nanofiltration](#), *Journal of Membrane Science*, **557**: 24-29 (2018).
- [7] A. Idris, N. Mat Zain, M.Y. Noordin, Synthesis, [Characterization and Performance of Asymmetric Polyethersulfone \(PES\) Ultrafiltration Membranes with Polyethylene Glycol of Different Molecular Weights As Additives](#), *Desalination*, **207**: 324-339 (2007).
- [8] Ismail A.F., Hassan A.R., [Effect of Additive Contents on the Performances and Structural Properties of Asymmetric Polyethersulfone \(PES\) Nanofiltration Membranes](#), *Separation and Purification Technology*, **55**: 98-109 (2007).
- [9] Rahimpour A., Jahanshahi M., Mortazavian N., Madaeni S.S., Mansourpanah Y., [Preparation and Characterization of Asymmetric Polyethersulfone and Thin-Film Composite Polyamide Nanofiltration Membranes for Water Softening](#), *Applied Surface Science*, **256**: 1657-1663 (2010).
- [10] Van der Bruggen B., [Chemical Modification of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes: A Review](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **114**: 630-642 (2009).
- [11] Rahimpour A., Madaeni S.S., [Polyethersulfone \(PES\)/Cellulose Acetate Phthalate \(CAP\) Blend Ultrafiltration Membranes: Preparation, Morphology, Performance and Antifouling Properties](#), *Journal of Membrane Science* **305**: 299-3112 (2007).
- [12] Zinadini S., Rostami S., Vatanpour V., Jalilian E., [Preparation of Antibiofouling Polyethersulfone Mixed Matrix NF Membrane Using Photocatalytic Activity of ZnO/Mwcnts Nanocomposite](#), *Journal of Membrane Science*, **529**: 133-141 (2017).
- [13] Miller D.J., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Paul D.R., Freeman B.D., [Surface Modification of Water Purification Membranes](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **56**: 4662-4711 (2017).
- [14] Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., Hosseini S., [A New Type of \[PEI-Glycidyl POSS\] Nanofiltration Membrane with Enhanced Separation and Antifouling Performance](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**: 1657-1668 (2019).
- [15] Zareei F., Hosseini S.M., [A New Type of Polyethersulfone Based Composite Nanofiltration Membrane Decorated by Cobalt Ferrite-Copper Oxide Nanoparticles with Enhanced Performance and Antifouling Property](#), *Separation Purification Technology*, **226**: 48-58 (2019).

- [16] Lingamdinne L.P., Koduru J.R., Karri R.R., [A Comprehensive Review of Applications of Magnetic Graphene Oxide Based Nanocomposites for Sustainable Water Purification](#), *Journal of Environmental Management*, **231**: 622-634 (2019).
- [17] Ng L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., Hilal N., [Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review](#), *Desalination*, **308**: 15-33 (2013).
- [18] Zangeneh H., Zinatizadeh A.A., Zinadini S., Feyzi M., Bahnemann D.W., [Preparation and Characterization of A Novel Photocatalytic Self-Cleaning PES Nanofiltration Membrane by Embedding A Visible-Driven Photocatalyst Boron Doped-TiO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>/Cofe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles](#), *Separation Purification Technology*, **209**: 764-775 (2019).
- [19] Abdali N., Marjani A., Heidary F., Adimi M., [Fabrication of PVA Coated PES/PVDF Nanocomposite Membranes Embedded with in Situ Formed Magnetite Nanoparticles for Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions](#), *New Journal of Chemistry*, **41**: 6405-6414 (2017).
- [20] Gholami A., Moghadassi A., Hosseini S., Shabani S., Gholami F., [Preparation And Characterization of Polyvinyl Chloride Based Nanocomposite Nanofiltration-Membrane Modified by Iron Oxide Nanoparticles for Lead Removal from Water](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**: 1517-1522 (2014).
- [21] Moghadassi A., Bagheripour E., Hosseini S., [Investigation of the Effect of Tetrahydrofuran and Acetone as Cosolvents in Acrylonitrile–Butadiene–Styrene–Based Nanofiltration Membranes](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **134**: 1-6 (2017).
- [22] Giwa A., Akther N., Dufour V., Hasan S.W., [A Critical Review on Recent Polymeric and Nano-Enhanced Membranes for Reverse Osmosis](#), *Rsc Advances*, **6**: 8134-8163 (2016).
- [23] He F., Fan J., Ma D., Zhang L., Leung C., Chan H.L.J.C., [The Attachment of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles to Graphene Oxide by Covalent Bonding](#), *Carbone*, **48**: 3139-3144 (2010).
- [24] Fan L., Luo C., Li X., Lu F., Qiu H., Sun M., [Fabrication of Novel Magnetic Chitosan Grafted with Graphene Oxide to Enhance Adsorption Properties for Methyl Blue](#), *Journal of Hazardous materials*, **215**: 272-279 (2012).
- [25] Lai G., Lau W., Goh P., Ismail A., Yusof N., Tan Y., [Graphene Oxide Incorporated Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane for Enhanced Salt Removal Performance](#), *Desalination*, **387**: 14-24 (2016).
- [26] Zhang M., Guan K., Ji Y., Liu G., Jin W., Xu N., [Controllable Ion Transport by Surface-Charged Graphene Oxide Membrane](#), *Nature communications*, **10**: 1-8 (2019).
- [27] Han Y., Xu Z., Gao C., [Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification](#), *Advance Functional Materials*, **23**: 3693-3700 (2013).
- [28] Zhang P., Gong J.-L., Zeng G.-M., Song B., Liu H.-Y., Huan S.-Y., Li J., [Ultrathin Reduced Graphene Oxide/MOF Nanofiltration Membrane with Improved Purification Performance at Low Pressure](#), *Chemosphere*, **204**: 378-389 (2018).

- [29] Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Van der Bruggen B., Parvizian F., [Novel Composite Graphene Oxide/Chitosan Nanoplates Incorporated into PES Based Nanofiltration Membrane: Chromium Removal and Antifouling Enhancement](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **62**: 311-320 (2018).
- [30] Gao P., Liu Z., Tai M., Sun D.D., Ng W., [Multifunctional Graphene Oxide-TiO<sub>2</sub> Microsphere Hierarchical Membrane for Clean Water Production](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **138**: 17-25 (2013).
- [31] Zhang J., Xu Z., Shan M., Zhou B., Li Y., Li B., Niu J., Qian X., [Synergetic Effects of Oxidized Carbon Nanotubes and Graphene Oxide on Fouling Control and Anti-Fouling Mechanism of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **448**: 81-92 (2013).
- [32] Han Y., Jiang Y., Gao C., [High-Flux Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Intercalated by Carbon Nanotubes](#), *ACS Applied Materials Interfaces*, **7**: 8147-8155 (2015).
- [33] Deng J.-H., Zhang X.-R., Zeng G.-M., Gong J.-L., Niu Q.-Y., Liang J., [Simultaneous Removal of Cd \(II\) and Ionic Dyes from Aqueous Solution Using Magnetic Graphene Oxide Nanocomposite as An Adsorbent](#), *Chemical Engineering Journal*, **226**: 189-200 (2013).
- [34] Wu H., Tang B., Wu P., [Development of Novel SiO<sub>2</sub>-GO Nanohybrid/Polysulfone Membrane with Enhanced Performance](#), *Journal of Membrane Science*, **451**: 94-102 (2014).
- [35] He F., Fan J., Ma D., Zhang L., Leung C., Chan H.L., [The Attachment of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles to Graphene Oxide by Covalent Bonding](#), *Carbon*, **48**: 3139-3144 (2010).
- [36] 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).
- [37] Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C., [Application of Nanofiltration for Removal of Pesticides, Nitrate and Hardness from Ground Water: Rejection Properties and Economic Evaluation](#), *Journal of Membrane Science*, **193**: 239-248 (2001).
- [38] Nemati M., Hosseini S., [Thin Film Heterogeneous Ion Exchange Membranes Prepared By Interfacial Polymerization Of Paa-Co-Iron-Nickel Oxide Nanoparticles On Polyvinylchloride Based Substrate](#), *International Journal of Engineering-Transactions C: Aspects*, **29**: 297-305 (2016).
- [39] Nidal Hilal H.A.Z., Darwish N., Mohammad A.W.J.S.s., [Nanofiltration of Magnesium Chloride, Sodium Carbonate, and Calcium Sulphate in Salt Solutions](#), *Technology*, **40**: 3299-3321(2005).
- [40] Bagheripour E., Hosseini S., Hamidi A., Moghadassi A., [Fabrication and Characterization of Novel Mixed Matrix Polyethersulfone Based Nanofiltration Membrane Modified by Ilmenite](#), *International Journal of Engineering Transactions A: Basics*, **30**: 7-14 (2017).
- [41] Nilsson M., Trägårdh G., Östergren K., [The Influence of Sodium Chloride on Mass Transfer in a Polyamide Nanofiltration Membrane at Elevated Temperatures](#), *Journal of Membrane Science*, **280(1-2)**: 928-936 (2006).
- [42] Rahimpour A., [UV Photo-Grafting of Hydrophilic Monomers onto the Surface of Nano-Porous PES Membranes for Improving Surface Properties](#), *Desalination*, **265**: 93-101 (2011).

- [43] Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N., Salehi E., Khadivi M.A., Moradian R., Astinchap, [Novel Polyethersulfone Nanocomposite Membrane Prepared by PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Enhanced Performance for Cu \(II\) Removal From Water](#), *Journal of Membrane Science*, **415**: 250-259 (2012).
- [44] Ghaemi N., Madaeni S.S., Alizadeh A., Daraei P., Vatanpour V., Falsafi M., [Fabrication of Cellulose Acetate/Sodium Dodecyl Sulfate Nanofiltration Membrane: Characterization and Performance In Rejection of Pesticides](#), *Desalination*, **290**: 99-106 (2012).
- [45] Hosseini S., Madaeni S., Khodabakhshi A., [The Electrochemical Characterization of Ion Exchange Membranes in Different Electrolytic Environments: Investigation of Concentration and pH Effects](#), *Separation Science Technology*, **47**: 455-462 (2012).
- [46] Baghbanzadeh M., Rana D., Matsuura T., Lan C.Q., [Effects of Hydrophilic CuO Nanoparticles on Properties and Performance of PVDF VMD Membranes](#), *Desalination*, **369**: 75-84 (2015).
- [47] Shen L., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z., Fan K., [Preparation and Characterization of ZnO/Polyethersulfone \(PES\) Hybrid Membranes](#), *Desalination*, **293**: 21-29 (2012).
- [48] Moochani M., Moghadassi A., Hosseini S.M., Bagheripour E., Parvizian F., [Fabrication of Novel Polyethersulfone Based Nanofiltration Membrane by Embedding Polyaniline-Co-Graphene Oxide Nanoplates](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33**: 2674-2683 (2016).
- [49] Koulivand H., Shahbazi A., Vatanpour V., [Fabrication and Characterization of a High-Flux and Antifouling Polyethersulfone Membrane for Dye Removal by Embedding Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MDA Nanoparticles](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **145**: 64-75 (2019).
- [50] Han J.-L., Xia X., Tao Y., Yun H., Hou Y.-N., Zhao C.-W., Luo Q., Cheng H.-Y., Wang A.-J., [Shielding Membrane Surface Carboxyl Groups by Covalent-Binding Graphene Oxide to Improve Anti-Fouling Property and the Simultaneous Promotion of Flux](#), *Water Research*, **102**: 619-628 (2016).
- [51] Li X., Zhao C., Yang M., Yang B., Hou D., Wang T., [Reduced Graphene Oxide-NH<sub>2</sub> Modified Low Pressure Nanofiltration Composite Hollow Fiber Membranes with Improved Water Flux and Antifouling Capabilities](#), *Applied Surface Science*, **419**: 418-428 (2017).
- [52] Han J.-L., Xia X., Haider M.R., Jiang W.-L., Tao Y., Liu M.-J., Wang H.-C., Ding Y.-C., Hou Y.-N., Cheng H.-Y., [Functional Graphene Oxide Membrane Preparation for Organics/Inorganic Salts Mixture Separation Aiming at Advanced Treatment of Refractory Wastewater](#), *Science of the Total Environment*, **628**: 261-270 (2018).
- [53] Daer S., Kharraz J., Giwa A., Hasan S.W., [Recent Applications of Nanomaterials in Water Desalination: A Critical Review and Future Opportunities](#), *Desalination*, **367**: 37-48 (2015).
- [54] Gholami N., Mahdavi H., [Nanofiltration Composite Membranes of Polyethersulfone and Graphene Oxide and Sulfonated Graphene Oxide](#), *Advances in Polymer Technology*, **13**: 1-13 (2018).
- [55] Ganesh B., Isloor A.M., Ismail A.F., [Enhanced Hydrophilicity and Salt Rejection Study of Graphene Oxide-Polysulfone Mixed Matrix Membrane](#), *Desalination*, **313**: 199-207 (2013).

- [56] Xie Q., Zhang S., Xiao Z., Hu X., Hong Z., Yi R., Shao W., Wang Q., [Preparation and Characterization of Novel Alkali-Resistant Nanofiltration Membranes with Enhanced Permeation and Antifouling Properties: the Effects of Functionalized Graphene Nanosheets](#), *RSC Advances*, **7**: 18755-18764 (2017).
- [57] Madaeni S., Zinadini S., Vatanpour V., [Preparation of Superhydrophobic Nanofiltration Membrane by Embedding Multiwalled Carbon Nanotube and Polydimethylsiloxane in Pores of Microfiltration Membrane](#), *Separation Purification Technology*, **11**: 98-107 (2013).