فناوری جداسازی غشایی مبتنی بر گرافن اکسید برای حذف آلاینده از محلول‌های آبی: یک بررسی مروری

مسعود عسکری مجدآبادی، لیلا ناجی*+، لیلا قدیری
دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک)، تهران، ایران

چکیده: *دسترسی به آب آشامیدنی سالم در حال حاضر به دلیل تقاضای روزافزون آب یکی از چالش برانگیزترین مسائل برای بشر است. گرافن اکسید (GO) به عنوان مهم‌ترین مشتق گرافن، جاذبی مناسب و با کارایی بالا برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی به دلیل داشتن تعداد زیادی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و خاصیت آبدوستی مطلوب می‌باشد. ساختار GO نقش مهمی در برهمکنش‌های π-π پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های الکترواستاتیکی با آلاینده‌ها دارد. نانومواد جدید مبتنی بر GO از طریق جفت شدن با سایر نانومواد از طریق فرآیند جدیدی سنتز شده و برای حذف کارآمد انواع گوناگون آلاینده‌ها به کار گرفته شده‌اند. این بررسی بر روی جداسازی آلاینده‌های دارویی و آلی، رنگ ها، تعلیق آب و روغن و فلزات سنگین با استفاده ازغشاهای مبتنی برGO شامل کامپوزیت‌ها،غشاهای لایه‌ای، و غشاهای ماتریس مخلوط تمرکز دارد. نتایج این بررسی نشان داد راندمان جداسازی تعلیق آب و روغن و فلزات سنگین توسط GO و مشتقات آن به ترتیب دارای دامنه تغییرات ۹۹/۹-۹۷ و ۸۰/۳-۹۷/۵ درصد می باشد. همچنین ظرفیت حذف آلاینده‌های آلی و دارویی تا ۹۹/۴ درصد افزایش یافته است، که نشان دهنده‌ی اهمیت کاربرد آنها در پاکسازی آلودگی محیطی می‌باشد. با این حال باید چالش‌های کاربرد این مواد از جمله مکانیسم جداسازی آلاینده‌ها، پایداری در آب و قابلیت بازیابی غشا مورد توجه قرار گیرد.*

واژه‌های کلیدی: *گرافن اکسید، غشای لایه ای، غشای ماتریس مخلوط، فلزات سنگین، رنگ، تعلیق آب و روغن*

KEYWORDS: *Graphene oxide, Laminar membrane, Mixed matrix membrane, Heavy metals, Dye, Water and oil emulsion*

مقدمه

افزایش تقاضای روزافزون آب به دلیل افزایش جمعیت جهان منجر به کمبود آب شیرین شده است و سبب شده که دسترسی به آب آشامیدنی سالم یکی از چالش برانگیزترین مسائل برای بشر شود [۱]. حجم قابل توجهی از پساب‌های کشاورزی و صنعتی به دلیل افزایش شهرنشینی تولید می‌گردد و برخی از آلاینده‌های خطرناک مانند فلزات سنگین، رنگ‌ها و پسماندهای پزشکی، و غیره، آزادانه و بدون هیچ‌گونه فرآیند پیش تصفیه در محیط زیست رها می‌شوند [۲].

در واقع، به دلیل تنوع بسیار زیاد این آلاینده‌ها، تصفیه خانه‌های معمولی فاضلاب همیشه کارآمد نیستند در نتیجه موارد آلودگی آب‌های زیرزمینی و حتی آب آشامیدنی به سرعت در سراسر جهان در حال افزایش است [۳]. روش‌های گوناگونی مانند تصفیه زیستی، فرآیند اکسایش پیشرفته، جذب و فرآیند الکتروشیمیایی برای حذف این آلاینده استفاده شده است اما زمان طولانی فرآیند، راندمان پایین، هزینه بالا و نیاز به فضای زیاد، استفاده گسترده از این روش‌ها را

* عهده‌دار مکاتبات
+E- mail: leilanaji@aut.ac.ir

محدود کرده است [۴]. فناوری جداسازی غشایی کاربرد گسترده‌ای در صنایعی مانند صنایع غذایی، دارویی، زیستی، حفاظت از محیط زیست، صنایع شیمیایی، انرژی، نفت و تصفیه آب دارد [۵]. فناوری غشایی یکی از مهمترین رویکردهای علمی برای حل بحران جهانی آب در نظر گرفته می‌شود. توسعه مواد غشایی یکی از عوامل کلیدی در توسعه فناوری جداسازی غشا یی می باشد [۶].

تا کنون پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌ی استفاده از نانو مواد از قبیل نانولوله‌های کربنی، گرافن و زئولیت‌ها، در مقیاس آزمایشگاهی در ساخت و طراحی فرآیندهای اصلاح یا تهیه، حاصل شده است. با این وجود، چالش‌هایی در استفاده از این مواد جدید، خصوصا در مقیاس بزرگتر وجود دارد. بزرگترین چالش، شامل حذف پایین نمک برای غشاهای بر پایه نانو لوله کربنی و شار پایین آب برای غشاهای زئولیتی است. در این زمینه از نظر تئوری، ساخت و طراحی غشاهای اصلاح شده با گرافن نوید بخش بوده اند [۷]. گرافن و گرافن اکسید[۱] (GO)، به عنوان نانومواد دو بعدی جدید، دارای خواص منحصربه‌فردی مانند پایداری فیزیکی و شیمیایی عالی، آب دوستی بالا، بار سطحی منفی، سطح شیمیایی قابل کنترل، و ضخامت لایه تک اتمی هستند [۸–۱۰].

گرافن و مشتقات آن به دلیل ساختار لانه زنبوری، و نفوذپذیری بالا در سطح جهانی به عنوان اجزایی برای ساخت غشاهای نوآورانه با کارایی بالا در حال ظهور هستند [۱۱]. فناوری‌های غشایی به دلیل عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی، نیاز به انرژی کمتر، حمل و نقل آسان، پراکندگی خوب در آب و هزینه‌های تولید پایین، به عنوان جاذب جدید برای کاربردهای زیست محیطی توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۳]. مواد مبتنی بر گرافن، از جمله GO، نتایج امیدوارکننده‌ای را در جداسازی آلاینده‌های نوظهور از آب نشان داده‌اند. یکی از مزایای کلیدی استفاده از GO در تصفیه و جداسازی آلاینده‌های نوظهور، توانایی آن در حذف طیف وسیعی از مواد، از جمله داروها، محصولات مراقبت شخصی، و مواد شیمیایی، پساب کارخانجات، فلزات سنگین، رنگ‌ها و پسماندهای پزشکی و غیره است [۱۲]. GO همچنین می‌تواند برای حذف آلاینده‌های خاص اصلاح شود و بازده جداسازی را افزایش دهد. یکی دیگر از مزایای استفاده از GO، هزینه کم و فراوانی آن است. GO را می توان از مواد اولیه ارزان قیمت تولید کرد و به راحتی می توان آن را برای مصارف صنعتی به کار برد. علاوه بر این، GO یک ماده پایدار است که می تواند در شرایط سخت تصفیه، مانند دما و فشار بالا مقاومت کند. این امر آن را به گزینه ای مطلوب برای استفاده در سیستم‌های تصفیه آب تبدیل می‌کند. به طور کلی، استفاده از GO در جداسازی آلاینده‌های نوظهور پتانسیل ارائه یک راه حل مقرون به صرفه و کارآمد برای این مشکل رو به رشد را دارد [۱۳]. GO حاوی طیف وسیعی از گروه‌های عاملی مانند گروه‌های اپوکسی (C-O-C)، هیدروکسیل (OH) و کربوکسیل (COOH) در صفحات و لبه‌های آن است که به این وسیله می‌تواند آلاینده‌های گوناگون را به روش‌های متنوعی جداسازی کند [۱۴–۱۶]. غشای GO می‌تواند به عنوان یک غربال مولکولی عمل کند و اجازه نفوذ سریع مولکول‌های آب را بدهد و در عین حال مولکول‌ها یا یون‌های بزرگ‌تر را مسدود کند. نفوذ و گزینش پذیری غشاهای بر پایه‌ی GO، توسط نانوکانال‌های دو بعدی GO کنترل می‌شود. GO می‌تواند گونه‌های آلی را با استفاده از برهمکنش‌های π-π، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و تبادل یونی جذب کند [۱۷]. غشاهای حاوی GO برای کاربردهای گسترده‌ای مانند نمک زدایی آب، حذف رنگ، جداسازی روغن از آب، جداسازی گاز، و کاربردهای الکتروشیمیایی به کار گرفته می‌شوند [۱۸]. با این وجود، کاربرد GO به عنوان غشای تصفیه آب به دلیل آب دوستی ذاتی و نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین لایه‌های GO با بار منفی در محیط آبی محدود بوده که منجر به متلاشی شدن ساختار غشایی در فرآیند عملی تصفیه آب می‌شود [۱۹]. غشای GO مستقیماً برای جداسازی مناسب نیست، زیرا نانوصفحات GO به شدت آبدوست بوده و به راحتی شکسته می‌شوند و کانال‌های غشا مبتنی بر GO معمولاً خیلی باریک هستند [۲۰]. عملکرد غشاهای GO را می‌توان از طریق اصلاحات فیزیکی و شیمیایی جهت انجام انوع جداسازی‌ها، مناسب سازی کرد. اصلاحات فیزیکی شامل اصلاح اندازه نانوصفحات GO و ضخامت غشا یا استفاده از مواد افزودنی برای کنترل بهتر اندازه منافذ و در نتیجه بهبود عملکرد فیلتراسیون است. از جمله اصلاحات شیمیایی GO، عاملدار شدن آن با ترکیباتی مانند آمین‌ها است که در نهایت منجر به افزایش فواصل بین لایه‌ای می‌شود [۲۱].GO معمولاً به عنوان یک ماده‌ی افزودنی برای تهیه غشاهای مخلوط استفاده می‌شود [۲۲]. به منظور استفاده از غشاهای GO به عنوان غشاهای جداسازی با کارایی بالا در یک محیط آبی، ساختار غشا و فاصله بین لایه‌ها باید در شرایط آبی حفظ شود [۲۳]، از این رو یکی از راهکارهای حفظ ساختار غشاهای بر پایه‌ی GO، ایجاد اتصال عرضی بین صفحات و اتصال بین گروه‌های عاملی موجود در ساختار GO می‌باشد. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در GO، می‌توانند با مولکول‌های گوناگون آلی واکنش دهند، و پیوندهای شیمیایی بین لایه‌های GO را ایجاد کند که سبب بهبود پایداری غشای GO می‌شود [۱۸].

تاکنون، انواع گوناگونی از مواد کاربردی، از جمله کاتیون‌ها، مولکول‌های آلی، نانوذرات و نانولوله‌های کربنی در نانوصفحات GO درون غشا به منظور تنظیم دقیق فاصله بین لایه‌ها، به کار گرفته شده‌اند.

(۱) Graphene oxide

هدف از این بررسی، ارائه پیشرفت‌های اخیر در حذف رنگ، ترکیبات آلی و دارویی، یون‌های فلزی و جداسازی نفت از آب با استفاده از فناوری غشایی به‌ویژه در توسعه‌ی غشاهای لایه‌ای، غشاهای ماتریس مخلوط پلیمری، و غشاهای فلزی مبتنی بر GO است.

ساختارهای گوناگون غشای GO

GO یک ساختار کربن لایه‌ای با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن است که به دو طرف لایه و لبه‌های صفحه متصل شده‌اند. مانند هر ماده کربنی دوبعدی، GO نیز می تواند ساختار تک لایه یا چند لایه داشته باشد. GO با بیش از دو لایه و کمتر از پنج لایه را GO کم لایه، GO با پنج تا ده لایه را GO چند لایه و یازده لایه یا بیشتر را اکسید گرافیت می‌نامند. GO را می‌توان با اکسایش گرافیت به اکسید گرافیت و سپس با لایه برداری اکسید گرافیت به GO سنتز کرد. خواص مواد به شدت به روش سنتز بستگی دارد، که بر تعداد و نوع گروه‌های حاوی اکسیژن در GO تشکیل شده تأثیر می‌گذارد. برخلاف گرافن، GO آبدوست است و از این رو تهیه سوسپانسیون‌های مبتنی بر آب یا حلال آلی نسبتاً ساده است [۲۴].

روش‌های متداول مورد استفاده برای تهیه‌ی غشاهای GO شامل روش فیلتراسیون خلأ[۱]، خودآرایی تحت فشار[۲]، روش ریخته‌گری/پوشش[۳] و روش لایه به لایه[۴] است. به طور کلی چهار روش برای تولید گرافن معرفی شده است. روش اول رسوب‌دهی بخار شیمیایی و لایه برداری حرارتی است. دومین روش لایه برداری میکروکانالی گرافیت است که به عنوان روش "چسب نواری" یا "پوست کندن" شناخته شده است. روش سوم سنتز مستقیم، مانند رشد هم بافته روی سطوح عایق الکتریکی؛ و در نهایت دسته چهارم لایه برداری شیمیایی از گرافیت می‌باشد [۲۵].

مسیر اصلی برای ساخت GO، اکسایش شیمیایی و لایه برداری گرافیت با استفاده از روش‌های *برودی*، *استودن مایر* یا *هامر* است [۲۶]. در روش *برودی* یک محلول اکسید کننده $KClO_4$ با گاز HNO_3 می‌تواند GO را بر پایه‌ی گرافیت تشکیل دهد. در این روش، گرافیت به طور مکرر در اسید نیتریک (HNO_3) با کلرات پتاسیم ($KClO_3$) به عنوان اکسید کننده به مدت سه تا چهار روز اکسید می‌شود. این روش وقت گیر است و گاز سمی (ClO_2) تولید می‌کند و برای محیط زیست نامطلوب و مضر است [۲۴].

تقریباً ۴۰ سال بعد در سال ۱۸۹۸، *استودن مایر* نشان داد تشکیل GO زمانی رخ می‌دهد که گرافیت با اسیدهای قوی (مانند H_2SO_4، HNO_3 و $KClO_4$) واکنش دهد. *استودن مایر* روش *برودی* را با افزودن $KClO_3$ در مقادیر گوناگون در طول دوره اکسایش و اسیدی کردن بیشتر مخلوط با افزودن سولفوریک اسید غلیظ بهبود بخشید. این روش برای تولید GO با درجه اکسایش قابل مقایسه با روش *برودی* عملی تر و راحت تر بود. با این حال، مشابه روش *برودی*، این روش همچنین گازهای سمی (NO_x ،ClO_2) تولید کرد و سازگار با محیط زیست نبود [۲۷].

در روش ارائه شده توسط *هامرز* و *آفمن*[۵] از پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) به عنوان اکسیدان ترکیب شده با هیبریدی از H_2SO_4 غلیظ و نیترات سدیم ($NaNO_3$) استفاده می‌شود. در روش اصلاح شده *هامرز* ابتدا گرافیت را در H_2SO_4 غلیظ، $K_2S_2O_8$ و P_2O_5 در دمای ۸۰ درجه سلسیوس پیش اکسید شده سپس مخلوط، شست و شو داده می‌شود و در دمای محیط خشک می‌گردد. *هامرز* و *آفمن* روشی بسیار کاربردی برای تهیه GO با استفاده از H_2SO_4 و $KMnO_4$ پیدا کردند. در حال حاضر، GO معمولاً طبق روش اصلاح شده *هامر* سنتز می‌شود که در آن سرعت واکنش به دقت کنترل می‌شود تا دمای واکنش زیر ۲۰ درجه سلسیوس حفظ شود [۲۸]. غشا به واسطه‌ی خاصیت نفوذپذیری انتخابی انتقال جرم را بین دو فاز کنترل می‌کند و به عنوان یک سد نیمه تراوا عمل می‌کند. غشاها براساس جنس (زیستی و سنتزی، فلزی، سرامیکی، پلیمری)، ساختار تخلخل (متقارن، نامتقارن،) نیروی محرکه انتقال جرم (فشار، غلظت، دما، ولتاژ و غیره) و هندسه (صفحه‌ای، لوله‌ای، مارپیچی و الیاف توخالی) تقسیم بندی می‌شوند [۲۹]. انواع اصلی غشاهای مبتنی بر گرافن شامل ۱) غشاهای تک لایه‌ای و متخلخل گرافن، ۲) ورقه‌های گرافنی خودآرایی شده و ۳) کامپوزیت مبتنی بر گرافن می‌باشد [۳۰]. سازوکارهای جداسازی آلاینده توسط GO شامل ۱) جذب کلاسیک شامل انتقال مواد به سطح فاز جامد، از طریق فعل و انفعالات فیزیکی یا شیمیایی، در طول جذب کلاسیک از طریق غشاها می باشد که شامل سه مرحله‌ی نفوذ، کمپلکس شدن و انتقال می‌باشد. ۲) سازوکار غربال که در آن غشا ذراتی را که کوچکتر از اندازه منافذ هستند عبور می‌دهد. ۳) سازوکار حذف دونان برای غشاهای فشرده، یک سازوکار غیر غربالی برای دفع ذرات ناخواسته است. این سازوکار بر اساس دافعه تولید شده بین سطح غشای باردار و گونه‌های یونی عمل می‌کند. ۴) سازوکار حذف دی الکتریک، این سازوکار زمانی که یک یون با بارهای الکتریکی محدود تولید شده توسط یون‌ها در مرز بین دو ماده با ثابت‌های دی الکتریک متفاوت (حلال و ماتریس غشایی) برهمکنش می‌کند، فرآیند حذف دی الکتریک رخ می‌دهد [۱۸].

(۱) Vacuum filtration
(۲) Pressure-assisted self-assembly
(۳) Casting/coating method
(۴) Layer by layer
(۵) Hammers and Hoffman

سه روش برای ایجاد خاصیت غربال مولکولی در غشاهای مبتنی بر گرافن وجود دارد. ۱) ورقه گرافن برای تشکیل نانوحفره‌ها سوراخ می‌شود و غربال کردن مولکول‌های گوناگون می‌تواند توسط کنترل اندازه منافذ انجام شود. ۲) ورق‌های گرافن روی هم چیده شده و چند لایه می‌شوند. ۳) گرافن به عنوان یک پرکننده کامپوزیت در ترکیب با سایر مواد ماتریس عمل می‌کند. در غشای گرافنی نوع ۲ و ۳ سازوکار فیلتراسیون، تغییر فاصله‌ی بین لایه‌ای غشا و غربال کردن مولکول‌های گوناگون می‌باشد [۱۸].

ادغام GO با مواد کاربردی مانند پلیمرها، مواد معدنی و نانوذرات (NPs)

از طریق رویکردهای کوالانسی یا غیر کوالانسی می‌تواند برای طیف وسیعی از مشکلات زیست محیطی مانند تصفیه آب، جداسازی غشای انتخابی، جذب آلاینده و پاکسازی و تخریب کاتالیستی، طراحی شود [۳۱]. خودآرایی قوی پیوندهای هیدروژنی در داخل ورقه‌های GO خود ایستا[1]، آنها را در کنار هم نگه می‌دارند تا یک ساختار لایه‌ای تشکیل دهند. به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار آبدوست و جذب مولکول‌های آب در ساختار نانوصفحات GO، فاصله‌ی تک لایه‌ی GO به طور قابل‌توجهی بزرگ‌تر از گرافن چند لایه است [۳۲]. هیدراسیون بین گروه‌های عاملی آبدوست موجود در نانوصفحات GO و مولکول‌های آب باعث دافعه بین لایه‌های GO و افزایش فاصله بین لایه‌ها می‌شود، که سبب ایجاد تورم و پایداری ضعیف غشا در محلول های آبی می‌شوند و کاربرد عملی غشاهای بر پایه‌ی GO را به شدت محدود می‌کند. بنابراین لازم است اصلاحاتی بر روی غشا انجام شود [۳۳].

یکی از راه‌های حل این مشکل، اجتناب از تماس غشای GO با آب است. یکی از قدیمی‌ترین فناوری‌های غشایی که برای جداسازی مایعات با فراریت‌های گوناگون استفاده می‌شود، تبخیر است. در تبخیر، یک مخلوط مایع از یک طرف غشا عبور داده می‌شود و اجزای فرار توسط اختلاف فشار جزئی ایجاد شده توسط خلاء یا گاز رفت و برگشت در سمت نفوذ غشا از طریق غشا هدایت می‌شوند [۳۴].

استفاده از GO در غشاها سبب افزایش عملکرد غشاها، افزایش نفوذپذیری، افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی، کاهش مصرف انرژی، افزایش طول عمر غشاها و کاهش هزینه‌ی نگهداری آن‌ها شده است. GO به دلیل پایداری مکانیکی مناسب، ضخامت نازک اتمی، پراکندگی عالی در آب و سهولت ایجاد به شکل‌های متفاوتی مانند: خود ایستا ، افزودن به ماتریس پلیمری و یا جهت اصلاح سطح غشا مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج مطالعات نشان می‌دهد غشاهای ماتریس مخلوط بر پایه‌ی GO نتایج مطلوبی را جهت جداسازی آلاینده‌ها نشان داده‌اند. GO به عنوان عامل افزودنی برای اصلاح خواص غشاهای ماتریس مخلوط مانند خواص آبدوستی به کار می‌رود؛ همچنین برای ایجاد مسیرهای انتقال بیشتر جهت بهبود هدایت، افزایش پایداری مکانیکی، عملکرد ضد رسوب، تسهیل عبور گونه‌های یونی درون محلول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

غشای ماتریس مخلوط[2] (MMM) به عنوان یک نوع از غشای کامپوزیتی تعریف می‌شود که در آن یک یا چند افزودنی معدنی در ماتریس پلیمری پراکنده شده‌اند. افزودنی‌های معدنی باعث مزایای گوناگونی مانند افزایش ظرفیت جذب و بار سطحی می‌شود که منجر به افزایش جداسازی، حفظ شار و نفوذ بالا می‌شود. بنابراین کاربرد ذرات میکرو تا نانو به عنوان افزودنی معدنی در MMM ظرفیت جذب ویژه‌ای برای جذب املاح هدف فراهم کنند، به طوریکه ماتریس پلیمری عمدتاً به عنوان تکیه گاه ذرات عمل می‌کند و مواد افزودنی با ایجاد مکان‌های جذب باعث فیلتر املاح هدف می‌شوند و در نتیجه کاربرد آن را افزایش می‌دهد [۳۵]. GO علیرغم داشتن راندمان جذب بالا، دارای معایبی مانند امکان شستشوی نانوذرات GO به دلیل تمایل زیاد به آب و هزینه بالای سنتز است. یک غشای ماتریس مخلوط می‌تواند چالش‌های GO را برطرف کند، زیرا غشای ماتریس مخلوط آغشته به GO دارای مزایای عدم شستشوی نانوذرات و قابلیت بازسازی آسان غشا و مقرون به صرفه می‌باشد [۳۶].

مشکل اصلی در فناوری غشا رسوب غشایی است. رسوب غشایی با آبگریزی مرتبط است. رسوب با کاهش سریع جریان غشا، شار غشا را به طور دائم یا موقت تحت تاثیر قرار می‌دهد، دفع ترکیب هدف و طول عمر غشا را کاهش می‌دهد و در نتیجه هزینه‌های عملیاتی را افزایش می‌دهد بنابراین، بهبود آب دوستی غشای پلیمری بسیار حائز اهمیت است زیرا می‌تواند کارایی جداسازی و عملکرد ضد رسوب غشا را بهبود بخشد. افزودن نانوذرات آبدوست به غشاهای پلیمری، زاویه تماس آن‌ها را کاهش می‌دهد و آب دوستی آن‌ها را افزایش می‌دهد و سبب افزایش عملکرد جداسازی آلاینده‌ها می‌گردد. کاربرد غشا با تشکیل رسوب به شدت ضعیف می‌شود و استفاده از غشاها را در کاربردهای صنعتی به شدت محدود می‌نماید. نانوتکنولوژی یک رویکرد برای تولید غشاهای ضد رسوب با عملکرد جداسازی عالی است. زئولیت ها، Al_2O_3، نانولوله‌های کربنی (CNTs)، SiO_2، ZnO، و سایر نانوذرات به عنوان نانوپرکننده در غشاهای ماتریس مخلوط از نظر جریان، رد شدن و مقاومت در برابر رسوب، عملکرد بسیار خوبی دارند [۳۷].

پایداری غشاهای GO در آب یک پیش شرط برای کاربردهای عملی است. اتصال عرضی کووالانسی، اتصال عرضی غیرکووالانسی و پوشش محافظ از راهبردهای موثر برای پایداری غشاهای GO

(۱) Free-standing

(۲) Mixed-matrix membrane

در آب است. پیوند متقابل کووالانسی یک استراتژی موثر برای حل این مشکل است. گروه‌های عاملی مانند گروه‌های کربوکسیل و گروه‌های هیدروکسیل در نانوصفحات GO، مکان‌های مناسبی را برای اتصال انواع گوناگون پیوند فراهم می‌کنند. پیوند متقابل با گروه‌های عاملی نه تنها می‌توانند به عنوان عوامل اتصال متقابل عمل کنند، بلکه فاصله بین لایه‌ها را برای افزایش شار آب تنظیم می‌کنند یک استراتژی موثر برای بهبود پایداری غشای GO در آب است [۳۲]. علاوه بر اتصال متقابل کووالانسی، اتصال عرضی غیرکووالانسی از طریق نیروهای واندروالس، برهمکنش های آبگریز، برهمکنش های π-π، برهمکنش های پیوند الکترواستاتیک و هیدروژنی نیز برای بهبود پایداری غشاهای GO در آب استفاده شده است [۳۸]. همانطور که گفته شد، عوامل اتصال متقابل در غشای GO باعث ایجاد اختلال در حمل و نقل آب و مسدود کردن آن می‌شود و در نتیجه شار آب کاهش می یابد. یک جایگزین استفاده از یک پوشش محافظ است. بر خلاف عوامل اتصال متقابل در کانال های غشای GO، لایه محافظ در سطح بیرونی غشا GO قرار دارد. بنابراین، کانال‌های انتقال غشاهای GO را می‌توان به طور کامل برای به دست آوردن انتقال سریع آب مورد استفاده قرار داد [۳۹].

آبگریزی غشاهای پلیمری را می‌توان به روش های گوناگونی کاهش داد. روش‌هایی که می‌توانند سطوح آبدوست بیشتری تولید کنند عبارتند از: ۱) پلیمریزاسیون پیوند، یک روش پلیمریزاسیون پیوندی متصل به مواد شیمیایی است. ۲) درمان پلاسما، که عملکردهای گوناگونی را بر روی سطح غشا فراهم می‌کند. ۳) افزودن اجزای آبدوست که به طور فیزیکی روی سطح غشا جذب می شوند. روش‌های شیمیایی مورد استفاده برای کاهش آبگریزی غشاهای پلیمری شامل پیوند ناشی از نور، پیوند ناشی از اشعه گاما و پرتو الکترونی، درمان پلاسما و پیوند ناشی از پلاسما، پیوند و بی‌حرکتی ناشی از حرارت، و پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتم آغاز شده با سطح، که همگی برای اصلاح غشاهای پلیمری استفاده شده اند. علاوه بر این، بسیاری از تکنیک‌های پلیمریزاسیون پیوندی که مونومرهای آبدوست را به صورت شیمیایی به سطح غشاء متصل می‌کند، درمان پلاسما، که گروه های عملکردی گوناگون را به سطح غشاء معرفی می‌کند. و پیش جذب فیزیکی اجزای آبدوست به سطح غشا، برای اصلاح غشاهای پلیمری توسعه یافته‌اند [۴۰].

جداسازی تعلیق آب و روغن توسط غشای GO

تعلیق‌های روغن–آب به طور گسترده در فرآوری مواد غذایی، داروسازی، تولید مواد آرایشی، و صنعت نفت ایجاد می‌شوند. به عنوان مثال، تعلیق‌های روغن–آب می‌تواند در طول فرآیندهای گوناگون تولید نفت، از بهره برداری تا پالایشگاه‌های نفت، تولید شود و یکی از اجزای ضایعات آشپزخانه نیز هستند [۴۱]. فاضلاب‌های روغنی می‌توانند بر آب‌های آشامیدنی، آب‌های زیرزمینی و سایر منابع تأثیر گذار باشند. نفوذ آلاینده‌ها به منابع آب زیرزمینی برای انسان و سایر موجودات زنده مضر است. این فرآیند حتی اتمسفر و خاک را آلوده می‌کند و تأثیر منفی بر زنجیره تامین مواد غذایی می‌گذارد [۴۲, ۴۳]. تعلیق شکنها دلیل اصلی پایداری طولانی مدت تعلیق‌های روغن–آب هستند. آن‌ها می‌توانند یک غشا پایدار در سطح مشترک روغن و آب تشکیل دهند، کشش سطحی را کاهش دهند و از ادغام قطرات جلوگیری کنند [۴۴].

اخیراً، نانوتکنولوژی و نانومواد کاربردهای متعددی در حفاری، اکتشاف و تولید و همچنین در حوزه پالایشگاه و توزیع نفت خام و گاز طبیعی پیدا کرده‌اند. گرافن یک ماده نسبتا جدید است. در حال حاضر جایگاه هفتم را در میان پرکاربردترین نانومواد در صنعت نفت و گاز به خود اختصاص داده است [۴۵, ۴۶].

چندین روش جداسازی از جمله جذب سطحی، فلوتاسیون، انعقاد و تصفیه زیستی توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته است. اکثر این رویکردها دارای معایبی مانند راندمان پایین، هزینه عملیات بالا و مشکلات خوردگی و آلودگی مجدد هستند [۴۳]. استفاده از روش‌های مرسوم مانند ته‌نشینی گرانشی، انعقاد، شناورسازی، لخته‌سازی، اُزن‌زنی و روش‌های شیمیایی به دلیل هزینه عملیاتی بالا و مشکل تشکیل آلاینده‌های ثانویه به عنوان محصولات جانبی، برای تصفیه چنین مخلوط‌های آب‌های روغنی بی‌اثر هستند [۲۰]. روش‌های سنتی تصفیه فاضلاب روغنی شامل احتراق روغن، احتراق زیستی، و جمع‌آوری روغن توسط جریان‌روب‌ها می‌باشد. علاوه بر این، روش‌های جدیدی از جمله گرانش یا گریز از مرکز، رسوب‌گذاری الکترواستاتیک، سیکلون‌ها، جذب و فناوری غشایی وجود دارد [۴۷]. برای تصفیه تعلیق‌های روغن–آب باید از روش‌های با راندمان و ظرفیت بالا و هزینه‌ی کم استفاده شود. به طور کلی روش‌های مرسوم برای این منظور را می‌توان به دو دسته عمده روش‌های فیلتراسیون و روش‌های جذبی تقسیم کرد. به دلیل برخی مشکلات از جمله ظرفیت جذب کم و قابلیت بازیافت کم مواد جاذب مانند اسفنج‌ها، فوم‌ها و منسوجات، روش‌های فیلتراسیون غشایی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۸]. در میان روش‌های توصیف شده، فناوری غشایی یکی از موفق‌ترین روش‌ها برای جداسازی روغن و تعلیق‌های روغن محلول است که معمولاً برای جداسازی روغن‌های کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر مؤثر است و به دلیل عملکرد جداسازی برتر و هزینه‌های عملیاتی نسبتا پایین، راندمان بالا و مصرف انرژی کم توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۴۹].

جدول ۱- مشخصه‌ها و عملکرد غشاهای اصلاح‌شده با GO جهت جداسازی تعلیق آب و روغن

ردیف	نوع غشا		سال انتشار	آلاینده	عملکرد غشا	رفرنس
۱	Al_2O_3@GO-TiO_2	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	غشای کامپوزیتی دارای خواص فوق العاده آبدوست جداسازی تعلیق‌های پایدار آب در روغن دیزل، شار نفوذ عالی و سرعت حذف مطلوبی را (۹۴/۹۸) از خود نشان داد.	[۵۴]
۲	GO multi-level filter materials	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	این GMFMها با کارکرد با شار بالای ۵۰۰۰ L/m^2.h.bar، پس از جداسازی یک مرحله‌ای، به راندمان چشمگیر حذف روغن به مقدار ۹۹/۸ درصد و بالاتر دست یافتند.	[۵۵]
۳	nano-ZnO/ GO	غشای فلزی	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	نرخ جداسازی روغن به طور مداوم بالای ۹۹/۷ درصد بود.	[۵۶]
۴	aquaporin-like 3D hierarchical multi-functionalized nanoporous graphene	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	غشای NPG به شار بالاتری نسبت به غشای GO دست یافت، و پس‌زنی روغن به ~ ۹۷٪ رسید.	[۵۷]
۵	methacrylated chitosan (CSMA)/ methacrylated gelatin (GELMA)/GO	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	این غشا دارای مقاومت خوردگی خوب و عمر مفید طولانی است و راندمان جداسازی n–هپتان/آب بالای ۹۹/۵٪ است.	[۵۸]
۶	Attapulgite/carbonylated graphene oxide (ATP/GO-COOH) composite	ماتریس‌مخلوط	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	غشای کامپوزیت ATP/GO-COOH برای سیستم‌های تعلیق روغن در آب با غلظت‌ها، pH و انواع روغن، پایداری جداسازی خوبی را نشان داد.	[۵۳]
۷	polyvinyl alcohol /GO@ metal-organic framework	غشای فلزی	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	غشای PVA/GO@MOF می‌تواند آلاینده‌های آلی را با سرعت بیشتری با نرخ تخریب بالاتر (۹۹/۹٪) در ۵۰ دقیقه به دلیل ظرفیت تبدیل فوتوترمال مطلوب تجزیه کند.	[۵۹]
۸	Polyurethane/reduced graphene oxide (rGO), molybdenum sulfide (MoS_2).	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	غشای فیبری PU/rGO/MoS_2 شار نفوذ آب بالا (~۱۸۰۰ L/m^2.h.r) و قابلیت بازیافت ۲۰ برابر را در فرآیند جداسازی مداوم نشان داد.	[۶۰]
۹	(ether Triptycene poly ether sulfone)-CH_2NH_2: HCl / GO	غشای لایه‌ای	۲۰۲۳	تعلیق روغن–آب	غشاهای کامپوزیتی در مقایسه با غشای GO، عملکرد پس‌زنی و نفوذ بالاتری دارند.	[۵۶]
۱۰	GO-phytic acid/ polyvinylidene fluoride /Fe^{3+} (GO-PA-Fe^{3+}/PVDF)	ماتریس‌مخلوط	۲۰۲۳	تعلیق روغن–آب	این غشا قابلیت بازیافت عالی با راندمان جداسازی > ۹۹٪ و شار نفوذ ۳۸/۲ – ۴۱/۸ LMH/bar برای ده سیکل از خود نشان داد.	[۶۱]
۱۱	(GO/ sodium tripolyphosphate (NaTPP)/ (PVDF	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	تعلیق روغن–آب	راندمان انتقال ۹۸/۹ درصد و مقاومت کم ۱/۳ $\Omega\ cm^2$ را نشان داد.	[۶۲]

اخیراً، چندین بررسی نشان داده‌اند که از ترکیب GO با ساختارهای کامپوزیتی، پلیمری و چارچوب‌های فلزی–آلی می‌توان یک غشای فیلتراسیون بسیار انتخابی و نفوذپذیر با کارایی بالاتر ساخت که در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. کانال‌های انتقال بین لایه‌ای غشاهای GO را می‌توان اصلاح و تنظیم کرد تا به جداسازی مطلوب‌تر تعلیق‌های روغن–آب دست یافت. به این منظور *کای* و *همکاران* به تهیه غشای GO اصلاح شده با اتیلن دیامین (EGO) پرداختند که بیشترین شار آب (۸۷۹/۲ لیتر بر متر مربع) را نشان داد که ۱/۵ برابر غشای GO اصلی بود. علاوه بر این، غشای EGO قابلیت‌های قابل‌توجهی در جداسازی آب از روغن را نشان داد و راندمان جداسازی تعلیق‌های روغن سویا در آب حدود ۸۰ درصد بود [۵۰]. بررسی کاربرد غشای نانوالیاف کامپوزیت پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)/گرافن، جهت جداسازی تعلیق‌های روغنی نشان داد غشای حاصل دارای زاویه تماس با آب ۱۴۰/۱ درجه، زاویه تماس با روغن نزدیک به صفر درجه، تخلخل بالا (۹۲/۸٪) و دارای راندمان جداسازی تعلیق آب در روغن ۹۹/۸ درصد است [۵۱]. *ژیائو*[۱] و *همکاران* غشای کامپوزیتی GO/Sepiolite@TiO_2 را برای جداسازی فاضلاب روغنی تحت خودآرایی الکترواستاتیکی تهیه کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که نرخ جداسازی چهار تعلیق گوناگون (پترولیوم اتر، تولوئن، مسیتیلن، n–هگزان) بالای ۹۰ درصد است.

(۱) Xuehan

همچنین پس از غوطه ور شدن در محلول ۱ mol/L اسید و نمک قلیایی به مدت یک ماه پایداری بهتری نسبت به غشاهای PVDF تجاری نشان دادند [۵۲].

ژائو[1] و *همکاران* با ساخت غشای D/2D ATP/GO-COOH برای جداسازی تعلیق روغن در آب نشان داد شار نفوذی غشا ۱۳۵۸ $L/m^2.h^1$ است که به طور قابل توجهی بالاتر از غشای GO-COOH (۲۲۸۱ $L/m^2.h^1$) بود. علاوه بر این، ویژگی ابرآبدوستی غشای کامپوزیت ATP/GO-COOH آن را قادر می‌سازد تا جداسازی خوبی برای تعلیق روغن در آب با غلظت های گوناگون، pH و انواع روغن داشته باشد [۵۳].

غشاهای پلیمری آبگریز مانند پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)، پلی سولفون (PS)، پلی اکریلونیتریل (PAN) به طور گسترده برای تصفیه فاضلاب روغنی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند با این حال، این غشاها کارآمد نیستند. آب دوستی این غشاها را می‌توان از طریق اصلاح فیزیکی یا شیمیایی، و همچنین ترکیب مواد افزودنی افزایش داد، که می‌تواند مقاومت در برابر رسوب را در طول جداسازی روغن از آب بهبود بخشد [۶۳]. بررسی کاربرد غشای PVDF/GO جهت جداسازی آب در روغن نشان داد که GO می‌تواند سرعت جداسازی تعلیق‌های روغن–آب را ۸ تا ۱۰ برابر سریع‌تر کند. لبه‌های آبدوست GO نفوذ آب در تعلیق‌های غنی از آب را افزایش داد، در حالی که مرکز روغن دوست GO نفوذ روغن در تعلیق‌های غنی از روغن را افزایش داد. در نتیجه، راندمان جداسازی غشاهای حاوی GO بسیار بیشتر از PVDF بکر است [۶۴]. *مهرانبد* و *همکاران* با هدف اصلاح ترشوندگی غشای نانوالیافی الکتروریسی شده GO/PVDF/ کیتوزان، به بررسی تاثیر آن بر جداسازی روغن از آب پرداختند. نتایج نشان داده است که راندمان جداسازی روغن ۹۹٪ و خواص ضد رسوبی در چندین چرخه جداسازی مخلوط روغن–آب بدون تغییر قابل توجه می‌باشد. علاوه بر این، غشای اصلاح‌شده می‌تواند به طور موثر مخلوط‌های روغن–آب را در محدوده pH وسیع جدا کند و می‌تواند با نسبت بازیابی شار بالا استفاده شود [۴۸]. بررسی مطالعات قبلی نشان داده است که بسترهای غشایی مبتنی بر شبکه فولاد ضد زنگ، مش مسی و سلولز عملکرد بالایی در جداسازی روغن–آب دارند. *نیکزاد* و *همکاران* با هدف حذف نفت خام سنگین از سطوح آب، از طریق روش ترکیبی لایه به لایه غشای ترکیبی GO–هیدروکسیدهای دولایه (LDHs)–کیتوزان (CS) را بر روی شبکه فولادی ضد زنگ سنتز کردند. ساختار سلسله مراتبی میکرو نانو و فوق آب دوستی مش هیبریدی GO-LDH-CS عملکرد جداسازی عالی همراه با شار آب بالا و پایداری شیمیایی – مکانیکی خوبی را نشان داد. علاوه بر این خاصیت ابرآبدوستی، باعث ایجاد قابلیت خود تمیز شوندگی در آب می‌شود. این غشا راندمان جداسازی بالاتر از ۹۹,۵٪ را نشان داد [۶۵]. در مطالعه‌ی *لیو*[2] و *همکاران* نانومیله MOF دو فلزی اصلاح شده توسط SiO_2-COOH از طریق اتصال عرضی دوپامین به GO ساخته شد. این غشا به دلیل تجمع کم MIL53 دو فلزی (Fe-Co) و بهبود فاصله لایه RGO، در زمینه جداسازی تعلیق روغن–آب با شار $L/m^2.h^1.bar^1$ ۵۳۹/۷۹ و پس‌زنی ۹۸/۱۲ درصد عمل کرد [۶۶].

عملکرد غشا، به ویژه نفوذپذیری، گزینش‌پذیری و مقاومت در برابر رسوب به شدت تحت تأثیر عوامل گوناگونی از جمله افزایش آب‌دوستی است که منجر به جذب قوی بین مولکول‌های آب و سطح غشا، افزایش نفوذپذیری و در عین حال تشکیل یک لایه هیدراتاسیون محافظ برای جلوگیری از جذب رسوب‌ها به سطح غشا می‌شود. کاربرد نانومواد GO با خواص مناسب در ماتریس پلیمری، امکان ایجاد غشاهای بهینه شده را می‌دهد که به طور موثر، نفوذپذیری، گزینش پذیری و عملکرد ضد رسوب را افزایش می‌دهد [۶۷]. *عبدالا* و *همکاران* غشاهای ماتریکس مخلوط پلی‌سولفون (PS) حاوی GO عاملدار شده با اسید آسپارتیک جهت دفع روغن و مقاومت در برابر رسوب را از طریق وارونگی فاز ساختند. نتایج نشان داد که آب‌دوستی غشا، نفوذپذیری آب و دفع روغن در بارگذاری‌های بسیار کم GO، افزایش می‌یابد، اما در بارگذاری‌های بالاتر، افزایش بیشتری حاصل نشد. نفوذپذیری آب در غشای ۰/۲ درصد وزنی GO به ۹۷ درصد افزایش یافت [۶۸]. در مطالعه *سالی*[3] و *همکاران* GO تولید شده با روش‌های *هامرز*، *تور* و *استودن مایر*[4] در ماتریس پلی سولفون (PSf) بارگذاری شد. نتایج نشان داد که GO تهیه شده با روش استودن مایر دارای غلظت بالاتری از گروه کربنیل است که باعث افزایش آب دوستی و تخلخل غشا در مقایسه با GO تهیه‌شده توسط روش‌های هامرز و تور شد و شار آب و پس‌زنی روغن نسبت به نمونه بکر PSf تا ۲/۷ برابر بیشتر نشان داد [۶۹].

جداسازی یون‌های فلزی توسط غشای GO

فاضلاب صنعتی آلوده به فلزات، منبع اصلی آلودگی در آب‌های طبیعی است. آلاینده‌های فلزی در محیط‌های آبی، پایدار هستند و تجزیه نمی‌شوند. و از شایع‌ترین آلاینده‌ها در سیستم‌های آبی هستند. یون‌های فلزات سنگین حتی در سطوح کم، سمی هستند و می‌توانند برای انسان مشکلاتی مانند سردرد، حالت تهوع، افسردگی، مشکلات عصبی (تشنج و سمیت)، آسیب کلیه و کبد و سرطان ایجاد کنند.

(۱) Zhao
(۲) Liu
(۳) Sali
(۴) Tour and Staudenmaier

بنابراین، آب آلوده به فلزات سنگین باید قبل از تخلیه در محیط تصفیه شود [۷۰]. حذف یون‌های فلزی از فاضلاب با روش‌های گوناگونی مانند تبادل یونی [۷۱]، جذب [۷۲]، اسمز معکوس [۷۳]، شناورسازی [۷۴]، تبخیر و فیلتراسیون توسط غشا [۷۱] به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، اکثر این روش‌ها دارای محدودیت‌های گوناگونی هستند و استانداردهای نظارتی کافی هنوز به دست نیامده‌اند [۷۵]. فرآیندهای فوق دارای معایبی مانند هزینه بالا، حذف جزئی یون‌های خاص، تولید لجن، هزینه عملیاتی اضافی برای دفع لجن و هزینه عملیاتی بالا هستند. بنابراین، توسعه مواد و استراتژی‌های جدید با عملکرد برجسته برای غلبه بر این چالش‌ها ضروری است [۷۶].

GO عملکرد جذب عالی را در رابطه با تصفیه فاضلاب آلوده به فلزات سنگین نشان داده است که به مساحت سطح بالا، محتوای قابل توجهی از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن و ویژگی‌های پراکندگی خوب نسبت داده می‌شود. سه عامل مهم، شامل ویژگی جاذب، سطح ویژه، ساختار منافذ،گروه‌های عاملی سطح، ویژگی‌های جذب شونده، شرایط محیطی و ظرفیت جذب توسط جاذب را تعیین می‌کند [۷۷]. مطالعات نشان داده‌اند که غشاهای مبتنی بر GO می‌توانند با موفقیت یون‌های فلزات سنگین از جمله As، Cu، Ni، Cd، Pb، Hg و غیره را جدا کنند [۷۸–۸۲]. GO به عنوان یک جاذب خوب برای فلزات سنگین عمل می‌کند، زیرا گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در لبه‌ها و سطوح GO می‌توانند برای تشکیل آسان کمپلس‌های فلزی به فلزات، جفت الکترون اهدا کنند [۸۰]. ثابت شده است که فن‌آوری‌های مبتنی بر غشا برای غربالگری یون‌های فلزی تک و چند ظرفیتی بر اساس دفع بار و اندازه بسیار موثر هستند. بر اساس دفع بار، غشاهای حاوی لایه‌های فعال مثبت شارژ شده به دلیل اثر دونان، به طور قابل توجهی پس‌زنی یون‌های فلزی چند ظرفیتی را نسبت به یون‌های فلزی تک ظرفیتی امکان پذیر می‌کنند [۸۳].

ساختار منافذ نامنظم، نانو کانال‌ها، فاصله بین لایه‌ای، اثر تورم و پایداری شیمیایی در محیط آبی، از عوامل محدودکننده‌ی کارایی غشاها می‌باشند [۸۴]. تحقیقات نشان داده است که فاصله‌ی d (فاصله‌ی بین نانوصفحات GO) انتقال آب در غشاهای GO را تعیین می‌کند، اگرچه اثرات آبگریزی نیز مهم است [۸۵]. همانطور که قبلاً گفته شده، گرافن یک ماده دو بعدی با ضخامت یک اتم است. ضخامت گرافن بکر ۰/۳۴ نانومتر و فاصله خالی بین لایه‌های اتم کربن بکر حدود ۰/۶ نانومتر است که تنها برای قرار دادن یک لایه آب کافی است . فاصله d یک صفحه GO به درجه اکسایش بستگی دارد. با افزایش درجه اکسایش، فاصله d را می‌توان ۰/۶ تا حدود ۱ نانومتر افزایش داد [۸۶]. علاوه بر این، فاصله d بین ورق‌های دو بعدی را می‌توان با توجه به برهم‌کنش الکترواستاتیکی و فعل و انفعالات بین کاتیون‌ها و الکترون‌های گرافن، تغییر داد. بنابراین، درک پس‌زنی یون‌های تک یا چند ظرفیتی زمانی که چندین یون در حالت مخلوط هستند، بر اساس سازوکار تنظیم فاصله بین لایه‌ها دشوار است. غشاهای GO به دلیل دافعه الکترواستاتیکی بین نانوصفحات GO که دارای بار منفی هستند، در محلول آبی پایدار نیستند [۸۷]. از آنجایی که قطر یون‌های هیدراته به ترتیب از ۶/۶۲ تا ۷/۶۴ برای یون‌های فلزی تک ظرفیتی و ۸/۰۲ Å تا ۹/۵ برای یون‌های فلزی چند ظرفیتی متغیر است بنابراین، نانوحفره‌ها یا نانوکانال‌ها با قطر تقریبی ۸ Å ایجاد می‌شود. غشاها، غربال کردن یون‌های فلزی تک ظرفیتی/چند ظرفیتی را بر اساس اثر استریک امکان پذیر می‌کنند [۸۳]. انتشار این نتایج باعث توسعه غشاهای جداسازی GO شده و روش‌های زیادی برای تهیه غشاهای GO توسعه یافته است. مشخصه‌ها و عملکرد برخی غشاهای اصلاح‌شده با GO جهت حذف فلزات سنگین در جدول ۲ نشان داده شده است.

ژائو و *همکاران* در مطالعه خود یک غشای گرافن کاهش‌یافته حرارتی را طراحی کردند که در آن پروتکل عملیات حرارتی منجر به تنظیم نسبت نیروی بین لایه π-π و نیروی تورم بین لایه‌ها شده و گزینش پذیری آب و یون‌های فلزی غشا تا ۲ مرتبه بزرگ‌تر از غشای GO کاهش یافته غیرحرارتی بوده است [۹۵]. *ژانگ*[۱] و *همکاران* به منظور حذف فلزات سنگین یک لایه چارچوب GO روی یک لایه‌ی نگهدارنده‌ی فیبر توخالی اصلاح‌شده Torlon® رسوب دادند این ترکیب به طور موثری عیوب غشای کامپوزیت را با توزیع اندازه منافذ باریک، پوشاند و راندمان جداسازی Pb^{2+} ، Ni^{2+} و Zn^{2+} بالاتر از ۹۵ درصد و نفوذپذیری آب ۴/۷ $L/m^2.h.bar$ را نشان داد. این غشا، همچنین پایداری عملکرد بلندمدت عالی را در طول یک آزمایش ۱۵۰ ساعته از خود نشان داده است [۹۶].

موسیلاک[۲] و *همکاران* در مطالعه خود با برهمکنش غیرکووالانسی GO با نانولوله‌های کربنی اکسید شده (CNTs) غشاهای GO پایدار بدست آوردند. این آزمایش همچنین نشان داد که غشاهای GO/CNTs می‌توانند برای جذب موثر یون‌های فلزی استفاده شوند [۹۷]. *ژانگ* و *همکاران* غشای کامپوزیتی مبتنی بر ایزوفورون دی ایزوسیانات (IPDI) را به عنوان پیوند متقابل برای اصلاح کووالانسی نانوصفحات GO ساخت. نتایج حاصل از بررسی خصوصیات و فیلتراسیون این غشا نشان داد که IPDI می‌تواند به طور موثر با لایه‌های GO ترکیب شود و نقش دوگانه پشتیبانی و تثبیت را ایفا کند. در مقایسه با غشای GO خالص، شار آب را ($L/m^2.h^1.bar$ ۸۰–۱۰۰) در فشار کم ۱ bar افزایش داد. نتایج آزمون فیلتراسیون نشان داد که میزان احتباس غشاهای GO-IPDI برای Pb^{2+}، Cu^{2+}، Cd^{2+}، Cr^{3+} از ۴۰٪ تا ۷۰٪ بود [۹۸].

(۱) Zheng

(۲) Musielak

جدول ۲- مشخصه‌ها و عملکرد غشاهای اصلاح‌شده با جهت حذف فلزات سنگین

ردیف	نوع غشا		سال انتشار	آلاینده	عملکرد غشا	رفرنس
۱	/asparagine amino acid-modified GO	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	فلزات سنگین	حذف ۹۵/۶٪ و ۹۶/۷٪ برای کادمیوم و سرب.	[۸۸]
۲	GO/polyvinylpyrrolidone(PVP)/	غشای ماتریس مخلوط	۲۰۲۲	Pb	شار نفوذی غشای اصلاح شده ۱۵۰/۲۱ $L/m^2.h.bar$ و ۸/۰۳ برابر بیشتر از غشای اصلاح نشده، دفع سرب ۸۰/۶٪ و دو برابر غشای بکر.	[۸۹]
۳	MIL-53(Al)-GO	غشای فلزی	۲۰۱۸	As (III)	جذب بالاتر As(III) نسبت به غشای بکر، ظرفیت جذب ۶۵ mg/g	[۹۰]
۴	manganese ferrite/graphene oxide	غشای ماتریس مخلوط	۲۰۱۹	آرسنیک	ظرفیت جذب ۷۵/۵ mg/g و شار ۶۳۸$L/m^2.h.bar$، قابلیت استفاده مجدد در فرآیند دفع ساده.	[۹۱]
۵	GO/p-tetrasulfonato calix4arene	غشای لایه‌ای	۲۰۲۳	فلزات سنگین/ املاح	۴۰ روز در شرایط گوناگون آبی پایدار و غشاهای جداسازی مقرون‌به‌صرفه، سازگار با محیط‌زیست با کارایی بالا برای نمک‌زدایی.	[۹۲]
۶	(GO) /aspartic acid (Asp) /polyvinylchloride (PVC)	غشای ماتریس مخلوط	۲۰۲۱	کروم	تغییر پتاسیل زتا از ۸/۷۲ mV- در غشای بکر به ۳۳/۱۷-، بهترین عملکرد در حذف کروم، مقاومت رسوب‌پذیری در طی پنج سیکل فیلتراسیون.	[۹۳]
۷	sulfonated graphene oxide@MOF-modified forward osmosis nanocomposite (SGO@UiO-66-TFN)	غشای فلزی	۲۰۲۰	سرب و مس	شار آب و شار معکوس املاح غشا به ۱۴/۷۷ LMH و ۲/۹۵ gMH و افزایش ۴۱ و ۶۴ درصدی نسبت به غشای نازک. حذف بیش از ۹۷/۵ درصد فلزات در در ۱۰ ساعت.	[۹۴]

غشاهای گرافن نانومتخلخل را می‌توان برای جداسازی انتخابی یون‌ها از طریق طراحی نانوحفره‌های گوناگون با اشکال، اندازه‌ها و عملکردهای شیمیایی گوناگون مورد استفاده قرار داد. پیوندهای هیدروژنی قوی در داخل ورقه‌های GO مجزا، ورقه‌ها را در کنار هم نگه می‌دارند که سبب استحکام مکانیکی کافی غشاهای GO می‌شود تا آن‌ها را برای استفاده در فرآیندها مناسب کند [۹۹]. بر اساس مطالعه *یانگ* و *همکاران* گروه‌های عاملی اکسیژن در GO توانایی اتصال متفاوتی به یون‌های فلزی دارد به طوریکه یون‌های Pb و Ni ترجیح می‌دهند با پیوند COH برهمکنش داشته باشند، در حالی که Sr با COH و COC برهمکنش دارد [۱۰۰]. *سعیدی* و *همکاران* با استفاده از روش وارونگی فاز القایی به تهیه‌ی غشاهای ماتریس مخلوط TFN-FO مبتنی بر GO پرداختند. در مقایسه با غشاهای بکر، غشاهای TFN-FO آب دوستی، تخلخل، نفوذپذیری آب، شار آب و قطبش غلظت داخلی (ICP) بالاتری را نشان داد. شار آب در غشای TFN در مقایسه با غشای TFC (۱۲/۵ LMH) و غشای FO تجاری (۱۵ LMH) افزایش یافت. نرخ پس‌زنی غشاهای TFN-FO در مورد سرب، کادمیوم و کروم به ترتیب ۹۹/۹، ۹۹/۷ و ۹۸/۳ درصد بود [۱۰۱]. Pb(II)، Cd(II) و U(VI) نمونه‌هایی از فلزات سنگین هستند که می‌توان با استفاده از مواد MOF مبتنی بر فلز مانند ZIF-67، UiO-66، و MIL-100 از محیط‌های آبی جدا شوند. در میان آن‌ها، مواد MOF مبتنی بر زیرکونیوم به نام MOF-808 (Zr) به دلیل ساختار متخلخل، سطح ویژه بزرگ و فراوانی مکان‌های فلزی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰۲]. *لیو* و *همکاران* با ساخت غشای کامپوزیت GO/Attapulgite سرامیکی به راندمان نزدیک به ۱۰۰٪ جهت پس‌زنی یون‌های Cu^{2+}، Ni^{2+}، Cd^{2+} و Pb^{2+}، دست یافتند. راندمان جداسازی عالی GOA را می‌توان به ترکیب هم‌افزایی اثر حذف اندازه بر اساس تشکیل ساختارهای شبکه سه بعدی بین لایه‌های GO و افزایش تعامل الکترواستاتیکی بین بخش‌های سطحی با بار منفی GOA و یون‌های فلزات سنگین نسبت داد [۱۰۳]. درصد حذف توسط فیلتر غشایی نانو کامپوزیت با کارایی بالا از GO و نانو کریستال سلولزی به ترتیب ۹۹/۸۲٪ برای Cd^{2+}، ۹۹/۲۷٪ برای Pb^{2+}، ۹۱/۳۵٪ برای Ni^{2+} و ۹۸/۷۹٪ برای یون‌های Cr^{3+} یافت شد [۹۷]. *مقبول* و *همکاران* در مطالعه خود با استفاده از روش‌های ریخته‌گری محلول و وارونگی فاز به سنتز غشاهای ماتریس مخلوط ZnO-GO-NiO مبتنی بر PSF جهت حذف یون سرب (Pb^{2+}) و کادمیوم (Cd^{2+}) پرداختند. بالاترین ظرفیت جذب برای غشا دارای ۰/۳درصد وزنی

نانوکامپوزیت ZnO-GO-NiO به ترتیب ۳۰۸/۱۶ mg/g و ۳۵۴/۸۰ برای سرب (II) و کادمیم (II) اندازه گیری شد [۱۰۴].

حذف رنگ و ترکیبات دارویی توسط غشای گرافن اکسید

صنایع اصلی که رنگ‌ها را در محیط منتشر می‌کنند شامل صنایع نساجی که بیش از نیمی (۵۴٪) از فاضلاب رنگ موجود در سراسر جهان را ایجاد می‌کند، صنعت رنگرزی (۲۱٪)، صنعت خمیر و کاغذ (۱۰٪)، صنعت رنگ و چرم (۸٪)، و صنعت تولید رنگ (۷٪) می‌باشد [۱۰۵]. رنگ‌ها می‌توانند تأثیرات متعددی از جمله کاهش نفوذ خورشید و تغییرات در فعالیت فتوسنتزی و افزایش نیاز بیوشیمیایی اکسیژن بر روی آب‌ها داشته باشد. علاوه بر این، اگر این ترکیبات توسط انسان مصرف شوند، به دلیل پتانسیل بالای سرطان زایی، جهش زایی و آسیب‌زایی که دارند، می‌توانند مشکلات سلامتی جدی ایجاد کنند [۱۰۶]. مقدار رنگ موجود در آب باید قبل از تخلیه، حذف یا به غلظت مناسب کاهش یابد. فرآیندهای جذب سطحی، فیلتراسیون، اکسایش نوری، انعقاد، اکسایش شیمیایی، فرآیند اکسایش پیشرفته (AOP)، تجزیه‌ی زیستی، و تکنیک‌های دیگر برای کاهش محتوای رنگ در فاضلاب در حال توسعه هستند [۱۰۷]. فناوری‌های جداسازی غشایی با ارائه آب شیرین با کیفیت بالا به بسیاری از مردم، بهترین راه حل برای غلبه بر کمبود آب در نظر گرفته می‌شود. این فناوری‌ها دارای ویژگی‌های برجسته‌ای مانند هزینه‌های عملیاتی کم، راندمان جداسازی بالا، قابلیت اطمینان، سادگی و سازگاری با محیطزیست نسبت به فناوری‌های معمولی تصفیه آب هستند. بنابراین، استفاده از روش‌های تصفیه اقتصادی و مؤثر مانند جداسازی غشایی برای تصفیه رنگ‌ها ضروری است [۱۰۵]. آلاینده‌های دارویی عمدتاً از طریق زباله‌های بیمارستانی، صنایع دارویی و داروهای درمانی به آب شیرین اضافه می‌شوند. حدود ۳۰ تا ۹۰ درصد از آلاینده‌های دارویی در بدن انسان و حیوانات تجزیه ناپذیر می‌مانند و به عنوان ترکیبات فعال در محیط دفع می‌شوند. به این ترتیب، ورود مداوم آن‌ها می‌تواند محیط زیست، به ویژه آب آشامیدنی را آلوده کند که می‌تواند مستقیماً بر سلامت انسان تأثیر بگذارد [۱۰۸].

فرآیندهای جداسازی غشایی به عنوان یک فناوری انعطاف‌پذیر است که ظرفیت بالایی برای پاسخگویی به شرایط دینامیکی فراهم می‌کند و در زمینه‌های گوناگون عمل می‌کند. غشاها بسته به اندازه یا ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی گونه‌هایی که قرار است جدا شوند، ریخت شناسی‌های مناسبی را ارائه می‌دهند، که امکان حذف انواع آلاینده‌ها که به روش‌های معمولی کاملاً حذف نمی‌شوند، فراهم می‌سازد [۱۰۹]. در میان غشاهای مبتنی بر پلیمر، برخی به دلیل ماهیت پلیمر مورد استفاده، آبگریز هستند. این غشاها در طول تصفیه فاضلاب به راحتی با رنگ‌ها و آلاینده‌ها آلوده می‌شوند. از این رو، مولکول‌های رنگ ممکن است روی سطح غشا جمع شوند که منجر به مسدود شدن منافذ غشا می‌شود، در این حالت فعالیت جداسازی و دوام غشا کاهش می‌یابد. وارد کردن نانوذرات به ماتریس غشا در طول فرآیند وارونگی فاز، آب دوستی و رفتار ضد رسوب غشا را افزایش می‌دهد [۱۱۰]. سنتز و بررسی عملکرد غشاها ثابت کرده است که GO عملکرد غشاهای بکار رفته در تصفیه فاضلاب حاوی رنگ‌ها را از نظر رفتار ضد رسوب، انتخاب‌پذیری و شار بهبود می‌بخشد برخی از مطالعات اخیر در جدول ۳ نشان داده شده است.

به دلیل وجود گروه‌های عاملی در سطح GO، می‌توان آن‌ها با گروه‌های مناسب جایگزین یا پیوند داد تا ویژگی‌های مطلوبی را به GO اختصاص دهند. *OT* و *همکاران* یک غشای کامپوزیتی مبتنی بر اولترافیلتراسیون پلی اتر سولفون (PES) تعبیه‌شده با کاتالیست نوری نانوکامپوزیتی GO-ZnO با کمک پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل تشکیل دهنده منافذ ساختند. ادغام GO-ZnO آب دوستی غشاها را بهبود بخشید و افزودن PVP شار آب خالص غشاهای PVP را در مقایسه با غشاهای PES افزایش داد. در همین حال، غشاهای PES و PVP پس‌زنی کم نمک را نشان دادند که با افزایش غلظت GO-ZnO بهبود یافت. پس‌زنی کاربامازپین و سیاه درخشان ((Brilliant Black (BB) روند مشابهی را دنبال کرد به طوریکه بالاترین پس‌زنی (کاربامازپین ≈ ۸۰٪) و BB (≈ ۷۰٪) در ۱٪ GO-ZnO به دست آمد. علاوه بر این، غشای PVP با ۱٪ GO-ZnO بالاترین تخریب کاتالیست نوری BB را نشان داد و سینتیک تخریب تقریباً ۲۵ برابر بیشتر از غشای PVP بدون نانوذرات بود [۱۱۱].

اندلوو[1] و *همکاران* در مطالعه‌ای غشاهای پلیمری PVDF ماتریس مخلوط با نانوکامپوزیت‌های پیوندی (β-CD-g-GO) β-CD (GO) از طریق روش جداسازی فاز القا شده با حلال ترکیب و در جذب رنگ‌های کنگو قرمز (CR) و متیل اورانژ (MO) استفاده کردند. محتوای آب ۲۴/۲۶ درصد افزایش یافت، زاویه تماس از ۸۴/۱۷ به ۶۲/۹۷ درجه کاهش یافت در حالی که شار از $L/m^2.h.bar$ ۱۲/۴۲ به ۲۷۵/۰۳ افزایش یافت. غشاها توانستند ۱۰۰ درصد CR را در pH=7 و ۹۹/۴ درصد رنگ MO را در pH=5 در عرض ۲۴۰ دقیقه حذف کنند. سینتیک جذب و ایزوترم‌ها به ترتیب به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم فروندلیچ برازش داشتند. این نتایج نشان داد که جذب هر دو رنگ از طریق جذب شیمیایی و به صورت چند لایه روی سطح ناهمگن غشاها انجام می‌شود [۱۱۲].

(۱) Ndlovu

جدول ۳: مشخصه‌ها و عملکرد غشاهای اصلاح‌شده با گرافن اکسید جهت حذف زنگ و ترکیبات آلی

ردیف	نوع غشا		سال انتشار	آلاینده	عملکرد غشا	رفرنس
۱	polyethersulfone (PES), thermoplastic polyurethane (TPU), and APTS functionalized-graphene oxide (GO-APTS)	ماتریس‌مخلوط	۲۰۲۳	رنگ	نفوذ ۵/۰۸ $L/m^2.h.bar$ همراه با قابلیت جداسازی ۹۷/۳٪، ۹۸٪/۱، ۹۸٪/۷ و ۹۹/۴٪ به ترتیب برای متیلن بلو، کریستال بنفش، متیل سبز، زرد (DY:Direct yellow).	[۱۱۸]
۲	GO/Poly (sodium 4-styrenesulfonalte)	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	رنگ	حذف دو رنگ کاتیونی و آنیونی با راندمان حذف به ترتیب بیش از ۹۹٪ و ۹۶٪.	[۱۱۹]
۳	GO/Polysulfone	غشای لایه‌ای	۲۰۱۷	دارو	افلوکساسین (OFLOX)، بنزوفنون-۳ (BP-3)، رودامین b (Rh) دیکلوفناک (DCF) و تریتون X-100 (TRX) با راندمان بالاتر از ۹۰ درصد پس از اصلاح و بهبود ۴ ساعت حذف شدند.	[۳]
۴	reduced-holey GO (r-HGO) and MXene	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	رنگ	r-HGO/MXene از نظر فیزیکی برای بیش از یک هفته در یک محیط آبی پایدار است. پتانسیل بالایی به عنوان یک روش جداسازی در تصفیه آب دارد.	[۱۲۰]
۵	GO/Polyethersulphone	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	ترکیبات آلی	عملکرد جداسازی عالی برای تروبوتیل فسفات، نفت سفید سولفونه و فسفات بیس(۲-اتیل هگزیل). با گزینش پذیری و نفوذپذیری ۹۵/۶ درصد و ۹۶/۵ درصد.	[۱۲۱]
۶	L-histidine functionalized polyglycidyl methacrylate composited with graphene oxide and tungsten oxide	غشای لایه‌ای	۲۰۲۴	رنگ	غشای پارچه ابریشمی اصلاح‌شده amino-PGMA/GO-WO2.72 پایداری قابل‌توجهی را نشان داد و به غشا اجازه می‌دهد تا راندمان جداسازی بالای ۹۹ درصد را تحمل کند.	[۱۲۲]
۷	GO/cocamidopropyl betaine /PES	ماتریس‌مخلوط	۲۰۲۳	اسید هیومیک	نرخ حذف آلبومین سرم گاوی (BSA) و هیومیک اسید به ترتیب از ۸۷/۴۶٪ به ۹۶/۵۷٪ و از ۸۸/۶۴٪ به ۹۷/۷۰ ٪ پس از کاربرد CAB-GO افزایش یافت.	[۱۲۳]
۸	ethylenediamine-GO (EDA-GO)	غشای لایه‌ای	۲۰۲۳	آنتی بیوتیک	غشای اتیلن دیامین-(EDA-GO) GO دارای اتصال عرضی نسبت به غشای GO غیر متقابل، پایداری بهتر و عملکرد حذف آنتی‌بیوتیک بالاتری دارد.	[۱۲۴]
۹	GO-Ag	غشای فلزی	۲۰۲۳	بیسفنول A	غشای کاتالیزوری GO-Ag قابلیت استفاده مجدد را به شکل مطلوب نشان می‌دهد و شار تقریباً ثابتی را پس از چرخه‌های متعدد با نرخ بازیابی شار (FRR) ۹۰/۱ ٪ حفظ می‌کند.	[۱۲۵]

جیانگ[۱] و *همکاران* یک غشای متخلخل GO (GOH)/MOFs با استفاده از روش فیلتراسیون خلا ساده ساختند. MOFs دو فلزی (FeCuBDC) جهت تسهیل گسترش لایه‌های GO مجاور در محلول آبی، به نانوصفحات GO وارد شد که باعث افزایش فاصله بین لایه‌های کامپوزیت شد. بارگذاری GOH نه تنها باعث افزایش فاصله بین لایه‌های غشای کامپوزیت شد، بلکه راندمان جداسازی مطلوبی برای رودآمین (RhB) ۹۹/۹۸٪ و متیلن بلو (MB)۹۹/۸۷٪ بدست آمد [۱۱۳]. بررسی خواص غشاهای اولترافیلتراسیون PSf دوپ شده با نانو TiO_2 و نانولوله کربنی چند جداره (SWCNT) نشان داد که خواص غشا با توجه به میزان دوپینگ نانوذرات در نوسان است. هنگامی که نسبت نانو TiO_2 و SWCNTها ۱:۱ (در مجموع ۱ درصد وزنی) باشد، غشای ماتریس مخلوط تهیه شده بهترین نفوذپذیری، بالاترین میزان دفع اسید هیومیک و توانایی ضد رسوب مطلوبی را دارد [۱۱۴].

نفوذپذیری غشا به شدت تحت تأثیر برهمکنش بین آب دوستی سطح، اندازه منافذ، زبری سطح و همچنین تخلخل ماتریس غشا قرار می‌گیرد. غشاهایی با اندازه منافذ و تخلخل بزرگ‌تر می‌توانند مقاومت آب کمتری داشته باشند، بنابراین به مولکول‌های آب بیشتری اجازه عبور از غشاها را می‌دهند. علاوه بر این، غشایی با آب دوستی بالاتر می‌تواند مولکول‌های آب بیشتری را به سمت سطح غشا جذب کند، بنابراین، شار آب را در طول فرآیند فیلتراسیون تسریع می‌کند [۱۱۵]. *احمد و همکاران* غشاهای PVDF مبتنی بر GO (NH_2-GO) را با استفاده از روش وارونگی فاز برای حذف رنگ نساجی ساختند. این غشاهای ساخته شده بالاترین شار آب را در حدود ۱۷۰/۲ $L/m^2.h.bar$ و راندمان حذف BSA را ۹۸/۲٪ نشان دادند.

(۱) Jiang

راندمان حذف متیلن بلو و متیل اورانژ توسط این غشا به ترتیب حدود ۹۶/۶٪ و ۸۸/۵٪ بود [۱۱۶]. *دادور* و *همکاران* یک غشای کامپوزیت طبیعی فسفات/GO ساختند که نفوذپذیری $L/m^2.h.bar$ ۹۵۳/۳۳، تخلخل ۲۴/۵۵ درصد، اندازه منافذ متوسط ۲/۴۵ میکرومتر و استحکام خمشی ۲۲/۴۶ مگاپاسکال را نشان داد. غشای کامپوزیتی آماده شده کارایی خوبی در حذف رنگ آزو سمی کنگو قرمز (۹۵/۲٪) و یک پساب رنگی شبیه سازی شده (۸۷/۶٪) در شرایط صنعتی نشان داد [۱۱۷].

برهمکنش الکترواستاتیکی گروه‌های عاملی با بار مخالف بر روی ماده جاذب، منجر به جذب فیزیکی می‌شود سطح بسیار بزرگ و برهمکنش قوی π-π روی سطح کامپوزیت‌های گرافن مسئول جذب هستند. همچنین گزارش شده است که جذب به شدت وابسته به pH و قدرت یونی است که نشان دهنده سازوکار تبادل یونی است [۱۲۶]. در مطالعه *زی*[۱] و *همکاران* غشای GO/(GO/M88A) MIL-88A(Fe) به روش فیلتراسیون خلأ تهیه شد. ادغام کاتالیزوری فوتوفنتون M88A در نانوصفحات GO نانوکانال‌های دوبعدی را تنظیم و به غشا فعالیت کاتالیزوری فتو فنتون نیز داد. بر این اساس، غشا GO/M88A راندمان جداسازی و شار (بیش از ۶ برابر غشا GO) بر اساس فرآیندهای جداسازی/فوتوفنتون هم افزایی نشان داد. نکته مهم، غشای GO/M88A راندمان جداسازی بالا (۹۷/۸۷ درصد) و شار تقریبا ثابت را حتی پس از ۱۲ سیکل جداسازی مگابایت حفظ کرد [۱۲۷]. مطالعه *مهمت*[۲] و *همکاران* نشان داد ترکیب GO و TiO_2 ریخت شناسی غشاهای ساخته شده را تغییر می‌دهد و بر راندمان جداسازی رنگ و همچنین عملکرد ضد رسوب آن‌ها تأثیر می‌گذارد. برخلاف غشای بکر، $PES-GO/TiO_2$ و $PVDF-GO/TiO_2$ آب دوستی بالایی داشتند، بر اساس این مطالعه، $PVDF-GO/TiO_2$ ارزش تخلخل (۹۴/۸۸٪)، نفوذپذیری ($L/m^2.h.MPa$ ۸۷/۳۲) و نرخ پس‌زنی‌متیلن بلو (۹۲/۶۳٪)، و همچنین نسبت بازیابی شار ۱۰۰٪ را در مقایسه با سایرین نشان داد [۱۲۸]. در مطالعه‌ی *مهدوی* و *همکاران* غشاهای PVDF نانوفیلتراسیون ماتریس مخلوط با کارایی بالا از طریق ادغام مقادیر گوناگون کوپلیمر PVDF-g-PMMA و نانوذرات GO و $GO@SiO_2$ (GS) به طور جداگانه و به صورت جفت شده ساخته شد. غشا $PVDF/PVDF-g-PMMA/Graphene\ Oxide@SiO_2$ با خواص بهینه منجر به پس‌زنی بالای ۹۹ درصد رنگ برای رنگ‌های کریستال ویولت (CV) و زرد (DY) شد [۱۲۹]، برخی مطالعات شار آب بالا در بارگذاری‌های کم نانوکامپوزیت‌های GO را نشان داده‌اند، که با بارگذاری بیشتر نانوکامپوزیت‌های GO کاهش می‌یابد [۱, ۱۳۰]. *ینگ*[۳] و *همکاران* غشای نانو فیلتراسیون پلی سولفون با پوشش با GO و GO احیا شده (RGO) را ساخته به عنوان یک فرآیند جداسازی برای ایبوپروفن به کار بردند و نتایج نشان داد غشاهای پوشش داده شده GO و RGO منجر به مقادیر بالاتر دفع ایبوپروفن نسبت به غشای بدون پوشش می‌شوند، که نتایج بهتری را در مطالعات نفوذپذیری، گزینش پذیری و رسوب ارائه می‌دهد [۱۲۵].

یافتن یک روش آسان، کارآمد و تک مرحله ای و مطلوب با بازه بالا برای بارگذاری نانوصفحات GO بر روی غشاها از جمله چالش هایی هستند که همه‌ی کارهای تحقیقاتی با آن مواجه می‌باشند. بنابراین نیازمند آزمایش‌های اولیه برای مطالعه و مقایسه مسیرهای سنتز گوناگون برای غلبه بر این موضوع می‌باشد. توسعه آینده این فناوری در گرو تعیین روش سنتز و تهیه‌ی غشاهای مطلوب می‌باشد. روش سنتزی برای غشاهای بر پایه‌ی GO مناسب می‌باشد که از نظر بازده، هزینه و سازگاری با محیط زیست مطلوب بوده، قابلیت افزایش مقیاس داشته باشد و متناسب با محیط جداسازی تهیه گردد. با مطالعات انجام شده مشخص شد، محققان در حال بررسی و تهیه‌ی غشاهای سنتزی قابل رقابت با غشاهای تجاری هستند. با توجه به اینکه بهترین غشا ارائه شده باید خواص قابل مقایسه با غشاهای تجاری موجود را نشان دهد، بهینه سازی پارامترهای عملکرد این غشاها با مطالعه خواص رسوبی و پایداری غشاها، عملکرد واقعی آنها در سیستم های جداسازی باید به توسعه‌ی این فناوری در نظر گرفته شود.

نتیجه گیری

فناوری‌های جداسازی مبتنی بر غشا به دلیل قابلیت جداسازی و بهره‌وری بالا، مصرف انرژی کم، نسبت هزینه – عملکرد مقرون به صرفه، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. گرافن یک ماده جدید با ساختار منحصر به فرد ضخامت تک اتمی و دو بعدی، همراه با خواص فیزیکوشیمیایی عالی، و عملکرد موثر، حذف آلاینده‌ها را ممکن می‌سازد. GO دارای کانال‌های نانویی بین لایه‌ای است که دارای غربال‌های مشخصی هستند. ساختارهای خود ایستای GO، دارای چالش‌های متعددی شامل عدم پایداری و استحکام مکانیکی ضعیف است اما با ایجاد تغییرات جزئی و کنترل فاصله بین لایه‌ها و کانال‌های نانو می‌توان پتانسیل زیادی برای جداسازی انواع آلاینده‌ها از محیط‌های آبی فراهم کرد. در این مقاله تهیه و توصیف GO به طور خلاصه بیان شد.

(۱) Xie
(۲) Mohamat
(۳) Yang

سپس بررسی روش تهیه، خصوصیات و پیشرفت‌های اخیر کاربردهای غشای GO از جمله غشاهای گرافن ماتریس مخلوط و غشاهای لایه‌ای GO، در زمینه جداسازی تعلیق آب و روغن، رنگ و فلزات سنگین مورد بحث قرار گرفت. و به مطالعات گوناگون در خصوص بهبود ساختار غشا و همچنین افزایش استحکام مکانیکی و پایداری ساختاری در محیط آبی جهت حذف آلاینده های محیط‌های آبی پرداخته شد. نتایج این بررسی نشان داد عملکرد جداسازی غشاهای GO می‌تواند به طور موثر و موفقیت آمیزی با رویکردهای گوناگون، از جمله رویکرد فیزیکی، رویکرد شیمیایی، و برخی رویکردهای جدید دیگر بهبود یابد. استحکام مکانیکی و پایداری ساختاری غشای GO را می‌توان با کاربرد استراتژی‌های گوناگون مانند کووالانسی یا برهمکنش الکترواستاتیک، یا کاهش غشای GO از طریق فرآیند حرارتی یا شیمیایی، فعل و انفعالات بین نانوصفحات GO مجاور افزایش داد. بازیابی نانومواد مبتنی بر GO دشوار است و ممکن است منجر به آلودگی ثانویه بالقوه شود. بنابراین، مطالعه رفتار فیزیکوشیمیایی نانومواد GO در محیط طبیعی، برای ارزیابی رفتار آن‌ها مانند تجمع، رسوب، جذب و مهاجرت در محلول‌های آبی بسیار مهم است و لازم است مواردی همچون سازوکار جداسازی آلاینده‌ها، پایداری در آب و قابلیت بازیابی مورد توجه قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۵

منابع

[1] Zhang Y., Zhang S., Gao J., Chung T.-S. Layer-by-Layer Construction of Graphene Oxide (GO) Framework Composite Membranes for Highly Efficient Heavy Metal Removal. *Journal of Membrane Science*, **515**: 230-237 (2016).

[2] Shah I.A., Bilal M., Almanassra I.W., Ihsanullah I., A Comprehensive Review of Graphene Oxide-Based Membranes for Efficient Dye Removal from Water Sources. *Separation and Purification Technology*, **330**: 125-277 (2024).

[3] Zambianchi M., Durso M., Liscio A., Treossi E., Bettini C., Capobianco M.L., Aluigi A., Kovtun A., Ruani G ,.Corticelli F., Brucale M., Palermo V., Navacchia M.L., Melucci M. Graphene Oxide Doped Polysulfone Membrane Adsorbers for the Removal of Organic Contaminants from Water. *Chemical Engineering Journal*, **326**: 130-140 (2017).

[4] Valizadeh S., Naji L., Karimi M. Controlling Interlayer Spacing of Graphene Oxide Membrane In Aqueous Media Using A Biocompatible Heterobifunctional Crosslinker For Penicillin-G Procaine Removal. *Separation and Purification Technology*, **263**: 118-392 (2021).

[5] Pedico A., Fontana M., Bianco S., Kara S., Periolatto M., Carminati S., Pirri C.F., Tresso E., Lamberti A. Graphene Oxide Membranes for Trace Hydrocarbon Contaminant Removal From Aqueous Solution. *Nanomaterials (Basel)*, **10(11)**: (2020).

[6] Wei Y., Zhang Y., Gao X., Ma Z., Wang X., Gao C., Multilayered Graphene Oxide Membranes for Water Treatment: A Review. *Carbon*, **139**: 964-981 (2018).

[7] Zanbily F., Mahmoudians M., Fiber Membrane Containing Graphene Oxide Functionalized With Polyacrylamide And Investigating The Performance of This Membrane in Removing Soluble Species Such as Paint, Salt And Heavy Metals. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **42(3)**: 71-87 (2023).

[8] Deng H., Huang J., Qin C., Xu T., Ni H., Ye P., Preparation of High-Performance Nanocomposite Membranes With Hydroxylated Graphene And Graphene Oxide. *Journal of Water Process Engineering*, **40**: 101-945 (2021).

[9] Yang E., Alayande A.B., Kim C.-M., Song J.-h., Kim I. S. Laminar Reduced Graphene Oxide Membrane Modified With Silver Nanoparticle-Polydopamine For Water/Ion Separation And Biofouling Resistance Enhancement. *Desalination*, **426**: 21-31 (2018).

[10] Fouladvand M., Naji L., Javanbakht M., Investigating The Effect of Graphene Oxide on the Morphology and Electrochemical Properties of Polymer Electrolytes Based on Polyvinylidene Fluoride Polymer For Lithium-Ion Batteries. *Applied chemistry*, **15(54)**: 257-272 (2020).

[11] Gkika D.A., Karmali V., Lambropoulou D.A., Mitropoulos A.C., Kyzas G.Z. Membranes Coated With Graphene-Based Materials: A Review. *Membranes*, **13(2)**: 127 (2023).

[12] Almeida-Naranjo C.E., Guerrero V.H., Villamar-Ayala C.A., Emerging Contaminants and Their Removal From Aqueous Media Using Conventional/Non-Conventional Adsorbents: A Glance at The Relationship Between Materials, Processes and Technologies. *Water*, **15(8)**: 1626 (2023).

[13] Anegbe B., Ifijen I.H., Maliki M., Uwidia I.E., Aigbodion A.I., Graphene Oxide Synthesis And Applications In Emerging Contaminant Removal: A Comprehensive Review. *Environmental Sciences Europe*, **36(1)**: 15-49 (2024).

[14] Ma C., Hu J., Sun W., Ma Z., Yang W., Wang L., Ran Z., Zhao B., Zhang Z., Zhang H., Graphene Oxide-Polyethylene Glycol Incorporated PVDF Nanocomposite Ultrafiltration Membrane With Enhanced Hydrophilicity, Permeability, and Antifouling Performance. *Chemosphere*, **253**: 126-649 (2020).

[15] Liu Z., Wu W., Liu Y., Qin C., Meng M., Jiang Y., Qiu J., Peng J., A Mussel Inspired Highly Stable Graphene Oxide Membrane for Efficient Oil-In-Water Emulsions Separation. *Separation and Purification Technology*, **199**: 37-46 (2018).

[16] Rahmanian A., Naji L., Javanbakht M., Electrochemical Study of Hydrogen Adsorption/Reduction (HAR) Reaction on Graphene Oxide as Electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Hydrogen, Fuel Cell & Energy Storage*, **2(2)**: 99-107 (2015).

[17] Liu Y., Zhang F., Zhu W., Su D., Sang Z., Yan X., Li S., Liang J., Dou S.X., A Multifunctional Hierarchical Porous SiO_2/GO Membrane for High Efficiency Oil/Water Separation and Dye Removal. *Carbon*, **160**: 88-97 (2020).

[18] Han Z.-y., Huang L.-j., Qu H.-j., Wang Y.-x., Zhang Z.-j., Rong Q.-l., Sang Z.-q., Wang Y., Kipper M.J., Tang J.-g., A Review Of Performance Improvement Strategies for Graphene Oxide-Based and Graphene-Based Membranes in Water Treatment. *Journal of Materials Science*, **56**: 9545-9574 (2021).

[19] Sharif S., Ahmad K.S., Rehman F., Bhatti Z., Thebo K.H. Two-Dimensional Graphene Oxide Based Membranes for Ionic And Molecular Separation: Current Status and Challenges. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(4)**: 105-605 (2021).

[20] Peng Y., Yu Z., Li F., Chen Q., Yin D., Min X., A Novel Reduced Graphene Oxide-Based Composite Membrane Prepared Via A Facile Deposition Method for Multifunctional Applications: Oil/Water Separation and Cationic Dyes Removal. *Separation and Purification Technology*, **200**: 130-140 (2018).

[21] Fernández-Márquez M., Pla R., Oliveira A.S., Baeza J.A., Calvo L., Alonso-Morales N., Gilarranz M.A., Improvement Of Water Filtration Performance of Graphene Oxide Membranes On Nylon Support By UV-Assisted Reduction Treatment: Control Of Molecular Weight Cut-Off. *Chemical Engineering Journal*, **449**: 137-807 (2022)

[22] Zhang X., Zhang Z., Zeng Z., Du S., Liu E., Superoleophobic Graphene Oxide/Halloysite Nanotube Composite Membranes For Oil-Water Separation. *Materials Chemistry and Physics*, **263**: 124347 (2021) .

[23] Lim M.-Y., Choi Y.-S., Shin H., Kim K., Shin D.M., Lee J.-C., Cross-Linked Graphene Oxide Membrane Functionalized With Self-Cross-Linkable And Bactericidal Cardanol For Oil/Water Separation. *ACS Applied Nano Materials*, **1(6)**: 2600-2608 (2018).

[24] Jiříčková A., Jankovský O., Sofer Z., Sedmidubský D., Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials (Basel)*, **15(3)**: (2022).

[۲۵] باصری ق.، شریعتی نیاسر.، مولوی ه.، سنتز اکسید گرافن به روش هامرز اصلاح شده و بررسی پایداری آن در سوسپانسیون آبی برای کاربردهای نیروگاهی. *کنفرانس تخصصی نانوتکنولوژی در صنعت برق و انرژی*. (۲۰۱۵).

[26] Talyzin A.V., Mercier G., Klechikov A., Hedenström M., Johnels D., Wei D., Cotton D., Opitz A., Moons E. Brodie Vs Hummers Graphite Oxides For Preparation Of Multi-Layered Materials. *Carbon*, **115**: 430-440 (2017).

[27] Ma J., Ping D., Dong X., Recent Developments Of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review. *Membranes*, **7(3)**: 21-52 (2017).

[28] Zaaba N.I., Foo K.L., Hashim U., Tan S.J., Liu W.-W., Voon C.H., Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Engineering*, **184**: 469-477 (2017).

[29] Ghaseminezhad S.M., Larimi A., Evaluation Of Properties and Performance of Polymeric Membrane Modified With Graphene Oxide. *Basparesh*, **10(4)**: 44-55 (2021).

[30 Liu G., Jin W., Xu N. GRAPHENE-BASED MEMBRANES. *Chemical Society reviews*, **44**: 5016-5030 (2015).

[31 Sun M., Li J., Graphene Oxide Membranes: Functional Structures, Preparation and Environmental Applications. *Nano Today*, **20**: 121-137 (2018).

[32] Wang Z., He F., Guo J., Peng S., Cheng X.Q., Zhang Y., Drioli E., Figoli A., Li Y., Shao L., The Stability of A Graphene Oxide (GO) Nanofiltration (NF) Membrane in an Aqueous Environment: Progress and Challenges. *Materials Advances*, **1(4)**: 554-568 (2020).

[33] Ge R., Huo T., Gao Z., Li J., Zhan X., GO-Based Membranes for Desalination. *Membranes (Basel)*, **13(2)**: 1-27 (2023).

[34] Almarzooqi K., Ashrafi M., Kanthan T., Elkamel A., Pope M.A., Graphene Oxide Membranes For High Salinity, Produced Water Separation By Pervaporation. *Membranes*, **11(7)**: 475-495 (2021).

[35] Abdullah N., Gohari R., Yusof N., Ismail A., Juhana J., Lau W., Matsuura T., Polysulfone/Hydrous Ferric Oxide Ultrafiltration Mixed Matrix Membrane: Preparation, Characterization And Its Adsorptive Removal Of Lead (II) From Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, **289**: 28-37 (2016).

[36] Mukherjee R ,.Bhunia P., De S., Impact Of Graphene Oxide on Removal of Heavy Metals Using Mixed Matrix Membrane. *Chemical Engineering Journal*, **292**: 284-297 (2016).

[37] Al-Maliki R.M., Alsalhy Q.F., Al-Jubouri S., Salih I.K., AbdulRazak A.A., Shehab M.A., Németh Z., Hernadi K., Classification Of Nanomaterials And The Effect of Graphene Oxide (GO) And Recently Developed Nanoparticles on the Ultrafiltration Membrane and Their Applications: A Review. *Membranes (Basel)*, **12(11)**: 1043-1071 (2022).

[38] Zhang Q., Yang H., Zhou T., Chen X., Li W., Pang H. Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Environmental Applications. *Adv Sci (Weinh)*, **9(32)**: 141-167 (2022).

[39] Ma J., Ping D., Dong X., Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review. *Membranes (Basel)*, **7(3)**: 52-81 (2017).

[40] Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S., Modification of Polyethersulfone Membranes–A Review Of Methods. *Progress in Materials Science*, **58(1)**: 76-150 (2013).

[41] Tian Y., Zhou J., He C., He L., Li X., Sui H., The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review. *Processes*, **10(4)**: 738-772 (2022).

[42] Yu L., Han M., He F., A Review of Treating Oily Wastewater. *Arabian journal of chemistry*, **10**: S1913-S1922 (2017).

[43] Liang H., Esmaeili H., Application of Nanomaterials For Demulsification of Oily Wastewater: A Review Study. *Environmental Technology & Innovation*, **22**: 101498-101513 (2021).

[44] Abdulredha M.M., Hussain S.A., Abdullah L.C., Hong T.L., Water-In-Oil Emulsion Stability and Demulsification Via Surface-Active Compounds: A Review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **209**: 109848-109842 (2022).

[45] Jamrozik A., Graphene And Graphene Oxide in the Oil and Gas Industry. *AGH Drilling, Oil, Gas*, **34(3)**: (2017).

[46] Joshi R.K., Alwarappan S., Yoshimura M., Sahajwalla V., Nishina Y., Graphene Oxide: The New Membrane Material. *Applied Materials Today*, **1(1)**: 1-12 (2015).

[47] Tawalbeh M., Al Mojjly A., Al-Othman A., Hilal N., Membrane Separation as a Pre-Treatment Process For Oily Saline Water. *Desalination*, **447**: 182-202 (2018).

[48] Ghorbani M., Vakili M.H., Ameri E., Fabrication And Evaluation of a Biopolymer-Based Nanocomposite Membrane for Oily Wastewater Treatment. *Materials Today Communications*, **28**: 102560 (2021).

[49] Zhang R., Cao J., Liu Y.-n., Guan J., He M., Jiang Z., Metal–Organic Framework-Intercalated Graphene Oxide Membranes for Highly Efficient Oil/Water Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59(38)**: 16762-16771 (2020).

[50] Cai L., Liu Q., Su D., Fan Z., Tong Q., Fu Y., Qiao S., Separation of Emulsified Oil Using Amine-Modified Graphene Oxide Membrane. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **46(1)**: 4095-4106 (2024).

[51] Zhang T., Xiao C., Zhao J., Liu X., Ji D., Zhang H., One-Step Facile Fabrication of PVDF/Graphene Composite Nanofibrous Membrane With Enhanced Oil Affinity for Highly Efficient Gravity-Driven Emulsified Oil/Water Separation and Selective Oil Absorption. *Separation and Purification Technology*, **254**: 117576 (2021).

[52] Xiao X., Yu Z., Zhu X., Wang J., Xiang Q., Sepiolite@ TiO_2/Graphene Oxide Composite Membrane for Long-Term Separation of Oily Wastewater. *Journal of Molecular Structure*, **1273**: 134258 (2023).

[53] Zhao D., Jia M., Li M., Mao H., Ma Z., Zhao Y., Xing W., Fabrication of 1D/2D ATP/GO-COOH Membrane With Low-Resistance Transport Pathways for Highly Efficient Separation Of Oil-In-Water Emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **682**: 132750 (2024).

[54] Wang D., Huang L., Sun H., Li S., Wang G., Zhao R., Zhou S., Sun X., Enhanced Photogenic Self-Cleaning of Superhydrophilic Al_2O_3@GO-TiO_2 Ceramic Membranes For Efficient Separation of Oil-In-Water Emulsions. *Chemical Engineering Journal*, **486**: 150211 (2024).

[55] Han L., Bi H., Huang H., Ye M., Sun J., Sun L., Surface-Engineered Graphene-Based Multi-Level Filter Materials for One-Step Separation of Complex Oil-In-Water Emulsions. *Separation and Purification Technology*, **339**: 126616 (2024).

[56] Guo L., Wen Y., Li F., Tang C., Wang S., WANG Z., He S.a., A Novel Approach for Oil/Water Separation: Integrating Nano-Zno with Graphene Oxide Membranes Via Dopamine and Kh550. *Surfaces and Interfaces*, **51**: 104727 (2024).

[57] Hegab H.M., Elmekawy A., Aubry C., Kallem P., Wadi V.S., Banat F., Hasan S.W., 3D Hierarchical Aquaporin-Like Nanoporous Graphene Membrane With Engineered Tripartite Nanochannels for Efficient Oil/Water Separation. *npj Clean Water*, **7(1)**: 10 (2024).

[58] Feng Z., Xu Y., Ding W., Li Q., Zhao X., Wei X., Hakkarainen M., Wu M., Nano Graphene Oxide Creates A Fully Biobased 3D-Printed Membrane With High-Flux And Anti-Fouling Oil/Water Separation Performance. *Chemical Engineering Journal*, **485**: 149603 (2024).

[59] Xiang B., Gong J., Sun Y., Li J., Robust PVA/GO@MOF Membrane With Fast Photothermal Self-Cleaning Property for Oily Wastewater Purification. *Journal of Hazardous Materials*, **462**: 132803 (2024).

[60] Raju N.M., P S., & George S.C., A Facile Fabrication Of Pu/Rgo/MoS_2 Self-Cleaning Fibrous Membrane For Oil-Water Separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12(2)**: 111979-111998 (2024).

[61] Tan S.L., El Meragawi S., Majumder M., Lau E.V., Superhydrophilic And Underwater Superoleophobic Graphene Oxide-Phytic Acid Membranes for Efficient Separation of Oil-In-Water Emulsions. *Separation and Purification Technology*, **314**: 544-519 (2023).

[62] Ghadiri L., Naji L., Javanbakht M., Fabrication Of High Performance Cation-Exchange Membrane Based On Sodium Tripolyphosphate (Natpp)-Grafted Graphene Oxide for Electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, **330**: 402-416 (2024).

[63] Alammar A., Park S.-H., Williams C.J., Derby B., Szekely G., Oil-In-Water Separation With Graphene-Based Nanocomposite Membranes for Produced Water Treatment. *Journal of Membrane Science*, **603-636**: 118007-118018 (2020).

[64] Venault A., Chiang C.-H., Chang H.-Y., Hung W.-S., Chang Y., Graphene Oxide/PVDF VIPS Membranes For Switchable, Versatile And Gravity-Driven Separation of Oil and Water. *Journal of Membrane Science*, **565**: 131-144 (2018).

[65] Mehranbod N., Khorram M., Azizi S., Khakinezhad N., Modification and Superhydrophilization of Electrospun Polyvinylidene Fluoride Membrane Using Graphene Oxide-Chitosan Nanostructure and Performance Evaluation in Oil/Water Separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(5)**: 1-34 (2021).

[66] Liu Y., Huang Z., He W., Chen M., Tu W., Zhu M., Gan D., Liu S., Multifunctional Stable PDA/RGO/MOFs&SiO_2-COOH Membrane With Excellent Flux and Anti-Fouling Performance for the Separation Of Organic Dye and Oil/Water. *Surfaces and Interfaces*, **33**: 102-183 (2022).

[67] Song N., Gao X., Ma Z., Wang X., Wei Y., Gao C., A Review Of Graphene-Based Separation Membrane: Materials, Characteristics, Preparation and Applications. *Desalination*, **437**: 59-72 (2018)

[68] Abdalla O., Wahab M.A., Abdala A., Mixed Matrix Membranes Containing Aspartic Acid Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Oil-Water Emulsion Separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8(5)**: 104-269 (2020).

[69] Sali S., Mackey H.R., Abdala A.A., Effect Of Graphene Oxide Synthesis Method on Properties and Performanceof Polysulfone-Graphene Oxide Mixed Matrix Membranes. *Nanomaterials*, **9(5)**: 769-785 (2019

[70] Sali S., Mackey H.R., Abdala A.A., Removal Of Heavy Metal Ions Using a Carboxylated Graphene Oxide-Incorporated Polyphenylsulfone Nanofiltration Membrane. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **4(3)**: 438-448 (2018).

[71] Chauhan M.S., Rahul A.K., Shekhar S., Kumar S., Removal of Heavy Metal From Wastewater Using Ion Exchange With Membrane Filtration From Swarnamukhi River in Tirupati. *Materials Today: Proceedings*, **78**: 1-6 (2023).

[72] Maftouh A., El Fatni O., El Hajjaji S., Jawish M.W., Sillanpää M., Comparative Review of Different Adsorption Techniques Used in Heavy Metals Removal in Water. *Biointerface Res. Appl. Chem*, **13**: 1-19 (2023).

[73] Kapepula V.L., Luis P., Removal of Heavy Metals From Wastewater Using Reverse Osmosis. *Frontiers in Chemical Engineering*, **6**: 1-6 (2024).

[74] Hoseinian F.S., Ramshini S., Rezai B., Kowsari E., Safari M., Toxic Heavy Metal Ions Removal From Wastewater by Ion Flotation Using a Nano Collector. *Minerals Engineering*, **204**: 1-20 (2023).

[75] Abdi G., Alizadeh A., Zinadini S., Moradi G., Removal of Dye and Heavy Metal Ion Using A Novel Synthetic Polyethersulfone Nanofiltration Membrane Modified by Magnetic Graphene Oxide/Metformin Hybrid. *Journal of Membrane Science*, **552**: 326-335 (2018).

[76] Saleh T.A., Mustaqeem M., Khaled M., Water Treatment Technologies in Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: A Review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **17**: 100617-100639 (2022).

[77] Kong Q., Preis S., Li L., Luo P., Wei C., Li Z., Hu Y., Wei C., Relations Between Metal Ion Characteristics and Adsorption Performance of Graphene Oxide: A Comprehensive Experimental and Theoretical Study. *Separation and Purification Technology*, **232**: 115956-115964 (2020).

[78] Ayub M., Othman M.H.D., Graphene Oxide-Based Nanofiltration Membranes for Separation of Heavy Metals, in *Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals from Wastewater*, Elsevier. 231-288 (2023).

[79] Liu X., Ma R., Wang X., Ma Y., Yang Y., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., Wang X., Graphene Oxide-Based Materials For Efficient Removal Of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution: A Review. *Environmental Pollution*, **252**: 62-73 (2019).

[80] Deshwal N., Singh M.B., Bahadur I., Kaushik N., Kaushik N.K., Singh P., Kumari K., A Review on Recent Advancements on Removal Of Harmful Metal/Metal Ions Using Graphene Oxide: Experimental and Theoretical Approaches. *Science of the Total Environment*, **858**: 159672-159719 (2023).

[81] Janwery D., Memon F.H., Memon A.A., Iqbal M., Memon F.N., Ali W., Choi K.-H., Thebo K.H., Lamellar Graphene Oxide-Based Composite Membranes for Efficient Separation Of Heavy Metal Ions and Desalination of Water. *ACS omega*, **8(8)**: 7648-7656 (2023).

[82] Ayub M., Othman M.H.D., Chapter 11 - Graphene Oxide-Based Nanofiltration Membranes For Separation Of Heavy Metals, In Emerging Techniques For Treatment Of Toxic Metals From Wastewater, *Elsevier*. 231-288 (2023).

[83] Xi Y.-H., Liu Z., Ji J., Wang Y., Faraj Y., Zhu Y., Xie R., Ju X.-J., Wang W., Lu X., Chu L.-Y., Graphene-Based Membranes With Uniform 2D Nanochannels For Precise Sieving Of Mono-/Multi-Valent Metal Ions. *Journal of Membrane Science*, **550**: 208-218 (2018).

[84] Janjhi F.A., Janwery D., Chandio I., Ullah S., Rehman F., Memon A.A., Hakami J., Khan F., Boczkaj G., Thebo K.H., Recent Advances In Graphene Oxide-Based Membranes For Heavy Metal Ions Separation. *ChemBioEng Reviews*, **9(6)**: 574-590 (2022).

[85] Chen B., Jiang H., Liu X., Hu X., Observation And Analysis of Water Transport Through Graphene Oxide Interlamination. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121(2)**: 1321-1328 (2017).

[86] Aziz F., Yusof, N., Tuning The Oxygen Functional Groups in Graphene Oxide Nanosheets by Optimizing the Oxidation Time. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **131**: 114727-114736 (2021).

[87] Tiwary S.K., Singh M., Chavan S.V., Karim A., Graphene Oxide-Based Membranes For Water Desalination and Purification. *npj 2D Materials and Applications*, **8(1)**: 27-46 (2024).

[88] Jatoi A.H., Ali A., Nadeem A., Phulpoto S.N., Iqbal M., Memon A.A., Yang J., Thebo K.H., High-Performance Asparagine-Modified Graphene Oxide Membranes for Organic Dyes And Heavy Metal Ion Separation. *New Journal of Chemistry*, **48(4)**: 1715-1723 (2024).

[89] Poolachira S., Velmurugan S., Efficient Removal of Lead Ions From Aqueous Solution by Graphene Oxide Modified Polyethersulfone Adsorptive Mixed Matrix Membrane. *Environmental Research*, **210**: 1-10 (2022).

[90] Chowdhury T., Zhang L., Zhang J., Aggarwal S., Removal of Arsenic (Iii) From Aqueous Solution Using Metal Organic Framework-Graphene Oxide Nanocomposite. *Nanomaterials*, **8(12)**: 1062-1079 (2018).

[91] Shahrin S., Lau W.-J., Goh P.-S., Ismail A.F., Jaafar J., Adsorptive Mixed Matrix Membrane Incorporating Graphene Oxide-Manganese Ferrite (GMF) Hybrid Nanomaterial for Efficient As (V) Ions Removal. *Composites Part B: Engineering*, **175**: 107150-107160 (2019).

[92] Solangi A., Yang J., Thebo K.H., Supramolecular Structural-Based Graphene Oxide Lamellar Membrane for Removing Environmental Pollutants from Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62(49)**: 21335-21346 (2023).

[93] Namdar H., Akbari A., Yegani R., Roghani-Mamaqani H., Influence of Aspartic Acid Functionalized Graphene Oxide Presence in Polyvinylchloride Mixed Matrix Membranes on Chromium Removal From Aqueous Feed Containing Humic Acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(1)**: 104685 (2021).

[94] He M., Wang L., Zhang Z., Zhang Y., Zhu J., Wang X., Lv Y., Miao R., Stable Forward Osmosis Nanocomposite Membrane Doped With Sulfonated Graphene Oxide@ Metal–Organic Frameworks For Heavy Metal Removal. *ACS applied materials & interfaces*, **12(51)**: 57102-57116 (2020).

[95] Zhao Z., Ni S., Su X., Gao Y., Sun X., Thermally Reduced Graphene Oxide Membrane With Ultrahigh Rejection of Metal Ions' Separation From Water. *ACS sustainable chemistry & engineering*, **7(17)**: 14874-14882 (2019).

[96] Zheng B., Chu X., Li H., Wu X., Zhao X., Tian Y., Layered Graphene Oxide Membranes Functioned by Amino Acids For Efficient Separation of Metal Ions. *Applied Surface Science*, **546**: 149145-14958 (2021).

[97] Musielak M., Gagor A., Zawisza B., Talik E., Sitko R., Graphene Oxide/Carbon Nanotube Membranes For Highly Efficient Removal of Metal Ions From Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11(31)**: 28582-28590 (2019).

[98] Zhang P., Gong J.-L., Zeng G.-M., Deng C.-H., Yang H.-C., Liu H.-Y., Huan S.-Y., Cross-Linking To Prepare Composite Graphene Oxide-Framework Membranes With High-Flux For Dyes And Heavy Metal Ions Removal. *Chemical Engineering Journal*, **322**: 657-666 (2017).

[99] Sun P., Zhu M., Wang K., Zhong M., Wei J., Wu D., Xu Z., Zhu H., Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes. *ACS Nano*, **7(1)**: 428-437 (2013).

[100] Yang S., Chen C., Chen Y., Li J., Wang D., Wang X., Hu W., Competitive Adsorption Of Pb(ii), Ni(ii), and Sr(ii) Ions on Graphene Oxides: A Combined Experimental And Theoretical Study. *ChemPlusChem*, **80(3)**: 480-484 (2015)

[101] aeedi-Jurkuyeh A., Jafari A.J., Kalantary R.R., Esrafili A., A Novel Synthetic Thin-Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane Modified by Graphene Oxide and Polyethylene Glycol For Heavy Metals Removal From Aqueous Solutions. *Reactive and Functional Polymers*, **146**: 104397-104454 (2020).

[102] Xie Z., Diao S., Xu R., Wei G., Wen J., Hu G., Tang T., Jiang L., Li X., Li M., Huang H., Construction of Carboxylated-Go And Mofs Composites For Efficient Removal of Heavy Metal Ions. *Applied Surface Science*, **636**: 157827-157839 (2023).

[103] Liu W., Wang D., Soomro R.A., Fu F., Qiao N., Yu Y., Wang R., Xu B., Ceramic Supported Attapulgite-Graphene Oxide Composite Membrane For Efficient Removal of Heavy Metal Contamination. *Journal of Membrane Science*, **591**: 117323 (2019).

[104] Maqbool A., Shahid A., Jahan Z., Bilal Khan Niazi M., Ali Inam M., Tawfeek A.M., M Kamel E., Saeed Akhtar M., Development of ZnO-GO-Nio Membrane For Removal of Lead and Cadmium Heavy Metal Ions From Wastewater. *Chemosphere*, **338**: 139622 -139639(2023).

[105] Kadhim R.J., Al-Ani F.H., Al-Shaeli M., Alsalhy Q.F., Figoli A., Removal of Dyes Using Graphene Oxide (GO) Mixed Matrix Membranes. *Membranes*, **10(12)**: 366-390 (2020).

[106] olayman H.M., Hossen M.A., Abd Aziz A., Yahya N.Y., Leong K.H., Sim L.C., Monir M.U., Zoh K.-D., Performance Evaluation of Dye Wastewater Treatment Technologies: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11(3)**: 109610-109635 (2023).

[107] Bal G. Thakur A., Distinct Approaches Of Removal Of Dyes From Wastewater: A Review. *Materials Today: Proceedings*, **50**: 1575-1579, (2022).

[108] Samal K., Mahapatra S., Ali M.H., Pharmaceutical Wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment Technologies, Impact on Environment And Human Health. *Energy Nexus*, **6**: 100076-100094 (2022).

[109] Januário E.F.D., Vidovix T.B., Beluci N.d.C.L., Paixão R.M., Silva L.H.B.R.d., Homem N.C., Bergamasco R., Vieira A.M.S., Advanced Graphene Oxide-Based Membranes As A Potential Alternative For Dyes Removal: A Review. *Science of The Total Environment*, **789**: 147957-147973 (2021).

[110] Abdelhamid A.E., El-Sayed A.A., Khalil A.M., Polysulfone Nanofiltration Membranes Enriched With Functionalized Graphene Oxide For Dye Removal From Wastewater. *Journal of Polymer Engineering*, **40(10)**: 833-841 (2020).

[111] Mahlangu O.T., Mamba G., Mamba B.B., A Facile Synthesis Approach For GO-Zno/PES Ultrafiltration Mixed Matrix Photocatalytic Membranes For Dye Removal In Water: Leveraging the Synergy Between Photocatalysis And Membrane Filtration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11(3)**: 110065-110065 (2023).

[112] Ndlovu L.N., Mokubung K.E., Donga C., Gumbi N.N., Mishra A.K., Nxumalo E.N., Mishra S.B., Dual-Functional Polyvinylidene Fluoride Beta Cyclodextrin-Grafted Graphene Oxide Mixed Matrix Membranes For Removal of Anionic Azo Dyes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-23 (2023).

[113] Jiang J., Wu D., Tian N., Wang M., Huang J., Li R., Wu M., Ni H., Ye P., Preparation Of GO/GOH/MOFs Ternary Blend Membrane and Its Application For Enhanced Dye Wastewater Purification. *Journal of Solid State Chemistry*, **310**: 123028-123049 (2022).

[114] Esfahani M.R., Tyler J.L., Stretz H.A., Wells M.J.M., Effects Of A Dual Nanofiller, Nano-TiO_2 And MWCNT, For Polysulfone-Based Nanocomposite Membranes For Water Purification. *Desalination*, **372**: 47-56 (2015).

[115] Ng L.Y., Chua H.S., Ng C.Y., Incorporation of Graphene Oxide-Based Nanocomposite in the Polymeric Membrane for Water And Wastewater Treatment: A Review On Recent Development. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(5)**: 105994 (2021).

[116] Ahmad H., Zahid M., Rehan Z.A., Rashid A., Akram S., Aljohani M.M., Mustafa S.K., Khalid T., Abdelsalam N.R., Ghareeb R.Y., Preparation of Polyvinylidene Fluoride Nano-Filtration Membranes Modified With Functionalized Graphene Oxide For Textile Dye Removal. *Membranes*, **12(2)**: 224-241 (2022).

[117] ensalah H., Derouich G., Wang X., Alami Younssi S., Bekheet M.F., Graphene-Oxide-Grafted Natural Phosphate Support as a Low-Cost Ceramic Membrane for the Removal of Anionic Dyes from Simulated Textile Effluent. *Membranes*, **13(3)**: 345-453 (2023).

[118] Mahdavi H., Hosseini F., Fabrication Of High-Performance Mixed Matrix Blend Membranes Comprising PES And TPU Reinforced With APTS Functionalized-Graphene Oxide Via VIPS-NIPS Technique For Aqueous Dye Treatment and Antifouling Properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **142**: 104609-104634 (2023).

[119] Dehingia B., Lahkar R., Kalita H., Efficient Removal of Both Cationic and Anionic Dyes From Water Using A Single Rgo/PSS Nanocomposite Membrane With Superior Permeability And High Aqueous Stability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 112393-112443 (2024).

[120] Hou J., Guo S., Graham N., Yu W., Sun K., Liu T., r-HGO/Mxene Composite Membrane With Enhanced Permeability and Rejection Performance For Water Treatment. *Journal of Membrane Science*, **691**: 122216-122235 (2024).

[121] Li Y., Liu Z., Xia S., Han J., Cui Y., Yang K., Zeng Y., Liu X., Xu H., Ultrahigh Separation Property of GO Membrane For Dissolved Organic Compound In High-Salt Brine. *Separation and Purification Technology*, **333**: 125935-125957 (2024).

[122] Jayachitra R., Prasannan A., Lincy V., Tsai H.-C., Hong P.-D., Dual Role of Silk Fabric Functionalized With Polymer/GO-Tungsten Oxide Nanocomposites as Superwettable Membranes And Photocatalysts For Removing Dye Contaminants and Emulsion Separation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **155**: 105294-105332 (2024),

[123] Wu H., Wang L., Xu W., Xu Z., Zhang G. Preparation of a CAB− GO/PES Mixed Matrix Ultrafiltration Membrane And Its Antifouling Performance. *Membranes*, **13(2)**: 241-260 (2023).

[124] Liang Z., Zhao X., Huang W., Qi H., Wang C., Removal Of Antibiotics With Different Charges In Water By Graphene Oxide Membranes. *Water Reuse*, **13(2)**: 220-232 (2023).

[125] Yang Y., Zhao F., Yang L., Zhang J., Park H.-D., Li Z., Chen H., Zhang X., Gao M., Catalytic Degradation Of Bisphenol A (BPA) in Water By Immobilizing Silver-Loaded Graphene Oxide (GO-Ag) In Ultrafiltration Membrane With Finger-Like Structure. *Chemical Engineering Journal*, **474**: 145577-145598 (2023).

[126] Khurana I., Saxena A., Bharti Khurana J.M., Rai P.K., Removal of dyes using graphene-based composites: a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, **228**: 1-17 (2017).

[127] Xie A., Cui J., Yang J., Chen Y., Lang J., Li C., Yan Y., Dai J., Graphene Oxide/Fe(III)-Based Metal-Organic Framework Membrane For Enhanced Water Purification Based On Synergistic Separation And Photo-Fenton Processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **264**: 1-12 (2020).

[128] Mohamat R., Bakar S.A., Mohamed A., Muqoyyanah M., Othman M.H.D., Mamat M.H., Malek M.F., Ahmad M.K., Yulkifli Y., Ramakrishna S., Incorporation Of Graphene Oxide/Titanium Dioxide With Different Polymer Materials And Its Effects on Methylene Blue Dye Rejection And Antifouling Ability. *Environmental Science and Pollution Research*, **30(28)**: 72446-72462 (2024).

[129] Mahdavi H., Zeinalipour N., Kerachian M.A., Heidari A.A., Preparation of High-Performance PVDF Mixed Matrix Membranes Incorporated With PVDF-G-PMMA Copolymer And GO@SiO_2 Nanoparticles For Dye Rejection Applications. *Journal of Water Process Engineering*, **46**: 102560-102575 (2022).

[130] Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., Zhang Y., Hosseini S.M., Shen J., New Mixed Matrix PEI Nanofiltration Membrane Decorated By Glycidyl-POSS Functionalized Graphene Oxide Nanoplates With Enhanced Separation And Antifouling Behaviour: Heavy Metal Ions Removal. *Separation and Purification Technology*, **242**: 116745-116757 (2020).