

غشای الیافی حاوی گرافن اکسید عامل دار شده با پلی اکریلامید و بررسی عملکرد این غشا در حذف گونه‌های محلول از قبیل رنگ، نمک و فلزات سنگین

فاطمه زنبیلی

گروه نانوفناوری، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

مهملدی محمودیان*

گروه نانوفناوری، پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: یکی از راه‌هایی که با توسعه نانوفناوری و الکتروریسی توسعه نسل جدید غشاها پیشنهاد شده است، استفاده از الیاف برای تهیه غشاهای متخلخل می‌باشد. این الیاف به صورت نانوکامپوزیتی نیز قابل تهیه بوده و کارکرد غشاها با اضافه کردن نانوذرات به شدت بهبود می‌یابد. در این مطالعه غشاهای نانوکامپوزیتی الیافی از جنس پلی فنیل سولفون و به روش الکتروریسی ساخته شد. به عنوان افزودنی در غشاهای الیافی از گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده با پلی اکریلامید بهره گرفته شد. برای اصلاح گرافن اکسید، مونومر آکریل آمید با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده در سطح گرافن اکسید، پلیمریزه شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده، گرافن اکسید اصلاح شده با پلی اکریلامید تاکنون در روش الکتروریسی به عنوان افزودنی استفاده نشده و تاثیر آن بر عملکرد غشا مورد مطالعه قرار نگرفته است. گرافن اکسید و غشاهای سنتز شده با آنالیزهای گوناگون، مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند و مشخص شده که افزودن گرافن اکسید اصلاح شده به غشا باعث بهبود خواصی از قبیل هیدروفیلیسیته و شار آب خالص می‌گردد، طوری که زاویه تماس آب در غشاهای حاوی ۰/۵ درصد گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده نسبت به غشای بدون افزودنی به ترتیب ۹ و ۲۱ درجه کاهش نشان داد. میزان تورم در این غشاها به ترتیب ۱۱۰ و ۱۷۵ درصد نسبت به غشای خالی افزایش داشت. شار آب خالص در این غشاها ۲۲۱ و ۳۶۰ به دست آمد که نسبت به غشای خالی بیشتر بود. کارایی غشاها با بررسی حذف نمک‌ها، رنگ‌ها و فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که غشاهای نانوکامپوزیتی به صورت موثرتری می‌توانند این گونه‌ها را حذف نمایند. در حذف نمک‌ها و فلزات سنگین غشای دارای ۰/۱ درصد از گرافن اکسید عملکرد بهینه داشت و در حذف رنگ‌های غشای بهینه دارای ۱ درصد گرافن اکسید اصلاح شده بود.

واژه‌های کلیدی: غشاهای نانوکامپوزیتی الیافی، گرافن اکسید اصلاح شده، الکتروریسی، حذف فلزات و رنگ‌ها

KEYWORDS: Nanofiber nanocomposite membranes, Modified graphene oxide, Electrospinning, Metal removal and dyes

مقدمه

در سال‌های اخیر، فناوری جداسازی غشایی، در پی وقوع بحران کم آبی و افزایش آلاینده‌های آب، مانند یون فلزات سنگین، رنگ‌های سمی، روغن و حلال‌های آلی، به یکی از موضوعات اصلی و مهم پژوهش‌های علمی در سراسر دنیا، تبدیل شده است [۱].

فرآیندهای غشایی به دلیل داشتن مزایای کاربردی از سایر روش‌های جداسازی متمایز هستند. صرفه جویی در مصرف انرژی به دلیل عدم تغییر فاز، حجم کم و عدم نیاز به فضای زیاد، تنوع در شکل و اندازه، افت فشار کم و انتقال جرم زیاد، از جمله‌ی این مزایا هستند. همچنین، بالا بودن راندمان جداسازی برای محلول‌های رقیق، نیاز کم به مواد افزودنی و حلال‌ها، ساده بودن طراحی غشاهای، داشتن چشم انداز عملی برای تولید غشاهایی در مقیاس صنعتی و فواید زیست محیطی، از دیگر مزایای این فرآیندها می‌باشند. با این حال این روش، دارای معایبی از قبیل قطبش غلظتی، انسداد غشاهای، طول عمر کوتاه، دبی شار عبوری و انتخاب پذیری کم و هزینه بالای ساخت، می‌باشد [۲].

نیاز به غشاهایی با مجموعه خواص مطلوب، شامل شار عبوری و انتخاب پذیری بالا و پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی مناسب، محققین را به سمت توسعه غشاهای هیبریدی نانو کامپوزیتی (شامل مواد معدنی و آلی پخش شده در ماتریس پلیمری)، سوق داده است [۳]. تکنولوژی تصفیه بر پایه غشا، نیازمند بهبود عملکرد آن در قالب شار آب خالص، حذف نمک و مقاومت در برابر انسداد است. تا به امروز، پیشرفت‌هایی در مقیاس آزمایشگاهی در زمینه استفاده از نانو موادی از قبیل نانولوله‌های کربنی، گرافن و ژئولیت‌ها، در ساخت و طراحی غشاهای به وسیله فرآیندهای اصلاح یا تهیه، حاصل شده است [۴]. با این وجود، چالش‌هایی در استفاده از این مواد جدید، خصوصاً در مقیاس بزرگتر وجود دارد. بزرگترین چالش، شامل حذف نمک پایین، برای غشاهای بر پایه نانو لوله کربنی [۵] و شار آب پایین، برای غشاهای ژئولیتی است [۶]. در این زمینه از نظر تئوری، ساخت و طراحی غشاهای اصلاح شده با گرافن، نوید بخش بوده است [۷]. همچنین اغلب مقالات منتشر شده‌ی جدید، نقش مثبت غشاهای آمیخته شده با گرافن اکساید را در تصفیه آب را تایید کرده‌اند [۸]. در سال‌های اخیر، از گرافن و اکسید گرافن (GO) به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی عالی، به عنوان یک کلاس جدید از نانو پرکننده‌ها و به دلیل دارا بودن مساحت سطح بالا، آبدوستی بالای سطح، هدایت الکتریکی و خصوصیات مکانیکی مطلوب

هزینه پایین، قدرت مکانیکی بالا و سختی زیاد، در ساخت غشاهای نانو نانو کامپوزیتی، استفاده شده است [۹]. ویژگی‌ها و فراوانی عوامل شیمیایی در ورقه‌های گرافن اکسید، این ورقه‌ها را برای تهیه مواد ارزشمند بر پایه گرافن، بسیار متنوع و چند منظوره ساخته است [۱۰]. تکنیک پلیمریزاسیون انتقال برگشت پذیر افزایشی - جدایشی RAFT یکی از قدرتمندترین روش‌ها برای اصلاح و عامل دار کردن اکسید گرافن است [۱۱]. سازگاری این تکنیک با گستره وسیعی از مونومرها، سهولت انجام و هزینه پایین، باعث می‌شود تا اخیراً این روش بسیار مورد توجه قرار گیرد [۱۲].

در مقایسه با تکنیک‌های متداول ساخت غشا، الکتروریسی به عنوان فرایندی ساده مطرح است که در آن کنترل دقیق شرایط و ویژگی‌های محلول پلیمر، منجر به تولید غشاهایی با عملکرد و کارایی بالا می‌شود. در این تکنیک، شرایط عملیاتی و پارامترهای محلول الکتروریسی، به طور مستقیم، ریخت شناسی غشا حاصل را تعیین می‌کنند [۱۳]. امروزه، غشا الیاف الکتروریسی شده، به سرعت به عنوان گزینه‌ای مناسب و جذاب برای انجام فرآیندهای غشایی با کاربردهای زیست محیطی تبدیل شده است. این توجه به دلیل مزایایی است که استفاده از الیاف در ساخت غشا ایجاد می‌کنند. الیاف به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، سطح فعال بسیار زیادی را در فرایند تصفیه فراهم آورده و نقش مهمی در حذف آلودگی‌ها خواهند داشت و از طرف دیگر این غشاهای به دلیل داشتن تخلخل بالا مشکل شار پایین در غشاهای معمولی را نخواهند داشت. اما باید توجه داشت که به دلیل همین تخلخل بالا، کارایی این غشاهای در جداسازی گونه‌های محلول محدود شده و بنابراین نیاز به بازبینی در تهیه و استفاده از غشا الیاف الکتروریسی شده برای تصفیه آب، با تاکید بر افزودن پرکننده یا تقویت، وجود دارد [۱۴]. استفاده از نانوذرات به عنوان افزودنی در غشاهای الیافی به صورت محدود مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. **ونگی جنگ^۱ و همکاران** [۱۵] غشای پلی وینیلیدین فلوراید و گرافن اکسید را به وسیله الکتروریسی تهیه کردند. هدف از اضافه کردن گرافن اکسید، بهبود خاصیت آبدوستی پلی وینیلیدین فلوراید و همچنین بهبود توانایی ضد انسدادی غشا است. قطر منافذ غشای مورد نظر حدود ۰/۲ میکرومتر می‌باشد که استفاده از آن را به عنوان غشای تصفیه آب ممکن می‌سازد. **خانم کیانی و همکاران** [۱۶] یک غشای پلی فنیل سولفون آبدوست را به وسیله الکتروریسی محلول پلی فنیل سولفون و پلی اتیلن گلیکول را ساختند. افزودن پلی اتیلن گلیکول باعث افزایش تخلخل و مقاومت مکانیکی می‌شود.

(۱) Wongi Jang . et al

این روش به دلیل مزایایی که دارد ساختار خاصی از پلیمر را در سطح گرافن اکسید ایجاد می‌نماید و در بازدهی غشا موثر خواهد بود. بر اساس بررسی‌های انجام شده علیرغم اینکه گرافن اکسید در تهیه غشاهای الیافی نانوکامپوزیتی استفاده شده است، اما گرافن اکسید اصلاح شده برای اولین بار در این مطالعه به عنوان افزودنی در ساختار الیاف وارد شده و عملکرد آن در غشا مورد ارزیابی قرار گرفته است. شایان ذکر است که به دلیل تفاوت‌هایی که در روش‌های بررسی کارایی غشاها توسط گروه‌های پژوهشی گوناگون به کار گرفته می‌شود، مقایسه نتایج حاصل آنچنان منطقی نبوده و نتیجه‌گیری قابل استناد نخواهد بود. لذا در این مطالعه، بر آن شدیم تا گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید را با روش مدنظر در این مطالعه، ساخته و تاثیر آن در کارایی غشا در حذف گونه‌های محلول را بررسی نماییم. این عملکرد با غشاهای فاقد افزودنی نیز مقایسه شده و بدین ترتیب نقش گرافن اکسید اصلاح شده با خود گرافن اکسید و همچنین غشای الیافی بدون افزودنی سنجیده می‌شود. آنالیزهای FESEM^۳ و TGA^۴، تست شار آب خالص، تست حذف نمک، تست حذف رنگینه، تست حذف فلزات سنگین، تست انسداد غشا، محاسبه درصد جذب آب، تخلخل و شعاع متوسط منافذ، زاویه تماس آب، برای مطالعه بر روی غشاهای ساخته شده، مورد بررسی قرار گرفت. کارایی غشاهای ساخته شده در حذف رنگ‌ها و فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد

پودر گرافیت^۵، سولفوریک اسید^۶، فسفریک اسید^۷، آمونیوم نترات^۸، پرمنگنات پتاسیم^۹، آب اکسیژنه^{۱۰}، هیدروکلریک اسید^{۱۱}، پیریدین بدون آب^{۱۲}، ۲-برمو پروپیونیل برماید^{۱۳}، کلروفرم^{۱۴}، پتاسیم-اتیل زانتات^{۱۵}، دی کلرو متان^{۱۶}، آزو بیس ایزوبوتیرونیتیل^{۱۷} (AIBN)، آکریل آمید، دی متیل فرمامید^{۱۸} (DMF)، استون^{۱۹}، اکریلیک اسید^{۲۰}، پلی فنیل سولفون^{۲۱}

در اثر افزودن پلی اتیلن گلیکول زاویه تماس غشا به حدود ۹/۸ درجه کاهش و شار آب افزایش یافت (۷۹۲۰ لیتر بر متر مربع ساعت). از جمله غشاهای پلیمری استفاده شده می‌توان به غشاهای ساخته شده از جنس پلی پروپیلن، تفلون، پلی آمید، پلی ایمید، پلی سولفون و پلی فنیل سولفون اشاره کرد [۱۷]. پلی فنیل سولفون از پلیمرهای گرمانرم می‌باشد که دارای مقاومت مکانیکی عالی، مقاومت حرارتی و خاصیت اکسیداتیو خوب می‌باشد [۱۸]. دمای انتقال شیشه‌ای آن بیشتر از پلی سولفون و نزدیک پلی اترسولفون می‌باشد [۱۹]. در دهه گذشته، پژوهش‌های گسترده‌ای در مورد درک عملکرد میکروفیلتراسیون به وسیله الیاف الکترورسی شده، صورت گرفته است. به طور خاص، غشا الیاف الکترورسی شده (ENMS)^۱، دارای تخلخل زیاد، ساختار به هم پیوسته منافذ باز، نفوذپذیری بالای گاز، رفتار مکانیکی عالی هستند [۲۰]. فرآیند الکترورسی، یک روش بسیار موثر برای ساخت غشاهای آبریز متخلخل است. همچنین، تخلخل بالای غشا الیاف باعث می‌شود که در برنامه فیلتراسیون مایع نسبت سطح به حجم بسیار بالای غشا در دسترس قرار گیرد [۲۱]. بیش از ۱۰۰ نوع پلیمر (طبیعی و مصنوعی)، با موفقیت توسط روش الکترورسی جهت کاربردهای خاص فیلتراسیون، منسوجات و پزشکی به الیاف تبدیل شده‌اند [۲۲].

با توجه به مطالب اشاره شده، تصمیم گرفته شد در این کار پژوهشی غشای الیافی به روش الکترورسی تهیه گردد و از درصد‌های گوناگونی از گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار به عنوان پرکننده و از DMF و NMP به عنوان حلال و با نسبت ثابت ۷۰/۳۰ و از پلی فنیل سولفون به عنوان ماتریس غشا استفاده شده است. گرافن اکسید به دلیل سطح بالا و تعدد گروه‌های عاملی بسیار مستعد اصلاح بوده و نقش موثری در حذف آلودگی‌ها می‌تواند داشته باشد. اصلاح گرافن اکسید با پلی‌اکریلامید می‌تواند به افزایش آبدوستی آن و سرانجام آبدوستی غشا کمک نماید و عملکرد غشا را بهبود دهد. برای اصلاح گرافن اکسید از روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده RAFT^۲ بهره گرفته شد.

(۱) Electrospun nanofiber membranes

(۳) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۵) Graphite

(۷) Phosphoric acid (H₃PO₄)

(۹) Potassium permanganate (KMnO₄)

(۱۱) Hydrochloric acid (HCl)

(۱۳) 2- Bromo-propionyl bromide

(۱۵) Potassium o-ethyl xanthate

(۱۷) Azobisisobutyronitrile

(۱۹) Acetone

(۲۱) Polyphenylsulfone (PPSU)

(۲) Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer

(۴) Thermogravimetric analysis

(۶) Sulfuric acid (H₂SO₄)

(۸) Ammonium nitrate (NH₄NO₃)

(۱۰) Hydrogen peroxide (H₂O₂)

(۱۲) Pyridine without water (C₅H₅N)

(۱۴) Chloroform

(۱۶) Dichloromethane (CH₂Cl₂)

(۱۸) Dimethylformamide

(۲۰) Acrylic acid

طبق دستورالعمل ارائه شده تحت عنوان روش هامرز اصلاح شده^{۱۲} مورد استفاده قرار گرفته‌اند و برای بهبود فرایند اکسیداسیون در سطح گرافیت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در ادامه، در حالی که همزن مغناطیسی در حال چرخش بود، ۲۰ گرم از پودر پرمنگنات پتاسیم، به صورت بسیار آهسته و به تدریج و در مدت یک ساعت، به این مخلوط اضافه شد؛ به صورتیکه دمای مخلوط نباید از ۵ درجه بالاتر می‌رفت. بعد از اتمام مراحل فوق، مخلوط به مدت ۲ ساعت دیگر، تحت همزن مغناطیسی در دمای زیر ۵ درجه قرار گرفت، در این مرحله رنگ مخلوط، سیاه رنگ بود. سپس دمای مخلوط تا ۴۰ درجه افزایش یافت و به مدت یک ساعت با استفاده از همزن برقی، همگن شد، که در این مرحله رنگ مخلوط سبز لجنی بود. سپس دمای این مخلوط، تا ۹۸ درجه افزایش یافت و به مدت یک ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت، که در این مرحله، رنگ مخلوط از سبز لجنی به قهوه‌ای سوخته، تغییر یافت. بعد از اتمام این مدت زمان، مخلوط مورد نظر، قطره قطره به آب مقطر یخ زده با حجم ۴۰۰ میلی لیتر اضافه شد و بعد از گذشت ۵ دقیقه، مخلوط آب اکسیژنه (۱۵ میلی لیتر؛ ۰/۴ مولار)، به آن اضافه گردید. سرانجام، مخلوط مورد نظر، سانتیفریوژ شد و ۴ مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد. سپس یک مرتبه با هیدروکلریک اسید ۵ درصد، تحت شست و شو قرار گرفت و در آخر، ۲ مرتبه با آب دیونیزه، عمل شست و شو، تکرار شد. نمونه بدست آمده، در آون با دمای ۶۰ درجه و به مدت ۲۴ ساعت، تحت خلأ قرار گرفته و خشک شد. رسوب گرافن اکساید بدست آمده، جهت کنترل و بررسی‌های لازم، به بخش دستگاهی ارسال شد [۲۳].

واکنش گرافن اکساید با ۲-برموپروپیونیل برماید

مقدار ۲۵۰ میلی گرم گرافن اکساید در پیریدین بی‌آب (۴۰ میلی لیتر؛ ۰/۴ مول)، پراکنده شد. سپس، ۲-برموپروپیونیل برماید (۳ میلی لیتر؛ ۰/۰۲ مول) در دمای صفر درجه و به آهستگی، به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۳ ساعت، تحت همزن مغناطیسی، در دمای صفر درجه هم زده شد و سپس در دمای اتاق برای ۴۸ ساعت، تحت همزن مغناطیسی، مخلوط گردید. لازم به ذکر است که کل

N-متیل پیرولیدون (NMP)، پروتئین BSA^۲، بافر فسفات^۳، محلول نمک سدیم کلراید^۴ (۱۰۰ ppm)، سدیم سولفات^۵ (۱۰۰ ppm) و منیزیم سولفات^۶ (۱۰۰ ppm)، محلول فلزات سنگین سولفات مس^۷ (۱۵/۲۷ ppm)، نیترات سرب^۸ (۳۷/۵۹ ppm) و نیترات کادمیم^۹ (۲۸/۵۷ ppm)، محلول رنگ متیل اورانژ^{۱۰} و متیلن بلو^{۱۱} (۵۰ ppm)، از شرکت سیگما-آلدریچ (Sigma-Aldrich) تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌ها

دستگاه سونیکیشن (Rocker)، دستگاه سانتیفریوژ، سیلندر نیتروژن، دستگاه الکتروریسندگی، سل نانو فیلتراسیون، دستگاه هدایت سنج (Ohaus ST3100C) و دستگاه اسپکتروفتومتر (WPA biowave)، مورد استفاده قرار گرفته شدند. برای بررسی ساختار و موقعیت شیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی، طیف‌های FT-IR با دستگاه Nexus-۶۷۰ ساخت کمپانی Thermo Nicolet ثبت گردید.

ثبت منحنی‌های ترموگرام برای تعیین پایداری حرارتی غشاهای ساخته شده نانوکامپوزیتی، با استفاده از دستگاه LINSEIS STA PT-۱۰۰۰ انجام گرفت. ثبت طیف‌های UV-Vis برای تست انسداد استاتیک و تست حذف رنگ، با استفاده از دستگاه spectrometer مدل ۸۹۵۳ ساخت کمپانی Agilent انجام شد. نمونه‌های غشا توسط نیتروژن مایع در اندازه‌های مناسب شکسته شده و آنالیز FE-SEM با دستگاه Hitachi Cold Field Emission مدل ۴۱۶۰ صورت گرفت. رسانا بودن سطح نمونه، شرط لازم برای بررسی نمونه در آنالیز FE-SEM است. به همین جهت، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می‌شود.

سنتز گرافن اکساید

مقدار ۵ گرم از پودر گرافیت، به مخلوطی از سولفوریک اسید (۱۰۰ میلی لیتر؛ ۱/۸ مولار) و فسفریک اسید (۱۲ میلی لیتر؛ ۰/۲ مولار) که در یک حمام یخ صفر درجه تحت همزن مغناطیسی قرار داشت، به آهستگی اضافه شد. سپس ۲/۵ گرم آمونیوم نیترات، به طور آهسته و در مدت نیم ساعت، به این مخلوط افزوده شد. این افزودنی‌ها

(۱) N-Methyl-2-pyrrolidone

(۳) Phosphate buffered saline (PBS)

(۵) Sodium Sulfate (Na₂SO₄)

(۷) Copper(II) sulfate (CuSO₄.(H₂O)_x)

(۹) Cadmium nitrate Cd(NO₃)₂

(۱۱) Methylene blue

(۲) Bovine serum albumin

(۴) Sodium chloride salt solution (NaCl)

(۶) Magnesium Sulfate (MgSO₄)

(۸) Lead(II) nitrate (Pb(NO₃)₂)

(۱۰) Methyl orange

(۱۲) Modified Hummers Method

جدول ۱- ترکیب محلول‌های تهیه شده در تهیه غشاها

غشاهای تهیه شده	نوع پرکننده	مقدار پرکننده (% wt)	مقدار پلی فنیل سولفون (% wt)
M ₀	---	۰	۱۵
M _۱	GO	۰/۱	۱۵
M _۲	GO	۰/۵	۱۵
M _۳	Modified-GO	۰/۱	۱۵
M _۴	Modified-GO	۰/۵	۱۵
M _۵	Modified-GO	۱	۱۵

جدول ۲- شرایط اعمال شده در فرآیند الکترورسی برای تهیه غشاها

غشاهای تهیه شده	سرعت (میلی لیتر بر ساعت)	فاصله (سانتیمتر)	ولتاژ (کیلو ولت)
M ₀	۲	۱۴	۱۹/۳
M _۱	۲	۱۵	۲۵/۲
M _۲	۱	۱۳	۲۲/۷
M _۳	۲	۱۴	۱۸/۹
M _۴	۱	۱۲	۲۳/۱
M _۵	۲	۱۱	۲۲/۵



شکل ۱- شماتیک چینش نانوفیلتراسیون [۲۴].

آنالیزهای عملکردی غشا

آزمایش‌های مربوط به بررسی عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی با استفاده از سل نانوفیلتراسیون، صورت گرفت که در شکل ۱، شماتیکی از آن آورده شده است.

تست شار آب خالص (تراوایی)

به منظور بررسی میزان آب‌دوستی سطح نانوغشاهای تهیه شده، از تست شار آب خالص استفاده شد. تمامی آزمایش‌های شار آب خالص،

این عملیات، تحت اتمسفر نیتروژن انجام گرفت. در آخر، به منظور خارج کردن مقدار اضافی ۲-برموپروپیونیل برآمید، رسوب نهایی، ۳ مرتبه با کلروفرم شسته و در خلا خشک گردید.

سنتز عامل RAFT و گرافن اکساید

عامل RAFT در یک بالن ته‌گرد، با مخلوط کردن ۵۰ میلی گرم گرافن اکساید عامل‌دار شده با ۲-برموپروپیونیل برآمید (با نسبت وزنی ۵:۱) و مقدار ۲۵۰ میلی گرم پتاسیم-اتیل زانتات، تهیه گردید. در یک بالن دیگر، ۱/۵ میلی لیتر پیریدین، در دی کلرومتان (۳/۷۵ میلی لیتر؛ ۰/۰۵ مول)، حل شده و مخلوط به ظرف واکنش اضافه و به مدت ۵ دقیقه مخلوط شد. سپس به مدت ۲ روز در دمای اتاق و تحت همزن مغناطیسی، مخلوط گردید. محصول به دست آمده، با ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان، رقیق و سانتریفیوژ و در خلأ به مدت ۴۸ ساعت، خشک شد.

پیوند آکریل آمید روی گرافن اکساید توسط عامل RAFT

در یک شیشه پنی سیلین، ۵۰ میلی گرم گرافن اکساید زانتات و ۳ میلی گرم AIBN در دی متیل فراماید (یک میلی لیتر؛ ۰/۰۱ مول) حل شد. در شیشه دیگر، مقدار ۰/۵ گرم آکریل آمید در ۲ میلی لیتر دی متیل فراماید، حل گردید. (هر دو شیشه، تحت خلأ نیتروژن یا آرگون قرار گرفت). سپس مواد موجود در شیشه دوم توسط یک سرنگ، به شیشه اول اضافه گردید. در ادامه، به مدت ۴۸ ساعت و در دمای ۹۰ درجه و تحت همزن مغناطیسی، برای انجام پلیمریزاسیون، قرار گرفت. محصول بدست آمده، توسط استون شسته و سانتریفیوژ شد. محصول نهایی، تحت خلأ و در دمای ۶۰ درجه، به مدت ۳ روز برای حصول گرافن اکساید عامل‌دار شده با اکریلامید، خشک گردید.

فرآیند الکترورسی

بعد از سنتز گرافن اکساید و گرافن اکساید عامل‌دار شده، محلول مورد استفاده برای انجام فرآیند الکترورسی تهیه گردید. در این مرحله، محلول‌هایی با نسبت متفاوت پرکننده، برای انجام فرآیند الکترورسی طبق جدول ۱ تهیه شدند. لازم به ذکر است، که تمامی درصد پرکننده‌ها، نسبت به ماتریس غشا (مقدار پلی فنیل سولفون) می‌باشد.

بعد از تهیه محلول‌های مورد نظر طبق جدول ۱، فرآیند الکترورسی در شرایط خاص ذکر شده در جدول ۲ برای هر یک از محلول‌ها صورت گرفت.

تست حذف فلزات سنگین

برای انجام آزمایش‌های حذف فلزات سنگین با استفاده از نمونه‌های غشا، از محلول نمک فلزات CuSO_4 ، $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ به ترتیب با غلظت‌های $15/27 \text{ ppm}$ ، $37/59 \text{ ppm}$ و $28/57 \text{ ppm}$ استفاده شد. فشار بکار رفته در تمامی این عملیات، ۵ بار بود. برای تعیین غلظت نمونه‌های عبور یافته از غشاهای بارگذاری شده در سل نانو فیلتراسیون، از روش جذب اتمی استفاده شد.

تست انسداد غشا

برای اجرای تست انسداد غشا، از محلول پروتئین آلبومین گاوی در بافر فسفات (PBS: 50Mm) با pH: 3/7 و 100 ppm ، استفاده شد. این تست به دو صورت ایستا و پویا انجام گرفت.

در نوع ایستا، ابتدا نمونه‌های غشا در اندازه‌های یکسان با سطح مؤثر یک سانتیمتر مربع، برش داده شد و نمونه‌های برش یافته به مدت دو ساعت درون محلول بافر فسفات (PBS) قرار گرفت. بعد از اتمام این مدت، نمونه‌ها از محلول بافر فسفات خارج گشته و هر نمونه به صورت جداگانه درون لوله آزمایشی که درون آن‌ها با ۵ میلی لیتر از محلول پروتئین پر شده بود، درون حمام آب ۳۰ درجه، به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا به تعادل برسد. میزان پروتئین جذب شده روی سطح هر غشا، از روی مقایسه‌ی شدت جذب محلول‌های پروتئین قبل و بعد از آزمایش، تعیین شد. برای اندازه‌گیری شدت جذب، از طیف سنج UV-vis در طول موج ۲۸۰ نانومتر استفاده شد. در نوع پویا که از سل نانو فیلتراسیون برای انجام تست استفاده شد، نمونه‌های غشا در اندازه‌ی مناسب با قسمت بارگذاری دستگاه، برش داده شد. ابتدا در فشار ۵ بار به مدت ۶۰ ثانیه، میزان شارش آب خالص برای آن اندازه‌گیری شد (J_{w1}). سپس سل نانو فیلتراسیون با محلول BSA در محلول (PBS: 50Mm) با pH: 3/7 و 100 ppm پر شده و شارش پروتئین در همان فشار و مدت زمان، مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. در ادامه، پس از شستشوی غشا، دوباره شار آب خالص اندازه‌گیری (J_{w2}) و نسبت بازیابی شار (FRR) با استفاده از معادله ۳ برای غشاها گزارش شد [۲۷].

$$FRR(\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3)$$

تست تورم (جذب آب)

برای انجام تست تورم برای غشاهای نانو کامپوزیتی، ابتدا نمونه‌های غشایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد، سپس وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد (W_D) و در محلول

در یک سلول با جریان عمود بر سطح غشا (مدول صفحه‌ای) با استفاده از غشاهای برش یافته به صورت دایره‌ای با ناحیه سطح مؤثر ۱۲ سانتیمتر مربع برای فیلتراسیون انجام گرفت. فشار خارجی بکار رفته، توسط سیلندر گاز نیتروژن که قادر به تولید فشار تا ۱۲ بار بود، تأمین گردید.

ابتدا غشا، متناسب با اندازه قسمت بارگذاری سل نانو فیلتراسیون، برش یافته و در آن جاگذاری شد. به عنوان محلول خوراک، از آب مقطر استفاده شده و تست شار آب خالص با تنظیم فشار انجام شد. سپس از روی حجم آب خروجی، ناحیه مؤثر غشا و زمان عملکرد، شار آب خالص برای غشا بر حسب لیتر بر متر مربع بر ساعت گزارش شد. این عملیات برای تمامی غشاهای تهیه شده انجام یافته و داده‌های مربوطه یادداشت گردید. برای محاسبه شار آب خالص (Q) بر حسب لیتر بر مترمربع بر ساعت از معادله ۱ استفاده گردید [۲۵].

$$Q = \frac{L}{A \cdot h} \quad (1)$$

در این رابطه، L حجم آب عبوری بر حسب لیتر، A مساحت سطح غشا بر حسب متر مربع و h زمان بر حسب ساعت است.

تست حذف نمک

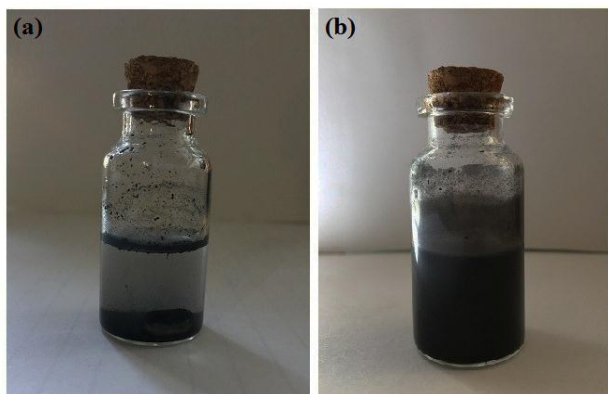
برای انجام تست حذف نمک با استفاده از نمونه‌های غشا، از محلول سه نمک NaCl ، MgSO_4 ، Na_2SO_4 هر کدام به غلظت 1000 ppm استفاده شد. فشار بکار رفته در تمامی این عملیات، ۵ بار بود. برای تعیین غلظت نمونه‌های عبور یافته از غشاهای بارگذاری شده در سل نانو فیلتراسیون، از روش هدایت سنجی استفاده شد [۲۶]. برای این منظور از هدایت سنج Ohaus ST3100C استفاده شد.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، C_p و C_a به ترتیب غلظت محلول نفوذی و غلظت محلول اولیه یا خوراک است.

تست حذف رنگ

برای انجام تست حذف رنگ با استفاده از نمونه‌های غشا، از محلول رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ هر کدام به غلظت 50 ppm استفاده شد. فشار بکار رفته در تمامی این عملیات، ۵ بار بود. برای تعیین غلظت نمونه‌های عبور یافته از غشاها، از طیف سنج UV-vis استفاده شد.



شکل ۲- (a) گرافیت بعد از گذشت ۱/۵ ساعت (b) گرافن اکسید عامل‌دار شده بعد از گذشت دو هفته

در لوله آزمایش‌های مجزا و در ۵ میلی لیتر آب، توسط حمام اولتراسونیک به مدت یک ساعت پراکنده شد. بعد از انجام این مرحله، نمونه‌ها از حمام اولتراسونیک بیرون آورده شد. گرافیت بعد از نیم ساعت، سریعاً شروع به ته‌نشین شدن کرد و در مدت ۱/۵ ساعت به طور کامل ته‌نشین شد، ولی گرافن اکسید عامل‌دار شده بعد از گذشت دو هفته نیز به صورت پراکنده، باقی مانده بود. چون در گرافیت صفحه‌های کربنی روی هم قرار دارند و همچنین فاقد گروه‌های عاملی می‌باشد، سریع شروع به ته‌نشین شدن می‌کند، اما در گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلیمرهای آبدوست، صفحه‌های کربنی از هم فاصله گرفته و عامل‌دار می‌شوند، همچنین بعد از پخش شدن در آب، پایدار شده و مدت زمان بیشتری به صورت پراکنده در آب، باقی خواهد ماند. در این حالت می‌توان نقشی مشابه سورفکتانت‌ها برای پلیمر قرار گرفته در سطح گرافن اکسید در نظر گرفت که باعث پایداری آن‌ها در فاز آبی می‌شود. [۳۰]

بررسی طیف‌های FT-IR گرافیت و گرافن اکسید، گرافن اکسید ۲-برموپروپیونل برماید، گرافن اکسید ۰-اتیل زانتات، گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید

شکل ۳، بررسی ساختار و گروه‌های عاملی در غشاهای نانوکامپوزیتی را با استفاده از طیف‌های FT-IR نشان می‌دهد. در طیف FT-IR گرافن اکسید، پیک پهنی بالای 3000 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های عاملی O-H سطح و همچنین به علت جذب مولکول‌های آب در لایه‌های گرافن اکسید است. نوار 1720 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربوکسیلی (COOH) است. پیک اطراف 1589 cm^{-1} ، تایید کننده وجود گروه اپوکسی، روی گرافن اکسید و نیز ارتعاش خمشی مولکول‌های آب موجود در

خوراک (آب) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و به مدت ۴۸ ساعت آغشته شدند. سپس غشاهای متورم بلافاصله بعد از اینکه مایع غشا با صافی گرفته شد وزن شدند (W_s). سرانجام، میزان تورم با استفاده از معادله ۴ به دست آمد [۲۸].

$$SD(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (4)$$

اندازه گیری زاویه تماس غشاها

برای انجام این تست، ابتدا توسط سرنگ انسولین، روی هر کدام از غشاهای تهیه شده، چند قطره آب جایگذاری شد و سپس توسط دوربین، از جانب آن عکس گرفته شد و با استفاده از نرم‌افزار IMAGE J زاویه سطح تماس آب، اندازه‌گیری شد. با استفاده از زاویه تماس، می‌توان میزان آبدوستی غشا را تعیین کرد؛ بطوری که هر چقدر زاویه تماس کوچک‌تر باشد، بیانگر یک سطح آبدوست و زاویه تماس بزرگتر، بیانگر یک سطح آب‌گریز می‌باشد.

اندازه گیری تخلخل و اندازه شعاع حفرات غشاها

برای اندازه گیری میزان تخلخل و اندازه شعاع حفرات غشاها، به ترتیب از معادله‌های ۵ و ۶ استفاده شد و به منظور کاهش خطای آزمایش و افزایش دقت و صحت، اندازه‌گیری‌ها ۳ بار تکرار شد و میانگین آن‌ها گزارش گردید.

$$\varepsilon = \frac{W_s - W_d}{A \times l \times d_w} \quad (5)$$

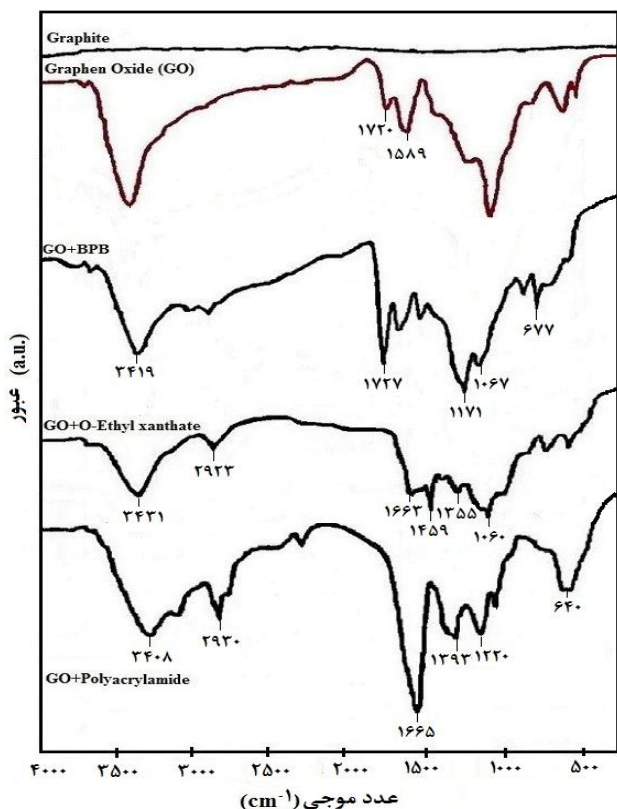
$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (6)$$

که در این دو معادله، ε تخلخل (درصد)، W_s وزن مرطوب غشا (گرم)، W_d وزن خشک غشا (گرم)، A مساحت سطحی غشا (متر مربع)، ضخامت غشا (سانتی متر) و d_w چگالی آب 0.998 (گرم بر سانتی متر مکعب)، شعاع حفرات غشا (نانومتر)، η ویسکوزیته آب $10^{-4} \times 1/9$ (پاسکال ثانیه)، Q حجم آب خالص نفوذ یافته در واحد زمان (مترمکعب بر ثانیه) و ΔP فشار عملیاتی (۵ بار) می‌باشد [۲۹].

نتیجه‌ها و بحث

تایید سنتز گرافن اکسید عامل‌دار شده از گرافیت، به روش پراکنده سازی در آب مقطر

برای تایید سنتز گرافن اکسید از گرافیت، مقدار 0.05 گرم از هر دو نمونه گرافیت و گرافن اکسید عامل‌دار شده، بطور جداگانه



شکل ۳- طیف‌های FT-IR گرافیت و گرافن اکسید سنتز شده، گرافن اکسید ۲-بروموپروپیونیل برآمید، گرافن اکسید ۰-اتیل زانتات، گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید

بررسی منحنی TGA گرافیت، گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید

با توجه به شکل ۵ (a)، گرافیت از پایداری حرارتی بالایی برخوردار بوده و ترموگرام آن در دماهای بالای ۸۰۰ درجه سلسیوس شروع به تخریب می‌کند که این تخریب مربوط به ساختار آروماتیک لایه‌های گرافنی در این ترکیب است. در ترموگرام گرافن اکسید کاهش وزنی در دماهای پایین تر از ۱۰۰ درجه سلسیوس وجود دارد که خارج شدن آب جذب شده سطحی را نشان می‌دهد. تخریب‌های رخ داده در دماهای ۲۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب به دلیل خارج شدن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل به صورت گازهای فرار و تخریب ساختار آروماتیک گرافن اکسید است. مشاهده می‌شود که پایداری حرارتی گرافن اکسید در مقایسه با گرافیت به صورت قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا کرده است. در گرافن اکسید اصلاح شده با پلی‌اکریلامید، الگوی تخریب حرارتی ماده دچار تغییر شده و کاهش پیک پیوسته‌ای را از دماهای زیر ۱۰۰ درجه نشان می‌دهد. این تغییر الگوی تخریب، علاوه بر نشان دادن پایداری حرارتی مواد، می‌تواند دلیل محکمی برای اثبات اصلاح گرافن اکسید با پلیمر باشد.

ماتریس گرافن اکسید است؛ در حالیکه طیف FT-IR گرافیت، بدون پیک خاصی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که گرافیت، بطور موثری به گرافن اکسید، تبدیل شده است.

در طیف مربوط به گرافن اکسید ۲-بروموپروپیونیل برآمید، پیک 3419 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H کربوکسیلیک، روی گرافن اکسید می‌باشد. پیک 1727 cm^{-1} و 1717 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه استری بوده و همچنین پیک 1067 cm^{-1} مربوط به C-O می‌باشد. پیک 677 cm^{-1} ، بیانگر پیوند C-Br است.

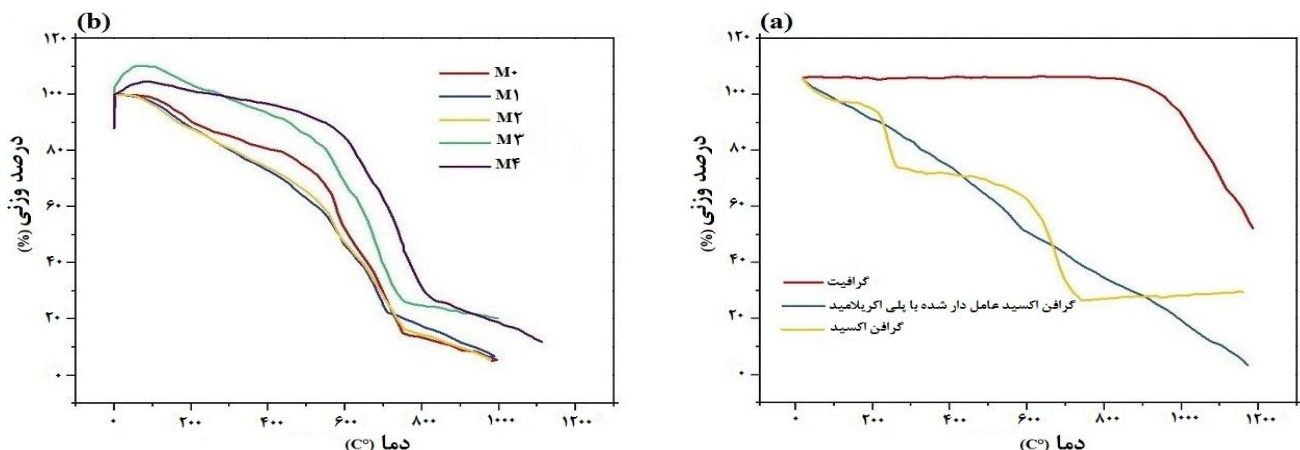
در طیف مربوط به گرافن اکسید حاوی اتیل زانتات، پیک 3431 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه O-H و پیک 2923 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاشات کششی گروه C-H می‌باشد. پیک 1663 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه استری می‌باشد. پیک 1459 cm^{-1} و پیک 1355 cm^{-1} ، به ترتیب، مربوط به C=S و O-CS می‌باشند. پیک 1060 cm^{-1} بیانگر CS_2 است. در گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریل‌آمید، پیک 3408 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه O-H و پیک 2930 cm^{-1} ، بیانگر ارتعاشات کششی گروه C-H می‌باشد. پیک 1665 cm^{-1} ، مربوط به گروه کربونیل آمید می‌باشد. پیک 1393 cm^{-1} ، مربوط به CH_2 و پیک 1220 cm^{-1} ، بیانگر پیوند C-N و پیک زیر 1000 cm^{-1} مربوط به گروه آمید (NH-C=O) می‌باشد. مهم‌ترین تفاوت مشاهده شده در طیف FT-IR گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید در مقایسه با خود گرافن اکسید ناپدید شدن پیک گروه کربونیل در 1720 cm^{-1} و ظاهر شدن پیک قوی در 1665 cm^{-1} است که مربوط به ایجاد گروه عاملی آمیدی می‌باشد و وجود پلی‌اکریلامید را اثبات می‌کند [۳۱] [۳۲].

بررسی تصویر FE-SEM گرافیت، گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید

از مقایسه تصویر FE-SEM نشان داده شده در شکل ۴ مشخص می‌شود که در صفحات گرافیت سطح لایه‌ها صاف بوده و لایه‌های گرافیتی روی هم قابل تشخیص می‌باشند، در صورتی که در گرافن اکسید در اثر واکنش‌های شدید اکسایش-کاهش و ایجاد گروه‌های عاملی گوناگون، این لایه‌ها از هم فاصله گرفته و تعداد لایه‌های گرافنی در کنار هم، نیز کمتر می‌شود. در گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریل‌آمید، کاملاً واضح است که لایه‌های گرافن اکسید با پلی‌اکریلامید پوشیده شده است و لایه‌های مجزا مشابه آن چیزی که در گرافیت و گرافن اکسید دیده می‌شوند، قابل تشخیص نیست.



شکل ۴- تصاویر FE-SEM گرافیت، گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید



شکل ۵ (a): منحنی TGA گرافیت، گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید، (b): منحنی TGA غشای پلی‌فنیل سولفون و غشاهای پلی‌فنیل سولفون حاوی پرکننده گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید

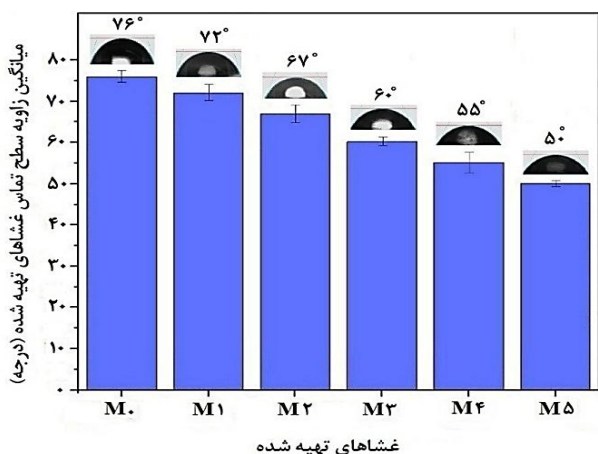
فرآیند الکترورسی

در فرآیند الکترورسی، کنترل پارامترهای مربوط به محلول پلیمری، مهم‌تر از کنترل سایر پارامترها می‌باشد. شرایط بهینه استفاده شده در فرآیند الکترورسی شامل غلظت ۱۵ درصد وزنی از پلی‌فنیل سولفون و مخلوط حلال‌های DMF و NMP بود که ضمن تامین ویسکوزیته مناسب محلول الیافی پایدار با قطری یکنواخت را پدید آورد. فاصله بهینه نازل از صفحه جمع‌کننده در حدود ۱۵ سانتیمتر و اختلاف ولتاژ اعمال شده ۲۰ KV بود. دردهای بالاتر از ۰/۵ درصد وزنی از گرافن اکسید و ۱ درصد وزنی از گرافن اکسید اصلاح شده با پلی‌اکریلامید قابل استفاده نبود، چون در حین فرآیند الکترورسی رسوب می‌کرد و الیاف یکنواختی حاصل نمی‌شد.

آنالیز تصاویر FE-SEM مربوط به غشاهای تهیه شده

برای بررسی ریخت شناسی نانو الیاف شکل گرفته و غشاهای ساخته شده از این الیاف تصاویر FE-SEM تهیه شده و در شکل ۶

پایداری حرارتی غشاهای ساخته شده نانو کامپوزیتی حاوی گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده نیز مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۵ (b)). از مقایسه منحنی TGA غشاهای تهیه شده، مشخص می‌شود که با افزایش درصد وزنی گرافن اکسید (نسبت به وزن پلیمر ماتریس)، پایداری حرارتی غشا، کمی کاهش می‌یابد. از این امر می‌توان نتیجه گرفت که پایداری حرارتی گرافن اکسید از پلی‌فنیل سولفون کمتر می‌باشد و باعث کاهش جزئی پایداری حرارتی کل غشا می‌شود. بطوری که غشای حاوی ۰/۵ درصد وزنی گرافن اکسید، کمترین پایداری حرارتی را در بین غشاهایی پلی‌فنیل سولفون خالص، بیشترین پایداری حرارتی را در بین غشاهایی که از گرافن اکسید به عنوان پرکننده استفاده شده است، را دارد. همچنین مشاهده می‌گردد که اضافه شدن گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید باعث بهبود پایداری حرارتی غشاها شده است که احتمالاً پوشش گرافن اکسید با پلیمر باعث پراکندگی بهتر آن در ماتریس پلی‌فنیل سولفون شده و به صورت موثری در جذب و پخش حرارت عمل کرده و پایداری حرارتی ماتریس را بهبود بخشیده است.



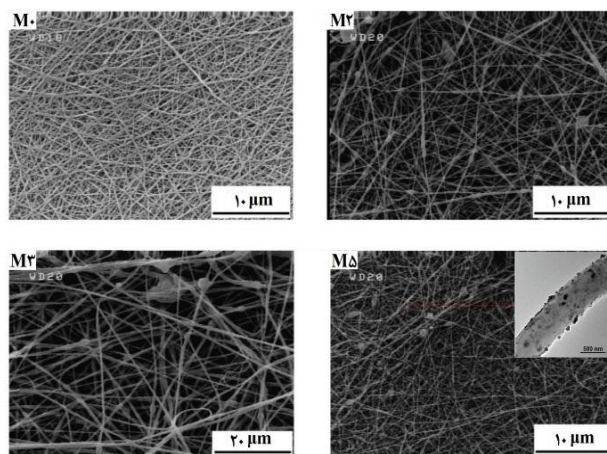
شکل ۷- میانگین زاویه سطح تماس غشاهای تهیه شده

با پلی اکریلامید، زاویه تماس غشاها کاهش می‌یابد؛ بطوری که غشای حاوی ۱ درصد گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی اکریلامید، دارای کمترین زاویه تماس می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که با افزایش گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی اکریلامید میزان آب‌دوستی غشاهای موردنظر، بهبود می‌یابد. این بهبود آبدوستی غشا می‌تواند کارایی غشا در عبور دادن آب (شار آب) و نیز جذب گونه‌های محلول، بهبود دهد.

تورم (جذب آب)، تخلخل و شعاع متوسط منافذ

برای بررسی میزان آبدوستی ماتریس غشاها تست تورم انجام گرفت و میزان آب جذب شده در جدول ۳ بر حسب درصد، آورده شد. هر چه آب جذب شده در فرایند تورم بیشتر باشد، نشان دهنده آبدوستی بیشتر غشا می‌باشد. با توجه به جدول ۳ مشخص می‌شود که با افزایش گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی اکریلامید، میزان جذب آب افزایش یافته است. کمترین تورم در غشای خالص پلی فنیل سولفون و بیشترین میزان تورم در غشاهای حاوی درصدهای بالاتر از افزودنی‌ها دیده شده است. بنابراین گرافن اکسید نه تنها در افزایش آبدوستی سطح غشاها موثر است؛ بلکه باعث بهبود آبدوستی ماتریس غشا نیز می‌گردد. آبدوستی غشاهای حاوی گرافن اکسید عامل‌دار شده بیشتر از غشاهای دارای گرافن اکسید است و این پدیده به دلیل اصلاح سطح گرافن اکسید با پلی اکریلامید است که پلیمری کاملاً آبدوست می‌باشد.

همچنین با توجه به جدول ۳، مشخص می‌شود که با افزایش گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی اکریلامید، میزان تخلخل افزایش می‌یابد. افزایش تخلخل در غشاهای حاوی گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی اکریلامید، نسبت به غشاهای دارای



شکل ۶- تصاویر شکل ۶- FE-SEM الیاف در سطح غشاهای تهیه شده، تصویر TEM نمونه M5

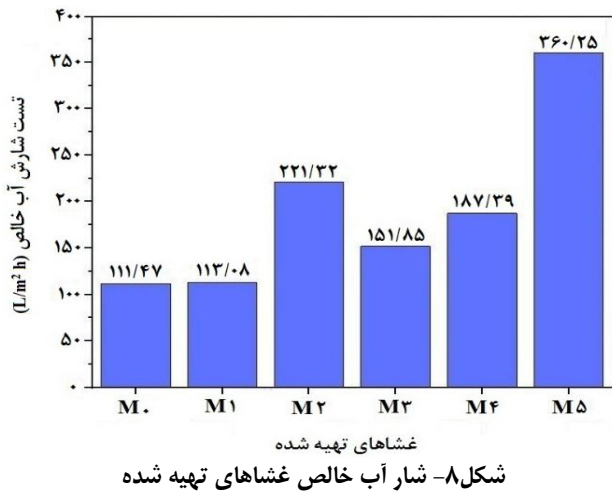
آورده شد. همانطور که مشاهده می‌شود، فیلم ساخته شده از نانو الیاف پلی فنیل سولفون M₀ سطحی کاملاً صاف و قطری یکنواخت دارند و قطر متوسط الیاف ۷۵۰ نانومتر است. در غشای M₂ که حاوی ۰/۵ درصد وزنی از گرافن اکسید است، زواندی بر روی الیاف قابل مشاهده است که می‌توان این برجستگی‌ها را به حضور گرافن اکسید نسبت داد. به علاوه دیده می‌شود که در این فیلم قطر الیاف یکنواختی کمتری داشته و در حدود ۸۰۰ نانومتر است. فیلم M₃ الیاف دارای ۰/۱ درصد وزنی از گرافن اکسید عامل‌دار شده را نشان می‌دهد و تعداد ذرات تشخیصی بر روی الیاف کمتر است، در صورتی که در غشای M₅ تعداد این ذرات بیشتر بوده و به وضوح بر روی نانو الیاف قابل تشخیص است. مشاهده می‌گردد که ریخت شناسی الیاف در فیلم های حاوی گرافن اکسید اصلاح شده مشابه فیلم دارای گرافن اکسید است و قطر الیاف چندان دچار تغییر نشده است، لذا می‌توان گفت که اصلاح سطح گرافن اکسید ظاهر الیاف را تحت تاثیر قرار نمی‌دهد و بنابراین تاثیر پارامترهایی از قبیل قطر الیاف و مساحت سطح ناشی از تغییر آن در بررسی عملکرد غشاها قابل چشم پوشی است.

برای بررسی نحوه پراکندگی گرافن اکسید اصلاح شده در الیاف از نمونه M₅ تصویر TEM نیز تهیه گردید که همراه تصویر FE-SEM آورده شده است. مشاهده می‌گردد که نانو ساختارهای گرافن اکسید اصلاح شده با پراکندگی یکنواختی در داخل و سطح الیاف توزیع شده است و تصاویر FE-SEM را تایید می‌کند.

بررسی عملکرد غشا

زاویه تماس آب

با توجه به زاویه تماس غشاهای تهیه شده (شکل ۷)، مشخص می‌شود که با افزایش گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده



جدول ۳- درصد جذب آب، تخلخل و شعاع متوسط منافذ برای غشاهای تهیه شده

غشاها	جذب آب (%)	تخلخل (%)	شعاع متوسط حفرات (nm)
M ₀	۶/۲۵	۸/۰۱	۲۱/۴۴
M _۱	۷/۳۵	۱۱/۱۳	۴۲/۴۰
M _۲	۱۳/۱۵	۱۸/۲۱	۵۰/۲۶
M _۳	۱۳/۰۴	۲۱/۸۵	۲۵/۸۷
M _۴	۱۷/۲۰	۴۵/۲۲	۴۱/۷۰
M _۵	۲۰/۸۹	۲۸/۰۵	۴۷/۷۶

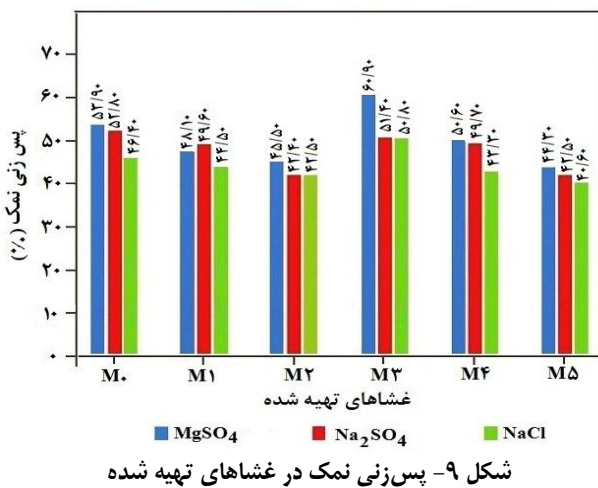
گرافن اکسید، بیشتر می‌باشد. این تخلخل می‌تواند به دلیل غیر یکنواختی الیاف تهیه شده در غشاهای نانوکامپوزیتی باشد. اندازه منافذ محاسبه شده نیز نشان می‌دهد که غشاهای دارای افزودنی نسبت به غشای خالص دارای منافذ بزرگتری است. این منافذ بزرگتر از یک سو، ممکن است کارایی غشا در جداسازی گونه‌های محلول را کاهش و از طرف دیگر شار آب را بهبود دهد.

شار آب خالص

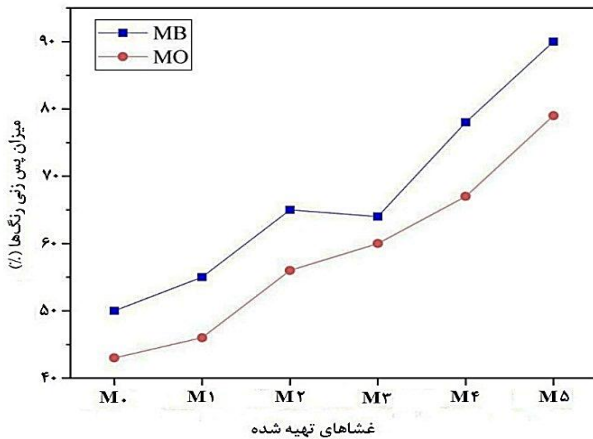
داده‌های حاصل از تست شارش آب خالص برای غشاهای مورد نظر در شکل ۸ نشان داده شده است. تست‌ها در فشار ۵ بار اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به شکل ۷، شار آب خالص تمامی غشاهای نسبت به غشای پلی‌فنیل سولفون خالص، افزایش یافته است. این امر نشان می‌دهد که با افزایش پرکننده به غشای پلی‌فنیل سولفون میزان منافذ و قطر آن‌ها افزایش می‌یابد. غشای حاوی ۱ درصد گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی‌اکریلامید، بیشترین افزایش شار و غشای حاوی ۰/۱ درصد گرافن اکسید، کمترین افزایش شار را نسبت به غشای پلی‌فنیل سولفون، از خود نشان می‌دهند. در این تست نیز شار آب خالص غشاهای حاوی گرافن اکسید اصلاح شده بیشتر است و با نتایج آزمون‌های تخلخل سنجی و آبدوستی همخوانی دارد.

تست حذف نمک

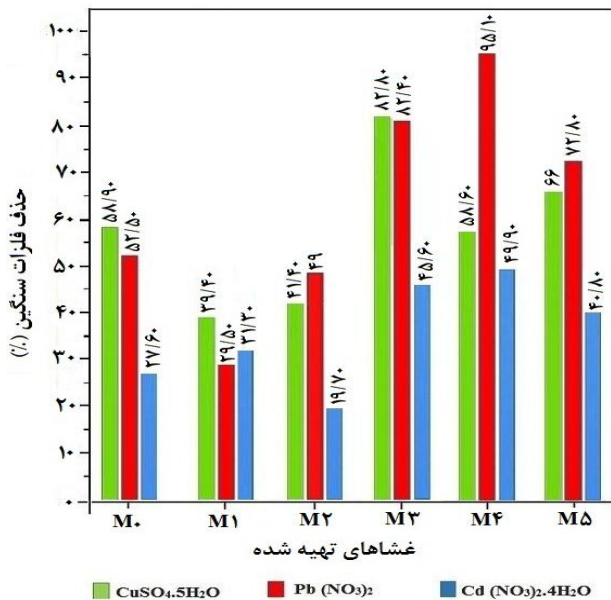
در حذف نمک‌ها، فلزات سنگین و رنگ‌ها توسط غشا پارامترهای زیادی می‌توانند روی نتیجه موثر واقع شوند. این پارامترها عبارتند از، اندازه منافذ غشا، اندازه‌گیری میزان برهم کنش‌های بین غشا و یون‌های فلزی که شامل انواع جاذبه و دافعه الکترواستاتیک است، پدیده پلاریزاسیون غلظتی در سطح غشا و ... نتایج حذف نمک‌های NaCl، Na₂SO₄ و MgSO₄ در شکل ۹ نشان داده شده است. باید توجه داشت که در تفسیر نتایج باید پارامترهای موثر مدنظر قرار گیرند. حذف گونه‌های محلول در غشاهای



از طریق مکانیزم‌های گوناگونی صورت می‌گیرد که در این راستا اندازه منافذ غشا و برهمکنش‌های رخ داده بین مواد تشکیل دهنده غشا و گونه محلول بیشترین تاثیر را کارایی حذف خواهند داشت. با اضافه شدن گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده، تخلخل و اندازه منافذ بیشتر شده است که نتیجه منفی در کارایی حذف خواهد داشت. از طرف دیگر با توجه به افزایش گروه‌های عاملی قطبی برهمکنش این گروه‌ها با گونه‌های محلول بیشتر شده و به بهبود کارایی غشاهای کمک می‌کنند. بنابراین این دو پارامتر در جهت عکس هم عمل می‌کنند. در بررسی عملکرد غشاهای در حذف نمک‌ها مشاهده می‌گردد که غشای خالص، عملکرد بهتری نسبت به غشاهای M_۱ و M_۲ از خود نشان می‌دهد. این کاهش کارایی به دلیل افزایش منافذ غشا اتفاق افتاده است و نشان می‌دهد که حذف نمک‌ها بیشتر در کنترل خاصیت غربالگری غشا می‌باشد. به عبارتی می‌توان گفت که در غشاهای حاوی گرافن اکسید



شکل ۱۰- میزان پس زنی رنگ‌های متیلن بلو (MB) و متیل اورانژ (MO) توسط غشاهای



شکل ۱۱- درصد حذف فلزات سنگین گوناگون توسط غشاهای تهیه شده

حذف فلزات سنگین

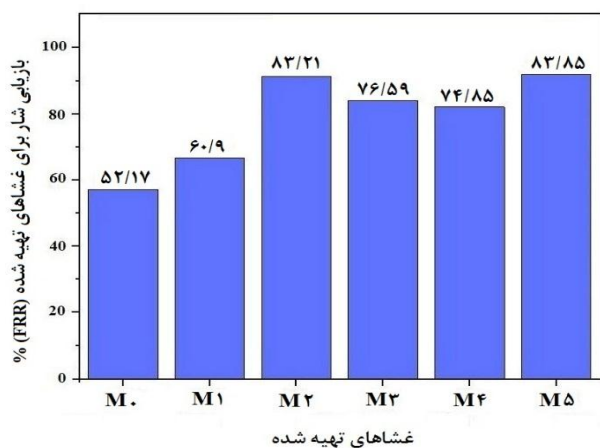
برای بررسی کارایی غشاهای در حذف فلزات سنگین نمک‌های سولفات مس ۵ آبه، نیترات سرب و نیترات کادمیوم ۴ آبه مورد استفاده قرار گرفتند. محلول آبی نمک این فلزات از غشا عبور داده شد و نتایج حذف در شکل ۱۱ نشان داده شد. همان‌طور که از نتایج مشخص است کارایی غشاهای حاوی گرافن اکسید نسبت به غشای تشکیل شده از الیاف پلی فنیل سولفونی افت داشته است. این کاهش کارایی به دلیل افزایش اندازه منافذ غشا و عدم توانایی گروه‌های عاملی گرافن اکسید در تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های فلزات سنگین است. در صورتی که در غشاهای حاوی گرافن اکسید عامل‌دار شده با

افزایش اندازه منافذ تاثیر برهمکنش‌ها را خنثی کرده است. در غشاهای حاوی گرافن اکسید اصلاح شده راندمان در غشای M₃ بهبود یافته است و در بقیه غشاهای مجددا کاهش دارد. این افزایش در غشا ممکن است به دلیل برقراری برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین یون‌ها و غشا رخ داده باشد و نقش گرافن اکسید اصلاح شده در حذف فعال نمک‌ها را نشان می‌دهد، ولی با افزایش درصد افزودنی‌ها و بزرگ شدن منافذ تاثیر منفی آن بر برهمکنش‌های الکترواستاتیک غلبه کرده و راندمان کاهش می‌یابد. [۳۳]

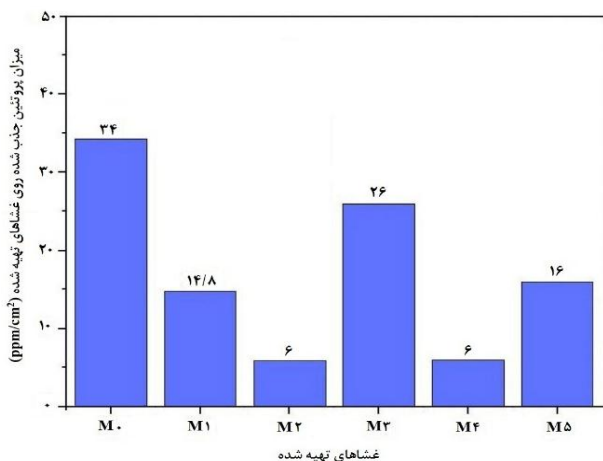
در بررسی تاثیر نوع نمک‌ها بر روی راندمان حذف مشاهده می‌گردد که بیشترین مقدار حذف مربوط به نمک MgSO₄ و کمترین راندمان در NaCl دیده می‌شود که با توجه به اندازه آنیون‌ها و مکانیزم غربالگری غشا در حذف آن‌ها، قابل توجیه است، به طوری که آنیون سولفات اندازه بزرگتری نسبت به کلرید داشته و کمتر از غشا عبور می‌کند. از طرف دیگر با توجه به بار منفی سطح غشا که مربوط به ماهیت پلی فنیل سولفون است، دافعه الکترواستاتیک بیشتر آنیون سولفات با سطح غشا می‌تواند دلیل دیگری برای حذف بهتر آن باشد.

حذف رنگ‌ها

در بررسی میزان حذف رنگ‌ها، اندازه منافذ غشا و برهمکنش رنگ‌های با سطح غشا دارای بیشترین تاثیر می‌باشد. نتایج به دست آمده برای حذف رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که قابل مشاهده است غشاهای متیلن بلو را به نحو موثرتری نسبت به متیل اورانژ حذف کرده‌اند. با توجه به وزن مولکولی تقریباً مشابه این دو رنگ مکانیزم غربالگری و اندازه منافذ غشا نمی‌تواند پارامتر تاثیرگذار در این تفاوت عملکرد باشد. باید توجه داشت که متیلن بلو دارای بار مثبت و متیل اورانژ بار منفی دارد. بنابراین حذف موثرتر متیلن بلو را می‌توان به برهمکنش متفاوت آن با سطح غشا مرتبط دانست. غشای پلی فنیل سولفون دارای بار سطحی منفی می‌باشد و افزودن گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده میزان بار منفی سطح را تشدید می‌کند. نیروی جاذبه الکترواستاتیک متیلن بلو با سطح غشا می‌تواند به حذف موثرتر آن کمک کند. از طرف دیگر غشاهای حاوی گرافن اکسید عامل‌دار شده با پلی اکریلامید دارای راندمان بهتری نسبت به غشای خالص و نیز غشاهای دارای گرافن اکسید است. احتمالاً گروه‌های عاملی قطبی روی پلی اکریلامید با برقراری برهمکنش‌های هیدروژنی توانسته به جذب بیشتر رنگ‌ها کمک نماید.



شکل ۱۲- بازیابی شار برای غشاهای تهیه شده

شکل ۱۳- میزان پروتئین جذب شده روی غشاهای تهیه شده (ppm/cm²)

مقایسه

عملکرد غشاهای تهیه شده در این مطالعه، با مشابه ترین انواع غشاهای تهیه شده توسط محققان دیگر مقایسه شد. نتایج در جدول ۴ خلاصه شده است. بررسی های انجام شده نشان داد که اکسید گرافن [۳۱] [۲۷]، به عنوان یک افزودنی در غشاها استفاده شده‌اند و اهداف گوناگونی در این مطالعات دنبال شده است. با این حال، هیچ یک از این مطالعات به طور جامع عملکرد غشاء را در حذف نمک‌ها، فلزات سنگین و رنگ‌ها بررسی نکرده‌اند. همچنین، عملکرد غشاهای ساخته شده در این مطالعه، قابل قبول بوده و به طور قابل توجهی در مقایسه با غشای خالی، بهبود یافته است. نکته قابل ذکر دیگر این است که تعداد مقالات مربوط به غشاهای الیافی دارای گرافن اکسید محدود بوده و گرافن اکسید عامل دار شده با پلیمر در این کاربرد مورد استفاده قرار نگرفته است.

پلی‌اکریلامید، امکان تشکیل کمپلکس بین گروه‌های آمیدی و کاتیون‌های فلزات سنگین وجود دارد و علی‌رغم افزایش اندازه منافذ، کارایی غشاها در حذف کاتیون‌ها بهبود پیدا کرده است. با این وجود در غشاهای M₄ و M₅ تاثیر منفی اندازه بزرگ تر منافذ باعث کاهش راندمان گردیده است. با مقایسه راندمان حذف نمک‌ها، مشخص می‌گردد که غشاهای الیافی حاوی گرافن اکسید کاتیون سرب را بصورت موثرتری حذف کرده است که به دلیل اندازه بزرگ تر این کاتیون و نیز برقراری برهمکنش‌های موثرتر گروه‌های آمیدی با آن است.

تست انسداد پویا و استاتیک

برای محاسبه میزان انسداد غشاهای تهیه شده، دو روش پویا (دینامیک) و ایستا (استاتیک) مورد استفاده قرار گرفت که نتایج آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ گزارش شده است. نسبت بازیابی شار (FRR%) معیاری برای بررسی انسداد پویا در غشاها است و بررسی‌ها نشان می‌دهد که میزان بازیابی شار همه غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای پلی‌فنیل سولفون، افزایش یافته است. به عبارتی دیگر با افزودن پرکننده، بازیابی شار، افزایش یافته است. دلیل این امر، افزایش هیدروفیلیسیته غشا و تمایل کمتر ته نشینی پروتئین آلبومین گاوی در سطح غشا است. و بدین ترتیب شستشوی غشاها نیز راحت تر انجام می‌گیرد. در بین غشاهای آمیخته شده با گرافن اکسید، غشای حاوی ۰/۵ درصد گرافن اکسید، بیشترین میزان بازیابی شار را داشته و همچنین در بین غشاهای آمیخته شده با گرافن اکسید عامل‌دار شده، غشای حاوی ۱ درصد گرافن اکسید عامل‌دار، بیشترین میزان بازیابی شار را دارد؛ بطوری که بیشترین میزان بازیابی شار را در بین کل غشاها، به خود اختصاص داده است. سایر غشاهای آمیخته شده با گرافن اکسید عامل‌دار، نیز افزایش قابل توجهی در میزان بازیابی شار، نشان می‌دهند. در بررسی انسداد استاتیک، با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی جذب UV-vis، جذب محلول پروتئین بووین سرم آلبومین (BSA) که غلظت محلول تهیه شده آن ۱۰۰ ppm بود، اندازه‌گیری شد. سپس غلظت پروتئین در محلول حاوی هر یک از نمونه‌ها تعیین و سرانجام مقدار پروتئین جذب شده در سطح غشا اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل ۱۳ نشان داده شده است. در این تست نیز مشاهده می‌گردد که بیشترین میزان جذب پروتئین مربوط به غشای خالص پلی‌فنیل سولفونی است و با افزایش محتوای نانوذرات در الیاف میزان پروتئین جذب شده کاهش یافته است. البته میزان پروتئین جذب شده در غشای M₅ دارای بیشترین مقدار از گرافن اکسید اصلاح شده است، افزایش یافته است که ممکن است به دلیل زبری سطح و خلل و فرج بسیار در روی آن باشد.

جدول ۴- مقایسه عملکرد غشاهای تهیه شده با مشابه انواع تهیه شده در سایر مطالعات

منبع	حذف فلزات سنگین	پس زنی نمک	FRR (%)	زاویه تماس (°)	شار آب (kg/m ² h)	ترکیب غشا
مطالعه‌ی حاضر	Cu ²⁺ : ۵۸/۹ → ۸۲/۸ Cd ²⁺ : ۲۷/۶ → ۴۵/۶ Pb ²⁺ : ۵۲/۵ → ۸۲/۴	NaCl: ۴۶/۴ → ۵۰/۸ Mg SO ₄ : ۵۳/۹ → ۶۰/۹ Na ₂ SO ₄ : ۵۲/۸ → ۵۱/۴	۵۲/۱۷ → ۸۳/۸۵	۷۶/۲۵ → ۵۰/۵۷	۱۱۱/۴۷ → ۳۶۰/۲۵ (L/m ² h)	PPSU + GO-PAA (۱%)
[۳۴]	-	NaCl: ۲۰ → ۴۵ Na ₂ SO ₄ : ۳۸ → ۶۰	-	۷۱ → ۶۵	۱۰	PSf+ GO (۱۰۰۰ ppm)
[۳۵]	-	NaCl: ۵۰ → ۶۲ MgCl ₂ : ۸۶/۹ → ≈۷۸ Na ₂ SO ₄ : ۳۸ → ≈۵۵	-	۵۵ → ۴۵	۵ (۰/۸ MPa)	PSf + GO
[۳۶]	Cu ²⁺ : ۸۵	MgCl ₂ : ≈۴۲ Na ₂ SO ₄ : ≈۱۰	-	-	۳۸/۷ (۰/۷ MPa)	PSf+PDA+IRMOF GO
[۳۷]	-	-	۶۳ → ۳۵ %	۷۰/۸ → ۵۸/۴	۳۰ → ۵۷/۶ (۵۰۰ kPa)	PES + GO-PAA (%۱)
[۳۸]	-	-	۳۵ → ۷۵	۶۵/۲ → ۵۵/۳	۸/۲ → ۱۳/۵ (۰/۴ MPa)	PSf + GO (%۱)

نتیجه گیری

بر اساس نتایج آزمایشات فیلتراسیون غشاهای آمیخته شده با گرافن اکسید عامل دار، افزایش قابل توجهی در میزان بازیابی شار، نشان دادند. برای بررسی رفتار غشاهای حذف نمک‌ها، حذف نمک‌های سدیم کلراید، سولفات سدیم و سولفات منیزیم، تعیین شد و در تمامی غشاهای حذف نمک سولفات منیزیم از سایر نمک‌ها، بیشتر بود و میزان حذف نمک سولفات سدیم، بیشتر از سدیم کلراید بود. همچنین، نتایج حاکی از بهبود خواص ضد انسداد و افزایش راندمان حذف رنگینه و فلزات سنگین در مقایسه با غشا پایه می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل شده، می‌توان ادعا کرد که افزودن گرافن اکسید عامل دار شده با پلی‌اکریلامید به غشاهای پلی‌فنیل سولفون، یک روش جدید و مناسب برای توسعه این غشاهای با خواص بهبود یافته و کاربردهای متنوع و موثر است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه ارومیه و پژوهشکده نانو فناوری بخاطر حمایت از این کار پژوهشی را اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۹

تهیه غشاهای با استفاده از الیاف تکنیک جدیدی است که مزایایی از قبیل شار بالا و افت فشار کم و همچنین راندمان جذب مناسب را برای غشا پدید می‌آورد. در این مطالعه، از گرافن اکسید اصلاح شده با پلی‌اکریلامید برای ساخت الیاف نانوکامپوزیتی استفاده شده است که این اصلاح نه تنها سازگاری گرافن اکسید با ماتریس پلیمر را بهبود می‌بخشد، بلکه در میزان کارایی غشا در حذف گونه‌های محلول نیز موثر است و باعث بهبود آن می‌شود.

در این مطالعه، بعد از اثبات سنتز و عامل دار کردن گرافن اکسید، از آن به عنوان افزودنی در ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی از جنس پلی‌فنیل سولفون و به روش الکتروسی استفاده شد. برای اتصال اکریلامید روی گرافن اکسید، از روش RAFT استفاده شد. گرافن اکسید قبل و بعد از اصلاح مورد شناسایی قرار گرفت. غشاهای الیافی ساخته شده نیز با روش‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان دادند که با افزایش گرافن اکسید عامل دار شده با پلی‌اکریلامید در ساختار غشاهای، زاویه تماس آب غشاهای کاهش، پایداری حرارتی غشا کمی افزایش و میزان آب‌دوستی، میزان جذب آب، تخلخل کل و میانگین شعاع حفره، شار آب خالص افزایش یافت.

مراجع

- [1] Ezugbe E., Rathilal S., *Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, Membranes*, **30**: 10-89 (2020).
- [2] Le NL., Nunes SP., *Materials and Membrane Technologies for Water and Energy Sustainability, Sustain. Mater. Technol*, **7**: 1-28 (2016).

- [3] Bassyouni M., Abdel-Aziz MH., Zoromba MS., Abdel-Hamid SMS., Drioli E., [A Review of Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Purification](#), *Ind. Eng. Chem*, **73**: 19-46 (2019).
- [4] Ihsanullah., [Carbon Nanotube Membranes for Water Purification: Developments, Challenges, and Prospects for the Future](#), *Sep. Purif. Technol*, **209**: 307-337 (2019).
- [5] Madaeni S.S, Ghaemi N., Rajabi H., [Advances in Polymeric Membranes for Water Treatment](#), *Adv Membr Technol Water Treatment*, **1**: 3-41 (2015).
- [6] Wang L., Yang J., Wang J., Raza W., Liu G., Lu J., [Microwave Synthesis of NaA Zeolite Membranes on Coarse Macroporous \$\alpha\$ -Al₂O₃ Tubes for Desalination](#), *Microporous Mesoporous Mater*, **306**: 110-360 (2020).
- [7] Leng X., Chen S., Yang K., Chen M., Shaker M., Vdovin EE., [Technology and Applications of Graphene Oxide Membranes. Molecular Interactions on Two-Dimensional Materials](#), *World Sci. Res*, **28(8)**: 379-422 (2021).
- [8] Alnoor O., Laoui T., Ibrahim A., Kafiah F., Nadhreen G., Khan Za., [Graphene Oxide-Based Membranes for Water Purification Applications: Effect of Plasma Treatment on the Adhesion and Stability of the Synthesized Membranes](#), *Membranes*, **10**: 292 (2020).
- [9] Cruz-Silva R., Endo M., Terrones M., [Graphene Oxide Films, Fibers, and Membranes](#), *Nanotechnol. Rev*, **5(4)**: 377-391 (2016).
- [10] 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).
- [11] Ghasemi Kochameshki M., Marjani A., Mahmoudian M., Farhadi K., [Grafting of Diallyldimethylammonium chloride on Graphene Oxide by RAFT Polymerization for Modification of Nanocomposite Polysulfone Membranes Using in Water Treatment](#), *Chem. Eng. J*, **309**: 206-221 (2016).
- [12] Chernikova E., Sivtsov E., [Reversible Addition-Fragmentation Chain-transfer Polymerization: Fundamentals and Use in Practice](#), *Polym. Sci. Ser. B*, **59**: 117-146 (2017).
- [13] Wang C., Wang J., Zeng L., Qiao Z., Liu X., Liu H., [Fabrication of Electrospun Polymer Nanofibers with Diverse Morphologies](#), *Molecules*, **24**: 834 (2019).
- [14] Shaik Anwar Ahamed N., Sundarajan S., Syed Abdulrahim SN., Ramalingam B., Ramakrishna S., [Advancement in Electrospun Nanofibrous Membranes Modification and Their Application in Water Treatment](#), *Membranes*, **3**: 266-284 (2013).
- [15] Jang W., Yun J., Jeon K., Byun H-S., [PVdF/Graphene Oxide Hybrid Membranes via Electrospinning for Water Treatment Applications](#), *RSC Adv*, **5**: 46711-46717 (2015).
- [16] Kiani S., Mousavi S., Shahtahmassebi N., Saljoughi E., [Hydrophilicity Improvement in Polyphenylsulfone Nanofibrous Filtration Membranes through Addition of Polyethylene Glycol](#), *Appl. Surf. Sci*, **359**: 252-258 (2015).

- [17] Adamczak M., Kamińska G., Bohdziewicz J., [Preparation of Polymer Membranes by In Situ Interfacial Polymerization](#), *Int. J. Polym. Sci.*, **2019**: 13 (2019).
- [۱۸] م. محمودیان، پ. گوزلی بالکانلو، آ. عبدالی، س. محمودی اسکندر آبادی، تهیه و بررسی عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی پلی فنیل سولفون بهبود یافته با مونت موریلونیت اصلاح شده با آهن اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۲): ۳۳-۴۳** (۱۳۹۹).
- [19] Blanco J., Nguyen QT., Schaetzel P., [Sulfonation of Polysulfones: Suitability of the Sulfonated Materials for Asymmetric Membrane Preparation](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**: 2461-2473 (2002).
- [20] Wang R., Liu Y., Li B., Hsiao B., Chu B., [Electrospun Nanofibrous Membranes for High Flux Microfiltration](#), *J. Membr. Sci.*, **393**: 167-174 (2012).
- [21] Gholipour-Kanani A., Bahrami H., [Review on Electrospun Nanofibers Scaffold and Biomedical Applications](#), *Trends Biomater. Artif. Organs*, **24(2)**: 93-115 (2010).
- [22] Islam MS., Ang BC., Andriyana A., Afifi AM., [A Review on Fabrication of Nanofibers via Electrospinning and Their Applications](#), *SN Appl. Sci.*, **1(10)**: 1248 (2019).
- [23] Wah M., Kaung P., Htwe W., [Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummer's Method and its Characterizations](#) **184**: 469-477 (2018).
- [24] Thabo B., Okoli BJ., Modise SJ., Nelana S., [Rejection Capacity of Nanofiltration Membranes for Nickel, Copper, Silver and Palladium at Various Oxidation States](#), *Membranes*, **11(9)**: 653 (2021).
- [25] Wang Z., Lin S., [Membrane Fouling and Wetting in Membrane Distillation and their Mitigation by Novel Membranes with Special Wettability](#), *Water Res.*, **112**: 38-47 (2017).
- [26] Subramanian S., [New Directions in Nanofiltration Applications - Are Nanofibers the Right Materials as Membranes in Desalination](#), *Desalination*, **308**: 198-208 (2013).
- [27] Marjani A., Nakhjiri AT., Adimi M., Jirandehi HF., Shirazian S., [Effect of Graphene Oxide on Modifying Polyethersulfone Membrane Performance and its Application in Wastewater Treatment](#). *Sci. Rep.*, **10(1)**: 2049 (2020).
- [28] Suhas DP., Raghu AV., Jeong HM., Aminabhavi TM., [Graphene-loaded Sodium Alginate Nanocomposite Membranes with Enhanced Isopropanol Dehydration Performance via a Pervaporation Technique](#), *RSC Advances*, **3(38)**: 17120-17130 (2013).
- [29] Kirubanandam S., Vinodhini A., P.N S., Alshahrani F., Anil S., [Novel Chitosan Based thin Sheet Nanofiltration Membrane for Rejection of Heavy Metal Chromium](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **132**: 939-953 (2019).
- [30] Mahmoudian M., Khazani Y., Gozali Balkanloo P., Enayati M., [Poly\(diallyldimethylammonium Chloride\)-Grafted Carboxylated-MWCNT as an Additive in the Polyethersulfone Membrane](#), *Polym. Bull.*, **78(9)**: 4313-4332 (2021).
- [31] Reilly JT., Walsh JM., Greenfield ML., Donohue MD., [Analysis of FT-IR Spectroscopic data: The Voigt Profile](#), *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **48(10)**: 1459-1479 (1992).

- [32] Yang Y., Xie Y., Pang L., Li M., Song X., Wen J., Preparation of Reduced Graphene Oxide/Poly(acrylamide) Nanocomposite and Its Adsorption of Pb(II) and Methylene Blue, *Langmuir*, **29(34)**: 10727-10736 (2013).
- [33] Ghasemi Kochameshki M., Mahmoudian M., Marjani A., Mixed-Matrix Membranes Containing Metal Organic Frameworks (MOFs) for Separation of Dyes and Heavy Metals from Water, *Arch. Hyg. Sci.*, **8**: 56-65 (2019).
- [34] Alkhouzaam A., Qiblawey H., Novel Polysulfone Ultrafiltration Membranes Incorporating Polydopamine Functionalized Graphene Oxide With Enhanced Flux and Fouling Resistance, *J. Membr. Sci.*, **620**: 118900 (2021).
- [35] Ammar A., Al-Enizi A., AlMa'adeed M., Karim A., Influence of Graphene Oxide on Mechanical, Morphological, Barrier, and Electrical Properties of Polymer Membranes, *Arab. J. Chem.*, **196**: 274-286 (2015).
- [36] Rao Z., Feng K., Tang B., Wu P., Surface Decoration of Amino-Functionalized Metal–Organic Framework/Graphene Oxide Composite onto Polydopamine-Coated Membrane Substrate for Highly Efficient Heavy Metal Removal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9(3)**: 2594-2605 (2017).
- [37] Kouhestani F., Torangi M., Motavalizadehkakhky A., Karazhyan R., Zhiani R., Enhancement Strategy Of Polyethersulfone (PES) Membrane By Introducing Pluronic F127/Graphene Oxide and Phytic Acid/Graphene Oxide Blended Additives: Preparation, Characterization and Wastewater Filtration Assessment, *Desalination Water Treat.*, **171**: 44-56 (2019).
- [38] Zhu J., Hou J., Uliana A., Tian M., Van Der Bruggen B., The Rapid Emergence of Two-Dimensional Nanomaterials in High-Performance Separation Membranes, *J. Mater. Chem. A*, **6**: 3773-3792 (2018).