

Surface Modification of Cation Exchange Membranes Using Chitosan-co-PANI/Graphene Oxide Nanocomposite Layer

Sayed Mohsen Hosseini*, Mahsa Nemati, and Negar Rafiei

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Postal Code: 38156-8-8349, Arak, Iran

Received: 15 June 2018, accepted: 28 November 2018

ABSTRACT

Hypothesis: The surface modification of poly(vinylchloride)-based heterogeneous cation exchange membranes was carried out using chitosan-co-polyaniline/graphene oxide nanocomposite layer for the application in electro dialysis process.

Methods: The PANI/GO nanocomposites were prepared by in situ chemical oxidative polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanoplates. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), water content, flux and permeability, areal ionic resistance, water softening ability and fouling measurements were used to characterize the membrane.

Findings: The FTIR analysis results and SEM images demonstrated successful formation of polyaniline on the graphene oxide nanoplates. The scanning electron microscope images of membranes also exhibited a uniform layer of chitosan-co-PANI/graphene oxide nanoplates on the membrane surface. The water content of modified membranes was higher than that of pristine membrane. The sodium flux and sodium permeability were improved about 20% by 0.1 %wt PANI/graphene oxide nanocomposite. The areal ionic resistance of modified membranes also showed a decreasing trend by utilizing composite nanoplates in the membrane matrix. The prepared membranes showed good ability for Ca and Mg removal from water. The removal efficiency of Ca and Mg by membrane containing 0.5 %wt PANI/graphene oxide composite nanoplates was, respectively, 61 and 79% during 15 min. Moreover, the pollutant and foulant formed on the membrane surface were totally removed by sonication technique. The modified membranes showed suitable electrochemical characteristics compared to membranes reported by other researchers and made by industries.

Keywords:

heterogeneous cation
exchange membrane,
surface modification,
chitosan,
graphene oxide/polyaniline,
deionization

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sayedmohsen_hosseini@yahoo.com, s-hosseini@araku.ac.ir

Please cite this article using:

Hosseini S.M., Nemati M., and Rafiei N., Surface Modification of Cation Exchange Membranes Using Chitosan-co-PANI/Graphene Oxide Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 435-446, 2019.

اصلاح سطح غشاهای تبادل کاتیون با لایه نانوکامپوزیتی کیتوسان و گرافن اکسید اصلاح شده با پلی آنیلین

سید محسن حسینی*، مهسا نعمتی، نگار رفیعی

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی: ۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹

دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۵،

صفحه ۴۴۶-۴۳۵، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1612

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، سطح غشاهای تبادل کاتیون ناهمگن بر پایه پلی(وینیل کلرید) با استفاده از لایه کامپوزیتی کیتوسان و نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین به منظور استفاده در فرایند الکترودیالیز اصلاح شد.

روش‌ها: نانو کامپوزیت‌های گرافن اکسید-پلی آنیلین از پلیمر شدن اکسایشی-شیمیایی در جای آنیلین در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن اکسید تهیه شدند. برای ارزیابی غشاهای طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپی الکترونی پویشی، محتوای آب، شار و تراوایی، مقاومت یونی، قابلیت نرم‌سازی آب و قابلیت رسوب‌زدایی به‌کار گرفته شد.

یافته‌ها: نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و تصاویر میکروسکوپ الکترونی تشکیل موفق لایه پلی آنیلین را روی نانوصفحه‌های گرافن اکسید نشان می‌دهد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه‌شده، نشانگر تشکیل فیلم یکنواخت کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین بر سطح غشاست. مقدار محتوای آب غشاهای اصلاح‌شده در مقایسه با غشای پایه بهبود یافت. تراوایی و شار یون سدیم در غشاهای اصلاح‌شده دارای ۰/۱٪ وزنی نانوکامپوزیت به مقدار ۲۰٪ بهبود یافت. مقاومت یونی سطحی غشاهای اصلاح‌شده با افزودن نانوکامپوزیت روند کاهشی نشان داد. غشاهای قابلیت مطلوبی در حذف یون‌های عامل سختی آب (کلسیم و منیزیم) نشان دادند، به‌طوری که به‌مدت ۱۵ min درصد جداسازی یون کلسیم و یون منیزیم به‌ترتیب به بیش از ۶۱ و ۷۹٪ رسید. همچنین، رسوبات تشکیل‌شده بر سطح غشاهای استفاده‌شده با صوت‌دهی به‌طور مؤثری زوده شدند. غشای اصلاح‌شده عملکرد الکتروشیمیایی مناسبی در مقایسه با نتایج سایر پژوهشگران و نیز برخی نمونه‌های تجاری نشان دادند.

واژه‌های کلیدی

غشای تبادل کاتیون ناهمگن،
اصلاح سطح،
کیتوسان،
گرافن اکسید-پلی آنیلین،
یون‌زدایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

sayedmohsen_hosseini@yahoo.com, s-hosseini@araku.ac.ir

مقدمه

غشاهای تبادل یون که به عنوان قلب واحدهای الکترودیالیز مطرح هستند، در فرایندهای متعددی از جمله نمک زدایی، حذف و بازیابی فلزات سنگین، تهیه اسیدها و بازها، تنظیم pH محلول‌ها و تولید آب فراخالص (ultrapure) کاربرد دارند [۱-۳]. بنابراین، اطلاع از خواص الکتروسیتیکی و ساختاری غشاهای تبادل یون و نیز ارتباط آن‌ها عامل مهمی در تعیین کاربرد این نوع از غشاها در فرایندهای جداسازی مختلف به شمار می‌آید. ساخت غشاهای تبادل یون با خواص شیمی فیزیکی مناسب گام مهمی در به کارگیری این نوع از غشاها در فرایندهای تولید شیمیایی پیشرفته و نیز تصفیه آب در آینده است. بهبود عملکرد غشا می‌تواند با اصلاح آن انجام شود. گزینش پذیری زیاد، مقاومت یونی کم، مقاومت مکانیکی مناسب، شکل پایدار و پایداری شیمیایی مناسب از مطلوب‌ترین خواص برای غشاهای تبادل یون هستند. اصلاحات مختلف که روی این نوع از غشاها انجام می‌شود، به طور عمده شامل اصلاح ساختار و سطح غشاست. این مسئله به خوبی شناخته شده است که کوچک‌ترین تغییر بر عملکرد غشاها اثرگذار است. البته بهینه‌سازی خواص غشاهای تبادل یون مشکل است. زیرا، عواملی که خواص مختلف را تعیین می‌کنند، اغلب آثار متضادی دارند. تغییر نوع پلیمر پایه غشا و نیز اختلاط پلیمرها، استفاده از انواع مواد افزودنی، ایجاد پیوندهای عرضی، عمل آوری پلاسمایی و استفاده از انواع روش‌های پلیمر شدن از جمله روش‌هایی است که بدین منظور به کار گرفته شده‌اند [۴-۶]. استفاده از نانوذرات اکسید فلزی نظیر آهن [۴]، سیلیسیم [۵]، تیتانیم [۶]، آلومینیم [۷]، روی [۸] و آهن-نیکل [۹] به دلیل داشتن خاصیت آب‌دوستی و جذب زیاد، در راستای اصلاح غشاهای تبادل یون مطالعه شده‌اند. افزون بر این، اصلاح این نانوذرات از راه پلیمر شدن یا پلاσμα و به کارگیری آن‌ها در ساختار غشاهای تبادل یون را نیز برخی پژوهشگران مطالعه کرده‌اند [۱۰-۱۲]. در بعضی دیگر از پژوهش‌ها، اثر به کارگیری ترکیبات آلی نظیر کیتوسان و پلی آنیلین بر ساختار غشاها بررسی شده است [۱۳، ۱۴].

در سالیان اخیر، به نقش استفاده از روش اصلاح سطح در بهبود عملکرد غشاهای تبادل یون بسیار توجه شده است. با این روش می‌توان بدون ایجاد تغییر در پیکره اصلی غشا، عملکرد جداسازی آن را تقویت کرد. استفاده از پلیمرهای آب‌دوست به تنهایی یا ترکیبی با نانوذرات، روی سطح غشاها به شکل فیلم نازک رایج است. نمونه‌ای از این پژوهش‌ها، شامل به کارگیری لایه کامپوزیتی پلی آکرلیک اسید-پلی متیل متاکریلات بر سطح غشاهای تبادل یون بوده که موجب افزایش گزینش پذیری و شار یونی غشاها شده است [۱۵].

در پژوهش دیگری، از پلی آکرلیک اسید در کنار نانوذرات فریت نیکل و نیز نانوذرات ترکیبی پلی آنیلین-نانولوله‌های کربن به عنوان فیلم اصلاح کننده سطح غشاهای تبادل کاتیون، استفاده شده است [۱۶، ۱۷]. استفاده از هیدروژل بر پایه آکریل آمید و متیل پروپان سولفونیک اسید در کنار نانوذرات کربن فعال برای ایجاد لایه اصلاح کننده سطح غشاهای تبادل کاتیون نیز گزارش شده است. نتایج حاکی از آن است که وجود گروه‌های سولفونی هیدروژل و نیز خاصیت ابرآب‌دوستی آن، سبب بهبود خواص الکتروشیمیایی غشاها شده است [۱۸].

ساخت غشاهای تبادل کاتیون ناهمگن با خواص الکتروشیمیایی و شیمی فیزیکی مناسب، برای استفاده در فرایند الکترودیالیز به منظور بازیابی و نمک زدایی-سختی زدایی آب و پساب‌های صنعتی هدف اصلی این پژوهش است. بدین دلیل، غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه پلی (وینیل کلرید) به کمک روش قالب‌گیری محلول پلیمری تهیه شدند. سپس، با استفاده از لایه کامپوزیتی کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین، اصلاح سطح انجام شد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد، پژوهشی درباره ساخت و اصلاح خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل کاتیون ناهمگن بر پایه پلی (وینیل کلرید) با استفاده از لایه کامپوزیتی کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین برای استفاده در فرایند الکترودیالیز انجام نشده است.

پلیمر کیتوسان به دلیل داشتن گروه آمین و هیدروکسیل از پلیمرهایی است که می‌تواند با افزایش برهم‌کنش یون‌ها با سطح غشا، خواص الکتروشیمیایی غشاهای تبادل کاتیونی را تحت تأثیر قرار داده و سبب تقویت میدان الکتریکی اطراف غشا شود. از این پلیمر در پژوهش‌های بسیاری برای حذف فلزات سنگین، آلایندگی‌های آلی و نیز مواد رنگی استفاده شده است. همچنین، کیتوسان با داشتن خواص منحصر به فردی مانند خاصیت گزینش‌پذیری، واکنش‌پذیری زیاد و مقاومت ساختاری مناسب در حذف آلودگی‌ها و یون‌های متعددی به کار گرفته می‌شود [۱۹-۲۱]. گرافن اکسید نیز از ترکیبات جدیدی است که پایداری شیمیایی، سطح ویژه بسیار زیاد و خاصیت جذب مناسب در نتیجه وجود گروه‌های عاملی نظیر هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل دارد. از گرافن اکسید در فرایندهای جداسازی متعدد برای حذف و جداسازی مواد شیمیایی و یون‌های فلزی استفاده می‌شود [۲۲-۲۴]. همچنین پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد، استفاده از صفحه‌های گرافن اکسید در غشاهای پلیمری با ایجاد ساختار و کانال‌های عبور مناسب، خواص جداسازی غشا را بهبود داده است [۲۵-۲۷]. پلی آنیلین به عنوان پلیمر رسانا مطرح است. استفاده از این پلیمر برای ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح نانوصفحه‌های گرافن اکسید می‌تواند افزون بر تقویت خاصیت جذب این نانوصفحه‌ها و افزایش

دستگاه‌ها

دستگاه فراصوت‌دهی مدل IIs ساخت شرکت ایرانی پارسونیک، گرم‌خانه ساخت شرکت ایرانی بهداد، آسیاب گلوله‌ای 5 Pulverisette ساخت شرکت FRITSCH آلمان، همزن مکانیکی Velp Scientifica ساخت ایتالیا، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Galaxy series 5000، میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL 30 ساخت شرکت Philips هلند، میکروسکوپ الکترونی پویشی Olympus مدل IX 70 و طیف‌سنج پلاسما جفت‌شده القایی Perkin Elmer Optima 7300DV، ICP به کار گرفته شدند.

روش‌ها

تهیه نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین

نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین از پلیمرشدن اکسایشی-شیمیایی درجای آنیلین در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن اکسید تهیه شدند [۲۵،۲۸]. در این روش، ابتدا نانوصفحه‌های گرافن اکسید به ۵۰ mL محلول ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید دارای ۳ mL مونومر آنیلین اضافه شدند. سپس، به مدت ۱۵ min داخل دستگاه فراصوت‌دهی قرار گرفتند. نسبت وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید به مونومر آنیلین ۱ به ۲ بود. پس از آن، محلول آغازگر آمونیوم پرسولفات در هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار به آرامی به محلول در حال اختلاط افزوده شد. پس از ۱ h فرایند پلیمرشدن تکمیل شد و محلول به رنگ سبزینه درآمد. پس از آن، نانوکامپوزیت جداسازی و پس از شست‌وشو با آب مقطر به مدت ۴۸ h درون گرم‌خانه با دمای ۴۰°C خشک شدند.

ساخت پایه غشای تبادل کاتیون ناهمگن

غشاهای تبادل کاتیون ناهمگن با روش قالب‌گیری محلول پلیمر تهیه شدند. برای تهیه غشاها، ابتدا ذرات رزین درون آسیاب گلوله‌ای به حالت پودر با مش ۳۰۰+۴۰۰- تبدیل شدند. سپس، پلیمر پایه غشا داخل حلال حل شد. فرایند با استفاده از همزن مکانیکی انجام شد. پودر ذرات رزین به این محلول اضافه شد. برای پراکندگی بهتر ذرات، محلول تهیه‌شده در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس، محلول تهیه‌شده با ضخامت ۴۰۰ μm قالب‌گیری و در دمای معمولی خشک شد. در مرحله پایانی، غشا با آب مقطر شست‌وشو و در محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید به مدت ۴۸ h غوطه‌ور شد. مراحل ساخت غشاهای پایه در **جدول ۱** به‌طور خلاصه آمده است.

آب‌دوستی سطح آن‌ها، سبب تقویت میدان الکتریکی اطراف غشا شود. افزایش این برهم‌کنش‌ها عملکرد غشا را بهبود می‌بخشد. نانوصفحه‌های گرافن اکسید، به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد و ایجاد موقعیت‌های مناسب برای قرارگیری زنجیرهای پلی آنیلین، باعث افزایش تعداد گروه‌های عاملی در سطح می‌شوند. همچنین، در اثر افزایش گروه‌های عاملی در سطح نانوصفحه‌ها، مقدار پراکندگی آن‌ها در شبکه‌های پلیمری بهبود می‌یابد. انتظار می‌رود، استفاده از نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین در کنار کیتوسان، با ایجاد پدیده هم‌افزایی، سبب افزایش برهم‌کنش‌های یونی با سطح غشاهای تبادل کاتیون شود و عملکرد آن‌ها را بهبود بخشد. به‌طور کلی، مراحل انجام پژوهش حاضر شامل موارد زیر است:

- اصلاح نانوصفحه‌های گرافن اکسید با استفاده از پلی آنیلین؛
 - استفاده از نانوصفحه‌های اصلاح‌شده در کنار فیلم کیتوسان برای ایجاد لایه اصلاح‌کننده سطح غشاهای تبادل کاتیون ناهمگن بر پایه پلی (وینیل کلرید)؛
 - ارزیابی خواص نانوکامپوزیت و غشاهای اصلاح‌شده و
 - به‌کارگیری غشای بهینه به منظور حذف منیزیم و کلسیم با هدف کاهش سختی آب.
- نتایج به‌دست آمده از این پژوهش در فرایندهای الکتروشیمیایی به‌ویژه الکترودیالیز مفید است.

تجربی

مواد

از پلی (وینیل کلرید) نوع ۷۰۵۴ (تهیه‌شده از شرکت پتروشیمی بسپاران، ایران) به‌عنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا استفاده شد. همچنین، از تتراهیدروفوران و رزین تبادل کاتیون اسیدی قوی با ظرفیت تبادل یون ۱/۷ meq/g هر دو محصول شرکت Merck آلمان به ترتیب به‌عنوان حلال و برای ایجاد گروه‌های عامل یونی غشا استفاده شد.

نانوصفحه‌های گرافن اکسید با متوسط اندازه ضخامت ۲ nm تا ۱۸ nm، ۳۲ لایه محصول Nanomaterials آمریکا، آمونیوم پرسولفات با خلوص بیش از ۹۸٪ محصول Sigma-Aldrich، مونومر آنیلین محصول Merck آلمان، هیدروکلریک اسید ساخت شرکت دکتر مجلی برای تهیه نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین و از کیتوسان با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰۰ ساخت شرکت Across، آمریکا استفاده شد. سایر مواد شیمیایی استفاده‌شده ساخت شرکت Merck بودند.

جدول ۱- مراحل ساخت پایه غشای تبادل کاتیون.

مرحله	شرح
۱	خشک کردن و آسیاب کردن ذرات رزین و سپس اندازه‌بندی آنها با مش ۳۰۰+۴۰۰-
۲	حل کردن پلیمر پایه در تتراهیدروفوران به مدت ۴ h (حلال: پلیمر پایه ۱:۲۰ v/w)
۳	افزودن ذرات رزین به محلول پلیمری (رزین: پلیمر ۱:۱ w/w)
۴	قراردادن محلول در دستگاه فراصوت برای پراکندگی بهتر ذرات
۵	قالب‌گیری فیلم پلیمری و خشک کردن آن در دمای محیط
۶	شست‌وشو و قراردادن غشاها در محلول سدیم کلرید

استفاده شد [۱۵،۱۷]. پتانسیل الکتریکی مستقیم با ولتاژ بهینه ۱۰ V به کمک الکترودهای پلاتین برقرار می‌شود. طی آزمون، با انجام واکنش‌های آندی و کاتدی، یون‌های مخالف با عبور از غشا از بخش رقیق به غلیظ مهاجرت می‌کنند. کاتیون‌ها با عبور از غشا و وارد شدن به بخش غلیظ سبب افزایش رسانندگی در این بخش می‌شوند. مقدار عبور کاتیون‌ها با رسانایی سنجی -pHسنجی اندازه‌گیری می‌شود [۱۸،۲۷]. معادله محاسباتی شار به شکل معادله (۱) است:

$$N = \frac{n}{A \times t} \quad (1)$$

در این معادله، N شار یونی، n مول‌های عبوری از غشا (کاتیون‌ها)، A سطح غشا و t زمان فرایند است.

محتوای آب غشا

محتوای آب غشاها با استفاده از تفاوت وزنی بین نمونه تر و خشک محاسبه شد. برای خشک کردن نمونه‌های مرطوب، غشاها درون گرم‌خانه گرم‌داه شدند تا به وزن ثابت برسند. از معادله (۲) محتوای آب غشاها محاسبه شد [۱۴،۱۶،۲۸]:

$$\text{Water content} = \left(\frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

برای کاهش مقدار خطا در اندازه‌گیری‌ها، آزمون برای هر نمونه سه مرتبه انجام و میانگین آن گزارش شد.

مقاومت یونی سطح غشا

مقاومت یونی غشاهای تبادل یون به واسطه رابطه مستقیمی که با مصرف انرژی فرایند الکترودیالیز دارد، از عوامل مهم به‌شمار می‌آید. مقاومت یونی غشاها در سلول غشایی، با استفاده از محلول ۰/۵ مولار سدیم کلرید و به کمک پل جریان متناوب با بسامد ۱۵۰۰ Hz

جدول ۲- مشخصات غشاهای تهیه‌شده.

نمونه	مشخصه غشا
۱	پایه
۲	اصلاح شده با کیتوسان
۳	اصلاح شده با کیتوسان -۱٪ وزنی نانوکامپوزیت
۴	اصلاح شده با کیتوسان -۳٪ نانوکامپوزیت
۵	اصلاح شده با کیتوسان -۵٪ نانوکامپوزیت

اصلاح سطح غشاهای تبادل کاتیون ناهمگن با لایه کامپوزیتی

پس از ساخت غشای پایه، ابتدا به منظور حذف آلودگی‌های احتمالی، غشاها با آب مقطر شسته شدند. سپس، محلول اصلاح‌کننده سطح با افزودن ۲٪ وزنی کیتوسان به محلول ۱٪ وزنی هیدروکلریک اسید تهیه شد. محلول تهیه‌شده به مدت ۱ h با همزن مکانیکی مخلوط و سپس درصدهای مختلف از نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین (۰، ۰/۱، ۰/۳، و ۰/۵) به این محلول اضافه شد. برای افزایش پراکندگی نانوکامپوزیت‌ها در محلول پلیمری، مخلوط به مدت ۳۰ min با دستگاه فراصوت‌دهی در عملیات اختلاط قرار گرفت. پس از آماده‌شدن محلول اصلاح‌کننده، غشای پایه روی صفحه شیشه‌ای تثبیت و محلول همگن آماده‌شده روی آنها ریخته شد. سپس، برای حذف حباب‌ها و ایجاد لایه‌ای یکنواخت روی سطح غشا، این محلول با فیلم‌کش به‌طور یکنواخت روی سطح غشا کشیده شد. در مرحله آخر، نمونه‌های آماده‌شده داخل گرم‌خانه با دمای ۶۰°C به مدت ۴ h کاملاً خشک شدند. مشخصات غشاهای تهیه‌شده در **جدول ۲** آمده است.

بررسی نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین و لایه اصلاح‌کننده

برای ارزیابی نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین، از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و نیز تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی پویشی بهره گرفته شد. همچنین، برای مشاهده ساختار و بررسی لایه پلیمری تشکیل‌شده روی سطح غشا، میکروسکوپ الکترونی پویشی به‌کار گرفته شد.

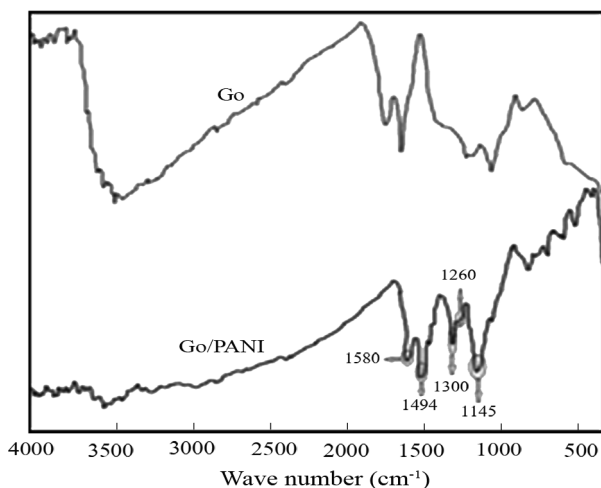
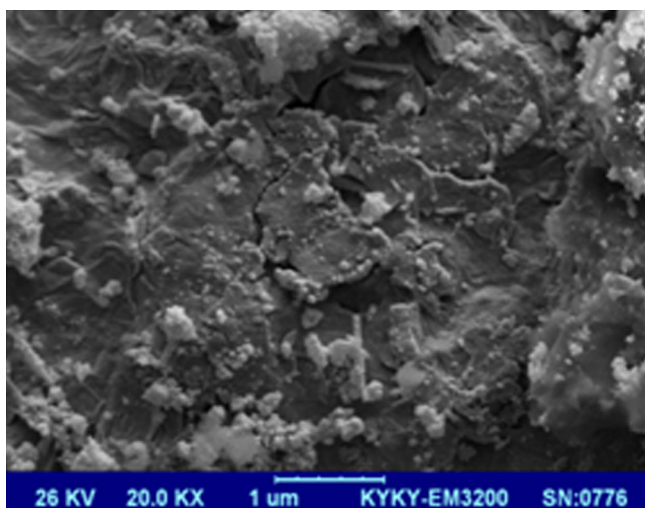
تراوایی-شار یون‌های سدیم غشا

برای اندازه‌گیری تراوایی-شار یون‌های سدیم غشاهای تهیه‌شده، از سلول آزمون الکتروشیمیایی آزمایشگاهی و محلول سدیم کلرید

نتایج و بحث

بررسی طیف‌سنجی FTIR و تصاویر SEM

طیف FTIR مربوط به نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با پلی آنیلین، در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های قوی ۱۴۹۴ (N-B-N)، ۱۵۸۰ (N-Q-N)، ۱۳۰۰ (QBB, QBQ) و ۱۱۴۵ و 1260 cm^{-1} (C-N) نشانگر تشکیل موفق پلی آنیلین است که در طیف گرافن اکسید دیده نشده است [۲۵، ۲۸، ۲۹]. همچنین، تصویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین (شکل ۱) حاکی از تشکیل و توزیع یکنواخت پلی آنیلین بر سطح صفحه‌های گرافن اکسید است. برای بررسی تشکیل لایه



شکل ۱- طیف FTIR و تصویر SEM نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با پلی آنیلین.

Fig. 1. FTIR spectrum and SEM image of graphene oxide nanoplates modified by polyaniline.

اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ابتدا غشا در سلول اندازه‌گیری مقاومت نصب و سپس محلول الکترولیت در سلول ریخته شد. در مرحله بعد، مقاومت یونی مجموعه حاضر با استفاده از پل جریان متناوب با بسامد ۱۵۰۰ Hz (audio signal generator) ساخت شرکت ایرانی الکترونیک افزار آزما اندازه‌گیری شد. سپس، غشا خارج و مقاومت مجموعه دوباره و بدون غشا اندازه‌گیری شد. مقاومت یونی غشای مدنظر با استفاده از تفاضل دو مقاومت به دست آمده محاسبه شد [۱۰، ۱۲، ۲۵]. مقاومت یونی سطح غشا با استفاده از معادله (۳) محاسبه شد:

$$r = R_m \times A \quad (3)$$

در این معادله، A سطح غشای بررسی شده و R_m مقاومت یونی آن است.

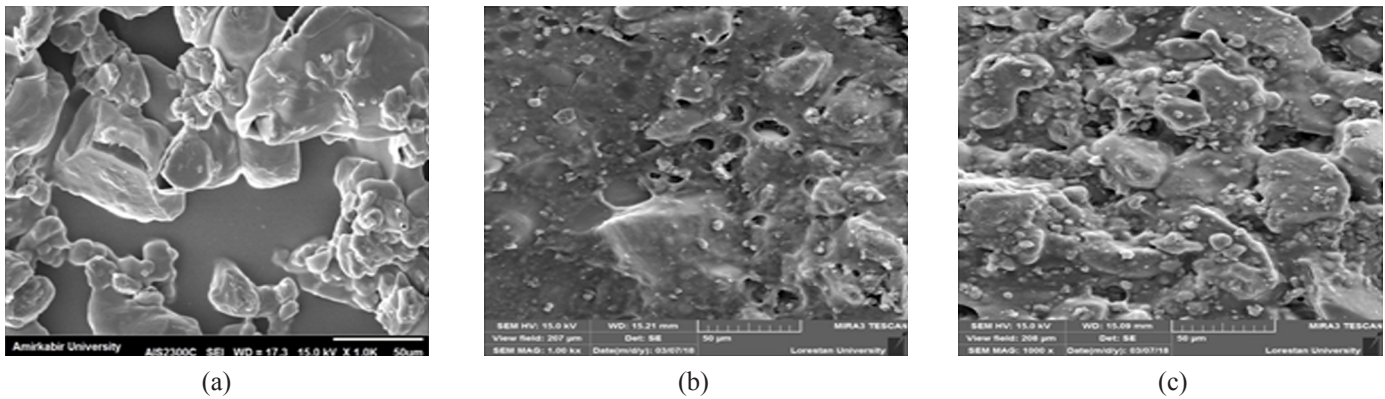
بررسی عملکرد غشاها در حذف سختی آب

برای بررسی قابلیت غشاها در حذف کلسیم و منیزیم از دستگاه آزمون الکترودیالیز استفاده شد. این دستگاه شامل غشای تبادل آنیون تجاری AMH-PES, RALEX ساخت MEGA و غشای تبادل کاتیون است. محلول در حال بررسی شامل ۲۰۰ ppm کلسیم و ۲۰۰ ppm منیزیم از نمک‌های کلسیم دی‌کلرید و منیزیم دی‌کلرید ساخته شد. این محلول در محفظه بین دو غشا ریخته و اختلاف پتانسیل الکتریکی در سراسر سلول برقرار شد. در نتیجه عبور یون‌ها از غشاهای تبادل یون، محلول در حال بررسی عاری از یون می‌شود [۴، ۱۸]. مقدار یون‌های باقی مانده در این محلول پس از گذشت ۱۵ و ۳۰ min از زمان آزمون به دقت جمع‌آوری و با طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی به‌طور کمی برحسب ppm اندازه‌گیری شد. درصد جداسازی این یون‌ها طبق معادله (۴) محاسبه شد:

$$SP\% = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

بررسی مقدار گرفتگی روی سطح غشا

برای بررسی ایجاد گرفتگی و آلودگی روی سطح غشای استفاده شده، یک نمونه غشایی (نمونه ۳) پس از استفاده، به سه روش متفاوت پاک‌سازی شد. در روش اول، شست‌وشوی کامل با آب مقطر، در روش دوم شست‌وشو با هیدروکلریک اسید ۱ مولار و در روش سوم به مدت ۱۵ min از حمام فراصوت استفاده شد. سپس، سطح نمونه‌های پاک‌سازی شده به منظور مشاهده آلودگی‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد.



شکل ۲- تصاویر SEM از سطح غشاهای تبادل کاتیون: (a) غشای پایه، (b) و (c) غشای اصلاح شده با لایه کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین.

Fig. 2. SEM surface images of cation exchange membranes: (a) pristine membrane, (b) and (c) modified membrane by chitosan layer-GO/PANI nanocomposite.

پارامتر از ۱۴/۶۵٪ برای نمونه اصلاح نشده به ۱۷/۰۵٪ برای نمونه اصلاح شده با لایه کیتوسان است. خاصیت آب دوستی لایه کیتوسان موجب افزایش مقدار محتوای آب برای این نمونه شده است. با افزودن نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین به لایه کیتوسان، محتوای آب غشاها از ۱۷/۰۵٪ به ۱۵/۵۲٪ کاهش یافت که با شیب ملایمی همراه بوده است. افزودن نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین به لایه پلیمری کیتوسان، مکان‌های احتمالی قرارگیری مولکول‌های آب را کاهش می‌دهد و موجب کاهش تدریجی محتوای آب می‌شود. مقدار زیاد محتوای آب غشا، می‌تواند سبب تورم و کاهش استحکام غشا شود و نیز با افزایش کانال‌های عبور یون، گزینش‌پذیری غشا را کاهش دهد [۴،۹].

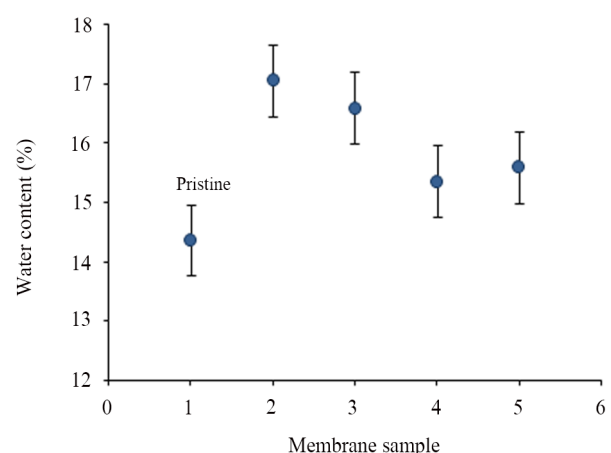
تراوایی-شار یون‌های سدیم غشا

تراوایی و شار سدیم برای غشاهای تهیه شده، در زمان‌های ۱۵ و ۳۰ min اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل‌های ۴ و ۵ گزارش شده است. نتایج نشانگر روند افزایشی این پارامترها در اثر ایجاد لایه سطحی کیتوسان و نیز افزودن نانوکامپوزیت به این لایه در زمان ۳۰ min از آزمون بوده است. این روند افزایشی در اثر خاصیت جذب زیاد کیتوسان و نیز نانوکامپوزیت‌های افزوده شده به این لایه است. همچنین تقویت گروه‌های عاملی ذرات رزین در ساختار غشا و اثر وجود گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل مربوط به کیتوسان و نانوکامپوزیت‌های به کار رفته، با ایجاد کانال‌های عبور یونی مناسب و افزایش مقدار برهم‌کنش با یون‌ها، موجب بهبود تراوایی و شار یونی می‌شود. افزون بر این، کاهش مقدار زبری سطح غشاهای

پلیمری اصلاح‌کننده بر سطح غشاها، سطح غشاهای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی پوششی تصویربرداری شد و نتایج در شکل‌های ۲ (a) تا (c) آمده است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی، نشانگر تشکیل فیلم یکنواخت کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین روی سطح غشا است. مقایسه شکل‌های ۲ (b) و (c) با شکل ۲ (a)، پوشیده شدن سطح ذرات رزین و فواصل بین آن‌ها را با لایه کامپوزیتی کیتوسان-نانوکامپوزیت تأیید می‌کند.

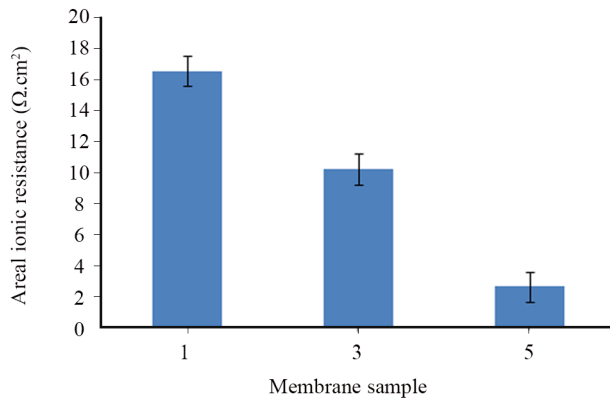
محتوای آب غشا

نتایج اندازه‌گیری محتوای آب غشا (شکل ۳)، نشانگر کاهش این



شکل ۳- محتوای آب غشای پایه و غشاهای تبادل کاتیون اصلاح شده با لایه کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین.

Fig. 3. Water content of pristine membrane and modified cation exchange membranes by chitosan-GO/PANI nanocomposite layer.



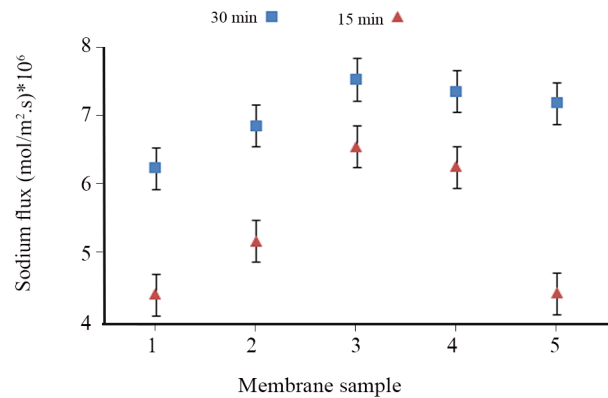
شکل ۶- مقاومت یونی سطحی غشای تبادل کاتیون پایه و غشاهای اصلاح شده با لایه کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین.
Fig. 6. Areal ionic resistance of cation exchange: pristine membrane and the modified membranes by chitosan-GO/PANI nanocomposite layer.

شار یون می شود. مقایسه نتایج این دو آزمون به وضوح نشانگر افزایش مقدار تراوایی و شار یون ها با افزایش زمان آزمون است. در واقع با گذشت زمان، pH محلول آندی در تماس با سمت غشا کاهش می یابد و محیطی اسیدی را شکل می دهد. کاهش مقدار pH محلول الکترولیت سبب کاهش مقدار تفکیک گروه های عاملی سولفونیک غشا شد که دخالت گروه های عاملی در عبور و مرور یون ها را کاهش داد و موجب عبور آزادانه یون ها و افزایش شار شد.

مقاومت یونی سطحی غشاها

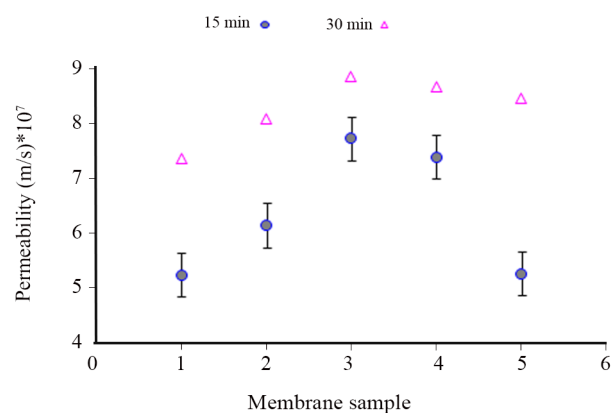
مقاومت یونی سطحی غشای اصلاح نشده و نیز دو نمونه از غشاهای اصلاح شده با لایه کامپوزیتی کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین (نمونه های ۳ و ۵) در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد، غشاهای اصلاح شده در مقایسه با نمونه اصلاح نشده، مقاومت یونی سطحی کمتری دارند. این موضوع ناشی از افزایش جدول ۳- مقدار جداسازی-حذف Ca و Mg طی فرایند الکترودیالیز.
Table 2. The amount of Ca and Mg separation/removal during electro dialysis process.

Membrane sample	time (min)	Ca (%)	Mg (%)
1	15	59.33	78.76
	30	57.66	78.36
3	15	61.08	79.57
	30	57.41	78.23

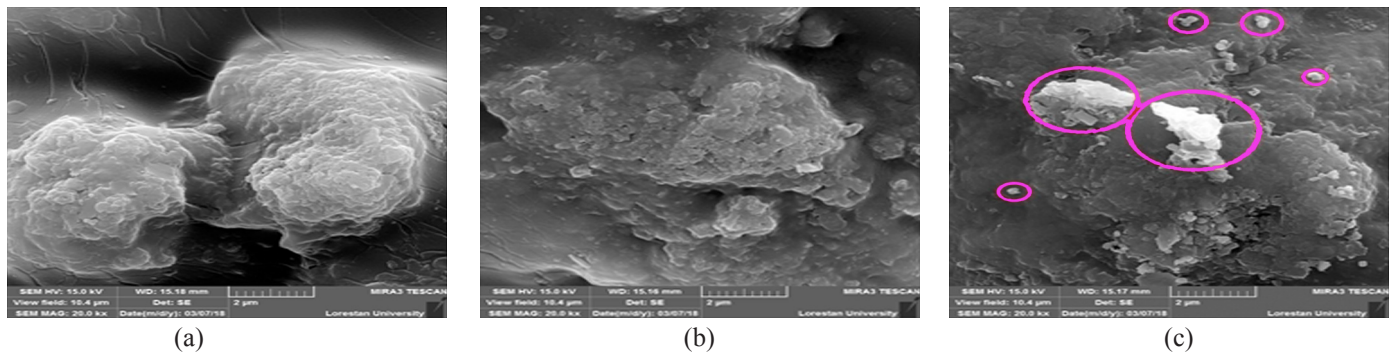


شکل ۴- شار یون سدیم غشاهای تبادل کاتیون اصلاح شده با لایه کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین پس از ۱۵ و ۳۰ min الکترودیالیز.
Fig. 4. The sodium flux of modified cation exchange membranes by chitosan-GO/PANI nanocomposite layer after 15 and 30 min electro dialysis.

ناهمگن، در اثر وجود لایه اصلاح کننده آب دوست، به نزدیک تر شدن مولکول های آب به سطح غشا منجر شد [۳۰] که موجب راحتی انتقال یون می شود. نتایج مربوط به اندازه گیری ها در زمان ۱۵ min نشانگر کاهش شایان توجه این پارامترها در نمونه ۵ است. این مسئله ناشی از کاهش مقدار محتوای آب این نمونه و نیز امکان تجمع نانوصفحه های به کار رفته در غلظت زیاد آن ها در لایه اصلاح کننده است که با کاهش مقدار سطح فعال آن ها سبب کاهش مقدار تراوایی و



شکل ۵- تراوایی غشاهای تبادل کاتیون اصلاح شده با لایه کیتوسان-نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین پس از ۱۵ و ۳۰ min الکترودیالیز.
Fig. 5. Permeability of modified cation exchange membranes by chitosan-GO/PANI nanocomposite layer after 15 and 30 min electro dialysis.



شکل ۷- تصاویر SEM سطح غشای شسته شده با (a) آب مقطر، (b) هیدروکلریک اسید ۱ مولار و (c) پاک سازی شده با دستگاه فراصوت.

Fig. 7. SEM images of washed membrane surface by: (a) de-ionized water, (b) 1 M HCl and (c) cleaned membrane by ultrasonic instrument.

به مدت ۳۰ min مورد آزمایش مجدد قرار گرفتند. نتایج آزمون‌ها در **جدول ۳** آمده است. نتایج نشانگر بیشتر بودن مقدار جداسازی غشای ۳ نسبت به غشای ۱ است. خاصیت آب دوستی زیاد سطح این غشا، در کنار وجود گروه‌های عاملی مربوط به کیتوسان و نانوصفحه‌های به کار رفته، سبب افزایش برهم کنش‌های یونی با غشا شده و در پی آن عبور یون‌ها از غشا را بهبود بخشیده است. یون‌های منیزیم به دلیل داشتن شعاع آب پوشی بزرگ‌تر با سرعت کمتری از فاز غشا عبور می‌کنند. احتمال قرارگیری این یون‌ها روی نقاط فعال غشا و مسموم کردن آن‌ها سبب ایجاد فضاهای کمتر برای عبور کلسیم یا

آب دوستی سطحی غشا در نتیجه وجود لایه کیتوسان و خاصیت جذبی لایه اصلاح کننده سطحی است که امکان برهم کنش یون‌ها را با غشا افزایش می‌دهد و موجب آسانی انتقال یون‌ها از فاز غشا می‌شود.

حذف سختی‌های آب

برای بررسی عملکرد غشاها در حذف یون‌های کلسیم و منیزیم از آب، نمونه غشای اصلاح نشده (نمونه ۱) و غشای دارای بیشترین شار یونی (نمونه ۳) انتخاب شدند. آزمون در سلول الکترودیالیز به مدت ۱۵ min انجام شد. پس از آن غشاها کاملاً با آب مقطر شسته شدند و

جدول ۴- مقایسه خواص الکتروشیمیایی غشای ساخته شده در این پژوهش با سایر گزارش‌ها و برخی نمونه‌های تجاری.

Table 3. Comparison between the electrochemical properties of prepared membrane in this study and some other earlier reports and commercial samples.

Membrane sample	Sodium flux (mol/m ² .s) × 10 ⁵	Areal ionic resistance (Ω.cm ²)	Water content (%)
Prepared membrane in this study	7.52	10.27	16.59
Membrane with surface film			
PAA-PANI/MWCNTs [17]	10.07	22	34.6
PAA- Iron-Nickel Oxide NPs [16]	7.6	12.2	43.9
AMPS/SAC NPs [18]	17.6	10.5	23.5
Commercial membrane			
Ralex, CMH-PES [18]	-	< 10	< 55
RAI, USA (R-5010-H) [18]	-	8 - 12	20
CSMCRI, Bhavnagar India [18]	-	4 - 6	14
Ionics Inc., USA (61CZL386) [18]	-	9	40
Asahi Glass Co. Ltd. Japan [18]	-	2 - 4.5	25
Tokuyama Soda Japan (Neosepta) [18]	-	1.8 - 3.8	25 - 30

غشایی دیگر آمده است که نشان می‌دهد، خواص الکتروشیمیایی این نمونه با گزارش‌های ارائه‌شده و نیز نمونه‌های تجاری قابل رقابت است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از لایه کامپوزیتی کیتوسان و نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین، سطح غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن اصلاح شد. نتایج FTIR و تصاویر SEM تشکیل این لایه را تأیید کردند. غشاهای اصلاح‌شده در این پژوهش، تراوایی و شار سدیم بیشتری نسبت به غشای اولیه دارند و مقادیر این پارامترها با افزایش زمان آزمون الکترودیالیز بیشتر شدند. غشاهای اصلاح‌شده مقاومت یونی سطحی کمی نسبت به نمونه اولیه دارند. همچنین، نمونه غشاهای اصلاح‌شده قابلیت مطلوبی در حذف سختی آب داشته‌اند، به طوری که در زمان ۱۵ min ۱۵ درصد جداسازی یون‌های کلسیم و منیزیم به بیش از ۶۱ و ۷۹٪ رسید. تصویربرداری SEM از سطح غشاهای استفاده‌شده، قابلیت زیاد دستگاه فراصوت برای حذف آلودگی‌های سطحی غشا را نشان می‌دهد. مقایسه خواص این غشاها با غشاهای ساخته‌شده در سایر پژوهش و نیز غشاهای تجاری، نشانگر خواص الکتروشیمیایی مناسب این غشاهاست.

قدردانی

از دانشگاه اراک به دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Galama A.H., Hoog N.A., and Yntema D.R., Method for Determining Ion Exchange Membrane Resistance for Electrodialysis Systems, *Desalination*, **380**, 1-11, 2016.
- Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., and Rangarajan R., Preparation and Electrochemical Characterizations of Cation-Exchange Membranes with Different Functional Groups, *Colloids Surf., A*, **251**, 133-140, 2004.
- Choi Y.J., Kang M.S., Kim S.H., Cho J., and Moon S.H., Characterization of LDPE/Polystyrene Cation Exchange Membranes Prepared by Monomer Sorption and UV Radiation Polymerization, *J. Member. Sci.*, **223**, 201-215, 2003.
- Hosseini S.M., Askari M., Koranian P., Madaeni S.S., and Moghadassi A.R., Fabrication and Electrochemical Characterization of PVC Based Electrodialysis Heterogeneous Ion Exchange Membranes Filled with Fe₃O₄ Nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2510-2520, 2014.
- Hosseini S.M., Ahmadi Z., Nemati M., Parvizian F., and Madaeni S.S., Electrodialysis Heterogeneous Ion Exchange Membranes Modified by SiO₂ Nanoparticles: Fabrication and Electrochemical Characterization, *Water Sci. Technol.*, **73**, 2074-2084, 2016.
- Hosseini S.M., Nemati M., Jeddi F., Salehi E., Khodabakhshi

- A.R., and Madaeni S.S., Fabrication of Mixed Matrix Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by Titanium Dioxide Nanoparticles: Mono/Bivalent Ionic Transport Property in Desalination, *Desalination*, **359**, 167-175, 2015.
7. Hosseini S.M., Gholami A., Koranian P., Nemati M., Madaeni S.S., and Moghadassi A.R., Electrochemical Characterization of Mixed Matrix Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by Aluminum Oxide Nanoparticles: Mono/Bivalent Ionic Transportation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 1241-1248, 2014.
 8. Parvizian F., Hosseini S.M., Hamidi A.R., Madaeni S.S., and Moghadassi A.R., Electrochemical Characterization of Mixed Matrix Nanocomposites Ion Exchange Membrane Modified by ZnO Nanoparticles at Different Electrolyte Conditions "pH/Concentration", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 2878-2887, 2014.
 9. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Heidari A.R., and Amirimehr A., Preparation and Characterization of Ion-Selective Polyvinyl Chloride Based Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by Magnetic Iron-Nickel Oxide Nanoparticles, *Desalination*, **284**, 191-199, 2012.
 10. Zندهنام A., Arabzadegan M., Hosseini S.M., and Robotmili N., Fabrication and Modification of Mixed Matrix Polyvinylchloride Based Heterogeneous Cation Exchange Membrane by Ag Nanolayer/Plasma Treatment: Investigation of Nanolayer Deposition Rate Effect, *J. Polym. Eng.*, **34**, 359-367, 2014.
 11. Nemati M. and Hosseini S.M., Fabrication and Electrochemical Property Modification of Mixed Matrix Heterogeneous Cation Exchange Membranes Filled with Fe₃O₄/PAA Core-shell Nanoparticles, *Ionics*, **22**, 899-909, 2016.
 12. Nemati M. and Hosseini S.M., Adapting the Ionic Transfer Behavior of Cation Exchange Membrane Incorporated with SiO₂/PAA Composite Nanoparticles, *Ionics*, **23**, 3555-3564, 2017.
 13. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi Vinod K., Trivedi G.S., and Rangarajan R., Preparation and Electrochemical Characterization of Cation- and Anion-Exchange/Polyaniline Composite Membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, **277**, 162-171, 2004.
 14. Farrokhzad H., Darvishmanesh S., Genduso G., Van Gerven T., and Van Der Bruggen B., Development of Bivalent Cation Selective Ion Exchange Membranes by Varying Molecular Weight of Polyaniline, *Electrochim. Acta*, **158**, 64-72, 2015.
 15. Hosseini S.M., Rahzani B., Asiani H., Khodabakhshi A.R., Hamidi A.R., Madaeni S.S., Moghadassi A.R., and Seidyipoor A., Surface Modification of Heterogeneous Cation Exchange Membranes by Simultaneous Using Polymerization of (acrylic acid-co-methyl methacrylate): Membrane Characterization in Desalination Process, *Desalination*, **345**, 13-20, 2014.
 16. Nemati M. and Hosseini S.M., Thin Film Heterogeneous Ion Exchange Membranes Prepared by Interfacial Polymerization of PAA-co-Iron-Nickel Oxide Nanoparticles on Polyvinylchloride Based Substrate, *Int. J. Eng.*, **29**, 297-305, 2016.
 17. Nemati M., Hosseini S.M., Bagheripour E., and Madaeni S.S., Surface Modification of Cation Exchange Membranes by Graft Polymerization of PAA-co-PANI/MWCNTs Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1813-1821, 2017.
 18. Nemati M., Hosseini S.M., and Shabanian M., Novel Electrodialysis Cation Exchange 2-Acrylamido-2-Methylpropane Membrane Prepared by Sulfonic Acid; Heavy Metal Ions Removal, *J. Hazard. Mater.*, **337**, 90-104, 2017.
 19. Li C., Lou T., Yan X., Long Y.Z., Guangpeng C., and Wang X., Fabrication of Pure Chitosan Nanofibrous Membranes as Effective Absorbent for Dye Removal, *Int. J. Biol. Macromol.*, **106**, 768-774, 2018.
 20. Ghaemi N., Daraei P., and Akhlaghi F.S., Polyethersulfone Nanofiltration Membrane Embedded by Chitosan Nanoparticles: Fabrication, Characterization and Performance in Nitrate Removal from Water, *Carbohydr. Polym.*, **191**, 142-151, 2018.
 21. Elizalde C.N., Al-Gharabli S., Kujawa J., Mavukkandy M., Hasan S.W., and Arafat H.A., Fabrication of Blend Polyvinylidene Fluoride/Chitosan Membranes for Enhanced Flux and Fouling Resistance, *Sep. Purif. Technol.*, **190**, 68-76, 2018.
 22. Zhao C., Xu X., Chen J., Wang G., and Yang F., Highly Effective Antifouling Performance of PVDF/Graphene Oxide Composite Membrane in Membrane Bioreactor (MBR) System, *Desalination*, **340**, 59-66, 2014.
 23. Chang X., Wang Z., Quan S., Xu Y., Jiang Z., and Shao L., Exploring the Synergetic Effects of Polyvinylpyrrolidone Graphene Oxide (GO) and (PVP) on Poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration (PVDF) Membrane Performance, *Appl. Surf. Sci.*, **316**, 537-548, 2014.
 24. Wu H., Tang B., and Wu P., Development of novel SiO₂-GO Nanohybrid/Polysulfone Membrane with Enhanced Performance, *J. Membr. Sci.*, **451**, 94-102, 2014.

25. Hosseini S.M., Jashni E., Habibi M., and Van der Bruggen B., Fabrication of Novel Electrodialysis Heterogeneous Ion Exchange Membranes by Incorporating PANI/GO Functionalized Composite Nanoplates, *Ionics*, **24**, 1789-1801, 2018.
26. Goh K., Setiawan L., Wei L., Si R., Fane A.G., Wang R., and Chen Y., Graphene Oxide as Effective Selective Barriers on a Hollow Fiber Membrane for Water Treatment Process, *J. Membr. Sci.*, **474**, 244-253, 2015.
27. Hosseini S.M., Jashni E., Habibi M., Nemati M., and Van der Bruggen B., Evaluating the Ion Transport Characteristics of Novel Graphene Oxide Nanoplates Entrapped Mixed Matrix Cation Exchange Membranes in Water Deionization, *J. Membr. Sci.*, **541**, 641-652, 2017.
28. Mochani M., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., Bagheripour E., and Parvizian F., Fabrication of Novel Polyethersulfone Based Nanofiltration Membrane by Embedding Polyaniline-co-Graphene Oxide Nanoplates, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 2674-2683, 2016.
29. Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N., Salehi E., Khadivi M.A., Moradian R., and Astinchap B., Novel polyethersulfone Nanocomposite Membrane Prepared by PANI/Fe₃O₄ Nanoparticles with Enhanced Performance for Cu(II) Removal from Water, *J. Membr. Sci.*, **415**, 250-259, 2012.
30. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Effects of TiO₂ and ZnO Nanoparticles on the Structure and Fouling Behavior of Polyethylene Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **28**, 477-493, 2016.