

Surface Modification of Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Carboxylated Graphene Oxide and Polyethyleneimine

Maryam Eskandari, Abdolreza Moghadassi*, Samaneh Bandehali*

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

Received: 7 December 2022, accepted: 12 March 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Carboxylated graphene oxide nanosheets were synthesized and the nanosheets were applied to the surface modification of the polyethersulfone-based nanofiltration membranes for water treatment.

Methods: Different concentrations of the synthesized carboxylated graphene oxide nanosheets were used as the surface modifiers to prepare the PES/PEI/c-GO nanofiltration membranes. The prepared membranes were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), 3D surface images (AFM) and X-ray diffraction (EDX) spectroscopy. The permeability and the separation performance of the constructed membranes were evaluated by the water contact angle, water content, the flow of pure water and the rejection of sodium sulfate salt and heavy metals.

Findings: the FTIR analysis showed the formation of favorable bonds in the synthesized carboxylated graphene oxide nanosheets and the fabricated membranes. The membrane surface modification by c-GO nanosheets led to a decrease in membrane roughness and the contact angle decreased from 75° for the neat membrane to 36° for M1 at 0.001 g of carboxylated graphene oxide nanosheets. Moreover, the water content increased and M2 showed the highest water content. The highest pure water flux was obtained at 13.065 L/m².h for the constructed M2 membrane containing 0.01 g of carboxylated graphene oxide nanosheets. In addition, the highest rejection of sodium sulfate salt (Na₂SO₄) was observed 67.5 % for the M3 membrane containing 0.1 g of c-GO nanosheets and the highest rejection of copper nitrate (Cu(NO₃)₂) was obtained 87.21% for the M1 membrane containing 0.001 g of c-GO nanosheets. Furthermore, the obtained results indicated the improvement of the anti-fouling properties of the modified membranes containing carboxylated graphene oxide nanosheets compared to the base membrane.

Keywords:

nanofiltration membrane,
graphene oxide,
polyether sulfone,
water refinery,
surface modification

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a-moghadassi@araku.ac.ir

s.bandehali@phd.araku.ac.ir

Please cite this article using:

Eskandari M., Moghadassi A., Bandehali S., Surface Modification of Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Carboxylated Graphene Oxide and Polyethyleneimine, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 501-513, 2023.

اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون با گرافن اکسید کربوکسیل دار شده و پلی اتیلن ایمین

مریم اسکندری، عبدالرضا مقدسی*، سمانه بنده علی*

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

دریافت: ۱۴۰۱/۹/۱۶، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۱

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، ابتدا نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده سنتز شدند. سپس، از نانوصفحه‌های سنتز شده برای اصلاح سطحی غشاهای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون (PES) در تصفیه آب استفاده شد.

روش‌ها: از غلظت‌های مختلفی از نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده (c-GO) و پلی اتیلن ایمین (PEI) به عنوان مواد اصلاح کننده سطح برای تهیه غشاهای نانوصافشی PES/PEI/c-GO استفاده شد. غشاهای تهیه شده با آزمون طیفسنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، تصاویر سه بعدی سطح (AFM) از سطح غشاها و طیفسنجی پراش پرتو X (EDX) بررسی شدند. مقدار تراوش پذیری و عملکرد جداسازی غشاهای ساخته شده، با اندازه گیری زاویه تماس، جذب آب، شار آب خالص عبوری و مقدار پس زنی نمک و فلزات سنگین ارزیابی شد.

یافته‌ها: آزمون FTIR تشکیل پیوندهای مطلوب را در نانوصفحه‌های سنتزی گرافن اکسید کربوکسیل دار شده و غشاهای ساخته شده، نشان داد. اصلاح سطح غشا با مواد اصلاح کننده آب دوست موجب کاهش زبری سطح شد و زاویه تماس از 75° در غشای خالص به 36° در غشای M1 دارای 0.001 g نانوصفحه‌های c-GO کاهش یافت. همچنین، جذب آب غشا افزایش یافت و غشای M2 بیشترین مقدار درصد محتوای آب را از میان سایر غشاها نشان داد. بیشترین مقدار شار آب خالص برابر $13/065$ L/m²h برای غشای ساخته شده M2 دارای 0.001 g نانوصفحه‌های c-GO به دست آمد. افزون بر این، بیشترین مقدار پس زنی سدیم سولفات برابر $67/5\%$ برای غشای M3 دارای 0.1 g نانوصفحه‌های c-GO و بیشترین مقدار پس زنی کلسیم نیترات $87/21\%$ برای غشای M1 دارای 0.001 g نانوصفحه c-GO گزارش شد. نتایج حاکی از بهبود خواص ضد جرم‌گرفتنی غشاهای اصلاح شده دارای نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده در مقایسه با غشای پایه است.

* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

a-moghadassi@araku.ac.ir

s.bandehali@phd.araku.ac.ir

واژه‌های کلیدی

غشای نانوصافشی،

گرافن اکسید،

پلی اترسولفون،

تصفیه آب،

اصلاح سطحی

مقدمه

گرمایش زمین به تغییرات آب و هوایی در جو، ذوب شدن یخ‌ها، افزایش سطح آب دریا و کمبود آب آشامیدنی سالم منجر شده است. بر اساس گزارش توسعه آب جهانی، حدود یک چهارم مردم جهان تا سال ۲۰۵۰، دچار کمبود آب آشامیدنی سالم خواهند شد [۱]. کمبود تأمین آب باکیفیت، به مرگ ۳۰۰۰۰ نفر در روز منجر می‌شود [۲]. برای جلوگیری از این پدیده می‌توان از روش‌های متفاوتی برای خالص‌سازی آب استفاده کرد که جداسازی غشایی یکی از این روش‌هاست [۳]. جداسازی غشایی دارای برتری‌های منحصربه‌فرد زیادی همچون مصرف انرژی کم، عملکرد ساده، سازگاری با محیط زیست و بازده جداسازی زیاد است. افزون بر این، جداسازی غشایی را می‌توان در حالت پیوسته انجام داد و این فرایند تعمیر و نگهداری کم‌هزینه‌ای را به دنبال دارد [۴]. کاربرد نانومواد جدید در ایجاد غشاهای نانوصافشی، به خواص جداسازی بهبود یافته برای دفع آلاینده‌ها از آب کمک می‌کند. اخیراً تلاش‌های بسیاری برای استفاده از نانومواد در غشاهای نانوصافشی با هدف بهبود شار، گزینش‌پذیری و ثبات آن‌ها انجام شده است [۵]. نانومواد بر پایه کربن، دارای خواصی مانند استحکام مکانیکی مناسب، انعطاف‌پذیری زیاد و چگالی جرم کم، دسترس‌پذیری، سازگاری با محیط زیست و راحتی استفاده هستند [۶]. میانگین اندازه منافذ و تخلخل غشا می‌تواند تغییر کند و جرم‌گرفتگی غشا با ادغام نانومواد بر پایه کربن کاهش می‌یابد [۱، ۷، ۸]. نانوذرات بر پایه کربن به نانولوله‌های کربن (CNT)، گرافن اکسید (GO) و نقاط کوانتومی کربن (CQDs) طبقه‌بندی می‌شوند. غشاهای بر پایه گرافن اکسید (GO)، به‌عنوان غشاهای نانوصافشی عملکرد جداسازی عالی را نشان می‌دهند. گرافن اکسید قابلیت دفع مولکول‌های کوچک و یون‌های چندظرفیتی را دارد. غربال مولکولی یکی از سازوکارهای جداسازی غشاهای گرافن اکسید است [۶، ۹]. ساختار متخلخل گرافن اکسید دوبعدی، سه‌بعدی، با مساحت سطح زیاد، استحکام مکانیکی زیاد و خواص آب‌دوستی عالی است. خاصیت ضدگرفتگی گرافن اکسید یکی از خواص مطلوب برای نمک‌زدایی است [۱۰، ۱۱].

Bano و همکاران [۱۲] غشاهای نانوصافشی را با استفاده از گرافن اکسید و پلی‌آمید با کارایی جداسازی شایان توجه سنتز کردند. نتایج مطالعه آن‌ها افزایش ۱۲ برابری شار آب خالص، بدون کاهش پس‌زنی نمک را نشان داد. غشای نورکاتالیزی با استفاده از تیتانیم دی‌اکسید و گرافن اکسید کارآمد به‌کمک اصلاح سطحی غشای پلی‌سولفون به‌منظور تصفیه ساخته شد. نتایج، بهبود خاصیت نورکاتالیزی غشای اصلاح‌شده را در تابش‌های نور خورشید و پرتو فرابنفش و افزایش شار و دفع آلاینده نشان داد [۱۳]. Hu و همکاران [۱۴] غشای بر

پایه پلی‌آمید را با گرافن اکسید اصلاح کردند که به ایجاد کانال‌های انتقال آب بسیار سریع و سطح بسیار چروک در غشا منجر شد. نتایج افزایش شار آب تا $66/79 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ ، بدون کاهش پس‌زنی نمک را نشان داد. مقدسی و همکاران [۱۵] کامپوزیت‌های کیتوسان-گرافن اکسید را روی غشای پلی‌اترسولفون پوشش دادند. نتایج کاهش زاویه تماس، شار آب و افزایش پس‌زنی نمک را از ۶۸٪ به ۹۴٪ نشان داد. از گرافن اکسید به‌دلیل خاصیت آب‌دوستی و خاصیت ضدگرفتگی عالی و عملکرد جداسازی و استحکام مکانیکی زیاد در اصلاح غشاهای استفاده شده است [۱۰، ۱۱]. در زمینه کربوکسیل‌دار کردن نانوصفحه‌های گرافن اکسید و استفاده از آن به‌منظور بهبود کارایی غشاهای فرافصافشی پژوهشی انجام شده است [۱۶]، اما به‌کارگیری نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده (c-GO) در اصلاح سطح غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون (PES) تا به حال گزارش نشده است. وجود نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده روی سطح غشا و افزایش گروه‌های آب‌دوست (-COOH) روی آن موجب افزایش آب‌دوستی می‌شود. از گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده به‌منظور بهبود شار، پس‌دهی و افزایش مقاومت در برابر جرم‌گرفتگی استفاده شد. همچنین، از پلی‌اتیلن ایمین به‌دلیل خاصیت ضدگرفتگی و آب‌دوستی زیاد در اصلاح سطح استفاده شد. در این مطالعه نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده، سنتز شدند. سپس، نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار با پلی‌اتیلن ایمین (PEI) ترکیب شدند و پس از آن کامپوزیت PEI/c-GO به‌همراه سایر مواد اصلاح‌کننده با اصلاح سطحی روی غشای PES پوشش یافتند. سعی بر آن است که با افزودن مقادیر مختلف از نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده روی سطح غشاهای نانوصافشی بر پایه پلی‌اتر سولفون، عملکرد آن‌ها ارزیابی شود. بدین منظور، مقدار شار آب خالص عبوری از غشا، مقدار شار تراوشی محلول آب نمک Na_2SO_4 و فلز سنگین $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ و مقدار پس‌زنی آن‌ها اندازه‌گیری شده و نیز مقدار تخلخل، اندازه حفره‌ها، مقدار محتوای آب، زاویه تماس آب با غشا و نسبت بازیابی شار غشا محاسبه و ساختار آن‌ها با عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) بررسی شد.

تجربی

مواد

از پلی‌اترسولفون (PES) تهیه‌شده از شرکت BASF با وزن مولکولی 58000 g/gmol به‌عنوان ماده تشکیل‌دهنده بدنه غشا، پلی (وینیل پیرولیدین)

با همزن مغناطیسی هم زده شد. برای پراکندگی بهتر نانوصفحه‌ها، محلول به مدت ۴۰ min در دستگاه مرکزگریز قرار داده شد. پس از آن، مقدار ۲ g سدیم هیدروکسید و ۲ g کلرواستیک اسید به محلول اضافه شد و به مدت ۲ h روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس، محلول به مدت ۱ h در دستگاه فراصوت قرار داده شد. حلال با کاغذ صافی از محلول جدا شد و مواد باقی مانده درون آن سنتز با دمای ۶۵°C قرار داده شد. پس از گذشت زمان ۸ h، گرافن اکسید کربوکسیل دار شده به دست آمد [۱۷]. شکل ۱ تصاویر FE-SEM از نانوصفحه‌های گرافن اکسید را نشان می‌دهد.

اصلاح غشاهای پلی اتر سولفون و تهیه غشاهای کامپوزیتی

غشای نانوصافشی پایه با روش وارونگی فاز و غوطه‌وری درون آب بدون یون ساخته شد. برای ساخت غشاها، در مرحله اول محلول پلیمری دارای پلی اتر سولفون به عنوان پلیمر بدنه، پلی (وینیل پیرولیدین) به عنوان حفره ساز و حلال دی‌متیل استامید به مدت ۶/۵ h روی همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ rpm هم زده شد. پس از آن، محلول پلیمری به منظور پراکندگی یکنواخت درون دستگاه فراصوت با دمای ۲۰°C به مدت ۲۰ min قرار داده شد. محلول به مدت ۲۴ h برای خروج حباب‌های هوای موجود در محلول پلیمری در دمای محیط نگهداری شد. محلول پلیمری یکنواخت با فیلم کش دستی (ضخامت ۳۰۰ μm، ساخت ایران) روی شیشه تمیز و خشک به طور یکسان و پیوسته پخش شده و بلافاصله در حمام آب بدون یون فروبرده شد. در اینجا، آب به عنوان ضدحلال جایگزین حلال دی‌متیل استامید شده که این کار باعث ایجاد غشا می‌شود. سپس، غشاهای تشکیل شده

(PVP) تهیه شده از Merck آلمان با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ g/gmol به عنوان حفره ساز و دی‌متیل استامید (DMAC) تهیه شده از شرکت Merck با وزن مولکولی ۸۷/۱۲ g/gmol به عنوان حلال پلیمر در ساخت غشای پایه استفاده شد. همچنین، از نانوصفحه‌های گرافن اکسید، پلی اتیلن ایمین تهیه شده از شرکت Sigma با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰ g/gmol، روی نترات (Zn(NO₃)₂)، آمونیوم هیدروکسید (NH₄OH) و گلوترآلدئید (GA) (۲۵٪ وزنی محلول در آب) تهیه شده از شرکت Sigma برای اصلاح سطح غشا استفاده شد. آب بدون یون در آزمایش‌ها به عنوان حمام و سدیم سولفات (Na₂SO₄) و مس نترات (Cu(NO₃)₂) برای بررسی عملکرد غشاها به کار گرفته شدند.

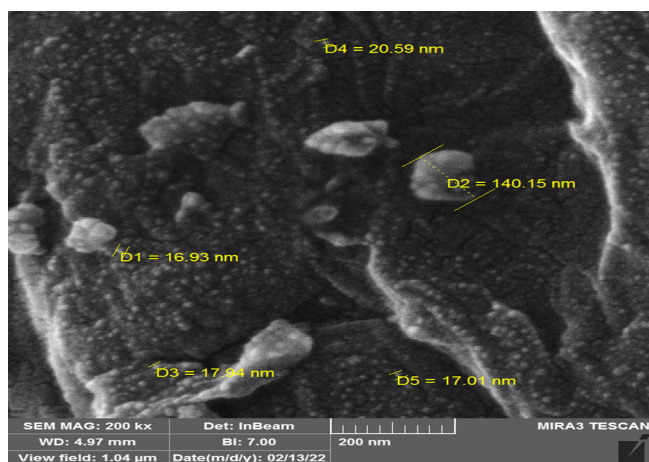
دستگاه‌ها

در پژوهش حاضر، از همزن مغناطیسی Velp Scientifica ساخت ایتالیا و دستگاه فراصوت دهی مدل s11 ساخت شرکت ایرانی پارسونیک استفاده شد. همچنین، برای بررسی و شناسایی مواد و غشاهای تهیه شده، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Galaxy series 5000 (FTIR)، پراش‌سنج پرتو X مدل Philips Netherlands ساخت X' Pert Pw 3373، میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) مدل SU3500 ساخت آمریکا، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس G10, Kruss ساخت آلمان و رسانش‌سنج Ohaus Corporation ساخت آمریکا به کار گرفته شدند.

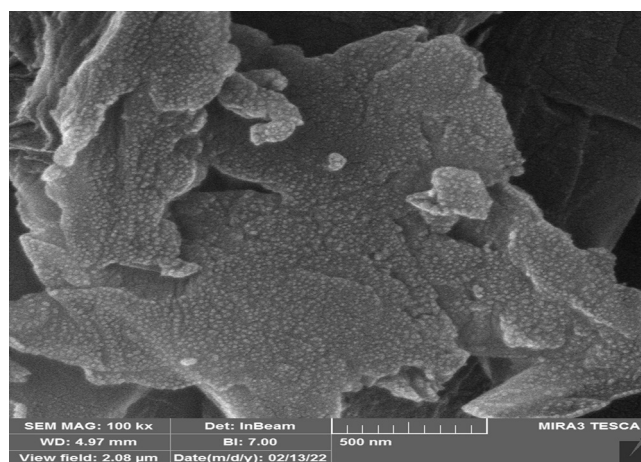
روش‌ها

سنتز نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده (c-GO)

مقدار ۰/۳ g گرافن اکسید با ۱۰۰ mL آب بدون یون به مدت ۱ h



(a)



(b)

شکل ۱- تصاویر FE-SEM نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده.

Fig. 1. FE-SEM images of carboxylated graphene oxide nanosheets.

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در غشا و نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری با طیف‌نورسنج انجام شد. درصد جذب آب از معادله (۲) و درصد تخلخل غشاهای ساخته شده از معادله (۳) محاسبه شد:

$$\text{water content (\%)} \equiv \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، W_w و W_d به ترتیب وزن غشای خشک و تر برحسب گرم است. برای اندازه‌گیری وزن خشک و تر غشاهای نمونه‌های غشایی به مدت ۲۴ h درون آب بدون یون قرار داده شدند. سپس، وزن آن‌ها با ترازو اندازه‌گیری شد. پس از آن غشاهای داخل آن به مدت ۸ h با دمای 50°C قرار داده شدند تا کامل خشک شوند و وزن آن‌ها نیز اندازه‌گیری شد [۲۰]:

$$\varepsilon(\%) \equiv \frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \times 100 \quad (3)$$

W_w ، W_d ، ρ_f و V_m به ترتیب وزن غشای خشک و تر برحسب گرم، چگالی آب و حجم غشاست.

اندازه حفره‌های غشاهای ساخته شده از معادله (۴) محاسبه شد:

$$r_m \equiv \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta LQ}{\varepsilon A \Delta p}} \quad (4)$$

η گرانروی آب ($10^{-4} \times 0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)، ε تخلخل غشا، L ضخامت غشا (m)، Q حجم شار آب خالص خروجی از غشا (m^3/s)، A سطح مقطع غشا (m^2) و Δp فشار عملیاتی (۰/۴۵ MPa) است [۲۱].

شار و عملکرد جداسازی غشا

عملکرد غشاهای ساخته شده با سلول صافشی انتها بسته مشابه شکل ۲

با آب بدون یون شسته شده و برای اطمینان از خارج شدن حلال و مواد محلول در آب به مدت ۷۲ h درون ظرف دارای آب بدون یون قرار گرفتند. غشاهای ساخته شده در دمای محیط بین دو صفحه کاغذ صافی به مدت ۱۲ h قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند. در مرحله بعد، برای اصلاح سطح غشاهای ۱ mL پلی اتیلن‌ایمین با ۵ mL آب بدون یون به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۱ h هم زده شد و محلول به دست آمده به ظرف‌های دارای ۶۰ mL آب بدون یون و ترکیب درصد‌های متفاوت گرافن اکسید کربوکسیل دار شده، به مقدار یکسان اضافه شد. ترکیب درصد مواد در جدول ۱ آمده است. پس از ۲ h به هریک از ظرف‌ها غشای پایه پلی اترسولفون اضافه شد. پس از گذشت زمان ۲۰ min، مقدار ۲ mL آمونیوم هیدروکسید، 0.2 mol/L روی نیترات و مقدار کمی گلوترآلدئید به هریک از ظرف‌ها اضافه شد. ظرف‌ها به مدت ۴ h روی گرم‌کن همزن‌دار با دمای 40°C قرار داده شدند. در آخرین مرحله، غشاهای درون آن به مدت ۲ h با دمای 50°C قرار داده شدند تا خشک شوند.

ارزیابی غشاها و نانوصفحه‌ها

برای روشن شدن ماهیت بلوری نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده، آزمون پراش پرتو X انجام شد. این آزمون، پراکندگی پرتوهای X از اتم‌های نمونه الگوی پراش تولید می‌کند که شامل اطلاعاتی درباره آرایش اتمی در بلور است [۱۸]. از معادله (۱) برای محاسبه اندازه متوسط بلورهای نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده استفاده شد:

$$D_c = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

در این معادله، λ طول موج پرتو X و β پهنای پیک در نیمی از پیک بیشینه است [۱۹].

جدول ۱- ترکیب درصد مواد در غشاهای ساخته شده.

Table 1. The percentage composition of the materials of the manufactured membranes.

Membrane	PEI, GA, NH_4OH , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (wt %)	c-GO (g)	DMAC (wt %)	PVP (wt %)	PES (wt %)
M0	0	0.000	81	1	18
M1	1	0.001	81	1	18
M2	1	0.010	81	1	18
M3	1	0.100	81	1	18
M4	1	0.150	81	1	18

آزمون جرم‌گرفتنی غشاهای اصلاح‌شده

برای محاسبه مقدار نسبت بازیابی شار، پس از انجام آزمون‌های پس‌زنی نمک و فلزات سنگین، از غشاهای آزمون آب بدون یون J_{w1} ($L/m^2.h$) گرفته شد. سپس، آزمون شار عبوری محلول شیر خشک با غلظت 100 mg/L با فشار $4/5 \text{ bar}$ به مدت 1 h انجام شد. پس از آن، دوباره آزمون آب بدون یون J_{w2} ($L/m^2.h$) گرفته شد. از معادله (۷) برای اندازه‌گیری مقدار بازیابی شار استفاده شد [۲۳]:

$$FRR(\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (7)$$

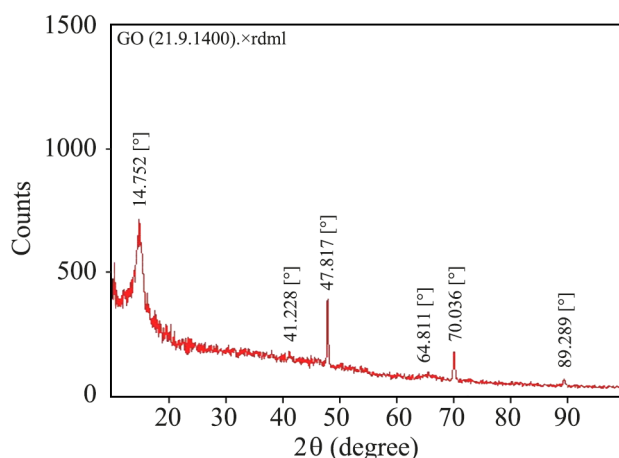
نتایج و بحث

مشخصات نانوصفحه‌ها

نتایج آزمون پراش پرتو X برای نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه متوسط نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده حدود $34/078 \text{ nm}$ محاسبه شد.

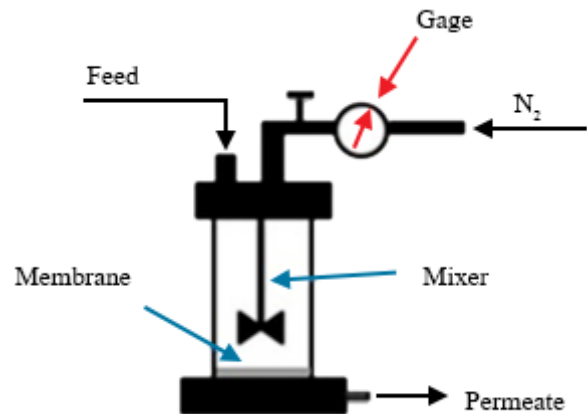
مشخصات غشا

نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای غشاهای ساخته‌شده در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف‌سنجی FTIR محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. نوار پهن در محدوده 3300 cm^{-1} به O-H و پیک در محدوده 1712 cm^{-1} به گروه‌های کربوکسیلیک اسید $C=O$ مربوط است. کشش حلقه آروماتیک $C=C$ در 1579 cm^{-1} ظاهر شد. همچنین، در 1373 cm^{-1} می‌توان پیک مربوط به پیوند O-H در



شکل ۳- XRD نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل‌دار شده.

Fig. 3. XRD of carboxylated graphene oxide nanosheets.



شکل ۲- طرح کلی سلول انتهایی.

Fig. 2. Schematic of dead-end cell.

با مساحت سطح مؤثر $11/94 \text{ cm}^2$ اندازه‌گیری شد. همزن الکتریکی درون سلول برای تشکیل نشدن کیک روی سطح غشا و کاهش اثر قطبش غلظتی به‌کار گرفته شد. همچنین، برای تأمین نیروی محرکه در انتقال جرم از مخزن گاز نیتروژن با شیر تنظیم‌کننده فشار خروجی نیز استفاده شد. ابتدا غشاهای برش‌خورده هم‌اندازه با قطر خارجی ماژول به‌صورتی که سطح جداساز غشاهای در تماس با خوراک ورودی قرار گیرد، درون سلول قرار داده شدند. غشاهای به مدت 20 min با فشار $4/5 \text{ bar}$ در عمل فشرده‌سازی قرار گرفتند و پس از آن فرایندهای جداسازی انجام شد.

شار آب خالص عبوری از غشاهای ساخته‌شده از معادله (۵) محاسبه شد:

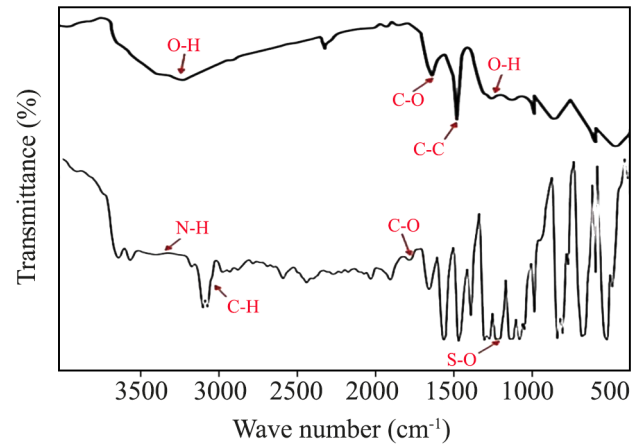
$$J_{w,l} \equiv \frac{V}{A \times t} \quad (5)$$

در این معادله، A ، V و t به ترتیب مساحت سطح مقطع غشا (m^2)، شار ماده عبوری از غشا (L) و t زمان جداسازی (h) است. مقدار جداسازی از معادله (۶) به‌دست آمد [۲۲]:

$$\text{Rejection}(\%) \equiv \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (6)$$

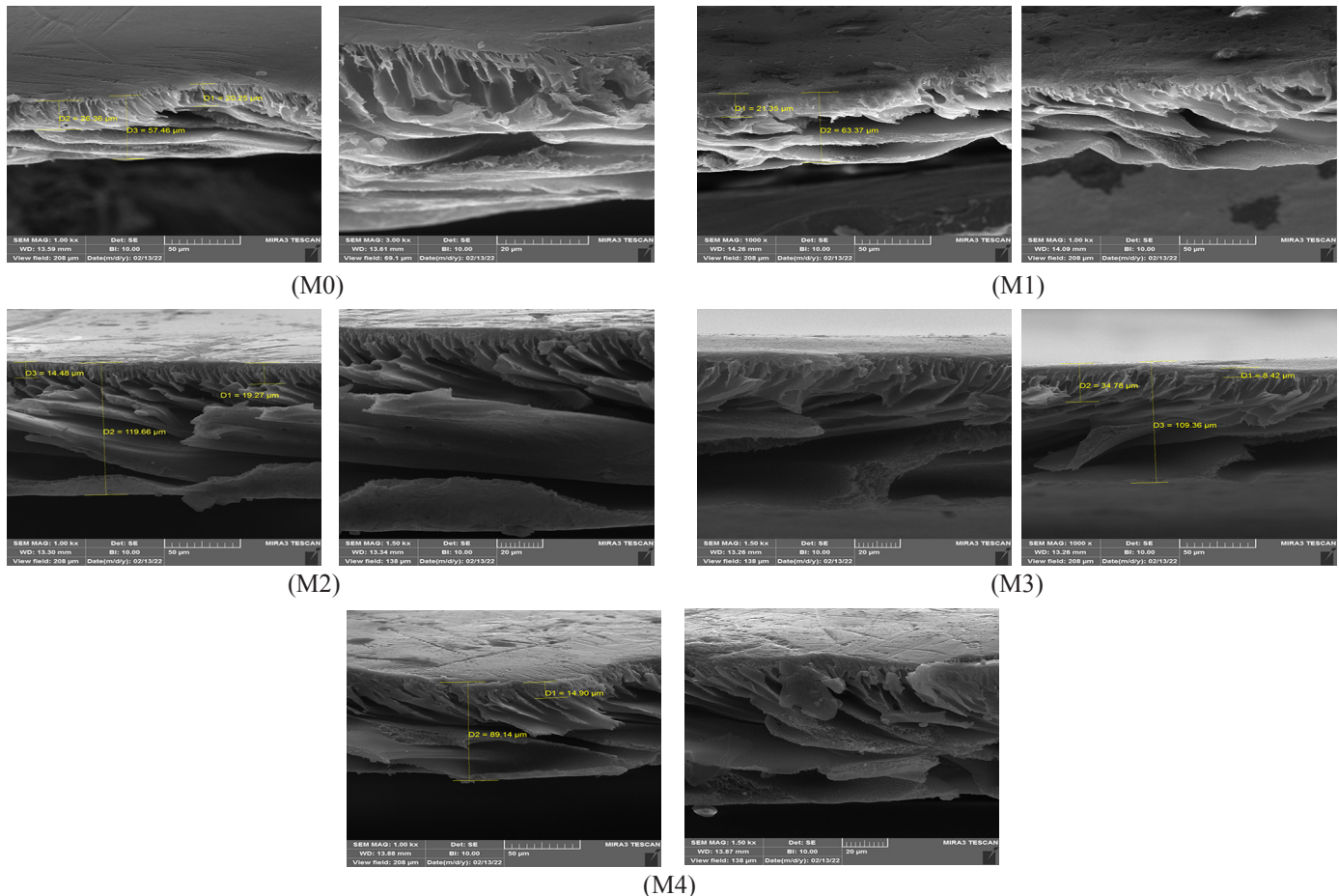
در این معادله، C_f غلظت یون‌ها در خوراک و C_p غلظت محلول عبوری از غشاست. از محلول نمک سولفات سدیم (Na_2SO_4) با غلظت $0/01 \text{ mol/L}$ و مس نیترات ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) با غلظت 50 ppm به‌عنوان محلول خوراک برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه‌شده استفاده شد.

حالت خمیده را مشاهده کرد که همه آن‌ها نشان‌دهنده تشکیل گرافن اکسید کربوکسیل دار شده هستند [۱۷]. پیک‌ها در محدوده $3096/35$ و $3068/77$ cm^{-1} به حلقه‌های آروماتیک C-H در پلی اترسولفون نسبت داده شدند. پیک در $3379/5$ cm^{-1} به گروه N-H، پیک در $2971/82$ تا $3068/58$ cm^{-1} به گروه عاملی C-H و نیز پیک‌ها در محدوده $1106/06$ و $1325/65$ cm^{-1} به گروه سولفون مربوط هستند [۱۵، ۱۶]. تصاویر SEM مقطع عرضی به منظور بررسی شکل‌شناسی در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر، غشاهای ساختاری نامتقارن دارند که طی روش وارونگی فاز تشکیل شده‌اند. غشاهای ساخته شده شامل دو لایه متراکم و متخلخل هستند که لایه متراکم و گزینش‌پذیر در بالا و لایه متخلخل با حفره‌های بزرگ و ساختار انگشت‌مانند وظیفه جداسازی و زیرلایه متخلخل با حفره‌های دارد [۲۴]. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، غشاهای



شکل ۴- طیف‌های FTIR نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده و غشاهای اصلاح شده.

Fig. 4. FTIR spectra of carboxylated graphene oxide nanosheets and modified membranes.



شکل ۵- عکس‌های FE-SEM از مقطع عرضی غشاهای خالص (M0) و غشاهای دارای 0.001 g (M1)، 0.01 g (M2)، 0.1 g (M3) و 0.15 g (M4) نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده.

Fig. 5. FE-SEM images of the cross section of pure membranes (M0) and membranes containing 0.001 g (M1), 0.01 g (M2), 0.1 g (M3) and 0.15 g (M4) of carboxylated graphene oxide nanosheets.

روی سطح غشا، پس از انجام آزمون فلز سنگین، این آزمون روی غشای M3 انجام شد. درصد عناصر موجود روی سطح غشا در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. پیک‌های مشخص شده در شکل ۶ حاکی از وجود عناصر نیتروژن، روی و مس بر سطح غشاست.

زبری سطح غشاهای ساخته شده

برای بررسی بیشتر شکل‌شناسی سطح، آزمون زبری سطح روی غشاها با تصاویر سه‌بعدی سطح (AFM) انجام شد که در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. مقدار آب‌دوستی سطح با مقدار صافی سطح رابطه مستقیم دارد، به طوری که هرچه قدر سطح غشا صاف‌تر باشد، آب‌دوست‌تر است. اما هرچه قدر مقدار زبری سطح غشا افزایش یابد، مقدار رسوب ذرات موجود در خوراک روی سطح افزایش می‌یابد که گرفتگی را در سطح غشا موجب می‌شود [۵،۲۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای M0 نسبت به سایر غشاها سطح زبرتری دارد و با اصلاح سطح غشاها با مواد اصلاح‌کننده، مقدار زبری سطح کمتر شده است. توزیع یکنواخت نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده و روی نیترات و نیز آب‌دوست شدن سطح غشاها می‌توانند دلایل کاهش زبری سطح باشند، زیرا نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده و روی نیترات، موجب پر شدن حفره‌های سطح غشا و صاف تر شدن سطح شده‌اند، همچنین، گروه‌های عاملی موجود در این مواد موجب افزایش آب‌دوستی سطح شده‌اند [۲۵]. با وجود این، افزایش جزئی زبری در سطح غشای M3 و M4 مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل تجمع بیش از حد مواد اصلاح‌کننده روی سطح غشا باشد که موجب کلوخگی شده‌اند. پارامترهای زبری شامل مقادیر میانگین زبری (R_a)، میانگین مربعات ریشه غشاها (R_q) و بیشینه زبری (R_{max}) هستند که در جدول ۳ آمده است.

مقدار جذب آب و اندازه‌گیری زاویه تماس

اندازه‌گیری جذب آب برای بررسی ترشوندگی، آب‌دوستی و تورم

جدول ۳- پارامترهای زبری غشاهای ساخته شده.

Table 3. Roughness parameters of the prepared membranes.

Membrane	R_a (nm)	R_q (nm)	R_{max} (nm)
M0	3.089	4.127	30.27
M1	1.725	2.932	31.02
M2	2.542	3.817	34.63
M3	2.422	4.310	33.31
M4	2.330	3.914	29.94

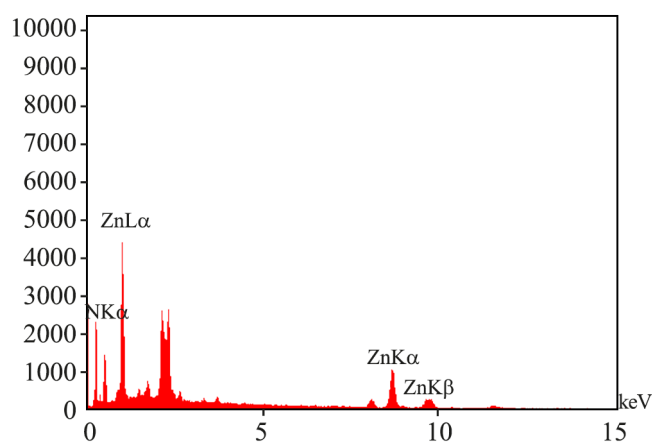
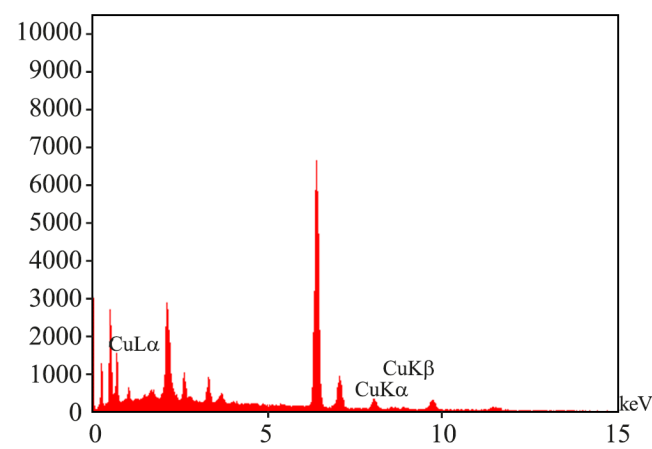
جدول ۲- نتایج آزمون پاشنده انرژی پرتو X.

Table 2. Results of energy dispersive X-ray analysis.

After heavy metal test		Before heavy metal test	
Cu (wt%)	100	N (wt%)	23.49
		Zn (wt%)	76.51

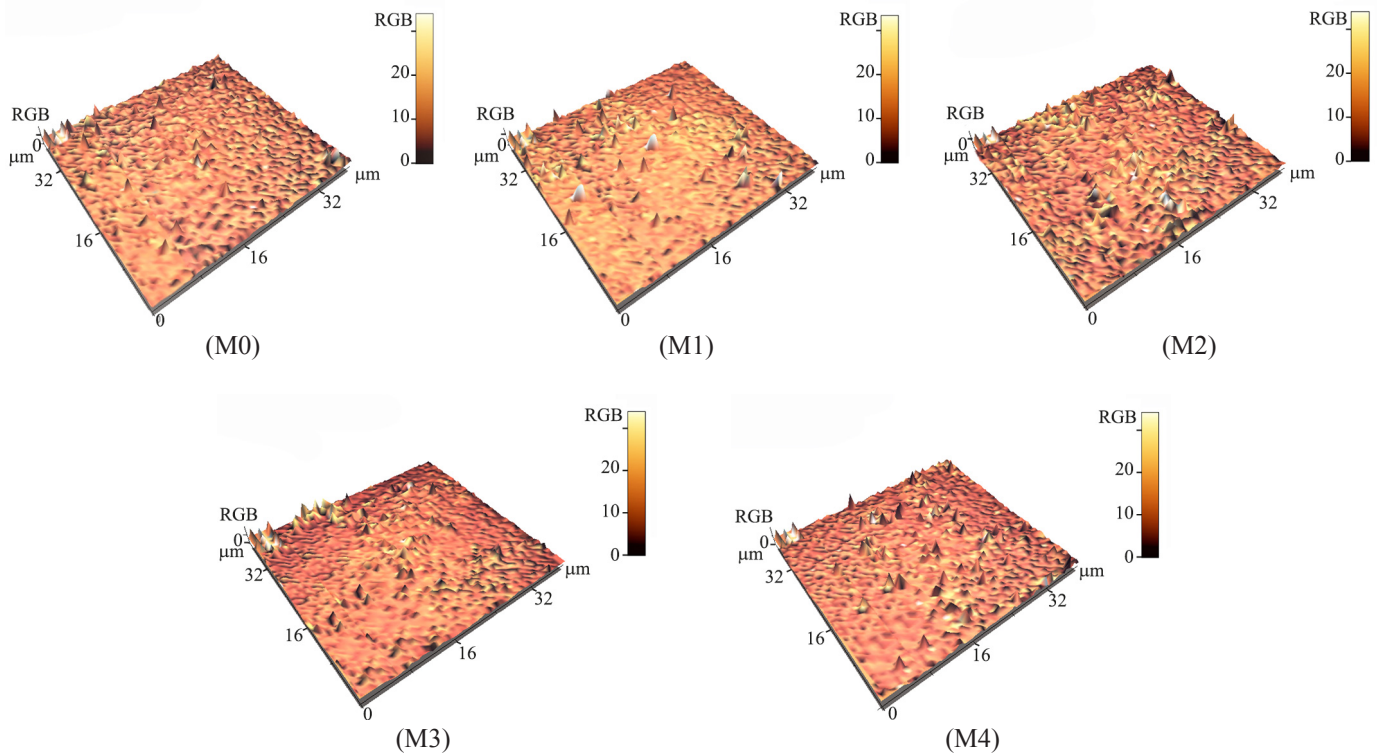
ساخته شده M2 نسبت به سایر غشاها تا حدودی متخلخل تر است. در غشای M3 ضخامت لایه گزینشی $8 \mu\text{m}$ و در غشای M0 ضخامت لایه گزینشی $4/56 \mu\text{m}$ است که این افزایش ضخامت به دلیل اصلاح سطح و افزایش غلظت مواد اصلاح‌کننده روی سطح بوده که موجب بهبود مقاومت لایه‌نازک در سطح غشا شده است.

برای بررسی وجود و پراکندگی روی نیترات و نیز وجود عناصر نیتروژن و روی بر سطح غشای M3 آزمون طیف‌سنجی پراش پرتو X انجام شد. همچنین، به منظور مشخص شدن پراکندگی عنصر مس



شکل ۶- الگوی EDXA از غشای M3 (دارای 0.1 g نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده).

Fig. 6. EDXA pattern of M3 membrane (containing 0.1 g carboxylated graphene oxide nanosheets).



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح غشاهای خالص و اصلاح شده.

Fig. 7. Atomic force microscope images of the surface of pure and modified membranes.

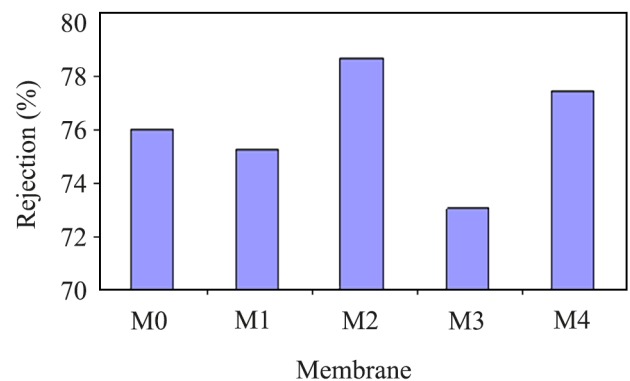
اصلاح غشاهای ساخته شده، به کار می رود [۲۶]. شکل ۸، درصد جذب آب غشاهای ساخته شده را نشان می دهد. غشاهای اصلاح شده با مواد اصلاح کننده در مقایسه با غشای پایه، مقدار جذب آب بیشتری را دارند. در مقدار جذب آب تغییر چندانی مشاهده نمی شود که می تواند به دلیل استفاده از غشای پایه یکسان در اصلاح غشاهای سطحی بودن است، به دلیل گرفتگی منافذ با مواد اصلاح کننده باشد [۲۷].

همچنین، کاهش مقدار محتوای آب در غشاهای M1 و M3 ممکن است، به دلیل گرفتگی منافذ با مواد اصلاح کننده باشد [۲۷]. به منظور بررسی مقدار آب دوستی و آب گریزی غشاهای ساخته شده از زاویه تماس استفاده می شود. مقدار زاویه تماس با مقدار آب دوستی سطح غشا رابطه عکس دارد، هرچه مقدار زاویه تماس آب با سطح غشا کمتر باشد، سطح غشا آب دوست تر است [۲۸-۳۰].

نتایج در جدول ۴ نشان دهنده کاهش زاویه تماس آب با سطح غشا و بهبود آب دوستی سطح غشاهاست. این افزایش آب دوستی می تواند به دلیل اصلاح سطح با نانوصفحه های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده و پلی اتیلن ایمین باشد که موجب پدید آمدن گروه های -COOH و -NH در سطح غشای شده اند. این گروه ها آب دوستی زیادی دارند و در نتیجه زاویه تماس را کاهش و آب دوستی را افزایش می دهند [۱۶].

روند تغییرات شار آب خالص عبوری از غشاهای ساخته شده در جدول ۴ آمده است. مقدار شار آب خالص عبوری از غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای پایه افزایش یافته است که ممکن است، به دلیل افزایش آب دوستی سطح غشاهای با مواد اصلاح کننده باشد. همچنین، تخلخل نیز نقش مؤثری در شار آب خالص دارد، هر چه قدر

اصلاح غشاهای ساخته شده، به کار می رود [۲۶]. شکل ۸، درصد جذب آب غشاهای ساخته شده را نشان می دهد. غشاهای اصلاح شده با مواد اصلاح کننده در مقایسه با غشای پایه، مقدار جذب آب بیشتری را دارند. در مقدار جذب آب تغییر چندانی مشاهده نمی شود که می تواند به دلیل استفاده از غشای پایه یکسان در اصلاح غشاهای سطحی بودن



شکل ۸- مقادیر محتوای آب در غشاهای ساخته شده.

Fig. 8. The values of the water content of the constructed membranes.

جدول ۴- مقادیر زاویه تماس آب با سطح غشاها، میانگین اندازه حفره و شار آب خالص عبوری از غشاهای تهیه شده.

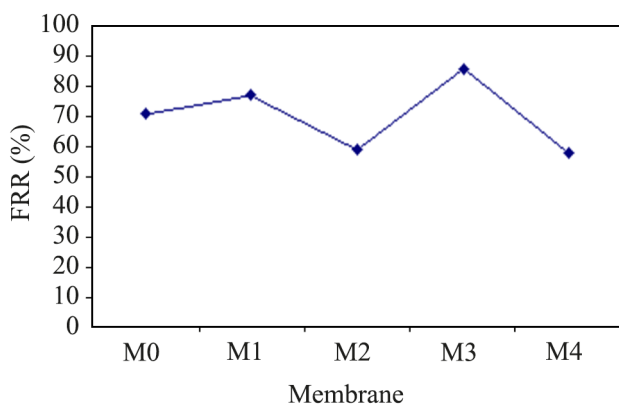
Table 4. Values of water contact angle with membrane surface, average pore size, and pure water flux of prepared membranes.

Membrane	M0	M1	M2	M3	M4
Contact angle (°C)	75	36	40	37	46
Pore size mean (nm)	2.97	2.65	3.73	3.15	2.85
Flux (L/m ² .h)	8.520	6.240	13.065	7.244	9.170
Rejection of Na ₂ SO ₄ (%)	62	64	52	67.5	53.78

است. نتایج پس زنی محلول‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. بیشترین پس زنی محلول‌های Na₂SO₄ و Cu(NO₃)₂ برای غشاهای M3 و M1 است، که به ترتیب ۶۷/۵٪ و ۸۷/۲۱٪ هستند، در حالی که این مقادیر برای غشای پایه ۶۲٪ و ۶۰/۷۸٪ بوده‌اند. با اصلاح غشاها و افزایش آب دوستی سطح آن‌ها مقدار پس زنی محلول‌های Na₂SO₄ و Cu(NO₃)₂ افزایش یافته است. افزایش آب دوستی سطح موجب افزایش عبوردهی مولکول‌های آب از منافذ سطح غشا و مانع عبور یون‌های نمک و فلزات سنگین از غشا می‌شود که با زیادتر شدن مقدار مواد اصلاح کننده روی سطح غشا مقدار آب دوستی افزایش یافته و طی آن مقدار پس زنی محلول‌ها بیشتر شده است. همچنین، افزایش آب دوستی سطح، کاهش قطبش غلظت سطح را در پی خواهد داشت که عملکرد غشا را بهبود می‌بخشد. با اصلاح کردن سطح غشا و نشان دادن مواد اصلاح کننده روی آن، سطح غشا دارای گروه‌های عاملی -COOH و نیز دارای بار مثبت به دلیل استفاده از روی نیترات شده که این کار در پس زنی نمک و فلزات سنگین بسیار مؤثر بوده است [۲۴]. غشای M3 بیشترین مقدار پس زنی Na₂SO₄ را دارد که می‌تواند به دلیل افزایش مقدار مواد اصلاح کننده روی سطح، افزایش

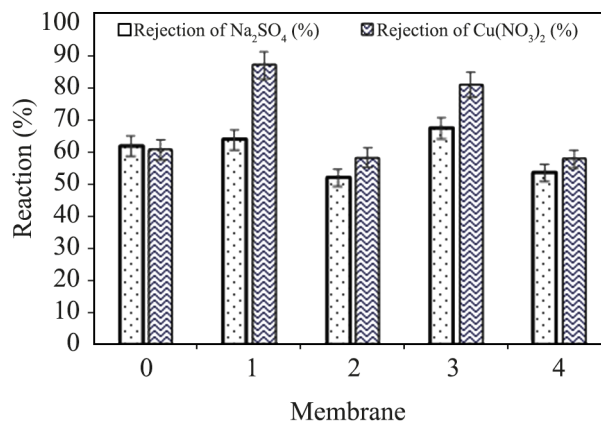
تخلخل غشاها بیشتر شود، افزایش شار آب خالص را به دنبال خواهد داشت. در غشای M4 مقدار تخلخل به ۷۶/۹۲٪ رسید، در حالی که مقدار آن برای غشای خالص ۷۰/۷۲٪ بود [۳۱]. اما، در غشاهای M1 و M3 کاهش شار آب خالص عبوری مشاهده شد که می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه گزینشی و نیز جرم گرفتگی حفره‌های سطح غشا با پراکنده شدن نادرست نانوصفحه‌ها و سایر مواد اصلاح کننده در سطح غشا و کاهش اندازه منافذ روی سطح غشا باشد. دلیل دیگر نیز ممکن است، گرفتگی منافذ به دلیل کلوخگی و انباشت نانوصفحه‌های و سایر مواد اصلاح کننده روی سطح غشا باشد که در این شرایط سطح فعال نانوصفحه‌ها کاهش می‌یابد که نقش مهمی در اندازه حفره‌ها در لایه بالایی دارد [۳۲،۳۳]. همان‌طور که مشخص است، بیشترین شار آب خالص عبوری به مقدار ۱۳/۰۶۵ و ۹/۱۷ L/m².h به غشاهای ساخته شده M2 و M4 مربوط است که به ترتیب دارای حفره‌هایی به اندازه ۳/۷۳×۱۰^{-۹} و ۲/۸۵×۱۰^{-۹} هستند.

پس زنی نمک و فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین ویژگی‌ها در تعیین عملکرد غشاهاست. از محلول‌های Na₂SO₄ و Cu(NO₃)₂ برای بررسی عملکرد جداسازی غشاهای ساخته شده استفاده شده



شکل ۱۰- مقادیر درصد بازیابی شار غشاهای ساخته شده.

Fig. 10. Flux recovery percentage values of prepared membranes.



شکل ۹- پس زنی محلول‌های Na₂SO₄ و Cu(NO₃)₂.

Fig. 9. Rejection of Na₂SO₄ and Cu(NO₃)₂.

بسته شدن حفره‌ها و نیز افزایش زبری سطح باشد. زبری سطح یکی از ویژگی‌های مؤثر برای گرفتار کردن مواد روی سطح است [۳۹،۴۰].

نتیجه گیری

غشاهای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون با روش وارونگی فاز ساخته شدند و سطح غشا با غلظت‌های مختلفی از نانوصفحه‌های گرافن اکسید کربوکسیل دار شده، اصلاح شد. وجود گروه‌های آب دوست نانوصفحه‌ها باعث افزایش شایان توجهی در شار آب خالص شد. بیشترین شار آب خالص با غشای دارای 0.01 g نانوصفحه گرافن اکسید کربوکسیل دار شده (M2)، بیشترین پس‌دهی نمک با غشای دارای 0.1 g نانوصفحه گرافن اکسید کربوکسیل دار شده (M3) و بیشترین پس‌زنی فلز سنگین با غشای دارای 0.001 g نانوصفحه گرافن اکسید کربوکسیل دار شده (M1)، به دست آمد. نتایج محاسبه مقدار نسبت بازیابی شار، نشان‌دهنده بهبود خواص ضد گرفتگی در غشای اصلاح شده در مقایسه با غشای پایه است. اصلاح سطح با مواد اصلاح کننده آب دوست باعث کاهش زبری سطح، کاهش زاویه تماس، افزایش جذب آب و در نتیجه موجب افزایش شار عبوری از غشا شد. همچنین آب دوست شدن سطح غشا و تمایل بیشتر سطح غشا به عبور مولکول‌های آب و نبود مولکول‌های نمک موجب افزایش پس‌زنی غشاها شد.

مقدار آب دوستی و در نهایت تمایل بیشتر به عبور مولکول‌های آب و پس‌زنی نمک باشد. همچنین غشای M3 مقدار تخلخل کمتری نسبت به سایر غشاها دارد که موجب افزایش پس‌زنی در این غشا شده است. افزایش ضخامت لایه گزینشی در غشای M3 موجب کاهش شار عبوری و افزایش پس‌زنی نمک شده است. با افزایش مقدار مواد اصلاح کننده روی سطح، مقدار پس‌زنی افزایش یافته است [۳۴-۳۸]. اگر در غشاهای M2 و M4 کاهش پس‌زنی نمک اتفاق افتد که می‌تواند به دلیل انباشتگی و کلوخگی مواد اصلاح کننده روی سطح باشد، این پدیده موجب از کار افتادگی گروه‌های عاملی روی سطح می‌شود و در نتیجه افزایش نفوذ پذیری نمک را در پی خواهد داشت. غشای M2 دارای کمترین مقدار پس‌زنی است، که ممکن است، به دلیل داشتن منافذ بزرگتر نسبت به سایر غشاها باشد که موجب عبوردهی آسان تر نمک و فلز سنگین شده است.

مقادیر درصد بازیابی شار غشاهای ساخته شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. درصد بازیابی شار، قابلیت بازیافت غشا پس از گرفتگی با نمک و فلز سنگین را تعیین می‌کند. گرفتگی غشا می‌تواند شار عبوری، گزینش پذیری و طول عمر غشاها را کاهش دهد که به عنوان مشکل مهمی در نظر گرفته می‌شود. نتایج حاصل از درصد بازیابی شار، نشان‌دهنده خواص ضد گرفتگی غشاهای اصلاح شده در مقایسه با غشای پایه است. بیشترین مقدار نسبت بازیابی شار به مقدار $86/14\%$ برای غشای M3 بوده است، اما در غشاهای M2 و M4 کاهش نسبت بازیابی شار مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلایلی از جمله انباشتگی و کلوخگی و پراکندگی نامناسب مواد در سطح و

مراجع

1. Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A., and Hosseini S.M., Nanomaterials for the Efficient Abatement of Wastewater Contaminants by Means of Reverse Osmosis and Nanofiltration, *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier, 111-114, 2020.
2. Jiménez S., Micó M., Arnaldos M., Medina F., and Contreras S., State of the Art of Produced Water Treatment, *Chemosphere*, **192**, 186-208, 2018.
3. *Desalination sustainability*, Arafat H.A. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1-30, 2017.
4. Su P., Wang F., Li Z., Tang C.Y., and Li W., Graphene Oxide Membranes: Controlling Their Transport Pathways, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 15319-15340, 2020.
5. Bandehali S., Parvizian F., Ruan H., Moghadassi A., Shen J., Figoli A., Adeleye A.S., Hilal N., Matsuura T., and Drioli E., A Planned Review on Designing of High-Performance Nanocomposite Nanofiltration Membranes for Pollutants Removal from Water, *J. Ind. Eng. Chem.*, **101**, 78-125, 2021.
6. Huang H., Ying Y., and Peng X., Graphene Oxide Nanosheet: An Emerging Star Material for Novel Separation Membranes, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13772-13782, 2014.
7. Visakh P. and Nazarenko O., *Nanostructured Polymer Membranes, Processing and Characterization*, John Wiley and Sons, 1, 2016.
8. Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., Zhang Y., Hosseini S.M., and 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, *Sep. Purif. Technol.*, **242**, 116745, 2020.
9. Moochani M., Moghadassi A., 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.
 10. Liu L.-F., Cai Z.-B., Shen J.-N., Wu L.-X., Hoek E.M., and Gao C.-J., Fabrication and Characterization of a Novel Poly(amideurethane@imide) TFC Reverse Osmosis Membrane with Chlorine-Tolerant Property, *J. Membr. Sci.*, **469**, 397-409, 2014.
 11. Yousefi N., Lu X., Elimelech M., and Tufenkji N., Environmental Performance of Graphene-Based 3D Macrostructures, *Nature Nanotechnol.*, **14**, 107-119, 2019.
 12. Bano S., Mahmood A., Kim S.-J., and Lee K.-H., Graphene Oxide Modified Polyamide Nanofiltration Membrane with Improved Flux and Antifouling Properties, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 2065-2071, 2015.
 13. Ghiggi F.F., Pollo L.D., Cardozo N.S., and Tessaro I.C., Preparation and Characterization of Polyethersulfone/N-Phthaloyl-Chitosan Ultrafiltration Membrane with Antifouling Property, *Europ. Polym. J.*, **92**, 61-70, 2017.
 14. Hu R., Zhang R., He Y., Zhao G., Zhu H., Graphene Oxide-in-Polymer Nanofiltration Membranes with Enhanced Permeability by Interfacial Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **564**, 813-819, 2018.
 15. Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A., and Hosseini S.M., High Water Permeable PEI Nanofiltration Membrane Modified by L-Cysteine Functionalized POSS Nanoparticles with Promoted Antifouling/Separation Performance, *Sep. Purif. Technol.*, **237**, 116361, 2020.
 16. Kaleekkal N.J., Thanigaivelan A., Rana D., and Mohan D., Studies on Carboxylated Graphene Oxide Incorporated Polyetherimide Mixed Matrix Ultrafiltration Membranes, *Mater. Chem. Phys.*, **186**, 146-158, 2017.
 17. Park K.-W., Carboxylated Graphene Oxide-Mn₂O₃ Nanorod Composites for Their Electrochemical Characteristics, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4298-4292, 2014.
 18. Chauhan A. and Chauhan P., Powder XRD Technique and Its Applications in Science and Technology, *J. Anal. Bioanal. Tech.*, **5**, 1-5, 2014.
 19. Zhang Z., Liang G., and Lu T., Synthesis and Characterization of Cage Octa(aminopropyl-silsesquioxane), *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2608-2614, 2007.
 20. Khan J., Tripathi B.P., Saxena A., and Shahi V.K., Electrochemical Membrane Reactor: In Situ Separation and Recovery of Chromic Acid and Metal Ions, *Electrochimica Acta*, **52**, 6719-6727, 2007.
 21. Safarpour M., Vatanpour V., and Khataee A., Preparation and Characterization of Graphene Oxide/TiO₂ Blended PES Nanofiltration Membrane with Improved Antifouling and Separation Performance, *Desalination*, **393**, 65-78, 2016.
 22. Bandehali S., Parvizian F., Moghadassi A., and Hosseini S., Copper and Lead Ions Removal from Water by New PEI Based NF Membrane Modified by Functionalized POSS Nanoparticles, *J. Polym. Res.*, **26**, 1-8, 2019.
 23. Liu L., Son M., Park H., Celik E., Bhattacharjee C., and Choi H., Efficacy of CNT-Bound Polyelectrolyte Membrane by Spray-Assisted Layer-By-Layer (LBL) Technique on Water Purification, *RSC Adv.*, **4**, 32858-32865, 2014.
 24. Bagheripour E., Moghadassi A., and Hosseini S.M., Preparation of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Filled with PANI-co-MWCNT Composite Nanoparticles, *Korean. J. Chem. Eng.*, **33**, 1462-1471, 2016.
 25. Zareei F. and Hosseini S.M., A New Type of Polyethersulfone Based Composite Nanofiltration Membrane Decorated by Cobalt Ferrite-Copper Oxide Nanoparticles with Enhanced Performance and Antifouling Property, *Sep. Purif. Technol.*, **226**, 48-58, 2019.
 26. Mobarakabad P., Moghadassi A.R., and Hosseini S.M., Fabrication and Characterization of Poly(phenylene ether-ether sulfone) Based Nanofiltration Membranes Modified by Titanium Dioxide Nanoparticles for Water Desalination, *Desalination*, **365**, 227-233, 2015.
 27. 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.
 28. Rakhshan N. and Pakizeh M., The Effect of Functionalized SiO₂ Nanoparticles on the Morphology and Triazines Separation Properties of Cellulose Acetate Membranes, *Indu. Eng. Chem.*,

- 34, 51-60, 2016.
29. Jahangard M.J. and Rahbari-Sisakht M., Surface Modification of PVDF-CTFE Hollow Fiber Membrane with Surface Modifying Macromolecules for Carbon Dioxide Absorption and Stripping, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 213-227, 2020.
 30. Amirabedi P., Raveshiyan S., and Yegani R., Reducing the Wettability of Porous Polymeric Membranes in Membrane Contactors: An Overview on the Methods and Their Effective Parameters, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 183-22, 2022.
 31. Sianipar M., Khoiruddin F.I., Wenten I.G., and Kim S.H., Functionalized Carbon Nanotube (CNT) Membrane: Progress and Challenges, *RSC Adv.*, **7**, 51175-51198, 2017.
 32. He Y., Tang Y.P., and Chung T.S., Concurrent Removal of Selenium and Arsenic from Water Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Polyamide Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 12929-12938, 2016.
 33. Zhao Y. and Yuan Q., A Comparison of Nanofiltration with Aqueous and Organic Solvents, *J. Membr. Sci.*, **279**, 453-458, 2006.
 34. Gueye M., Richardson Y., Kafack F.T., and Blin J., High Efficiency Activated Carbons from African Biomass Residues for the Removal of Chromium (VI) From Wastewater, *Environ. Chem. Eng.*, **2**, 273-281, 2014.
 35. Hosseini S., Ebrahimi M., Khodabakhshi A., Nemati M., and Askari M., Fabrication of Mixed Matrix Ion Exchange Membrane by Using Activated Carbon Nanoparticles Modified by Chitosan: Investigation of Electrolyte Concentration and pH Effects on Transfer Properties, *J. Pet. Res.*, **29**, 72-83, 2019.
 36. Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., and Hosseini S.M., Improvement in Separation Performance of PEI-Based Nanofiltration Membrane by Using Functionalized Titanium Dioxide Nanoparticles, *J. Petro. Res.*, **29**, 108-119, 2020.
 37. Zareei F., Bandehali S., Ebrahimi M., and Hosseini S.M., Fabrication and Investigation of Separation Performance and Antifouling Properties of Mixed Matrix PES-Based Nanofiltration Membrane Containing Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 385-400, 2020.
 38. Liao C.J., Zhao J.Q., Yu P., Tong H., and Luo Y.B., Synthesis and Characterization of SBA-15/Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Hybrid Membrane, *Desalination*, **260**, 147-152, 2010.
 39. Mirzamohammadi M., Koudzari Farahani S., and Parvizian F., Hosseini S.M., Surface Modification of Nanofiltration Membrane Using Poly(vinyl alcohol) and Chitosan-Functionalized Activated Carbon Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 349-358, 2021.
 40. Moghadassi A., Ghohyei S., Bandehali S., Habibi M., and Eskandari M., Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles in Nanofiltration Membrane with Enhanced Separation Performance and Anti-Fouling Properties, *Korean J. Chem. Eng.*, 1-12, 2023.