

Fabrication and Surface Modification of PES-Based Nanofiltration Membrane Using Poly(methyl methacrylate)/Graphene Oxide Nanoplates

Pejman Asgari, Saba Sohrabnejad, Samaneh Koudzari Farahani, Meysam Soleymani, Sayed Mohsen Hosseini*

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

Received: 6 October 2023, accepted: 13 March 2024

ABSTRACT

Hypothesis: first, polyether sulfone (PES)-based nanofiltration (NF) membranes were prepared through the phase inversion-immersion precipitation technique. Then, the surface of the membranes made of poly(methyl methacrylate) (PMMA)-graphene oxide nanoplates (GO NPs) was modified using dip-coating technique. The effect of the active coating layer on the morphology, physical-chemical properties, and antifouling performance and separation ability to remove metal ions from wastewater was studied.

Methods: The properties of prepared membranes were studied by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) analysis. Also, the effect of the formed active layer on the physio-chemical properties of the membrane including water contact angle, water content, flux and sodium sulfate rejection, porosity, mean pore size, heavy metal rejection and anti-fouling performance was investigated.

Findings: The obtained results revealed that the surface-modified membrane with 1% (by wt) MM-0.5% (by wt) GO-NPs had a more appropriate separation performance and better antifouling properties compared to other membranes. SEM images of the cross-sectional area of the membranes showed the formation of a relatively uniform layer on the membrane surface, which became more dense with increase in the amount of GO-Nps. The performance of the modified membrane in the removal of Cu and Cr heavy metal ions was also evaluated and compared with the pristine membrane. The removal percentage of Cu and Cr ions was 51.4% and 49.3% for the neat membrane, whereas it was 81.7% and 75.3% for the superior modified membrane, respectively. Moreover, the total fouling resistance was measured to be 23% for the virgin membrane, while it was 13.2% (P value<0.05) for the best modified one. The irreversible fouling parameter was obviously decreased from 20% for the pristine membrane to 3.2% for the optimum modified membrane that shows a superior antifouling ability for them.

Keywords:

nanofiltration membrane,
surface modification,
poly(methyl methacrylate)/
graphene oxide nanoplate's
active layer,
separation performance,
antifouling ability

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: S-Hosseini@Araku.ac.ir

Please cite this article using:

Asgari P., Sohrabnejad S., Koudzari Farahani S., Soleymani M., Hosseini S.M., Fabrication and Surface Modification of PES-Based Nanofiltration Membrane Using Polymethyl Methacrylate/Graphene Oxide Nanoplates, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 551-565, 2023-2024.

ساخت و اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از پلی (متیل متاکریلات) - نانوصفحه‌های گرافن اکسید

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۵،

صفحه ۵۶۵-۵۵۱، ۱۴۰۲

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3506.2272

پژمان عسگری، صبا سهراب‌نژاد، سمانه کودزری فراهانی، میثم سلیمانی، سید محسن حسینی*

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

دریافت: ۱۴۰۲/۷/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۲۳

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، ابتدا غشای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون با روش تغییر فاز- غوطه‌ورسازی تهیه شد. سپس، غشاهای تهیه‌شده با پلی (متیل متاکریلات) - نانوصفحه‌های گرافن اکسید به روش پوشش‌دهی سطح اصلاح شدند. اثر لایه فعال ایجادشده بر ساختار غشا، خواص فیزیکی-شیمیایی، عملکرد ضدجرم‌گرفتگی و قابلیت جداسازی آن در حذف یون‌های فلزی از پساب بررسی شد.

روش‌ها: مشخصات اولیه غشاها با عکس‌های میکروسکوپ الکترون پویشی و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه-پرتو فرابنفش ارزیابی شد. همچنین، اثر لایه سطحی شکل‌گرفته بر خواص فیزیکی و شیمیایی غشاها از جمله زاویه تماس آب، شار و پس‌زنی نمک سدیم سولفات، شار آب خالص، تخلخل، اندازه حفره‌ها، پس‌زنی فلزات سنگین و تغییرات مقاومت غشا در برابر جرم‌گرفتگی بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، نمونه اصلاح‌شده با ۱٪ وزنی متیل متاکریلات - ۰/۵٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید، دارای عملکرد جداسازی مناسب‌تر و خواص ضدجرم‌گرفتگی بهتری در مقایسه با سایر غشاهاست. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه‌شده از مقطع عرضی غشاها، تشکیل لایه نسبتاً یکنواختی را بر سطح غشاها نشان داد که با افزایش مقدار نانوصفحه‌های گرافن اکسید تراکم یافته است. عملکرد غشای بهینه در حذف دو فلز سنگین مس و کروم بررسی شد و نتایج با غشای پایه مقایسه شد. درصد حذف دو فلز سنگین با غشای پایه به ترتیب برابر ۴۹/۳٪ و ۵۱/۴٪ برای غشای بهینه ۸۱/۷٪ و ۷۵/۳٪ اندازه‌گیری شد. همچنین، مقدار جرم‌گرفتگی کل برای غشای پایه حدود ۲۳٪ اندازه‌گیری شد، در حالی که این پارامتر برای نمونه اصلاح‌شده بهینه ۱۳/۲٪ بود ($P \text{ value} < 0/05$). مقدار گرفتگی بازگشت‌ناپذیر غشای بهینه به مقدار شایان توجهی از ۲۰٪ در غشای پایه به ۳/۲٪ در این نمونه کاهش یافت که نشان از عملکرد ضدجرم‌گرفتگی مناسب غشای اصلاح‌شده است.

واژه‌های کلیدی

غشای نانوصافشی،

اصلاح سطح،

لایه فعال پلی (متیل متاکریلات) -

نانوصفحه‌های گرافن اکسید،

عملکرد جداسازی،

قابلیت ضدجرم‌گرفتگی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

کمبود آب و آلودگی منابع آبی از مهم‌ترین مسائل قرن اخیر به‌شمار می‌آید. گسترش فناوری‌های کارآمد و پایدار که امکان استفاده از منابع آبی گسترده مانند آب دریا و نیز بازیافت و استفاده دوباره از منابع آلوده را فراهم کند، راه‌حل مؤثری برای فرونشاندن این چالش است [۱-۳]. در این راستا فرایندهای متنوعی پیشنهاد شده است که در میان آن‌ها فرایندهای غشایی رشد و توسعه صنعتی چشمگیری یافته است [۴-۶]. برتری‌هایی از قبیل بازدهی زیاد، تجهیزاتی با حجم کوچک و در پی آن مصرف انرژی کم، افت فشار کم در برابر انتقال جرم زیاد، سادگی در طراحی و نیز آسان بودن کاربرد آن، سبب منحصر به فرد کردن این فرایندها نسبت به سایر فرایندهای جداسازی شده است [۷-۹]. نانوصافش یکی از مهم‌ترین فرایندهای غشایی تحت فشار است که با داشتن گزینش‌پذیری مناسب برای یون‌های چندظرفیتی و سرعت جریان نفوذ بیشتر نسبت به اسمز معکوس، در سال‌های اخیر بسیار توسعه یافته است. از طرفی مصرف انرژی و هزینه کمتر این فرایند نسبت به سایر فرایندهای غشایی به‌ویژه اسمز معکوس، مزید بر این علت شده است تا نانوصافش در نمک‌زدایی، حذف مواد شیمیایی، سبک‌سازی، حذف فلزات سنگین و حذف رنگینه بسیار مورد توجه واقع قرار گیرد [۱۰-۱۴].

از این‌رو، بهبود عملکرد این نوع از غشاها امری مهم و ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های متنوعی برای اصلاح این غشاها وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به پوشش سطحی، پیوند سطح، پلازما و استفاده از نانوذرات معدنی اشاره کرد [۱۵-۲۰]. در این میان استفاده از نانوذرات به دلیل سهولت کار، عملکرد زیاد جداسازی، غربال مولکولی، تنظیم آب‌دوستی و مقاومت مکانیکی و گرمایی زیاد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۱-۲۳]. اصلاحات انجام‌شده به‌کمک نانوساختارها با توجه به گروه‌های عاملی و بار آن‌ها می‌تواند به‌صورت هدفمند جداسازی را تنظیم کرده و مشکلات و معایب غشا را مرتفع کند. افزون بر اصلاح سطح غشا به‌کمک لایه‌های نانوکامپوزیتی، به‌عنوان راهکار مؤثری برای توسعه خواص ضدجرم‌گرفتگی غشا در نظر گرفته می‌شود [۲۱-۲۳].

وطن‌پور و همکاران [۲۴] اثر نانولوله‌های کربن چنددیواره را در ساختار غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون بررسی کردند. خاصیت آب‌دوستی غشاها با اضافه‌شدن MWCNT به ساختار غشای پلی‌اترسولفون افزایش یافت. مطالعات شکل‌شناسی غشا، درشت‌حفره‌های بسیار زیادی را در زیر لایه غشا نشان می‌داد که موجب افزایش شار آب شد. عملکرد ضدجرم‌گرفتگی غشاها به‌وسیله آلبومین سرم گاوی (BSA) مشخص شد. نتایج نشان داد، زبری سطح

غشا نقش مهمی در مقاومت ضدجرم‌گرفتگی غشاها دارد. غشا با زبری کمتر خاصیت ضدجرم‌گرفتگی بهتری را نشان داد. در پژوهش دیگری اصلاح و ارزیابی غشاهای بر پایه پلی (وینیلیدن فلئوراید) به‌کمک نانوصفحه‌های گرافن اکسید به‌عنوان افزودنی آب‌دوست انجام شد. غشاهای دارای نانوصفحه‌های خاصیت آب‌دوستی بیشتر و نسبت بازیابی شار آب بیشتری نسبت به نمونه غشای بدون نانوصفحه نشان دادند. همچنین نتایج نشان داد، خواص مکانیکی-ساختاری غشاهای ترکیبی به‌طور واضحی بهبود یافته است [۲۵].

Ganesh و همکاران [۲۶] افزایش بازدهی حذف نمک و آب‌دوستی غشای پلی‌سولفون را با استفاده از نانوصفحه‌های گرافن اکسید (GO) بررسی کردند. نتایج زاویه تماس نشان داد، غشاهای ترکیب‌شده با گرافن اکسید مقدار آب‌دوستی متوسطی دارد، همچنین بازدهی حذف نمک غشاها پس از ترکیب‌شدن با GO افزایش یافت. زین‌الدینی و همکاران [۲۷] اصلاح غشای پلی‌اترسولفون را با استفاده از نانوصفحه‌های گرافن اکسید بررسی کرده و اثر نانوصفحه‌های جاداداشده را بر خواص سطحی و عملکرد جداسازی غشاها ارزیابی کردند. نتایج نشان داد، شار عبوری آب از غشا پس از افزودن گرافن اکسید به دلیل آب‌دوستی غشاهای تهیه‌شده، بهبود یافت. اندازه‌گیری زاویه تماس آب، افزایش آب‌دوستی غشاهای اصلاح‌شده را تأیید کرد. همچنین ارزیابی عملکرد غشاهای دارای GO نشان داد، ظرفیت حذف رنگینه Direct Red 16 نسبت به غشای اولیه بهبود یافته است. در پژوهشی غشای نانوصافشی پلی‌آمید اصلاح‌شده با نانوصفحه‌های گرافن اکسید بررسی شد. شار غشاها با به‌کارگیری نانوصفحه‌های گرافن اکسید به‌طور چشمگیری بهبود یافت. با افزودن ۲٪ وزنی گرافن اکسید در بدنه غشای پلی‌آمیدی، شار آب به‌مقدار ۱۲ برابر افزایش یافت، در حالی که تغییر ناچیزی در مقدار بازدهی حذف نمک دیده شد. همچنین، استفاده از نانوصفحه‌های گرافن اکسید سبب بهبود شایان توجهی در خاصیت ضدجرم‌گرفتگی غشا شد [۲۸]. در پژوهش دیگری اصلاح سطحی غشا نانوصافشی بر پایه پلی (وینیلیدن فلئوراید) با استفاده از زیرکونیم، فسفات و پلی (وینیل الکل) (PVA) به‌منظور حذف سرب موجود در آب انجام شد. نتایج نشان داد، مقدار جذب غشا با افزایش pH افزایش یافت و جذب بهینه در pH برابر ۵ حاصل شد. همچنین غشاهای تهیه‌شده عملکرد شایان توجهی در حذف سرب موجود در فاضلاب نشان دادند [۲۹]. شعبانی و همکاران [۳۰] تهیه غشای نانوصافشی پلی‌اترسولفون را با به‌کارگیری نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای حذف رنگینه از فاضلاب بررسی کردند. نتایج عملکرد مناسب ضدجرم‌گرفتگی را برای غشاهای اصلاح‌شده نشان داد. همچنین غشاهای اصلاح‌شده عملکرد جداسازی ۱۰۰٪ در حذف

تجربی

مواد

از پلی اترسولفون (وزن ملکولی PES, 58000 Da) تهیه شده از شرکت BASF آمریکا به عنوان پلیمر پایه غشا و دی متیل استامید (DMAC, ۸۷۱۲ g/mol, ۰/۹۴ g/cm³) ساخت شرکت Merck آلمان به عنوان حلال برای ساخت غشا استفاده شد. از نانوصفحه‌های گرافن اکسید (GO) با متوسط اندازه ضخامت لایه ۲ nm تا ۱۸ nm, ۳۲ لایه (ساخت شرکت US Research Nanomaterials, آمریکا)، پلی (وینیل پیرولیدون) (PVP) با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰، متیل متاکریلات (MMA)، اتیلن گلیکول (EG) و پتاسیم پرسولفات (KPS) ساخت شرکت Merck آلمان، استفاده شد. همچنین نمک‌های سدیم سولفات (Na₂SO₄)، مس نیترات (Cu(NO₃)₂) و کروم سولفات (CrSO₄) خریداری شده از شرکت Merck آلمان، به منظور تهیه محلول خوراک در فرایند نمک زدایی، به کار گرفته شدند. سایر مواد شیمیایی استفاده شده در آزمایش‌ها، ساخت شرکت Merck آلمان بودند. در ضمن، از آب یون زدوده به عنوان ضدحلال در تمام آزمایش‌ها استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشای پلی اترسولفون و اصلاح سطحی آن

غشای پایه نانوصافشی با روش تغییر فاز و به کمک روش غوطه‌وری در حمام ضدحلال ساخته شد. بدین منظور محلول همگنی از دو پلیمر PES و PVP در حلال دی متیل استامید تهیه شد. سپس، محلول به مدت ۳۰ min در حمام فراصوتی Parsonic Iran قرار گرفت تا از همگنی کامل آن، اطمینان حاصل شود. محلول پلیمری همگن شده به مدت یک روز در دمای محیط نگه داشته شده و سپس روی یک شیشه صاف با فیلم کش دستی به ضخامت ۱۸۰ μm، قالب‌گیری شد. در مرحله بعد، فیلم پلیمری تهیه شده به داخل حمام ضدحلال (دارای آب بدون یون) منتقل شد. پس از جدایش فازی، غشای شکل گرفته شسته شده و به مدت یک روز در ظرف دارای آب، برای استخراج حلال باقی مانده قرار گرفت. سپس، غشاها به مدت یک روز بین دو کاغذ صافی خشک قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. اصلاح سطح غشاهای نانوصافشی تولید شده بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از متیل متاکریلات و نانوصفحه‌های گرافن اکسید، به روش پوشش دهی-غوطه‌وری انجام شد [۳-۵]. بدین منظور، ابتدا محلول همگنی شامل متیل متاکریلات و نانوصفحه‌های گرافن اکسید، اتیلن گلیکول به عنوان اتصال دهنده عرضی و پتاسیم پرسولفات (۱٪ وزنی) به عنوان آغازگر تهیه شد و سپس غشای پلی اترسولفون به مدت

رنگینه و ۹۸/۲٪ را در حذف کدورت نشان دادند. همچنین شار آب خالص برای غشای اصلاح شده تا ۲۷/۲۱ kg/m².h افزایش یافت. پژوهشی درباره غشای نانوصافشی پلی اترسولفون دارای نانوذرات ترکیبی گرافن اکسید-کیتوسان با هدف حذف کروم و افزایش خاصیت ضد جرم‌گرفتگی انجام شد. غشاهای اصلاح شده با نانوذرات ترکیبی گرافن اکسید-کیتوسان، آب دوستی بیشتر، شار آب بیشتر، بازدهی بهتر و سطح نرم‌تری را در مقایسه با غشای پلی اترسولفون خالص نشان دادند [۳۱].

غشاهای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون، دارای خواصی از جمله پایداری گرمایی مناسب، مقاومت مکانیکی و شیمیایی خوب و شکل‌پذیری زیاد هستند. با وجود این، وقوع جرم‌گرفتگی به دلیل ماهیت نسبتاً آب‌گریز این نوع غشاها، چالشی بر سر راه آن‌هاست. پلی (متیل متاکریلات) به دلیل داشتن خاصیت جذب زیاد و تراکم مناسب می‌تواند با ایجاد تغییر در خواص جذبی غشاها، عملکرد جداسازی آن‌ها را بهبود بخشد. گرافن اکسید نیز با داشتن خواص ویژه نظیر گزینش‌پذیری زیاد، انتقال سریع آب به دلیل وجود میکروکانال‌ها، سطح ویژه مناسب به دلیل نانوصفحه‌ای بودن، افزایش خاصیت آب دوستی و خاصیت ضد جرم‌گرفتگی، می‌تواند سبب بهبود خواص شیمی-فیزیکی و انتقالی لایه سطحی غشا شود. همچنین گرافن اکسید یکی از مواد مقاوم در برابر دماست و رسانندگی گرمایی و الکتریکی آن بسیار زیاد است. در حقیقت، گرافن اکسید از مجموعه‌ای از صفحه‌های منظم موازی تشکیل شده است و همین خاصیت منظم بودن ساختار و بلوری بودن آن، می‌تواند خواص انتقالی، ساختاری و آب دوستی غشا را بهبود بخشد. همچنین وجود گروه‌های عاملی فراوان آب دوست در دو طرف صفحه‌ها و لبه‌های گرافن اکسید، خاصیت آب دوستی زیادی به آن می‌دهد [۲۶، ۳۰، ۳۱].

از دیگر مزایای این نانوصفحه‌ها، سهولت پخش‌پذیری آن‌هاست که به طور کلی به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن دار این صفحه‌هاست. به کارگیری این نانوصفحه‌ها در لایه پلی (متیل متاکریلات) می‌تواند رویکرد جدیدی برای افزایش مقدار نفوذپذیری، گزینش‌پذیری زیاد و بهبود خواص شیمی فیزیکی غشاها باشد. بر اساس بررسی‌ها تاکنون مطالعه‌ای درباره اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از لایه پلی (متیل متاکریلات)-نانوصفحه‌های گرافن اکسید انجام نشده است. در این پژوهش، نمونه جدیدی از غشای نانوصافشی لایه نازک بر پایه پلی اترسولفون با استفاده از لایه سطحی پلی (متیل متاکریلات)-نانوصفحه‌های گرافن اکسید تهیه شده و اثر لایه سطحی ایجاد شده بر خواص شیمی-فیزیکی و جداسازی غشاها بررسی شده است.

$$\text{Water content\%} = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، وزن خشک غشاها با W_d و وزن خیس غشاها با W_w نشان داده شده است. به منظور حداقل سازی خطای آزمایش، اندازه‌گیری‌ها برای هر غشا سه مرتبه تکرار و سپس مقدار میانگین آن‌ها گزارش شد. همچنین، با استفاده از آزمون زاویه تماس مقدار آب‌دوستی سطحی غشاها بررسی شد. تمام آزمون‌ها در دمای محیط و با قطره آب بدون یون انجام شد. به منظور کاهش خطا، در پنج نقطه از غشا این آزمایش تکرار شد.

درصد تخلخل غشاها و میانگین اندازه حفره‌های سطحی

فضاهای آزاد موجود در ساختار غشا با عنوان تخلخل شناخته می‌شود. برای محاسبه تخلخل غشا از معادله (۲) استفاده شد [۳۳]:

$$\% \text{ Porosity} = \left(\frac{W_w - W_d}{A \times L \times d_m} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، A ، سطح مؤثر غشا (0.001194 m^2)؛ L ، ضخامت غشا (m) و d ، چگالی آب (1000 kg/m^3) است. برای اندازه‌گیری میانگین اندازه منافذها سطحی از نتایج داده‌های تخلخل و شار آب خالص استفاده می‌شود. با استفاده از معادله (۳) شعاع متوسط منافذها به دست می‌آید [۳۴، ۳۵]:

$$R_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.5 \text{porosity}) 8\eta L Q}{\text{Porosity} \times A \times \Delta P}} \quad (3)$$

در این معادله، η ، گرانروی آب (0.001002 Pa.s)؛ L ، ضخامت غشا (m)؛ Q ، شار آب خالص عبوری (m^3/s)؛ A ، سطح مؤثر غشا (0.001194 m^2) و ΔP ، فشار عملیاتی (5 bar) است [۳۵، ۳۶].

شار و پس‌زنی غشا

برای اندازه‌گیری مقدار شار و پس‌زنی در این پژوهش، از ماژول صافش انتهابسته، استفاده شد. برای اعمال نیروی محرکه از مخزن نیتروژن استفاده شد که دارای شیر تنظیم فشار خروجی بود. همچنین برای یکنواخت شدن و دقت بیشتر در اندازه‌گیری، غشاها به مدت 15 min فشرده‌سازی شدند. سپس، مقادیر سیال خروجی از غشا در مدت زمان معین در استوانه مدرج جمع‌آوری و ثبت شد. شار غشاها با توجه به حجم سیال خروجی در واحد زمان و مقدار سطح غشا که در تماس با خوراک بوده است، محاسبه شد [۳۶]:

30 min در محلول، غوطه‌ور شد. در نهایت، غشاها درون آون در دمای 90°C قرار گرفتند تا واکنش کامل شود. آغازگر پتاسیم پرسولفات با مونومر متیل متاکریلات درون میسل‌ها واکنش می‌دهد که در پی آن مونومرها به پلیمر تبدیل می‌شوند. رادیکال‌های آزاد ایجاد شده در فاز آبی با تجزیه پتاسیم پرسولفات، درون میسل‌های دارای مونومر حبس شده و سبب انجام فرایند پلیمر شدن می‌شوند که در نتیجه آن ساختاری از پلی‌متیل متاکریلات (ایجاد می‌شود. همچنین، اتیلن گلیکول با ایجاد اتصالات عرضی میان زنجیرهای (پلی‌متیل متاکریلات) - پلی‌متیل متاکریلات) و نیز پلی‌متیل متاکریلات) - پلی‌اتر سولفون ساختاری درهم تنیده ایجاد می‌کند. درگیری گروه‌های متوکسی متصل به کربونیل در پلی‌متیل متاکریلات، اکسیژن بخش سولفون ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) در پلی‌اتر سولفون و گروه‌های دی‌ال (-OH) در اتیلن گلیکول سبب ایجاد این ساختار می‌شود [۳۲]. در جدول ۱ ترکیب درصد غشاها آورده شده است.

آزمون‌های FE-SEM و FTIR-ATR

برای بررسی شکل‌شناسی غشا، شکل منبذها و لایه جداساز در غشاها ساخته، از میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM) MIRA III, Tescan ساخت جمهوری چک استفاده شد. همچنین آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Bruker ساخت آلمان در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

مقدار محتوای آب و آزمون زاویه تماس

برای اندازه‌گیری محتوای آب غشا، ابتدا غشاها با اندازه یکسان برش داده شده و سپس وزن شدند. پس از آن، نمونه‌ها به مدت 24 h درون آب مقطر قرار گرفتند و با کاغذ صافی رطوبت اضافی از سطح غشاها برداشت شده و دوباره غشاها وزن شدند [۳۳]:

جدول ۱- ترکیب درصد غشاها تهیه شده در این پژوهش.

Table 1. Composition of prepared membranes of this study.

Sample	Pristine membrane			Surface layer	
	PES (%wt)	PVP (%wt)	DMAC (%wt)	MMA (%wt)	GO nanoplates (%wt)
M_0	18.00	1.00	81.00	-	-
M_1					0
M_2	18.00	1.00	81.00	1.00	0.25
M_3					0.50
M_4					1.00

جدول ۲- ترکیب محلول‌های نمکی و شیرخشک استفاده‌شده در بررسی عملکرد غشاها در پژوهش حاضر.

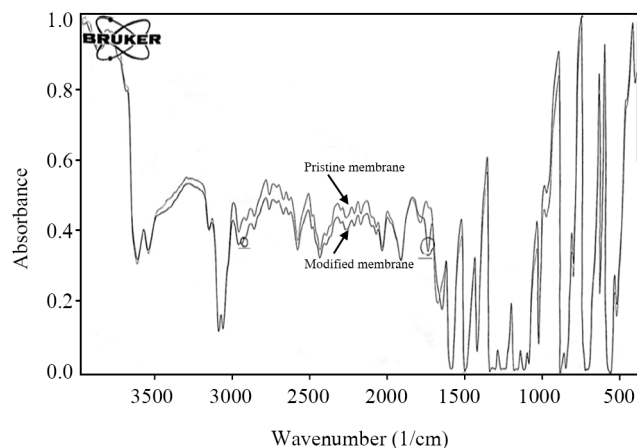
Table 2. Composition of salt and milk powder solutions used in the investigation of the membrane's performance in the current study.

Used solutions	Concentration (ppm)
Na ₂ SO ₄	1000
Cu (NO ₃) ₂	20 (related to Cu)
CrSO ₄	20 (related to Cr)
Milk powder	8000

J_p نشانگر شار شیرخشک است [۳۷]. ترکیب محلول‌های نمکی و شیرخشک استفاده‌شده در بررسی عملکرد غشاها در جدول ۲ آمده است. تمام آزمایش‌های مربوط به صورت سه مرتبه تکرار انجام شد و مقدار متوسط آن گزارش شده است. همچنین به منظور تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده در هر آزمایش و مقایسه آماری آن‌ها از تحلیل t-test استفاده شد و مقدار P value < ۰/۰۵ به‌عنوان اختلاف معنادار آماری در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

به‌منظور مطالعه تغییرات شیمیایی غشای پلی اترسولفون طی فرایند اصلاح سطح، از غشای خام و نمونه اصلاح‌شده، طیف زیرقرمز تهیه شد. شکل ۱ مقایسه طیف به‌دست‌آمده از این دو نمونه را نشان می‌دهد. پیک‌های به‌دست‌آمده در ۳۰۹۶ و ۳۰۹۹ cm⁻¹ به کشش پیوندهای sp² C-H متصل به حلقه آروماتیک بنزنی در ساختار



شکل ۱- طیف FTIR غشای پایه و غشای اصلاح‌شده.

Fig. 1. FTIR analysis for the pristine membrane and modified membrane.

$$F = \frac{Q}{A \times t} \quad (4)$$

در این معادله، F، مقدار شار آب (L/m².h)؛ Q، مقدار حجم آب عبوری از غشا (L)؛ A، سطح غشا که در تماس با خوراک بوده و در نهایت t، زمان (h) است.

همچنین برای اندازه‌گیری مقدار جداسازی غشاها از محلول نمک سدیم سولفات با غلظت ۱۰۰۰ mg/L استفاده شد. برای جلوگیری از پدیده قطبش غلظتی و تشکیل نشدن لایه کیک از همزن برقی با دور مشخص برای تمام نمونه‌ها استفاده شد. برای محاسبه مقدار پس‌زنی از معادله (۵) استفاده شد. در این معادله، C_p نشان‌دهنده غلظت محلول خروجی از غشا و C_f غلظت اولیه محلول است.

$$\% \text{Prosity} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (5)$$

همچنین به‌منظور ارزیابی عملکرد غشای بهینه در حذف فلزات سنگین مس و کروم از محلول نمک ۲۰ ppm مس و ۲۰ ppm کروم (نسبت به یون فلز) استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت نمک سدیم سولفات از روش رسانش‌سنجی و برای تعیین غلظت یون فلزات سنگین از آزمون جذب اتمی استفاده شد.

عملکرد در برابر جرم‌گرفتنی

مقاومت در برابر جرم‌گرفتنی از خواص مهم غشاهاست. در این آزمایش از محلول شیرخشک، برای بررسی خواص ضد جرم‌گرفتنی غشا استفاده شد. برای این کار ابتدا شار آب خالص غشاها اندازه‌گیری شد. سپس، شار محلول شیرخشک غشاها ارزیابی شد. در مرحله بعدی غشا به مدت ۱۵ min با آب شسته شده و دوباره شار آب خالص غشا اندازه‌گیری شد [۳۷]. سپس، مقادیر جرم‌گرفتنی کل، جرم‌گرفتنی بازگشت‌پذیر و جرم‌گرفتنی بازگشت‌ناپذیر به ترتیب از معادله‌های زیر محاسبه شد:

$$R_i (\%) = (1 - (J_p / J_{w,1})) \times 100 \quad (6)$$

$$R_r (\%) = ((J_{w,2} - J_p) / J_{w,1}) \times 100 \quad (7)$$

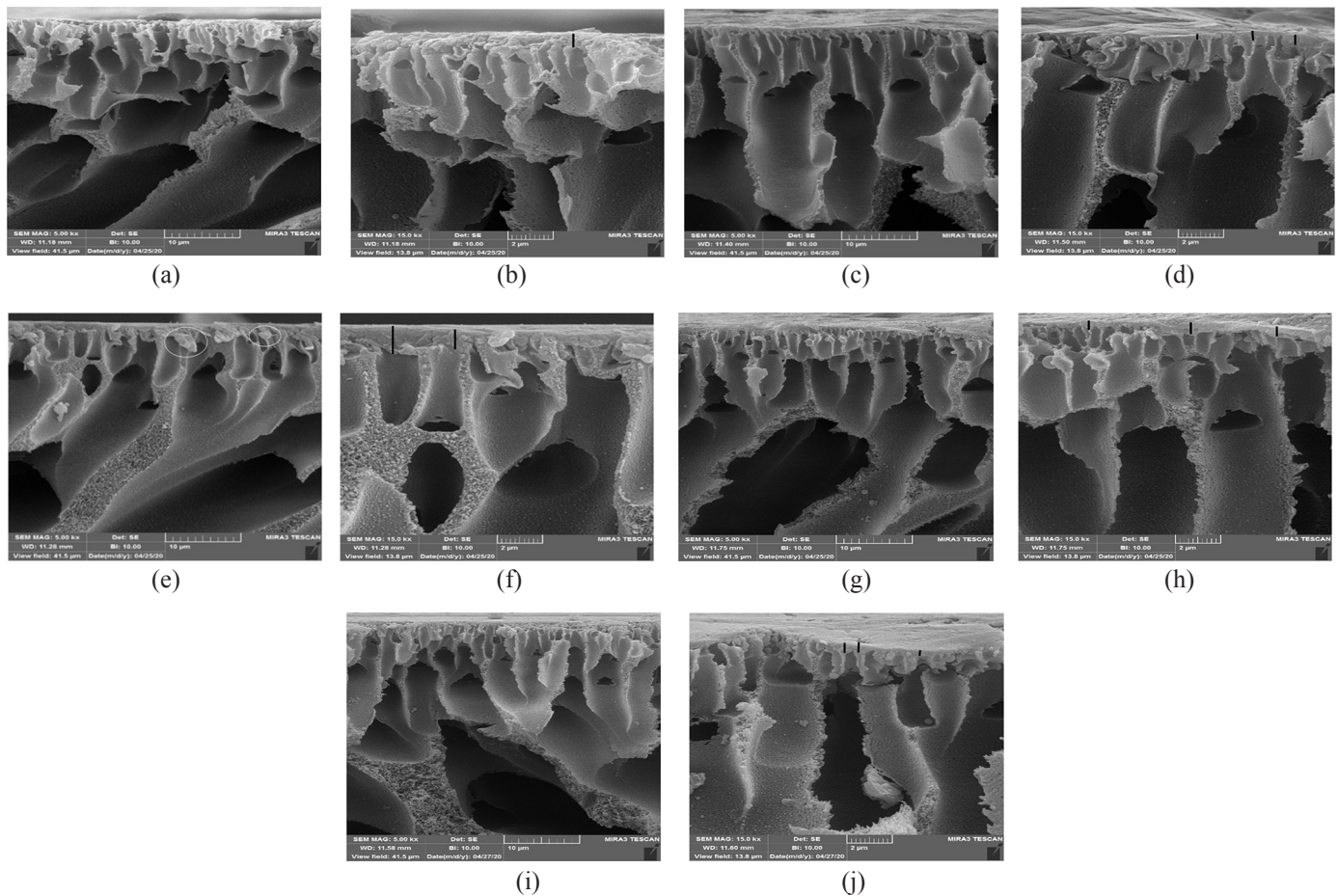
$$R_{ir} (\%) = ((J_{w,1} - J_{w,2}) / J_{w,1}) \times 100 \quad (8)$$

در این معادله‌ها، J_{w,1}؛ شار آب مقطر اولیه، J_{w,2}؛ شار آب مقطر ثانویه و

می‌دهد. با بررسی اولیه در تمام تصاویر می‌توان دریافت، غشای خام و نمونه‌های اصلاح‌شده، همگی با ساختاری نامتقارن دارای یک لایه متراکم در بالا و یک زیر لایه متخلخل با کانال‌های انگشت‌مانند هستند. همان‌طور که در تصویر غشای M_1 دیده می‌شود، به دلیل اثر دافعه ایجادشده بین مونومر متیل متاکریلات و سطح غشا، لایه پلی(متیل متاکریلات) شکل‌گرفته روی سطح غشا تراکم زیادی ندارد [۴۱]. با استفاده از نانوصفحه گرافن اکسید به مقدار ۰/۲۵ درصد وزنی در نمونه M_2 و همان‌طور که در عکس‌ها دیده می‌شود، بخش‌هایی از لایه جداساز غشا، دچار گرفتگی شده است که بخشی از آن می‌تواند به دلیل توزیع نه چندان خوب نانوصفحه یا تشکیل لایه‌ای متراکمی از متیل متاکریلات روی سطح غشا باشد. در ادامه، با افزایش مقدار نانوصفحه می‌توان مشاهده کرد، پراکندگی مناسب‌تری از نانوصفحه ایجاد شده و لایه فعال متراکم‌تری روی سطح غشا شکل گرفته است [۴۱، ۴۲].

پلی‌اتر سولفون مربوط هستند. پیک‌های موجود در 1486 cm^{-1} و 1578 cm^{-1} به وجود پیوندهای دوگانه $C=C$ در حلقه بنزنی مربوط هستند. در 1242 cm^{-1} پیک مشخصه متناظر با پیوند $C-O-C$ آروماتیک اتر موجود در ساختار پلی‌اتر سولفون دیده می‌شود. پیک‌های 110 و 1151 cm^{-1} به کشش متقارن و پیک‌های 1297 و 1322 cm^{-1} به کشش نامتقارن گروه سولفون (SO_2) در ساختار پلی‌اتر سولفون مربوط هستند [۳۸، ۳۹]. افزون بر آن، در مقایسه با طیف نمونه خام، یک پیک قوی‌تر در 1763 cm^{-1} در طیف نمونه اصلاح‌شده دیده می‌شود که متناظر با پیوند $C=O$ در این غشاست. دو طیف اخیر، بیانگر وجود گروه‌های کربوکسیلیک در نتیجه تشکیل لایه سطحی پلی(متیل متاکریلات) در سطح غشای اصلاح شده است [۴۰].

شکل ۲ عکس‌های SEM از مقطع غشای نانوصافشی پلی‌اتر سولفون پایه و نمونه‌های اصلاح‌شده را با دو بزرگ‌نمایی متفاوت نشان



شکل ۲- عکس‌های SEM با دو بزرگ‌نمایی ۵ و ۱۵ هزار برابر از مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده: غشای پایه (M_0) و غشاهای اصلاح‌شده با پلی(متیل متاکریلات)-نانوصفحه گرافن اکسید (M_1 تا M_4).

Fig. 2. The cross-sectional SEM images with 5 kX and 15 kX magnifications of fabricated membranes: pristine membrane (M_0) and modified membranes with poly(methyl methacrylate)-graphene oxide nanoplates (M_1 to M_4).

شده که به ویژه در شکل نمونه M_4 قابل مشاهده است

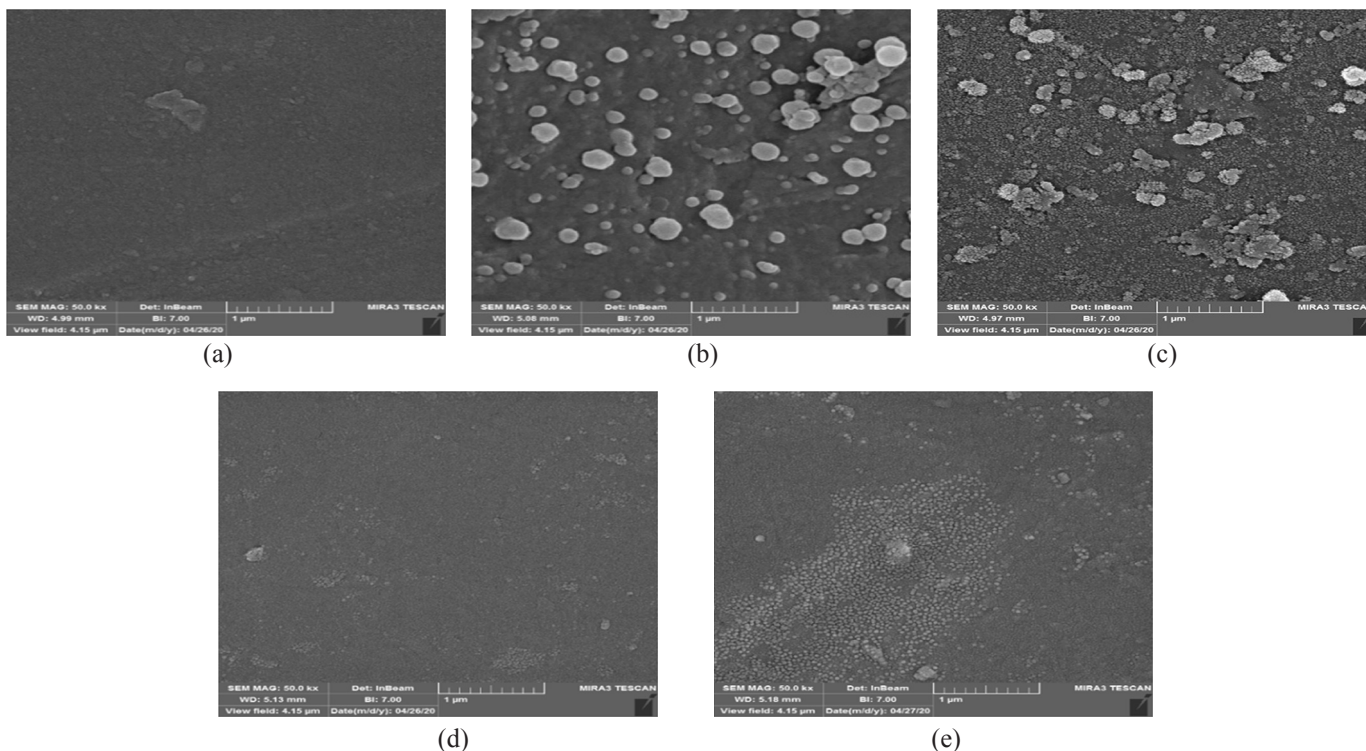
درصد محتوای آب

جدول ۳ اثر ایجاد لایه پلی(متیل متاکریلات)-نانوصفحه‌های گرافن اکسید را بر محتوای آب غشاهای تهیه شده نشان می‌دهد. مطابق با نتایج، درصد محتوای آب غشاها تغییرات ناچیزی را نشان می‌دهد و بیشترین مقدار محتوای آب به غشای M_4 مربوط است.

نتایج آزمون زاویه تماس

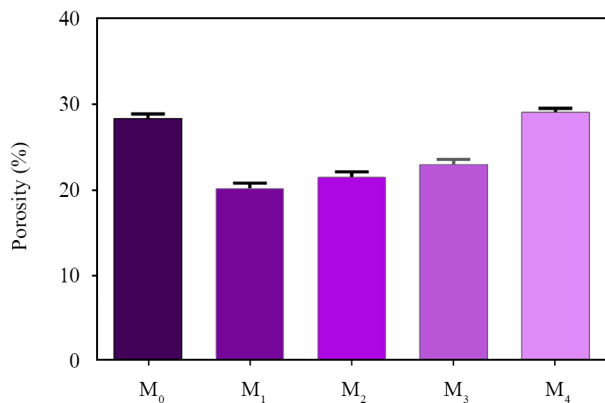
اندازه‌گیری زاویه تماس آب می‌تواند مقدار آب دوستی یا آب‌گریزی سطح غشا را نشان دهد [۴۲،۴۳]. نتایج در جدول ۳ نشان می‌دهد، اصلاح سطح غشا سبب کاهش زاویه تماس آب و در نتیجه افزایش مقدار آب دوستی سطحی غشاها شده است. افزایش مقدار آب دوستی غشاهای اصلاح شده را می‌توان به کاهش زبری سطح غشا در اثر لایه‌نشانی سطحی [۴۲] و وجود گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل نانوصفحه‌ها نسبت داد. افزایش نسبی زاویه تماس در نمونه‌های اصلاح شده M_2 و M_3 در مقایسه با نمونه اصلاح شده

شکل ۳ عکس SEM سطحی از نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. تصاویر تهیه شده نشان می‌دهد، اصلاح سطح غشای پایه به تشکیل لایه جدیدی بر سطح غشاهای اولیه منجر شده است. همان‌طور که در تصویر نمونه M_1 مشخص است، پلیمر شدن متیل متاکریلات بر سطح غشا سبب ایجاد لایه نسبتاً یکنواختی از این لایه بر سطح غشا شده است. افزون بر این نقاط روشن دیده شده در تصویر M_1 معرف تجمعی از پلی(متیل متاکریلات) حین فرایند پلیمر شدن است. با افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید به محلول دارای مونومر، همان‌طور که در شکل M_2 دیده می‌شود، لایه نسبتاً پیوسته‌تری ایجاد شده است. می‌توان این‌طور بیان کرد که وجود نانوصفحه‌های گرافن اکسید در کنار مونومرها، سطح فعال بیشتری را برای فرایند پلیمر شدن فراهم کرده است که در پی آن از تجمع پلی(متیل متاکریلات) کاسته شده است [۴۱]. اما، افزودن مقدار غلظت نانوصفحه‌های گرافن اکسید در نمونه‌های M_3 و M_4 هر چند با ایجاد سطح فعال بیشتر برای مونومرها به کاهش تجمع پلی(متیل متاکریلات) منجر شده است. اما، به دلیل غلظت بیشتر نانوصفحه‌ها و امکان برهم‌کنش نانوصفحه‌ها با یکدیگر [۴۲] سبب ایجاد کلوخگی‌هایی از جنس نانوصفحات



شکل ۳- عکس‌های SEM از سطح غشاهای تهیه شده: غشای پایه (M_0) و غشاهای اصلاح شده با پلی(متیل متاکریلات)-نانوصفحه‌های گرافن اکسید (M_1 تا M_4).

Fig. 3. SEM images of the surface of prepared membranes: pristine membrane (M_0) and modified membranes with poly(methyl methacrylate)-graphene oxid nanoplates (M_1 to M_4).



شکل ۴- اثر ایجاد لایه سطحی پلی (متیل متاکریلات) دارای مقادیر متفاوتی از نانوصفحه‌ها گرافن اکسید بر تخلخل غشاهای ساخته شده در این پژوهش (اندازه‌گیری شده در دمای ۲۶/۴°C).

Fig. 4. The effect of PMMA surface layer containing different amounts of GO nanoplates on the porosity of fabricated membranes in this study (measured at 26.4°C).

نانوصفحه‌های گرافن اکسید میانگین اندازه حفره‌ها تا نمونه M₄ روند کاهشی خود را داشته است [۴۵]. کاهش شعاع منفذها در نمونه M₁ می‌تواند به دلیل نشت متیل متاکریلات به ساختار غشای اولیه نسبت داده شود. همچنین با به کارگیری نانوصفحه‌ها، افزایش تعداد موقعیت‌های فعال برای فرایند پلیمرشدن، سبب کاهش اندازه متوسط حفره‌ها شده است. اما در نمونه M₄ افزایش غلظت نانوصفحه‌ها در محلول اصلاح‌کننده، سبب تفکیک زنجیرهای پلیمر و ایجاد ساختاری ناهمگن شده است که در نتیجه آن اندازه منافذ منفذهای سطحی افزایش می‌یابد [۴۵]. همچنین، شکل ۵ روند تغییرات همسوی میانگین اندازه حفره و شار آب خالص را نشان می‌دهد. شار آب خالص هم‌زمان با کاهش میانگین اندازه منفذهای سطح ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است.

شار عبوری

در شکل ۶ مقدار شار محلول آب-نمک نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اصلاح سطح غشا به کاهش مقدار شار آن منجر شده است. دلیل آن را می‌توان به کاهش اندازه حفره‌های سطحی و نیز ساختاری غشا مرتبط دانست [۴۵]. به‌طور کلی آب‌دوستی، شکل و اندازه حفره‌ها و ضخامت لایه سطحی غشا از پارامترهای مؤثر بر شار عبوری از آن است [۴۶]. اصلاح سطح غشا با ایجاد لایه‌ای جدید سبب افزایش مقاومت انتقال جرم غشا و در نتیجه کاهش شایان توجه شار می‌شود. همان‌طور که ملاحظه شد، کاهش اندازه منفذهای غشا و

جدول ۳- مقدار محتوای آب و زاویه تماس آب برای غشاهای تهیه شده.

Table 3. The amount of water content and water contact angle for the prepared membranes.

Sample	Water content (%)	Contact angle (°)
M ₀	70.2	64.1
M ₁	69.9	46.0
M ₂	68.1	53.9
M ₃	69.4	52.9
M ₄	71.8	42.2

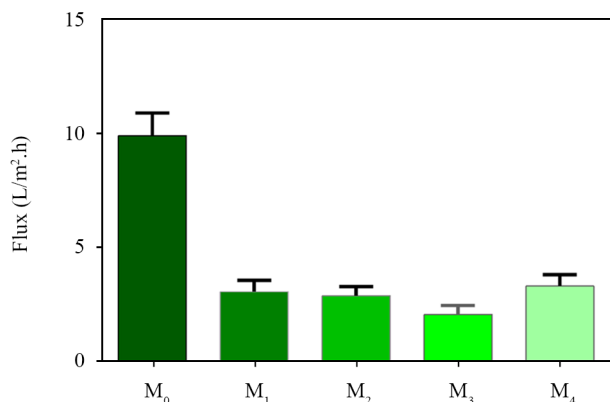
M₁ می‌تواند به تغییرات زبری سطح در اثر افزودن نانوصفحه‌های اکسید گرافن نسبت داده شود که بر گروه‌های عاملی آن غلبه کرده و سبب این افزایش شده است. همچنین افزایش مقدار آب‌دوستی در نمونه اصلاح شده M₄ به دلیل وجود گروه‌های عاملی فراوان کربوکسیل و هیدروکسیل نانوصفحه‌ها در به کارگیری غلظت بیشتر این نانوصفحه‌هاست که سبب این بهبود در مقدار آب‌دوستی سطحی غشا شده است.

تخلخل

شکل ۴ مقدار تخلخل غشاها را نمایش می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، ابتدا ایجاد لایه پلی (متیل متاکریلات) روی سطح غشای پایه سبب کاهش مقدار تخلخل غشا شده است. این موضوع می‌تواند به دلیل نشت لایه پلی (متیل متاکریلات) به داخل ساختار غشا باشد که با پُرشدن خلل و فرج آن همراه بوده است. سپس همان‌طور که دیده می‌شود، با به کارگیری نانوصفحه‌های گرافن اکسید در لایه پلی (متیل متاکریلات) و افزایش غلظت این نانوصفحه‌ها، دوباره مقدار تخلخل غشاها افزایش یافته است. این مسئله می‌تواند به افزایش مقدار ناهمگنی ساختاری در لایه سطحی پلی (متیل متاکریلات)- نانوصفحه‌های گرافن اکسید و نیز احتمال تجمع نانوصفحه‌ها در غلظت‌های بیشتر، نسبت داده شود که مقدار خلل و فرج را افزایش داده و در پی آن سبب افزایش مقدار تخلخل شده است [۴۲، ۴۴].

اندازه منفذها

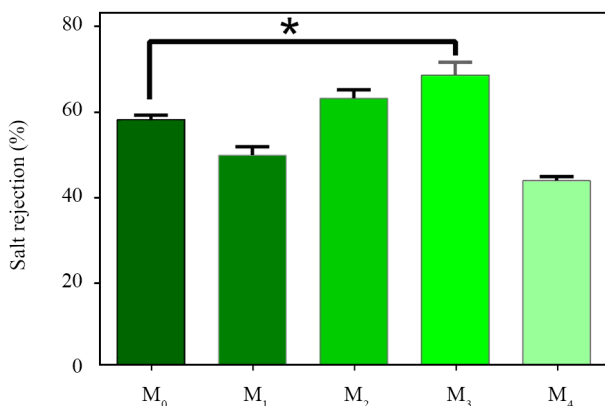
در شکل ۵ اثر ایجاد لایه سطحی پلی (متیل متاکریلات) دارای مقادیر متفاوتی از نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر شعاع متوسط منفذها آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد، اندازه منفذها پس از اصلاح سطح با پلی (متیل متاکریلات) ابتدا کاهش یافته و سپس با به کارگیری



شکل ۶- اثر لایه سطحی پلی (متیل متاکریلات) دارای مقادیر متفاوتی از نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر شار محلول آب نمک در فشار ۵ bar و شرایط محیطی.

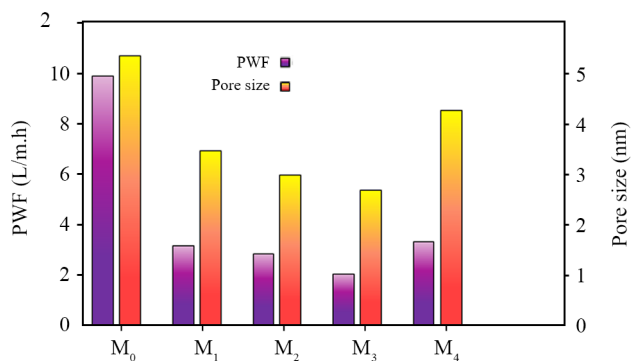
Fig. 6. The effect of PMMA surface layer containing different amounts of GO nanoplates on salt solution flux at 5 bar pressure and ambient conditions.

غشای اصلاح شده کمک کند [۴۷]. کاهش دوباره پس زنی نمک برای غشای M₄ می‌تواند به کلوخگی احتمالی نانوصفحه‌ها در غلظت‌های زیاد و نیز افزایش ناهمگنی در لایه سطحی ایجاد شده نسبت داده شود که امکان نشت نمک را تقویت می‌کند و پس زنی نمک را کاهش می‌دهد. با انجام تحلیل آماری بر نتایج مشاهده شد، افزایش پس زنی نمک در غشای M₃ نسبت به غشای پایه شایان توجه بوده (P value=۰/۰۴۵)



شکل ۷- مقدار پس زنی نمک سدیم سولفات برای غشاهای تهیه شده در فشار ۵ bar و شرایط محیطی، (*) اثر مثبت اصلاحات سطحی بر پس زنی نمک (P value < ۰/۰۵).

Fig. 7. The amount of sodium sulfate salt rejection for the prepared membranes at 5 bar pressure and ambient conditions, (*) indicates effective modifications on salt rejection (P value < 0.05).



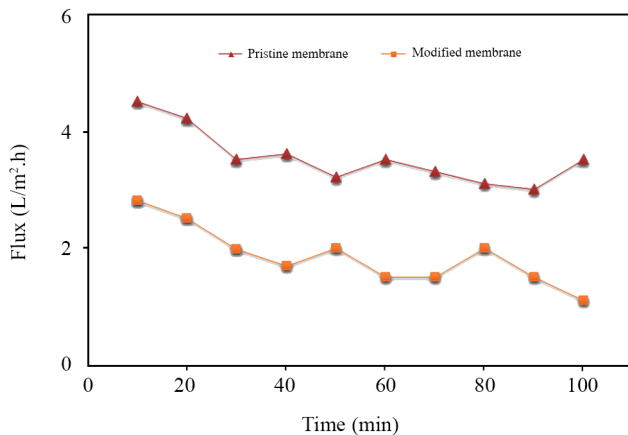
شکل ۵- اثر ایجاد لایه سطحی پلی (متیل متاکریلات) دارای مقادیر متفاوتی از نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر شار آب خالص (در فشار ۵ bar) و اندازه متوسط منفذ.

Fig. 5. The effect of PMMA surface layer containing different amounts of GO nanoplates on pure water flux (PWF) (at 5 bar pressure) and mean pore size.

امکان تشکیل کانال‌های غیر مرتبط نیز در این موضوع سهیم هستند [۴۷]. همچنین با افزایش بیشتر غلظت نانوصفحه‌های گرافن اکسید شار آب عبوری از غشا روندی افزایشی به خود می‌گیرد که احتمالاً به دلیل افزایش ناهمگنی لایه سطحی و کانالی شدن آن است که در نتیجه آن، شار آب عبوری از غشا بهبود یافته است [۴۷].

پس زنی نمک سدیم سولفات

در شکل ۷ دیده می‌شود، ابتدا اصلاح سطح غشا با لایه پلی (متیل متاکریلات) سبب کاهش مقدار پس زنی نمک سدیم سولفات در آن شده است. این موضوع همان‌طور که در تصاویر SEM سطحی غشاها دیده شد، می‌تواند ناشی از ایجاد تجمع پلی (متیل متاکریلات) باشد که با افزایش فراز و نشیب‌ها در سطح غشا و ایجاد سطحی زبرتر امکان پدیده قطبش غلظتی را افزایش می‌دهد و در پی آن باعث کاهش پس زنی نمک سدیم سولفات می‌شود [۴۱]. اما به کارگیری نانوصفحه‌های گرافن اکسید در لایه سطحی دوباره سبب بهبود پس زنی نمک سدیم سولفات در نمونه‌های M₂ و M₃ شده است. دلیل آن را می‌توان به وجود گروه‌های عاملی فراوان موجود در نانوصفحه‌ها و نیز ایجاد سطحی هموارتر برای این نمونه‌ها نسبت داد که با افزایش مقدار آب دوستی غشا، سبب کاهش پدیده قطبش غلظتی شده و پس زنی نمک را تقویت می‌کند [۴۸]. همچنین، با کاهش میانگین اندازه منفذهای غشا انتظار می‌رود، سازوکار غربالی تقویت شود و از عبور بیشتر نمک ممانعت کند. همچنین خاصیت جذب سطحی نانوصفحه‌های گرافن اکسید در جذب نمک محلول می‌تواند به پس زنی بیشتر نمک به کمک



شکل ۸- شار محلول دارای فلزات سنگین برای غشای اولیه و نمونه غشای بهینه در شرایط محیطی و فشار ۵ bar.

Fig. 7. The heavy metals solution flux for the pristine and optimum membranes at ambient conditions and 5 bar pressure.

می‌یابد [۴۲]. همچنین، تمایل زیاد فلز کروم به جذب توسط گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار می‌تواند سبب جداسازی بهتر آن شود [۴۷، ۴۹]. همچنین مقایسه این پژوهش با برخی پژوهش‌های دیگر در جدول ۴ آمده است.

نتایج آزمون جرم‌گرفتنی

مقدار جرم‌گرفتنی کل، جرم‌گرفتنی بازگشت‌پذیر و جرم‌گرفتنی بازگشت‌ناپذیر غشای پایه M_0 و نمونه بهینه M_3 در شکل ۹ نشان داده شده است. مقدار جرم‌گرفتنی کل غشای پایه حدود ۲۳٪ اندازه‌گیری شد، در حالی که این عامل برای نمونه بهینه اصلاح‌شده ۱۳٪ بود. همچنین مقدار جرم‌گرفتنی بازگشت‌ناپذیر غشای بهینه به مقدار شایان توجهی از ۲۰٪ در غشای پایه به ۳٪ کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد، غشای اصلاح‌شده افزایش مقاومت شایان توجهی در برابر جرم‌گرفتنی نسبت به غشای پایه دارد ($P \text{ value} < 0.0001$)، که این موضوع به دلیل آب‌دوستی سطحی بیشتر و خواص ویژه نانولایه کامپوزیتی ایجاد شده در بهبود خواص ضدجرم‌گرفتنی غشاست. در

که این موضوع نشان‌دهنده مؤثر بودن اصلاحات انجام‌شده در غشای M_3 است.

جداسازی فلز سنگین

در این پژوهش، آزمون حذف فلزات سنگین مس و کروم با غشای نانوصافشی بر پایه M_0 و نمونه بهینه M_3 انجام شد. بدین منظور، از محلول خوراک دارای هر دو فلز با غلظت‌های ۲۰ ppm نسبت به هر یون فلزی استفاده شد. شکل ۸ مقایسه‌ای بین شار لحظه‌ای عبوری غشای بهینه و غشای اصلاح‌نشده را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد، شار عبوری از هر دو غشا در زمان‌های اولیه بیشترین مقدار را دارد که با گذشت زمان کاهش یافته و به مقدار ثابت رسیده است. روند مشاهده‌شده کاهش شار با زمان را می‌توان به وقوع پدیده قطبش غلظتی و تشکیل کیک روی سطح غشاها نسبت داد که با ایجاد جرم‌گرفتنی در منفذها سبب کاهش مقدار آب عبوری از غشاها شده است [۴۵].

مقدار حذف دو فلز سنگین مس و کروم برای غشای خام به ترتیب ۴۹/۳ و ۵۱/۴٪ برای غشای بهینه ۷۵/۳ و ۸۱/۷٪ اندازه‌گیری شد. ملاحظه می‌شود، درصد حذف دو فلز سنگین مس و کروم برای غشای اصلاح‌شده بهینه به مراتب بیشتر از نمونه اولیه بوده که به‌طور واضح، عملکرد بهبود یافته غشای نانوصافشی اصلاح‌شده با متیل متاکریلات-نانوصفحه‌های گرافن اکسید را نشان می‌دهد. خاصیت جذب زیاد و تراکم مناسب لایه ایجادشده می‌تواند سبب این رفتار شده باشد. همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود، به دلیل خاصیت آب‌دوستی نانوصفحه‌های گرافن اکسید، شار نمونه بهینه در مقایسه با نمونه اولیه کاهش کمتری داشته است که نشان از مقاومت مناسب‌تر غشای بهینه در برابر جرم‌گرفتنی است و می‌تواند عملکرد پایدارتری را در بلندمدت نشان دهد [۴۵]. همچنین ملاحظه می‌شود، حذف یون کروم نسبت به یون مس، بیشتر بوده است. دلیل این موضوع را می‌توان به دو عامل زیر نسبت داد: وجود پلی‌متیل متاکریلات) در سطح غشای اصلاح‌شده به تقویت سازوکار جذب سطحی در حذف این فلز سنگین به‌وسیله غشا کمک کرده که در نتیجه آن بازدهی حذف افزایش

جدول ۴- مقایسه میان غشا‌های تهیه‌شده در این پژوهش با برخی پژوهش‌های دیگر.

Table 4. Comparison between the prepared membranes in this study with some other researches.

Membrane	Water flux (L/m ² .h)	Rejection, Na ₂ SO ₄ (%)	Heavy metals removal (%)	Ref.
PES-PMMA/GO (M_3)	2.0-3.0	68-70	Cr >81, Cu >75	This study
PES-Ch/Zeolite	5.0-7.0	60-70	Cr >95	[50]
PES-Ch/PANI	9.0-10	64-66	Cr >80	[51]
PES-CNFs	4.0-8.0	54-87	-	[52]

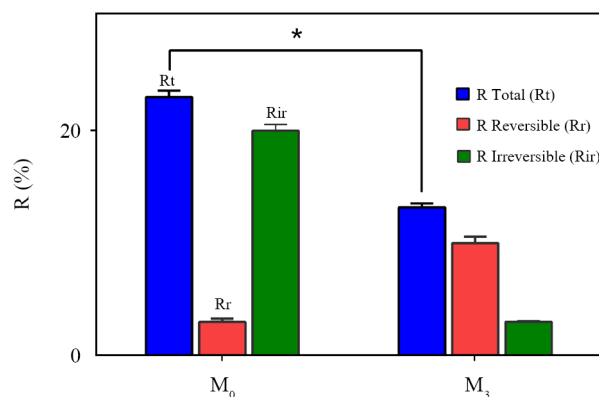
گرافن اکسید ارزیابی شد. اصلاح سطح غشاها به روش پوشش دهی - غوطه‌وری انجام شد. تصاویر SEM تهیه شده از مقطع عرضی غشاها نشان داد، غشاهای ساخته شده دارای ساختار نامتقارن، لایه فعال متراکم و کانال‌های موئین در لایه نگه‌دارنده هستند. تمام نمونه‌های اصلاح شده زاویه تماس کمتری را نسبت به نمونه پایه نشان دادند که بیانگر بهبود خاصیت آب‌دوستی سطحی آن‌هاست. عملکرد غشای بهینه اصلاح شده در حذف دو فلز سنگین کروم و مس بررسی شده و با غشای پایه مقایسه شده است. درصد حذف دو فلز سنگین با غشا پایه به ترتیب ۴/۵۱٪، ۳/۴۹٪ و برای غشا بهینه ۷/۸۱٪ و ۳/۷۵٪ اندازه‌گیری شد. همچنین مقدار جرم‌گرفتگی کل غشای پایه حدود ۲۳٪ اندازه‌گیری شد. در حالی که این پارامتر برای نمونه بهینه اصلاح شده ۱۳/۲٪ بود. مقدار جرم‌گرفتگی بازگشت‌ناپذیر غشای بهینه نیز به مقدار شایان توجهی از ۲۰٪ در غشای پایه به ۳/۲٪ کاهش یافت که نشان از عملکرد ضد جرم‌گرفتگی مناسب غشای اصلاح شده است. نتایج نشان می‌دهد، اصلاح سطح غشای نانوصافشی با استفاده از لایه کامپوزیتی پلی (متیل متاکریلات) - نانوصفحه‌های گرافن اکسید می‌تواند راهکاری مناسب برای بهبود خواص فیزیکی-شیمیایی غشا و نیز عملکرد جداسازی آن به‌ویژه برای حذف فلزات سنگین تلقی شود.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به‌دلیل حمایت مالی از این کار پژوهشی، کمال تشکر را دارند.

مراجع

- Hosseini S.M., Chehreh M., Jashni E., and Shen J.N., Electrochemical Characterization of Electrodialysis Cation Exchange Membrane Incorporated with Graphite Nanoparticle for Deionization, *Ionics*, **26**, 1525-1535, 2020.
- Moghadassi A.R., Bagheripour E., and Hosseini S.M., Fabrication and Modification of Polyvinylchloride-based Nanofiltration Membrane by Using Sodium Dodecyl Sulfate as Anionic Surfactant for Water Treatment, *J. Pet. Res.*, **25**, 61-71, 2015.
- 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.*



شکل ۹- ارزیابی پارامترهای جرم‌گرفتگی برای غشای پایه اولیه و نمونه بهینه M₃، اثر مثبت اصلاحات سطحی بر مقاومت در برابر گرفتگی غشا، M₃ نسبت به غشای پایه (P value < ۰/۰۵).

Fig. 9. Investigation the fouling parameters for the pristine based membrane and optimum modified sample.

سطوح آب‌دوست، مولکول‌های آب با ایجاد لایه نازکی بر سطح غشا همانند سدی مانع اتصال پروتئین‌ها و سایر عوامل جرم‌گرفتگی به سطح غشا می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر اصلاح سطح غشای نانوصافشی بر پایه پلی اترسولفون به‌کمک لایه پلی (متیل متاکریلات) - نانوصفحه‌های

Technol. (Persian), **31**, 435-446, 2018.

- Hosseini S.M., Rahzani B., Asiani H., Khodabakhshi A.R., Hamidi A.R., Madaeni S.S., and Moghadassi A.R., and Seidyipoor A., Surface Modification of Heterogeneous Cation Exchange Membranes Bysimultaneous Using Polymerization of (acrylic acid-co-methyl methacrylate): Membrane Characterization in Desalination Process, *Desalination*, **345**, 13-20, 2014.
- Mirzamohammadi M., Koudzari Farahani S., Parvizian F., and Hosseini S.M., Surface Modification of Nanofiltration Membrane Using Polyvinyl Alcohol and Chitosan-Functionalized Activated Carbon Nanoparticles, *Iran. J.*

- Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 349-358, 2021.
6. Igwe J.C. and Abia A.A., Equilibrium Sorption Isotherm Studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) Ions Detoxification from Waste Water Using Unmodified and EDTA-Modified Maize Husk, *Electronic J. Biotech.*, **10**, 536-548, 2007.
 7. Lofrano G., Carotenuto M., Libralato G., Domingos R.F., Markus A., Dini L., Gautam R.K., Baldantoni D., Rossi M., and Sharma S.K., Polymer Functionalized Nanocomposites for Metals Removal from Water and Wastewater: An Overview, *Water Res.*, **92**, 22-37, 2016.
 8. Suhag A., Gupta R., and Tiwari A., Biosorptive Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Duckweed, *Int. J. Biomed. Adv. Res.*, **2**, 281-290, 2011.
 9. Bandehali S., Moghadassi A.R., Parvizian F., Zhang Y., Hosseini S.M., and Shen J.N., New Mixed Matrix PEI Nanofiltration Membrane Decorated by Glycidyl-Poss Functionalized Graphene Oxide Nano Plates with Enhanced Separation and Antifouling Behavior: Heavy Metal Ions Removal, *Sep. Purif. Technol.*, **242**, 116745, 2020.
 10. Suhad A., Gupta R., and Tiwari A., Biosorptive Removal of Heavy Metal Zinc from Synthetic Wastewater Using Duckweed, *Int. J. Biomed. Res.*, **2**, 542-547, 2011.
 11. Verberk J., Post J., Van der Meer W., and Van Dijk J., Direct Capillary Nanofiltration for Ground Water and Surface Water Treatment, *Water Sci. Technol., Water Supply*, **2**, 277-283, 2002.
 12. Luo J., Ding L., Chen X., and Wan Y., Desalination of Soy Sauce by Nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.*, **66**, 429-437, 2009.
 13. Du R.H. and Zhao J.S., Properties of Poly(N,N dimethyl amino ethyl methac-rylate)/Poly Sulfone Positively Charged Composite Nanofiltration Membrane, *J. Membr. Sci.*, **239**, 183-188, 2004.
 14. Ng, L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., and Hilal N., Polymeric Membranes Incorporated with Metal/Metal Oxide Nanoparticles: A Comprehensive Review, *Desalination*, **308**, 15-33, 2013.
 15. Chiang Y., Hsub Y., Ruaan R., Chuang C., and Tung K., Nanofiltration Membranes Synthesized from Hyperbranched Polyethyleneimine, *J. Membr. Sci.*, **326**, 19-26, 2009.
 16. Wang L., Boutilier M.S.H., Kidambi P.R., Jang D., Hadjiconstantinou N.G., and Karnik R., Fundamental Transport Mechanisms, Fabrication and Potential Applications of Nanoporous Atomically Thin Membranes, *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 509-522, 2017.
 17. Somrani A., Hamzaoui A.H., and Pontie M., Study on Lithium Separation from Salt Lake Brines by Nanofiltration (NF) and Low-Pressure Reverse Osmosis (LPRO), *Desalination*, **317**, 184-192, 2013.
 18. Li X., Li J., Fang X., Bakzhan K., Wang L., and Vander Bruggen B., A Synergetic Analysis Method for Antifouling Behavior Investigation on PES Ultrafiltration Membrane with Self-Assembled TiO₂ Nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **469**, 164-176, 2016.
 19. Rong G., Hua D., Cuihua L., Jianhong L., and Jing X., Effect of Casting Solvent on the Morphology and Performance of Sulfonated Polyether Sulfone Membranes., *J. Membr. Sci.*, **277**, 148-156, 2006.
 20. Tang C.Y., Kwon Y.N., and Leckie J.O., Probing the Nano- and Micro-Scales of Reverse Osmosis Membranes-A Comprehensive Characterization of Physiochemical Properties of Uncoated and Coated Membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and Streaming Potential Measurements, *J. Membr. Sci.*, **287**, 146-156, 2007.
 21. Xu G.R., Wang J.N., and Li C.J., Strategies for Improving the Performance of the Polyamide Thin Film Composite (PA-TFC) Reverse Osmosis (RO) Membranes: Surface Modifications and Nanoparticles Incorporations, *Desalination*, **328**, 83-100, 2013.
 22. Bhattacharya A. and Misra B.N., Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers Techniques, Factors and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767-814, 2004.
 23. Kochkodan V. and Hilal N., A Comprehensive Review on Surface Modified Polymer Membranes for Biofouling Mitigation, *Desalination*, **356**, 187-207, 2015.
 24. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, **375**, 284-294, 2011.
 25. Wang Z., Yu H., Xia J., Zhang F., Li F., Xia Y., and Li Y., Novel GO-Blended PVDF Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **299**, 50-54, 2012.
 26. Ganesh B., Isloor A.M., and Ismail A.F., Enhanced Hydrophilicity and Salt Rejection Study of Graphene Oxide-Polysulfone Mixed Matrix Membrane, *Desalination*, **313**, 199-

- 207, 2013.
27. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., and Zangeneh H., Preparation of a Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *J. Membr. Sci.*, **453**, 292-301, 2014.
 28. Bano S., Mahmood A., Kim S.J., and Lee K.H., Graphene Oxide Modified Polyamide Nanofiltration Membrane with Improved Flux and Antifouling Properties, *J. Mat. Chem. A*, **3**, 2065-2071, 2015.
 29. Zhao D., Yu Y., and Chen J.P., Treatment of Lead Contaminated Water by a PVDF Membrane that is Modified by Zirconium, Phosphate and PVA, *Water Res.*, **101**, 564-573, 2016.
 30. Shaabani N., Zinadini S., and Zinatizadeh A.A., Preparation and Characterization of PES Nanofiltration Membrane Embedded with Modified Graphene Oxide for Dye Removal from Algal Wastewater, *J. Appl. Res. Wastewater*, **5**, 407-410, 2018.
 31. Bagheripour E., Moghadassi A.R., Hosseini S.M., Van der Bruggen B., and Parvizian F., Novel Composite Graphene Oxide/Chitosan Nanoplates Incorporated into PES Based Nanofiltration Membrane: Chromium Removal and Antifouling Enhancement, *J. Ind. Eng. Chem.*, **62**, 311-320, 2018.
 32. Albeladi H.K., Al-Romaizan A.N., and Hussein M.A., Role of Cross-linking Process on the Performance of PMMA, *Int. J. Biosens. Bioelectron*, **3**, 279-284, 2017.
 33. Sivakumar M., Mohanasundaram A., Mohan D., Balu K., and Rangarajan R., Modification of Cellulose Acetate: Its Characterization and Application as an Ultrafiltration Membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1939-1946, 1998.
 34. Hamid N., Ismail A., Matsuura T., Zularisam A., Lau W., Yuliwati E., and Abdullah M., Morphological and Separation Performance Study of Polysulfone/Titanium Dioxide (PSF/TiO₂) Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *Desalination*, **273**, 85-92, 2011.
 35. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Novel Antibifouling Nanofiltration Polyethersulfone Membrane Fabricated from Embedding TiO₂ Coated Multiwalled Carbon Nanotubes, *Sep. Purif. Technol.*, **90**, 69-82, 2012.
 36. Zhang Q., Fan L., Yang Z., Zhang R., Liu Y.N., He M., Su Y., and Jiang Z., Loose Nanofiltration Membrane for Dye/Salt Separation through Interfacial Polymerization with in Situ Generated TiO₂ Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **410**, 494-504, 2017.
 37. Shen L., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z., and Fan K., Preparation and Characterization of ZnO/Polyethersulfone (PES) Hybrid Membranes, *Desalination*, **293**, 21-29, 2012.
 38. Farrokhnia M., Rashidzadeh M., Safekordi A., and Khanbabaei G., Fabrication and Evaluation of Nanocomposite Membranes of Polyethersulfone/A-Alumina for Hydrogen Separation, *Iran. Polym. J.*, **24**, 171-183, 2015.
 39. 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, *Eur. Polym. J.*, **92**, 61-70, 2017.
 40. Homayoonfal M., Akbari A., and Mehrnia M.R., Preparation of Polysulfone Nanofiltration Membranes by UV-Assisted Grafting Polymerization for Water Softening, *Desalination*, **263**, 217-225, 2010.
 41. Shen J., Yu C.C., Ruan H.M., Gao C., and Van der Bruggen B., Preparation and Characterization of Thin-Film Nanocomposite Membranes Embedded with Poly(methyl methacrylate) Hydrophobic Modified Multiwalled Carbon Nanotubes by Interfacial Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **442**, 18-26, 2013.
 42. Bagheripour E., Moghadassi A.R., 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.
 43. 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.
 44. Daraei P., Madaeni S.S., Salehi E., Ghaemi N., Ghari H.S., Khadivi M.A., and Rostami E., Novel Thin Film Composite Membrane Fabricated by Mixed Matrix Nanoclay/Chitosan on PVDF Microfiltration Support: Preparation, Characterization and Performance in Dye Removal, *J. Membr. Sci.*, **436**, 97-108, 2013.
 45. Vatanpour V., Madaeni S.S., Khataee A.R., Salehi E., Zinadini S., and Monfared H.A., TiO₂ Embedded Mixed Matrix PES Nanocomposite Membranes: Influence of Different Sizes and Types of Nanoparticles on Antifouling and Performance, *Desalination*, **292**, 19-29, 2012.
 46. Belfer, S., Fainshtain R., Purinson Y., Gilron J., Nyström M., and Mänttari M., Modification of NF Membrane Properties by in Situ Redox Initiated Graft Polymerization with Hydrophilic

- Monomers, *J. Membr. Sci.*, **239**, 55-64, 2004.
47. Hosseini S.M., Moradi F., Farahani S.K., Bandehali S., Parvizian F., Ebrahimi M., and Shen J.N., Carbon Nanofibers/Chitosan Nanocomposite Thin Film for Surface Modification of Poly(ether sulphone) Nanofiltration Membrane, *Mater. Chem. Phys.*, 124720, 2021.
48. López M.S., Lee I.P., Fouconnier B., and Serrano F.L., Polimerización en Emulsión de Estireno Utilizando SiO₂, *Rev. Cienc. Tecnol.*, **37**, 19-29, 2021.
49. Ghaemi N., Zereski S., and Heidari S., Removal of Lead Ions from Water Using PES-Based Nanocomposite Membrane Incorporated with Polyaniline Modified GO Nanoparticles: Performance Optimization by Central Composite Design, *Process Saf. Environ. Prot.*, **111**, 475-490, 2017.
50. Najafpour M., Sohrabnejad S., Jiriaei Sharahi Z., Karami S., and Hosseini S.M., Fabrication of Bi-Layer Polyethersulfone Based Nanofiltration Membrane by Use of Chitosan/Zeolite Nanocomposite Layer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 393-407, 2023.
51. Karami S., Jiriaei Sharahi Z., Koudzari Farahani S., Solhi S., and Hosseini S.M., Novel Thin-Film, Chitosan-Polyaniline Nanofiltration Membrane Effectively Removes Toxic Heavy Metals from Wastewaters, *Iran. J. Toxic.*, **17**, 105-116, 2023.
52. Hosseini S.M., Banijamali M.S., Farahani S.K., and Bandehali S., Enhancing Antifouling and Separation Characteristics of Carbon Nanofiber Embedded Polyether Sulfone Nanofiltration Membrane, *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 2491-2498, 2022.