

اصلاح سطح غشای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اتر سولفون با استفاده از لایه نازک پلیمری کیتوسان - نانو صفحه‌های گرافن اکساید جهت کاهش گرفتگی و بهبود عملکرد غشا

عبدالرضا مقدسی*، احسان باقری پور، سیدمحسن حسینی و فهیمه پرویزیان

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۷/۲۲

چکیده

در این پژوهش، غشاهای نانوفیلتراسیون پلیمری بر پایه پلیمر پلی اتر سولفون تهیه شده به روش غوطه‌وری در حمام غیرحلال، با استفاده از ترکیب پلیمر کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید، اصلاح سطحی شدند و اثر این لایه‌نشانی بر خواص عملکردی و ضد گرفتگی غشا مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. غشاهای اصلاح شده به‌طور قابل توجهی جداسازی نمک را بهبود دادند و خاصیت آبدوستی در آن‌ها بیشتر از غشای پلیمری پلی اتر سولفون پیش از فرآیند اصلاح بود. مقدار جداسازی نمک از ۶۸٪ به مقدار ۹۴٪ افزایش یافت که دلیل آن، کاهش اندازه و اندازه حفرات موجود در سطح بود. خاصیت جذب در پلیمر کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید در تماس با محلول خوراک به‌عنوان دلیل دیگری در این زمینه گزارش گردید. این در حالی بود که مقدار شار آب عبوری از غشا در اثر لایه‌نشانی لایه پلیمری و افزایش ضخامت لایه جداساز کاهش یافت. زاویه تماس آب نیز در اثر بهبود آبدوستی و وابستگی سطح در نتیجه لایه نشانی لایه آبدوست کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید، کاهش یافت که این به معنی افزایش آبدوستی در غشاهای فوق بود. مورفولوژی سطح غشاهای اصلاح شده از حالت زبر با میانگین ۱۱ nm در غشای پلی اتر سولفون به حالت صاف‌تر در غشاهای اصلاح شده با میانگین ۵ nm تغییر یافت. نرخ بازیابی شار و نرخ گرفتگی کلی در توافق کامل با نتایج حاصل از زاویه تماس آب و میزان پارامتر زبری سطح محاسبه شده به‌دست آمد. افزایش نرخ بازیابی شار و کاهش نرخ گرفتگی بیانگر بهبود موفقیت‌آمیز خواص ضد گرفتگی در نتیجه فرآیند لایه‌نشانی بود.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، اصلاح سطح / لایه‌نشانی، کیتوسان، نانو صفحه‌های گرافن اکساید، ضد گرفتگی

مقدمه

در سالیان گذشته، تکنولوژی غشایی به‌عنوان یکی از محبوب‌ترین و موثرترین روش‌ها برای تصفیه آب و پساب‌های صنعتی به‌دلیل عملیات آسان آن، مصرف انرژی کم و اثرات زیست محیطی کم در مقایسه با روش‌های مرسوم سنتی بوده است [۱]. یکی از مهم‌ترین مشکلات در فرآیندهای غشایی گرفتگی است که شدیداً بر عملکرد غشا تاثیرگذار است. برای غلبه بر گرفتگی، روش‌های مختلفی جهت تغییر ساختار و خواص سطحی غشا با هدف اصلاح غشاها و کاهش گرفتگی برای کاربردهای خاص به‌کار می‌رود. یکی از این روش‌ها، افزایش آبدوستی سطح غشا است [۲ و ۳]. غشاهای پلیمری پلی اتر سولفون به‌دلیل خواص شیمیایی و دمایی آن یکی از مرسوم‌ترین انواع غشاست و که با استفاده از روش‌های مختلف مورد اصلاح سطح و ساختار قرار گرفته است. از جمله اصلاح آن با استفاده از انواع کوپلیمرها، نانوذرات، سورفکتانت‌ها و مونومرها [۴]. برای اصلاح سطح و افزایش آبدوستی نیز روش‌های متفاوتی مانند لایه نشانی، جذب و ترکیب با پلیمرها و نانوذرات آبدوست استفاده شده است [۵]. در روش اصلاح سطح این غشاها، ایده اصلی ایجاد گروه‌های آبدوست جدید بر روی سطح غشا است که منجر به افزایش آبدوستی غشا و خواص ضد گرفتگی بهتر غشا خواهد گردید. در زمینه اصلاح سطح غشا، بسیاری از پلیمرها مانند پلی وینیل الکل، پلی اتر ایمین، پلی آکرلیک اسید به‌کار رفته‌اند [۶]. همین‌طور مطالعات متعددی در زمینه اصلاح سطحی غشا با نانوذرات اکسید تیتانیوم، اکسید آلومینیوم، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن برای دستیابی به خواص مطلوب در سطح غشا صورت گرفته است [۷-۱۱]. کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید به‌عنوان محلول پلیمری برای اصلاح سطح غشا و با هدف بهبود هم‌زمان خواص ضد گرفتگی، خاصیت آبدوستی و قدرت جذب استفاده گردید. کیتوسان یک محصول

از کیتین است و به‌عنوان یک ماده آبدوست، ارزان، غیر سمی، زیست تخریب‌پذیر و آنتی باکتریال شناخته می‌شود که شامل تعداد زیادی از گروه‌های واکنش‌پذیر و فعال هیدروکسیل و آمین است. کیتوسان به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای جداسازی مانند لایه نشانی بر روی غشاهای آبگریز، غشاهای میکرو حفره، انتقال دارو به‌کار رفته است [۱۲-۱۹]. گرافن نیز از جمله مواد بر پایه کربن است که اخیراً به‌دلیل پتانسیل بالای آن در کاربردها و زمینه‌های مختلف، بسیاری از توجهات را به خود اختصاص داده است. نانو صفحه‌های گرافن اکساید از جمله مواد آندو آل دو بعدی هستند که دارای سطح ویژه بسیار بالا، خاصیت جذب عالی برای یون‌های فلزی و مقاومت مکانیکی خوبی هستند [۲۰-۲۴]. در این پژوهش، سطح غشاهای نانوفیلتراسیون تهیه شده بر پایه پلی اتر سولفون به‌روش غوطه‌وری با استفاده از محلول پلیمری کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید اصلاح گردید و اثر آن بر عملکرد و خواص غشا مورد بحث و بررسی قرار گرفت. ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید برای فرآیند لایه‌نشانی بر غشای پلی اتر سولفون به‌عنوان یک لایه ترکیبی پلیمری/ معدنی و دستیابی به یک لایه جداساز نازک با خواص فوق آبدوستی و جذب فوق العاده هدف اصلی این پژوهش است. براساس آخرین مطالعات انجام شده، اصلاح سطح غشای نانوفیلتراسیون پلی اترسولفون با روش لایه‌نشانی ترکیب لایه نازک چیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید برای بهبود هم‌زمان خاصیت ضد گرفتگی و توانایی جداسازی یون‌ها تا به حال گزارش نشده است. بدین منظور، غلظت‌های متفاوت از نانو صفحه‌های گرافن اکساید در محلول کیتوسان پراکنده شد و به‌عنوان لایه اصلاح کننده سطحی، بر روی غشا قرار گرفت. آنالیزهای AFM، جداسازی نمک، شار آب، تخلخل، اندازه حفره، زاویه تماس آب و خواص ضد گرفتگی برای مطالعه بر روی غشاهای ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌ها و مواد

آزمایش‌ها

پلیمر پلی اتر سولفون

پودر کیتوسان (CS, 100,000–300,000 g/mol, %90 deacetylated) از شرکت آکروس خریداری شد. محلول آبی گلوترآلدهاید (Grade II, %۲۵) از شرکت سیگما آلدیچ تهیه شد. نانو صفحه‌های گرافن اکساید (۲–۱۸ nm) از شرکت نانومواد US (امریکا) خریداری شد.

ساخت غشای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون

غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون با استفاده از روش تغییر فاز و تکنیک غوطه‌وری در حمام غیرحلال (آب بدون یون) ساخته شد. مقادیر مشخص از پلیمرهای پلی اتر سولفون و پلی وینیل پیرولیدون (۱:۱۸) درون حلال دی متیل استامید با استفاده از همزن مکانیکی به مدت ۷ hr حل شد. محلول‌های یکنواخت تولید شده به مدت ۲ hr در دمای اتاق رها شد تا حباب‌های حل شده خارج گردند. محلول‌های پلیمری عاری از حباب هوا بر روی شیشه‌های تمیز و خشک به صورت فیلم نازک پلیمری با ضخامت یکسان ۱۵۰ μm قالب زده شد و بلافاصله درون حمام غیرحلال غوطه ور

گردید. غشاهای ساخته شده به مدت ۲۴ hr درون حمام‌های حاوی آب بدون یون تازه نگه‌داری شد تا هرگونه حلال باقی‌مانده در آن‌ها استخراج گردد و سپس به مدت یک روز بین دو کاغذ صافی خشک گردید [۲].

اصلاح سطحی غشا

محلول‌های لایه نشانی با غلظت‌های مختلف از نانو صفحه‌های گرافن اکساید با حل کردن پودر کیتوسان (۰/۶ g) در ۲۰ cc محلول ۰/۱ حجمی استیک اسید ساخته شد. محلول‌های ساخته شده به مدت ۴ hr توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. بعد از یکنواختی کامل محلول‌ها، مقادیر مختلف از نانو صفحه‌های گرافن اکساید به آن‌ها افزوده شد. برای توزیع بهتر نانوذرات در محلول پلیمری از حمام الکترودیالیز به مدت ۳۰ min استفاده شد. ۲ cc گلوترآلدهاید به عنوان اتصال‌دهنده عرضی به محلول‌ها اضافه شد. غشاهای نانوفیلتر پلی اتر سولفون که قبلاً توسط نوار چسب بر روی شیشه چسبیده، به درون محلول‌های پلیمری حاوی کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید غوطه‌ور گردید. پس از خروج غشا از محلول‌های پلیمری، فرآیند لایه‌نشانی با قرار دادن غشاها به درون آن با دمای ۶۰°C به مدت ۲ hr تکمیل گردید. غشاهای لایه نشانی شده با مقدار زیادی آب بدون یون شستشو شده تا هرگونه مواد واکنش نداده از روی سطح پاک گردد. ترکیب غشاهای ساخته و اصلاح شده در جدول ۱ نمایش داده شده است [۱۱].

جدول ۱ ترکیب غشاهای ساخته شده

شماره	غشا	ترکیب محلول پلیمری برای لایه نشانی (کیتوسان: نانو صفحه‌های گرافن اکساید) (w/w)
۱	(پلی اتر سولفون)	-
۲	(پلی اتر سولفون)	۱۰۰:۰
۳	(پلی اتر سولفون)	۱۰۰:۱
۴	(پلی اتر سولفون)	۱۰۰:۲
۵	(پلی اتر سولفون)	۱۰۰:۳
۶	(پلی اتر سولفون)	۱۰۰:۴

آنالیز غشا

شار و عملکرد جداسازی غشا

برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده از یک سل انتها بسته نانوفیلتراسیون با سطح موثر غشا برابر با $11/94 \text{ cm}^2$ (شکل ۱) استفاده شد. برای عبور آب از درون غشا از گاز نیتروژن به عنوان نیروی محرکه استفاده شد. از آب خالص برای فشرده سازی غشا در فشار $0/6 \text{ Mpa}$ و در مدت 20 min استفاده شد. سپس فشار عملیاتی برروی مقدار $0/55 \text{ Mpa}$ برای تست نمک تنظیم گردید.

$$j_{w,1} = \frac{V}{A\Delta t} \quad (3)$$

شار آب خالص از رابطه زیر محاسبه شد:

که در رابطه فوق شار برحسب $(\text{L}/\text{m}^2\text{h})$ ، V برحسب لیتر، A برحسب متر مربع، Δt برحسب hr هستند. محلول نمک سدیم سولفات با غلظت $0/1 \text{ m/L}$ به عنوان محلول خوراک برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده استفاده شد. رابطه زیر برای اندازه گیری میزان جداسازی استفاده شد:

$$R\% = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (4)$$

که در رابطه فوق C_f و C_p به ترتیب مقدار غلظت نمک در آب تراوش شده از غشا و خوراک است و هر دو مقدار با دستگاه هدایت سنج گرفته شده اند.

تست گرفتگی غشاهای اصلاح شده

برای تخمین خواص گرفتگی غشاهای اصلاح شده، بلافاصله سل انتها بسته با محلول شیر (8000 mgr/L) پر شد.

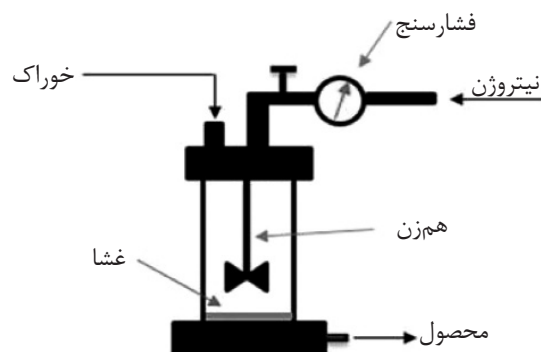
طیف سنجی مادون قرمز با دستگاه اسپکترومتر جهت شناسایی گروه های عاملی گرافن اکساید و کیتوسان انجام شد. برای اثبات تشکیل و وجود لایه پلیمری بر سطح غشای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون از آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. برای ارزیابی تغییر آبدوستی، از تکنیک زاویه تماس آب استفاده شد. بدین منظور، آب بدون یون برروی غشاهای فوق و در سه نقطه به طور تصادفی با قطره چکان، چکانده شد و نتایج میانگین گزارش گردید. برای مطالعه برروی خواص زبری سطح و تغییر آن بعد از فرآیند لایه نشانی، تصاویر میکروسکوپ اتمی (FemtoScan) از سطح تهیه گردید. درصد تخلخل و مقدار اندازه حفره ها از رابطه زیر برای محاسبه درصد تخلخل استفاده شد:

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در رابطه فوق، W_w ، W_d ، ρ_f و V_m به ترتیب عبارتند از وزن خیس و خشک غشا (gr)، دانسیته آب (gr/cc)، و حجم قطعه های کوچک غشا (cm^3). برای اطمینان از کاهش خطا، اندازه گیری ها سه بار تکرار شد و مقادیر میانگین گزارش گردید. اندازه حفرات غشا نیز از رابطه زیر محاسبه شد [۲۵]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta/Q}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (2)$$

که در رابطه فوق، η ، Q و ΔP به ترتیب عبارتند از ویسکوزیته آب ($8/9 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$)، حجم شار آب خالص عبوری از غشا (m^3/s) و فشار عملیاتی ($0/55 \text{ MPa}$).



شکل ۱ شماتیک سل انتها بسته به کار رفته

در نانو صفحات گرافن اکساید است. میزان آبدوستی سطح غشا پارامتری است که آن را می‌توان با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس آب تخمین زد. شکل ۳ بیان گر زاویه تماس آب اندازه گرفته شده برای غشاهای ساخته شده قبل و بعد از فرآیند لایه‌نشانی است. براساس نتایج اندازه‌گیری شده، بحث درباره میزان آبدوستی سطح غشاهای فوق به مراتب آسان‌تر است. به‌طور کلی با کاهش پارامتر زاویه تماس آب با سطح غشا، خاصیت ترشوندگی یا به عبارت بهتر میزان آبدوستی سطح غشا بهبود خواهد یافت [۲۸]. براین اساس، بیشترین مقدار برای زاویه تماس آب برابر با مقدار 65°C و متعلق به غشای پلی اتر سولوفون پیش از فرآیند لایه‌نشانی است. این مقدار به‌دلیل ذات و طبیعت آبگریز پلیمر پلی اتر سولوفون است. پس از فرآیند لایه‌نشانی ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر روی سطح، مقدار زاویه تماس تا مقدار 47°C کاهش یافت. این کاهش بیانگر افزایش مقدار آبدوستی سطح غشا در غشاهای اصلاح شده نسبت به حالت پلی اتر سولوفون خالص است. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود بعد از افزودن نانو صفحه‌های گرافن اکساید با غلظت‌های متفاوت درون محلول کیتوسان، مقدار زاویه تماس تقریباً ثابت است. در این حالت می‌توان گفت بهبود مقدار آبدوستی غشاهای اصلاح شده با ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید به‌دلیل گروه‌های فعال هیدروکسیل موجود در پلیمر کیتوسان است.

براساس مقدار آب ترواش کرده از درون غشا، شار محلول پروتئینی با نام J_p ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) در فشار 0.55 MPa به مدت 120 min اندازه گرفته شد. از آب بدون یون برای شستشوی غشای گرفته شده بعد از گرفتگی با شیر استفاده شد. برای تخمین نرخ بازیابی شار آب، شار آب خالص دوباره بعد از فرآیند تست شیر اندازه‌گیری شد و با نام $J_{w,2}$ ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) نام‌گذاری شد. نرخ بازیابی شار (FRR) از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{FRR}\% = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \right) \times 100 \quad (5)$$

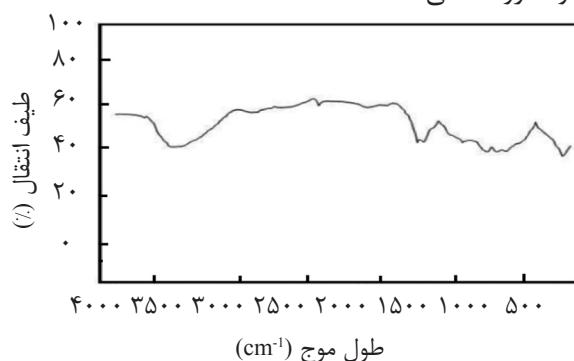
همین‌طور برای اندازه‌گیری نرخ گرفتگی کل غشا از رابطه زیر استفاده شد [۲۶ و ۲۷]:

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

بحث و نتایج

طیف‌سنجی مادون قرمز و آبدوستی غشا

برای آنالیز گروه‌های عاملی نانوصفحات گرافن اکساید در لایه پلیمری کیتوسان از طیف‌سنجی مادون قرمز استفاده شد. نتایج به‌دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک قرار گرفته در 1060 مرتبط با گروه‌های عاملی C-O-C در گرافن اکساید است. ظهور باند پهن در محدوده 3000 تا 3700 مربوط به حضور گروه‌های عاملی N-H و OH در کیتوسان است. پیک موجود در باند 1645 به گروه آملی COOH مربوط است. پیک ظاهر شده در باند 1598 بیان‌کننده تشکیل گروه آملی آمینو استیلات است. این نتایج نشان‌دهنده واکنش موفق بین گروه‌های NH_2 در کیتوسان و گروه آملی COOH

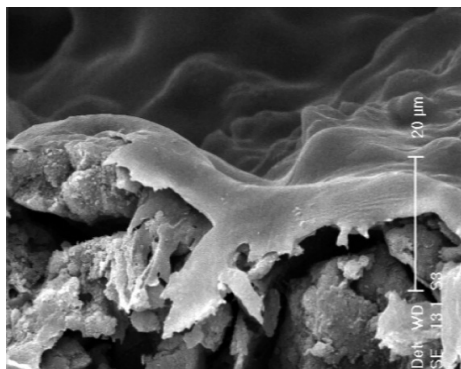


شکل ۲ طیف‌سنجی مادون قرمز از لایه پلیمری کیتوسان/ گرافن اکساید

فعال هیدورکسیل موجود در پلیمر کیتوسان است.

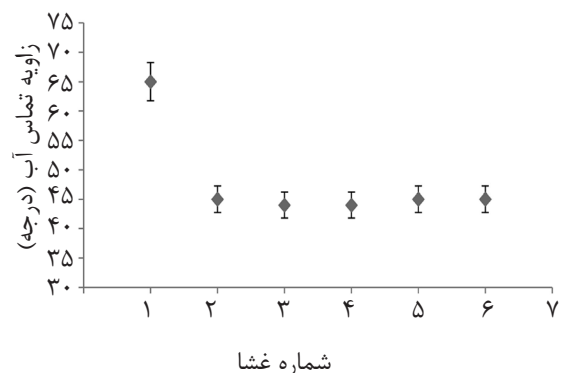
تصاویر میکروسکوپ الکترونی و اتمی

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشای اصلاح شده تهیه گردید (نمونه شماره ۴) که در شکل ۴ نشان داده شد. این آنالیز برای بررسی وجود لایه پلیمری کیتوسان/گرافن اکساید بر سطح غشا انجام گرفت. براساس این تصویر، تشکیل و قرارگیری یک لایه نازک بر سطح غشای پلی اتر سولفون به وضوح مشهود است که نشانگر موفقیت آمیز بودن فرآیند لایه نشانی است. برای ارزیابی زبری سطح غشاهای تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ اتمی استفاده شد. تغییرات مورفولوژی سطح این غشاهای و زبری آن به دلیل فرآیند لایه نشانی، با تصاویر میکروسکوپ اتمی در شکل ۵ و جدول ۲ نمایش داده شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۲ (پارامترهای زبری) بیان می‌کند که فرآیند لایه‌نشانی باعث کاهش زبری سطح و تبدیل سطح زبر غشای پلی اتر سولفون به سطح صاف‌تر در غشاهای اصلاح شده، گردیده است. تصاویر میکروسکوپ اتمی مقادیر بیشتری از پستی و بلندی‌ها را برای غشای پلی اتر سولفون خالص نمایاگر است. مقدار پارامترهای زبری برای غشای شماره ۵ با افزایش مقدار غلظت نانو صفحه‌های گرافن اکساید دوباره افزایش یافته است.

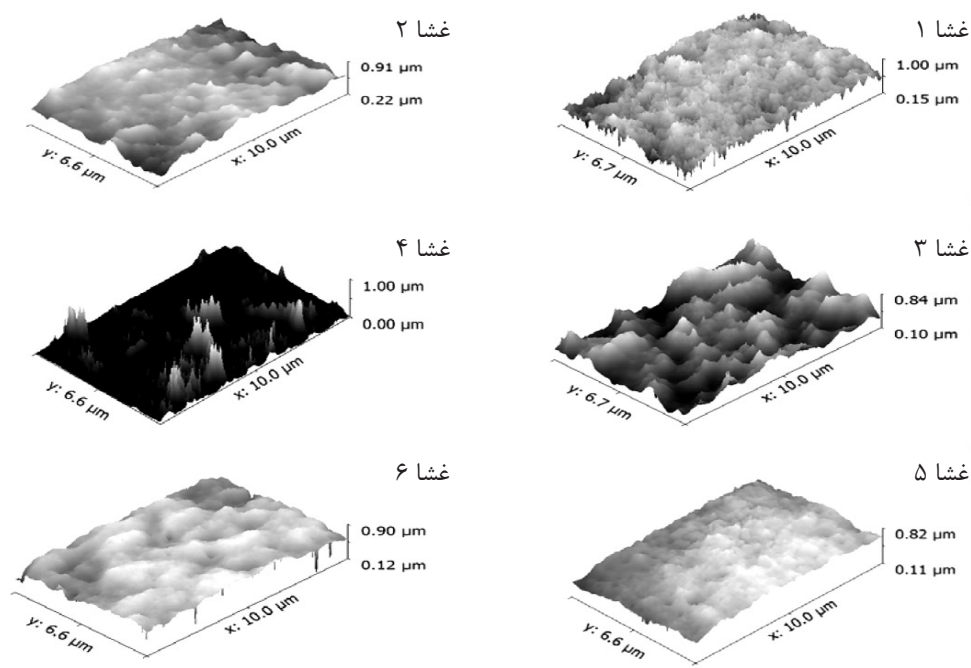


شکل ۴ تشکیل لایه متراکم پلیمری کیتوسان/گرافن اکساید بر سطح غشای نمونه ۴

میزان آبدوستی سطح غشا پارامتری است که آن را می‌توان با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس آب تخمین زد. شکل ۳ بیان‌گر زاویه تماس آب اندازه گرفته شده برای غشاهای ساخته شده قبل و بعد از فرآیند لایه نشانی است. براساس نتایج اندازه‌گیری شده، بحث در باره میزان آبدوستی سطح غشاهای فوق به مراتب آسان‌تر است. به‌طور کلی با کاهش پارامتر زاویه تماس آب با سطح غشا، خاصیت ترشوندگی یا به عبارت بهتر میزان آبدوستی سطح غشا بهبود خواهد یافت [۲۸]. براین اساس، بیشترین مقدار برای زاویه تماس آب برابر با مقدار 65° و متعلق به غشای پلی اتر سولفون پیش از فرآیند لایه‌نشانی است. این مقدار به دلیل ذات و طبیعت آبریز پلیمر پلی اتر سولفون است. پس از فرآیند لایه‌نشانی ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر روی سطح، مقدار زاویه تماس تا مقدار 47° کاهش یافت. این کاهش بیانگر افزایش مقدار آبدوستی سطح غشا در غشاهای اصلاح شده نسبت به حالت پلی اتر سولفون خالص است. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود بعد از افزودن نانو صفحه‌های گرافن اکساید با غلظت‌های متفاوت درون محلول کیتوسان، مقدار زاویه تماس تقریباً ثابت است. در این حالت می‌توان گفت بهبود مقدار آبدوستی غشاهای اصلاح شده با ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید به دلیل گروه‌های



شکل ۳ اثر لایه نشانی ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر زاویه تماس آب



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ اتمی برای غشاهای اصلاح شده و غشای پلی اتر سولفون خالص

جدول ۲ مقادیر پارامتر زبری سطح

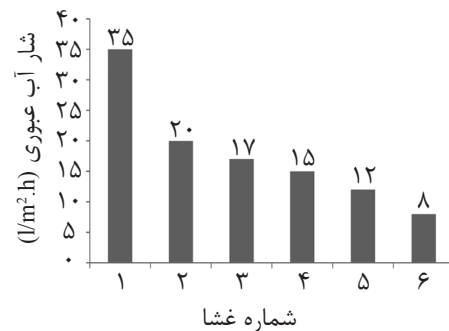
شماره غشا (Mn)	میانگین زبری (μm)	زبری جذر میانگین مربعات (μm)	بزرگ‌ترین ارتفاع زبری (μm)	بیشترین عمق دره (μm)	بیشترین ارتفاع پیک (μm)
M1	۱۱/۴	۱۶	۱۶۰	۱۲۳	۳۷
M2	۸	۱۰	۶۵	۳۵	۳۰
M3	۹	۱۲	۷۴	۳۶	۳۸
M4	۵	۹	۱۲۵	۵۴	۷۱
M5	۱۱	۱۶	۱۲۷	۸۷	۴۰
M6	۵	۶	۴۵	۲۲	۲۳

می‌دهد و به تبع این حضور، پستی و بلندی‌های جدیدی در سطح غشا می‌تواند ایجاد گردد. وجود این نانو صفحه‌های اضافی در سطح غشا می‌تواند به‌عنوان مهم‌ترین دلیل در افزایش زبری در غشای شماره ۵ باشد. از نتایج تصاویر میکروسکوپ اتمی و نتایج به‌دست آمده در بخش زاویه تماس آب، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت نانو صفحه‌های گرافن اکساید در محلول پلیمری برای اصلاح سطح غشای پلی اتر سولفون بیشتر از مقدار ۲٪ وزنی امری غیرضروری است.

در مورد غشاهای شماره ۳ و ۴ با مقادیر کم نانو صفحه‌های گرافن اکساید، به‌دلیل ویسکوزیته کم محلول تهیه شده برای لایه‌نشانی بر روی غشای پلی اتر سولفون، لایه پلیمری به‌طور یکنواخت پستی و بلندی‌های موجود در سطح غشای پلی اتر سولفون را پوشش می‌دهد و باعث ایجاد یک سطح صاف‌تر در مقایسه با غشای پلی اتر سولفون می‌گردد. اما افزایش ویسکوزیته محلول لایه نشانی با افزایش غلظت نانو صفحه‌های گرافن اکساید در غشای شماره ۵ احتمال حضور و قرارگیری نانو صفحه‌های گرافن اکساید را در سطح غشا افزایش

عملکرد جداسازی

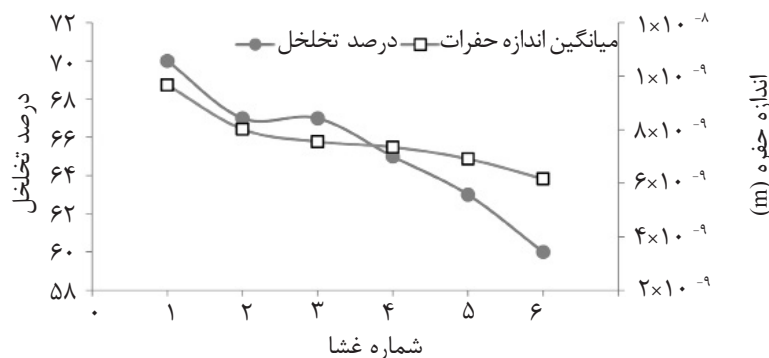
اثر لایه نشانی ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر حسب غلظت‌های متفاوت نانو گرافن اکساید بر شار آب خالص در شکل ۶ نمایش داده شده است. این نتایج بیان می‌کنند که مقدار شار آب خالص غشای پلی اتر سولفون به مراتب بیشتر از غشاهای پوشش داده شده است.



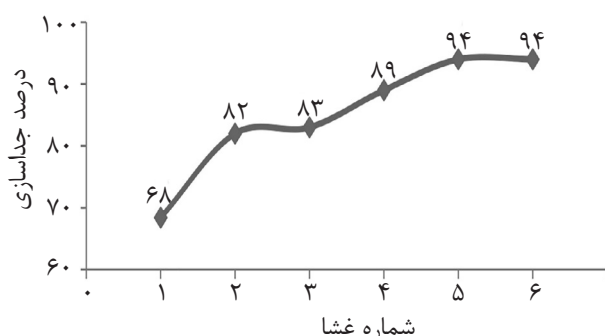
شکل ۶ اثر لایه نشانی کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر شار آب

نقش می‌کند. اگر چه نتایج به دست آمده از زاویه تماس آب نشان‌دهنده افزایش میزان آبدوستی در سطح غشاهای اصلاح شده است و انتظار می‌رود این افزایش در آبدوستی به بهبود میزان شار آب بیانجامد اما باید به افزایش میزان ضخامت لایه جداساز در سطح غشا در اثر لایه نشانی به‌عنوان پارامتر مهم و تاثیرگذار در مقدار شار آب نیز اشاره کرد که این عامل تأثیری منفی در میزان شار آب خواهد داشت و با افزایش آن، میزان شار کاهش می‌یابد. اگر چه میزان شار آب با فرآیند لایه نشانی در سطح غشاهای پوشش داده شده کاهش یافت، اما تأثیر مثبت این فرآیند در سایر پارامترها قابل توجه است و در مقایسه با فرآیندهای تولید غشای شبکه آمیخته با نانوذرات، میزان استفاده از نانوذرات در این روش بسیار کمتر است [۲۹ و ۳۰]. نتایج حاصل‌شده برای درصد جداسازی نمک توسط غشاها قبل و بعد از فرآیند نشانی در شکل ۸ گزارش شده است. براساس این نتایج، فرآیند لایه نشانی توانایی جداسازی غشا را به‌طور بسیار واضح از مقدار ۶۸/۴٪ برای غشای پلی اتر سولفون به مقدار ۹۴٪ برای غشای اصلاح شده (غشاهای ۵ و ۶) افزایش داده است. غشای اصلاح شده با کیتوسان (بدون افزودن نانو صفحه‌های گرافن اکساید، غشای شماره ۲)، مقدار جداسازی نمک برابر با ۸۲٪ را نشان داد. این افزایش شارپ و گسترده می‌تواند به دلیل قابلیت جذب و پوشش حفره‌ها با پلیمر کیتوسان موجود در سطح مرتبط باشد [۳۱].

همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ اتمی دیده شد، لایه نشانی لایه ترکیبی کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر سطح غشای پلی اتر سولفون، تولید غشاهای با سطح صاف‌تر کرده بود. بدیهی است که وجود این لایه نازک بر سطح غشای نانوفیلترسیون پلی اتر سولفون باعث پوشش حفرات سطحی و انسداد و در نتیجه کاهش اندازه این حفرات خواهد گردید (نتایج اندازه حفره و تخلخل در شکل ۷). این لایه نازک در سطح غشا به‌عنوان یک پارامتر در افزایش مقاومت در برابر انتقال جرم (در برابر عبور آب از درون غشا) ایفای



شکل ۷ اندازه حفره و درصد تخلخل برای غشاهای تهیه شده



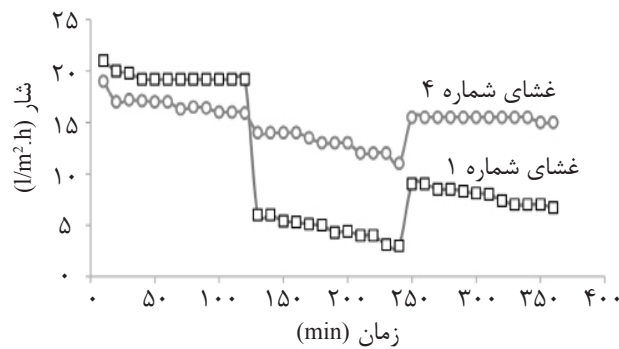
شکل ۸ اثر لایه‌نشانی کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر جداسازی نمک

بهبود درصد جداسازی و و کم‌ترین مقدار کاهش در شار آب را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان گفت اگر هدف از لایه‌نشانی دستیابی به غشای با شار آب بالا و قابلیت جداسازی یون‌ها باشد، به نظر می‌رسد غشای شماره ۴ با عملکرد میانه در شار و جداسازی نسبت به غشاهای دیگر (شار معقول و در محدوده شارهای غشاهای نانوفیلتراسیون [۳۳] و درصد جداسازی نمک قابل توجه) بهترین غشا از نظر غشای اصلاح سطح شده با عملکرد مناسب است و به‌عنوان غشای بهینه انتخاب می‌گردد.

خواص ضد گرفتگی

پدیده گرفتگی در غشا یکی از مهم‌ترین فاکتورهای محدودکننده استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی است که استفاده از این فناوری را از لحاظ عملکردی و عمر مفید تحت تاثیر قرار می‌دهد. به‌طور خلاصه، جذب مواد یا رسوب و قرارگیری مواد موجود در آب مانند ذرات جامد، مواد معلق، ماکرومولکول‌ها مانند پروتئین‌ها و پلی ساکاریدها، نمک‌های معدنی و غیره بر روی سطح غشا یا درون حفرات و دیواره کانال‌ها گرفتگی نامیده می‌شود. تغییر در عملکرد جداسازی و کاهش در مقدار شار عبوری از غشا در طی فرآیند جداسازی از اثرات پدیده گرفتگی هستند [۷]. مقدار شار عبوری از غشا برای آب خالص قبل و بعد جداسازی محلول شیر و نیز شار محلول آب و شیر در طول زمان برای غشای پلی اتر سولفون و غشای شماره ۴ در شکل ۹ آمده است.

وجود بار منفی موجود در سطح کیتوسان به دلیل گروه‌های فعال هیدروکسیل می‌تواند جذب الکترواستاتیک یون‌های سدیم با بار مثبت را تقویت کند. همین‌طور میزان دفع بین سطح غشا و یون‌های با بار منفی سولفات نیز در اثر حضور گروه‌های فعال هیدروکسیل تشدید خواهد شد [۳۶]. به‌علاوه در مورد غشاهای استفاده شده از نانو صفحه‌های گرافن اکساید با غلظت‌های متفاوت در لایه پوششی، به‌دلیل ویژگی جذب بالای نانوصفحات گرافن اکساید، مقدار قدرت جذب یون‌های عبوری از روی غشا افزایش می‌یابد [۳۰]. بنابراین می‌توان گفت همکاری پلیمر کیتوسان و نانوصفحات گرافن اکساید مقدار خاصیت جذب در غشای پلی اتر سولفون و در نتیجه مقدار درصد جداسازی را به‌طور چشم‌گیری افزایش می‌دهد. غلظت بالاتر نانو صفحه‌های گرافن در سطح غشا، تعداد سایت‌های جذب فعال در سطح غشا را افزایش می‌دهد. همان‌طور که در بخش مربوط به شار آب خالص گفته شد، مقدار شار آب با افزایش غلظت نانو صفحه‌های گرافن اکساید در سطح غشا کاهش یافت. کاهش مقدار شار آب به معنی زمان تماس بیشتر بین محلول خوراک و سطح غشا برای عبور آب از درون غشا است و می‌تواند به فرآیند جذب یون‌ها توسط سایت‌های جذب و افزایش درصد جداسازی کمک کند. براساس نتایج مشاهده شده برای شار آب خالص و درصد جداسازی، غشای اصلاح شده با کیتوسان خالص، کم‌ترین مقدار



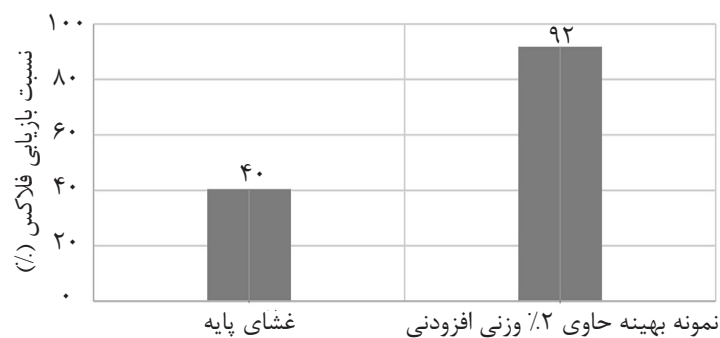
شکل ۹ میزان شار آب خالص قبل و بعد فرآیند جداسازی محلول شیر در طول زمان

است. این نتایج حاکی از ارتباط مستقیمی بین نرخ بازیابی شار و میزان آبدوستی سطح غشاهای تهیه شده است. بهبود میزان آبدوستی غشا و به تبع آن جلوگیری از رسوب و بارگذاری مواد و عوامل ایجاد گرفتگی در سطح غشا یک امر بسیار قابل قبول و شناخته شده است. در این حالت بارگذاری و رسوب و ایجاد گرفتگی مواد بر سطح غشا با شدت ضعیفتر و کمتری اتفاق می‌افتد و دفع این مواد از سطح غشا با فرآیند شستشو با آب بعد از فیلترسیون محلول شیر به‌عنوان عامل گرفتگی و پروتئینی به مراتب به‌شدت بیشتر و آسان‌تر انتظار می‌رود [۳۴].

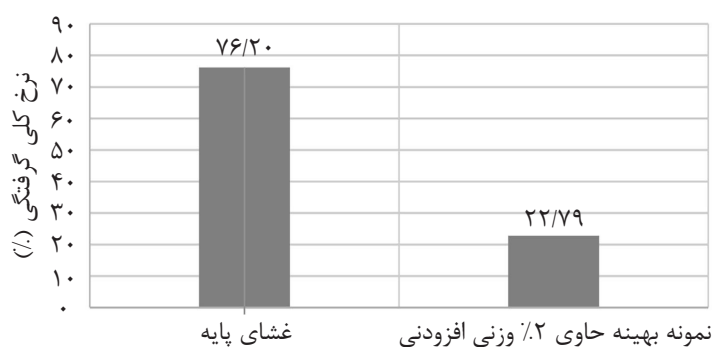
بنابراین بهبود خواص ضد گرفتگی در غشای شماره ۴ حاوی ۲٪ وزنی نانو صفحه‌های گرافن اکساید، می‌تواند به بهبود میزان آبدوستی سطح این غشا نسبت داده شود. به‌علاوه سطح صاف‌تر این غشا در مقایسه با نمونه اصلاح نشده (پلی اترسولفون) نیز به‌عنوان عامل دیگری در کاهش پدیده گرفتگی شناخته می‌شود [۲۹].

نتایج به‌دست آمده برای پارامتر نرخ گرفتگی کل که در شکل ۱۱ گزارش شده در هماهنگی و انطباق کامل با نتایج مربوط به نرخ بازیابی شار در شکل ۱۰ است. در هر حال مقدار نرخ گرفتگی کل در غشای شماره ۴ به طرز محسوسی در مقایسه با غشای اصلاح نشده از مقدار ۷۶٪ به مقدار ۳۰٪ کاهش یافت.

پارامترهای نرخ بازیابی شار و نرخ گرفتگی کلی برای غشای پلی اتر سولفون اصلاح نشده و غشای شماره ۴ حاوی مقدار ۲٪ وزنی نانو صفحه‌های گرافن اکساید به‌عنوان غشای بهینه اصلاح سطح شده، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند و نتیجه این بررسی در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نمایش داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، برای هر دو غشا یک مقدار کاهش در شار به‌دلیل ذرات پروتئین ته نشین شده بر روی سطح غشا اتفاق افتاده است. در مرحله اول و به‌طور واضح مقدار شار آب برای غشای پلی اتر سولفون بیشتر از مقدار آن برای غشای شماره ۴ است که این امر مرتبط با وجود لایه پلیمری/ معدنی بر روی غشای اصلاح شده و مقاومت بیشتر در برابر عبور آب است که قبل‌تر به‌طور کامل توضیح داده و بررسی شد. شار پروتئین (J_p) به مراتب مقدار بیشتری را برای غشای اصلاح شده با ۲٪ وزنی نانو صفحه‌های گرافن اکساید (غشای شماره ۴) در مقایسه با غشای اصلاح نشده (پلی اتر سولفون) در این نمودار مشاهده شد. بخش سوم این نمودار در شکل ۹ به‌طور شگفت‌انگیزی مقدار شار کمتر را بعد از فرآیند شستشوی غشای گرفته شده با پروتئین توسط آب برای غشای پلی اتر سولفون نسبت به غشای اصلاح شده نشان داد. در شکل ۱۰ به‌وضوح دیده می‌شود که مقدار نرخ بازیابی شار آب برای غشای شماره ۴ حدود ۹۱٪ است که در مقایسه با مقدار آن برای غشای پلی اتر سولفون (۴۰٪) به بیشتر از دو برابر افزایش یافته



شکل ۱۰ مقایسه نرخ بازیابی شار آب برای غشای پلی اتر سولفون و غشای شماره ۴



شکل ۱۱ مقایسه نرخ کلی گرفتگی برای غشای پلی اتر سولفون و غشای شماره ۴

شماره ۴ با تعدادی از نتایج چاپ شده و در جدول ۳ نمایش داده شد. براساس این نتایج، غشاهای ساخته شده در این پژوهش قابلیت رقابت با غشاهای ساخته شده توسط سایر محققین را داراست.

این کاهش به منزله مقاومت بیشتر غشای اصلاح شده با کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید در برابر عوامل گرفتگی است. در آخر برای بررسی کیفیت غشاهای ساخته شده، نمونه بهینه غشای

جدول ۳ مقایسه نمونه بهینه (غشای شماره ۴) با تعدادی از گزارشات ارائه شده

مرجع	پس‌دهی (%)	فلاکس (l/m ² .h)	غشا
-----	۸۹	۱۵	غشا شماره ۴ در این پژوهش
[۳۵]	۸۰	۲۴	نانولوله‌های کامپوزیت کربن
[۳۶]	۷۵٫۸	۵/۶	اکسید تیتانیوم لایه نشانی شده بر نانولوله‌های کربن
[۳۶]	۸۱٫۹	۴/۲	اکسید تیتانیوم
[۳۷]	۹۶	۲۰/۴	گرافن اکساید
[۳۸]	۹۰	۴۲	تین فیلم کامپوزیت پر شده با گرافن اکساید

نتیجه‌گیری

غشا بهبود قابل ملاحظه‌ای در اثر لایه نشانی نشان داد. ارزیابی سطح غشاها با تصاویر میکروسکوپ اتمی مشخصاً کاهش زبری سطح غشاهای اصلاح شده را نشان داد. نتایج نشان داد مقدار نرخ بازیابی شار برای غشای شماره ۴ (حاوی ۲٪ وزنی نانو صفحه‌های گرافن اکساید) به‌عنوان غشای بهینه به مراتب بیشتر از مقدار آن برای غشای پلی اتر سولفون بود. همین‌طور مقدار نرخ گرفتگی کلی غشای شماره ۴ کمتر از مقدار آن نسبت به غشای خالص به‌دست آمد. با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان ادعا کرد که لایه نشانی ترکیب کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بر سطح غشای پایه یک روش جدید و مناسب برای توسعه این غشاها با خواص ضد گرفتگی بهبود یافته است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به جهت حمایت مالی از این کار تحقیقاتی، کمال تشکر را دارند.

هدف اصلی این پژوهش ساخت و اصلاح سطح غشای نانوفیلتراسیون پلیمری جدید با استفاده از لایه‌نشانی ترکیبی کیتوسان و نانو صفحه‌های گرافن اکساید بود. اثر غلظت‌های مختلف از نانو صفحه‌های گرافن اکساید در لایه پلیمری پوششی بر سطح غشای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفونی بررسی و ارزیابی شد. زاویه تماس آب، تصاویر میکروسکوپ اتمی و پارامترهای زبری سطح، شار آب، درصد جداسازی نمک، اندازه حفره و درصد تخلخل و خواص ضد گرفتگی غشا مورد مطالعه و بحث قرار گرفت. به‌دلیل قرار گرفتن لایه نازک اصلاحی بر روی سطح غشای پلی اتر سولفون، مقدار شار عبوری کاهش یافت و اندازه حفرات سطح و درصد تخلخل نیز کم شد. این در حالی بود که مقدار درصد جداسازی نمک به‌شدت از مقدار ۶۸٪ به مقدار ۹۴٪ با لایه نشانی بهبود یافت. میزان زاویه تماس آب به‌عنوان معیار اندازه‌گیری آب دوستی

مراجع

- [1]. Hosseini S. M., Bagheripour E., Hamidi A. R., Moghadassi A. R. and Madaeni S. S., "Fabrication of PES based nanofiltration membrane modified by composite PAA co PMMA g ZnA nanoparticles," Journal of Iranian Chemical Society, Vol. 13, pp. 1749-1758, 2016.
- [2]. 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 Journal of Chemical Engineering, Vol. 33 pp. 1462-1471, 2016.
- [3]. Bae T. H. and Tak T. M., "Rapid communication: Preparation of TiO_2 self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system," Journal of Membrane Science, Vol. 266, pp. 1-5, 2005.
- [4]. Bet-moushoul E., Mansourpanah Y., Farhadi K. and Tabatabaei M., "Review: TiO_2 nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes," Chemical Engineering Journal, Vol. 283, pp. 29-46, 2016.
- [5]. Bagheripour E., Moghadassi A. R., Hosseini S. M., Ray M. B., Parvizian F. and Van der Bruggen B., "Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles," Chemical Engineering Research and Design, Vol. 132, pp. 812-821, 2018.

- [6]. Bagheripour E., Moghadassi A. R., Hosseini S. M., Van der Bruggen B., Parvizian F., "Novel composite graphene oxide/chitosan nanoplates incorporated into PES based nanofiltration membrane: chromium removal and antifouling enhancement," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 62, pp. 311-320, 2018.
- [7]. Rana D., Matsuura T., "Surface modifications for antifouling membranes," *Chemical Reviews*, Vol. 110, pp. 2448-2471, 2010.
- [8]. Yong-Ng L., Mohammad A. W., Leo C.P., Hilal N., "Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review," *Desalination*, Vol. 308, pp 15–33, 2013.
- [9]. Zhao Y., Li N., Xu B., Dong B., Xia S., "Preparation and characterization of a novel hydrophilic poly(vinylidene fluoride) filtration membrane incorporated with Zn-Al layered double hydroxides," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 39, pp. 37–47, 2016.
- [10]. Maximous N., Nakhla G., Wan W., Wong K., "Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration," *Journal of Membrane Science*, Vol. 341, pp. 67–75, 2009.
- [11]. Salehi E., Hosseini S. M., Ansari S., Hamidi A. R., "Surface modification of sulfonated polyvinylchloride cation-exchange membranes by using chitosan polymer containing Fe₃O₄ nanoparticles," *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 20, pp. 371-377, 2017.
- [12]. Musale D. A., Kumar A., Pleizier G., "Formation and characterization of poly (acrylonitrile)/chitosan composite ultrafiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 154, pp. 163–173, 1999.
- [13]. Yoon K., Kim K., Wang X. F., Fang D. F., Hsiao B. S., Chu B., "High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating," *Polymer*, Vol. 47, pp. 2434–2441, 2006.
- [14]. Zeng M. F., Fang Z. P., "Preparation of sub-micrometer porous membrane from chitosan/polyethylene glycol semi-IPN," *Journal of Membrane Science*, Vol. 245, pp. 95–102, 2004.
- [15]. Zeng M. F., Fang Z. P., Xu C. W., "Effect of compatibility on the structure of the microporous membrane prepared by selective dissolution of chitosan/synthetic polymer blend membrane," *Journal of Membrane Science*, Vol. 230, pp. 175–181, 2004.
- [16]. Clasen C., Wilhelms T., Kulicke W. M., "Formation characterization of chitosan membranes," *Biomacromolecules*, Vol. 7, pp. 3210–3222, 2006.
- [17]. Tang C. Y., Zhang Q., Wang K., Fu Q., Zhang C. L., "Water transport behavior of chitosan porous membranes containing multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)," *Journal of Membrane Science*, Vol. 337, pp. 240–247, 2009.
- [18]. Santos D. E. S., Neto C. G. T., Fonseca J. L. C., Pereira M. R., "Chitosan macroporous asymmetric membranes-preparation, characterization and transport of drugs," *Journal of Membrane Science*, Vol. 325, pp. 362–370, 2008.
- [19]. Zeng X. F., Ruckenstein E., "Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 35, pp. 4169–4175, 1996.
- [20]. Yang S., Hu J., Chen C., Shao D., Wang X., "Mutual effects of Pb (II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions," *Environmental Science and Technology*, Vol. 45, pp. 3621–3627, 2011.

- [21]. Hao L. Y., Song H. J., Zhang L. C., Wan X. Y., Tang Y. R. and Lv Y., "*SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion,*" Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 369, pp. 381–387, 2012.
- [22]. Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J. W., Hwang I. C. and Kim K. S., "*Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal,*" ACS Nano, Vol. 4, pp. 3979–3986, 2010.
- [23]. Cho H. H., Smith B. A., Wnuk J. D., Fairbrother D. H. and Ball W.P., "*Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes,*" Environmental Science and Technology, Vol. 42, pp. 2899-2905, 2008.
- [24]. Ramesha G. K., Vijaya Kumara A., Muralidhara H. B. and Sampath S., "*Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes,*" Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 361, pp. 270-277, 2011.
- [25]. Li J. F., , Xu Z. L., Yang H., Feng C. P. and Shi J. H., "*Hydrophilic micro porous PES membranes prepared by PES/PEG/DMAc casting solutions,*" Journal of applied polymer science, Vol. 107, pp. 4100-4108, 2008.
- [26]. Zinadini S., Zinatizadeh A., Masoud R., Vatanpour V. and Zangeneh H., "*Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates,*" Journal of Membrane Science, Vol. 453, pp. 292-301, 2014.
- [27]. Fan L., Luo C., Li X., Lu F., Qiu H. and Sun M., "*Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue,*" Journal of Hazardous Materials, Vol. 215, pp. 272–279, 2012.
- [28]. Jhaveri J. H., Patel C. M. and Murthy Z. V. P., "*Preparation, characterization and application of GO-TiO₂/PVC mixed matrix membranes for improvement in performance,*" Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 52, pp. 138–146, 2017.
- [29]. Hosseini S. M., Bagheripour E. and Ansari M., "*Adapting the performance and physico-chemical properties of PES nanofiltration membrane by using of magnesium oxide nanoparticles,*" Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 34, pp. 1774–1780, 2017.
- [30]. Hosseini S. M., Amini S. H., Khodabakhshi A. R., Bagheripour E. and Van der Bruggen B., "*Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyethersulfone based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water,*" Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 82, pp. 169–178, 2018.
- [31]. Wu F. C., Tseng R. L. and Juang R. S., "*A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals,*" Journal of Environmental Management, Vol. 91, pp. 798–806, 2010.
- [32]. 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,*" Journal of Membrane Science, Vol. 436, pp. 97-108, 2013.
- [33]. Alexandre B., Langevin D., Me´de´ric P., Aubry T., Couderc H., Nguyen Q.T., Saiter A. and Marais S., "*Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: structure and volume fraction effects,*" Journal of Membrane Science, Vol. 328, pp. 186–204, 2009.

- [34]. Damodar R. A., You S. J. and Chou H. H., "Study the self-cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO_2 entrapped PVDF membranes," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, pp. 1321–1328, 2009.
- [35]. Vatanpour V., Esmaeili M. and Davood Abadi Farahani M. H., "Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 466, pp. 70-81, 2014.
- [36]. Vatanpour V., Madaeni S. S., Moradian R., Zinadini S. and Astinchap B., "Novel anti befouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO_2 coated multiwalled carbon nanotubes," *Separation and Purification Technology*, Vol. 90, pp. 69–82, 2012.
- [37]. Zinadini S., Zinatizadeh A. A., Rahimi M., Vatanpour V. and Zangeneh H., "Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membraneBy embedding graphene oxide nanoplates," *Journal of Membrane Science*, Vol. 453, pp. 292-301, 2014.
- [38]. Zhang H., Li B., Pan J., Qi Y., Shen J., Gao C. and Van der Bruggen B., "Carboxyl-functionalized graphene oxide polyamide nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing monovalent salt," *Journal of Membrane Science*, Vol. 539, pp. 128-137, 2017.