



Preparation and Characterization of Composite Graphene Oxide Composite Membrane Supported on Modified Ceramics for Efficient Removal of Salt from Water

Samira Veisi¹, Omid Bakhtiari^{1,2}, and Farhad Rahmani³

1. Membrane Research Center, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

2. Membrane Research Center, Advanced Research Center for Chemical Engineering, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

f.rahmanichiyane@uok.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5634.3498

Received: May 23, 2024

Accepted: April 26, 2025

Introduction

The increasing scarcity of freshwater resources has made desalination and wastewater reuse essential strategies for sustainable water management [1]. Among various separation technologies, membrane-based processes have emerged as effective and energy-efficient methods for water purification. Graphene oxide (GO) has attracted great attention as a promising two-dimensional nanomaterial for membrane fabrication due to its high surface area, hydrophilicity, and tunable interlayer spacing. However, challenges such as low water permeability and limited ion rejection have restricted its large-scale application [2]. In this study, asymmetric GO composite membranes were fabricated on modified α -alumina ceramic substrates containing three intermediate γ -alumina layers to improve structural compatibility and enhance salt rejection performance. The fabricated membranes were systematically characterized and tested for desalination performance under cross-flow nanofiltration conditions.

Materials and Methods

Ceramic α -alumina disks (23 mm diameter, 2 mm thickness, 35% porosity) were first polished and ultrasonically cleaned to ensure surface uniformity. Moreover, three γ -alumina intermediate layers were then synthesized via a sol-gel method using aluminum tri-sec-butoxide as precursor, followed by calcination at 973 K for 3 h. In addition, the GO suspension (0.1 mg/mL) was prepared and deposited onto the modified substrates by vacuum filtration to form a uniform GO active layer. Moreover, the resulting composite membranes were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM). Also, the pure water permeability and salt rejection performance were evaluated using a cross-flow nanofiltration system at an operating pressure of 7 bar with NaCl and CaCl₂ feed solutions (200–1000 ppm).

Results and Discussion

TEM and Raman analyses confirmed the multilayered structure of GO nanosheets with nanoscale defects facilitating selective water transport. FTIR (Fig. 1) and XRD (Fig. 2) results indicated abundant oxygen-containing functional groups and an interlayer spacing of approximately 0.73 nm, forming favorable nanochannels for water permeation [3]. Furthermore, AFM analysis revealed a relatively smooth membrane surface with a root mean square roughness (R_q) of 3.79 nm, while FESEM images showed uniform and defect-free coating of the GO layer (thickness $\approx 3.9 \mu\text{m}$) on the γ -alumina-modified substrate. Also, the introduction of γ -alumina intermediate layers significantly improved adhesion, surface smoothness, and mechanical stability of the GO layer. In performance evaluation, the membranes exhibited stable water flux of approximately $3.86 \text{ LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$ for NaCl and CaCl_2 feed solutions (Fig. 3 a). Moreover, salt rejection increased with decreasing salt concentration, reaching 55.2 % for NaCl and 65.6 % for CaCl_2 at 200 ppm (Figure 3 b). Furthermore, the enhanced salt rejection can be attributed to the synergistic effects of size exclusion and Donnan electrostatic repulsion arising from negatively charged oxygen functional groups on GO surfaces [4]. In addition, comparison with previously reported GO-based membranes demonstrated that the prepared composite membrane achieved up to 3.6-fold higher water permeability and 2.5-fold higher divalent ion rejection efficiency under similar conditions.

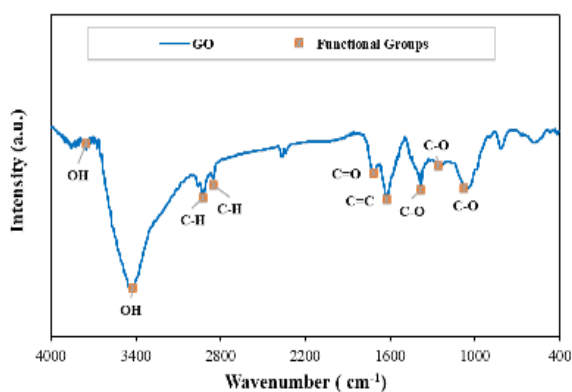


Fig. 1 FTIR spectroscopy results of GO nanosheets.

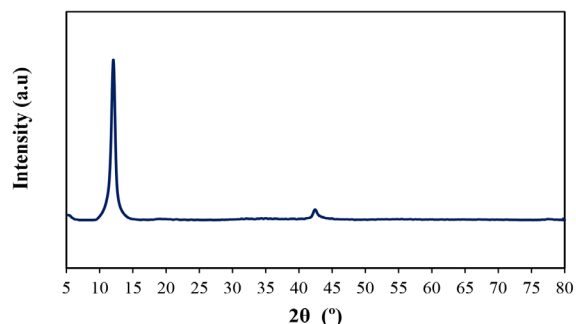


Fig. 2 XRD pattern of GO nanosheets.

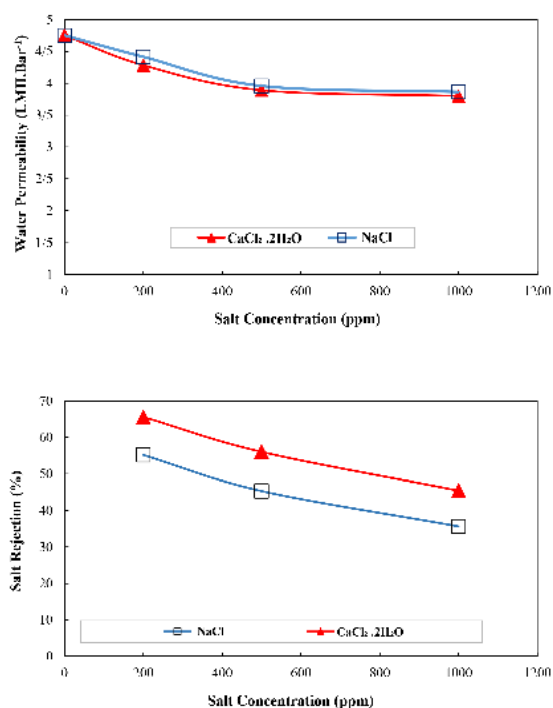


Fig. 3 (a) Time-dependent permeability and (b) salt rejection for GO nanosheet composite membrane on modified supports.

Conclusions

A high-performance asymmetric GO composite membrane was successfully fabricated on modified α -alumina ceramic substrates using a vacuum filtration process. Moreover, the integration of three γ -alumina intermediate layers provided structural compatibility and mechanical stability between the coarse α -alumina support and the fine GO selective layer. In addition, the resulting membrane exhibited uniform morphology, stable water flux, and remarkable salt rejection performance, especially for divalent calcium ions. Ultimately, these findings highlight the potential of ceramic-supported GO composite membranes as promising candidates for low-pressure desalination and water purification applications.

Acknowledgment

The authors would like to appreciate the Iranian Foundation for Nanomaterial Research for their financial support.

Funding

This study was supported by the Iranian Foundation for Nanomaterial Research via contract No. of 4028723.

References

- [1]. Mahmoud, K. A., Mansoor, B., Mansour, A., & Khraisheh, M. (2015). Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination*, 356, 208–225. doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.025

2. Qian, L., Wang, H., Yang, J., Chen, X., Chang, X., Nan, Y., Liu, T. (2020). Amino acid cross-linked graphene oxide membranes for metal ions permeation, insertion and antibacterial properties. *Nanomaterials*, 10 (10), 296. doi.org/10.3390/nano10020296.
3. Xu, Q., Xu, H., Chen, J., Lv, Y., Dong, C., & Sreeprasad, T. S. (2015). Graphene and graphene oxide: Advanced membranes for gas separation and water purification. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2 (5), 417–424. doi.org/10.1039/C4QI00230J.
4. Hu, X., Yu, Y., Hou, W., Zhou, J., & Song, L. (2013). Effects of particle size and pH value on the hydrophilicity of graphene oxide. *Applied Surface Science*, 273, 118–121. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.201.

ساخت و ارزیابی غشای کامپوزیتی اکسید گرافن بر روی پایه سرامیکی اصلاح شده برای زدایش کارآمد نمک از آب

سمیرا ویسی^۱، امید بختیاری^۲ و فرهاد رحمانی^{۳*}

۱- آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای غشایی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲- آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای غشایی، مرکز تحقیقات پیشرفته مهندسی شیمی، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۰۶

چکیده

پالایش آب و پساب یکی از راه کارهای اصلی چیره شدن بر ابرچالش کمبود/آلوده بودن آب‌های در دسترس است. فرآیندهای غشایی یکی از گزینه‌های کارآمد در این زمینه هستند. در این پژوهش برای دستیابی به پس‌زنی کارآمد نمک از محلول‌های آبی، غشاهای نامتقارن اکسید گرافن بر پایه آلفا-آلومینای اصلاح شده با استفاده از فرآیند فیلتراسیون خلا ساخته شدند. غشاهای ساخته شده با روش‌های شناسایی ساختاری و عملکردی، از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی رامان، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. مطابق با ارزیابی‌های ساختار، غشا ساختار چندلایه دارد و اکسید گرافن نیز به صورت یکنواخت بر روی سطح لایه میانی گاما-آلومینا پوشش داده شده است. رفتار (تراوش پذیری و پس‌زنی نمک) غشاهای ساخته شده در زدایش نمک‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید با غلظت‌های متفاوت ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm از محلول‌های آبی بررسی شد. نتایج نشان داد که شار تراوش این غشا در فرآوری محلول‌های مختلف نمک سدیم کلرید و کلسیم کلرید تقریباً ثابت و برابر با $3/86 \text{ LMH.Bar}^{-1}$ است. این ثبات در شار تراوش حاکی از عملکرد پایدار و مطلوب غشا در فرآیند فیلتراسیون نمک است. سازوکار پس‌زنی نمک‌ها در غشای کامپوزیتی ساخته شده در این کار بررسی شد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه تراوش پذیری غشا حدود 1 LMH.Bar^{-1} بوده و پس‌زنی نمک غشا برای خوراک‌های محلول‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید (۲۰۰ ppm) به ترتیب به ۵۵/۲ و ۶۵/۶٪ می‌رسد. نتایج پژوهش نشان‌دهنده پتانسیل بالای غشاهای ساخته شده نامتقارن اکسید گرافن بر پایه‌های اصلاح شده برای نمک‌زدایی کم فشار آب هستند.

کلمات کلیدی: اکسید گرافن، غشا نامتقارن، پایه سرامیکی، تصفیه آب، نمک‌زدایی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: f.rahmanichiyane@uok.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5634.3498)

مقدمه

کاهش روزافزون منابع آب شیرین در سراسر جهان، ضرورت توسعه منابع جایگزین آب از جمله نمک‌زدایی آب دریا، استفاده مجدد و بازیافت پساب‌ها و آب‌های سطحی را افزایش داده است [۱]. نمک‌زدایی یکی از مهم‌ترین و امیدوارکننده‌ترین روش‌های فراهم آوردن آب شیرین است. در سال‌های اخیر، تلاش‌های بسیاری برای نمک‌زدایی آب شور دریا، که به مقدار فراوان موجود می‌باشد، انجام شده است [۲]. بسیاری از فن‌آوری‌های تصفیه آب، مانند تبادل یونی، الکترودیالیز، اسمز معکوس و تقطیر، در چند دهه گذشته مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان این فن‌آوری‌ها، فن‌آوری فیلتراسیون و جداسازی غشایی به دلیل هزینه و فضای کم، مصرف انرژی پایین، عملکرد ساده و عدم آلودگی ثانویه به سرعت در حال توسعه است. توسعه مواد غشایی با عملکردهای خاص جداسازی برای گسترش هرچه بیشتر و سریع‌تر این فن‌آوری مورد توجه بسیاری از پژوهش‌گران فعال در این زمینه بوده است [۳]. در سال‌های اخیر، غشاهای دو بعدی اکسید گرافن (GO) لایه‌ای به دلیل ضخامت تک اتمی، آب‌دوستی عالی، سطح ویژه بالا و خواص قابل کنترل، به عنوان مواد جذابی برای جداسازی مولکولی در تصفیه آب پدیدار گشته‌اند [۴ و ۵]. اکسیدگرافن علاوه بر گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسی در صفحه پایه، گروه‌های کربونیل و کربوکسیل را نیز در لبه‌های صفحه‌ها دارد [۶]. این گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، فاصله بین لایه‌ای نسبتاً بزرگ و فضاهای خالی بین نواحی غیر اکسید شده را حفظ می‌کنند و در نتیجه نانوکناال‌هایی بین صفحات GO تشکیل می‌شوند که باعث افزایش حرکت یون و افزایش انتقال جرم از میان آن‌ها می‌شود [۷]. علاوه بر این، هزینه پایین تولید GO با لایه‌برداری از گرافیت، مزیت رقابتی بیشتری را از نظر هزینه برای ساخت مقیاس‌پذیر چنین غشاهایی در مقایسه با سایر نانومواد گران‌تر فراهم می‌کند [۸]. در سال‌های

اخیر، در بسیاری از مطالعات از GO به عنوان لایه فعال جداکننده غشایی در یک ماتریس پلیمری و یا بر روی پایه پلیمری یا سرامیکی در کاربردهای فیلتراسیون و نمک‌زدایی استفاده شده است [۹]. بررسی‌های انجام‌شده بر روی عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون در حذف یون‌های فلزی نشان می‌دهد که غشاهای کامپوزیتی مبتنی بر GO معمولاً بازدهی پایینی در جداسازی این یون‌ها دارند [۱۰]. این مسئله عمدتاً به دلیل شعاع هیدراته کوچک یون‌های فلزی است که به آن‌ها اجازه می‌دهد به راحتی از لایه‌های فعال غشاهای GO عبور کنند. علاوه بر این، یکی از چالش‌های اصلی این غشاهای تراوش‌پذیری آب پایین آن‌ها است [۱۱]. برای رفع این مشکلات، راهکارهایی مانند لایه‌نشانی مناسب اکسید گرافن بر روی پایه‌های مناسب مانند سرامیک‌ها با پایداری مکانیکی و حرارتی برتر، پایداری شیمیایی مطلوب و پایداری بلند مدت با استفاده از یک لایه میانی پیشنهاد شده است [۱۲]. این روش باعث ایجاد پوششی یکنواخت و بدون نقص از نانوصفات GO روی سطح پایه می‌شود. همچنین، استفاده از سیستم نانوفیلتراسیون جریان متقاطع می‌تواند کارایی جداسازی را بهبود بخشد. در این سیستم، به دلیل اعمال فشار و جریان عرضی، ذرات و مولکول‌های کوچک با دقت بیشتری جدا می‌شوند. این روش همچنین با کاهش گرفتگی غشا و امکان عملکرد مداوم، بازدهی کلی فرآیند جداسازی را افزایش می‌دهد. لیو و همکاران [۱۳] غشای کامپوزیتی (ATP) GO⁻¹ بر پایه سرامیک (GOA) را به سادگی با فیلتراسیون خلا برای حذف مؤثر فلزات سنگین آلاینده ساختند. نانومیله‌های ATP در لایه‌های نازک GO نشانده شده‌اند تا بر فاصله بین لایه‌ای اثر بگذارند و تعداد کانال‌های بیشتری را برای انتقال آب فراهم کنند. غشای GOA ترشوندگی سطحی بیشتری با تراوش‌پذیری افزایش یافته آب برابر (LMH) $6/3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ در مقایسه با

و در عین حال قابلیت پس‌زنی رنگ‌ها نیز افزایش یافته است. تراوش‌پذیری آب خالص در غشای HGO ساخته‌شده $2/98 \text{ LMH.Bar}^{-1}$ اندازه‌گیری شد که بهبود چشمگیر ۲۳ برابری را در مقایسه با غشای GO اصلاح نشده با تراوش‌پذیری $0/129 \text{ LMH.Bar}^{-1}$ نشان داد. پس‌زنی غشاهای HGO برای تصفیه برای پساب‌های حاوی انواع رنگ‌های با وزن مولکولی بین $200 - 900 \text{ g/mol}$ بررسی شد. تخلخل غشاهای HGO-3h و HGO-5h به اندازه‌ای بود که مولکول‌های کوچک رنگ متیل قرمز (MR) را به‌ترتیب ۷۲ و ۳۰٪ پس زدند. با این وجود، همه غشاهای HGO، پس‌زنی کاملی (۱۰۰٪) برای رنگ‌های اریتروسین B (EB) ^۷ و پروتوپورفیرین IX (PPh-IX) ^۸ با اندازه‌های مولکولی بزرگ‌تر، از خود نشان دادند. این آزمون به گونه‌ای نشان‌دهنده برش جرم مولکولی به‌دست آمده با روزنه‌های پدید آمده بر صفحه‌های GO است. چنو همکاران [۱۶]، با یک روش شیمیایی ساده و با استفاده از محلول هیدروژن پراکسید (H_2O_2) نانوروزنه‌هایی در نانوصفات GO قبل از کاهش آن‌ها ایجاد کردند. در روش آن‌ها پیچیدگی مسیر به‌طور قابل توجهی کاهش و تراوش‌پذیری آب غشاها افزایش یافت، درحالی‌که توانایی پس‌زنی نمک غشاها حفظ شد. نانوصفات HGO به‌دست آمده با فیلتراسیون خلا روی یک پایه متخلخل نشانده شدند و در نهایت با اسید هیدروبودیک (HI) کاهش یافتند. معرفی نانوروزنه‌ها در نانوصفات سبب افزایش تراوش‌پذیری آب از ۰/۴ به $6/6 \text{ LMH.Bar}^{-1}$ شد، درحالی‌که پس‌زنی Na_2SO_4 بیش از ۹۸/۵٪ بود. چن و همکاران [۱۷] فرآیند جدیدی را برای کنترل تشکیل روزنه‌ها در مواد با پایه گرافن از طریق یک فرآیند فوتوشیمیایی دو مرحله‌ای ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) معرفی کردند.

LMH ۰/۴ برای غشا GO اصلاح نشده از خود نشان دادند. غشای GOA پس‌زنی بسیار خوبی برای یون‌های فلزات سنگین مانند Cu^{2+} (۹۹/۹٪)، Ni^{2+} (۹۹/۹٪)، Pb^{2+} (۱۰۰٪) و Cd^{2+} (۱۰۰٪) از خود نشان داد. هو و همکاران [۱۴] برای به‌دست آوردن پس‌زنی کارآمد نمک، غشا نامتقارن $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO}$ با فرآیند پوشش اسپینی ساختند. شناسایی ریزساختار غشا با آزمون SEM^۱ انجام شد و نشان داد که ساختار غشا چند لایه و اکسید گرافن به‌طور همگن و محکم روی سطح پایه‌ی غشا (Al_2O_3) پوشش داده شده است. تراوش‌پذیری و پس‌زنی غشا برای تصفیه محلول‌های آبی نمک‌های گوناگون ارزیابی شد. تراوش‌پذیری غشا تقریباً برابر $1/254 \text{ LMH}$ و پس‌زنی نمک‌های NaCl ، $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ و MgSO_4 به‌ترتیب ۲۸/۶۶، ۳۹/۲۴ و ۴۳/۵۲٪ اندازه‌گیری شدند. پارسامهر و همکاران [۱۵] غشا GO با عامل اتصال عرضی جدید با فیلتراسیون خلا و با استفاده از یک روش دو مرحله‌ای، شامل فعال‌سازی گروه‌های کربوکسیل GO توسط مخلوطی از ۱-تیل ۳-(۳-دی‌متیل آمینو پروپیل) کربودی‌آمید (EDC)^۲ و نرمال هیدروکسی ساکسینیمید (NHS)^۳ و سپس اتصال عرضی با پلی‌اتیلن ایمین (PEI)^۴ ساختند. در فرآیند اتصال عرضی، گروه‌های کربوکسیل فعال GO با گروه‌های آمینی PEI از طریق یک روش ساده و کارآمد واکنش می‌دهند. اتصال عرضی GO با PEI به‌طور قابل توجهی پایداری ساختاری غشا و پس‌زنی نمک آن را بهبود بخشید. تراوش‌پذیری غشا GO با اتصال عرضی 10 LMH و پس‌زنی برای محلول‌های NaCl ، MgCl_2 ، Na_2SO_4 به‌ترتیب برابر ۹۴، ۵۵ و ۵۰٪ به‌دست آمد. وو و همکاران [۱۱] یک فرآیند شیمیایی ملایم با زمان ۵ h را برای ایجاد روزنه‌های نانومتری روی سطح نانوصفات GO (HGO)^۵ توسعه دادند و نانوصفات HGO را برای ساخت غشاهای الیاف توخالی HGO به‌کار گرفتند. نتایج نشان دادند که تراوش‌پذیری آب در غشاهای کامپوزیتی HGO بهبود قابل توجهی یافته

1. Scanning Electron Microscopy

2. Ethyl-3- (3 Dimethylaminopropyl) Carbodiimide

3. N-Hydroxysuccinimide

4. Polyethyleneimine

5. Holey GO

6. Methyl Red

7. Erythrosin B

8. Protoporphyrin IX

می‌دهد، درحالی‌که نسبت بالاتر صفحه‌های GO تراوش‌پذیری را کاهش می‌دهد. مطالعه آن‌ها ویژگی‌های متمایز غشاهای خالص GO و ترکیبی GO/G و پتانسیل قابل توجه آن غشاها برای به‌کارگیری در فن‌آوری نمک‌زدایی آب را نشان داد. یاسمین و همکاران [۱۹] از نانومواد GO با استحکام استثنایی و ساختار دوبعدی منحصر به فرد برای تصفیه آب بهره گرفتند. نانوذرات GO با استفاده از روش هامر تولید و از طریق فرآیند پوشش‌دهی غوطه‌وری^۱ بر غشاهای سلولزی نشانده شدند که منجر به ایجاد یک غشای فیلتراسیون نوآورانه گردید. این غشاهای سلولزی کامپوزیتی GO بهبودهای قابل توجهی در کیفیت نمونه‌های آب فرآوری شده از نمونه‌های خوراک مناطق شهری، روستایی و صنعتی سیالکوت نشان دادند. از جمله یافته‌های قابل توجه، برای مثال کاهش ۴۷٪ هدایت الکتریکی (EC) و بهبود ۳۲٪ نسبت جذب سدیم (SAR) بود که نشان‌دهنده عملکرد بهتر فیلتراسیون می‌باشد. این غشا به‌طور مؤثری مقدار یون‌های سدیم را کاهش داده و مشکلات شوری آب را برطرف کردند تا به آب مناسب برای مصارف کشاورزی برسند. در این مطالعه برای نخستین بار غشاهای کامپوزیتی GO با لایه‌نشانی نانوصفحات GO برروی پایه‌ی سرامیکی آلفا-آلومینا اصلاح‌شده با ۳ لایه میانی گاما-آلومینا و با فیلتراسیون خلا ساخته شدند و از غشاهای ساخته شده در سیستم نانوفیلتراسیون غشایی جریان متقاطع آزمون عملکرد غشایی گرفته شد و تأثیر لایه میانی در استحکام لایه فعال GO در فشارهای بالا (۸ bar) بررسی شد. سپس، با روش‌ها شناسایی ساختاری و عملکردی، از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۷، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی رامان، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و اندازه‌گیری تراوش‌پذیری آب و پس‌زنی سدیم کلرید و کلسیم

به‌طور خلاصه، روزنه‌ها در صفحه پایه GO با قرار گرفتن کوتاه مدت سوسپانسیون GO خالص در معرض پرتو UV با طول موج‌های بلند فرابنفش A ($UVB = 365 \text{ nm}$) و B ($UVB = 315 \text{ nm}$) قرار گرفتند تا هسته‌های روزنه‌ها پدید آیند. در مرحله دوم، H_2O_2 به سوسپانسیون GO تزریق می‌شود و به مخلوط پرتو UVC با طول موج کوتاه (254 nm) تابانده شد تا رادیکال‌های OH از طریق واکنش تفکیک نوری تشکیل شوند. این پژوهش‌گران توانستند به‌تنظیم اندازه روزنه‌های $100 - 10 \text{ nm}$ و تخلخل سطحی ۱۶-۶٪ در نانوصفحات GO دست یابند و از آن‌ها غشاهای نانوفیلتراسیون ساختند. غشاهای نانوصفحات HGO با روزنه‌های 60 nm تا $3/7$ برابر افزایش تراوش‌پذیری آب و ۱۰٪ افزایش در پس‌زنی در مقایسه با غشاهای GO اصلاح نشده از خود نشان دادند. در مقایسه با فرآیندهای ناپیوسته، فرآیندهای جریان پیوسته چندین مزیت مهم از جمله خودکارسازی آسان، تکرارپذیری، ایمنی و قابلیت اطمینان فرآیند را نشان می‌دهند. وفا و همکاران [۱۸] پتانسیل غشاهای ترکیبی GO و گرافن (G) را برای کاهش تورم و بهبود عملکرد کلی از طریق شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار داده‌اند. یافته‌های آنها نشان می‌دهد که غشای ترکیبی با چهار لایه به‌ترتیب G، GO، G، GO که روی هم قرار می‌گیرند ($G/GO/G/GO$)، از سایر گزینه‌ها عملکرد بهتری دارد و با تراوش‌پذیری آب $1-LMH. Bar - 2883$ ، از گزینه‌های دیگر پیشی گرفته و پس‌زنی یون 100% را با فاصله بین لایه‌ای $8/77 \text{ \AA}$ ارائه می‌دهد. علاوه‌براین، ترکیب صفحه‌های آبگریز G و صفحه‌های آبدوست GO در مقایسه با غشاهای خالص GO، تورم کمتری را نشان می‌دهد. همچنین، تحلیل سرعت آب در غشای ترکیبی GO/G نشان می‌دهد که برخلاف غشاهای خالص G و GO، پروفیل سرعت دیگر متقارن نیست و بیشترین سرعت در مجاورت صفحه آب‌گریز رخ می‌دهد. علاوه‌براین، افزایش جرم صفحه‌های G در غشای ترکیبی GO/G، جریان آب را افزایش

میانی، انجام شدند.

ساخت لایه‌های اصلاح‌کننده گاما آلومینا

سل‌های بوهمیت با روش سل-ژل که در مطالعه قبلی نویسندگان [۲۰] گزارش شده است، ساخته شده است. آلومینیوم تری-سک‌بوتوکسید (ATSB) به‌صورت قطره‌ای به ۳۰ mL آب مقطر دوبار تقطیر با نسبت مولی ۱:۸۷ تحت هم‌زدن شدید اضافه شد. این فرآیند در دمای ۳۵۳ K شروع و به‌سرعت تا دمای ۳۶۳ K گرم و در آن آلکوکسید آلومینیوم کامل هیدرولیز شد. برای لایه میانی اول (BL1) محلول حاصل به‌مدت ۴ h برای تشکیل نانوذرات سل تحت بازگردانی قرار گرفت، سپس ۰/۹۸۶ mL نیتریک اسید ۶۵٪ وزنی به‌صورت قطره‌ای به محلول اضافه شد تا سل بوهیمت تشکیل شود و به‌مدت ۱۸/۰۳۶۵ g تحت بازگردانی قرار گرفت. در ادامه، ۱۸/۰۳۶۵ g محلول ۳٪ وزنی از PVA به‌عنوان عامل پایدارکننده در سنتز سل بوهیمت، با هدف بهبود چسبندگی و یکپارچگی لایه‌ها آماده شد و به محلول مرحله قبل اضافه شد و دوباره به‌مدت ۳ h تحت بازگردانی در دمای ۳۶۳ K قرار گرفت. در نهایت، سل بوهیمت برای اولین لایه میانی آماده شد. سل بوهیمت به‌دقت روی پایه سرامیکی تمیز شده ریخته شد تا یک پوشش کامل و منسجم ایجاد شود. سپس پایه به‌مدت ۱ min در زاویه ۶۰° نگه داشته شد تا مقدار سل اضافی حذف و یک لایه گاما آلومینا

کلرید مورد ارزیابی قرار گرفتند. در حین تصفیه محلول‌های آبی نمک‌های مختلف، غشاها عملکرد جداسازی بسیار خوبی را از خود نشان دادند.

مواد و روش‌ها

مواد

مواد شیمیایی به‌کار رفته در این پژوهش به‌همراه کاربرد، ویژگی و مشخصات شرکت سازنده آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

روش‌ها

ساخت پایه غشا

پایه‌های دیسکی شکل سرامیکی (با قطر، ضخامت و تخلخل به‌ترتیب ۲۳ mm، ۲ mm و ۳۵٪) قبل از پوشش با لایه‌های میانی گاما-آلومینا، با کاغذ سنباده (#۴۰۰، #۸۰۰ و #۲۰۰۰) و با هدف ایجاد سطح یکنواخت و هموار، حذف آلاینده‌های سطحی و بهبود چسبندگی لایه‌های فعال صیقل داده شدند و سپس به‌مدت ۳۰ min در حمام آب در معرض امواج فراصوت قرار گرفتند تا ذرات حاصل از صیقل دادن و گرد و غبار باقی‌مانده که می‌توانند روزه‌های پایه را مسدود کنند، حذف شوند. سپس پایه‌ها در دمای اتاق خشک شدند. این مراحل برای به‌دست آوردن اطمینان از عاری بودن پایه‌های سرامیکی از هرگونه آلودگی و داشتن سطحی مناسبی برای انجام فرآیندهای بعدی مانند پوشش‌دهی لایه‌های

جدول ۱ مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در انجام این پژوهش

نام ماده	فرمول شیمیایی	خلوص (%)	کاربرد	شرکت سازنده
پودر اکسید گرافن	GO	۹۹	لایه بالایی غشا	US Research Nano-materials
دیسک سرامیکی آلفا-آلومینا	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	۹۹	پایه غشا	نانوپالایش سرام ایران
آلومینیوم تری-سک-بوتوکسید (ATSB)	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$	۹۷	ساخت لایه میانی غشا (بوهیمت)	مرک
اسید نیتریک	HNO_3	۶۵		
پلی وینیل الکل (PVA)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BrN}$	۱۰۰		
کلسیم کلرید (Ca^{2+})	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۹۶		
سدیم کلرید (Na^+)	NaCl	۹۹	خوراک غشا	مرک
آب دو بار تقطیر	H_2O	۱۰۰	حلال	زالال طب شیمی

اسکن به ترتیب $80^\circ - 5^\circ$ ، 0.1° و $2/534^\circ \text{ min}$ انجام شد. فاصله بین لایه‌های نانوصفات GO با استفاده از قانون براگ از پیک‌های آزمون XRD محاسبه شد [۲۱]:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

که در آن λ نشان‌دهنده طول موج پرتو ایکس (0.154 nm) و θ ($^\circ$) نشان‌دهنده زاویه پراش است. از طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه اسپکتروفتومتر بروکر (ساخت آمریکا) برای تجزیه و تحلیل پیوندهای شیمیایی در نانوصفات GO استفاده شد. طیف‌ها در محدوده عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با دقت $1/4 \text{ cm}^{-1}$ بررسی شدند. طیف‌سنجی رامان برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نانوصفات GO با استفاده از لیزر 532 nm و زمان ادغام 10 s انجام شد.

آزمایش عملکرد غشا

سیستم فیلتراسیون جریان متقاطع با امکان کارکرد مداوم، به دلیل کاهش گرفتگی و افزایش طول عمر غشا و نیز بازدهی بیشتر در بسیاری از کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی نسبت به سیستم فیلتراسیون انتها بسته^۱ برتری دارد. از این رو و در این مطالعه از یک دستگاه فیلتراسیون غشایی جریان متقاطع استفاده شد. تصویر واقعی و شمای سامانه آزمایشگاهی استفاده شده در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. برای ارزیابی عملکرد غشای GO روی پایه‌های اصلاح‌شده در جداسازی یون‌های نمک از محلول‌های آبی با غلظت‌های گوناگون، پارامترهای تراوش‌پذیری و پس‌زنی نمک آن‌ها بررسی شد.

تراوش‌پذیری آب

غشاهای دیسکی کامپوزیتی در میان یک مدول استیل ضد زنگ با سطح فعال تراوشی $3/24 \text{ cm}^2$ قرار گرفتند. دو اورینگ سیلیکونی برای آب‌بند کردن غشا داخل مدول در دو طرف بالا و پایین استفاده شد (شکل ۲).

به‌خوبی پس از کلسینه شدن، ایجاد شود. پس از پوشش دادن پایه‌ها با سل بوهمیت، ابتدا در دمای اتاق به مدت 24 h برای جلوگیری از ترک‌خوردگی و ایجاد پوشش یکنواخت خشک شدند و سپس در 973 K در کوره الکتریکی به مدت 3 h با سرعت گرمایش و سرمایش 1°C/min کلسینه شدند تا ساختار کریستالی گاما-آلومینا تثبیت شود. برای لایه دوم (BL2) زمان تشکیل نانوذرات بوهمیت 2 h و برای لایه سوم (BL3) مدت زمان $10/5 \text{ h}$ استفاده شد. مرحله‌های دیگر مانند لایه اول انجام شدند. تأثیر لایه میانی گاما آلومینا بر تراوش‌پذیری آب با اندازه‌گیری شار آب خالص آن ارزیابی شد.

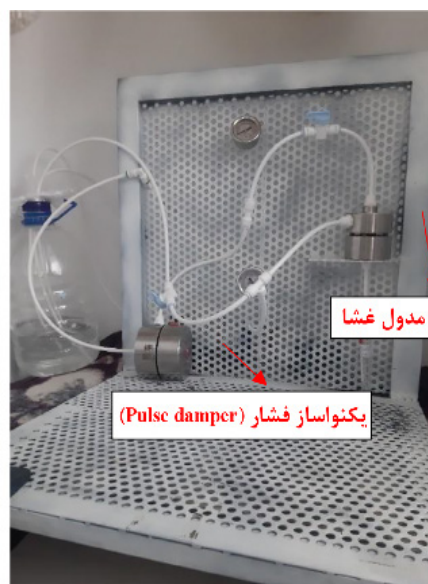
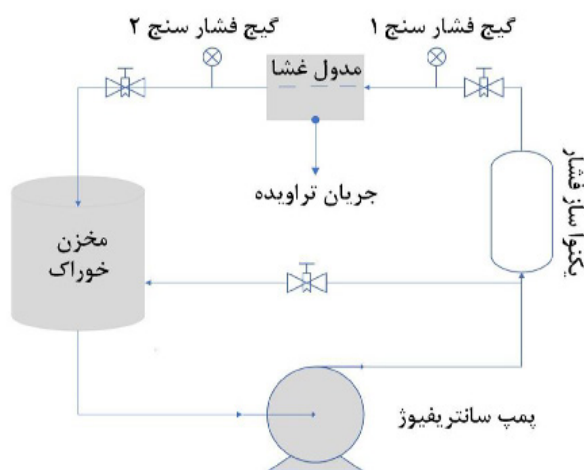
ساخت غشاهای کامپوزیتی پایه‌های اصلاح‌شده اکسید گرافن

روش فیلتراسیون با پمپ خلا برای لایه‌نشانی GO بر روی پایه سرامیکی با هدف کنترل مطلوب ضخامت و یکنواختی لایه، چسبندگی مناسب به زیرلایه، کارایی و مقرون‌به‌صرفه بودن، حفظ یکپارچگی نانوساختار انتخاب شد. پس از اصلاح پایه‌های سرامیکی با لایه‌های میانی گاما آلومینا، سطح با 10 mL سوسپانسیون نانوصفات GO ($\text{mg}/10 \text{ mL}$) از طریق فیلتراسیون خلا پوشانده شد.

بررسی ویژگی‌های ساختاری غشای ساخته شده

بررسی نانو صفات GO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، شرکت Philips، مدل CM ۱۲۰، هلند، با توان 100 kW انجام شد. ریشه میانگین مربع (RMS) زبری سطح غشا، با استفاده از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، شرکت ND-MDT، روسیه) با دقت 5 nm مورد بررسی قرار گرفت. ساختار سطحی غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، شرکت TESCAN، مدل VEGA3، جمهوری چک) بررسی شد. آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل Explor-er، اتریش) بر روی نانوصفات GO به‌صورت پودری برای ارزیابی فاصله بین‌لایه‌ای انجام شد. پراش اشعه ایکس در محدوده 2θ ، با اندازه گام و سرعت

1. Dead-End



شکل ۱ تصویر واقعی و شمای دستگاه نانوفیلتراسیون غشایی جریان متقاطع به کار گرفته در این مطالعه



شکل ۲ غشای دیسکی کامپوزیتی در داخل یک مدول استیل ضد زنگ

میزان پس زنی نمک غشاها

در مرحله اول، برای فشرده سازی ساختار غشا و برطرف کردن مشکل کاهش شار در گذر زمان با فشرده شدن غشا، پس از تثبیت شار غشاها در فشار ۸ bar به مدت ۳۰۰ min، اندازه گیری تراوش غشاها با دبی خوراک آب مقطر یا محلول L/min 0.1 ± 0.36 و فشار کاری ۷ bar انجام شد. شار فیلتراسیون J (LMH) و تراوش پذیری P (LMH.Bar⁻¹) غشاها با استفاده از یک استوانه مدرج و کرنومتر در شرایط تنظیم شده اندازه گیری و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۲]:

میزان پس زنی نمک غشاها

$$J = V/A \times t \quad (2)$$

$$P = J/p \quad (3)$$

که در آن V حجم تراویده، t زمان فیلتراسیون و A مساحت سطح مؤثر غشا است.

تصویر، دو قله اصلی را می‌توان دید که به باندهای D و G ارتباط داده می‌شوند. از طریق تجزیه و تحلیل شدت نسبی باندهای G و D واقع در 1582 cm^{-1} و 1348 در طیف‌سنجی رامان، می‌توان اطلاعاتی در مورد پدید آمدن یا گسترش نقص‌های ساختاری (یعنی روزنه‌ها) در نانوصفحات GO به‌دست آورد [۲۷ و ۲۸]. باند G مربوط به اتم‌های کربن هیبرید شده sp^2 است، درحالی‌که باند D نشان‌دهنده اختلال و نقص شبکه است. بنابراین، نسبت شدت D/G به‌طور کمی نشان‌دهنده کریستالی بودن و تراکم نقص در مواد حاوی کربن است [۲۸ و ۲۹]. شکل ۴ نشان می‌دهد که GO دارای شدت بالای پیک D است که نشان می‌دهد اکسیداسیون باعث افزایش عیوب ساختاری GO می‌شود. در نتیجه، نانوروزنه‌هایی در نانوصفحات GO وجود دارند. نتایج طیف‌سنجی FTIR نانوصفحات GO در شکل ۵ نشان‌داده شده است. طیف FTIR نانوصفحات GO پیک‌های جذب مشخصه‌هایی را در 1719 ، 1623 ، 1383 ، 1262 ، 1076 ، 785 ، 723 ، 3753 و 3423 cm^{-1} نشان می‌دهد که به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی آلکوکسی (C-O)، کشش اپوکسی (C=O)، کشش (C-O) در گروه‌های کربوکسیل، کششی آروماتیکی، کربونیل (C=O) در کربوکسیل کششی، خمش و کشش درون صفحه (C-H) و گروه‌های هیدروکسیل (OH-) است [۲۰، ۲۷، ۲۸، ۳۰، ۳۱]. این نتایج نشان می‌دهند که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیادی در GO وجود دارد [۳۲].

XYLEM، آلمان) تعیین شد. از نظر تئوری، پس‌زنی (R) غشاها را می‌توان از رابطه ۴ محاسبه کرد [۲۳]:

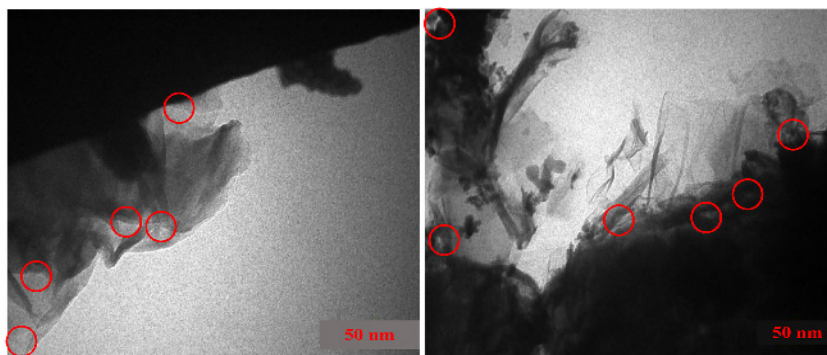
$$R(\%) = (1 - C_p/C_f) \times 100 \quad (4)$$

که در آن C_p غلظت محلول تراویده و C_f غلظت محلول خوراک در مخزن است.

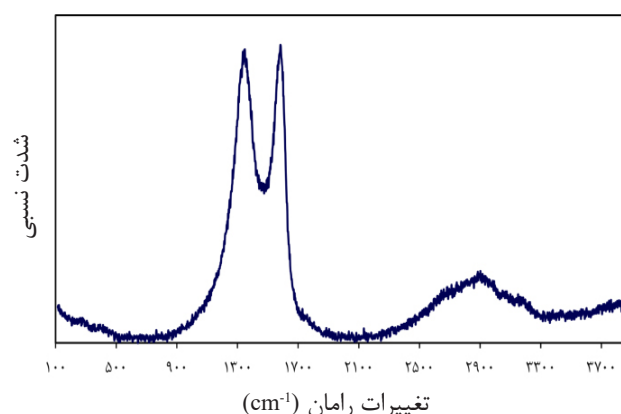
نتایج و بحث

خواص ساختاری نانوصفحات GO و غشای ساخته شده

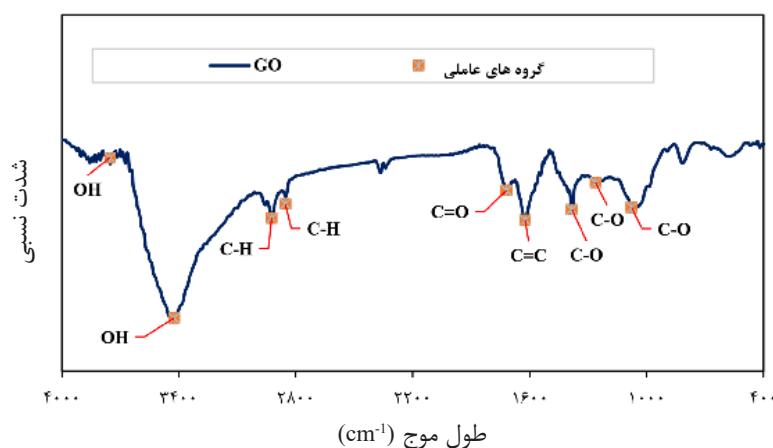
تصاویر TEM در شکل ۳ نشان می‌دهد که نانوصفحات GO به‌صورت چندلایه هستند. در تصاویر و در مناطقی که تعداد لایه‌ها و ضخامت بیشتر باشد، به‌صورت مشکی یکدست و در مناطقی که تعداد لایه‌ها کمتر یا تک لایه و ضخامت کمتر باشد، با رنگ طوسی مشخص پدیدار شده‌اند. نانوصفحات GO ذاتاً تعدادی روزنه در صفحه پایه خود دارند [۲۴]. به‌طور کلی، پس از تولید نانوصفحات GO با لایه‌برداری شیمیایی از گرافیت، بسیاری از نقص‌های ساختاری در مقیاس نانو (مانند نانوروزنه‌ها) می‌توانند در این نانوصفحات ایجاد شوند. این نانوروزنه‌ها می‌توانند به مولکول‌های آب اجازه گذر دهند درحالی‌که سایر یون‌ها با اندازه بزرگتر از نانوروزنه‌ها پس‌زده می‌شوند [۲۵]. در واقع این روزنه‌ها و فاصله‌ی بین لایه‌های GO مسیر را برای انتقال مولکول‌های آب فراهم می‌کنند [۲۶]. شکل ۴ طیف رامان نانوصفحات GO را نشان می‌دهد. در این



شکل ۳ تصاویر TEM نانوصفحات GO



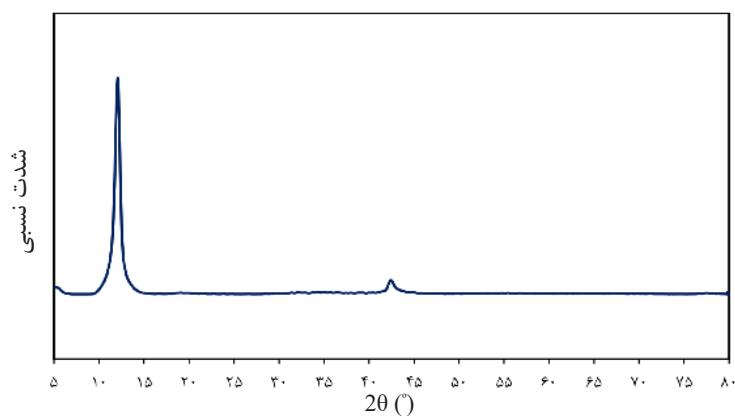
شکل ۴ نتایج طیف‌سنجی رامان نانوصفحات GO



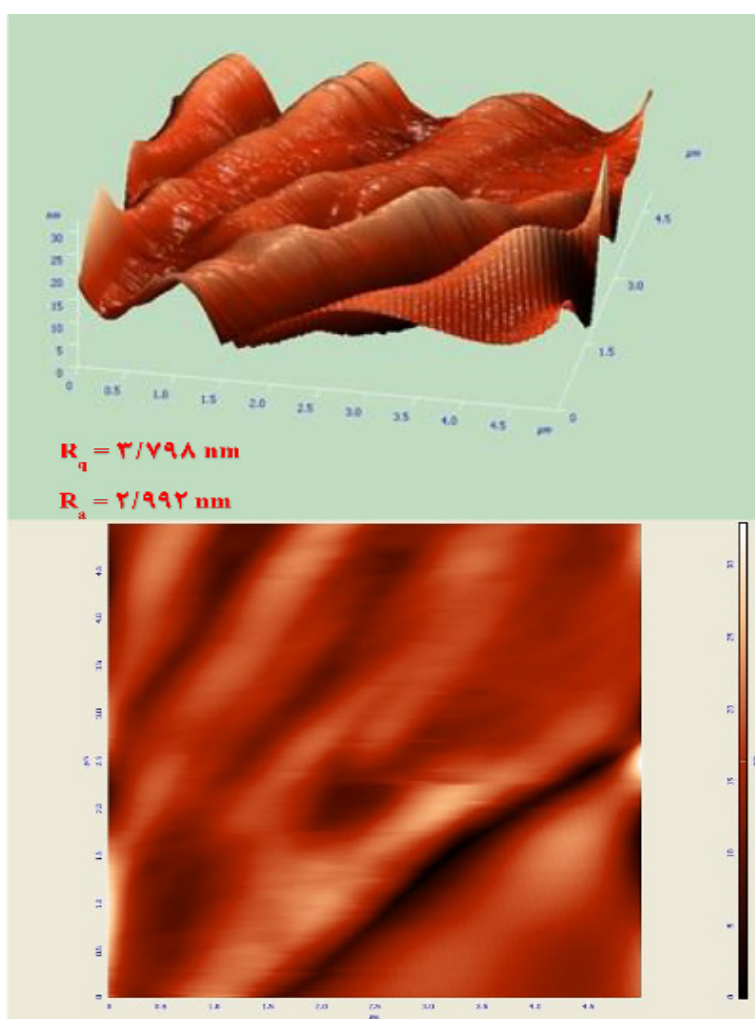
شکل ۵ نتایج طیف‌سنجی FTIR نانوصفحات GO

صفحه کریستالی (۰۰۱) آن‌ها نسبت داده می‌شود. فاصله بین لایه‌های نانوصفحات GO با استفاده از قانون براگ حدود 0.734 nm محاسبه گردید که کانال‌های احتمالی را برای عبور مولکول‌های آب از آن‌ها در فیلتراسیون غشایی فراهم می‌کند [۱۱، ۱۴، ۲۷]. شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از زبری سطحی غشای نمونه کامپوزیتی نانوصفحات GO را نشان می‌دهد. میانگین حسابی (R_a) و ریشه میانگین مربعات (R_q) زبری این غشا به ترتیب $2/992 \text{ nm}$ و $3/798 \text{ nm}$ اندازه‌گیری و گزارش شده است. این مقادیر نشان می‌دهند که سطح نانوصفحات GO در ساختار لایه فعال غشا کامپوزیتی ناهمواری‌های نسبتاً کمی دارند که می‌تواند ناشی از لایه‌نشانی مناسب آن‌ها بر روی پایه‌های سرامیکی اصلاح‌شده با لایه‌های میانی باشد.

این گروه‌های قطبی حاوی اکسیژن باعث ایجاد خاصیت آبدوستی عالی نانوصفحات GO می‌شوند به گونه‌ای که کانال‌های غشایی مفیدی را برای عبور مولکول‌های آب فراهم کند [۷ و ۱۴]. مشابه تخلخل ساختار/حجم آزاد غشاهای متخلخل/متراکم، کانال‌های درون نانوصفحات/فاصله بین لایه‌ها (d) نانوکanal‌های دوبعدی (2D) در لایه‌های نانوصفحات GO وجود دارد که تأثیر زیادی در لایه عملکرد انتخاب‌گر غشاها یعنی تراوش‌پذیری و به ویژه گزینش‌گری می‌گذارد [۱۱ و ۳۳]. با توجه به ساختار چندلایه‌ای نانوصفحات GO، فاصله بین لایه‌ای (d) تشکیل می‌شود که از طریق آزمون XRD قابل اندازه‌گیری است. الگوی پراش XRD نانوصفحات GO در شکل ۶ نشان داده شده است. نانوصفحات GO دارای یک پیک شدید در $2\theta = 12.06^\circ$ است که به



شکل ۶ الگوی XRD نانوصفحات GO



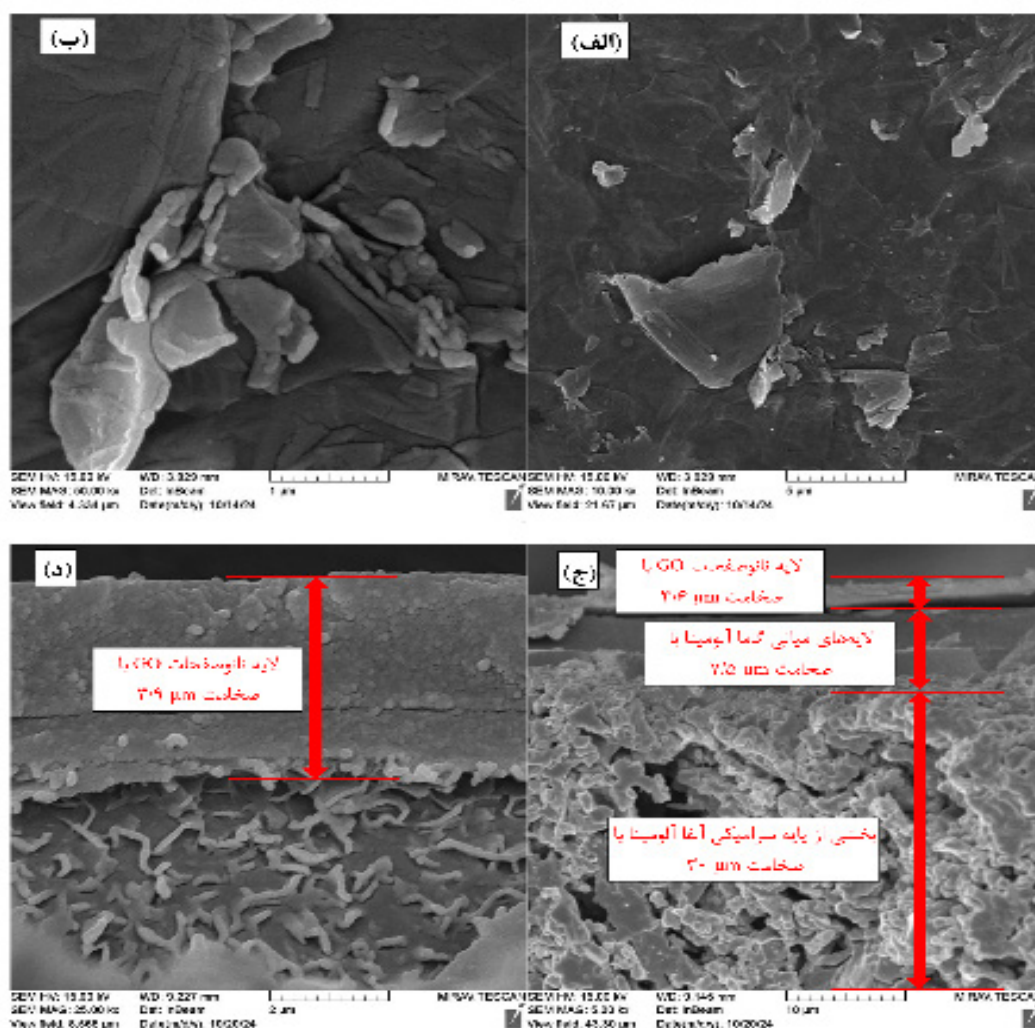
شکل ۷ تصاویر AFM غشاهای کامپوزیتی GO

برجسته یا فرورفتگی‌های عمیق‌تر در سطح است که بر خواص فیزیکی و شیمیایی غشا کامپوزیتی نانوصفحات GO تأثیرگذار خواهد بود. این زبری سطحی می‌تواند روی عملکرد غشا موثر باشد، زیرا

همچنین، بخشی از این زبری نیز می‌تواند ناشی از لایه‌های نازک GO، چین‌خوردگی‌ها یا وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح آن‌ها باشد. تفاوت بین R_a و R_q نیز نشان‌دهنده وجود نقاط

شده است. تصاویر SEM غشا همچنین گواهی بر برهم کنش قوی لایه بالایی غشا کامپوزیتی نانوصفحات GO با لایه میانی است، زیرا پس از شکستن شدن غشاها برای تهیه عکس سطح مقطع عرضی و با وجود تفاوت در ویژگی لایه‌ها و تنش هنگام شستن، همچنان به هم پیوسته هستند. **شکل ۸-ج** تصویر مقطع عرضی غشا متشکل از بخشی از پایه سرامیکی آلفا-آلومینا (حدود $30\ \mu\text{m}$)، لایه‌های میانی غشایی گاما-آلومینا (با ضخامت $7/5\ \mu\text{m}$ برای ۳ لایه میانی گاما-آلومینا) و میانگین ضخامت لایه فعال غشا کامپوزیتی نانوصفحات GO برابر $3/6\ \mu\text{m}$ را نشان می‌دهد.

سطح ناهموار می‌تواند باعث افزایش سطح فعال و بهبود عملکرد شود [۳۴]. ریزساختارهای غشای کامپوزیتی GO در **شکل ۸** نشان داده شده است. همان طور که در **شکل ۸- (الف و ب)** مشخص است، سطح بالایی این غشا هیچ عیب یا نقص قابل مشاهده‌ای ندارد و تنها چندین چین و چروک دارد که ممکن است ناشی از پیچیدن جزئی لبه‌ها و همپوشانی تصادفی نانوصفحات GO باشد که با تصاویر AFM مطابقت دارد [۳۵]. **شکل ۸-ج** نشان می‌دهد که غشای نهایی به دست آمده را می‌توان یک غشای چندلایه نامتقارن دانست و همچنین این شکل نشان می‌دهد که لایه بالایی غشا کامپوزیتی نانوصفحات GO لایه به لایه با موفقیت ساخته



شکل ۸ تصاویر SEM، (الف و ب) سطح بالایی غشای کامپوزیتی GO با بزرگ‌نمایی‌های مختلف سطح و (ج و د) سطح مقطع عرضی غشای کامپوزیتی GO

گاما آلومینا کاملاً مشخص و قابل شناسایی است. همچنین، در این مطالعه تغییرات تراوش پذیری آب بعد از هر لایه‌نشانی گاما-آلومینا بررسی شد و نتایج نشان‌دهنده لایه‌نشانی مناسب لایه‌های گاما-آلومینا روی پایه سرامیکی آلفا-آلومینا می‌باشد. نتایج **شکل ۹-الف** نشان می‌دهد که صیقل دادن و فراصوت‌دهی باعث افزایش قابل توجه تراوش پذیری آب در پایه سرامیکی شده است. این افزایش تراوش پذیری را می‌توان به حذف موثر آلودگی‌های سطحی و باز شدن روزنه‌های سطحی مسدود شده نسبت داد. کاهش تدریجی تراوش پذیری آب پس از هر لایه‌نشانی گاما-آلومینا را می‌توان به پر شدن تدریجی روزنه‌ها و کاهش تخلخل کلی پایه آلفا-آلومینا و پدید آمدن روزنه‌های کوچک‌تر نسبت داد. همچنین، پوشش‌دهی باعث اصلاح عیوب سطحی و بهبود ساختار سرامیک می‌شود که به‌نوبه خود تراوش پذیری را کاهش می‌دهد. نتایج **شکل ۹-ب** نشان می‌دهد که پوشش نانوصفحات GO به‌طور مؤثری تراوش پذیری آب را در پایه‌های سرامیکی کاهش می‌دهد. این کاهش به‌دلیل پر شدن روزنه‌های سطحی توسط نانوصفحات GO و ایجاد یک لایه مانع و گزینش‌گر پیوسته (بی‌کاستی) در برابر تراوش آب است.

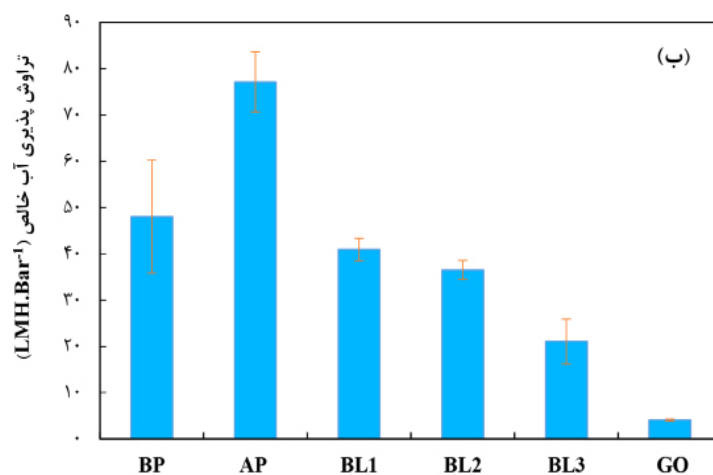
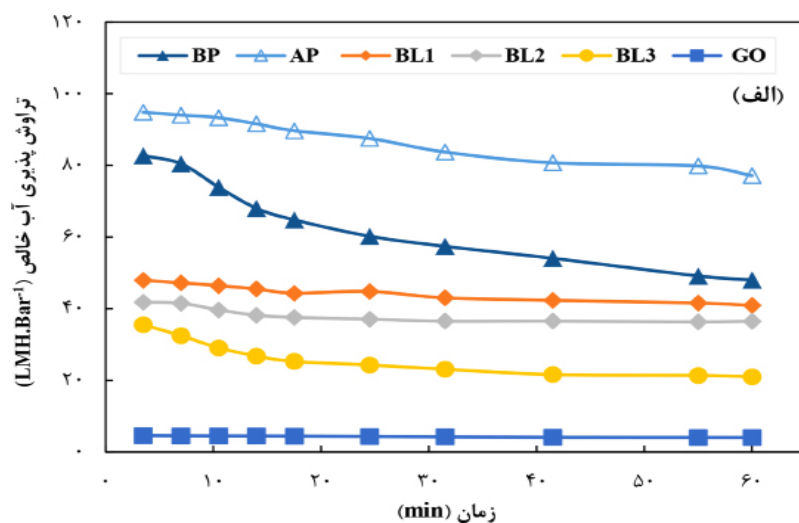
عملکرد جداسازی یون‌های غشا کامپوزیتی

برای ارزیابی عملکرد غشا کامپوزیتی نانوصفحات GO روی پایه‌های سرامیکی اصلاح‌شده، تراوش پذیری و پس‌زنی محلول‌های آبی با غلظت‌های گوناگون بررسی شدند. نتایج نشان داد که تراوش پذیری این غشا در مواجهه با محلول‌های مختلف نمک سدیم کلرید و کلسیم کلرید تقریباً ثابت و برابر با $3/86 \text{ LMH.Bar}^{-1}$ است **شکل ۱۰-الف**. این ثبات در شار تراوش حاکی از عملکرد پایدار و مطلوب غشا در فرآیند فیلتراسیون محلول نمکی است. این پدیده احتمالاً ناشی از غلظت کم خوراک است که منجر به تشکیل رسوب کمتر بر روی غشا می‌شود و در نتیجه شار تراوش غشا تقریباً ثابت می‌ماند.

با تمرکز بر لایه فعال نانوصفحات GO ساخته شده با فیلتراسیون 10 mL سوسپانسیون 1 GO mg/mL بر روی سطح پایه سرامیکی اصلاح‌شده، ضخامت حدود $0/2 \pm 3/9 \mu\text{m}$ به‌دست آمد **(شکل ۸-د)**.

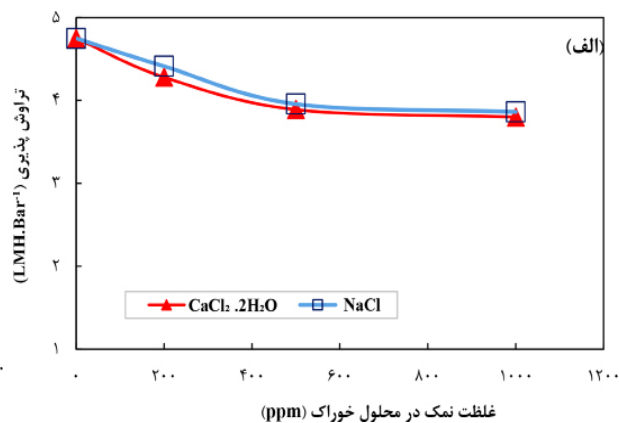
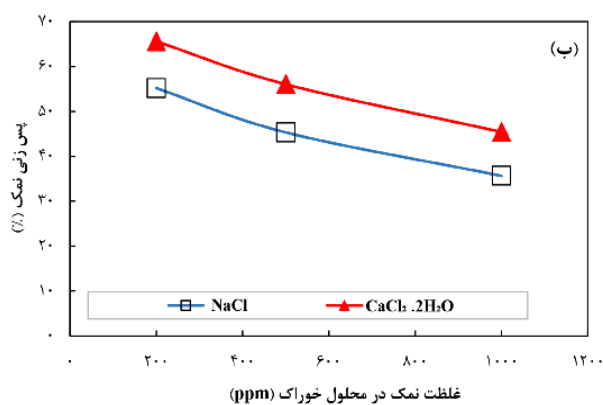
تأثیر نشانندن لایه‌های گاما-آلومینا و نانوصفحات GO بر تراوش پذیری آب غشا کامپوزیتی

لایه‌های میانی گاما-آلومینا به‌عنوان لایه‌های میانی، خواص لایه‌نشانی و نیز کارکرد لایه گزینش‌گر نانوصفحات GO بر روی پایه‌های سرامیکی اصلاح‌شده را بهبود می‌بخشند. این لایه‌ها با افزایش چسبندگی، بهبود ساختار و کاهش تراوش پذیری، پایداری طولانی مدت لایه‌های GO را تضمین می‌کنند. لایه‌های میانی گاما-آلومینا با ایجاد یک گذار تدریجی در اندازه روزنه‌ها بین پایه‌های سرامیکی و لایه بالایی نانوصفحات GO ساختاری پایداری برای غشا فراهم می‌کنند. این گرا دیان روزنه‌ها که از لایه‌های میانی ایجاد می‌شود، به‌طور مؤثری از تجمع تنش/کرنش مکانیکی در فصل مشترک لایه‌ها جلوگیری کرده و پایداری بلند مدت غشا را فراهم می‌آورد. در ابتدا، تراوش پذیری آب خالص از میان پایه‌های سرامیکی اصلاح نشده دریافتی از سازنده اندازه‌گیری شد. سپس، سطح پایه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده صیقل و نمونه‌ها به‌مدت 30 min در حمام فراصوت قرار گرفتند. در ادامه، لایه‌های میانی گاما-آلومینا بر روی سطح آماده شده پوشش داده شدند. در هر مرحله از فرآیند پوشش‌دهی، شار و تراوش پذیری آب خالص از طریق نمونه‌ها اندازه‌گیری شد تا تأثیر مستقیم مراحل پرداخت و پوشش‌دهی بر کاهش تراوش پذیری آب ارزیابی شود. استفاده از آب خالص در این آزمایش به‌منظور حذف تأثیر هرگونه ناخالصی بر نتایج اندازه‌گیری بود. در مطالعه قبلی نویسندگان [۲۰]، تأثیر لایه میانی بر لایه‌نشانی اکسیدگرافن و آنالیز XRD مورد نیاز برای تأیید این موضوع به‌طور کامل انجام شده است. نتایج XRD که از پایه‌ها گرفته شده در مطالعه قبلی و این مطالعه پیک‌های مربوط به



پایه، پایه اصلاح شده یا غشا کامپوزیتی

شکل ۹ الف) تغییرات تراوش پذیری آب در طول زمان برای پایه‌های سرامیکی تحت پوشش‌های مختلف (BP: قبل از سنباده‌زنی، AP: بعد از سنباده‌زنی، BL (1-3): یک، دو و سه لایه گاما آلومینا، GO: لایه‌نشانی شده با نانوصفات GO و ب) تأثیر تعداد لایه‌های میانی گاما-آلومینا و لایه نانوصفات GO بر تراوش پذیری آب آن‌ها



شکل ۱۰ الف) تراوش پذیری وابسته به زمان و ب) پس‌زنی نمک برای غشای کامپوزیتی نانوصفات GO روی پایه‌های اصلاح‌شده

در شکل ۱۰-ب، پس‌زنی نمک غشا در غلظت‌های گوناگون خوراک نشان داده شده است و دیده می‌شود که با کاهش غلظت نمک، پس‌زنی نمک افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که غلظت نمک تأثیر قابل توجهی بر پس‌زنی نمک توسط غشا دارد به گونه‌ای که در غلظت‌های پایین‌تر نمک، غشا پس‌زنی بالاتری دارد. لازم به ذکر است که در غلظت نمک خوراک ۲۰۰ ppm، پس‌زنی نمک غشا برای سدیم کلرید و کلسیم کلرید به ترتیب به ۵۵/۲ و ۶۵/۶٪ می‌رسد. چنین پس‌زنی نمک مؤثری در غشای کامپوزیتی GO روی پایه‌های اصلاح‌شده را می‌توان عمدتاً به این شرح توضیح داد: در ابتدا، سازوکار اصلی پس‌زنی نمک احتمالاً غربالگری فیزیکی و اثر دونان بوده است [۳۶]. به‌طور کلی، پس از تولید اکسیدگرافن با لایه‌برداری شیمیایی از گرافیت، امکان پدید آمدن نقص‌های ساختاری بسیاری در مقیاس نانو (مانند نانوروزنه‌ها) نانوصفحات GO وجود دارد. این نانوروزنه‌ها می‌توانند به مولکول‌های آب اجازه گذر بدهند درحالی‌که سایر یون‌ها با اندازه‌های بزرگ‌تر از نانوروزنه‌ها را پس می‌زنند [۲۵]. با توجه به این که غشا کامپوزیتی نانوصفحات GO از تجمع آن‌ها بر روی هم و تشکیل شبکه‌ای از نانوکanal‌ها تشکیل شده است، سه مسیر حرکت آب و یون‌ها در غشای GO وجود دارد: نانوروزنه‌ها، نواحی لبه نانوصفحات مجاور GO و نانوکanal‌های داخلی. این مسیرها احتمال عبور یون‌ها از غشا را افزایش می‌دهند، بنابراین غربالگری فیزیکی ممکن است تأثیر محدودی بر پس‌زنی نمک در این مطالعه داشته باشد. همان‌طور که گفته شد، گروه‌های عاملی آب‌دوست مانند هیدروکسیل و کربوکسیل با بار الکتریکی منفی در نانوصفحات GO سطح آن‌ها را منفی کرده و پتانسیل زتای بالایی را بر روی سطح غشای نانوصفحات GO ایجاد می‌کنند [۳۷]. در فیلتراسیون محلول آبی نمک، مطابق با اثر دونان، غلظت یون‌ها در سطح غشا با غلظت آن‌ها در محلول حجمی برابر نیست. غلظت یون‌های

متقابل^۱ در سطح غشا بیشتر و غلظت یون‌های همنام^۲ در مقایسه با محلول حجمی کمتر است. هنگامی که فشار خارجی به غشا اعمال می‌شود، آب می‌تواند از غشا عبور کند، درحالی‌که یون‌های همنام به دلیل پتانسیل دونان پس زده می‌شوند. در عین حال، یون‌های متقابل نیز به دلیل نیاز به حفظ خنثایی الکتریکی پس‌زده می‌شوند. تمام این موارد منجر به پس‌زنی عالی یون‌های نمک توسط غشای نانوصفحات GO می‌شود. ثانیاً، پس‌زنی نمک غشا برای سدیم کلرید و کلسیم کلرید عمدتاً به دلیل شعاع هیدراتاسیون یون، تحرک یونی و بار یون متفاوت است. غشا پس‌زنی نمک کمتری برای محلول آبی سدیم کلرید نشان می‌دهد زیرا Na^+ شعاع هیدراتاسیون کوچک‌تر (۲۷۲ nm) و تحرک یونی بالاتری ($1/33 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ نسبت به Ca^{2+} (۳۴۳ و $3/34 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) است [۳۸].

مقایسه عملکرد غشای کامپوزیتی نانوصفحات GO با سایر غشاهای گزارش‌شده در مقالات علمی

در جدول ۲ یک تحلیل مقایسه‌ای از ویژگی‌های عملکردی غشای کامپوزیتی نانوصفحات GO ساخته شده در این مطالعه با عملکرد دیگر غشاهای نانوصفحات GO گزارش‌شده در مقالات علمی، ارائه شده است. غشاهای مبتنی بر نانوصفحات GO ظرفیت بالایی برای پس‌زنی یون‌های فلزات سنگین (مانند Cr(VI)، نیکل (Ni)، مس (Cu) و ...) از خود نشان می‌دهند. با این حال، یک محدودیت قابل توجه غشاهای کامپوزیتی GO، تراوش پذیری ذاتی پایین آن‌ها در برابر آب است. غشاهای کامپوزیتی GO معمولاً پس‌زنی پایینی برای یون‌های فلزی نمک (مانند سدیم (Na^+) ، کلسیم (Ca^{2+}) با شعاع آب‌پوشی پایین از خود نشان می‌دهند که این امر را می‌توان به شعاع هیدراته نسبتاً کوچک این یون‌ها نسبت داد. این ویژگی به یون‌های فلزی امکان می‌دهد تا از طریق لایه‌های فعال غشاهای نانوصفحات GO تراوش کنند.

1. Counter-Ions

2. Co-Ions

جدول ۲ عملکرد جداسازی غشاهای کامپوزیتی نانوصفحات GO ساخته شده در این مطالعه در مقایسه با سایر غشاهای نانوصفحات GO گزارش شده در مقالات علمی

مرجع	پس زنی (%)	تراوش پذیری آب (LMH.Bar ⁻¹)*	حالت عملکرد	فشار (bar)	شعاع هیدراته (Å)	محلول	غشا
[۳۹]	۹۹/۸	۰/۰۸	جریان متقاطع	۵	۴/۱۹	CuCl ₂	GO/Al ₂ O ₃
	۹۹/۹				۴/۳۸	NiCl ₂	
	۱۰۰				۴/۰۱	PbCl ₂	
	۱۰۰				۴/۲۶	CdCl ₂	
	۹۹/۸	۱/۲۶			۴/۱۹	CuCl ₂	GO-ATP/Al ₂ O ₃
	۹۷/۲				۴/۳۸	NiCl ₂	
	۱۰۰				۴/۰۱	PbCl ₂	
	۹۹/۹				۴/۲۶	CdCl ₂	
[۱۴]	۲۸/۶۶	۱/۲۵۴	پایانه بسته	۴		NaCl	GO/Al ₂ O ₃
	۳۹/۲۴				۴/۱۹	Cu(NO ₃) ₂	
	۴۳/۵۲				۴/۲	MgSO ₄	
[۴۰]	۱۰/۱۸	۶	پایانه بسته	۱	۲/۷۶	NaCl	GO/MCE
	۲۳/۸۰				۳/۳۴	CaCl ₂	
	۲۰/۵۵	۲/۵			۲/۷۶	NaCl	GO-EDA/MCE
	۲۶/۰۵				۳/۳۴	CaCl ₂	
[۴۱]	۹۵	۲	پایانه بسته	۱			GO/PVDF
	۷۰-۳۰	۱۰۰			۴/۶۱	Cr ³⁺	GO-IPDI/PVDF
این مطالعه	۶۵/۶	۴/۵	جریان متقاطع	۷	۳/۳۴	CaCl ₂ .2H ₂ O	GO/Modified Al ₂ O ₃
	۵۵/۲				۲/۷۶	NaCl	

در این مطالعه بیش از ۲/۵ برابر بیشتر از مقادیر گزارش شده توسط هو و همکاران [۱۴] و هوانگ و همکاران [۴۰] است.

نتیجه گیری

یک غشای کامپوزیتی نامتقارنی از نانوصفحات GO بر روی پایه های سرامیکی اصلاح شده با گاما-آلومینا با موفقیت با استفاده از فرآیند فیلتراسیون خلا ساخته شد. استفاده از سه لایه میانی گاما-آلومینا یک راه کار مهندسی مناسب برای هماهنگی ساختاری بین پایه با روزه های درشت و زبر آلفا-آلومینا و ایجاد بستر مناسبی برای نشاندن نانوصفحات GO، به عنوان لایه گزینش گر است.

برای رفع این مشکلات، در این مطالعه لایه نشانی مناسب اکسید گرافن بر روی یک پایه سرامیکی با استفاده از یک لایه میانی استفاده شد. این روش باعث ایجاد پوششی یکنواخت و بدون نقص از نانوصفحات GO روی سطح پایه شد که منجر به ساخت غشایی با تراوش پذیری به مراتب بیشتر از مطالعات دیگر و پس زنی قابل قبول شد. همچنین، استفاده از سیستم نانوفیلتراسیون جریان متقاطع کارایی جداسازی را بهبود بخشید. شایان ذکر است که تراوش پذیری آب خالص در غشای GO در این مطالعه ۳/۶ برابر بیشتر از غشاهای گزارش شده توسط چن و همکاران [۳۹] و هو و همکاران [۱۴] است. همچنین، پس زنی کاتیون های Ca^{2+} و Na^{+}

نتایج قابل توجه این مطالعه نشان می‌دهد که تراوش‌پذیری آب و میزان پس‌زنی یون‌های کلسیم و سدیم در مقایسه با تقریباً تمامی مطالعات قبلی که از روش‌های اصلاحی مشابه استفاده کرده‌اند، بهبود چشمگیری داشته است. این ویژگی‌های برجسته غشا کامپوزیتی نانوصفحات GO را به‌عنوان گزینه امیدوارکننده رقابتی برای مقابله با چالش نمک‌زدایی آب شور معرفی می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان قدردان ستاد توسعه نانو برای پشتیبانی مالی هستند.

تأمین مالی

این پژوهش تحت قرارداد شماره ۴۰۲۸۷۲۳ توسط ستاد توسعه نانو پشتیبانی شده است.

این طراحی با کنترل گرادیان اندازه روزنه و تخلخل، چسبندگی و توزیع فشار، پایداری غشا را در شرایط عملیاتی سخت (فشار بالا) تضمین می‌کند. اندازه‌گیری ریزساختارهای غشا کامپوزیتی نشان می‌دهد که لایه بالایی غشای GO با ضخامت حدود $3/9 \mu\text{m}$ به‌صورت یکنواخت برروی سطح لایه میانی گاما-آلومینا پوشش داده شده است. در حین تصفیه محلول‌های آبی نمک‌های مختلف، غشا عملکرد جداسازی بسیار خوبی را از خود نشان داد و حفظ کرد. به‌ویژه در شرایط بهینه، در غلظت نمک خوراک ۲۰۰ ppm، شار تراوش گذرنده غشا یک مقدار نسبتاً ثابت را حفظ می‌کند و پس‌زنی نمک غشا برای محلول‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید به‌ترتیب به ۵۵/۲ و ۶۵/۶٪ می‌رسد. تراوش‌پذیری پایدار و پس‌زنی نمک بالا را تضمین می‌کند.

مراجع

- [1]. Mahmoud, K. A., Mansoor, B., Mansour, A., & Khraisheh, M. (2015). Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination*, 356, 208–225. doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.025.
- [2]. Elimelech, M., & Phillip, W. A. (2011). The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. *Science*, 333 (6043), 712–717. doi.org/10.1126/science.1200488.
- [3]. Qian, L., Wang, H., Yang, J., Chen, X., Chang, X., Nan, Y., Liu, T. (2020). Amino acid cross-linked graphene oxide membranes for metal ions permeation, insertion and antibacterial properties. *Nanomaterials*, 10 (10), 296. https://doi.org/10.3390/nano10020296.
- [4]. Bergquist, A. M., Choe, J. K., Strathmann, T. J., & Werth, C. J. (2016). Evaluation of a hybrid ion exchange-catalyst treatment technology for nitrate removal from drinking water. *Water Research*, 96, 177–187. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.054.
- [5]. Wu, C.-Y., Chen, S.-S., Zhang, D.-Z., & Kobayashi, J. (2017). Hg removal and the effects of coexisting metals in forward osmosis and membrane distillation. *Water Science and Technology*, 75 (11), 2622–2630. doi.org/10.2166/wst.2017.126.
- [6]. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39 (1), 228–240. doi.org/10.1039/B917103G.
- [7]. Han, Y., Jiang, Y., & Gao, C. (2015). High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (15), 8147–8155. doi.org/10.1021/acsami.5b00986.
- [8]. Goh, K., Setiawan, L., Wei, L., Si, R., Fane, A. G., Wang, R., & Chen, Y. (2015). Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process. *Journal of Membrane Science*, 474, 244–253. doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.057.
- [9]. Aba, N. F. D., Chong, J. Y., Wang, B., Mattevi, C., & Li, K. (2015). Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers – Microstructural stability and nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*, 484, 87–94. doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.001.
- [10]. Zheng, B., Jia, S., & Tian, Y. (2024). Improvement of heavy metal separation performance by positively charged small-sized graphene oxide membrane. *Environmental Technology*, 45 (13), 2471–2485. doi.org/10.1080/09593330.2023.2185817.
- [11]. Wu, T., Moghadam, F., & Li, K. (2022). High-performance porous graphene oxide hollow fiber membranes with tailored pore sizes for water purification. *Journal of Membrane Science*, 645, 120216. doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120216.

- [12]. Siahkamari, L., & Bakhtiari, O. (2025). Tuning of graphene oxide composite membranes structural and pervaporative ethanol dehydration performance by cation coordination/crosslinking and in situ MOF-303 synthesis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13 (4), 117204. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117204>.
- [13]. Liu, W., Wang, D., Soomro, R. A., Fu, F., Qiao, N., Yu, Y., Xu, B. (2019). Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination. *Journal of Membrane Science*, 591, 117323. doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117323.
- [14]. Hu, X., Yu, Y., Lin, N., Ren, S., Zhang, X., Wang, Y., & Zhou, J. (2018). Graphene oxide/ Al_2O_3 membrane with efficient salt rejection for water purification. *Water Supply*, 18 (6), 2162–2169. doi.org/10.2166/ws.2018.037.
- [15]. Parsamehr, P. S., Zahed, M., Tofighy, M. A., Mohammadi, T., & Rezakazemi, M. (2019). Preparation of novel cross-linked graphene oxide membrane for desalination applications using (EDC and NHS)-activated graphene oxide and PEI. *Desalination*, 468, 114079. doi.org/10.1016/j.desal.2019.114079.
- [16]. Chen, X., Feng, Z., Gohil, J., Stafford, C. M., Dai, N., Huang, L., & Lin, H. (2020). Reduced holey graphene oxide membranes for desalination with improved water permeance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (1), 1387–1394. doi.org/10.1021/acsami.9b19255.
- [17]. Chen, W., Mirshekarloo, M. S., El Meragawi, S., Turpin, G., Pilkington, R., Polyzos, A., & Majumder, M. (2022). Controlled nanopore formation in graphene/graphene oxide nanosheets: Implication for water transport. *ACS Nano*, 16 (3), 3811–3823. doi.org/10.1021/acsnano.1c06184.
- [18]. Vafa, N., Firoozabadi, B., & Pishkenari, H. N. (2024). Hybrid graphene oxide-graphene membrane for efficient water desalination: Insights from molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 407, 125241. doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125241.
- [19]. Yasmeen, R., Khan, F. S., Nisa, W. U., Saleem, A. R., Awais, M., Jameel, M., Khan, M. I. (2025). Enhanced water purification by using graphene oxide nano-membranes: A novel approach for mitigating industrial pollutant. *Carbon Trends*, 19, 100486. doi.org/10.1016/j.cartre.2025.100486.
- [20]. Yarighaleh, Z., & Bakhtiari, O. (2023). Modification of ceramic-supported graphene oxide composite membranes to dedicate them the dry state CO_2 permselectivity. *Gas Science and Engineering*, 116, 205049. doi.org/10.1016/j.jgsce.2023.205049.
- [21]. Zhao, G., Hu, R., Zhao, X., He, Y., & Zhu, H. (2019). High flux nanofiltration membranes prepared with a graphene oxide homo-structure. *Journal of Membrane Science*, 585, 29–37. doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.028.
- [22]. Wang, K., Tian, Z., & Yin, N. (2018). Significantly enhancing Cu (II) adsorption onto Zr-MOFs through novel cross-flow disturbance of ceramic membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(10), 3773–3780. doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04850.
- [23]. Zheng, B., Jia, S., & Tian, Y. (2023). Improvement of heavy metal separation performance by positively charged small-sized graphene oxide membrane. *Environmental Technology*, 1–15. doi.org/10.1080/09593330.2023.2185817.
- [24]. Raghubanshi, H., Ngoben, S. M., Osikoya, A. O., Shooto, N. D., Dikio, C. W., Naidoo, E. B., Dikio, E.D., Pandey, R.K. Prakash, R. (2017). Synthesis of graphene oxide and its application for the adsorption of Pb^{+2} from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, 169–178. doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.028.
- [25]. Dave, S. H., Gong, C., Robertson, A. W., Warner, J. H., & Grossman, J. C. (2016). Chemistry and structure of graphene oxide via direct imaging. *ACS Nano*, 10(8), 7515–7522. doi.org/10.1021/acsnano.6b02391.
- [26]. Nair, R. R., Wu, H. A., Jayaram, P. N., Grigorieva, I. V., & Geim, A. K. (2012). Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 335(6067), 442–444. doi.org/10.1126/science.1211694.
- [27]. Huang, L., Huang, S., Venna, S. R., & Lin, H. (2018). Rightsizing nanochannels in reduced graphene oxide membranes by solvating for dye desalination. *Environmental Science & Technology*, 52(21), 12649–12655. doi.org/10.1021/acs.est.8b03661.
- [28]. Edokali, M., Bocking, R., Mehrabi, M., Massey, A., Harbottle, D., Menzel, R., & Hassanpour, A. (2023). Chemical modification of reduced graphene oxide membranes: Enhanced desalination performance and structural properties for forward osmosis. *Chemical Engineering Research and Design*, 199, 659–675. doi.org/10.1016/j.cherd.2023.10.022.
- [29]. Rajaura, R. S., Srivastava, S., Sharma, V., Sharma, P. K., Lal, C., Singh, M., Vijay, Y. K. (2016). Role of interlayer spacing and functional group on the hydrogen storage properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(22), 9454–9461. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.115.
- [30]. Zhou, F., Tien, H. N., Dong, Q., Xu, W. L., Li, H., Li, S., & Yu, M. (2019). Ultrathin, ethylenediamine-functionalized graphene oxide membranes on hollow fibers for CO_2 capture. *Journal of Membrane Science*, 573,

- 184–191. doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.080.
- [31]. Delir Kheyrollahi Nezhad, P., Haghighi, M., & Rahmani, F. (2018). CO₂/O₂-enhanced ethane dehydrogenation over a sol–gel synthesized Ni/ZrO₂–MgO nanocatalyst: Effects of MgO, ZrO₂, and NiO on the catalytic performance. *Particulate Science and Technology*, 36(8), 1017–1028. doi.org/10.1080/02726351.2017.1340376.
- [32]. Moghaddasi, A. R., Pourbagheri, E., Hosseini, S. M., & Parvizi, F. (2019). Surface modification of polyethersulfone nanofiltration membrane using chitosan-graphene oxide nanocomposite thin film to reduce fouling and improve performance. *Oil Research*, 29(98-2), 46–60.
- [33]. Baig, N., Salhi, B., Khan, I. A., Aljundi, I. H., & Khan, N. A. (2024). Thin polyamide layer cross-linked graphene-oxide based ceramic membranes for efficient separation of the surfactant stabilized oil-in-water emulsions. *Chemical Engineering Research and Design*, 208, 52–61. doi.org/10.1016/j.cherd.2024.06.044.
- [34]. Meng, N., Sun, X., Liu, J., Mi, J., & Rong, R. (2024). Effect of addition amount of ethylenediamine on interlayer nanochannels and the separation performance of graphene oxide membranes. *Polymers*, 16(22), 3123. doi.org/10.3390/polym16223123.
- [35]. Hu, X., Yu, Y., Zhou, J., Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Song, L. (2015). The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al₂O₃ microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 476, 200–204. doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.043.
- [36]. Wang, J., Zhang, P., Liang, B., Liu, Y., Xu, T., Wang, L., Pan, K. (2016). Graphene oxide as an effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(9), 6211–6218. doi.org/10.1021/acsami.5b12723.
- [37]. Xu, Q., Xu, H., Chen, J., Lv, Y., Dong, C., & Sreeprasad, T. S. (2015). Graphene and graphene oxide: Advanced membranes for gas separation and water purification. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2(5), 417–424. doi.org/10.1039/C4QI00230J.
- [38]. Hu, X., Yu, Y., Hou, W., Zhou, J., & Song, L. (2013). Effects of particle size and pH value on the hydrophilicity of graphene oxide. *Applied Surface Science*, 273, 118–121. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.201.
- [39]. Chen, A., Liu, W., Soomro, R. A., Wei, Y., Zhu, X., Qiao, N., Xu, B. (2022). PVA-integrated graphene oxide-attapulgite composite membrane for efficient removal of heavy metal contaminants. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(56), 84410–84420. doi.org/10.1007/s11356-022-20810-0.
- [40]. Ju, H., Duan, J., Lu, H., & Xu, W. (2021). Cross-linking with diamine monomers to prepare graphene oxide composite membranes with varying d-spacing for enhanced desalination properties. *Frontiers in Chemistry*, 9, 779304. doi.org/10.3389/fchem.2021.779304.
- [41]. Zhang, P., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Deng, C.-H., Yang, H.-C., Liu, H.-Y., & Huan, S.-Y. (2017). Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 322, 657–666. doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.