

ارزیابی سیستماتیک اثر پارامترهای موثر بر تشکیل و عملکرد غشاهای جداسازی لایه نازک اکسیدگرافن

سولماز ولی زاده^۱، لیلا ناجی^{۱*}، محمد کریمی^۲

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
۲- گروه شیمی نساجی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

چکیده

غشاهای بر پایه ی اکسیدگرافن (GO) غشاهای نوظهوری در فرایندهای جداسازی می باشند که به دلیل دبی آب بسیار بالا و هزینه ی تولید پایین، در فرایندهای تصفیه آب مورد توجه قرار گرفته اند. در کار حاضر پارامترهای موثر در خواص فیزیکی، شیمیایی و عملکرد غشاهای لایه نازک GO در جداسازی ماده رنگزای آلی ردامین بی (Rh-B) از آب بررسی شد. برای حصول غشای بهینه، اثر درجه اکسایش GO، جنس بستر پلیمری، نوع فرایند غشاگیری، اصلاح سطح بستر و غلظت محلول GO مورد استفاده برای تهیه غشا بررسی شد. غشای بهینه از لحاظ خصوصیات فیزیکی و عملکرد جداسازی، برای GO با درجه اکسایش بالاتر با استفاده از بستر پلی اترسولفون (PES) و روش خودآرایی تحت فشار بدست آمد. همچنین اصلاح سطح با استفاده از دوپامین موجب بهبود خواص فیزیکی غشا گردید. غلظت بهینه محلول GO برای کنترل ضخامت و عملکرد غشا ۵۰ ppm حاصل شد. در نهایت غشای بهینه تهیه شده میزان حذف ۹۴٪ را برای Rh-B از آب و میزان دبی آب خالص $623 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ نشان داد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۸ دی ۱۳۹۸
دریافت پس از اصلاح: ۲۴ اسفند ۱۳۹۸
پذیرش نهایی: ۳ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلمات کلیدی:

اکسیدگرافن
جداسازی
پلی اترسولفون
پلی دوپامین
غشای لایه نازک

۱- مقدمه

کاهش شدید ذخایر آبی و افزایش سرعت مصرف آب، موجب ایجاد نیاز برای گسترش فناوری‌های نوین تصفیه آب گردیده - است تا منابع آبی ایمن با مصرف انرژی پایین و دوست‌دار محیط زیست فراهم آورده شود. روش‌های جداسازی غشایی به ویژه نانوفیلتراسیون^۱ و اسمز معکوس^۲ جز روش‌های موثر در حذف آلاینده‌های رایج و جدید از آب‌ها می‌باشند. این فرایندها از غشای نیمه‌تراوا تشکیل یافته‌اند که اجازه عبور به مولکول‌های آلاینده را نمی‌دهد [۱]. طی چنددهه گذشته غشاهای لایه نازک کامپوزیتی^۳ به دلیل مزایای چشمگیر خود مانند قابلیت جداسازی مناسب و پایداری در گستره وسیع pH، بازارهای جهانی را در دست گرفته‌اند. این غشاها با وجود مزیت‌های زیاد خود با محدودیت‌های فنی مهمی مانند پایداری پایین در محیط‌های حاوی یون کلر، مقاومت پایین در برابر گرفتگی و میزان بالای مصرف انرژی روبه‌رو هستند. از این‌رو نیاز برای یافت مواد جایگزین برای ساخت غشاهای جداسازی مورد استفاده در تصفیه آب اهمیت یافته است. مشکل عمده دیگر در استفاده از غشاهای پلیمری میزان دبی پایین آن‌ها می‌باشد که محدودیت‌های بسیاری را در استفاده از این غشاها بوجود می‌آورد. [۲].

از طرفی بخش عمده‌ای از آلاینده‌های آبی، مربوط به مواد آلی، پساب‌های کارخانجات بویژه پساب کارخانجات رنگرزی و نساجی می‌باشد که مواد رنگزا را در حجم وسیعی وارد آب‌های سطحی می‌سازند. حضور این مواد در آب‌های سطحی، ضمن خطرات زیست محیطی بالقوه خود موجب ایجاد آلودگی بصری نیز می‌شود، همچنین به دلیل ساختارهای آروماتیک و پایدار، این ترکیبات قابلیت تجزیه بیولوژیکی را ندارند و به مدت طولانی در آب‌ها باقی می‌مانند. این امر نیاز برای ایجاد روشی موثر در حذف این آلاینده‌ها، چه قبل از رهاسازی پساب‌ها در محیط زیست و چه هنگام استفاده دوباره از آب‌های سطحی را محرز می‌سازد [۳].

سنتز و استفاده از گرافن به عنوان ماده دو بعدی، نقطه عطفی در بسیاری از فناوری‌ها مانند وسایل الکترونیکی، کامپوزیت‌های پلیمری، کاتالیزورها، سنسورها و غشاهای جداسازی به شمار می‌رود [۴]. گرافن ورقه‌ای به ضخامت یک لایه اتم با آرایش شش ضلعی است که هیبریداسیون اتم‌های کربن در آن sp^2 است. این ماده دو بعدی دارای سطح مقطع

ویژه بسیار بالایی ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) است و خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی غیرعادی آن از پیوند π مزدوج^۴ طولانی داخل ساختار آن ناشی می‌گردد. ساختار کربنی گرافن به آن ماهیت آبگریزی داده است که آرایش این صفحات در کنار هم ساختار ناتراوایی را نسبت به بسیاری از مواد ایجاد می‌کند. با ایجاد حفرات ثانویه در ورقه‌های گرافن با اندازه کنترل‌شده می‌توان از این ماده به عنوان نازک‌ترین غشا در فرایند جداسازی گازها و سیالات استفاده کرد. برای اولین بار ایده استفاده از گرافن به عنوان غشای جداسازی با مطالعات شبیه‌سازی مورد بررسی قرار گرفت. سینت^۵ و همکارانش نانوحفراتی را در داخل تک لایه‌های گرافن طراحی کردند و با استفاده از شبیه‌سازی دینامیکی^۶ نشان دادند که این حفرات بر اساس گروه‌های عاملی خود، مسیرهای بسیار گزینش‌پذیری را برای عبور یون‌های هیدراته ایجاد می‌نمایند [۵]. استفاده از نانو ورقه‌های گرافن برای شیرین‌سازی آب برای اولین بار توسط گروسمن^۷ و همکارانش مطرح گردید [۶]. این محققان با استفاده از دینامیک مولکولی کلاسیک^۸ نشان دادند که غشاهای خود ایستای^۹ ورقه‌های تک لایه گرافن با حفرات نانومتری قابلیت جداسازی سدیم کلرید از آب را دارد و همچنین عملکرد این غشاها به اندازه حفرات، عامل‌دار شدن شیمیایی غشا و فشار اعمالی بستگی دارد.

امکان تولید گرافن در مقیاس انبوه، چالشی بزرگ در تجاری شدن و استفاده از آن در غشاهای جداسازی است. همچنین تولید حفرات ثانویه با اندازه‌ی کنترل شده نیاز به فناوری‌هایی در سطح بالا و صرف هزینه زیادی دارد. از طرف دیگر آبگریز بودن غشاهای گرافن موجب پایین بودن دبی آب این غشاها شده است. رویکردهای گوناگونی برای حل این مشکل مانند تهیه ورقه‌های گرافن چند لایه، نانوکامپوزیت‌های گرافن-پلیمر و همچنین استفاده از سایر مشتقات گرافن در غشاهای جداسازی گسترش یافته است. اکسید گرافن (GO)^{۱۰} به عنوان مشتق آبدوست گرافن طی چند سال اخیر، پیشرفت چشمگیری در این حوزه داشته است [۷].

در میان ترکیبات گرافنی، GO نقش برجسته‌ای دارد. این ماده که می‌تواند به صورت مقرون به صرفه از اکسیداسیون و بازشدن ورقه‌های گرافیت طبیعی تولید گردد

⁴ - π conjugation

⁵ - Sint

⁶ - Dynamic Simulation

⁷ - Grossman

⁸ - Classical Molecular Dynamics

⁹ - Free Standing

¹⁰ - Graphene Oxide

¹ - Nanofiltration

² - Reverse Osmosis

³ - Thin Film

بنزن تریکربونیل تری کلرید^{۱۹} برای ایجاد اتصالات عرضی بین لایه‌های GO استفاده شد. این غشا میزان حذف ۴۶-۶٪ برای نمک‌های تک‌ظرفیتی و دوظرفیتی، ۴۶-۶۶٪ برای متیلن بلو و ۹۳-۹۵٪ برای ردامین وایت نشان داد. روش خودآرایی تحت فشار برای تهیه غشای GO برای اولین بار توسط هانگ^{۲۰} و همکارانش با استفاده از بستر پلی‌آکریلونیتریل و به عنوان غشای تراوش تبخیری^{۲۱} استفاده شد. میزان خلوص آب تراوشی در این غشا ۹۹/۵٪ بود [۱۴].

در کارهای بررسی شده به ساخت غشاهای لایه نازک GO با روش‌های مختلف پرداخته شده است ولی بررسی همزمان و سیستماتیک پارامترهای موثر در تشکیل و عملکرد این غشاها می‌تواند گامی بزرگ در جهت حصول روش کار مناسب برای تهیه این غشاها باشد. از این رو در کار حاضر به سنتز و مشخصه‌یابی GO پرداخته شد. GO با دو درجه اکسایش تهیه و درجه اکسایش بالاتر به دلیل قابلیت پخش-پذیری بهتر در آب به منظور ایجاد غشا انتخاب گردید. همچنین دو پلیمر پلی‌سولفون (PSF) و پلی‌اترسولفون (PES) برای تهیه بستر انتخاب شد که میزان آبدوستی بستر و همچنین توزیع یکنواخت ورقه‌های GO معیاری برای انتخاب بستر در نظر گرفته شد. دو روش فیلتراسیون خلأ و خودآرایی تحت فشار برای تهیه غشا مطالعه شد و اثر اصلاح سطح بستر با استفاده از دوپامین در پایداری غشا در محیط‌های آبی مورد آزمون قرار گرفت. اثر ضخامت لایه GO در عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده با تغییر غلظت محلول GO دنبال شد. در سال‌های اخیر، غشاهای GO برای جداسازی نمک از آب نیز استفاده شده‌اند ولی در کار حاضر، به دلیل اهمیت و لزوم حذف مواد آلی به ویژه رنگ‌ها از آب‌های سطحی، به بررسی حذف رنگ ردامین-بی (Rh-B)^{۲۲} به عنوان آلاینده آلی از آب پرداخته شده است و معیارهای انتخاب غشای بهینه بر این اساس انتخاب گردیده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پودر گرافیت با اندازه ذرات کوچکتر از ۵۰ μm، پودر PES و PSF از شرکت مرک^{۲۳} خریداری شد. دوپامین هیدروکلرید (C₈H₁₁NO₂.HCl)، سدیم نیترات (NaNO₃)،

تک لایه‌ای از گرافن است که با گروه‌های اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، اتر و اپوکسی عامل‌دار گردیده است. ورقه‌های GO به دلیل آبدوست بودن به راحتی در آب پخش شده و محلول‌های پایدار تشکیل می‌دهند که آرایش دوباره این ورقه‌ها در کنار هم، امکان ساخت غشاهای GO را فراهم می‌سازد. GO می‌تواند با استفاده از روش‌های برودی^{۱۱}، استودن-مایر^{۱۲} و یا هامرز^{۱۳} و همچنین اشکال اصلاح‌شده این روش‌ها مانند هامرز اصلاح‌شده تهیه گردد [۷]. حضور گروه‌های عاملی موجب افزایش آبدوستی ورقه‌های GO می‌شود و استفاده از GO را در فرایندهای جداسازی غشایی در محیط آبی بسیار مطلوب می‌سازد. همچنین امکان اصلاح ساختار و افزایش فاصله‌ی بین لایه‌های GO را با استفاده از اتصالات کوالانسی یا الکترواستاتیک میسر می‌سازد. ساختار آمفی‌فیلیک^{۱۴} GO موجب ایجاد نانوکنال‌های انتقال آب طبیعی در غشاهای GO می‌گردد. در این غشاها ابتدا قطره آب جذب کناره‌های آبدوست GO می‌گردد و سپس از بخش آگریز مرکزی ورقه‌ها به سرعت انتشار می‌یابد [۷]. وجود این نانوکنال‌ها موجب گردیده است غشاهای GO گزینش‌پذیری خوبی را نسبت به گونه‌ها به دلیل الک مولکولی و برهمکنش الکترواستاتیکی داشته باشد [۸]. نانورقه‌های GO می‌تواند برای اصلاح سطحی غشاهای پلیمری به کار رود [۹]. در ماتریکس غشاهای پلیمری پخش شود [۱۰] و یا می‌تواند به عنوان افزودنی در غشاهای لایه نازک کامپوزیتی استفاده شود [۱۱]. همچنین نانورقه‌های GO می‌تواند به صورت غشای خوداستا به کار گرفته شوند [۱۲]. فیلم خودایستای GO برای اولین بار توسط دیکین^{۱۵} و همکارانش با فیلتراسیون محلول GO روی بستر آنودیسک^{۱۶} تهیه شد. بررسی‌های صورت گرفته بر روی این فیلم، ساختار انعطاف‌پذیر ورقه‌ای با خواص مکانیکی بسیار بالایی را نشان داد [۱۲]. اولین غشای GO توسط نیر^{۱۷} و همکارانش گزارش گردید که تراوایی نامحدودی نسبت به بخار آب داشت و تقریباً نسبت به همه گازهای دیگر ناتراوا بود [۱۳]. استفاده از غشای گرافن در تصفیه آب توسط هو^{۱۸} و همکارانش گزارش شد [۲]. در این کار غشای GO روی بستر PES و با روش لایه‌به‌لایه تهیه شد و از ۱، ۳، ۵-

11 - Brodie

12 - Stauden-Maier

13 - Hummers

14 - Amphiphilic

15 - Dikin

16 - Anodisc

17 - Nair

18 - Hu

19 - 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride

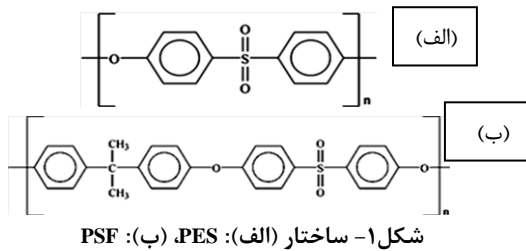
20 - Hung

21 - Pervaporation

22 - Rhodamine B

23 - Merck

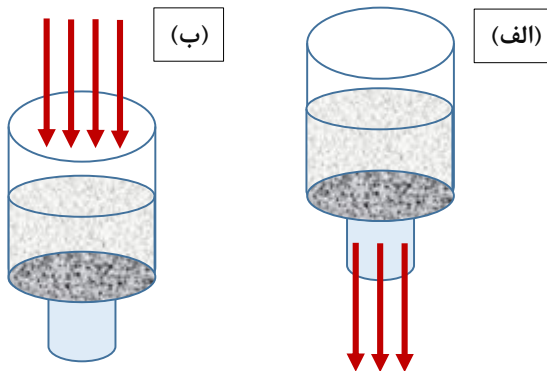
منظور خروج کامل حلال ۲۴ ساعت در داخل آب دیونیزه قرار گرفتند. بستر تهیه شده از پلیمر PES، PES و بستر تهیه شده از پلیمر PSF، PSF نامگذاری شد.



۲-۴- بررسی اثر روش تهیه غشای^{۲۷} لایه نازک

GO

مطالعه اثر فرایند تهیه غشا، بر کیفیت غشای تهیه شده با بررسی دو فرایند فیلتراسیون خلأ^{۲۸} و خودآرایی تحت فشار^{۲۹} انجام پذیرفت. برای تهیه غشا ۱۰۰ میلی لیتر محلول GO با غلظت ۱۰ ppm تهیه و در هر روش مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه غشا فشار منفی ۰/۲۰۰ بار در فرایند خلأ و ۱ بار در روش خودآرایی تحت فشار مورد استفاده قرار گرفت. طرح شماتیک دو روش فیلتراسیون خلأ و خودآرایی تحت فشار در شکل (۲) آورده شده است.



شکل ۲- روش های تهیه غشای لایه نازک GO: (الف): فیلتراسیون خلأ، (ب): خودآرایی تحت فشار

۲-۵- بررسی اثر اصلاح سطحی بستر

اصلاح سطحی بستر با استفاده از پلیمریزاسیون مونومر دوپامین بر روی سطح بستر انجام پذیرفت. برای این کار، محلول ۲ g/l از دوپامین تهیه شد که pH محلول با استفاده از بافر تریس در ۸/۵ تنظیم گردید. بستر به مدت ۲۴

پنتاسیم پرمنگنات (KMnO₄)، سولفوریک اسید (H₂SO₄)، ۹۸٪ هیدروکلریک اسید (HCl، 36٪)، هیدروژن پراکسید (H₂O₂، 30٪) دی متیل فرمامید (C₃H₇NO) و ماده رنگزای Rh-B از شرکت سیگما-آلدریج^{۲۴} تهیه گردید.

۲-۲- تهیه GO

برای تهیه پودر GO از روش هامرز اصلاح شده^{۲۵} استفاده شد [۱۵]. به این منظور، ۸ میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ به ۰/۳۵ گرم گرافیت و ۰/۱۷۵ گرم سدیم نیترات اضافه شد. مخلوط به مدت دو ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس دمای آن در صفر درجه سانتی گراد ثابت گردید و ۱/۰۵ گرم پنتاسیم پرمنگنات به صورت آهسته به آن اضافه شد. مخلوط به مدت ۱ ساعت به شدت در دمای زیر ۱۰ درجه سانتی گراد هم زده شد و سپس با افزایش دما به ۳۵ درجه هم زدن به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت. با افزایش ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه، دمای واکنش به ۹۸ درجه سانتی گراد افزایش یافت و بعد از ۱۵ دقیقه واکنش با افزایش ۱۲ میلی لیتر آب اکسیژنه خاتمه یافت. مخلوط فیلتر شده و با افزایش هیدروکلریک اسید ۵٪ جهت حذف آلودگی ها شستشو شد و شستشو با آب دیونیزه تا رسیدن به pH خنثی ادامه یافت. به منظور حذف گرافیت واکنش نداده مخلوط به دست آمده در آب دیونیزه پخش و با دور ۱۰۰۰ rpm سانتریفیوژ گردید و گرافیت های ته نشین شده دور ریخته شد. نمونه به دست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و GO(I) نامگذاری شد. برای تهیه نمونه GO(II) تمامی مراحل ذکر شده به جای گرافیت بر روی نمونه GO(I) تکرار گردید.

۲-۳- تهیه بستر

برای تهیه بستر از دو پلیمر PES و PSF با استفاده از روش تبدیل فاز^{۲۶} استفاده شد. ساختار واحدهای سازنده این دو پلیمر در شکل (۱) نمایش داده شده است. برای تهیه بسترها، محلول ۱۴٪ از پلیمرها به صورت جداگانه در دی متیل فرمامید تهیه شد و ۱۲ ساعت هم خورد سپس در طول شب حباب زدایی انجام گرفت. با تنظیم ضخامت ۲۰۰ میکرومتر بر روی فیلم کش بسترها تهیه شد و عمل انعقاد در داخل حمام آب با دمای محیط انجام پذیرفت. بسترها به

²⁷ - Membrane preparation

²⁸ - Vacuum filtration

²⁹ - Pressure-assisted self-assembly

²⁴ - Sigma-Aldrich

²⁵ - Modified Hummers

²⁶ - Phase inversion

عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده با استفاده از سیستم انتها-بسته^{۳۲} مورد بررسی قرار گرفت به این منظور محلول ۱۰ ppm از ماده رنگزای Rh-B تهیه و فرایند فیلتراسیون در فشار ۲/۵ بار صورت پذیرفت. غلظت ماده رنگزا قبل و بعد از فرایند فیلتراسیون با استفاده از طیف سنجی جذبی UV-Vis تعیین شد و میزان درصد پس زنی ردامین-بی با استفاده از معادله (۱) انجام پذیرفت.

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

در این رابطه R درصد پس زنی Rh-B، C_p غلظت رنگ بعد از فیلتراسیون و C_f غلظت رنگ قبل از فرایند فیلتراسیون می باشد. اندازگیری میزان دبی آب خالص برای غشاها با استفاده از معادله (۲) و در فشار ۲/۵ بار انجام پذیرفت.

$$J = \frac{V_p}{A\Delta t} \quad (2)$$

در این رابطه J میزان دبی آب خالص (L/m^2h)، V_p حجم آب فیلتر شده (L)، A سطح غشا (m^2) و Δt مدت زمان فیلتراسیون (h) است.

بررسی پایداری نمونه های GO(I) و GO(II) در محیط آبی با استفاده از طیف UV-Vis نمونه ها در بازه زمانی ۱ ساعت بررسی گردید. بدین منظور محلول ۵ ppm از اکسیدهای گرافن سنتزی تهیه شد و در بازه های زمانی مشخص از بالای محلول ها نمونه گیری انجام گردید و میزان جذب UV-Vis محلول و متعاقب آن غلظت نمونه ها اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر درجه اکسایش GO

اکسایش گرافن در دو درجه اکسایش مختلف انجام و دو نمونه ی GO(I) و GO(II)، سنتز گردید. طیف FT-IR نمونه ها به منظور بررسی اثر روش سنتز بر درجه اکسایش در شکل (۳) نمایش داده شده است. هر دو نمونه پیک های GO را در 1053 cm^{-1} ، 1383 cm^{-1} ، 1628 cm^{-1} و 1728 cm^{-1} ، 3429 به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی آکوکسی C-O،

ساعت در محلول تهیه شده قرار گرفت تا پلی دوپامین بر سطح بستر تشکیل گردد. در این روش، پلیمریزاسیون دوپامین با استفاده از روش کنترل pH و اکسیداسیون با کمک اکسیژن جو صورت می پذیرد [۱۶] این روش، روشی شناخته شده در اصلاح سطح بسترهای پلیمری به منظور بهبود آبدوستی سطح می باشد [۱۶، ۱۷]. غشای لایه نازک GO روی بستر اصلاح شده، با استفاده از GO(II) و روش خودآرایی تحت فشار تشکیل شد. این غشا PES-D-GO(II) و غشای شاهد اصلاح نشده PES-GO(II) نامگذاری شد.

۶-۲- بررسی اثر غلظت محلول GO

به منظور کنترل ضخامت لایه GO، ۱۰۰ ml از محلول GO(II) با غلظت های ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ ppm تهیه شد و برای ساخت غشا مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه غشا از بستر PES همراه با اصلاح سطح و از روش خودآرایی تحت فشار استفاده شد. غشاهای تهیه شده با این روش متناسب با غلظت GO(II) به کار رفته GO-5، GO-10، GO-25، GO-50 و GO-100 نامگذاری شدند.

۷-۲- مشخصه یابی فیزیکی و شیمیایی مواد

ساختار شیمیایی GOهای سنتز شده با روش طیف-سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) در محدوده ی عدد موجی $4000-380 \text{ cm}^{-1}$ در حالت عبوری با استفاده از طیف-سنج Bruker alpha بررسی شد. ساختار کریستالی نمونه های سنتزی با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) ^{۳۱} با دستگاه EQuniox 3000 و در طول موج 0.15406 nm مس مطالعه گردید. طیف فرابنفش- مرئی (UV-Vis) نمونه ها با دستگاه Perkin Elmer-lambda 45 و در طول موج $200-800 \text{ nm}$ اندازه گیری شد. آبدوستی مواد با استفاده از روش زاویه تماس آب و با دستگاه Sony-SSC-DC318 اندازه گیری شد. تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تصویر برداری از سطح و برش عرضی غشا با دستگاه Seron Technologies-AIS2100 انجام پذیرفت. آماده سازی نمونه ها برای SEM با لایه نشانی روکش طلا با دستگاه Quorum Technologies-Emitech صورت گرفت.

۸-۲- بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده

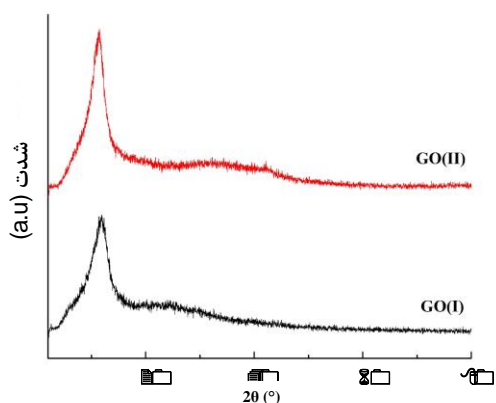
³² - Dead-end

³⁰ - Fourier transformed infrared

³¹ - X-Ray diffraction

شکل ۴- مقایسه طیف جذب UV-Vis محلول GO(I) و GO(II) بلافاصله بعد از التراسونیک و بعد از ۱ ساعت GO(II)- و GO(I)-1h.

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های GO(I) و GO(II) سنتزی در شکل (۵) آورده شده است. پیک مشخصه GO برای نمونه GO(I) در $12/15^\circ$ و برای GO(II) در $11/41^\circ$ ظاهر شده است که تایید سنتز موفقیت آمیز GO می‌باشد [۱۹]. مطابق با قانون براگ فاصله بین صفحه‌ای محاسبه شده برای GO(I) و GO(II) به ترتیب $6/55 \text{ \AA}$ و $7/72 \text{ \AA}$ می‌باشد. با افزایش درجه اکسایش فاصله‌ی بین ورقه‌های GO به دلیل حضور گروه‌های عاملی بیشتر افزایش می‌یابد [۲۰]. با توجه به نتایج آنالیز FT-IR درجه اکسایش GO(II) بالاتر از GO(I) می‌باشد و شدت گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در GO(II) بالاتر است از این‌رو حضور گروه‌های عاملی بیشتر موجب افزایش فاصله‌ی بین صفحه‌ای در GO(II) گردیده است.



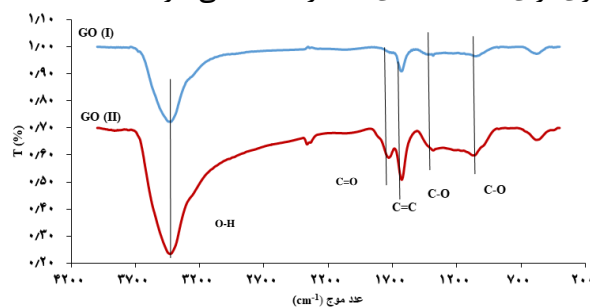
شکل ۵- مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های GO(I) و GO(II) سنتز شده

۳-۲- بررسی اثر جنس بستر

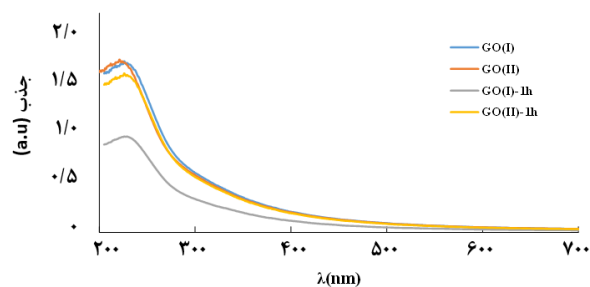
بستر مورد استفاده برای تهیه غشای GO ضمن داشتن مقاومت لازم برای استفاده در فشارهای بالای فرایند فیلتراسیون، باید برهمکنش مناسبی با GO داشته باشد تا ورقه‌های GO به صورت یکنواخت بر روی بستر قرار گیرند. به دلیل داشتن گروه‌های اتری، آبدوستی بالاتری را نسبت به PSF دارد. بررسی میزان اختلاف آبدوستی بسترهای تهیه شده با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس پذیرفت که نتایج در شکل (۶) آورده شده است. زاویه تماس اندازه‌گیری شده برای بستر PES 61° و برای بستر PSF 86° می‌باشد که نشان می‌دهد بستر PES به دلیل حضور گروه‌های

ارتعاش کششی اپوکسی C-O، ارتعاش کششی C=C، ارتعاش کششی C=O و ارتعاش کششی O-H نشان دادند که تاییدی بر سنتز موفق GO می‌باشد [۱۸]. همان‌طور که مشاهده می‌گردد پیک مربوط به گروه C=O و همچنین C-O در نمونه GO(II) شدت بیشتری دارد و همان‌طور که انتظار می‌رفت درجه اکسایش در این نمونه بالاتر می‌باشد.

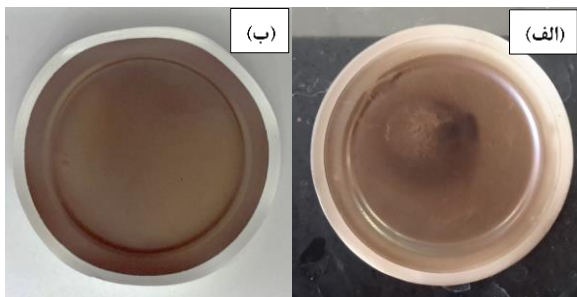
میزان پایداری نمونه‌های سنتزی در محیط آبی و عدم ته‌نشینی آن‌ها به درجه اکسایش و میزان ورقه‌ورقه شدن لایه‌های GO بستگی دارد. به طوری که با افزایش درجه اکسایش میزان آبدوستی ورقه‌ها افزایش و پایداری ورقه‌ها در محیط آبی بیشتر می‌شود. از طرفی با ورقه‌ورقه شدن لایه‌های GO چگالی جرمی آن‌ها کاهش یافته و ته‌نشینی دیرتر اتفاق می‌افتد. عدم ته‌نشینی ورقه‌های GO موجب می‌گردد که ورقه‌ها تنها از طریق فشار و اعمالی در فرایند فیلتراسیون بر روی هم قرار گیرند و نظم ساختاری ورقه‌ها افزایش یابد. در شکل (۴) طیف جذب UV-Vis محلول‌های GO(I) و GO(II) آورده شده است. نمودارهای GO(I) و GO(II) بلافاصله بعد از فرایند التراسونیک و نمودارهای GO(I)-1h و GO(II)-1h ساعت بعد از فرایند التراسونیک را نشان می‌دهد. بعد از گذشت ۱ ساعت، شدت طیف جذب محلول GO(I) ۴۴٪ و محلول GO(II) تنها ۸٪ کاهش یافته است که پایداری بیشتر محلول GO(II) به دلیل آبدوستی بیشتر ورقه‌های GO در این محلول را نشان می‌دهد و GO(II) را گزینه‌ی مناسب‌تری برای ساخت غشای لایه‌نازک GO می‌سازد.



شکل ۳- مقایسه طیف FT-IR نمونه GO(I) و GO(II)



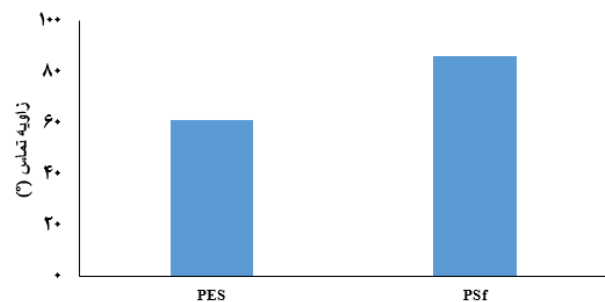
تهیه‌ی غشا، تاثیر بسیار زیادی را در کیفیت غشای بدست آمده دارد. در شکل (۸-الف)، غشای تهیه‌شده با استفاده از فیلتراسیون خلأ، تمرکز ورقه‌های GO در مرکز بیشتر بوده و رفته‌رفته به سمت کناره‌های بستر از تراکم این ورقه‌ها کاسته شده است در نتیجه غشای یک‌دست با توزیع یکنواخت لایه-های GO ایجاد نگردیده است. شکل (۸-ب)، غشای تهیه‌شده با استفاده از فرایند خودآرایی تحت فشار را نشان می‌دهد. در این روش به دلیل اعمال فشار یکنواخت بر سطح محلول GO، ورقه‌ها به صورت یکنواخت بر روی بستر قرار گرفته‌اند و غشای تهیه‌شده بسیار یکنواخت می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده روش خودآرایی تحت فشار به عنوان روش کارآمدتر در تهیه غشای لایه نازک GO انتخاب گردید.



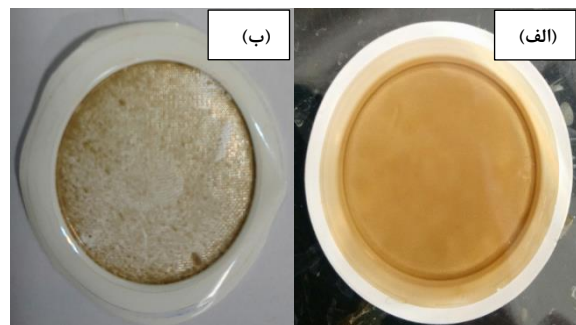
شکل ۸- غشاهای GO تهیه‌شده؛ (الف): با روش فیلتراسیون خلأ، (ب): خودآرایی تحت فشار

در شکل (۹) تصویر SEM بستر PES و غشای تهیه شده با روش خودآرایی تحت فشار آورده شده است. در تصویر (۹-الف) حفرات میکرومتری سطح بستر PES به طور کامل مشهود است. شکل (۹-ب) تصویر سطح و شکل (۹-ج) برش عرضی غشای PES-GO(II) تهیه شده با روش خودآرایی تحت فشار را نشان می‌دهد. تشکیل غشای لایه نازک GO و توزیع یکنواخت ورقه‌ها بر روی سطح موجب پوشش همه حفرات موجود بر سطح بستر گردیده است. با توجه به تصویر SEM سطح بستر، حفرات موجود در بستر تا اندازه ۲ میکرومتر نیز می‌رسند، پوشش کامل حفرات میکرومتری بستر با ورقه‌های GO امری ضروری در تهیه غشای جداسازی است، زیرا در غیر این صورت، غشا عملکرد لازم در فرایند نانوفیلتراسیون را نخواهد داشت. با این وجود، غشاهای لایه نازک GO دبی بسیار بالایی نسبت به غشاهای لایه نازک پلیمری دارند؛ علت این امر مربوط به مکانیسم انتشار مولکول‌های آب در این غشاها می‌باشد. غشاهای بر پایه GO دارای کانال‌های اختصاصی در بین نانورقه‌ها، برای عبور مولکول‌های آب می-

تری بیشتر آبدوستی بالاتری را نسبت به PSF دارد. به منظور بررسی تاثیر آبدوستی بستر در کیفیت غشای لایه نازک GO، غشاهای PES-GO(II) و PSF-GO(II) تهیه شد. در شکل (۷) تصویر دیجیتالی از سطح غشاهای تهیه شده نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در غشای PES-GO(II) ورقه‌های GO به صورت متوازن روی سطح بستر قرار گرفته و کل سطح را پوشش داده‌اند در حالی که در غشای PSF-GO(II) ورقه‌های GO در نواحی از سطح آگلومره شده و در نواحی دیگر دیده نمی‌شوند. بستر PES به دلیل آبدوستی بیشتر تمایل بالایی به ورقه‌های GO دارد و همین امر موجب توزیع یکنواخت ورقه‌های GO(II) بر سطح می‌گردد در حالی که آبدوستی پایین‌تر بستر PSF موجب شده است ورقه‌های GO(II) تمایل بیشتری به همدیگر نسبت به سطح بستر داشته باشند که موجب تجمع ورقه‌ها و عدم توزیع یکنواخت آن‌ها در سطح شده است.



شکل ۶- مقایسه زاویه تماس غشاهای PES و PSF بعنوان بستر قبل از لایه نشانی GO

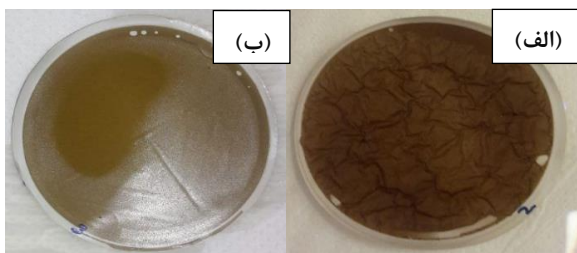


شکل ۷- تصویر دیجیتالی از سطح غشاهای GO لایه نشانی شده بر دو بستر PES و PSF تحت شرایط یکسان؛ (الف): غشای PES-GO(II)، (ب): PSF-GO(II)

۳-۳- بررسی نوع فرایند تهیه غشا:

در شکل (۸) تصویر غشاهای تهیه شده با استفاده از دو فرایند فیلتراسیون خلأ و خودآرایی تحت فشار نشان داده شده است. همان‌طور که از تصویر مشخص است نوع فرایند

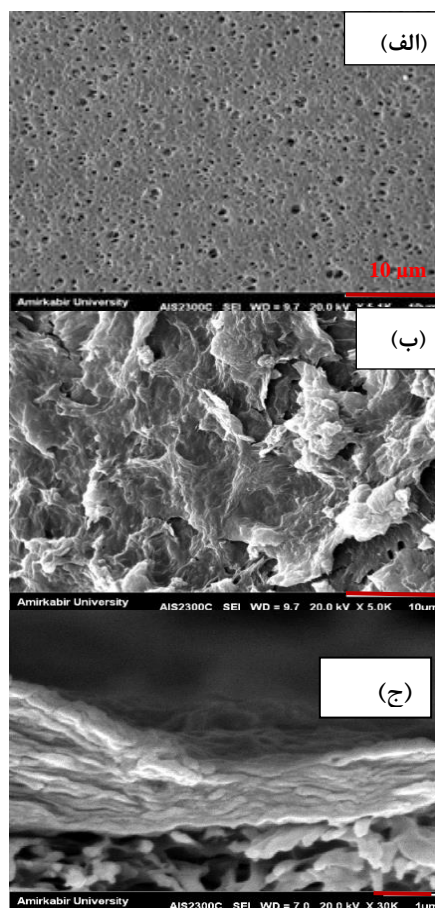
مناسب برای حل این مشکل باشد. دوپامین به دلیل داشتن گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمینی و همچنین قابلیت پلیمریزاسیون بر روی سطح به عنوان چسب طبیعی شناخته می‌شود [۲۱]. اصلاح سطح با استفاده از پلی دوپامین روشی ساده، تک مرحله‌ای و مستقل از شیمی سطحی ماده‌ای است که اصلاح بر روی آن انجام می‌شود. این روش برای اولین بار در سال ۲۰۰۷ معرفی گردید و به دلیل سازگاری با سطوح مختلف و سهولت آن به طور گسترده در سال‌های اخیر مورد استفاده قرار گرفته است. اکسیژن محلول در آب، عاملی اصلی در اکسیداسیون خودبخودی دوپامین در pH قلیایی و پلیمریزاسیون آن است [۱۶]. نوع پیوند لایه پلی دوپامین ایجاد شده، با سطح بستر و همچنین ورقه‌های GO می‌تواند از نوع برهمکنش $\pi-\pi$ ، پیوند هیدروژنی و یا برهمکنش الکترواستاتیک باشد [۱۶، ۱۷]. این ماده می‌تواند موجب بهبود چسبندگی بستر PES به ورقه‌های GO و افزایش آبدوستی سطح بستر گردد. شکل (۱۰) غشای PES-GO و PES/D-GO را نشان می‌دهد که به مدت ۱ ساعت در محیط آبی قرار گرفته‌اند. لایه‌های GO در غشای PES-GO چسبندگی خوبی را نسبت به هم دارند ولی به دلیل چسبندگی ضعیف این ورقه‌ها به سطح بستر، لایه‌ی GO از سطح جدا شده‌است و غشا قابلیت استفاده در فرایندهای جداسازی در محیط آبی را ندارد در حالی که در غشای PES/D-GO غشا بعد از گذشت مدت زمان مشابه پایداری خود را حفظ کرده است و هیچ‌گونه تخریب در ساختار غشا دیده نمی‌شود. بهبود چسبندگی لایه-GO به لایه بستر در نتیجه‌ی بهبود خواص آبدوستی سطح بستر به دلیل ایجاد لایه‌ی پلی دوپامین بر روی لایه پلیمری PES است [۱۷]. حضور گروه‌های عاملی آبدوست NH و OH در لایه پلی دوپامین ضمن افزایش آبدوستی سطح و سازگاری بهتر سطح با ورقه‌های آبدوست GO، موجب ایجاد پیوند هیدروژنی و الکترواستاتیک و بهبود چسبندگی GO به سطح بستر می‌گردد. از این رو پلی دوپامین عامل بسیار مهم در بهبود چسبندگی ورقه‌های GO به لایه بستر است [۲، ۱۶].



شکل ۱۰- تصویر غشاها بعد از ۱ ساعت قرار گیری در محیط آبی ؛ (الف): PES-GO(II) و (ب): PES/D-GO(II)

باشند که موجب افزایش سرعت انتشار آب و در نتیجه آن دبی بالای این غشاها می‌گردد [۱۳].

همچنین هم‌پوشانی خوب بین ورقه‌های GO مانع از ایجاد فضای خالی بین ورقه‌ها شده است. در تصویر برش عرضی، ساختار ورقه‌ای غشای لایه نازک GO به طور کامل مشهود است و ورقه‌ها به صورت منظم روی هم و بر روی بستر متخلخل PES قرار گرفته‌اند.



شکل ۹- تصویر SEM؛ (الف): سطح بستر PES، (ب): سطح و ج: برش عرضی غشای GO-PES تهیه شده به روش خودآرایی تحت فشار

۴-۳- بررسی اثر اصلاح بستر

آبدوست بودن ورقه‌های GO و ایجاد کانال‌های اختصاصی برای عبور آب موجب شده است که این غشاهای دبی بسیار بالایی را نسبت به غشاهای مشابه داشته باشند [۱۳] ولی از طرف دیگر آبدوستی بالا موجب پایداری پایین این غشاها در محیط‌های آبی می‌گردد. در محیط‌های آبی ورقه‌های آبدوست GO تمایل بیشتری به آب نسبت به بستر پلیمری دارند و این امر موجب درهم شکستن غشا در محیط آبی می‌شود. از این رو اصلاح سطح بستر می‌تواند گزینه‌ای

بین ورقه‌های GO می‌باشد که این غشاها را به گزینه‌ی بسیار مناسب در تصفیه آب مبدل می‌سازد [۱۳].

جدول ۱- میزان حذف Rh-B و دبی آب خالص برای غشاهای GO تهیه‌شده

دبی آب خالص (L.m ⁻² .h ⁻¹)	میزان حذف Rh-B (%)	غشا
۲۱۸۲	۴	GO-5
۱۳۲۱	۵۲	GO-10
۹۰۷	۷۱	GO-25
۶۲۳	۹۴	GO-50
۵۱۲	۹۲	GO-100

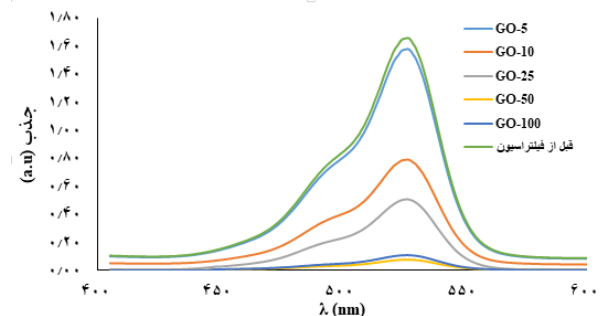
در جدول ۲- عملکرد جداسازی غشای GO بهینه‌ی تهیه شده در کار حاضر در حذف رنگ Rh-B با سایر غشاهای لایه نازک مشابه مقایسه گردیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای GO-50 تهیه شده در این کار ضمن داشتن میزان درصد پس‌زنی مناسب، میزان دبی آب بسیار بالایی در مقایسه با سایر غشاها دارد که از مکانیسم انتقال ویژه مولکول‌های آب در غشاهای لایه نازک GO نشأت می‌گیرد.

جدول ۲- مقایسه میزان حذف Rh-B و دبی آب خالص غشای لایه نازک GO تهیه شده در کار حاضر با غشاهای لایه نازک مشابه در مراجع

مرجع	دبی آب خالص (L.m ⁻² .h ⁻¹)	میزان حذف Rh-B (%)	غشا
[۲۳]	۰/۰۱-۰/۰۳۵	۶۰-۹۷	غشای لایه نازک الیاف توخالی پلی‌سولفون- پلی‌آمید
[۲۴]	۲۷/۶	۹۴	غشای لایه نازک پلی-سولفون-پلی‌اتیلن ایمین
[۲۵]	۷۵/۳	۹۰-۱۰۰	غشای کامپوزیتی کربنی
کار حاضر	۶۲۳	۹۴	غشای GO-50

۳-۵- بررسی اثر ضخامت لایه GO بر عملکرد جداسازی غشا

شکل (۱۱) طیف UV-Vis محلول Rh-B، قبل و بعد از فیلتراسیون توسط غشاهای GO-5، GO-10، GO-25، GO-50 و GO-100 را نشان می‌دهد. میزان پس‌زنی Rh-B و دبی آب خالص برای غشاهای تهیه شده در جدول (۱) آورده شده است.



شکل ۱۱- طیف UV-Vis محلول Rh-B قبل و بعد از فیلتراسیون توسط غشاهای GO

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان غلظت محلول GO، عملکرد غشای حاصل بهبود یافته است. غشای GO-5 با وجود میزان دبی خالص بسیار بالا، عملکرد جداسازی قابل قبولی را نشان نمی‌دهد که ناشی از عدم حضور ورقه‌های GO کافی در سطح به منظور ممانعت از عبور گونه‌ی رنگ می‌باشد. در GO-10 با افزایش غلظت محلول GO مورد استفاده برای تهیه غشا و متعاقب آن ضخامت لایه GO، میزان حذف Rh-B به ۵۲٪ افزایش می‌یابد که این میزان برای غشای GO-25 به ۷۰٪ و برای غشای GO-50 به مقدار بهینه ۹۴٪ می‌رسد. برای این غشا میزان دبی آب خالص برابر با L.m⁻².h⁻¹ ۶۲۳ می‌باشد که با افزایش دوباره غلظت در غشای GO-100 ضمن کاهش دبی آب خالص به L.m⁻².h⁻¹ ۵۱۲ میزان حذف Rh-B نیز به دلیل تضعیف خواص مکانیکی در اثر انباشتگی زیاد ورقه‌های GO به ۹۲٪ کاهش می‌یابد علت کاهش میزان دبی آب خالص با افزایش ضخامت لایه‌ی GO، مربوط به افزایش طول مسیرهای پیچ و خم دار^{۲۳} برای عبور مولکول‌های آب از بین ورقه‌های GO می‌باشد [۲۲]. در این میان غشای GO-50 با وجود میزان حذف بالای Rh-B، دارای دبی آب بسیار بالایی نیز می‌باشد و به عنوان غشای بهینه انتخاب می‌گردد. علت دبی بسیار بالای این غشا، ضمن عملکرد جداسازی بسیار خوب، به دلیل وجود کانال‌های اختصاصی برای عبور آب

۴- نتیجه گیری

افزایش جمعیت و کاهش منابع آبی در دسترس نیاز به گسترش فناوری‌های جدید جهت تصفیه آب و پساب‌ها را به منظور تامین بخشی از نیاز رو به افزایش جوامع بشری ایجاد کرده است. در میان روش‌های تصفیه‌ی آب، غشاهای جداسازی بویژه فرایندهای نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند. طی چند سال گذشته، غشاهای لایه نازک برپایه GO به دلیل میزان دبی بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند ولی تولید انبوه و گسترش این غشاها نیازمند ایجاد روش ساخت سیستماتیک و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر ساخت و عملکرد این غشاها می‌باشد. از این رو در کار حاضر به منظور تهیه غشای بهینه به سنتز و مشخصه‌یابی GO پرداخته شد. GO با دو درجه اکسایش تهیه و نمونه با درجه اکسایش بالاتر به دلیل قابلیت پخش‌پذیری بهتر در آب به منظور ایجاد غشا انتخاب گردید. از میان دو بستر PSF و PES تهیه‌شده به روش تبدیل فاز، ورقه‌های GO به صورت یکنواخت بر روی بستر PES به دلیل آبدوستی بیشتر پلیمر قرار گرفتند درحالی که ورقه‌های آبدوست GO روی بستر PSF به دلیل آبدوستی کمتر پلیمر آگلومره شدند. برای تهیه غشا دو روش فیلتراسیون خلأ و خودآرایی تحت فشار مورد استفاده قرار گرفتند که در غشای حاصل از روش خودآرایی تحت فشار به دلیل توزیع یکنواخت فشار بر روی محلول، غشای یکنواخت GO حاصل گردید درحالی که در روش فیلتراسیون خلأ تراکم ورقه‌های GO در مرکز غشا بیشتر از کناره‌ها بود و غشای یکنواختی حاصل نگردید. نتایج بررسی‌های اصلاح سطح نشان داد اصلاح سطح بستر با استفاده از دوپامین نقش کلیدی در پایداری غشا در محیط‌های آبی به دلیل ایجاد اتصال بین ورقه‌های GO و بستر PES دارد. اثر ضخامت لایه GO در عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده با تغییر غلظت محلول GO دنبال شد. غشاهای تهیه شده میزان دبی آب خالص $512-2182 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ و حذف ۹۴-۴٪ را برای Rh-B به عنوان آلاینده آلی نشان دادند که از میان آن‌ها، غشاهای تهیه شده با محلول ۵۰ ppm GO با میزان دبی $623 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ و میزان حذف ۹۴٪ به عنوان غشای بهینه انتخاب گردید. لازم به ذکر است بررسی‌های انجام گرفته در این کار و غشای بهینه‌ی طراحی شده می‌تواند مقدمه‌ای برای ساخت غشاهای جداسازی لایه‌ی نازک GO و روش پایه‌ای برای اصلاحات بعدی باشد.

مراجع:

- [1] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Mariñas, A.M. Mayes, (2008), "Science and technology for water purification in the coming decades", *Nature*, 452, 301-310.
- [2] M. Hu, B. Mi, (2013), "Enabling Graphene Oxide Nanosheets as Water Separation Membranes, *Environmental Science & Technology*", 47, 3715-3723.
- [3] M.F. Abid, M.A. Zablouk, A.M. Abid-Alameer, (2012), "Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration", *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9, 17.
- [4] J. Lee, H.-R. Chae, Y.J. Won, K. Lee, C.-H. Lee, H.H. Lee, I.-C. Kim, J.-m. Lee, (2013), "Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, 448, 223-230.
- [5] K. Sint, B. Wang, P. Král, (2008), "Selective Ion Passage through Functionalized Graphene Nanopores", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 16448-16449.
- [6] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, (2012), "water desalination across nano porous graphene", *Nano Lett.*, 12, 3602.
- [7] H.M. Hegab, L. Zou, (2015), "Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification", *Journal of Membrane Science*, 484, 95-106.
- [8] Y. Han, Z. Xu, C. Gao, (2013), "Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification", *Advanced Functional Materials*, 23, 3693-3700.
- [9] S.G. Kim, D.H. Hyeon, J.H. Chun, B.H. Chun, S.H. Kim, (2013), "Novel thin nanocomposite RO membranes for chlorine resistance", *Desalination and Water Treatment*, 51, 6338-6345.
- [10] Z. Wang, H. Yu, J. Xia, F. Zhang, F. Li, Y. Xia, Y. Li, (2012), "Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes", *Desalination*, 299, 50-54.
- [11] J. Yin, G. Zhu, B. Deng, (2016), "Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification", *Desalination*, 379, 93-101.
- [12] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, (2007), "Preparation and characterization of graphene oxide paper", *Nature*, 448, 457-460.
- [13] R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim, (2012), "Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes", *Science*, 335, 442-444.
- [14] W.S. Hung, Q.F. An, M. De Guzman, H.Y. Lin, S.H. Huang, W.R. Liu, C.C. Hu, K.R. Lee, J.Y. Lai, (2014), "Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide", *Carbon*, 68, 670-677.
- [15] W.S. Hummers, R.E. Offeman, (1958), "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339.
- [16] J.H. Ryu, P.B. Messersmith, H. Lee, (2018), "Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 7523-7540.

- [17] J.T. Arena, B. McCloskey, B.D. Freeman, J.R. McCutcheon, (2011), "Surface modification of thin film composite membrane support layers with polydopamine: Enabling use of reverse osmosis membranes in pressure retarded osmosis", *Journal of Membrane Science*, 375, 55-62.
- [18] W.L. Zhang, H.J. Choi, (2012), "Silica-Graphene Oxide Hybrid Composite Particles and Their Electroresponsive Characteristics", *Langmuir*, 28, 7055-7062.
- [19] Q. Liu, G.-R. Xu, (2016), "Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes", *Desalination*, 394, 162-175.
- [20] S.K. Srivastava, J. Pionteck, (2015), "Recent advances in preparation, structure, properties and applications of graphite oxide", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 1984-2000.
- [21] Q. Wei, F. Zhang, J. Li, B. Li, C. Zhao, (2010), "Oxidant-induced dopamine polymerization for multifunctional coatings", *Polymer Chemistry*, 1, 1430-1433.
- [22] Y. You, X.H. Jin, X.Y. Wen, V. Sahajwalla, V. Chen, H. Bustamante, R.K. Joshi, (2018), "Application of graphene oxide membranes for removal of natural organic matter from water", *Carbon*, 129, 415-419.
- [23] S.K. Maurya, K. Parashuram, P.S. Singh, P. Ray, A.V.R. Reddy, (2012), "Preparation of polysulfone-polyamide thin film composite hollow fiber nanofiltration membranes and their performance in the treatment of aqueous dye solutions", *Desalination*, 304, 11-19.
- [24] Z. Jiang, J. Miao, Y. He, K. Tu, S. Chen, R. Zhang, L. Zhang, H. Yang, (2019), "A novel positively charged composite nanofiltration membrane based on polyethyleneimine with a tunable active layer structure developed via interfacial polymerization", *RSC Advances*, 9, 10796-10806.
- [25] S. Sachdeva, A. Kumar, (2009), "Preparation of nanoporous composite carbon membrane for separation of rhodamine B dye", *Journal of Membrane Science*, 329, 2-10.

Systematic investigation of effective parameters on formation and performance of graphene oxide separation thin film membranes

Solmaz Valizadeh,¹ Leila Naji,^{1*} Mohammad Karimi²

1. Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

2. Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

ABSTRACT

Recently-developed graphene oxide (GO) thin film membranes have attracted a great deal of attention in water-treatment processes because of their high water flux and low preparation costs. In the present work, the parameters influencing the physicochemical and the separation performance of the GO thin film membranes has been introduced and the prepared membranes were applied to separate Rhodamine-B (RhB) from aqueous solutions. The effects of various parameters including GO oxidation degree, type of polymeric support, the method of membrane preparation, surface modification of the support and the concentration of GO solution on the properties of the resulting membranes were investigated. The best GO membrane, in terms of physical properties and the separation performance, was achieved by pressure-assisted filtration of GO containing higher level of oxygenated groups on the polyethersulfone (PES) support. The physical properties of this membrane was further improved through surface modification of PES by dopamine prior to the deposition of GO thin film membrane. The best GO concentration was found to be about 50 ppm. The membrane prepared in the optimized conditions removed about 94 % of RhB from water, while its pure water flux was about $623 \text{ L.M}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: December 29, 2019

Received in revised form: January 25, 2020

Accepted: April 22, 2020

Key words:

Graphene oxide
Separation
Polyethersulfone
Polydopamine
Thin film membrane

* Corresponding author

leilanaji@aut.ac.ir

All right reserved.