

# Evaluation of Properties and Performance of Polymeric Membrane Modified with Graphene Oxide

Polymerization

Quarterly, 2021

Volume 10, Number 4

Pages 44-55

ISSN: 2252-0449

Seyedeh Masumeh Ghaseminezhad<sup>1\*</sup> and Afsane Larimi<sup>2</sup>

1. Industrial Biotechnology Group, Iranian Institute of Research and Development in Chemical Industries, Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), P.O. Box 1575-31375, Karaj, Iran

2. Chemistry and Process Department, Niroo Research Institute, P.O. Box 14665517, Tehran, Iran

Received: 30 December 2019, Accepted: 19 May 2020

## Abstract

Nowadays, with population growth, the demand for fresh water is rising rapidly. Development of membrane based systems such as reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, and microfiltration is important strategy to reduce water scarcity. Improving performance, life time and other properties of membranes are always important issues to reduce cost and energy consumption of membrane based-water treatment system and should be considered to develop membrane technologies. Recently, graphene oxide has attracted great attention to modify relevant membranes and manufacture novel nanocomposite membranes. Graphene oxide has unique structure and properties and can be produce at commercial scale with low cost. Functional groups of graphene oxide including hydroxyl, epoxy and carboxyl lead to strong interaction with polymeric matrix. Using graphene oxide in surface and matrix of polymer can improve mechanical strength, thermal stability, hydrophilicity and antifouling of polymeric membrane and subsequently improve membrane flux and performance in desalination process. In this review, the processes for modifying of membrane surface and synthesizing of nanocomposite membrane using graphene oxide have been evaluated. The mechanism of graphene oxide influence on membrane porosity, structure, characteristics and performance has been also discussed.

## Key Words

graphene oxide,  
polymeric membrane,  
nanocomposite,  
surface modification,  
phase inversion

(\*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: masume.ghasemi@gmail.com

# ارزیابی ویژگی‌ها و عملکرد انواع غشاهای پلیمری اصلاح شده با گرافن اکسید

بسپارش  
فصلنامه علمی  
سال دهم، شماره ۴،  
صفحه ۵۵-۴۴، ۱۳۹۹  
ISSN: 2252-0449

سیده معصومه قاسمی نژاد<sup>۱\*</sup>، افسانه لاریمی<sup>۲</sup>

۱- کرج، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران، گروه بیوتکنولوژی صنعتی، صندوق پستی ۳۱۳۷۵-۱۵۷۵

۲- تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه شیمی و فرایند، صندوق پستی ۱۴۶۶۵۵۱۷

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۹، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۳۰

امروزه با رشد جمعیت، تقاضا برای آب شیرین در بخش خانگی و صنعتی به طور چشمگیری در حال افزایش است. از گزینه‌های مطرح مقابله با کم‌آبی، توسعه سامانه‌های مبتنی بر غشا مانند اسمز معکوس، نانوفیلتر و فرافیلتر و میکروفیلتر کردن برای نم‌زدایی آب‌های شور، لب‌شور و تصفیه پساب است. بهبود عملکرد، طول عمر و سایر مشخصه‌های غشا برای کاهش هزینه و مصرف انرژی سامانه‌های تصفیه همواره از موضوعات مهمی است که در توسعه این فناوری‌ها به آن‌ها پرداخته می‌شود. در دهه اخیر، گرافن اکسید برای اصلاح غشاهای متداول تصفیه آب و ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی جدید بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ورقه‌های گرافن اکسید، ساختار و خواص منحصر به فردی دارند و با صرف هزینه کم در مقیاس تجاری قابل تولید هستند. از آنجا که وجود گروه‌های عاملی مانند اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح گرافن اکسید باعث برهم‌کنش قوی آن‌ها با شبکه پلیمری می‌شود، استفاده از این نانورقه‌ها در سطح و شبکه پلیمری می‌تواند به بهبود استحکام مکانیکی، آب‌دوستی و خاصیت ضد رسوبی غشا منجر شود. در نتیجه، عملکرد غشا در حذف آلاینده‌ها و نم‌زدایی در سامانه‌های میکروفیلتر، فرافیلتر، نانوفیلتر و اسمز معکوس بهبود می‌یابد. در این مقاله، به انواع روش‌های ساخت و اصلاح غشاهای پلیمری با گرافن اکسید شامل اصلاح سطحی غشای پلیمری و ساخت غشای نانوکامپوزیتی پرداخته شده است. چگونگی تاثیر گرافن اکسید بر عملکرد غشا و مشخصه‌های سطحی و ساختار متخلخل آن نیز بحث و بررسی شده است.

## چکیده



سیده معصومه قاسمی نژاد



افسانه لاریمی

## واژگان کلیدی

گرافن اکسید،  
غشای پلیمری،  
نانوکامپوزیت،  
اصلاح سطحی،  
وارونگی فاز

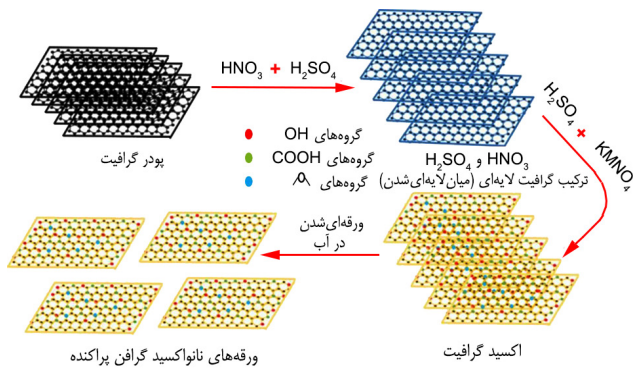
## مقدمه

از زمانی که Geim و Novoselov جایزه نوبل فیزیک را در سال ۲۰۱۰ دریافت کردند، پژوهش‌ها درباره گرافن به سرعت در دانشگاه‌ها و صنعت گسترش پیدا کرد. گرافن لایه‌ای از اتم‌های کربن  $SP^2$  است که در شبکه زنبوری شکل به طور فشرده به یکدیگر متصل شده‌اند. گرافن از ورقه شدن گرافیت به دست می‌آید. روش‌های مختلف مکانیکی و شیمیایی برای ورقه کردن گرافیت وجود دارد، اما یکی از رایج‌ترین آن‌ها، استفاده از عوامل اکسند قوی و تولید گرافن اکسید است [۱].

گرافن اکسید با روش‌هایی مانند Staudenmaier, Brodie و Hummers یا اصلاح شده‌های این فن‌ها، به عنوان مثال روش Hummers اصلاح شده، تولید می‌شود. در این روش‌ها، مقادیر چشمگیری از گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی در نمونه‌های گرافن اکسید باقی می‌مانند. اکسایش گرافیت در روش‌های Brodie و Staudenmaier با استفاده از نیتریک اسید و پتاسیم کلرات و در روش Hummers با استفاده از پتاسیم پرمنگنات و سولفوریک اسید انجام می‌شود. شکل ۱ نمایی از فرایند سنتز گرافن اکسید را نشان می‌دهد [۲].

گرافن اکسید به واسطه گروه‌های عاملی اکسیژن دار مانند اپوکسید، هیدروکسیل و کربوکسی، پتانسیل کاربرد زیادی در حوزه‌های مختلف مانند ساخت عوامل سدگر عبور گاز، کامپوزیت، حسگر، دستگاه‌های اپتیکی و نانوزیست فناوری دارد. اما، اخیراً ساخت غشاهای برپایه گرافن اکسید برای فرایند جداسازی در فاز آبی و گازی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون، پژوهش‌های زیادی در زمینه استفاده از گرافن اکسید به تنهایی یا در شبکه پلیمری-سرامیکی برای ساخت غشا و توسعه روش‌های جداسازی غشایی انجام شده است [۳-۸]. نتایج حاصل از این پژوهش‌ها نشانگر پتانسیل زیاد گرافن اکسید در بهبود عملکرد و ارتقای مشخصه‌های غشاهای مرسوم است. Nair و همکاران، اولین گروه پژوهشی بودند که ساخت غشای برپایه گرافن اکسید را بررسی کردند [۹]. غشای گرافن اکسید ساخته شده در این پژوهش با ضخامت کمتر از  $1 \mu m$  با وجود عبور دادن مولکول‌های بخار آب به طور کامل، مانع عبور سایر مولکول‌های گازی شد.

گرافن اکسید به واسطه ساختار و خواص منحصر به فرد می‌تواند به خوبی در شبکه یا سطح غشاهای پلیمری رایج پراکنده شده و باعث بهبود استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی، خواص ضد رسوبی، بهبود عملکرد و شار آب عبوری شود. در این مقاله، پس از بررسی اجمالی انواع غشاهای پلیمری و روش‌های ساخت و اصلاح



شکل ۱- نمایی از فرایند ساخت گرافن اکسید از گرافیت [۲].

آن‌ها، اثر گرافن اکسید بر عملکرد غشاهای پلیمری و مشخصه‌های آن‌ها مانند ساختار، پایداری گرمایی و استحکام مکانیکی ارزیابی می‌شود.

## انواع غشاهای پلیمری و روش‌های ساخت

غشا سدی نیمه تراوا بوده که دارای خاصیت نفوذپذیری گزینشی است، در میان دو فاز قرار می‌گیرد و انتقال جرم را میان آن‌ها کنترل می‌کند. دسته بندی‌های مختلفی از غشا بر اساس جنس (زیستی و سنتزی که خود به فلزی، سرامیکی، پلیمری و مایع تقسیم می‌شود)، ساختار تخلخل (متقارن، نامتقارن)، نیروی محرکه انتقال جرم (فشار، غلظت، دما، ولتاژ و غیره) و هندسه (صفحه‌ای، لوله‌ای، مارپیچی و الیاف توخالی) وجود دارد. در حال حاضر، سهم درخور توجهی از بازار غشا به غشاهای پلیمری اختصاص دارد. غشاهای پلیمری با نیروی محرکه فشار از رایج‌ترین نوع استفاده شده در صنایع هستند که بر اساس اندازه حفره‌ها به غشاهای میکروفیلتر (MF) (با اندازه حفره‌های ۵۰ nm تا  $1 \mu m$ )، فرافیلتر (UF) (۲۰-۵۰ nm)، نانوفیلتر (NF) (۱-۵ nm) و اسمز معکوس (RO) (لایه‌رویی متراکم بدون تخلخل) تقسیم می‌شوند [۱۰].

اکثر غشاهای MF، UF، RO و NF پلیمرهای سنتزی هستند. غشاهای UF و MF اغلب از مواد یکسانی ساخته می‌شوند، ولی به دلیل شرایط ساخت متفاوت، دارای اندازه حفره‌های مختلف هستند. از پلیمرهای رایج MF و UF می‌توان به پلی‌وینیلیدین فلئورید (PVDF)، پلی سولفون (PSF)، پلی آکریلونیتریل (PAN) و کوپلیمر پلی آکریلونیتریل-پلی وینیل کلرید (PVC) اشاره کرد. پلی اتر سولفون (PES) نیز برای غشای UF استفاده می‌شود. غشای MF نیز می‌تواند از مخلوط سلولوز استات (CA)-سلولوز نیترات، نایلون و پلی تترا فلئورواتیلن (PTFE) ساخته شود. غشای RO معمولاً سلولوز استات یا PSF پوشیده شده با پلی آمید (PA)

نتیجه جدایش فاز انجام می‌شود. در حالت استفاده از بخار، جدایش فاز محلول پلیمری با نفوذ بخار غیرحلال به درون محلولی انجام می‌شود که به شکل فیلم درآمده است. در حالت دیگر، با غوطه‌وری فیلم پلیمری در حمام غیرحلال و نفوذ آن به درون فیلم، تبادل حلال و غیرحلال انجام می‌شود. در نهایت، سامانه از حالت تک‌فازی به حالت دوفازی تبدیل شده و رسوب گذاری انجام می‌شود.

### روش‌های اصلاح غشاهای پلیمری

برای حفظ روش غشایی به عنوان جایگزین مقرون به صرفه برای فناوری‌های معمول تصفیه آب و فاضلاب باید بتوان شار آب عبوری از این سامانه و کیفیت آب خالص سازی شده را ارتقا داد و تولید آن را در طولانی مدت حفظ کرد. در هر حال، کنترل رابطه بین شار و گزینش پذیری و ایجاد رسوب در سطح غشا در همه کاربردهای آن همواره به عنوان چالش مطرح بوده است. بهینه‌سازی شرایط سنتز، بهبود شرایط عملیاتی (نوع خوراک، فشار عملیاتی، مدت زمان تمیزکردن) و اصلاح غشا پیش و پس از سنتز (عامل دار کردن پلیمر پیش از سنتز یا پس از فرایند اولیه آماده‌سازی) از مسیرهای اصلی بهبود عملکرد غشا و غلبه بر مشکلات مطرح است [۱۱].

عامل دار کردن یا اصلاح غشا عمدتاً به ایجاد گروه‌های عاملی در غشا مانند کربوکسیلیک (-COOH)، آمین ( $NH_2$ )، هیدروکسیل (-OH)، تیول (-SH)، اپوکسید، آلدهید و غیره مربوط است. غشاهای عامل دار شده با گروه فعال مناسب می‌توانند طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند غشای ضد رسوب (جداسازی و نفوذ قابل تنظیم)، قابلیت حذف آلاینده‌ها (حذف فلزات سنگین، تثبیت نانوذرات برای تخریب مواد آلی سمی)، زیست‌حسگر برپایه غشا، زیست‌مواد زیست‌پزشکی زیست‌سازگار و سطوح آب‌دوست یا آب‌گریز را پوشش دهند. بسیاری از غشاها به دلیل جنس پلیمر به طور ذاتی آب‌گریز هستند. در این حالت، باید از فشار بیشتری برای عبور سیال از غشا استفاده کرد. با استفاده از گروه‌های عاملی آب‌دوست و ساخت غشای آب‌دوست، حلال با سرعت بیشتری از غشا عبور می‌کند و فشار و در پی آن انرژی مورد نیاز سامانه کاهش می‌یابد. همچنین، از آنجا که بسیاری از آلاینده‌ها آب‌گریز هستند، با آب‌دوست کردن غشا، گزینش‌پذیری و مقاومت به رسوب غشا افزایش می‌یابد. کاهش زبری سطح غشا نیز چسبندگی رسوب به سطح را کاهش می‌دهد. اصلاحات پس از سنتز نیز به شار بیشتر، بهبود گزینش‌پذیری و مقاومت به رسوب منجر می‌شود.

اصلاح یا عامل دار کردن غشا می‌تواند با اتصالات کووالانسی یا غیرکووالانسی و با فن‌های مختلف مانند پوشش دهی یا اختلاط

آروماتیک است. غشای NF مانند غشای RO از مخلوط سلولوز استات یا کامپوزیت PA ساخته می‌شود. همچنین، آن‌ها می‌توانند ترکیب اصلاح‌شده‌ای از غشای UF مانند PSF سولفون‌دار شده باشند. انتخاب روش ساخت غشای پلیمری به نوع پلیمر گزینشی و ساختار مورد نیاز بستگی دارد. روش کششی، حک اثر (track etching)، تفجوشی و وارونگی فاز از روش‌های رایج ساخت غشاست [۱۱]. در روش کششی، لایه نازک و همگنی از پلیمر مذاب تحت فشار و کشش قرار می‌گیرد. حفره‌های به دست آمده در این روش، تقریباً هم‌شکل و هم‌جهت با مسیر کشش است. ساختار غشای ساخته شده با این روش متقارن بوده و دارای تخلخل زیاد است و معمولاً برای ساخت غشای میکروفیلتر کردن استفاده می‌شود.

روش حک اثر، دومرحله‌ای است. در مرحله اول، لایه یکنواختی تا ضخامت  $40 \mu$  تشکیل می‌شود. در مرحله بعد با بمباران یونی، پیوندهای بخش‌هایی از پلیمر تضعیف می‌شود. سپس با قرارگیری در حلال مناسب، حفره‌هایی در غشا تشکیل می‌شود. در این روش، غشای متقارن با تخلخل کم تشکیل می‌شود. در روش تفجوشی، پلیمر در اثر افزایش دما و فشار گداخته شده و به غشای متخلخل ورقه‌ای یا لوله‌ای تبدیل می‌شود. در این روش، غشای متقارن با تخلخل متوسط ایجاد می‌شود.

رایج‌ترین روش ساخت انواع غشاهای تجاری از جمله میکروفیلتر، نانوفیلتر و اسمز معکوس روش وارونگی فاز است. در این روش، پلیمر با کنترل شرایط از مایع به جامد تغییر فاز می‌دهد. غشای حاصل از این روش، نامتقارن و حجم تخلخل آن بسته به شرایط متغیر است. مراحل کلی این روش بدین ترتیب است که ابتدا محلول پلیمری با غلظت ۱۰٪ تا ۳۰٪ وزنی تهیه شده، سپس با ضخامت  $100 \mu$  تا  $500 \mu$  روی زیرلایه کشیده می‌شود. پس از آن، با قرارگیری در مایع غیرحلال (که عموماً آب یا محلول آبی است)، محلول پلیمری به دو فاز جامد غنی از پلیمر و مایع غنی از حلال تبدیل می‌شود. لایه سطحی غشای حاصل معمولاً متراکم بوده و دارای حفره‌های بسیار کوچک و لایه میانی دارای حفره‌های بزرگ‌تر است. جدایش فاز محلول پلیمری به چهار روش کاهش دما، تبخیر حلال، نفوذ بخار و غوطه‌وری انجام می‌گیرد. در روش کاهش دما، حل‌پذیری حلال کاهش می‌یابد و به یک غیرحلال تبدیل می‌شود. در این حالت، محلول پلیمری تک‌فاز با کاهش دما به سامانه دوفازی تبدیل می‌شود. در فرایند تبخیر حلال، پلیمر در مخلوطی از یک حلال فرار و یک حلال با فراریت کمتر حل می‌شود. سپس با تبخیر حلال، حل‌پذیری پلیمر کاهش می‌یابد، در

به سطح پلیمر بدون تغییر خواص توده ایجاد کرد. برخلاف پوشش فیزیکی، اتصالات کووالانسی زنجیرهای پیوندی در سطح پلیمر از نظر شیمیایی در طولانی مدت پایدار هستند.

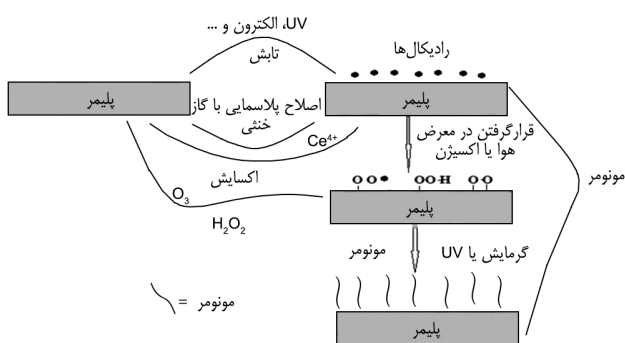
مولکول‌های پلیمری که دارای گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و استر هستند، می‌توانند مستقیماً به‌طور شیمیایی اصلاح شوند. اصلاح شیمیایی شامل افزودن یک یا چند گونه شیمیایی به سطح پلیمر برای بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی سطح است. واکنش شیمیایی در مکان‌های الکترون‌دوست یا هسته‌دوست انجام می‌شود. ساختارهایی مانند حلقه‌های بنزن، گروه‌های هیدروکسیل، پیوندهای دوگانه، هالوژن‌ها، گروه‌های استر برای چنین واکنش‌هایی مناسب هستند. همچنین، اکسایش مرطوب شیمیایی برای اعمال گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (مانند کربوکسیلیک، هیدروکسیل و کربونیل) در سطح پلیمر استفاده می‌شود. این روش می‌تواند با عوامل گازی یا محلول اکسند قوی انجام شود. گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن قطبیت و قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی را افزایش می‌دهند، بنابراین به بهبود ترشوندگی و چسبندگی منجر می‌شوند.

### ساخت غشاهای پلیمری مبتنی بر گرافن اکسید

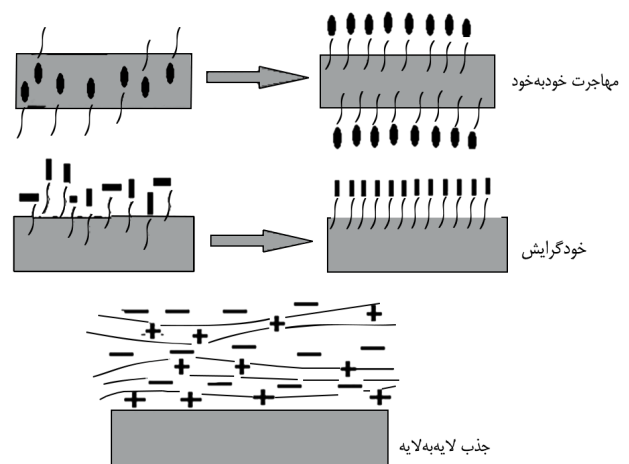
همان‌طور که در بخش‌های پیشین گفته شد، گرافن اکسید به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل و کربوکسی، برهم‌کنش قوی با غشاهای پلیمری دارد که باعث تغییر ساختار، مشخصه‌ها و عملکرد آن‌ها می‌شود. گرافن اکسید را می‌توان هم به‌طور درجا و هم غیردرجا در غشای پلیمری به کار برد. در حالت درجا، گرافن اکسید در حین فرایند سنتز به شبکه پلیمری وارد شده و در نهایت غشای نانوکامپوزیتی حاصل می‌شود. در حالت غیردرجا، گرافن اکسید پس از سنتز غشا به سطح آن اعمال

فیزیکی، کوپلیمر شدن پیوندی، اصلاحات پلاسمایی و شیمیایی انجام شود [۱۱]. پوشش‌دهی یا اختلاط فیزیکی ساده‌ترین روش اصلاح است که در آن گروه‌های عاملی در توده پلیمری مخلوط شده یا فقط روی سطح پلیمر پوشش داده می‌شوند. این روش با استفاده از برخی فرایندها مانند خودمهاجرت (self-migration)، خودگردایش و لایه‌به‌لایه بهبود یافته است (شکل ۲). در روش خودمهاجرت، گروه‌های عاملی با تمایل خاصی با پلیمر توده مخلوط می‌شود. با این کار، این ماده به کمترین سطح انرژی آزاد می‌رسد. مولکول‌ها یا مواد عامل‌دار به‌طور خودبه‌خود به سطح پلیمر مهاجرت می‌کنند و در نهایت با تجمع در سطح، خواص پلیمر را تغییر می‌دهند. در روش خودگردایش، مولکول‌های ماده سطح فعال خودبه‌خود با برهم‌کنش آب‌گریز، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش الکتروستاتیک یا واکنش شیمیایی، لایه نازکی را روی سطح زیرلایه تشکیل می‌دهند. روش لایه‌به‌لایه، مورد خاصی از روش خودگردایش است که در آن درشت‌مولکول‌ها به‌طور یک در میان با بار مثبت و منفی با نیروی الکتروستاتیک روی سطح پلیمر قرار می‌گیرند.

در کوپلیمر شدن پیوندی، مونومرها با زنجیر اصلی پلیمری غشا پیوند کووالانسی برقرار می‌کنند. سپس، پلیمر شدن آن‌ها به‌صورت زنجیر جانبی در سطح پلیمر غشا اتفاق می‌افتد. برای این کار، ابتدا با روش‌هایی مانند تابش (UV، گاما و باریکه الکترونی)، اصلاح پلاسمایی، اکسایش با ازون یا  $H_2O_2$  یا  $Ce^{4+}$ ، رادیکال‌هایی در سطح ایجاد می‌شود. سپس، با افزودن مونومرها و اعمال شرایط مناسب، پلیمر شدن رخ می‌دهد (شکل ۳). در این روش، می‌توان با انتخاب مونومرهای مختلف و جایابی دقیق آن‌ها در سطح، خواص متمایزی



شکل ۳- نمایی از چگونگی پیوند کووالانسی زنجیرهای جانبی در سطح غشای پلیمری [۱۱].



شکل ۲- نمایی از خودمهاجرت، خودگردایش و جذب لایه‌به‌لایه [۱۱].

### اصلاح سطحی غشای پلیمری با گرافن اکسید

خودگردایش لایه به لایه از روش‌های رایج به کاررفته در اصلاح سطحی غشا با گرافن اکسید است. نتایج پژوهش‌های پیشین نشان

می‌شود. در جدول ۱ نتایج پژوهش‌های اخیر انجام شده با این دو روش ارائه شده است. در ادامه نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین مرور شده و سازوکار دست‌یابی به این نتایج نیز بررسی می‌شود.

جدول ۱- مشخصه‌ها و عملکرد انواع غشاهای پلیمری اصلاح شده با گرافن اکسید.

مرجع	مشخصه غشا		عملکرد غشا		روش ساخت	نوع غشا	شبکه پلیمری	نوع اصلاح
	زاویه تماس	خواص ضد رسوب <sup>۱</sup>	حذف املاح	شار (L/m <sup>2</sup> h)				
۱۲	۶۵	-	۹۰٪ رنگ و فلزات سنگین، ۸۰٪ نمک (NaCl)، (MgSO <sub>4</sub> و Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	۶۰	وارونگی فاز	نانوفیلتر	PES	در شبکه پلیمری غشا
۱۳	۵۹	۹۴/۴٪	BSA ۹۶/۶٪	۴۹۶/۲	"	فرافیلتر	PVP/PSF	
۱۴	۸۲/۵	-	BSA ۹۹٪	۴۶۰	"	فرافیلتر	PSF/NMP	
۱۵	۵۳	-	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ۷۲٪	۵۰	"	نانوفیلتر	PSF/NMP	
۱۶	۷۴	۴۰/۳٪	BSA ۹۵٪	۱۳۵	"	فرافیلتر	PSF (گرافن اکسید بدون عامل)	
۱۷	۶۳/۱	۹۲/۱٪	BSA ۸۵٪	۱۵۳/۵	"	فرافیلتر	PSF (گرافن اکسید عامل دار شده با HPEI)	
۱۸	۵۲/۵	۹۸/۳٪	-	۴۱۰	"	فرافیلتر	<sup>۲</sup> PVF/CNT	
۱۹	۲۰/۴	پروتئین ۹۰/۵٪	۹۶٪ رنگ	۵۳	"	نانوفیلتر	DMA/PES	
۸	۶۰/۵	۸۱/۱٪	۸۰٪ تعلیق مخمر	۳۲۴/۵	"	میکروفیلتر	DMA/PES	
۲۰	۵۳/۴	-	NaCl ۹۴٪	۱۶/۵	"	اسمز معکوس	CA	
۷	۵۳/۴	-	-	۱۸/۴۳	"	اسمز مستقیم	<sup>۳</sup> CTA	
۲۱	۳۸/۷۷	۹۰٪	BSA ۹۵/۱٪	۵۶۴	نفوذ رزین	فرافیلتر	<sup>۲</sup> PVDF-co-HFP	
۲۲	۵۵/۴	-	NaCl ۹۸٪	۲۸	خودگردایش	اسمز معکوس	PES	
۲۳	۱۹	-	۹۰٪ متیلن بلو	۴۵	خودگردایش	نورکاتالیزگر	PES/TiO <sub>2</sub>	
۶	۲۶	-	NaCl ۹۶/۴٪	۱۴	خودگردایش	اسمز معکوس	PA	
۲۴	-	-	۹۹/۵٪ ایزوپروپیل الکل	۴۱	خودگردایش	نانوفیلتر	PAN	
۲۵	۴۷	-	NaCl ۹۷/۸٪	۴۱/۴	پیوند کووالانسی گرافن اکسید با غشا	اسمز معکوس	PA	

<sup>۱</sup> نسبت بازیابی شار آب (%)، <sup>۲</sup> پلی وینیلیدین فلوئورید، <sup>۳</sup> سلولوز تری استات و <sup>۴</sup> هگزا فلوئوروپروپیلن

ضدمیکروب آن نیز می‌شود. شکل ۵ نمایی از گرافن اکسید بر سطح غشای پلیمری و تصویر SEM سلول باکتریایی بر سطح غشا را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، گرافن اکسید پس از مدتی باعث مرگ باکتری می‌شود [۲۵]. همچنین، اصلاح سطح گرافن اکسید با غشا، در عین حفظ سایر مشخصه‌های غشا، باعث افزایش مقاومت آن به کلر نیز می‌شود. از آنجا که گرافن اکسید به مقدار کم پتانسیل زیادی برای بهبود مشخصه‌های سطح غشا دارد، فرایند اصلاح غشا با گرافن اکسید مقرون به صرفه بوده و اثرهای زیست محیطی ناچیزی دارد.

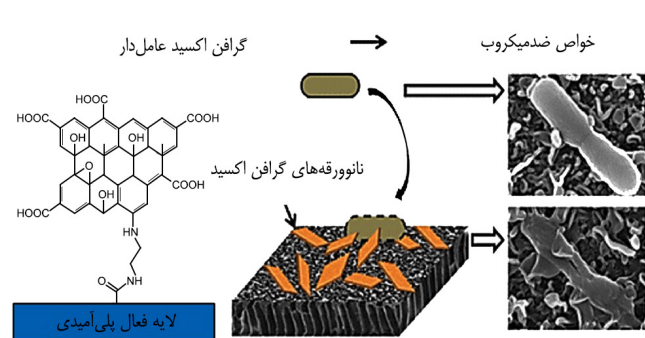
### غشای کامپوزیتی گرافن اکسید

پژوهش درباره ساخت غشای نانوکامپوزیتی گرافن اکسید از اصلاح سطح غشای پلیمری بیشتر مورد توجه است. وجود گرافن اکسید در شبکه پلیمری غشا مانند PVDF [۲۷، ۲۱]، PSF [۱۵]، سلولوز استات [۲۸، ۲۰]، PES [۲۶]، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) [۱۳] می‌تواند باعث بهبود نفوذپذیری، خاصیت ضدمیکروب، استحکام مکانیکی غشای پلیمری و بهبود عملکرد آن به عنوان فیلترهای گاز اکسیژن [۲۹] و آب در حذف آلبومین گاوی [۳۰]، اتانول [۳۱]، نمک سدیم کلرید [۲۸] و غیره شود. گرافن اکسید را می‌توان به صورت عامل دار یا بدون عامل به شبکه پلیمری افزود. تاکنون از اصلاح‌کننده‌های مختلف مانند پلی اتیلن ایمین پرشاخه (hyperbranched polyethylenimine, HPEI)، ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS)، ایزوسیانات و پلی اتر کتون سولفات دار شده برای عامل دار کردن گرافن اکسید استفاده شده است [۱۶، ۱۷، ۲۹، ۳۲]. نسبت‌های مختلفی از گرافن اکسید عامل دار برای ساخت غشای نانوکامپوزیتی با روش وارونگی فاز به محلول‌های پلیمری مانند PVDF و PSF اضافه شده است. براساس نتایج به دست آمده از پژوهش‌های پیشین، غشای

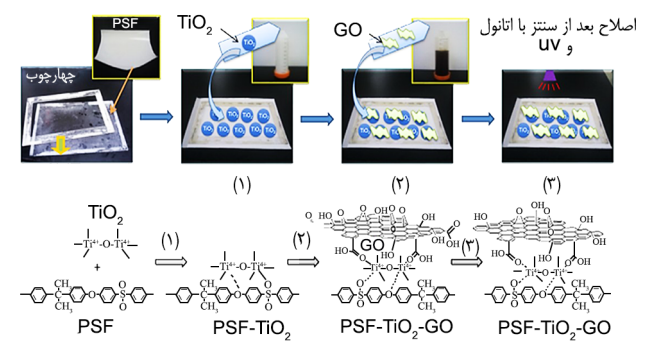
می‌دهد، اصلاح سطح غشاهای پلیمری مانند PES [۲۲]، PA [۶]، PSF [۲۳] و PAN [۲۴] با گرافن اکسید باعث بهبود شار آب عبوری، مقاومت به کلر و افزایش خاصیت ضد رسوبی می‌شود. افزایش شار آب عبوری، به دلیل ازدیاد آب دوستی غشا در مجاورت گرافن اکسید است که این ازدیاد می‌تواند مقدار حذف آلاینده‌های آلی مانند ایزوپروپیل الکل [۲۴] را نیز افزایش دهد. البته در برخی موارد کاهش جزئی مقدار نمک زدایی نیز مشاهده شده است.

در برخی پژوهش‌ها برای ارتقای بیشتر عملکرد غشاهای پلیمری از هیبرید گرافن اکسید با سایر نانوذرات مانند نقره [۲۱]، مس سولفید [۲۶] و تیتانیم دی اکسید [۲۳، ۱۳] به عنوان عامل اصلاح‌کننده سطح استفاده شده است. شکل ۴ نمایی از اصلاح سطح غشای PSF با گرافن اکسید و تیتانیم دی اکسید را با روش خودگردایش لایه به لایه نشان می‌دهد. ترکیب گرافن اکسید با تیتانیم دی اکسید به عنوان عامل اصلاح‌کننده باعث القای خاصیت نورکاتالیزی به سطح غشا می‌شود. همچنین، برهم کنش تیتانیم دی اکسید با گرافن اکسید باعث بهبود یکنواختی توزیع گرافن اکسید در شبکه پلیمری نیز می‌شود. بنابراین، ترکیب گرافن اکسید و تیتانیم دی اکسید در مقایسه با گرافن اکسید تنها، اثر بیشتری بر عملکرد غشاهای پلیمری مانند PVDF و PSF دارد. با تخریب نورکاتالیزی آلاینده‌ها، گرفتگی غشا کمتر می‌شود و شار عبوری از آن نیز افزایش می‌یابد. سرعت تخریب متیلن بلو در غشای PSF اصلاح شده با ترکیب تیتانیم دی اکسید و گرافن اکسید در مقایسه با غشای اصلاح شده با گرافن اکسید در مقابل UV حدود ۶۰٪ تا ۸۰٪ بیشتر و در برابر نور خورشید حدود ۳ تا ۴ برابر است. استفاده هم‌زمان از نانوذرات نقره با گرافن اکسید نیز می‌تواند خاصیت ضد زیست رسوب غشا را در مقایسه با گرافن اکسید تنها بهبود بخشد.

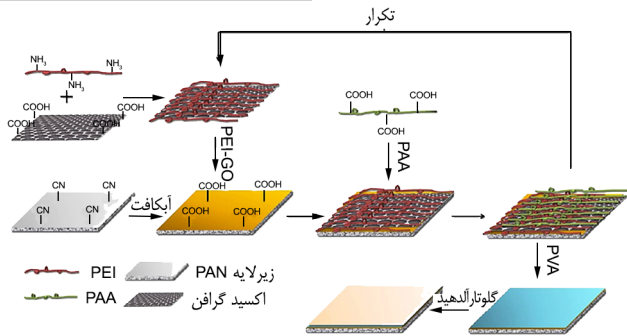
اصلاح سطح غشا با گرافن اکسید باعث بهبود خاصیت



شکل ۵- خاصیت ضدمیکروب غشای اصلاح شده با گرافن اکسید [۲۵].



شکل ۴- نمایی از اصلاح سطحی پلی سولفون با تیتانیم دی اکسید و نانورقه گرافن اکسید [۲۳].



شکل ۷- نمایی از فرایند ساخت غشای نانوهیبریدی پلی‌الکترولیت و گرافن اکسید [۳۴].

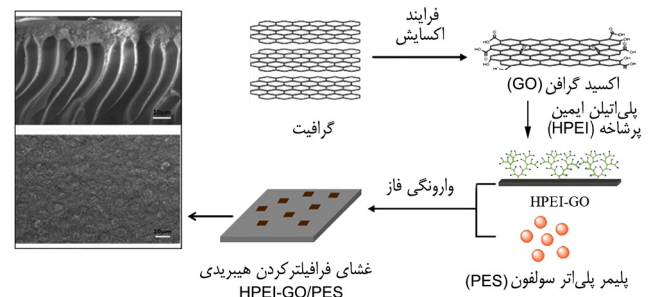
N-متیل‌پیرولیدون (NMP)/PSF/GO [۱۵] و دی‌متیل استامید (DMAc)/PES/GO [۱۹]، فرافیلتر GO/CNT/PVDF [۱۸] و GO/DMAc/PVDF [۲۷]، میکروفیلتر GO/DMAc/PVDF [۸] و زیست‌راکتورهای غشای GO/NMP/PSF [۱۴] ساخته و بررسی شده‌اند. رسوب‌گذاری در زیست‌راکتورهای غشای اصلاح‌شده با گرافن اکسید بدون عامل به شدت کاهش یافت و در نتیجه زمان میان‌تمیزکردن شیمیایی راکتور پنج برابر شد. غشای PSF حاوی ۲۰۰۰ ppm گرافن اکسید نیز قابلیت حذف ۷۲٪ سدیم سولفات را دارد [۱۵]. براساس گزارش منتشرشده، نمک‌زدایی این غشا به pH محلول خوراکی بستگی دارد و با ازدیاد آن، نمک‌زدایی افزایش می‌یابد (شکل ۸).

غشای ورقه‌ای مسطح نامتقارن GO/DMAc/PES به خوبی ۹۹٪ از مولکول‌های رنگ را با شار آب ۶۵/۲ kg/m<sup>2</sup>h حذف کرد [۱۹]. هیبرید نانولوله‌های کربنی و گرافن اکسید در شبکه پلیمری مانند PVDF، باعث بهبود بیشتر عملکرد غشا در مقایسه با گرافن اکسید تنها می‌شود (شکل ۹). در واقع، نانولوله‌های کربنی یک‌بعدی طولیل و پرپیچ و خم می‌توانند با کاهش توده‌ای شدن گرافن اکسید

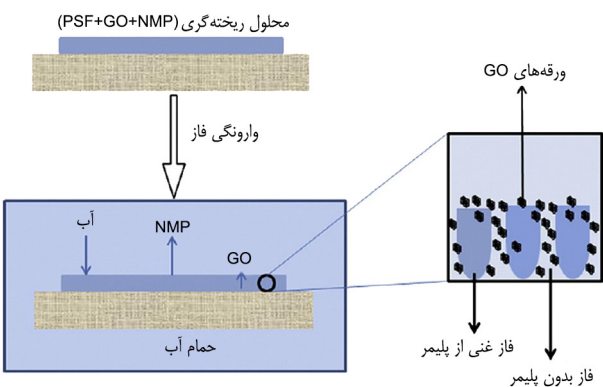
فرافیلترکردن نانوکامپوزیتی PVDF-گرافن اکسید عامل دارشده با APTS و PSF-گرافن اکسید عامل دارشده با ایزوسیانات به ترتیب قابلیت حذف ۵۷٪ و ۹۵٪ آلبومین گاوی را دارند. در حالی که غشای نانوکامپوزیتی PSF-گرافن اکسید عامل دارشده با HPEI قابلیت حذف ۸۵٪ پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) و غشای PVA قابلیت حذف ۹۰٪ PEG را دارد. برهم‌کنش قوی گروه‌های عاملی با شبکه پلیمری باعث می‌شود تا استحکام مکانیکی غشاهای پلیمری اصلاح‌شده با گرافن اکسید عامل دار به طور درخور توجهی بیش از غشای اصلاح‌شده با گرافن اکسید بدون عامل باشد. همچنین، گرافن اکسید عامل دار خواص آب‌دوستی غشا را با القای بارهای منفی افزایش می‌دهد که در نتیجه خواص ضد رسوبی آن را بهبود می‌بخشد (شکل ۶) [۱۷،۳۳].

هیبرید پلی‌الکترولیت-گرافن اکسید از دیگر غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته‌شده در دهه اخیر است [۳۴]. برای این کار، گرافن اکسید اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) با بار سطحی مثبت و پلی‌آکرلیک اسید (PAA) با بار منفی به ترتیب با نیروی الکتروستاتیک بر سطح غشای فرافیلتر پلی‌آکریلونیتریل نشانده شد. برای دست‌یابی به غشای بدون نقص، نانوهیبرید حاصل در محلول پلی‌وینیل‌الکل غوطه‌ور شده و سپس با استفاده از گلو تارآلدئید اتصالات عرضی ایجاد شد (شکل ۷). نفوذپذیری آب در این غشا ۹۹/۵٪ و حذف رنگ (cr) congo red در این غشا ۸/۴ kg/m<sup>2</sup>hMPa بود. این غشا مشخصات نانوفیلتر خوبی را برای حذف یون‌های تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی نشان داد. مقدار حذف یون سدیم و منیزیم در این غشا به ترتیب ۴۳/۲٪ و ۹۲/۶٪ گزارش شده است.

در برخی پژوهش‌ها، اثر نانورقه‌های گرافن اکسید بدون عامل بر شبکه پلیمری غشا بررسی شد. تاکنون غشاهای نانوفیلتر

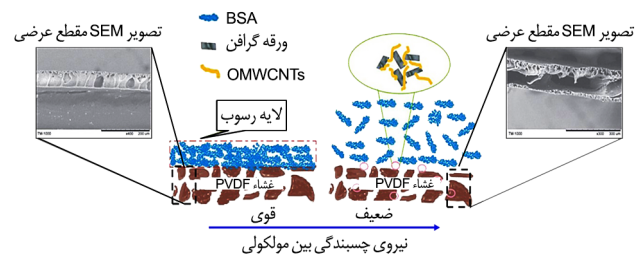
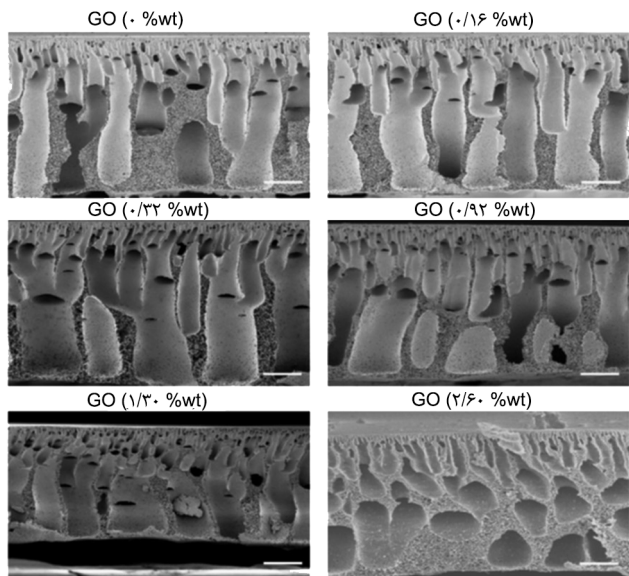


شکل ۶- فرایند آماده‌سازی غشای هیبریدی PES/HPEI-GO: (مرحله ۱) آماده‌سازی و اصلاح GO، (مرحله ۲) آماده‌سازی غشا و در سمت چپ، تصویر SEM از مقطع عرضی و سطح غشای اصلاح‌شده [۱۷].



شکل ۸- فرایند آماده‌سازی غشای GO/PSF/NMP [۱۵].





شکل ۹- نمایی از سازوکار ضد رسوب غشای اصلاح شده و نشده [۱۸].

به افزایش آب دوستی و خاصیت ضد رسوبی غشا منجر شوند [۱۸].

### سازوکار اثر گرافن اکسید بر ساختار و عملکرد غشای پلیمری

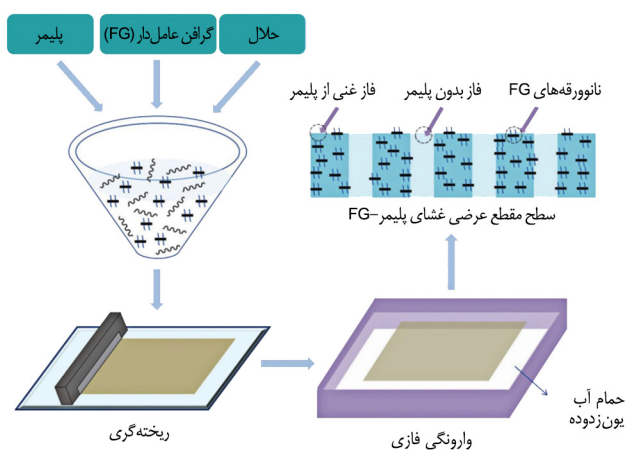
گزینش پذیری و نفوذپذیری غشا به ساختار و مقدار تخلخل و اندازه حفره‌ها بستگی دارد. غشای آرمانی باید حفره‌های استوانه‌ای یکنواخت با چگالی زیاد داشته باشد. در واقعیت به دلیل محدودیت ذاتی مواد و دشواری کنترل دقیق فرایند ساخت، غشاهای تهیه شده با روش وارونگی فاز، منافذ حباب مانند متعدد با توزیع اندازه غیریکنواخت دارند. شکل ۱۰ نمایی از ساخت غشای نانوکامپوزیتی پلیمر-گرافن اکسید را با روش وارونگی فاز نشان می‌دهد. گرافن اکسید با تغییر در سرعت تبادل حلال و غیرحلال و به دنبال آن جدایش فاز در فرایند وارونگی فاز محلول پلیمری، ساختار متخلخل غشای حاصل را تغییر می‌دهد [۲،۱۱].

شکل ۱۱ ساختار مقطع عرضی غشای پلیمری را در مجاورت درصد‌های مختلفی از گرافن اکسید نشان می‌دهد. افزودن مقدار کمی گرافن اکسید به محلول پلیمری مانند PVDF و PSF باعث افزایش آب دوستی و در پی آن افزایش سرعت جدایش فاز

شکل ۱۱- تصویر SEM از مقطع عرضی غشای پلیمری با درصد‌های مختلف گرافن اکسید [۱۴].

می‌شود. مقطع عرضی غشای حاصل از جدایش فاز با سرعت زیاد، دارای حفره‌های بزرگ انگشت مانند است که شار عبوری از آن را افزایش می‌دهد. در هر حال، با افزایش بیشتر غلظت گرافن اکسید در محلول پلیمری (معمولاً بیش از ۱٪ وزنی)، گرانیوی محلول پلیمری به طور درخور توجهی افزایش می‌یابد که باعث کاهش سرعت جدایش فاز می‌شود. در این حالت، اندازه حفره‌های انگشت مانند کاهش و تخلخل‌ها بیشتر شکل اسفنجی می‌یابند و ضخامت لایه متراکم رویی نیز افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، شار عبوری از غشای حاصل از این شرایط، کم خواهد بود. شایان ذکر است، در بعضی مواقع افزایش بیش از حد گرافن اکسید به محلول پلیمری باعث ایجاد انبوه‌ها و ترک در سطح پلیمری و کاهش مقدار نمک زدایی می‌شود [۲،۱۱،۱۴].

افزون بر تغییر ساختار متخلخل، افزایش شار غشا با افزودن گرافن اکسید می‌تواند به دلیل برقراری پیوند هیدورژنی مولکول‌های آب با گروه‌های عاملی گرافن اکسید باشد که به افزایش سرعت عبور آب از غشا منجر می‌شود. همچنین، وجود نانورقه وجود می‌تواند فشردگی زنجیرهای پلیمری را از بین برد و حجم حفره و شار آب را افزایش دهد. فاصله بین لایه‌ای ورقه‌های گرافن اکسید نیز می‌تواند به عنوان کانالی برای عبور آب باشد. البته فاصله بین لایه‌ها به شرایط سنتز گرافن اکسید و نوع گروه‌های عاملی نیز بستگی دارد. کنترل شرایط بین لایه‌ها، مقدار حذف نمک در غشا را نیز بهبود می‌دهد.

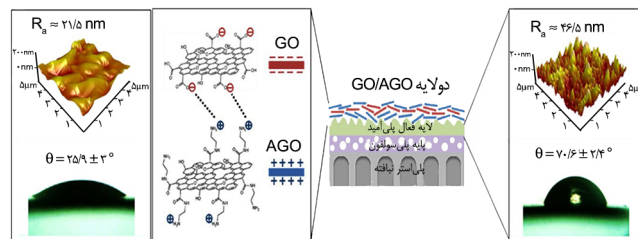


شکل ۱۰- فرایند ساخت غشای پلیمری با گرافن اکسید [۱۱].

زیاد گرافن اکسید نیز باعث افزایش استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی غشای نانوکامپوزیتی پلیمر-گرافن اکسید می‌شود. همچنین، گروه‌های عاملی گرافن اکسید با ایجاد محدودیت در حرکت زنجیرهای پلیمری بر افزایش استحکام مکانیکی غشا اثرگذار هستند.

### نتیجه‌گیری

گرافن اکسید را می‌توان به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست، سطح به حجم زیاد، خاصیت ضد میکروب و استحکام مکانیکی زیاد در سطح یا شبکه پلیمری غشاهای متداول (میکروفیلتر، فرافیلتر، نانوفیلتر و اسمز معکوس) برای بهبود عملکرد آن‌ها به کار برد. به طور کلی، اصلاح سطح غشاها به طور غیردرجا با روش خودگردایش لایه به لایه پس از سنتز غشا انجام می‌گیرد. غشای نانوکامپوزیتی گرافن اکسید نیز معمولاً به طور درجا در حین سنتز غشا با روش وارونگی فاز ساخته می‌شود. اثر گرافن اکسید بر ساختار متخلخل مقطع عرضی، زبری سطح، آب‌دوستی، استحکام مکانیکی و گرمایی غشا به غلظت آن بستگی دارد. گرافن اکسید با غلظت کم باعث ایجاد حفره‌های بزرگ انگشت‌مانند در مقطع عرضی غشا می‌شود و مقدار آب‌دوستی غشا را افزایش می‌دهد که باعث افزایش شار آب عبوری از غشا می‌شود. اما افزایش غلظت بیش از حد معینی به واسطه افزایش گرانیوی محلول پلیمری و کاهش سرعت جدایش فاز، باعث کاهش اندازه حفره‌ها و افزایش ضخامت لایه متراکم رویی و در نتیجه کاهش مقدار شار آب عبوری می‌شود. زبری سطح غشا نیز در غلظت‌های کم گرافن اکسید کاهش می‌یابد، باعث افزایش خاصیت ضد رسوبی می‌شود و در غلظت‌های زیاد آن، زبری افزایش می‌یابد. بنابراین، گرافن اکسید در غلظت‌های کم می‌تواند باعث بهبود شار آب عبوری، استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی، خاصیت ضد رسوبی، مقاومت در برابر کلر و مقدار نمک‌زدایی شود. اما افزایش بیش از حد گرافن اکسید به دلیل ایجاد انبوهه در محلول پلیمری، نواقصی را در غشای پلیمری ایجاد می‌کند که می‌تواند باعث تضعیف عملکرد و مشخصه‌های غشای پلیمری شود.



شکل ۱۲- نمایی از غشای پلی‌آمیدی اصلاح شده با گرافن اکسید: تصویر AFM و زاویه تماس (الف) لایه پلی‌آمیدی اصلاح نشده و (ب) غشای پلی‌آمیدی پوشش یافته با گرافن اکسید [۶].

تغییر خاصیت ضد رسوبی غشا با وجود گرافن اکسید نیز می‌تواند به دلیل تغییر زبری سطح غشا، افزایش آب‌دوستی و سطح به حجم باشد. گرافن اکسید با گروه‌های عاملی آب‌دوست در سطح غشا با ایجاد بار سطحی منفی باعث دفعه الکتروستاتیک رسوب می‌شود. تغییر زبری سطح به غلظت گرافن اکسید بستگی دارد. زبری سطح در غلظت‌های کم گرافن اکسید کاهش می‌یابد. افزایش بیشتر گرافن اکسید باعث افزایش زبری سطح می‌شود. شکل ۱۲ نمایی از غشای پلی‌آمیدی اصلاح شده با گرافن اکسید و مقدار زبری سطح نمونه پیش و پس از اصلاح را نشان می‌دهد. کاهش زبری در غلظت‌های کم گرافن اکسید به دلیل دخالت گرافن اکسید در پلیمر شدن بین سطحی و افزایش زبری در غلظت‌های زیاد آن به دلیل انبوهش است. هر قدر زبری سطح کمتر باشد، احتمال چسبندگی رسوب به سطح غشا کمتر می‌شود. شایان ذکر است، گرافن اکسید به طور ذاتی خاصیت ضد میکروب دارد. این ماده می‌تواند با تخریب فیزیکی، انتقال بار، چسبندگی به سطح سلول و تولید گونه‌های فعال اکسیژن باعث مرگ باکتری شود [۶، ۱۱].

افزایش مقاومت به کلر با افزودن گرافن اکسید به غشاهای پلی‌آمید نیز می‌تواند به دلیل برقراری پیوند هیدروژنی میان گروه‌های عاملی گرافن اکسید و گروه آمید در پلی‌آمید باشد. این پیوند مانع جایگزینی هیدروژن آمید با کلر می‌شود که مقاومت به کلر را افزایش می‌دهد. افزون بر این، گرافن اکسید به دلیل داشتن گروه‌های فنولی، مانند یک سد عمل می‌کند و قابلیت زدایش رادیکال کلر را دارد.

مدول یانگ زیاد، استحکام کششی، نسبت ابعادی و پایداری

## مراجع

1. Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., and Seal S., Graphene Based Materials: Past, Present and Future, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 1178-1271, 2011.
2. Hegab H.M. and Zou L., Graphene Oxide-assisted Membranes: Fabrication and Potential Applications in De salination and Water Purification, *J. Membr. Sci.*, **484**, 95-106, 2015.
3. Qian Y., Zhang X., Liu C., Zhou C., and Huang A., Tuning Interlayer Spacing of Graphene Oxide Membranes with Enhanced Desalination Performance, *Desalination*, **460**, 56-63, 2019.
4. Han R. and Wu P., High-performance Graphene Oxide Nanofiltration Membrane with Continuous Nanochannels Prepared by the In Situ Oxidation of MXene, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 6475-6481, 2019.
5. Wang C.-Y., Zeng W.-J., Jiang T.-T., Chen X., and Zhang X.-L., Incorporating Attapulgite Nanorods into Graphene Oxide Nanofiltration Membranes for Efficient Dyes Wastewater Treatment, *Separ. Purif. Technol.*, **214**, 21-30, 2019.
6. Choi W., Choi J., Bang J., and Lee J.-H., Layer-by-layer Assembly of Graphene Oxide Nanosheets on Polyamide Membranes for Durable Reverse-osmosis Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 12510-12519, 2013.
7. Wang X., Wang X., Xiao P., Li J., Tian E., Zhao Y., and Ren Y., High Water Permeable Free-standing Cellulose Triacetate/Graphene oxide Membrane with Enhanced Antibiofouling and Mechanical Properties for Forward Osmosis, *Colloids Surf. A*, **508**, 327-335, 2016.
8. Zhao C., Xu X., Chen J., and Yang F., Optimization of Preparation Conditions of Poly(vinylidene fluoride)/Graphene Oxide Microfiltration Membranes by the Taguchi Experimental Design, *Desalination*, **334**, 17-22, 2014.
9. Nair R., Wu H., Jayaram P., Grigorieva I., and Geim A., Unimpeded Permeation of Water Through Helium-leak-tight Graphene-based Membranes, *Science*, **335**, 442-444, 2012.
10. Fane A., Membranes for Water Production and Wastewater Reuse, *Desalination*, **106**, 1-9, 1996.
11. Das C. and Gebru K.A., *Polymeric Membrane Synthesis, Modification, and Applications: Electro-spun and Phase Inverted Membranes*, 1st ed., CRC and Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, 100-169, 2018. DOI: 10.1201/9780429505065.
12. Marjani A., Nakhjiri A.T., Adimi M., Jirandehi H.F., and Shirazian S., Effect of Graphene Oxide on Modifying Polyethersulfone Membrane Performance and Its Application in Wastewater Treatment, *Sci. Rep.*, **10**, 1-11, 2020.
13. Jaleh B., Zare E., Azizian S., Qanati O., Nasrollahzadeh M., and Varma R.S., Preparation and Characterization of Polyvinylpyrrolidone/Polysulfone Ultrafiltration Membrane Modified by Graphene Oxide and Titanium Dioxide for Enhancing Hydrophilicity and Antifouling Properties, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 1-11, 2019.
14. Lee J., Chae H.-R., Won Y.J., Lee K., Lee C.-H., Lee H.H., and Lee J.-M., Graphene Oxide Nanoplatelets Composite Membrane with Hydrophilic and Antifouling Properties for Wastewater Treatment, *J. Membr. Sci.*, **448**, 223-230, 2013.
15. Ganesh B., Isloor A.M., and Ismail A.F., Enhanced Hydrophilicity and Salt Rejection Study of Graphene Oxide-Polysulfone Mixed Matrix Membrane, *Desalination*, **313**, 199-207, 2013.
16. Zhao H., Wu L., Zhou Z., Zhang L., and Chen H., Improving the Antifouling Property of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Incorporation of Isocyanate-treated Graphene Oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 9084-9092, 2013.
17. Yu L., Zhang Y., Zhang B., Liu J., Zhang H., and Song C., Preparation and Characterization of HPEI-GO/PES Ultrafiltration Membrane with Antifouling and Antibacterial Properties, *J. Membr. Sci.*, **447**, 452-462, 2013.
18. Zhang J., Xu Z., Shan M., Zhou B., Li Y., Li B., and Qian X., Synergetic Effects of Oxidized Carbon Nanotubes and Graphene Oxide on Fouling Control and Anti-fouling Mechanism of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **448**, 81-92, 2013.
19. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., and Zangeneh H., Preparation of a Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *J. Membr. Sci.*, **453**, 292-301, 2014.
20. Shi Y., Li C., He D., Shen L., and Bao N., Preparation of Graphene Oxide-Cellulose Acetate Nanocomposite Membrane for High-flux Desalination, *J. Mater. Sci.*, **52**, 13296-13306, 2017.
21. Ilyas H., Shawuti S., Siddiq M., Niazi J.H., and Qureshi A.,

- PEG Functionalized Graphene Oxide-silver Nano-additive for Enhanced Hydrophilicity, Permeability and Fouling Resistance Properties of PVDF-co-HFP Membranes, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **579**, 123646, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123646
22. Kim S.G., Hyeon D.H., Chun J.H., Chun B.-H., and Kim S.H., Novel Thin Nanocomposite RO Membranes for Chlorine Resistance, *Desalin. Water Treat.*, **51**, 6338-6345, 2013.
23. Gao Y., Hu M., and Mi B., Membrane Surface Modification with TiO<sub>2</sub>-Graphene Oxide for Enhanced Photocatalytic Performance, *J. Membr. Sci.*, **455**, 349-356, 2014.
24. Hung W.-S., An Q.-F., De Guzman M., Lin H.-Y., Huang S.-H., Liu W.-R., and Lai J.-Y., Pressure-assisted Self-assembly Technique for Fabricating Composite Membranes Consisting of Highly Ordered Selective Laminate Layers of Amphiphilic Graphene Oxide, *Carbon*, **68**, 670-677, 2014.
25. Perreault F., Tousley M.E., and Elimelech M., Thin-film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **1**, 71-76, 2013.
26. Modi A. and Bellare J., Copper Sulfide Nanoparticles/Carboxylated Graphene Oxide Nanosheets Blended Polyethersulfone Hhollow Fiber Membranes: Development and Characterization for Efficient Separation of Oxybenzone and Bisphenol A from Water, *Polymer*, **163**, 57-67, 2019.
27. Zhao C., Xu X., Chen J., and Yang F., Effect of Graphene Oxide Concentration on the Morphologies and Antifouling Properties of PVDF Ultrafiltration Membranes, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 349-354, 2013.
28. Ghaseminezhad S.M., Barikani M., and Salehirad M., Development of Graphene Oxide-Cellulose Acetate Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane for Seawater Desalination, *Compos. Part B*, **161**, 320-327, 2019.
29. Uddin M.E., Layek R.K., Kim H.Y., Kim N.H., Hui D., and Lee J.H., Preparation and Enhanced Mechanical Properties of Non-covalently-Functionalized Graphene Oxide/cellulose Acetate Nanocomposites, *Compos. Part B*, **90**, 223-231, 2016.
30. Kabiri R. and Namazi H., Nanocrystalline Cellulose Acetate (NCCA)/Graphene Oxide (GO) Nanocomposites with Enhanced Mechanical Properties and Barrier Against Water Vapor, *Cellulose*, **21**, 3527-3539, 2014.
31. Ionita M., Crica L.E., Voicu S.I., Pandele A.M., and Iovu H., Fabrication of Cellulose Triacetate/Graphene Oxide Porous Membrane, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 350-357, 2016.
32. Xu Z., Zhang J., Shan M., Li Y., Li B., Niu J., and Qian X., Organosilane-Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Antifouling and Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **458**, 1-13, 2014.
33. Xu C., Cui A., Xu Y., and Fu X., Graphene Oxide-TiO<sub>2</sub> Composite Filtration Membranes and Their Potential Application for Water Purification, *Carbon*, **62**, 465-471, 2013.
34. Wang N., Ji S., Zhang G., Li J., and Wang L., Self-assembly of Graphene Oxide and Polyelectrolyte Complex Nanohybrid Membranes for Nanofiltration and Pervaporation, *Chem. Eng. J.*, **213**, 318-329, 2012.