



اثر نقاط کوانتومی اکسید گرافن عامل دار شده با اسید سولفونیک بر عملکرد نمک زدایی غشای نانوفیلتراسیون چندسازه‌ی لایه نازک

سمانه مظفری*

گروه علوم پایه، دانشکده علوم دریا، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، شهر چابهار، استان سیستان و بلوچستان، ایران

چکیده: در این مطالعه، غشاهای نانوفیلتراسیون چندسازه‌ی لایه نازک (TFC/NF) به‌روش پلیمریزاسیون سطحی بین مونومرهای پیرازین، تری‌مزوئیل کلرید و نقاط کوانتومی اکسید گرافن (GOQD) یا GOQD عامل‌دار شده با اسید سولفونیک (SO_3H) به‌عنوان اصلاح‌کننده‌های آب‌دوست تهیه شدند. ریخت‌شناسی سطح و آب‌دوستی غشاهای تهیه شده به‌ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و اندازه‌گیری زاویه تماس آب مورد مطالعه قرار گرفتند. آنالیزها سطح زبر با آب‌دوستی بیشتری را برای غشاهای اصلاح‌شده در مقایسه با غشای TFC خالص نمایش دادند. همچنین، عملکرد جداسازی غشاها با استفاده از سیستم فیلتراسیون جریان متقاطع برای محلول‌های نمک مختلف مورد بررسی قرار گرفت. غشای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با $0/006$ درصد وزنی GOQD، بهترین عملکرد جداسازی را برای دو نمک NaCl و Na_2SO_4 به‌ترتیب $94/3\%$ و $38/2\%$ نشان داد. در مقابل، بیشترین شار عبور آب برای دو نمک ذکر شده در بالا به‌ترتیب $60/1 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ و $63/1 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ برای غشای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با $0/004$ درصد وزنی GOQD به‌دست آمد. مقاومت در برابر رسوب غشاها نیز با استفاده از پروتئین آلبومین سرم گاوی (BSA) به‌عنوان عامل رسوب‌کننده، بر اساس کاهش شار آب در طول فرایند فیلتراسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از بهینه‌سازی غشای نانوفیلتراسیون با GOQD، غشای اصلاح شده با GOQD- SO_3H با درصد وزنی مشابه نیز ساخته شد و مشخص شد که وجود GOQD- SO_3H در لایه پلی‌آمید، خاصیت ضد گرفتگی غشا را نسبت به غشای TFC خالص و غشای حاوی GOQD بهبود می‌بخشد. در مجموع، این مطالعه نشان می‌دهد که عملکرد جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون را می‌توان به‌طور موثری از طریق تنظیم گروه‌های عاملی مختلف بر سطح GOQD تغییر داد.

واژگان کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون چندسازه‌ی لایه نازک، نقاط کوانتومی اکسید گرافن عامل‌دار شده با اسید سولفونیک، عملکرد نمک‌زدایی، خاصیت ضد گرفتگی، لایه پلی‌آمید.

s.mozaffari@cmu.ac.ir

خاک رس و نانوذرات پلی الکترولیت، در فرایند نمک‌زدایی آب مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند [۸-۶].

در میان نانومواد پرکننده، اکسید گرافن^۱ (GO) به دلیل خواص خاصی مانند داشتن ضخامت در حد یک اتم و وجود گروه‌های عاملی هیدروژن به‌عنوان پرکننده در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده شده است [۹]. مقالات بسیاری گزارش داده‌اند که درصد نفوذپذیری آب به درون غشا و بازده جداسازی املاح و نمک‌های موجود در آب، با افزودن اکسید گرافن به لایه انتخاب‌پذیر پلی‌آمید^۲ (PA) افزایش می‌یابد [۹]. اما نانورقه‌های اکسید گرافن نمی‌توانند به‌طور یکنواخت درون غشا پخش شوند و این عامل عملکرد غشا را محدود می‌سازد [۱۰]. برای پراکندگی یکنواخت نانورقه‌های GO، کانگ و همکاران نانورقه‌های اکسید گرافن سولفات شده (SGO) را سنتز و از آن‌ها در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون به‌عنوان پرکننده استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردند که خصوصیات غشایی نانوفیلتراسیون لایه نازک^۳ (TFN)، مانند: آب‌دوستی، زبری سطح، چگالی بار، نفوذپذیری آب و قابلیت ضدگرفتگی غشا به میزان نانورقه‌های SGO افزوده شده به غشا بستگی دارد [۱۰]. همچنین زبری غشا پس از افزوده شدن ۰/۳ درصد از اکسید گرافن سولفات شده به لایه انتخاب‌پذیر افزایش یافت. همچنین نفوذپذیری آب به درون غشا با ۰/۳ درصد نانوپرکننده تا ۸۷/۳ درصد بهبود یافت و توانایی جداسازی نمک $MgSO_4$ از آب به ۹۵ درصد رسید [۱۰]. ما و همکاران نیز جهت افزایش میزان نفوذپذیری آب، عملکرد جداسازی مطلوب و کاهش گرفتگی غشا، اکسید گرافن را با زنجیره زویتریونیک پلی (سولفوبتاین متاکریلات)^۴ (PSBMA) عامل‌دار کردند. در مقایسه با GO خالص، به‌کارگیری ۳ درصد وزنی PSBMA-GO درون لایه PA، افزایش دو برابری در نفوذپذیری آب بدون تغییر در ظرفیت جداسازی املاح و نمک‌ها را نشان داد [۱۱]. در پژوهشی دیگر، یو و همکاران نانوذرات Ag-GOQD را در لایه انتخاب‌پذیر PA برای ساخت یک غشای TFN ضدباکتری قرار دادند. آنالیزها نشان داد که نفوذپذیری آب درون غشا، به غلظت پرکننده‌های Ag-GOQD در لایه PA

آب مهمترین منبع برای حفظ حیات بشر است. با وجود اینکه سه چهارم سطح کره زمین را اقیانوس‌ها و دریاها فرا گرفته است، پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۵۰ یک چهارم جمعیت جهان با کمبود آب آشامیدنی مواجه شوند [۱]. همچنین، بیش از هشتاد درصد فاضلاب‌ها بدون تصفیه در دریاها تخلیه و یا با آب‌های زیرزمینی ترکیب می‌شوند. بنابراین این منابع آب به مرور زمان آلوده شده و جهان برای تامین آب مورد نیاز با مشکلات بیشتری روبه‌رو خواهد شد [۱]. برای مقابله با این مسائل، باید از منابع آب سالم حفاظت شود و تصفیه و نمک‌زدایی از آب دریا به‌طور مداوم صورت گیرد [۲]. نمک‌زدایی، فرایندی است که در آن نمک‌ها و مواد معدنی از منابع شور از جمله آب دریا، فاضلاب و پساب‌های صنعتی جدا می‌شود. به‌طور کلی، دو فن‌آوری عمده برای نمک‌زدایی از آب مورد استفاده قرار می‌گیرد که عبارت‌اند از: نمک‌زدایی حرارتی (تقطیری) و نمک‌زدایی غشایی [۳].

در فرایند نمک‌زدایی حرارتی (تقطیری)، آب شور حرارت داده می‌شود تا بخار آب خالص حاصل شود. اما از آنجایی که برای حرارت دادن به آب، انرژی زیادی مورد نیاز است، در دهه‌های اخیر، استفاده از فن‌آوری نمک‌زدایی به‌روش غشایی به‌علت بازدهی بالا و مصرف انرژی کمتر به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۴]. در نمک‌زدایی به‌روش غشایی، یون‌های حل شده در آب می‌توانند به‌راحتی توسط غشا با روزه‌های بسیار کوچک (قطر روزه‌ها در حد نانومتر) از آب جدا شوند. با این وجود، انتخاب غشایی که بتواند درصد بالایی از نمک‌های موجود در آب را جدا کند و هم‌زمان دارای نفوذپذیری بالایی برای عبور مولکول‌های آب باشد، همواره به‌عنوان یک چالش مورد توجه محققان در این زمینه بوده است [۵].

برای رفع این مشکل، تنظیم خصوصیات فیزیکوشیمیایی از طریق معرفی مواد متخلخل به‌عنوان پرکننده و همچنین جستجوی غشاهای جدید با ویژگی‌های پیشرفته، اولویت اصلی تحقیقات در این زمینه است. تاکنون انواع متفاوتی از نانومواد مانند زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی، مواد بر پایه ترکیبات کربن، گرافن، اکواپورین،

¹ Graphene oxide

² Polyamide

³ Thin film nanofiltration

⁴ Poly (sulfobetaine methacrylate)

وابسته است. یک بهبود ۴۴/۳ درصدی در نفوذپذیری آب به درون غشا، بدون تغییر در جداسازی نمک با افزودن Ag-GOQD ها مشاهده شد. این غشا همچنین خاصیت ضدباکتری خوبی در مقابل *E. Coil* و *S. aureus* که یکی از انواع میکروبها و باکتریها هستند، نشان داد [۱۲].

همانگونه که در بالا اشاره شد، یکی از مشکلات عمده در طراحی غشاهای نانوفیلتراسیون، تجمع پرکنندهها و عدم پخش یکنواخت آنها درون غشا است. همچنین، استفاده از این پرکنندهها سبب تداخل غشا شده بهطوری که نمکها، املاح و رسوبات درون خلل و فرج غشا نفوذ کرده که سبب کاهش شار آب عبوری از غشا می شوند. در این پژوهش، ابتدا غشای کامپوزیتی لایه نازک به روش اسپارش سطحی ساخته می شود. برای این کار سطح غشای اولترافیلتراسیون پلی سولفون که به عنوان غشای پایه مورد استفاده قرار می گیرد، توسط واکنش فاز آبی حاوی پیرازین با فاز آلی حاوی تری مزوئیل کلرید در حضور تری اتیل آمین به عنوان پذیرنده H^+ پوشانده می شود. سپس، غشای پلی آمید با نقاط کوانتومی اکسید گرافن با درصدهای متفاوت آلائیده می شود و اثر افزودن پرکنندههای GOQD بر روی خواص غشا مانند درصد گرفتگی و انسداد و میزان نمک زدایی آن از آب شور مورد ارزیابی قرار می گیرد. به نظر می رسد که سایز ذرات بسیار کوچک GOQDs سبب پخش یکنواخت نانوذرات درون غشای پلی آمید شده و میزان نمک زدایی و تصفیه آب شور را به طور قابل توجهی افزایش دهد. به علاوه، انتظار بر این است که با اتصال گروه عاملی SO_3H به GOQDs، تبادل کاتیونی افزایش یابد، بهطوری که در مقایسه با GOQD درصد نمک بیشتری از آب شور جدا شده و میزان آب شیرین خارج شده از غشای پلی آمید بیشتر شود.

۲- مواد و دستگاهها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، عبارتند از: تری مزوئیل کلرید^۱ (خلوص ۹۸٪، TMC)، تری اتیل آمین (خلوص ۹۹٪)، پلی سولفون، N-هیدروکسی سوکسینیمید^۲ (خلوص ۹۸٪، NHS)، پیرازین (خلوص ۹۹٪)، اتیل-۳-۳-۳-

^۱ Trimesoyl chloride

^۲ N-hydroxysuccinimide

دی متیل آمینو پروپیل) کربن دی ایمید هیدروکلرید^۳ (خلوص ۹۸٪، EDC)، و اسید سولفامیک^۴ (خلوص ۹۸٪، SA) که از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شدند. اتیلن دی آمین تترا استیک اسید^۵ (خلوص ۹۸٪، EDTA)، اسید سولفوریک (خلوص ۹۸٪)، اسید نیتریک (خلوص ۶۵٪)، هیدروکسید سدیم، n-هگزان، گرافیت، دی متیل فرمامید^۶ (DMF) و بی کربنات سدیم خریداری شده از شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین کیسه دیالیز از شرکت ایرانی امیران بیوتکنولوژی تهیه شد.

سایز نانوذرات GOQDs و $GOQDs-SO_3H$ ، ویژگیهای سطحی و ریخت شناسی غشاها با استفاده از دستگاههای میکروسکوپ الکترونی عبوری^۷ (TEM) مدل CM120 ساخت کشور هلند و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۸ (FE-SEM) ساخت شرکت TE-SCAN انجام شدند. برای مطالعه ساختار مولکولی و تعیین گروههای عاملی نانوپودرها از طیف سنجی انتقال فوریه فروسرخ^۹ (FTIR) مدل AVATAR شرکت سازنده Thermo, USA استفاده شد. برای بررسی ساختار بلوری نانوذرات دستگاه پراش پرتو ایکس^{۱۰} (XRD) مدل PHILIPS ساخت کشور هلند مورد استفاده قرار گرفت.

۱-۲ ارزیابی عملکرد غشاهای ساخته شده

سیستم اندازه گیری زاویه تماس مدل OCA 15 plus ساخت شرکت Dataphysics میزان آب دوستی غشاها با درصدهای متفاوت پرکننده را سنجید و برای هر غشا میانگین سه بار آزمایش مربوط به زاویه تماس قطره آب بر سطح غشا گزارش داده شد.

برای بررسی غشاها با نانوپرکنندههای متفاوت از سیستم فیلتراسیون با جریان متقاطع استفاده شد. هر غشا با سطح موثر ۳۶ سانتی متر مربع تحت فشار ۱/۵ مگاپاسگال در تماس با آب

^۳ 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride

^۴ Sulfamic acid

^۵ Ethylenediaminetetraacetic acid

^۶ Dimethylformamide

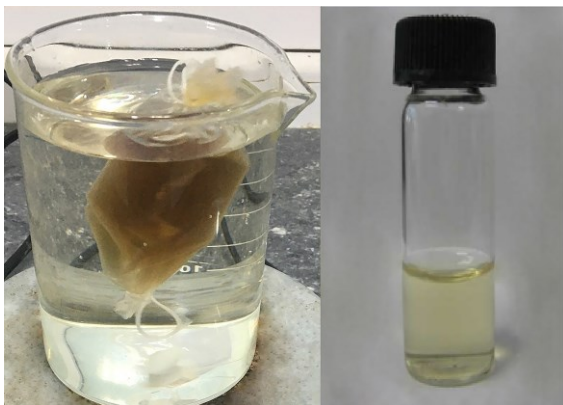
^۷ Transmission electron microscopy

^۸ Field emission scanning electron microscopy

^۹ Fourier transform infrared spectroscopy

^{۱۰} X-ray powder diffraction

لایه‌های نازکی از گرافیت در محلول تشکیل شوند [۱۵]. محلول اسیدی حاوی نانوذرات سوسپانسه شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در حمام روغن به مدت ۱۲ ساعت تحت بازروانی قرار گرفت. پس از ۱۲ ساعت به آرامی تا دمای محیط سرد شد. در مرحله بعدی، محلول با آب مقطر رقیق شد و درون کیسه دیالیز به مدت دو روز قرار گرفت تا یون‌های اسیدی از آن جدا شوند. محلول فیلتر شده با استفاده از هیدروکسید سدیم رقیق شده در آب مقطر روی ۸ تنظیم شد. محلول حاوی GOQDs دوباره در کیسه دیالیز به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت تا همه یون‌های نمک از آن خارج شوند. رسوب زرد رنگ حاصل در آن خلا خشک شد. شکل ۱ محلول آبی GOQDs را نشان می‌دهد. همچنین، کیسه‌های دیالیز پیش از استفاده در محلول ۱۰ میلی‌مولار بی‌کربنات سدیم و ۱۰ میلی‌مولار Na₂EDTA که PH آن روی ۸ تنظیم شده بود، به ترتیب به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده شدند.



شکل ۱: تهیه محلول آبی GOQD بعد از قرار گرفتن در کیسه دیالیز

۳-۲ تهیه نقاط کوانتومی GOQDs-SO₃H

۱/۷ گرم NHS و ۲/۸ گرم EDC به ۵۰ میلی‌لیتر نقاط کوانتومی اکسید گرافن (۱۰ mg/ml) در دمای صفر درجه سانتی‌گراد افزوده شد و به مدت ۲ ساعت تحت چرخش قرار گرفت. سپس ۰/۵ گرم SA به محلول بالا افزوده شد و به مدت ۱۲ ساعت دیگر در دمای محیط تحت چرخش قرار گرفت. پس از ۱۲ ساعت، محلول سانتریفیوژ شد و رسوب GOQD-SO₃H به دست آمد [۱۶].

بدون یون قرار گرفت تا یکپارچه و فشرده گردد و شار پایداری از آن خارج شود. سپس، محلول‌های خوراک حاوی Na₂SO₄، MgSO₄، MgCl₂ و NaCl هر یک با غلظت‌های ۱ mg l⁻¹ به ترتیب درون مخزون افزوده شد. فشار عملیاتی به ۱ مگاپاسکال کاهش یافت و میزان دفع نمک و پس‌زنی غشا (R) و شار عبوری آب از غشا (J) از روابط زیر به دست آمدند [۱۳]:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، c_p غلظت نمک در محلول عبوری از غشا و c_f غلظت نمک در محلول خوراک است.

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

V حجم شار عبوری از غشا بر حسب لیتر (l)، A مساحت سطح موثر غشا بر حسب متر مربع (m²) و Δt مدت زمان فرایند جدا سازی بر حسب ساعت (h) است. لازم به ذکر است که مقادیر اندازه‌گیری شده R و J برای هر نمونه به طور متوسط برای ۳ بار آزمایش گزارش داده شده است.

برای بررسی خواص ضدگرفتگی، محلول خوراک Na₂SO₄ (۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به همراه پروتئین آلبومین سرم گاوی^۱ (۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، BSA) به عنوان محلول خوراک به مدت ۶۰ ساعت از غشا عبور داده شد و خاصیت ضدگرفتگی غشاهای تهیه شده بر اساس میزان کاهش شار در طی فیلتراسیون BSA/Na₂SO₄ پیش‌بینی شد.

۳- روش ساخت

۳-۱ تهیه نقاط کوانتومی اکسید گرافن (GOQDs)

GOQDs به روش پوسته پوسته شدن (ورقه ورقه شدن) با استفاده از التراسونیک و به کمک گرما تهیه شدند [۱۴]. ۲۰۰ میلی‌گرم پودر گرافیت در مخلوطی از اسید سولفوریک و اسید نیتریک به ترتیب به نسبت ۳ به ۱ (۶۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک و ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک) ریخته شد و به مدت ۳ ساعت تحت التراسونیک (۱۰۰۰ وات) قرار گرفت. سپس، پرتو فرابنفش به مدت ۲۰ دقیقه به آن تابانده شد تا پیوندها تا حد امکان شکسته شده و

¹ Bovine serum albumin

۳-۳ ساخت غشای پایه پلی‌سولفون

بسیار مورد استفاده در این پژوهش بسیار متداول پلی‌سولفون است که از آن در ساخت غشا به‌عنوان زیربنا (پایه) استفاده می‌شود. برای تهیه غشای پایه، محلول DMF حاوی ۱۸ درصد پلی‌سولفون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شد تا محلول یکنواختی به دست آید. سپس برای تولید غشای بدون نقص و چروکیدگی محلول بسیار تحت التراسونیک قرار گرفت تا حباب‌های موجود درون آن به‌طور کامل خارج شوند. محلول بسیاری با استفاده از یک فیلم‌کش که تیغه آن در ضخامت ۳۰۰ میکرومتر تنظیم شده بود بر روی سطح کاملاً صاف شیشه کشیده شد. در ادامه، پس از لایه‌نشانی غشای بسیاری بر روی شیشه، با قرار گرفتن مجموعه درون حمام انعقاد (آب مقطر) غشای پایه سفید رنگ پلی‌سولفون ظاهر شد. غشای حاصل شده به مدت ۲۴ ساعت درون حمام انعقاد باقی ماند تا حلال DMF به‌طور کامل از آن خارج شود و ریخت‌شناسی آن تثبیت شود. در نهایت، فیلم‌ها در ابعاد 10 cm^2 و $5 \times$ برش داده شدند تا جهت بسیاری سطحی مورد استفاده قرار گیرند. برای انجام واکنش بسیاری سطحی، باید دو محلول آبی و آلی تهیه شوند. محلول آبی حاوی ۲ درصد وزنی پیرازین و ۰/۶ درصد وزنی تری‌اتیل‌آمین و محلول آلی حاوی ۰/۴ درصد وزنی تری‌مزوئیل کلرید در حلال n-هگزان ساخته شدند. ذکر این نکته ضروری است که محلول آلی باید در هر مرحله تازه تهیه گردد، زیرا تری‌مزوئیل کلرید در مجاورت رطوبت هوا بسیار واکنش‌پذیر است و می‌تواند به دایمر، تریمر و حتی بسیار تبدیل شود [۱۷].

جهت تهیه غشای نانوفیلتراسیون بر روی غشای پایه پلی‌سولفون، غشای پایه به مدت پنج دقیقه در محلول آبی قرار گرفت تا محلول آبی درون خلل و فرج غشا نفوذ کند. سپس غشا از محلول آبی خارج شد و محلول آبی اضافی با استفاده از غلتک نرمی از آن خارج شد. در مرحله بعد، غشای اشباع شده از محلول آبی بر روی شیشه قرار گرفت و کل مجموعه به مدت یک دقیقه درون محلول آلی غوطه‌ور شد. بلافاصله با قرار گرفتن غشا در محلول آلی، بسیاری تراکمی در سطح مشترک بین غشا و فاز آلی اتفاق می‌افتد. غشاهای نانوفیلتراسیون تهیه شده با n-هگزان شستشو داده شدند تا ناخالصی‌های باقیمانده از آن‌ها خارج شوند و جهت بسیاری بیشتر در دمای ۷۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده

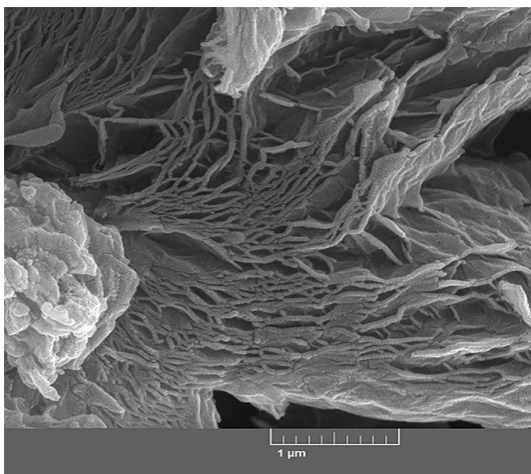
شدند و سپس، تا پیش از استفاده در آب مقطر نگهداری شدند [۱۸].

GOQDs با درصدهای متفاوت (۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد وزنی) در محلول آبی پیرازین، درون غشای نانوفیلتراسیون گنجانده شدند. پس از بهینه شدن غشای اصلاح شده با GOQDs، GOQDs عامل‌دار شده با SO_3H نیز به همین شیوه به غشای نانوفیلتراسیون افزوده شد.

۴- نتایج و بحث

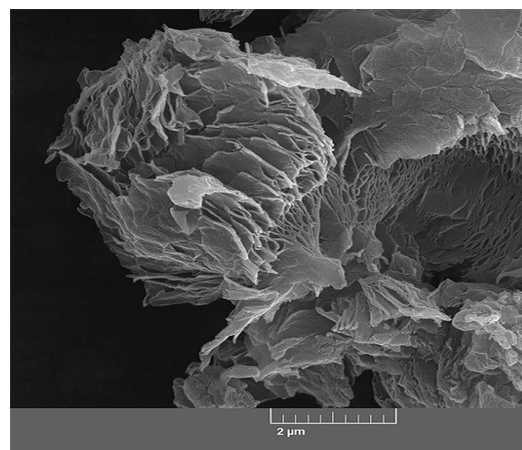
۴-۱ مشخصه‌یابی نانوذرات کوانتومی سنتز شده

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر گرافیتی که برای تهیه GOQDs مورد استفاده قرار گرفت، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل مشخص است، در بعضی از قسمت‌ها صفحات گرافیت به‌صورت ورقه‌های نازکی از یکدیگر جدا و در بعضی دیگر از مناطق، ورقه‌ها بر روی همدیگر انباشته شده‌اند. همچنین، تصاویر TEM نانوذرات سنتز شده از پودر گرافیت در شکل ۳ نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی کربنی دارای شکل کروی هستند و میانگین سایز ذرات برای هر دو نقاط کوانتومی کربنی از ۱۰ نانومتر کمتر است.



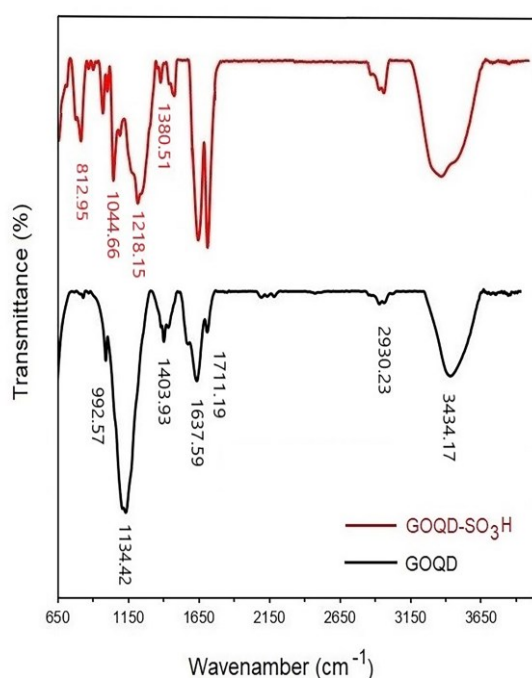
(الف)

مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ ، $O-C=O$ ، $C-O$ ، $-CHO$ ، $C-H$ و $O-H$ نشان می‌دهد [۲۰ - ۱۸]. وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار قطبی مانند کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح GOQDS برای آبدوستی، پراکندگی در محلول آبی و تولید بار سطحی منفی بر روی نقاط کوانتومی بسیار مفید است [۲۱]. برای $GOQD-SO_3H$ نوارها در 812.95 و 1044.66 (cm^{-1}) مربوط به ارتعاشات کششی $(S=O)$ و $(S-O)$ و نوارها در 1218.15 و 1380.51 (cm^{-1}) مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن $O=S-O$ هستند [۲۲ و ۲۳].



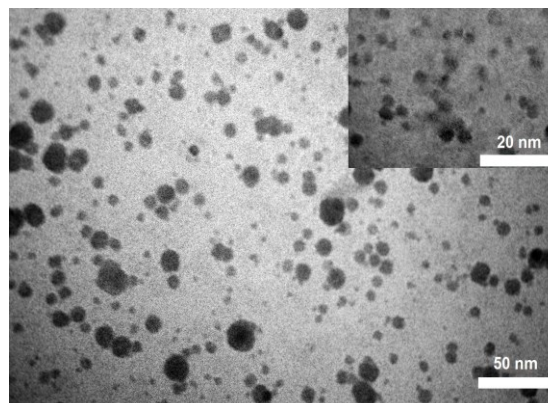
(ب)

شکل ۲: تصاویر FE-SEM از گرافیت مورد استفاده برای ساخت GOQDS در بزرگنمایی‌های متفاوت (الف) $1 \mu m$ (ب) $2 \mu m$

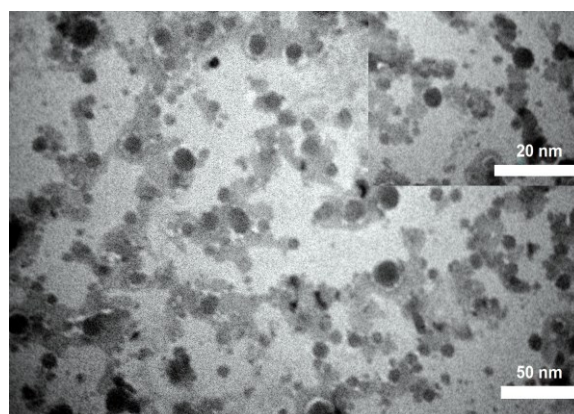


شکل ۴: طیف FTIR نقاط کوانتومی کربنی

الگوی پراش پرتو ایکس GOQDS پهنای پیکی را در $2\theta = 24^\circ$ مطابق با فاصله بین لایه‌ای تقریباً 0.34 nm نشان می‌دهند (شکل ۵). به‌طور کلی نانوصفحات گرافن دارای میانگین ارتفاع (ضخامت) $1/2 \text{ nm}$ هستند. GOQD سنتز شده در این مطالعه نیز در همان محدوده قرار می‌گیرند، به این معنی که دارای $1-3$ لایه ورقه‌ای شکل GO هستند [۲۴]. $GOQD-SO_3H$ ها نیز الگوی پراش مشابهی را با GOQD نشان می‌دهد که مشخص می‌کند که در طی فرایند سولفوناسیون GOQD ها، ساختار و فاصله بین لایه‌ها تغییر نکرده است [۲۵].



(الف)



(ب)

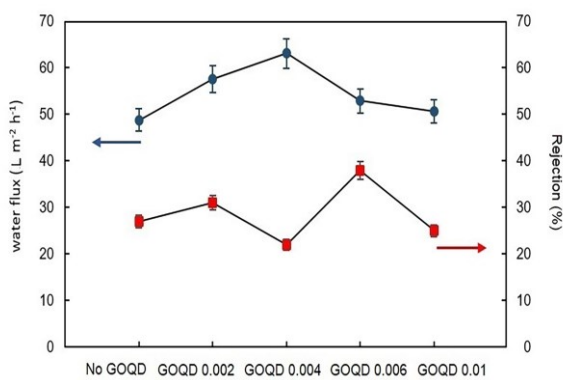
شکل ۳: تصاویر TEM (الف) GOQD و (ب) $GOQD-SO_3H$

آنالیز FTIR برای GOQD در شکل ۴ نوارهایی را در 900 ، 1134 ، 1403 ، 1631 ، 1711 ، 2921 و 3434 (cm^{-1}) به ترتیب

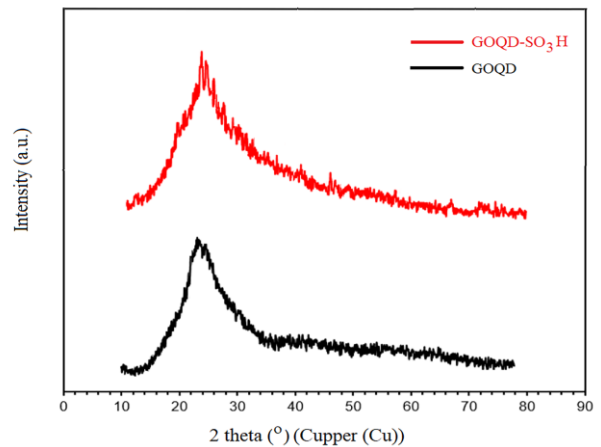
۳-۴ اثر افزودن مقادیر متفاوت GOQD بر روی عملکرد نمک‌زدایی غشاها

مقادیر به دست آمده از شار آب شور و پس‌زنی دو نمک Na_2SO_4 و NaCl برای غشاهای خالص و حاوی مقادیر متفاوت GOQD در شکل ۷ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که شار عبور آب با افزایش غلظت GOQD تا ۰/۰۰۴ درصد وزنی افزایش می‌یابد. برای TFN خالص، میانگین شار عبور آب برای NaCl و Na_2SO_4 به ترتیب به $51/9 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ و $48/8 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ می‌رسد و غشا با ۰/۰۰۴ درصد وزنی GOQD، بیشترین مقدار شار عبوری ($63/1 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ و $60/1 \text{ L/m}^2 \text{ h}$) را برای NaCl و Na_2SO_4 نشان می‌دهد.

برای غشا با ۰/۰۰۴ درصد وزنی GOQD، آب‌دوستی مناسب سطح غشا همراه با تشکیل کانال‌های آب بیشتر در مرز بین نانوذرات و لایه پلی‌آمید شار عبوری از غشا را افزایش داده است [۳۰ و ۲۹]. برای غشاها با مقادیر بیشتر از ۰/۰۰۴ درصد وزنی GOQD، اگرچه میزان آب‌دوستی غشاها افزایش می‌یابد با این وجود به نظر می‌رسد که تجمع GOQD ها و کلوخه شدن آن‌ها بر روی سطح پلی‌آمید مانع از عبور شار آب درون غشا شده است [۳۱].



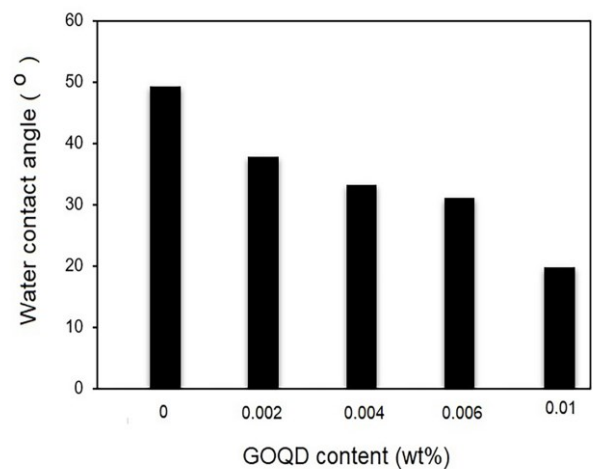
(الف)



شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس نقاط کوانتومی کربنی

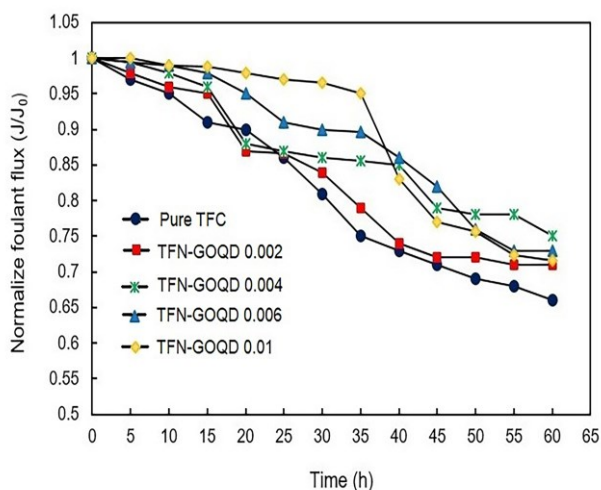
۴-۲ بررسی زاویه تماس و میزان آب‌دوستی غشاها

به طور کلی زاویه تماس به عوامل متفاوتی از جمله آب‌دوستی سطح، زبری، تخلخل و اندازه منافذ در لایه پلی‌آمید بستگی دارد [۲۶]. در مقایسه با غشای TFC خالص، زاویه تماس برای غشاها با افزایش مقدار GOQD ها به تدریج کاهش می‌یابد (شکل ۶). به عنوان مثال، با افزودن کمترین مقدار GOQD یعنی ۰/۰۰۲ درصد به لایه پلی‌آمید، مقدار زاویه تماس حدود ۲۳ درصد کاهش یافت. در مورد غشای ۰/۰۱ درصد وزنی GOQD نیز مقدار زاویه تماس با کاهش حدود ۶۰ درصدی به $19/8$ درجه رسید. به نظر می‌رسد، وجود گروه‌های عاملی متعدد اکسیژن‌دار خاصیت آب‌دوستی بالایی را به غشاها اهدا می‌کند [۲۸ و ۲۷].



شکل ۶: زاویه تماس غشای TFC خالص و غشاهای اصلاح‌شده با درصد‌های متفاوت GOQD

بیشتر از ۰/۰۰۴ درصد GOQD، شار عبور آب بعد از حدود ۱۵ ساعت شروع به کاهش می‌کند که نشان‌دهنده توانایی ضد رسوب بهتر غشاهای اصلاح‌شده است.

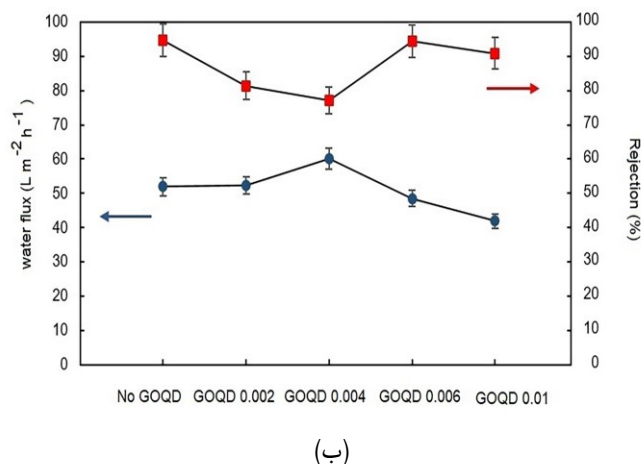


شکل ۸: شار نرمال عبوری از غشای TFC خالص و غشاهای اصلاح‌شده با GOQD بر حسب زمان

اگر چه نتایج حاصل از آنالیزها نشان می‌دهد که در بین غشاهای اصلاح‌شده با مقادیر متفاوت GOQD، بیشترین مقدار شار آب از غشای اصلاح‌شده با ۰/۰۰۴ درصد وزنی GOQD عبور می‌کند با این وجود، از آنجایی که در طراحی غشاهای نانوفیلتراسیون دو پارامتر اساسی یعنی دستیابی به حداکثر توانایی برای حذف نمک و عبور حداکثر شار جریان آب باید در نظر گرفته شود، به نظر می‌رسد که غشای اصلاح‌شده با ۰/۰۰۶ درصد وزنی GOQD گزینه مناسب‌تری باشد. بنابراین، در ادامه به بررسی بیشتری بر روی این غشا می‌پردازیم.

۴-۴ مقایسه عملکرد پس‌زنی نمک برای غشای TFC خالص با غشاهای اصلاح‌شده با نقاط کوانتومی کربنی

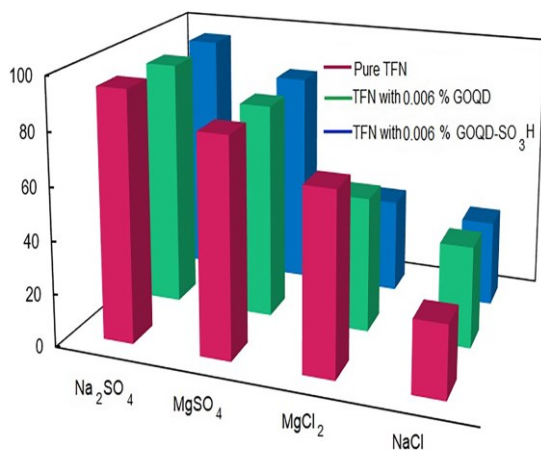
برای بررسی مکانیسم جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون، عملکرد غشای TFC خالص و غشاها با ۰/۰۰۶ درصد وزنی GOQD و GOQD-SO₃H اندازه‌گیری شد و روند پس‌زنی نمک‌ها به صورت زیر به دست آمد: $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ (شکل ۹). اگرچه مکانیسم جداسازی نمک در غشاهای نانوفیلتراسیون پیچیده است، با این وجود پس‌زنی در غشاهای نانوفیلتراسیون می‌تواند مربوط به غربال مولکولی (که به اندازه



شکل ۷: شار آب شور و پس‌زنی نمک (الف) NaCl و (ب) Na₂SO₄ از غشای TFC خالص و غشاهای اصلاح‌شده با مقادیر متفاوت GOQD.

در شکل ۷، پس‌زنی نمک‌ها نیز مشخص شده است. در ابتدا پس‌زنی نمک Na₂SO₄ با افزودن مقادیر GOQD تا ۰/۰۰۴ درصد کاهش می‌یابد و پس از آن در غلظت‌های بالاتر افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد. کاهش پس‌زنی نمک در غلظت‌های پایین می‌تواند مربوط به مبادله بین نفوذپذیری و عبور پس‌زنی نمک باشد که در این رقابت میزان نفوذپذیری و عبور شار از غشاها بیشتر شده است [۳۲]. در غلظت‌های بالاتر GOQD، به دلیل افزایش گروه‌های عاملی بیشتر در سطح غشاهای پلی‌آمید، بار سطحی افزایش یافته و متناسب با آن، دافعه بین املاح و سطح غشا با توجه به اثر دونان بیشتر شده و بنابراین پس‌زنی نمک بهبود یافته است [۳۲].

برای بررسی رفتار گرفتگی غشاها، از محلول آبی حاوی ۵۰۰ mg/l BSA و ۲۰۰۰ mg/l از نمک Na₂SO₄ استفاده شد و شار نرمال آن‌ها در شکل ۸ نمایش داده شده است. شار نرمال به صورت شار جریان غشا تقسیم بر شار اولیه مطابق با آن تعریف می‌شود [۳۳]. با توجه به شکل کاهش شار در طول زمان برای TFN خالص در مقایسه با غشاهای دوپه شده با GOQDها بیشتر شده است. مقاومت در برابر گرفتگی غشاهای اصلاح‌شده می‌تواند به آب‌دوستی بالاتر آنها مربوط باشد؛ زیرا با افزایش میزان آب‌دوستی، چسبندگی مواد رسوبی به سطح غشا کاهش می‌یابد [۳۴]. برای غشای TFN خالص، شار نفوذ آب در ساعت‌های اولیه افتی را نشان می‌دهد؛ درحالی‌که برای غشاهای



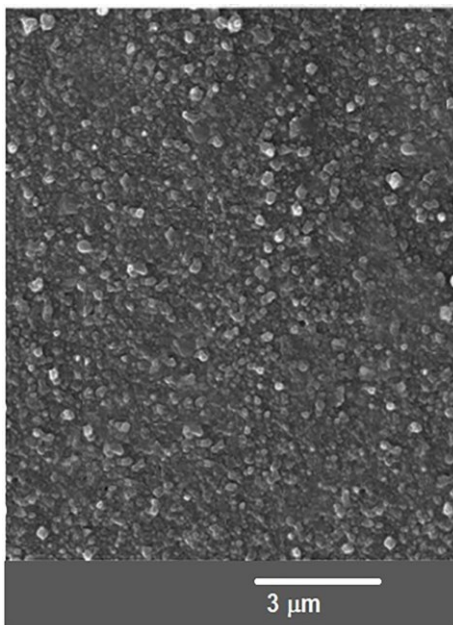
شکل ۹: سرعت پس‌زنی نمک‌ها برای غشای TFC خالص و غشاهای بهینه اصلاح‌شده با ۰/۰۰۶ درصد وزنی GOQD و GOQD-SO₃H

نمودار شار عبور آب بر حسب زمان برای غشای TFC خالص و غشاهای اصلاح شده با نقاط کوانتومی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل، غشاهای اصلاح شده با GOQD و GOQD عامل‌دار شده با گروه عاملی SO₃H، دارای مقاومت در برابر گرفتگی بالاتر و شار عبور آب بیشتری در مقایسه با غشای TFC خالص هستند. همچنین، نتایج به‌دست آمده از شکل ۱۰ مشخص می‌کند که خاصیت ضد گرفتگی غشای GOQD-SO₃H، بالاتر از غشای GOQD است؛ که بیانگر این مطلب است که وجود گروه‌های عاملی متفاوت بر ساختار شیمیایی لایه پلی‌آمید تاثیر می‌گذارد، هر چند که گروه عاملی SO₃H تاثیر چندانی بر میزان آب‌دوستی غشا ندارد (شکل ۱۱). وو و همکاران با بررسی پتانسیل زتا گزارش دادند که وجود گروه عاملی SO₃H بار الکتریکی منفی‌تری را نسبت به گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل بر روی سطح نقاط کوانتومی کربنی القا می‌کند؛ به‌طوری که غشای اصلاح شده با این گروه عاملی باید عملکرد پس‌زنی نمک بیشتری را نشان دهد [۳۸]. اما بررسی طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس^۱ (XPS) مشخص کرد که وجود گروه عاملی SO₃H بر سطح نقاط کوانتومی کربنی منجر به تشکیل لایه پلی‌آمید سست‌تر می‌شود و با عملکرد نمک‌زدایی کمتر، میزان نفوذپذیری آب درون غشا را افزایش می‌دهد.

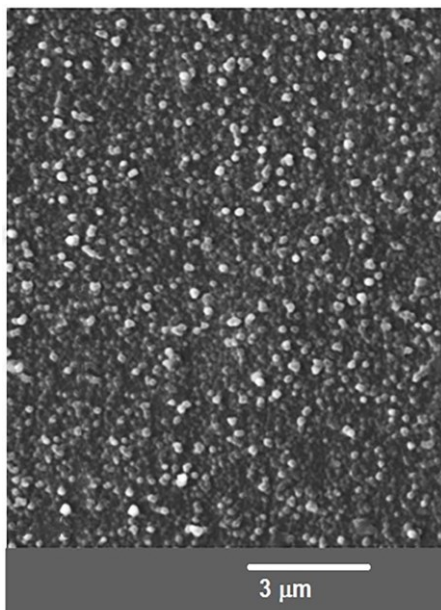
متوسط حفره‌های غشای نانوفیلتراسیون بستگی دارد) و اثر محدودیت دونان باشد [۳۶ و ۳۵]. با توجه به شکل ۹، پس‌زنی نمک Na₂SO₄ برای همه غشاها در سطح بالا و به‌طور نسبتاً پایداری حفظ شده است. همچنین، غشاهای نانوفیلتراسیون باردار منفی پس‌زنی بیشتری را برای آنیون‌های دو ظرفیتی مانند SO₄²⁻ نسبت به آنیون‌های تک ظرفیتی نظیر Cl⁻ نشان می‌دهند؛ زیرا این غشاها دافعه الکترواستاتیک قوی‌تری دارند. برای نمک‌هایی که دارای آنیون یکسان SO₄²⁻ هستند، پس‌زنی MgSO₄ بسیار کمتر از Na₂SO₄ است، زیرا سطح غشای باردار منفی جاذبه الکترواستاتیک قوی‌تری با کاتیون دو ظرفیتی Mg²⁺ دارد. با توجه به اثر محدودیت دونان، غلظت یون‌ها در سطح غشا با غلظت آن‌ها در محلول برابر نیست. به عبارت دیگر، غلظت یون‌های مخالف با بار غشا بر روی سطح غشا بیشتر از غلظت آن‌ها درون محلول است و در پی آن غلظت یون‌های هم‌نام با بار غشا بر روی سطح غشا کمتر از غلظت آن‌ها درون محلول است. هنگامی که یک فشار خارجی به غشا اعمال می‌شود، آب می‌تواند از غشا عبور کند در حالی که یون‌های هم‌نام به دلیل اثر دافعه دونان پس‌زده می‌شوند. هم‌زمان، به دلیل تعادل الکترواستاتیکی، یون‌های مخالف با بار غشا نیز پس‌زده می‌شوند. بنابراین به دلیل جاذبه الکترواستاتیک قوی‌تر کاتیون دو ظرفیتی Mg²⁺ نسبت به کاتیون تک ظرفیتی Na⁺، میزان پس‌زنی نمک MgSO₄ در مقایسه با Na₂SO₄ کمتر است. همچنین، برای آنیون تک ظرفیتی Cl⁻، شعاع هیدراتاسیون Mg²⁺ (۴/۲۸ Å) بیشتر از Na⁺ (۳/۵۸ Å) است؛ بنابراین، پس‌زنی MgCl₂ بیشتر از NaCl است [۳۷].

¹ X-ray photoelectron spectra

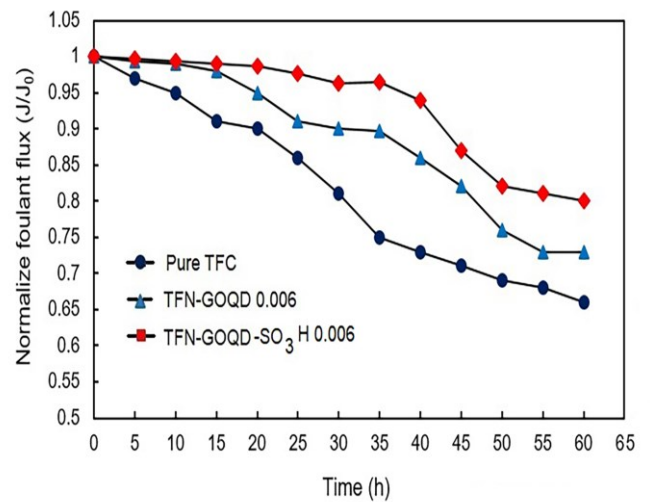
PIP جذب شوند به طوری که غلظت PIP اطراف نقاط کوانتومی بیشتر شده و فصل مشترک فاز آبی-آلی بزرگتر شود. افزایش سطح تماس سرعت انتشار مونومر PIP را افزایش داده و منجر به تشکیل گره‌های بیشتر و سطح زبرتری برای این غشاهای شده است [۳۹]. بنابراین مقادیر $R_{rms} = 28/17 \text{ nm}$ برای غشای اصلاح شده با GOQD و $R_{rms} = 36/43 \text{ nm}$ برای غشای اصلاح شده با GOQD-SO₃H به دست آمد.



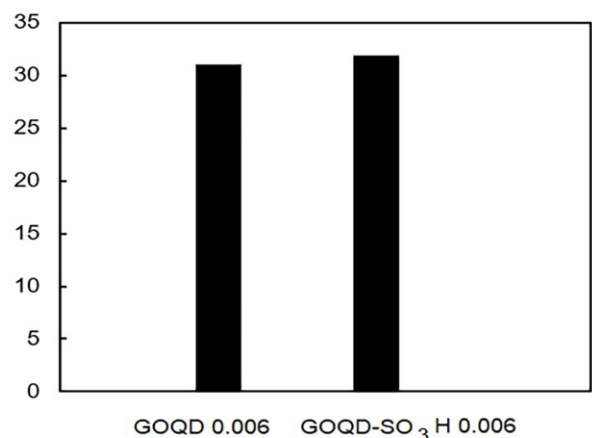
(الف)



(ب)

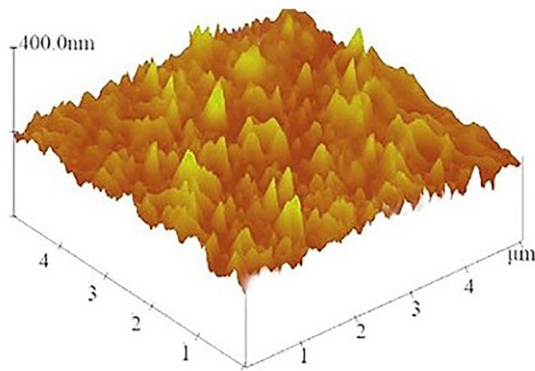


شکل ۱۰: نمودار شار عبور آب بر حسب زمان برای غشای TFC خالص و غشاهای بهینه اصلاح شده با نقاط کوانتومی کربنی

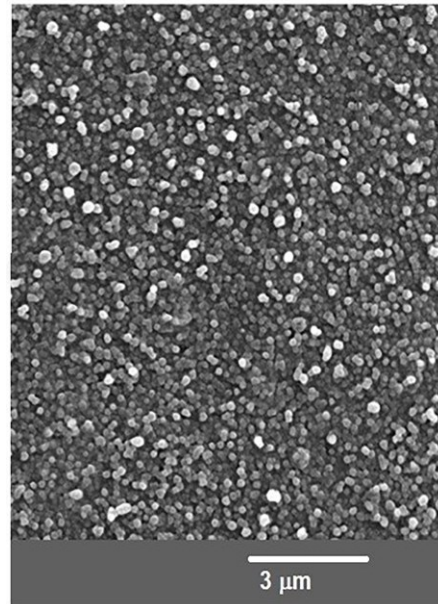


شکل ۱۱: زاویه تماس غشاهای بهینه اصلاح شده با نقاط کوانتومی کربنی

شکل‌های ۱۲ و ۱۳، تصاویر FE-SEM و AFM غشای TFC خالص و غشاهای اصلاح شده با ۰/۰۰۶ درصد وزنی GOQD و GOQD-SO₃H را نمایش می‌دهند. برای غشای خالص بدون GOQD با توجه به اینکه TMC در فاز آبی به مقدار محدودی حل می‌شود، واکنش بسپارش سطحی به سرعت انتشار مونومر PIP در فاز آلی بستگی دارد [۳۸]. همانگونه که از تصاویر مشخص است، غشا بدون GOQD سطح زبر، فشرده و گره‌ای شکلی را با $R_{rms} = 27/04 \text{ nm}$ نشان می‌دهد؛ که می‌توان آن را به سرعت انتشار مونومر PIP نسبت داد. برای غشاهای اصلاح شده، وجود گروه‌های آنیونی بر روی GOQD یا GOQD-SO₃H، سبب شده است که مقدار بیشتری از مونومرهای کاتیونی



(ج)



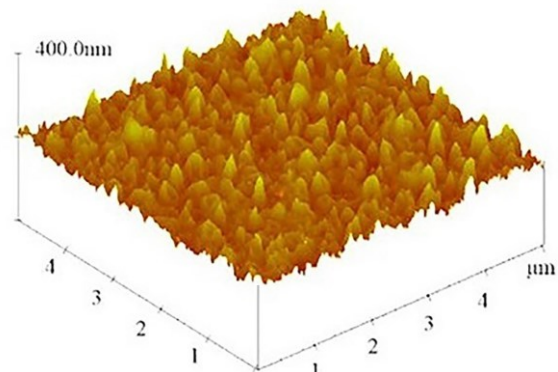
(ج)

شکل ۱۳: تصاویر AFM (الف) غشای TFC خالص، (ب) غشای بهینه اصلاح شده با GOQD-SO₃H و (ج) غشای بهینه اصلاح شده با GOQD

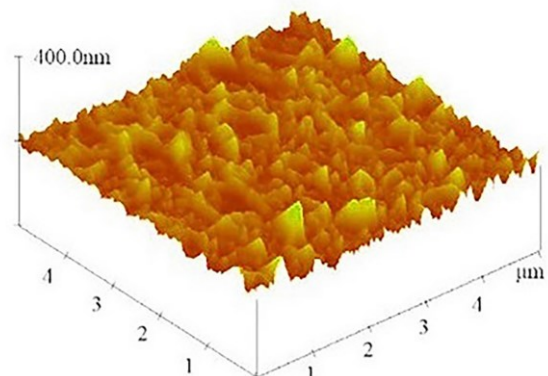
۵- چالش‌ها و چشم‌اندازهای آینده

پیشتر اشاره شد که، آب‌های شور ۹۷ درصد از آب‌های کره زمین را تشکیل می‌دهند. بخش بیشتری از ۳ درصد باقیمانده نیز به صورت یخ در قطب‌ها، یخچال‌های طبیعی و آب‌های زیرزمینی وجود دارد. بنابراین، از مجموع آب‌های کره زمین درصد بسیار ناچیزی از آن قابل استفاده و در دسترس است. در این میان خاورمیانه یکی از مناطق بحرانی جهان محسوب می‌شود. خاورمیانه‌ای که بخش اعظم آن را مناطق خشک یا فراخشک در بر گرفته و بخش وسیعی از منطقه با کمبود شدید منابع آب شیرین مواجه است. با توجه به اهمیت موضوع، در این پژوهش ساخت غشای چندسازه‌ی نانوفیلتراسیون لایه نازک مبتنی بر GOQD به منظور نمک‌زدایی از آب شور مورد مطالعه قرار گرفت. وجود نقص‌ها، اندازه منافذ و شیمی سطح غشا از جمله عواملی هستند که می‌توانند در ادامه مورد مطالعه قرار گیرند. همچنین، پایداری طولانی مدت غشاهای مبتنی بر GO همواره به‌عنوان یک چالش عمده مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. زمان تست پایداری این نوع از غشاها تنها از چند ساعت تا چند ماه است که برای کاربردهای عملی بسیار کم است. بنابراین پایداری طولانی مدت غشاهای نانوفیلتراسیون مبتنی بر GOها باید بیشتر مورد بررسی قرار گیرد. همچنین، اصلاح سطوح غشاهای بسیاری به منظور تغییر ماهیت آب‌دوستی/آب‌گریزی با استفاده از روش‌های متفاوتی مانند تابش پلاسما یکی دیگر از مسائلی است که نیاز به

شکل ۱۲: تصاویر FE-SEM (الف) غشای TFC خالص، (ب) غشای بهینه اصلاح شده با GOQD-SO₃H و (ج) غشای بهینه اصلاح شده با GOQD



(الف)



(ب)

permeability and selectivity”, *Science*, 356, 1138-1148, 2017.

[4] Y. He, Y. P. Tang, D. Ma, T. S. Chung, “UiO-66 incorporated thin-film nanocomposite membranes for efficient selenium and arsenic removal”, *Journal of Membrane Science*, 541, 262-270, 2017.

[5] J. Li, H. Wang, X. Yuan, J. Zhang, J. W. Chew, “Metal-organic framework membranes for wastewater treatment and water regeneration”, *Coordination Chemistry Reviews*, 404, 213116, 2020.

[6] X. Li, Y. Liu, J. Wang, J. Gascon, J. Li, B. Van Der Bruggen, “Metal-organic frameworks based membranes for liquid separation”, *Chemical Society Reviews*, 46, 7124-7144, 2017.

[7] R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, X. Zhao, M. Elimelech, Z. Jiang, “Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms”, *Chemical Society Reviews*, 45, 5888-5924, 2016.

[8] M. M. Pendergast, E. M. V. Hoek, “A Review of water treatment membrane nanotechnologies”, *Energy & Environmental Science*, 4, 1946-1971, 2011.

[9] S. Bano, A. Mahmood, S. J. Kim, K. H. Lee, “Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling propertie”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2065-2071, 2015.

[10] Y. Kang, M. Obaid, J. Jang, I. S. Kim, “Sulfonated graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane to enhance permeation and antifouling properties”, *Desalination*, 470, 114125-114136, 2019.

بحث مفصلی دارد. ما امیدواریم این بررسی انگیزه امیدوارکننده و چشم‌اندازی روشن برای محققان فراهم کند تا بر محدودیت‌های موجود برای ساخت غشاهایی با کارایی بالا در آینده غلبه کند.

۶- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، GOQD و GOQD-SO₃H عامل‌دار شده با SO₃H برای اصلاح غشای نانوفیلتراسیون لایه نازک با هدف بهبود آب‌دوستی و افزایش عملکرد جداسازی و مقاومت در برابر گرفتگی غشا سنتز شدند. برای این منظور قبل از واکنش بسپارش سطحی، مقادیر متفاوتی از GOQD در فاز آبی مونومر پیرازین پراکنده و پس از واکنش با فاز آلی درون لایه پلی‌آمید غشای نانوفیلتراسیون گنجانده شدند. غشاهای اصلاح شده با GOQD ویژگی‌های سطحی بهتر از جمله آب‌دوستی بالاتری را در مقایسه با غشای TFC خالص نشان دادند. بهترین عملکرد جداسازی نمک برای غشای GOQD با ۰/۰۰۶ درصد وزنی به‌دست آمد. پس از بهینه‌سازی غشا با GOQD، غشای اصلاح شده با GOQD عامل‌دار شده با SO₃H با درصد وزنی مشابه نیز ساخته شد و اثر گروه‌های عاملی بر خواص غشا مانند ساختار شیمیایی، عملکرد جداسازی و ظرفیت ضد گرفتگی آن‌ها به‌طور سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نتایج به‌دست آمده از آنالیزها مشخص شد که غشا با GOQD-SO₃H، با حفظ پس‌زنی بالای نمک Na₂SO₄، شار عبور آب بیشتر و خواص ضدگرفتگی بهتری را نشان می‌دهد.

مراجع

[1] P. S. Goh, A. F. Ismail, “A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment”, *Desalination*, 434, 60-80, 2018.

[2] A. F. Ismail, M. Padaki, N. Hilal, T. Matsuura, W. J. Lau, “Thin film composite membrane - recent development and future potential”, *Desalination*, 356, 140-148, 2015.

[3] H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, B. D. Freeman, “Maximizing the right stuff: the trade-off between membrane

properties”, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 75-87, 2019.

[18] J. Wang, N. Li, Y. Zhao, S. Xia, “Graphene oxide modified semi-aromatic polyamide thin film composite membranes for PPCPs removal”, *Desalination and Water Treatment*, 66, 166-175, 2017.

[19] X. Ding, X. D. Chen, X. L. Yu, X. Yu, “A GOQD modified IDE-PQC humidity sensor based on impedance-frequency tuning principle with enhanced sensitivity”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276, 288-295, 2018.

[20] Z. Chen, M. Wang, A. A. Fadhil, C. Fu, T. Chen, M. Chen, A. A. Khadom, H. B. Mahood, “Preparation, characterization, and corrosion inhibition performance of graphene oxide quantum dots for Q235 steel in 1 M hydrochloric acid solution”, *Colloids and Surfaces*, 627, 127209, 2021.

[21] A. Sun, L. Mu, X. Hu, “Graphene oxide quantum dots as novel nanozymes for alcohol intoxication”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 12241-12252, 2017.

[22] A. Jeyaseelan, K. M. M. Katubi, N. S. Alsaiari, M. Naushad, N. Viswanathan, “Design and fabrication of sulfonic acid functionalized graphene oxide for enriched fluoride adsorption”, *Diamond and Related Materials*, 117, 108446, 2021.

[23] A. Rajput, V. Yadav, P. P. Sharma, V. Kulshrestha, “Synthesis of SGO composite interpenetrating network (CIPN) cation exchange membranes: Stability and salt removal efficiency”, *Journal of Membrane Science*, 564, 44-52, 2018.

[11] W. Ma, T. Chen, S. Nanni, L. Yang, Z. Ye, M. S. Rahaman, “Zwitterion-functionalized graphene oxide incorporated polyamide membranes with improved antifouling properties”, *Langmuir*, 35, 1513-1525, 2019.

[12] L. Yu, W. Zhou, Y. Li, Q. Zhou, H. Xu, B. Gao, Z. Wang, “Antibacterial thin-film nanocomposite membranes with graphene oxide quantum dot-mediated silver nanoparticles for reverse osmosis application”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 8724-8734, 2019.

[13] Q. Xue, K. Zhang, “MXene nanocomposite nanofiltration membrane for low carbon and long-lasting desalination”, *Journal of Membrane Science*, 640, 119808, 2021.

[14] Y.H. Kim, E. Yeol Lee, H. Ho Lee, T. Seok Seo, “Characteristics of reduced graphene oxide quantum dots for a flexible memory thin film transistor”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 16375-16380, 2017.

[15] J. Hwang, A. Duy Duong Le, C. Tai Trinh, Q. Thuy Le, K.G. Lee, J. Kim, “Green synthesis of reduced-graphene oxide quantum dots and application for colorimetric biosensor”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 318, 112495, 2021.

[16] Y. Liu, R. Liu, M. Li, F. Yu, C. He, “Removal of pharmaceuticals by novel magnetic genipin-crosslinked chitosan/graphene oxide-SO₃H composite”, *Carbohydrate Polymer*, 220, 141-148, 2019.

[17] G. S. Lai, W. J. Lau, P. S. Goh, Y. H. Tan, B. C. Ng, A. F. Ismail, “A novel interfacial polymerization approach towards synthesis of graphene oxide-incorporated thin film nanocomposite membrane with improved surface

- [30] D. C. Ma, S. B. Peh, G. Han, S. B. Chen, "Thin-film nanocomposite (TFN) membranes incorporated with super-hydrophilic metal-organic framework (MOF) UiO-66: toward enhancement of water flux and salt rejection", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 7523-7534, 2017.
- [31] X. Zhao, J. Ma, Z. Wang, G. Wen, J. Jian, F. Shi, L. Sheng, "Hyperbranched-polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes for poly (vinylidene fluoride) membranes: from dispersion to blended fouling-control membrane", *Desalination*, 303, 29-38, 2012.
- [32] H. Wu, B. Tang, P. Wu, "MWNTs/polyester thin film nanocomposite membrane: an approach to overcome the trade-off effect between permeability and selectivity", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 16395-16400, 2010.
- [33] J. Park, W. Choi, S. H. Kim, B. H. Chun, J. Bang, K. B. Lee, "Enhancement of chlorine resistance in carbon nanotube based nanocomposite reverse osmosis membranes", *Desalination and Water Treatment*, 15, 198-204, 2010.
- [34] M. F. A. Goosen, S. S. Sablani, "Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review", *Separation Science and Technology*, 39, 2261-2298, 2004.
- [35] Y. Han, Y. Q. Jiang, C. Gao, "High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes", *ACS Applied Materials Interfaces*, 7, 8147-8155, 2015.
- [36] S. Subramanian, R. Seeram, "New directions in nanofiltration applications-are nanofibers the right materials as membranes in desalination?", *Desalination*, 308, 198-208, 2013.
- [24] R. L. G. Lecaros, K. M. Deseo, W. S. Hung, L. L. Tayo, C. C. Hu, Q. F. An, H. A. Tsai, K. R. Lee, J. Y. Lai, "Influence of integrating graphene oxide quantum dots on the fine structure characterization and alcohol dehydration performance of pervaporation composite membrane", *Journal of Membrane Science*, 576, 36-47, 2019.
- [25] M. S. Hosseini, M. Masteri Farahani, S. Shahsavari, "Chemical modification of reduced graphene oxide with sulfonic acid groups: Efficient solid acids for acetalization and esterification reactions", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 102, 34-43, 2019.
- [26] Z. Ling, C. E. Ren, M. Q. Zhao, J. Yang, J. M. Giammarco, J. Qiu, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, "Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111, 16676, 2014.
- [27] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, "Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance", *Nature*, 516, 78-81, 2014.
- [28] D. Guo, Y. Xiao, T. Li, Q. Zhou, L. Shen, R. Li, Y. Xu, H. Lin, "Fabrication of highperformance composite nanofiltration membranes for dye wastewater treatment: mussel-inspired layer-by-layer self-assembly", *Journal of Colloid and Interface Science*, 560, 273-283, 2020.
- [29] M. Safarpour, A. Khataee, V. Vatanpour, "Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO₂ with improved desalination performance", *Journal of Membrane Science*, 489, 43-54, 2015.

[37] J. Wang, P. Zhang, B. Liang, Y. Liu, T. Xu, L. Wang, B. Cao, K. Pan, "Graphene oxide as effective barrier on a porous nanofibrous membrane for water treatment", ACS Applied Materials & Interfaces, 8, 6211-6218, 2016.

[38] H. Sun, P. Wu, "Tuning the functional groups of carbon quantum dots in thin film nanocomposite membranes for nanofiltration", Journal of Membrane Science, 564, 394-403, 2018.

[39] S. M. Xue, Z. L. Xu, Y. J. Tang, C. H. Ji, "Polypiperazine-amide nanofiltration membrane modified by different functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)", ACS Applied Materials & Interfaces, 8, 19135-19144, 2016.



Effect of SO₃H-functionalized graphene oxide quantum dots on the desalination performance of the thin film composite nanofiltration membrane

Samaneh mozaffari*

Department of Basic Sciences, Faculty of Marine Sciences, Chabahar Maritime University, Chabahar, Iran

Abstract: In this study thin film composite nanofiltration (TFC/NF) membranes was prepared by interfacial polymerization between piperazine and trimesoyl chloride monomers and GOQD or SO₃H-functionalized GOQD as a hydrophilic modifier. The surface morphology and hydrophilicity of the prepared NF membranes were studied by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and water contact angle measurements, respectively. The analyses showed the rough surface and the higher hydrophilicity of the modified membranes. Also, the separation performance of the membranes was investigated by cross-flow filtration system using different salt solutions. The NF membrane modified with 0.006 wt% GOQD presented the best separation performance of 38.2% and 94.3% for two salts of NaCl and Na₂SO₄, respectively. By contrast, the highest water flux for the two salts mentioned above was obtained 60.1 L/m² h and 63.1 L/m² h, respectively, for the modified nanofiltration membrane with 0.004 wt% GOQD. The fouling resistance of the membranes was also evaluated using borine serum albumin (BSA) protein as a fouling agent, based on the water flux decline during the filtration process. After optimizing the nanofiltration membrane with GOQD, a membrane modified with GOQD-SO₃H with the same weight percentage was fabricated and it was found that the presence of GOQD-SO₃H in the polyamide layer improves anti-fouling properties of the membrane compared to the pure TFC membrane and membrane containing GOQD. Collectively, this study reveals that the separation performance of nanofiltration membranes can be effectively modulated through tuning the various functional groups on the GOQD surface.

Keywords: Thin film composite nanofiltration membrane, Sulfonic acid-functionalized graphene oxide quantum dots, Desalination performance, Anti-fouling properties, Polyamide layer