

## واژه‌های کلیدی:

غشا،  
نانوصافش،  
تصفیه،  
گرافن

# غشاهای کامپوزیتی مبتنی بر گرافن برای نانوصافش: عملکرد و چشم‌اندازهای آینده

فرزاد مهرجو

بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، گروه محیط‌زیست

## چکیده ...

نانو صافش (Nanofiltration) یکی از پرکاربردترین فرایندهای غشایی برای تصفیه آب بوده که ارزش عملی بالایی دارد؛ زیرا تعداد زیادی گونه‌های شیمیایی از طریق این فرایند جدا می‌شوند. معمولاً برای نانوصافش، عملیات پرمصرف انرژی شامل ایجاد فشار کافی برای دفع پرش‌ها و مواد شیمیایی با وزن مولکولی پایین در سطح غشا، درگیر هستند. تحولات اخیر در سنتز غشاهای نانوکامپوزیت با گرافن و مشتقات گرافن منجر به افزایش نیاز انرژی و افزایش عملکرد غشاها شده است. در تحقیق حاضر، پیشرفت‌های اخیر در زمینه غشاهای کامپوزیتی مبتنی بر گرافن برای نانوصافش با کاربردهایی برای هر دو نوع حلال مبتنی بر محلول‌های آبی و حلال‌های آلی ارائه شده است. این تحقیق به‌ویژه بر عملکرد غشاها و کاربردهای این مواد برای دفع نمک‌ها ( $\text{Na}^+$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ )، فلزات سنگین ( $\text{Li}^{2+}$ ) و ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین (رنگ‌های متیلن آبی، قرمز کنگو، مستقیم قرمز، متیل، نارنجی، سبز واکنشی ۱۳ و غیره) متمرکز خواهد بود. روش‌های سنتز مدرن مانند پلیمرشدن سطحی (Interfacial Polymerization) برای به‌دست آوردن غشاهای نانوصافش کامپوزیتی لایه نازک نیز ارائه شده است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

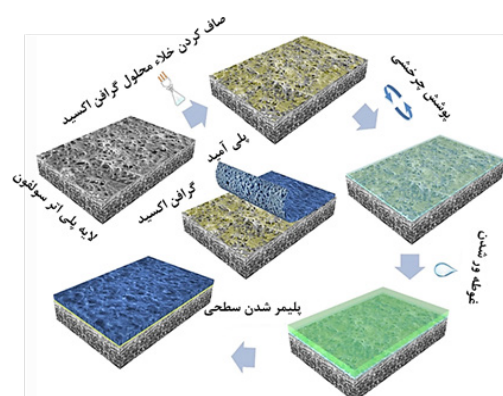
Farzadmehrjo@gmail.com

## ۱ مقدمه

معمولاً برای نانوصافش، عملیات پرمصرف انرژی شامل ایجاد فشار کافی برای دفع پرش‌ها و مواد شیمیایی با وزن مولکولی پایین در سطح غشا، درگیر است. طبق تعریف، غشا، مانعی انتخابی برای گونه خاصی از یون‌ها، مولکول‌ها یا ذرات است. در نتیجه، از بین تمام مواد کاربردی شناخته شده و مورد استفاده امروزه، غشاها می‌توانند با ویژگی خاصی، یعنی گزینش پذیری، مرتبط باشند [۱]. علاوه بر این، از نظر تاریخچه این مواد، اولین ماده کاربردی که تا به حال روی زمین وجود داشت، غشا بود. [۲]. اولین کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ پس از جنگ جهانی دوم پدیدار شد، زمانی که مقادیر زیادی از نیتروسولولوز باقی‌مانده از بمب‌های استفاده نشده به غشایی برای تصفیه و صاف کردن آب تبدیل شد تا آن را قابل شرب کند [۳]. از دیدگاه پلیمرهای مورد استفاده در ساخت غشاها، تقریباً هر پلیمری که می‌تواند در یک حلال حل شود، که حلال برای آن یک غیر حلال کامل قابل اختلاط با آن وجود داشته باشد، می‌تواند به تهیه غشاهای پلیمری با فن وارونگی فاز (Phase Inversion) منجر شود [۴-۶]. رایج‌ترین پلیمرهای مورد استفاده برای سنتز غشای مشتقات سلولز، پلی‌سولفون‌ها (Polysulfone)، پلی‌اتر سولفون‌ها (Polyethersulfone)، پلی‌آمید (Polyamide) و غیره هستند. در ابتدا، غشاها برای نیاز طبیعی دسترسی به آب آشامیدنی ظاهر شدند. با گذشت زمان، بر اساس ویژگی منحصر به فردی که داشتند (گزینش پذیری)، برای استفاده‌های دیگر مورد بهره‌برداری قرار گرفتند. برخی کاربردها حتی در ۲۰ تا ۳۰ سال پیش غیرقابل تصور به نظر می‌رسید. از کاربرد غشاها در فرایندهایی که به‌طور دقیق با صافش و جداسازی مرتبط هستند، می‌توان غشاهایی را برای بازسازی استخوان هدایت شده، استفاده در زمینه حسگرهای زیستی و پشتیبانی متوسط برای مهندسی ژنتیک یا ریزسیال به‌دست آورد. بسته به اندازه منافذ روی سطح فعال غشا و به‌طور ضمنی، اندازه ذرات قابل حفظ بر روی سطح توسط سازوکارهای تشخیص ابعادی در حال حاضر توسط فرایندهای غشایی اصلی از جمله صافش معمولی، ریزصافش (Microfiltration)، فراصافش (Ultrafiltration) و نانوصافش شناخته شده و طبقه‌بندی می‌شوند.

صافش معمولی فرایندی است که بیشترین استفاده را در مقیاس آزمایشگاهی دارد و برای حذف ذرات با اندازه بیشتر از ۵۰ ریزسنج، جداسازی بلورهای حاصل از واکنش‌های سنتز و غیره استفاده می‌شود. ریزصافش و فراصافش فرایندهای غشایی با گسترده‌ترین کاربرد صنعتی هستند (صافش‌ها در صنایع دارویی، روغن، مواد غذایی و رنگ). فراصافش همچنین

فرایند غشایی است که امکان استفاده از غشاها را در زمینه زیست پزشکی فراهم می‌کند، در ابتدا قادر به جایگزینی عملکرد کلیه با استفاده از صافش خون از طریق غشاها-همودیالیز بوده است. همه غشاهای فراصافش پایه پیچیده‌ترین سامانه‌ها برای آزادسازی کنترل‌شده داروها (بسیاری از آن‌ها در حال حاضر تجاری) و در بازسازی استخوان هستند [۷]. همچنین، انواع در دسترس تجاری، به ویژه برای استفاده در دندانپزشکی یا غشاهای مورد استفاده در مهندسی بافت وجود دارد [۱۰-۸]. علاوه بر فرایندهای صاف کردن مرسوم بر اساس تبعیض ابعادی، برخی از کاربردها در طول زمان ظاهر شده‌اند، به عنوان مثال، احتباس واکنشی (گونه‌های جداسازی از نظر شیمیایی با سطح غشاء تعامل دارند) [۱۲، ۱۱]، غشاهای مولکولی اشباع شده (که می‌توانند یک ترکیب واحد را بدون توجه به ایزومری نوری از مخلوطی هر چند پیچیده جدا کنند) یا جداسازی در میدان مغناطیسی. مطمئناً چالش‌هایی که در حال حاضر به‌ویژه در زمینه ترمیم محیط زیست، تصفیه آب، مهندسی بافت و علوم زیست پزشکی با آن روبه‌رو هستیم، زمینه غشاهای پلیمری را برای مدت طولانی با درجه کاربردی بالا برای پاسخ‌گویی به موقع به این چالش‌ها تبدیل به موضوعی خواهد کرد [۱۳]. در ابتدا، در دهه ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰، غشای پلیمری به معنای «ورقه متخلخل» از پلیمر به دست آمده بود. با این حال، با تکامل در ترکیب ساختاری چندین ماده، پیشرفت قابل توجهی در غشاهای عامل‌دار یا مرکب (در مرحله اول از دو یا چند پلیمر، سپس با ذرات مختلف که یا به‌طور فعال در فرایند جداسازی شرکت کردند، وجود دارد، مانند ژئولیت‌ها، یا خواص مکانیکی و حرارتی بهبود یافته-رس‌های آلی). سنتز نانولوله‌های کربنی در اوایل دهه ۱۹۹۰ منجر به ظهور غشاهای کامپوزیت نانولوله‌های کربنی شد. انتظار می‌رفت همین اتفاق در مورد ظهور گرافن نیز رخ دهد [۱۶-۱۴]. برخلاف نانولوله‌هایی که در موارد نادری می‌توانند به‌طور فعال در فرایند جداسازی شرکت کنند، به‌ویژه نقش تقویت‌کننده با افزایش چشمگیر مقاومت مکانیکی و حرارتی غشاها، گرافن به‌دلیل سطح بزرگ و به‌ویژه به‌دلیل امکان برای ایجاد نقص در ساختار آن‌ها و عمل به‌عنوان غربال مولکولی یا حتی اتمی، هم برای توانایی بهبود خواص مکانیکی و حرارتی و هم برای توانایی اجازه دادن به گونه‌های خاصی برای عبور از غشا بررسی شده است. تحقیق‌های سال‌های اخیر در زمینه غشاهای کامپوزیتی با گرافن یکی از مواردی است که بالاترین ارزش کاربردی در زمینه نانوصافش را دارد. نقص‌هایی که می‌توانند روی سطح گرافن ایجاد شوند (جای خالی چند اتم کربن) می‌توانند «سوراخ» ایجاد کنند که تنها اجازه عبور



شکل ۱ نمودار فرایند ساخت غشای کامپوزیت اکسیدگرافن-پلی آمید (GO-PA) از طریق فن وارونگی فاز به کمک چرخش [۲۳].

تشکیل رادیکال‌های آزاد و نوترکیب‌هایی که قابل کنترل نیستند) تأثیر می‌گذارد که منجر به سنتز غشاهای دارای نقص ساختاری می‌شود. با این حال، غشاهای به‌دست آمده با این روش، لایه فعال به اندازه کافی مقاومی در برابر فشارهای مورد نیاز برای فرایندهای نانوصافش را ارائه نمی‌دهند. الزامات برای افزایش گزینش‌پذیری منجر به تولید غشاهای کامپوزیتی با گرافن برای نانوصافش با روش‌های غیرمتعارف مانند پلیمرشدن سطحی شده است. بنابراین، با استفاده از غشای پشتیبان پلی اترسولفون (PES)، پراکندگی اکسیدگرافن از طریق این غشا صاف شد و به دنبال آن پلیمرشدن سطحی با به دست آوردن فیلمی متراکم از پلی آمید انجام شد که در واقع لایه فعال غشاهای سنتز شده را نشان می‌دهد (شکل ۱) [۲۳].

از همین اصل برای سنتز سامانه‌های غشایی دیگر برای نانوصافش استفاده شد [۲۴-۲۶]. یکی دیگر از روش‌های نوآورانه، به‌دست آوردن لایه‌های گرافنی است که با پلیمر پوشانده شده‌اند. بنابراین، لایه‌های گرافن در پلی آمید (PA) قرار گرفتند، فرایندی که پس از آن شبکه‌سازی پلیمری برای پایدار کردن غشای کامپوزیت در برابر نانوصافش حلال‌های آلی مقاوم است [۲۷]. وجود گرافن هم خواص جداسازی غشا و هم خواص مکانیکی و حرارتی آن را بهبود می‌بخشد. در این مورد، فرایند شبکه اجباری است. در غیر این صورت، فیلم پلیمری می‌تواند توسط محلول در طول فرایند صافش حل شود.

یک راه ساده‌تر برای به‌دست آوردن غشاهای کامپوزیتی، صافش محلول‌های گرافن از طریق غشاهای تجاری است. بنابراین غشاهای کامپوزیتی گرافن نیترات‌دار دوپ شده با نیوبیوم (Niobium) برای بهبود عبور از منافذ سنتز شدند [۲۸]. پس از به‌دست آوردن ساختار چند لایه مخلوط شده بین گرافن دوپ شده و پلیمری که غشا را تشکیل می‌دهد،

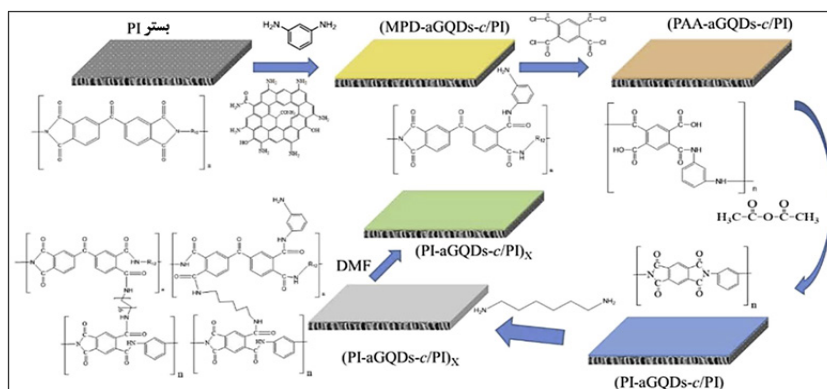
حلال را می‌دهد و آن گونه‌های شیمیایی را که باید با فراصافش حذف شوند، حفظ می‌کند. حتی بدون نقص در سطح، ساختار «شبکه» می‌تواند اجازه حفظ یون‌های با شعاع اتمی کوچک از جمله  $Li^+$ ،  $K^+$ ،  $Na^+$  و غیره را بدون نیاز به فشارهای زیاد مورد نیاز قانون این فرایند جداسازی بدهد. بر اساس برهم‌کنش‌های الکتروسیسته ساکن که می‌تواند بین الکترون‌های خارج شده از سطح گرافن و بار مثبت کاتیون‌ها رخ دهد [۱۷-۱۹]. هدف این تحقیق ارائه پیشرفت‌های اخیر در زمینه غشاهای کامپوزیت گرافن برای فرایندهای نانوصافش است. این تحقیق بر روی دو جهت اصلی روش‌های سنتز غشاهای مرکب و عملکرد این غشاها در زمینه نانوصافش متمرکز خواهد بود.

نانوصافش فرایندی است که در حال حاضر منجر به سنتز بیشترین مقادیر غشا با کاربرد عملی شده، به این دلیل ساده که فرایندی است که به ما امکان می‌دهد آب آشامیدنی را از آب دریا (یا منبع دیگر آب شور) با نمک‌زدایی به‌دست آوریم [۲۰]. مناطق وسیعی از کره زمین به ویژه کشورهای خاورمیانه از این فناوری بهره می‌برند. بین غشاهای پلیمری، نانوصافش از غشاهایی با کوچک‌ترین منافذ استفاده می‌کند [۲۱، ۲۲].

## ۲ غشاهای پلیمری کامپوزیتی مبتنی بر گرافن برای نانوصافش

### ۲-۱ روش‌های سنتز برای غشاهای نانوصافش کامپوزیتی مبتنی بر گرافن

متداول‌ترین روش‌های سنتز برای غشاها به روش وارونگی فاز یا تبخیر حلال اشاره دارد. وارونگی فاز روشی برای سنتز است که از محلول پلیمری غلیظ (رسوب شده بر روی بستر) شروع می‌شود و می‌تواند با غوطه‌ور شدن در غیرحلال (برای پلیمر، اما کاملاً قابل اختلاط با پلیمر-حلال) یا با تبخیر شدن به غشا برسد. حلال اولیه از آنجایی که نانوصافش به منافذی با قطر بسیار کم نیاز دارد، بهترین روش سنتز بین این دو تبخیر حلال است (هرچه آهسته‌تر، تشکیل منافذ کوچک مطلوب‌تر است). برای به‌دست آوردن غشاهای کامپوزیتی با گرافن، دو راهبرد را می‌توان مورد توجه قرار داد. هر دو روش مزایا و معایب خود را دارند. در حالت اول، یکپارچگی پلیمر تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد، اما افزودن محلول گرافن، غلظت محلول پلیمر اولیه را کاهش می‌دهد و سنتز غشاهای نانوصافش را دشوار می‌کند. در حالت دوم، محلول‌های پلیمری با غلظت بالا را می‌توان با پراکندگی خوب گرافن به‌دست آورد، اما زمان طولانی فراصوت (Ultrasonic) مورد نیاز برای پراکندگی معمولاً روی پلیمر (شکستن زنجیره‌های درشت مولکول با

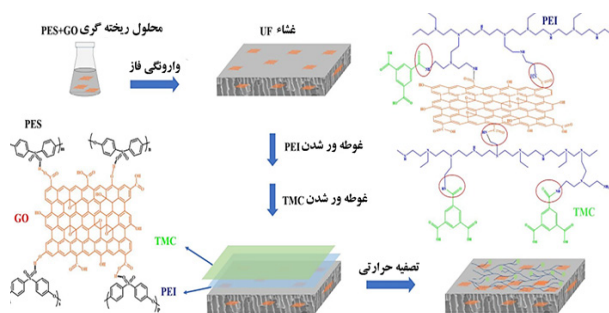


شکل ۲ نمودار aGQD ها آماده سازی TFN SRNF را در خود جای داده است [۳۱].

و لایه فعال غشای نانوصافش از پلی اتیلن (Polyethylene) ساخته شده است (شکل ۳) [۳۲]. پس از سنتز و رسوب فیلم پلی اتیلن ایمین (Polyethylenimine)، به منظور دوپینگ سطح گرافن، غشا در تریمسوئیل کلرید (Trimesoyl chloride) غوطه ور شد. در محتوای ۰/۰۵ درصد وزنی GO، افزایش حدود ۱۱۹ درصدی در جریان به وجود آمد. تریمسوئیل کلرید (TMC) برهم کنش های بین سطح گرافن و گروه های پلی اترسولفون (O=S=O) (PES) را امکان پذیر کرد و بنابراین غشا پایداری هیدرودینامیکی خود را حفظ کرد (جریان ثابت و حذف -۹۵/۱۴٪  $Mg^{2+}$  حذف)، (۲۰/۹۳٪  $Li^{+}$  حذف) حتی پس از ۷ روز کار مداوم. عملکرد به دست آمده نسبت به عملکرد با سایر غشاهای نانوصافش که مجبور به کار در فشارهای بسیار بالاتر (۱۶ تا ۲۰ اتمسفر) هستند [۳۳، ۳۴]. در مقابل در فشار ۳ اتمسفر، فشار عملیاتی مورد نیاز برای غشای کامپوزیت با GO دوپ شده است.

در مورد غشاهایی که لایه فعال بر روی زیرلایه رسوب کرده است، انتخاب زیرلایه مناسب بسیار مهم است که سازگاری و زبری را نشان می دهد و بر ساختار کامپوزیت سنتز شده تأثیر نمی گذارد [۳۵]. زبری بیش از حد باعث تغییر شکل پوشش

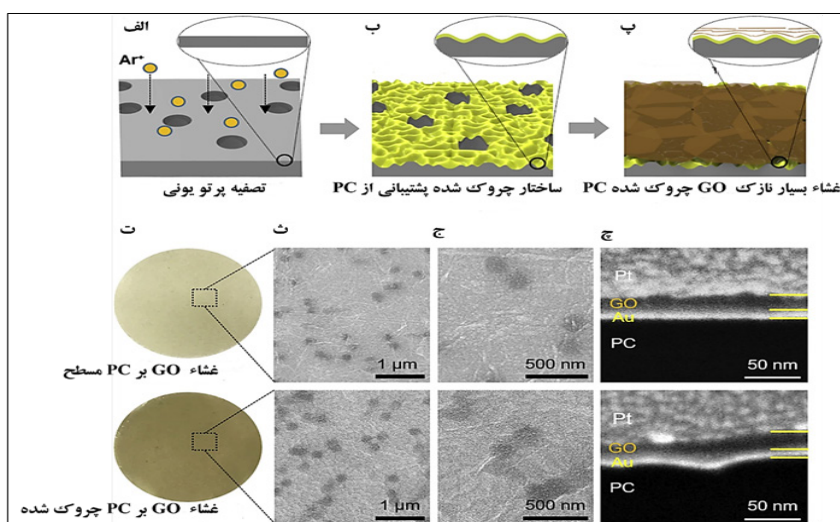
پس از شبکه بندی غشا با ۳-آمینوپروپیل-تری اتوکسی سیلان (3-aminopropyl-triethoxysilane)، جریانی شش برابر بیشتر از غشای بدون محتوای گرافن-نیوبیوم (GO-Nb) به دست آمد. استفاده از گرافن عامل دار به طور کلی منجر به سازگاری بهتر بین گرافن و پلیمر شده است که منجر به بهبود مقاومت مکانیکی و عملکرد بهتر فرایندهای نفوذ می شود [۲۵]. یکی دیگر از فن های سنتز مدرن پوشش لایه های گرافن توسط الکتروافشانه است. دستیابی به سطوح غشایی بزرگ با خواص همگن در سراسر ساختار امکان پذیر است و مقاومت هیدرودینامیکی در مقایسه با روش های سنتز کلاسیک بسیار بهبود یافته است [۲۹]. نه تنها انتخاب پلیمر، بلکه استخراج یا عامل دار شدن گرافن نیز مهم است. سنتز کربوکسی متیل سلولز سدیم (Sodium Carboxymethyl Cellulose) مبتنی بر پلی الکتروولت پیچیده بی حرکت در GO می تواند منجر به بهبود ظرفیت نگهداری نمک در محلول های آبی شود [۳۰]. با شبکه سازی با گلو تار آلدهید (Glutaraldehyde)، سامانه به اندازه کافی پایدار می شود تا بتواند با فشارهای کاری بالا مقابله کند. علاوه بر روش های سنتز غشا، راهبردهایی برای بهبود سازگاری بین گرافن و پلیمر یا افزایش پایداری غشاهای کامپوزیت از طریق برهم کنش شیمیایی بین پلیمر پشتیبان و پرکننده توسعه یافته اند. بنابراین، برهم کنش کووالانسی بین پلیمر پشتیبان (پلی آمید (PA)) و گرافن آمینو عامل دار شده (شکل ۲) منجر به تولید غشاهایی با پایداری بالا هم در حلال آلی (برای حذف رنگ ها از صنعت نساجی) و هم در کاتیون ها/ فلزات سنگین از محلول های آبی شده است [۳۱].



شکل ۳ نمایشی از فرایند سنتز غشا [۳۲].

## ۲-۲ عملکرد غشاهای نانوصافش کامپوزیتی مبتنی بر گرافن

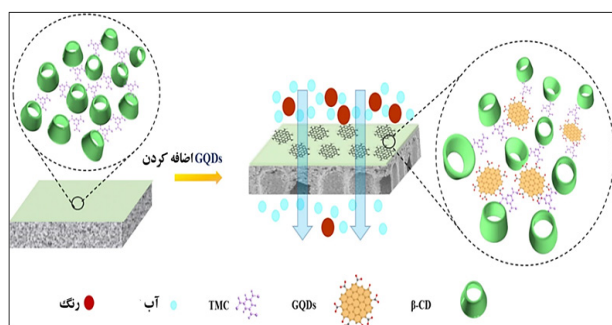
برای جداسازی کارآمد یون های  $Mg^{2+}$  و  $Li^{2+}$ ، غشاها با اکسید گرافن در ساختار غشایی پلی اتر سولفون (PES) سنتز شدند



شکل ۴ الف الی ج شکل‌هایی که روش مورد استفاده برای تهیه غشای اکسیدگرافن فوق نازک (GO) را روی تکیه‌گاه پلی‌کربنات (PC) چروک شده نشان می‌دهد. الف: تصفیه پرتو یون Ar<sup>+</sup> از پشتیبانی PC ب: تشکیل چین و چروک پ: ساخت غشای GO بر روی پشتیبانی PC چروک شده. ت: عکس‌هایی از غشای GO با ضخامت ۲۰ نانومتر روی غشای مسطح و پشتیبانی از PC چروک شده. ث-ج: نمای بالا و نمای مقطعی تصاویر SEM از GO در غشای مسطح (مجموعه بالایی) و GO در PC چروک شده (مجموعه پایینی) پشتیبانی می‌کند.

و تی اریوکروم سیاه استفاده شد (شکل ۵) [۳۸]. علاوه بر ظرفیت صاف کردن قابل توجه، به دلیل حفره‌های موجود در سیکلودکسترین‌ها (Cavitatescyclodextrins)، غشاها نیز به دلیل برهم‌کنش‌های کووالانسی که اساس شکل‌گیری معماری‌هایی با ویژگی‌های جداسازی را تشکیل می‌دادند، مقاومت قابل توجهی در برابر کلریدها نشان دادند. عملکرد مشابهی برای سایر غشاهای کامپوزیتی با نقاط کوانتومی گرافن به‌دست آمد [۳۹، ۴۰].

جداسازی از مولکول‌های آلی با جرم کوچک یا متوسط نیز چالشی در زمینه نانوصافش است. با استفاده از غشاهای پلی‌اکریلونیتریل (Polyacrylonitrile) به‌عنوان پشتیبان، محلول‌های GO صاف شدند، در زمان‌های مختلف فراصوت شدند و به دنبال آن غشاهای پوشش‌دهنده پلی‌اتیلن ایمین



شکل ۵ نمودار ساختار غشاهای نانوصافش β-CD/GQDs [۳۸]

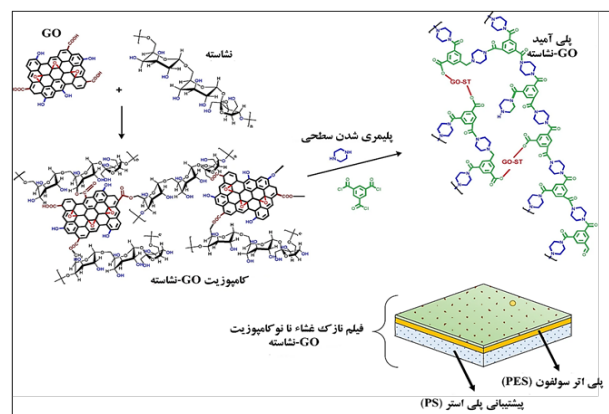
با تأثیر ضمنی بر خواص جداسازی با افزایش سطح تماس و گرفتگی سطح می‌شود، در حالی که ناسازگاری بین دو سامانه مورد استفاده می‌تواند منجر به ناپایداری هیدرودینامیکی در طول فرایند صافش شود. به‌عنوان مثال، برای سازگاری بهتر بین لایه پشتیبان (در این مورد پلی‌کربنات (Polycarbonate)) و لایه فعال (حاوی GO)، سطح پلی‌کربنات (PC) با پرتو یون آرگون پردازش شد، بنابراین سطح لایه نگه‌دارنده «هم‌سطح» شد (شکل ۴) [۳۶]. با پردازش غشاهای پشتیبان سطحی، جریان آب از طریق غشای کامپوزیت ۶/۴ برابر افزایش یافت.

مجموعه جدیدی از غشاهای کامپوزیتی لایه نازک (TFC) بر اساس نقاط کوانتومی گرافن (GQDs)، اصلاح شده با گروه‌بندی‌های اسیدآمین و سولفونیک روی سطح، با استفاده از GQD به‌عنوان کانال‌های نانو برای نانوصافش با کارایی بالا، سنتز شده‌اند [۳۷]. غشاها قادر به حذف  $Ca^{2+}$ ،  $Na^{+}$  و  $Mg^{2+}$  در صد‌هایی بین ۴۵ تا ۹۸ درصد بودند. پایداری کامپوزیت‌های به‌دست‌آمده هم با ساختار GQDs و هم با فعل‌وانفعالات شیمیایی که در گروه‌های آمینه GQD و گروه‌های O=S=O در ساختار پلی‌اتر سولفون (PES) (غشاء پشتیبان) رخ می‌دهد، توضیح داده شد که کل مجموعه توسط لایه نازکی از پلی‌اتیلن (PE) پوشیده شده است. همچنین، GQD‌ها اساس سنتز معماری‌های ابرمولکولی مبتنی بر غشاهای به‌دست‌آورنده سیکلودکسترین برای نانوصافش بودند که برای صافش و حذف قرمز کنگو



کاهش وزن مولکولی ۳۳۰ را نشان دادند. حذف متیلن آبی و قرمز کنگو بر روی کامپوزیت‌های چارچوب آلی کووالانسی (COF) GO، به دست آمده از ۱,۳,۵-تری‌فورمیل بنزن (1,3,5-triformylbenzene) و پارافینیل دی آمین (Para-phenylenediamine)، با استفاده از غشای نایلونی تجاری به عنوان پشتیبانی مورد مطالعه قرار گرفته شد [۴۶]. عملکرد فوق‌العاده، به ویژه در حذف رنگ و جریان حلال بالا، به کامپوزیت GB/COF به صورت سلسله‌مراتبی نسبت داده شد. علاوه بر این، غشاهای مبتنی بر نایلون برای حفظ رنگ‌ها با فرایند ابتکاری سنتز شدند. پس از صافش محلول گرافن از طریق غشای نایلون، غشا با الکتروورسی و الکتروافشانه با استفاده از تمام نایلون ۶ تثبیت شد (۶ تا ۱۲ لایه متوالی را رسوب داد) [۴۷]. ثابت شد که غشاهای سنتز شده به دلیل چند لایه اعمال شده و عملکرد خوب در حفظ متیلن آبی و متیل نارنجی، پایداری هیدرودینامیکی قابل توجهی دارند. سامانه‌های مشابهی برای جداسازی سولفات سدیم، رودامین بی و اسید از محلول‌های آبی سنتز شده‌اند [۴۸]. عملکرد سطح گرافن با کولین کلرید و حلال جدید یوتکتیک عمیق مبتنی بر اتیلن گلیکول منجر به برهم‌کنش بهتر بین گرافن و رنگ (قرمز کنگو، متیل آبی، ایوان آبی، قرمز مستقیم) با استفاده از غشای پلی اتر سولفون (PES) به عنوان پشتیبان شد [۴۹]. رنگ‌های آنیونی، مشکی مستقیم ۳۸، زایلنول نارنجی، و پومیسئو اس با استفاده از نانو صفحات اکسید گرافن اصلاح شده با کیتوزان فسفریله شده به عنوان لایه انتخابی (با استفاده از پلی-آکریلونیتریل (PAN) به عنوان غشای پشتیبان) با نتایج ماندگاری خوب - ۵۸/۸، ۷۵/۱ و ۷۵/۳ درصد حذف شدند [۵۰]. استفاده از مقدار بهینه GO می‌تواند هم خواص لایه فعال (آب دوستی و بار منفی) و هم تخلخل لایه زیرین را بهبود بخشد. فعل‌وانفعالات یونی که بین اجزای غشای مرکب و همچنین بین گونه‌های جداگانه رخ می‌دهد، منجر به افزایش بازده صافش و بهبود خواص ضد رسوب غشا شده است. استفاده از گرافن تزئین شده با  $TiO_2$ ، فرایند نانوصافش رنگ‌ها را یک قدم جلوتر برد (حذف آن‌ها و تخریب اکسایشی نوری طی همان فرایند) [۵۱]. حضور نانوذرات  $TiO_2$  در تزئینات GO (سنتز میدان ریزموج) منجر به ایجاد غشاها در سامانه پلی آمید/پلی اکریلونیتریل با پایداری بالا در هنگام حذف فلزات سنگین از حلال‌های آلی (هگزان و هپتان) شد [۵۲]. علاوه بر مزایای ذکر شده، وجود  $TiO_2$  بر روی سطح گرافن به طور قابل توجهی جریان عبوری از غشا و همچنین مقاومت ضد رسوب را بهبود بخشید و در نتیجه عمر و استفاده از غشاها را افزایش داد [۵۳]. افزایش جریان و مقاومت ضد رسوب از

(PEI) از طریق پلیمری شدن سطحی و شبکه‌سازی سطحی صاف شدند [۴۱]. غشاها برای صافش رنگ متیلن آبی از محلول‌های آبی به عنوان تابعی از زمان اختصاص داده شده به پراکندگی گرافن، حذف از ۵۶ تا ۹۸ درصد (برای پراکندگی در میدان فراصوت برای ۱۲۰ دقیقه) استفاده شدند. نتایج نشان داد که نسبت به سایر سامانه‌هایی که در تحقیق‌های گذشته گزارش شده‌اند برتری دارند، این امر با ناحیه تماس بزرگ گرافن لایه‌برداری شده در ساختار غشای مرکب توضیح داده می‌شود [۴۲، ۴۳]. GO احیا شده چند لایه تیمار شده در پلازما در بین نانوالیاف سلولزی با تشکیل غشاهای نانو ساختار که در حذف رنگ‌های اسید فوشین، رز بنگال و برلیانت آبی استفاده می‌شود، قرار گرفت [۴۴]. مزیت تصفیه پلازما این است که ساختارهای لایه‌ای پایداری خود را از جمله در طول فرایند سنتز غشای کامپوزیت با حفظ خواص (سطح تماس بزرگ در ساختار غشا با افزایش کارایی فرایند جداسازی، بدون تأثیر بر خصوصیات جریان است) حفظ می‌کنند. جداسازی رنگ‌های مختلف با استفاده از سامانه غشایی پیچیده به دست آمده از نشاسته GO صاف شده در غشای تجاری PES (برای تطبیق گرافن با پلیمر و افزایش جریان آب از طریق غشا) مورد مطالعه قرار گرفته است (شکل ۶). کامپوزیت‌های GO-نشاسته در لایه بالایی پلی آمید (PA) با استری شدن (Esterification) ادغام شدند. کل سامانه بر روی پلی استر (Polyester) رسوب داده شد و برای حفظ پنج ترکیب آلی-سافرانین او، اسید نارنجی ۲، ساکارز، بنفش واکنشی ۱ و سبز واکنشی ۱۳ (محلول‌های خوراک در آب، ۲۰۰ ppm) - حذف بین ۹۲/۴ تا ۹۹/۶ درصد مورد مطالعه قرار گرفته شدند [۴۵]. غشاهایی که دارای بار منفی هستند، دارای لایه بالایی نازک‌تر بودند، همچنین حذف بالای ۹۶ درصد  $Na_2SO_4$  در بالاترین شار آب خالص  $10 L/m^2 h bar$  و



شکل ۶ طرح‌واره سنتز غشاهای نانو کامپوزیت GO-نشاسته [۴۵].

که به استفاده طولانی تر از غشای نانوصافش با حفظ عملکرد جداسازی و جریان تبدیل می‌شود. سایر سامانه‌های مورد بررسی علاوه بر گرافن، از افزودن هیدروژل‌ها (سدیم آلزینات- پلی‌وینیل الکل) برای افزایش جریان آب [۵۷]، عامل‌سازی با گونه‌های آلی [۵۸]، پلی‌آمید (PA) متقابل [۲۷]، الیگومرهای حساس به pH با هندسه متغیر [۲۷]، مولکول‌های پورفیرین خودآرایی شده [۶۰]، پلی‌وینیلیدین فلورید (Polyvinylidene fluoride)/کوپلیمر استایرن‌مالئیک انیدرید (Styrene-maleic anhydride) [۶۱]، پلیمرهای پراکنده لیف توخالی [۶۲]، یا شکل‌های سازمان پیشرفته فیلم گرافن در ساختار از لایه فعال [۶۳، ۶۴] استفاده کردند. برخی از عملکرد غشاهای مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

طریق غشاهای کامپوزیتی با گرافن تزئین شده با  $TiO_2$  در مورد سامانه‌های سنتز شده با روش‌های دیگر مانند هیدروترمال نیز مشاهده شده است [۵۴]. تزئین GO با سایر نانوذرات فلزی (به‌عنوان مثال نیوبوم) هم به بهبود عملکرد با افزایش جریان آب منجر می‌شود و هم با توانایی ترکیب فرایند جداسازی با فرایند کاتالیزوری (فوتوکاتالیز یا تخریب اکسایشی) [۵۵]. سازگاری بهتر بین غشای پشتیبان و لایه فعال با محتوای گرافن نیز با استفاده از پلیمرهای عامل‌دار به دست می‌آید. بنابراین، نتایج خوبی با استفاده از غشاهای پلی‌وینیل کلرید آمینو (Aminated Polyvinyl Chloride) به‌عنوان پشتیبانی از سامانه GO/پلی‌آمید به‌دست آمد [۵۶]. برهم‌کنش شیمیایی بین دو ساختار و پلیمرها، پایداری ساختاری را تضمین می‌کند

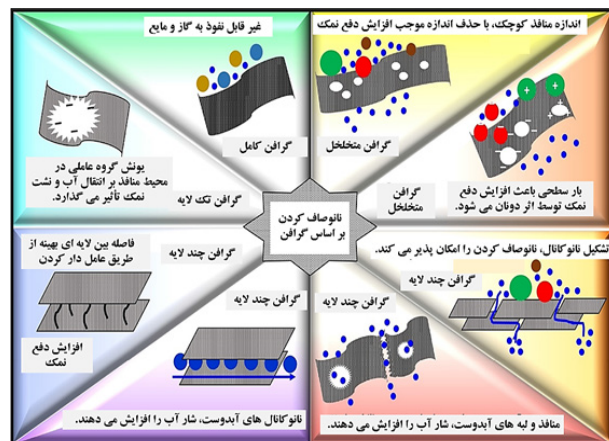
جدول ۱ نوع پلیمر، گرافن و عملکرد جداگانه غشاهای کامپوزیت گرافن برای فرایندهای نانوصافش.

ردیف	پلیمر	نوع گرافن	گونه‌های جدا شده	مرجع
۱	پشتیبانی از پلی‌اترسولفون با لایه فعال پلی‌اتیل‌انیمین	GO آغشته شده با تری‌متوسیل کلرید	حذف $(Mg^{2+}) = ۹۵/۱۴\%$ در شار $۱۱/۱۵ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۳۲]
			حذف $(Li^+) = ۲۰/۹۳\%$ در شار $۱۱/۱۵ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
۲	پشتیبانی از پلی‌اترسولفون با لایه فعال پلی‌آمید	GO	حذف $(Na^+) = ۹۲/۴\%$ در شار $۸/۸ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۲۳]
۳	پشتیبانی از پلی‌اکریلونیتریل با لایه فعال پلی‌اتیل‌انیمین	GO	حذف (متیلن آبی) $= ۹۸\%$ در شار $۴/۱ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۴۱]
۴	پشتیبانی پلی‌اترسولفون (رسوب شده روی پلی‌استر) با لایه فعال نشاسته	GO - نشاسته پلی‌آمید	حذف (سافرانین او) $= ۹۲/۴\%$ در شار $۸/۸ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۴۵]
			حذف (سافرانین او) $= ۹۲/۴\%$ در شار $۸/۸ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
			حذف (اسید نارنجی ۲) $= ۹۵/۹\%$ در شار $۷/۷۶ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
			حذف (ساکارز) $= ۹۲/۹\%$ در شار $۹/۱۳ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
			حذف (بنفش واکنشی ۱) $= ۹۹/۶\%$ در شار $۹/۲۶ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
۵	پشتیبانی نایلون	GO/COF	حذف (متیلن آبی) $= ۹۹\%$ در شار $۵۰ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۴۶]
			حذف (قرمز کنگو) $= ۹۹/۸۲\%$ در شار $۵۰ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
۶	نایلون	GO	حذف (متیلن آبی) $= ۹۹\%$ در شار $۱۱ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۴۷]
			حذف (متیل نارنجی) $= ۹۵\%$ در شار $۱۱ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
۷	استات سلولز	GO/ $TiO_2$	حذف (متیلن آبی) $= ۹۹\%$ در شار $۱۶ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۵۱]
۸	پشتیبانی پلی‌اترسولفون	GO/سیکلودکسترین	حذف (قرمز کنگو) $= ۹۷\%$ در شار $۱۱ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۳۸]
			حذف (اریوکروم مشکی تی) $= ۹۹\%$ در شار $۱۱ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
۹	پشتیبانی پلی‌اترسولفون	کولین کلرید و اتیلن‌گلیکول جدید یونکتیک عمیق عامل‌دار GO	حذف (قرمز کنگو) $= ۹۹/۴\%$ در شار $۱۷/۷ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	[۴۹]
			حذف (متیلن آبی) $= ۹۶/۷\%$ در شار $۱۷/۷ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
			حذف (ایوان آبی) $= ۹۸/۵\%$ در شار $۱۷/۷ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	
			حذف (مستقیم قرمز) $= ۹/۳\%$ در شار $۱۷/۷ \text{ L/m}^2\text{hbar}$ آب	

مجزا (از محلول‌های بسیار رقیق‌شده) نیز می‌توانند به راحتی از غشاهای سنتز شده عبور کنند. وجود سایر گروه‌های عاملی و برهم‌کنش‌های بین گرافن و پلیمر غشای پشتیبان می‌تواند بر حجم آزاد منافذ و به‌طور ضمنی توانایی جریان از طریق غشاهای سنتز شده تأثیر بگذارد و منجر به جریان‌های بسیار کوچکی شود که مواد غشایی به‌دست‌آمده را غیرقابل استفاده می‌کند. کاربردهای عملی همچنین جنبه بسیار مهم در مورد این مواد مربوط به جهت‌گیری گرافن در ساختار غشایی است. آن‌ها باید ساختار لایه‌ای موازی داشته باشند تا بتوانند عملکرد صافش را انجام دهند. این مشکل را می‌توان با عامل دار کردن سطح گرافن با پلیمر و به‌دنبال آن پلیمر شدن ترکیب‌های افزایشی به‌دست‌آمده حل کرد. به‌عنوان مثال، غشای نانوصافش لایه نازک از سامانه پیپرازین  $\text{GO}/\text{TiO}_2$  و تری‌مسوئیل کلرید [۵۴] به‌دست آمد. چنین غشاهایی برای حذف فلزات بسیار مناسب‌تر از حذف یون‌های کوچک (که می‌توانند از نانوحفره‌ها عبور کنند) هستند. بنابراین، غشاهایی برای حذف  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  بر اساس پلی‌اتیلن ایمین (PEI) [۶۶]،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  ایجاد شدند که عملکرد آن تا ۱۰ چرخه صافش متوالی بدون تغییر نگه داشته شد [۶۶] یا حتی  $\text{Nd}^{3+}$ ،  $\text{Gd}^{3+}$  و  $\text{Y}^{3+}$  [۷۸، ۷۹].

## ۵ نتیجه‌گیری و چشم‌اندازهای آینده

نانوصافش فرایندی نوآورانه است که در حال حاضر یکی از مهم‌ترین اجزای حیات یعنی آب را به ما می‌دهد. گسترش فعالیت‌های انسانی، توسعه هر چه بیشتر روش‌های پیشرفته‌تر و انتخابی را برای حذف نمک‌ها از آب یا ریزآلاینده‌های آلی ضروری ساخته است [۸۴-۸۰]. مناطق وسیعی از کره زمین در حال حاضر برای داشتن آب آشامیدنی به فرایندهای نمک‌زدایی و صنایع بزرگ برای تصفیه آب یا حلال‌های باقی‌مانده وابسته هستند. صنایع داروسازی و رنگ از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان غشاهای نانوصافش هستند. استفاده از گرافن [۸۷، ۸۶، ۸۵] و مشتقات گرافن هنگام به‌دست‌آوردن غشاهای کامپوزیتی، امکان دستیابی به عملکرد بهبود یافته در فرایندهای نانوصافش، با کاهش مصرف انرژی و به‌طور ضمنی، هزینه‌ها و همچنین باب بسیاری از کاربردهای دیگر را باز کرده است. کاتالیزگر نوری (Photocatalyst) گرافن به‌عنوان پرکننده در غشاهای نانوصافش امکان حفظ هر مقدار فلزات سنگین یا کاتیون‌ها از نمک‌ها را با جذب سطحی گرافن تضمین می‌کند. همچنین، مولکول‌های آلی کوچک، به‌ویژه رنگ‌ها، در سطح گرافن که به‌عنوان غربال مولکولی عمل می‌کند، دفع می‌شوند. این همچنین از



شکل ۷ ویژگی‌های مهم گرافن و اکسیدگرافن که خواص ویژه غشای نانوصافش را برای بهبود نمک‌زدایی افزایش می‌دهد [۶۵].

دسته خاصی از غشاهای کامپوزیتی با گرافن برای فرایندهای نانوصافش با استفاده از گرافن با تخلخل آن‌ها نشان داده می‌شود. در آن صورت، گرافن به‌عنوان غربال مولکولی، با نقش بسیار مهم‌تری در فرایند نانوصافش، فعالانه شرکت می‌کند [۶۵]. ویژگی‌های اصلی که گرافن را برای این کاربردها مناسب می‌کند (مانند اندازه منافذ پوستی که دفع نمک را با حذف اندازه افزایش می‌دهد، تشکیل کانال‌های نانو که امکان نانوصافش را فراهم می‌کند، منافذ آب‌دوست و لبه‌هایی که شار آب را افزایش می‌دهند یا یونش گروه‌های عاملی در محیط منافذ که بر آب تأثیر می‌گذارند، انتقال و نشت نمک) در شکل ۷ ارائه شده است. اصل عمل این غشاهای مبتنی بر استفاده از گرافن با تخلخل آن است [۶۶]. گرافن برای آب کاملاً غیرقابل نفوذ است [۶۷]. با این حال، این نفوذپذیری را می‌توان با ایجاد آسودگی‌های اتمی و نقص در ساختار گرافن به دست آورد، که آن را از «ورق» به «الک» تبدیل می‌کند [۶۸، ۶۹]. چنین گرافن نانومتخلخلی با عبور انحصاری مولکول‌های آب، به‌عنوان صافی در سطح مولکولی یا حتی اتمی عمل می‌کند (برای اتم‌هایی با ابعاد بزرگ - به‌عنوان مثال،  $\text{Co}$ ،  $\text{Cu}$ ). این تخلخل را می‌توان با بمباران با یون‌های سنگین، اچ اکسایش یا فرسایش لیزری در ساختار گرافن به‌دست آورد [۷۴-۷۰]. ظرفیت صافی غشاهای کامپوزیتی به اندازه نانوحفره‌های تولید شده، بارگذاری یونی و الکتروسیسته ساکن گونه‌های جداگانه، حضور سایر گروه‌های عاملی روی سطح گرافن و برهم‌کنش‌هایی که با پلیمر پشتیبان ایجاد می‌کند، بستگی دارد [۷۵]. سوراخ‌های اتمی خیلی بزرگ (بیش از ۳-۵ اتم کربن) همچنین اجازه عبور یون‌ها یا مولکول‌های آلی با جرم مولکولی کم را می‌دهند. یون‌های بسیار کمی



گونه‌های جداگانه خواهند بود. این امر تأثیر زیادی بر فرایندهای آلودگی محیطی، به‌ویژه از نظر مولکول‌های رنگ، آفت‌کش‌ها، هورمون‌ها، داروها و همچنین از نظر استفاده مجدد از موادی که غشاها از آن‌ها به‌دست آمده‌اند، خواهد داشت. پیشرفت‌های ارائه‌شده توسط این فرایندها بر اصول اقتصاد چرخشی با کاهش مصرف مواد خام و مصرف انرژی تأثیر می‌گذارد. جهت دیگر آینده، سنتز غشاهای کامپوزیتی با ساختارهای فوق کربنیک خواهد بود (ورق گرافن به موازات یکدیگر به کمک نانولوله‌های کربنی باز متصل می‌شوند، در این مورد، نانولوله‌ها به‌عنوان منافذ فعال عمل می‌کنند). چنین ساختارهایی می‌توانند الگوی جداسازی را تغییر دهند. به‌عنوان مثال، به جای حذف ناخالصی‌ها از آب، آب را از ناخالصی‌ها جدا می‌کند، قطر نانولوله‌ها فقط اجازه عبور مولکول‌های آب را می‌دهد. آب به‌دلیل عدم وجود اصطکاک از طریق چنین منافذی سرعت بسیار بالایی خواهد داشت، که منجر به افزایش چندین هزار برابری جریان در فرایندهای نانوصافش هم‌زمان با کاهش چشمگیر مصرف انرژی می‌شود. با این وجود، دقیقاً همین افزایش بسیار زیاد جریان است که مشکلی عملی را ایجاد می‌کند که هنوز حل نشده است. علاوه بر این، در حال حاضر، هزینه‌های به‌دست آوردن چنین ساختارهای فوق کربنی بسیار بالا است و به هر دو روش آماده‌سازی آسان‌تر و امکان ادغام این معماری‌ها در غشاهای پلیمری نیاز هست.

نظر تخیل‌لایه فعال غشا و همچنین از نظر مصرف انرژی تأثیر زیادی دارد. در مقیاس آزمایشگاهی، غشاهای نانوصافش کامپوزیتی با گرافن بازده دفع بالایی در فشارهای پایین‌تر از غشاهای نانوصافش کلاسیک نشان می‌دهند. با این حال، بخش‌های زیادی از فرایندهای سنتز با قیمت بالا باقی می‌مانند، که استفاده در مقیاس بزرگ را در حال حاضر غیرممکن می‌کند. دستیابی به غربال‌های مولکولی مبتنی بر گرافن با نقص در ساختار، راه را برای جداسازی‌های بسیار انتخابی با عبور تدریجی این مواد به استفاده در مقیاس بزرگ هموار می‌کند. با این حال، به‌دست آوردن ساختارهای هم‌تراز و موازی همچنان چالش برانگیز است، به‌طوری که اصل کارکرد این غشاهای کامپوزیتی ارزش خود را حفظ می‌کند. علاوه بر این، لازم است فرایندهای سنتز آسان‌تر ایجاد شود تا بتوان مقادیر زیادی از غشاها را به‌دست آورد که کاربرد در مقیاس صنعتی را ممکن می‌سازد. قیمت تمام شده گرافن هنوز بالاست. اگر به مقادیر زیاد مواد مورد نیاز برای به‌دست آوردن غشاهای کامپوزیتی اشاره کنیم، این یک مانع باقی می‌ماند.

با اتصال گرافن با اکسیدهای فلزی یا سایر نانوذرات فلزی، امکان انجام دو فرایند به‌طور هم‌زمان (جداسازی گونه‌های شیمیایی و تخریب آن‌ها) فراهم می‌شود. به‌عنوان مثال، با استفاده از  $\text{TiO}_2$ ، تخریب نوراکسایشی (Photooxidative) امکان‌پذیر خواهد بود، در حالی که با استفاده از نانوذرات روی، نیوبیم و راکتورهای غشایی قلع قادر به تجزیه کاتالیزوری

## مراجع

1. Ulbricht M., Advanced Functional Polymer Membranes, *Polymer*, 47, 2217–2262, **2006**.
2. Lehn J.M., Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Wiley ISBN 3–527- 2931, 1–6, **1995**.
3. Kang X., Cheng Y., Wen Y., Qi J., Li X., Bioinspired Codeposited Preparation of GO Composite Loose Nanofiltration Membrane for Dye Contaminated Wastewater Sustainable Treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123121, **2020**.
4. Palla-Papavlu A., Voicu S.I., Dinescu M., Sensitive Materials and Coating Technologies for Surface Acoustic Wave Sensors, *Chemosensors*, 9, 105, **2021**.
5. Chiulan I., Heggset E.B., Voicu S.I., Chinga-Carrasco G., Photopolymerization of Biobased Polymers in A Biomedical Engineering Perspective, *Biomacromolecules*, 225, 1795–1814, **2021**.
6. Muhulet A., Tuncel C., Miculescu F., Pandeale A.M., Bobirica C., Orbeci C., Bobirica L., Palla-Papavlu A., Voicu S.I., Synthesis and Characterization of Polysulfone-TiO<sub>2</sub> Doped MWCNT Composite Membranes by Sonochemical Method, *Applied Physics A*, 126, 233, **2020**.
7. Pandeale A.M., Constantinescu A., Radu I.C., Miculescu F., Voicu S.I., Ciocan L.T., Synthesis and Characterization Of PLA– Microstructured Hydroxyapatite Composite Films, *Materials*, 13, 274, **2020**.
8. Oprea M., Voicu S.I., Recent Advances in Composites Based On Cellulose Derivatives for Biomedical Applications, *Carbohydrate Polymers*, 247, 116683, **2020**.
9. Oprea M., Voicu S.I., Cellulose Composites with Graphene for Tissue Engineering Applications. *Materials*, 1323, 5347, **2020**.
10. Oprea M., Voicu S.I., Recent Advances in Applications of Cellulose Derivatives-Based Composite Membranes with Hydroxyapatite, *Materials*, 13, 2481, **2020**.
11. Pandeale A.M., Iovu H., Orbeci C., Tuncel C., Nicolescu A., Deleanu C., Miculescu F., Voicu S.I., Surface Modified Cellulose Acetate Membranes for the Reactive Retention of Tetracycline, *Separation and Purification Technology*, 249, 117145, **2020**.
12. Raicopol M.D., Andronescu C., Voicu S.I., Vasile E., Pandeale A.M., Cellulose Acetate/Layered Double Hydroxide Adsorptive Membranes for Efficient Removal of Pharmaceutical Environmental Contaminants, *Carbohydrate Polymers*, 214, 204–212, **2019**.
13. Voicu S.I., Thakur V.K., Aminopropyltriethoxysilane as A Linker for Cellulose-Based Functional Materials: New Horizons and Future Challenges, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 30, 100480, **2021**.
14. Ionita M., Crica L.E., Voicu S.I., Pandeale A.M., Iovu H., Fabrication of Cellulose Triacetate/Graphene Oxide Porous Membrane, *Polymers for Advanced Technologies*, 27, 350–357, **2016**.
15. Voicu S.I., Pandeale A.M., Vasile E., Rughinis R., Crica L.E., Pilan L., Ionita M., The Impact of Sonication Time Through Poly-Sulfonegraphene Oxide Composite Films Properties, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 8, 1389–1394, **2013**.
16. Pandeale A.M., Serbanescu O.S., Voicu S.I., Polysulfone Composite Membranes with Carbonaceous Structure, *Synthesis and applications coatings*, 107, 609, **2020**.
17. Satulu V., Mitu B., Pandeale A.M., Voicu S.I., Kravets L., Dinescu G., Composite Polyethylene Terephthalate Track Membranes with Thin Teflon-like Layers: Preparation and Surface Properties, *Applied Surface Science*, 476, 452–459, **2019**.
18. Serbanescu O.S., Voicu S.I., Thakur V.K., Polysulfone Functionalized Membranes: Properties and Challenges, *Materials Today Chemistry*, 17, 100302, **2020**.
19. Serbanescu O.S., Pandeale A.M., Miculescu F., Voicu S.I., Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate Membranes with Self-Indicating Properties by Changing the Membrane Surface Color for Separation of Gd (III), *Coatings*, 10, 468, **2020**.
20. Voicu S.I., Dobrica A., Sava S., Ivan A., Naftanaila L., Cationic Surfactants-Controlled Geometry and Dimensions of Polymeric Membrane Pores, *The Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 14, 923–928, **2012**.
21. Zhou M., Chen J., Zhou W., Sun J., Tang H., Developing Composite Nanofiltration Membranes with Highly Stable Antifouling Property Based on Hydrophilic Roughness, *Separation and Purification Technology*, 256, 117799, **2021**.
22. Zhang Y., Chung T.-S., Graphene Oxide Membranes for Nanofiltration, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16, 9–15, **2017**.
23. Kang X., Liu X., Liu J., Wen Y., Qi J., Li X., Spin Assisted Interfacial Polymerization Strategy for Graphene Oxide-Polyamide Composite Nanofiltration Membrane with High Performance, *Applied Surface Science*, 508, 145198, **2020**.

24. Hu R.R., He Y.J., Huang M.R., Zhao G.K., Zhu H.W., Strong Adhesion of Graphene Oxide Coating on Polymer Separation Membranes, *Langmuir*, 34, 10569–10579, **2018**.
25. Xie Q.L., Zhang S.S., Hong Z., Ma H.J., Zeng B.R., Gong X., Shao W.Y., Wang Q.Q., A Novel Double-Modified Strategy to Enhance the Performance of Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes: Incorporating Functionalized Graphene into Supporting and Selective Layers, *Chemical Engineering Journal*, 368, 186–201, **2019**.
26. Zheng S.X., Tu Q.S., Urban J.J., Li S.F., Mi B.X., Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms, *ACS Nano*, 11, 6440–6450, **2017**.
27. Liu M.-L., Wang J., Guo J.-L., Lu T.-D., Cao X.-L., Sun S.-P., Graphene Oxide/Cross-Linked Polyimide (GO/CLPI) Composite Membranes for Organic Solvent Nanofiltration, *Chemical Engineering Research and Design*, 146, 182–189, **2019**.
28. Kunimatsu M., Nakagawa K., Yoshioka T., Shintani T., Yasui T., Kamio E., Edman Tsang S.C., Li J., Matsuyama H., Design of Niobate Nanosheet-Graphene Oxide Composite Nanofiltration Membranes with Improved Permeability, *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 117598, **2020**.
29. Chen L., Moon J.-H., Ma X., Zhang L., Chen Q., Chen L., Peng R., Si P., Feng J., Li Y., Lou J., Ci L., High Performance Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Prepared by Electrospraying for Wastewater Purification, *Carbon*, 130, 487–494, **2018**.
30. Wang Y.-C., Kumar S.R., Shih C.-M., Hung W.-S., An Q.-F., Hsu H.-C., Huang S.-H., Lue S.J., High Permeance Nanofiltration Thin Film Composites with a Polyelectrolyte Complex Top Layer Containing Graphene Oxide Nanosheets, *Journal of Membrane Science*, 540, 391–400, **2017**.
31. Li S., Li C., Su B., Hu M.Z., Gao X., Gao C., Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots (Agqds)-Embedded Thin Film Nanocomposites for Solvent Resistant Nanofiltration (SRNF) Membranes Based on Covalence Interactions, *Journal of Membrane Science*, 588, 117212, **2019**.
32. Xu P., Hong J., Qian X., Xu Z., Xia H., Ni Q.Q., “Bridge” Graphene Oxide Modified Positive Charged Nanofiltration Thin Membrane with High Efficiency for  $Mg^{2+}/Li^{+}$  Separation, *Desalination*, 488, 114522, **2020**.
33. Sun S.-Y., Cai L.-J., Nie X.-Y., Song X., Yu J.-G., Separation of Magnesium and Lithium from Brine Using a Desal Nanofiltration Membrane, *Journal of Water Process Engineering*, 7, 210–217, **2015**.
34. Yang G., Shi H., Liu W., Xing W., Xu A., Investigation of  $Mg^{2+}/Li^{+}$  Separation by Nanofiltration, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, 586–591, **2011**.
35. Zhang M., Sun J., Mao Y., Liu G., Jin W., Effect of Substrate on Formation and Nanofiltration Performance of Graphene Oxide Membranes, *Journal of Membrane Science*, 574, 196–204, **2019**.
36. Nam Y.T., Kim S.J., Kang K.M., Jung W.-B., Kim D.W., Jung H.-T., Enhanced Nanofiltration Performance of Graphene-Based Membranes on Wrinkled Polymer Supports, *Carbon*, 148, 370–377, **2019**.
37. Lin Y., Shen Q., Kawabata Y., Segawa J., Cao X., Guan K., Istirokhatun T., Yoshioka T., Matsuyama H., Graphene Quantum Dots (Gqds)-Assembled Membranes with Intrinsic Functionalized Nanochannels for High-Performance Nanofiltration, *Chemical Engineering Journal*, 127602, **2020**.
38. Xue J., Shen J., Zhang R., Wang F., Liang S., You X., Yu Q., Hao Y., Su Y., Jiang Z., High-Flux Nanofiltration Membranes Prepared With B-Cyclodextrin and Graphene Quantum Dots, *Journal of Membrane Science*, 612, 118465, **2020**.
39. Liang Y., Li C., Li S., Su B., Hu M.Z., Gao X., Gao C., Graphene Quantum Dots (Gqds)-Polyethyleneimine as Interlayer for The Fabrication of High-Performance Organic Solvent Nanofiltration (OSN) Membranes, *Chemical Engineering Journal*, 380, 122462, **2020**.
40. Bi R., Zhang R., Shen J., Liu Y., He M., You X., Su Y., Jiang Z., Graphene Quantum Dots Engineered Nanofiltration Membrane for Ultrafast Molecular Separation, *Journal of Membrane Science*, 572, 504–511, **2019**.
41. Kandjou V., Gonzalez Z., Acevedo B., Munuera J.M., Paredes J.I., Melendi-Espina S., Influence of Graphene Oxide’s Characteristics on the Fabrication and Performance of Cross-linked Nanofiltration Membranes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 119, 158–165, **2021**.
42. Feng J., Zhu J., Wei L., Li J., Yan W., Effect of Hydroxyl Group of Carboxylic Acids on the Adsorption of Acid Red G and Methylene Blue on  $TiO_2$ , *Chemical Engineering Journal*, 269, 316–322, **2015**.
43. Nie L., Goh K., Wang Y., Lee J., Huang Y., Enis Karahan H.E., Zhou K., Guiver M.D., Bae T.H., Realizing Small-Flake Graphene Oxide Membranes for Ultrafast Size-Dependent Organic Solvent Nanofiltration, *Science Advances*, 6, 1–13, **2020**.
44. Mohammed S., Hegab H.M., Ou R., Liu S., Ma H., Chen X., Sridhar T., Wang H., Effect of Oxygen Plasma Treatment on the Nanofiltration Performance of Reduced Graphene Oxide/Cellulose Nanofiber Composite Membranes, *Green Chemical Engineering*, 2, 122–131, **2021**.

45. Ambre J.P., Dhopte K.B., Nemade R.P., Vishwanath D.H., High Flux Hyperbranched Starch–Graphene Oxide Piperazinamide Composite Nanofiltration Membrane, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103300, **2019**.
46. Chen L., Wang W., Fang Q., Zuo K., Hou G., Ai Q., Li Q., Ci L., Lou J., High Performance Hierarchically Nanostructured Graphene Oxide/Covalent Organic Framework Hybrid Membranes for Stable Organic Solvent Nanofiltration, *Applied Materials Today*, 20, 100791, **2020**.
47. Chen L., Li Y., Chen L., Li N., Dong C., Chen Q., Liu B., Ai Q., Si P., Feng J., Zhang L., Suhr J., Lou J., Ci L., A Large-Area Free Standing Graphene Oxide Multilayer Membrane with High Stability for Nanofiltration Applications, *Chemical Engineering Journal*, 345, 536–544, **2018**.
48. Zhao B., Guo Z., Wang H., Wang L., Qian Y., Long X., Ma C., Zhang Z., Li J., Zhang H., Enhanced Water Permeance of a Poly-amide Thin-film Composite Nanofiltration Membrane with a Metal-Organic Framework Interlayer, *Journal of Membrane Science*, 625, 119154, **2021**.
49. Mehrabi N., Lin H., Aich N., Deep Eutectic Solvent Functionalized Graphene Oxide Nanofiltration Membranes with Superior Water Permeance and Dye Desalination Performance, *Chemical Engineering Journal*, 412, 128577, **2021**.
50. Song Y., Sun Y., Chen M., Huang P., Li T., Zhang X., Jiang K., Efficient Removal and Fouling-Resistant of Anionic Dyes by Nanofiltration Membrane with Phosphorylated Chitosan Modified Graphene Oxide Nanosheets Incorporated Selective Layer, *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101086, **2020**.
51. Liu Y., Yu Z., Peng Y., Shao L., Li X., Zeng H., A Novel Photocatalytic Self-Cleaning TiO<sub>2</sub> Nanorods Inserted Graphene Oxide Based Nanofiltration Membrane, *Chemical Physics Letters*, 749, 137424, **2020**.
52. Abadikhah H., Kalali E.N., Behzadi S., Khan S.A., Xu X., Shabestari M.E., Agathopoulos S., High Flux Thin Film Nanocomposite Membrane Incorporated with Functionalized TiO<sub>2</sub>@Reduced Graphene Oxide Nanohybrids for Organic Solvent Nanofiltration, *Chemical Engineering Science*, 204, 99–109, **2019**.
53. Wang J., Wang Y., Zhu J., Zhang Y., Liu J., Van der Brugge B., Construction of TiO<sub>2</sub>@Graphene Oxide Incorporated Antifouling Nanofiltration, *Membrane Science*, 533, 279–288, **2017**.
54. Safarpour M., Vatanpour V., Khataee A., Esmaeili M., Development of A Novel High Flux and Fouling-Resistant Thin Film Composite Nanofiltration Membrane by Embedding Reduced Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub>, *Separation and Purification Technology*, 154, 96–107, **2015**.
55. Kunimatsu M., Nakagawa K., Yoshioka T., Shintani T., Yasui T., Kamio E., Edman Tsang S.C., Li J., Matsuy H., Design of Niobate Nanosheet-Graphene Oxide Composite Nanofiltration Membranes with Improved Permeability, *Journal of Membrane Science*, 595, 117598, **2020**.
56. Qin Y., Liu H., Liu Y., Chen M., Chen K., Huang Y., Xiao C., Design of a Novel Interfacial Enhanced GO-PA/APVC Nanofiltration Membrane with Stripe-Like Structure, *Journal of Membrane Science*, 604, 118064, **2020**.
57. Amiri S., Asghari A., Vatanpour V., Ra M., Fabrication and Characterization of A Novel Polyvinyl Alcohol-Graphene Oxide-Sodium Alginate Nanocomposite Hydrogel Blended PES Nanofiltration Membrane for Improved Water Purification, *Separation and Purification Technology*, 250, 117216, **2020**.
58. Hou J., Chen Y., Shi W., Bao C., Hu X., Graphene Oxide/Methylene Blue Composite Membrane for Dyes Separation: Formation Mechanism and Separation Performance, *Applied Surface Science*, 505, 144145, **2020**.
59. Shao W., Liu C., Ma H., Hong Z., Xie Q., Lu Y., Fabrication of Ph-Sensitive Thin-Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes with Enhanced Performance by Incorporating Amine Functionalized Graphene Oxide, *Applied Surface Science*, 487, 1209–1221, **2019**.
60. Gao T., Huang L., Li C., Xu G., Shi G., Graphene Membranes with Tuneable Nanochannels by Intercalating Self-Assembled Porphyrin Molecules for Organic Solvent Nanofiltration, *Carbon*, 124, 263–270, **2017**.
61. Kang D., Shao H., Chen G., Dong X., Qin S., Fabrication of Highly Permeable PVDF Loose Nanofiltration Composite Membranes for the Effective Separation of Dye/Salt Mixtures, *Journal of Membrane Science*, 621, 118951, **2021**.
62. Tian L., Jiang Y., Li S., Han L., Su B., Graphene Oxide Interlayered Thin-Film Nanocomposite Hollow Fiber Nanofiltration Membranes with Enhanced Aqueous Electrolyte Separation Performance, *Separation and Purification Technology*, 248, 117153, **2020**.
63. Zhong Y., Mahmud S., He Z., Yang Y., Zhang Z., Guo F., Chen Z., Xiong Z., Zhao Y., Graphene Oxide Modified Membrane for Highly Efficient Wastewater Treatment by Dynamic Combination of Nanofiltration and Catalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122774, **2020**.
64. Hu R., Zhang R., He Y., Zhao G., Zhu H., Graphene Oxide in Polymer Nanofiltration Membranes with Enhanced Permeability by Interfacial Polymerization, *Journal of Membrane Sci-*

- ence, 564, 813–819, **2018**.
65. Anand A., Unnikrishnan B., Mao J.-Y., Lin H.-J., Huang C.-C., Graphene-Based Nanofiltration Membranes for Improving Salt Rejection, Water Flux and Antifouling—A Review, *Desalination*, 429, 119–133, **2018**.
66. Geim A.K., Graphene: Status and Prospects, *Science*, 324, 1530–1535, **2009**.
67. Berry V., Impermeability of Graphene and Its Applications, *Carbon*, 62, 1–10, **2013**.
68. Nicolai A., Sumpter B.G., Meunier V., Tunable Water Desalination Across Graphene Oxide Framework Membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8646–8654, **2014**.
69. Lawler J., Incorporation of Graphene-Related Carbon Nanosheets in Membrane Fabrication for Water Treatment: A Review, *Membranes*, 6, 57, **2016**.
70. Vazquez H., Ahlgren E.H., Ochedowski O., Leino A.A., Mirzayev R., Kozubek R., Lebus H., Karlusic M., Jaksic M., Krashennikov A.V., Kotakoski J., Schleberger M., Nordluna K., Djurabekova F., Creating Nanoporous Graphene with Swift Heavy Ions, *Carbon*, 114, 511–518, **2017**.
71. Fischbein M.D., Drndic M., Electron Beam Nanosculpting of Suspended Graphene Sheets, *Applied Physics Letters*, 93, 113107, **2008**.
72. Yu C., Zhang B., Yana F., Zhao J., Li J., Li L., Li J., Engineering Nanoporous Graphene Oxide by Hydroxyl Radicals, *Carbon*, 105, 291–296, **2016**.
73. Fox D.S., Maguire P., Zhou Y., Rodenburg C., O'Neill A., Coleman J.N., Zhang H., Sub-5nm Graphene Nanopore Fabrication by Nitrogen Ion Etching Induced by a Low Energy Electron Beam, *Nanotechnology*, 27, 195302, **2016**.
74. O'Hern S.C., Boutilier M.S.H., Idrobo J.-C., Song Y., Kong J., Laoui T., Atieh M., Karnik R., Selective Ionic Transport Through Tunable Subnanometer Pores in Single Layer Graphene Membranes, *Nano Letters*, 14, 1234–1241, **2014**.
75. An D., Yang L., Wang T.-J., Liu B., Separation Performance of Graphene Oxide Membrane in Aqueous Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 4803–4810, **2016**.
76. Zhang Y., Zhang S., Chung T.-S., Nanometric Graphene Oxide Framework Membranes with Enhanced Heavy Metal Removal Via Nanofiltration, *Environmental Science & Technology*, 49, 10235–10242, **2015**.
77. Sitko R., Musielak M., Zawisza B., Talik E., Gagor A., Graphene Oxide/Cellulose Membranes in Adsorption of Divalent Metal Ions, *RSC Advances*, 6, 96595–96605, **2016**.
78. Ashour R.M., Abdelhamid H.N., Abdel-Magied A.F., Abdel-Khalek A.A., Ali M.M., Uheida A., Muhammed M., Zou X., Dutta J., Rare Earth Ions Adsorption onto Graphene Oxide Nanosheets, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 35, 91–103, **2017**.
79. Romanchuk A.Y., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kosynkin D.V., Tour J.M., Graphene Oxide for Effective Radionuclide Removal, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 2321–2327, **2013**.
80. Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurses C., Thakur Chemistry V.K., Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites From Biorenewable Resources, *Chemical Reviews*, 120, 9304–9362, **2020**.
81. Kumar R., Raizada P., Verma N., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V.K., Le Q.V., Nguyen V.-H., Selvasembian R., Singh P., Recent Advances on Water Disinfection Using Bismuth Based Modified Photocatalysts: Strategies and Challenges, *Journal of Cleaner Production*, 297, 126617, **2021**.
82. Sharma B., Thakur S., Mamba G., Prateek R.K., Gupta V.K., Thakur Gupta V.K., Titania Modified Gum Tragacanth Based Hydrogel Nanocomposite for Water Remediation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104608, **2020**.
83. Verma A., Thakur S., Mamba G., Prateek R.K., Gupta P., Thakur. Thakur V.K., Graphite Modified Sodium Alginate Hydrogel Composite for Efficient Removal of Malachite Green Dye, *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 1130–1139, **2020**.
84. Rana A.K., Mishra Y.K., Gupta V. K., Thakur V.K., Sustainable Materials in the Removal of Pesticides from Contaminated Water: Perspective on Macro to Nanoscale Cellulose, *Science of the Total Environment*, 797, 149129, **2021**.
85. Trache D., Thakur V.K., Boukherroub R., Cellulose Nanocrystals/Graphene Hybrids—A Promising New Class of Materials for Advanced Applications, *Nanomaterials*, 10, 1523, **2020**.
86. Miculescu M., Thakur V.K., Miculescu F., Voicu S.I., Graphene-Based Polymer Nanocomposite Membranes: A Review, *Polymers for Advanced Technologies*, 27, 844–859, **2016**.
87. Chandel N., Sharma K., Sudhaik A., Raizada P., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V.K., Singh P., Magnetically Separable ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Photocatalysts Supported onto Nitrogen-Doped Graphene for Photocatalytic Degradation of Toxic Dyes, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 4324–4340, **2020**.



