



Journal of Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Impact of Salinity on the Performance of Lamellar Phosphorylated Graphene Oxide Membranes in Water-Oil Emulsion Separation

Mahya Akram, Leila Naji*, Leila Ghadiri

Analytical Chemistry Group, Chemistry Department, AmirKabir University of Technology (Polytechnic), Tehran, Iran

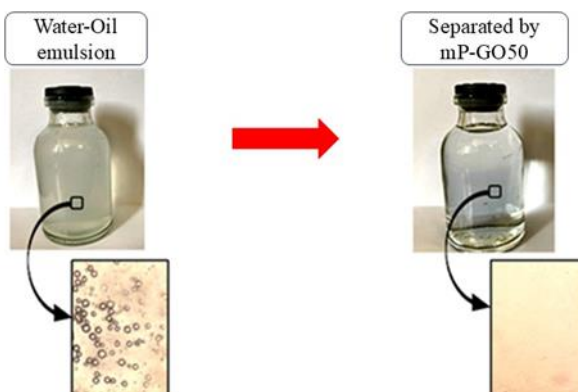
ARTICLE INFO

Received 2025-12-01
Revised 2025-12-27
Accepted 2025-12-29
Available online 2026-05-09
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Phosphorylated graphene oxide
Layered membrane
Water-oil separation
Salinity effect
Anti-fouling

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: Water source pollution on a global scale exhibits a concerning growth trend. Among these, effluents containing oil pollutants present a major environmental challenge. To address this issue, various purification methods have been developed, with membrane separation technology being one of the most effective. Furthermore, a significant portion of research in membrane separation has thus far concentrated on simple oil-water two-phase mixtures, and the impact of salinity parameters on membrane performance has not been comprehensively investigated. The presence of salts can fundamentally alter the fouling mechanisms and permeability of membranes. Despite considerable advancements in the design and fabrication of oil-water separation membranes, achieving high water flux, satisfactory oil removal, and anti-fouling performance remains a formidable challenge.

Research approach: In this research, layered nanocomposite membranes were designed and fabricated utilizing phosphorous-functionalized graphene oxide nanosheets (P-GO) through a pressure-assisted layer-by-layer self-assembly method. The functionalization process of GO using phosphoric acid resulted in the formation of the P-GO structure with a significant increase in the content of oxygen-containing functional groups. Subsequently, these engineered nanosheets were deposited onto a polyethersulfone (PES) substrate, which had been pre-treated with polydopamine (PDA) to enhance adhesion and compatibility, at three different concentrations (25, 50, and 100 mg/mL) in order to evaluate the effect of nanosheet concentration on the final membrane performance.

Main results: Based on the experimental results, the mP-GO50 membrane exhibited optimal water absorption (87.61%), desirable water permeability (output flux of 81.66 L/m²·h), and 99.6% vegetable oil removal, while also demonstrating improved anti-fouling properties due to the higher negative charge of P-GO, maintaining 95.5% oil removal after ten cycles. Additionally, the effect of adding different NaCl concentrations (0, 25, 50, and 100 mg/mL) to the feed solution was investigated. With increasing NaCl concentration, the oil removal capability of the mP-GO50 membrane decreased by 1.49%, but it still showed favourable performance with 98.12% oil removal at the highest salt concentration (100 mg/mL).

* Corresponding author: leilanaji@aut.ac.ir – ORCID: 0000-0003-1593-2751



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

تأثیر شوری بر عملکرد غشاهای اکسیدگرافن فسفره لایه‌ای در جداسازی امولسیون آب و روغن

محیا اکرم، لیلا ناجی^{*}، لیلا قدیری

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: آلودگی منابع آبی در سطح جهانی از رشد نگران‌کننده‌ای برخوردار است. در این میان، پساب‌های حاوی آلاینده‌های روغنی به عنوان چالش عمده زیست‌محیطی مطرح هستند. برای مقابله با این مشکل، روش‌های تصفیه متنوعی توسعه یافته‌اند که از جمله مؤثرترین آن‌ها می‌توان به فناوری جداسازی غشایی اشاره کرد. همچنین، تاکنون، بخش عمده‌ای از مطالعات در حوزه جداسازی غشایی بر مخلوط‌های دوفازی ساده روغن-آب متمرکز بوده و تأثیر پارامتر شوری بر عملکرد غشاهای به طور جامع مورد بررسی قرار نگرفته است. حضور نمک‌ها می‌تواند به طور اساسی سازوکارهای گرفتگی و نفوذپذیری غشاهای را تغییر دهد. با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در طراحی و ساخت غشاهای جداسازی روغن-آب، دستیابی به شار آب بالا، حذف مطلوب روغن و عملکرد ضدگرفتگی همچنان چالشی دشوار به شمار می‌رود.

روش تحقیق: در این پژوهش، غشاهای نانوکامپوزیتی لایه‌ای با بهره‌گیری از نانوصفحات اکسیدگرافن عامل‌دار شده با فسفر (P-GO) و از طریق روش خودآرایی لایه‌به‌لایه تحت فشار طراحی و ساخته شدند. فرایند عامل‌دار کردن GO با استفاده از اسیدفسفریک منجر به تشکیل ساختار P-GO با افزایش قابل توجه در محتوای گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن شد. در مرحله بعد، این نانوصفحات مهندسی‌شده بر روی بستری از جنس پلی‌اتر سولفون (PES) که پیش‌تیمار آن با پلی‌دوپامین (PDA) به منظور بهبود چسبندگی و سازگاری انجام شده بود، در سه غلظت متفاوت (۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) رسوب‌دهی شدند تا تأثیر غلظت نانوصفحات بر عملکرد نهایی غشا مورد ارزیابی قرار گیرد.

نتایج اصلی: بر اساس نتایج آزمایش‌ها، غشای mP-GO50 جذب آب مطلوب (۸۷/۶۱٪)، تراوایی آب مطلوب (شار خروجی) ۸۱/۶۶ لیتر بر مترمربع ساعت و حذف ۹۹/۶٪ روغن گیاهی را نشان داد. ضمناً، به دلیل بار منفی بالاتر P-GO، خواص ضدگرفتگی بهبودیافته‌ای را ارائه کرد و پس از ده چرخه، مقدار ۹۵/۵٪ حذف روغن را حفظ کرد. همچنین، تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف NaCl (۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به محلول خوراک بررسی شد. با افزایش غلظت NaCl، توانایی حذف روغن در غشای mP-GO50 ۱/۴۹٪ کاهش یافت، اما غشای mP-GO50 همچنان در بالاترین مقدار غلظت نمک (۱۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) با حذف ۹۸/۱۲٪ عملکرد مطلوبی نشان داد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۱۰
بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶
پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۸
دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۲/۱۹
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

کلیدواژه‌ها

اکسیدگرافن فسفره
غشای لایه‌ای
جداسازی آب-روغن
اثر شوری
ضد گرفتگی

* نویسنده مسئول: leilanaji@aut.ac.ir – ORCID: 0000-0003-1593-2751

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

امروزه آلودگی آب‌ها در جهان به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. آلاینده‌های روغنی یکی از معضلات زیست‌محیطی محسوب می‌شوند و برای حذف آن‌ها از فناوری‌های مختلفی از جمله فناوری غشایی با غشاهای آب-دوست و آب‌گریز استفاده می‌شود. فرایندهای غشایی، کاربردهای فراوانی را در صنایع جداسازی به خود اختصاص داده‌اند. از مهم‌ترین عوامل بهره‌برداری و استفاده از فناوری غشایی می‌توان به قابلیت این فناوری در جداسازی انتخابی مواد، سادگی و سرعت فرایند بالا و مصرف پایین انرژی در مقایسه با سایر روش‌ها اشاره کرد [1,2]. می‌توان از غشاهای فراصافش و ریزصافش برای جداسازی آب و روغن استفاده کرد. اما در صورتی که محلول آب و روغن حاوی نمک باشد، جداسازی باید توسط غشاهای نانوصافش و اسمز معکوس انجام گیرد. استحکام مکانیکی عالی، انعطاف‌پذیری خوب، پایداری شیمیایی بالا، قابلیت تغییر خواص با تغییر گروه‌های عاملی، آب‌دوستی و مهم‌تر از همه، ساختار دوبعدی با ضخامت یک اتم و همچنین فعالیت ضدگرفتگی عالی، اکسیدگرافن (GO) و مشتقات آن را گزینه مناسبی برای تهیه غشاهای مختلف بیه‌منظور جداسازی آب و روغن کرده است [3]. اخیراً کاربرد GO در ساخت غشاهای لایه‌ای و ماتریس مخلوط برای تصفیه پساب‌های روغنی گزارش شده است [4]. بسته به اندازه منافذ، غشاهای حاوی GO می‌توانند در روش‌های مختلف صافش به کار روند. فناوری‌های جداسازی آب-روغن اغلب به‌عنوان جداسازی فراصافش دسته‌بندی می‌شوند که معمولاً ذرات بزرگ و درشت‌مولکول‌هایی مانند قطرات روغن را از آب حذف می‌کنند [5]. غشاهای مبتنی بر GO به دلیل نفوذپذیری بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم و خواص آب‌دوستی قوی، مزایای قابل توجهی برای جداسازی امولسیون‌های آب-روغن ارائه می‌دهند. این غشاهای می‌توانند قطرات روغن و آلاینده‌های آلی را به‌طور کارآمد از آب جدا کنند و با جلوگیری از گرفتگی و بهبود گزینش‌پذیری، فرایند جداسازی را ارتقا دهند [5]. اکسیدگرافن فسفردار شده (P-GO) به دلیل ویژگی‌های برتر نسبت به سایر مشتقات GO مانند GO سولفون‌شده، از جمله پایداری مکانیکی و حرارتی بالا، آب‌دوستی قوی، و توانایی جداسازی در محدوده وسیع pH، به‌عنوان نانوپرکننده مطلوب برای ساخت غشاهای شناخته می‌شود [6,7]. این ویژگی‌ها P-GO را برای غشاهای با کارایی بالا در کاربردهایی مانند سلول‌های سوختی غشای تبادل پروتون، پوشش‌های ضد خوردگی و جذب رنگ‌های کاتیونی مناسب می‌سازد [8,9]. با این حال، تاکنون گزارش‌های بسیار اندکی در مورد ساخت غشاهای لایه‌ای مبتنی بر P-GO برای جداسازی آب-روغن منتشر شده است. در این مطالعه، غشای لایه‌ای بر پایه‌ی P-GO بر روی غشا پایه پلی‌اتر سولفون (PES) با استفاده از روش صافش خلأ در سه غلظت مختلف تهیه شد. P-GO از طریق واکنش شیمیایی ساده GO با اسیدفسفریک سنتز شد. گروه‌های عاملی فسفره با داشتن سه گروه الکترون کشنده، باعث ایجاد پیوند هیدروژنی بین غشا و آب شده، خواص آب‌دوستی غشاهای را بهبود می‌دهد و انتظار می‌رود بتوان با این غشا به خوبی جداسازی آب و روغن را انجام داد. معمولاً، غشاهای پس از گذشت مدت زمانی از جداسازی دچار گرفتگی می‌شوند. این گرفتگی موجب کاهش طول عمر غشا، افزایش هزینه‌ها و همچنین کاهش بازده

جداسازی می‌شود [10]. در جداسازی آب و روغن، آب‌دوستی و زاویه تماس آب روی غشا، تأثیر مستقیمی بر گرفتگی غشا دارد. هرچه میزان آب‌دوستی غشا بیشتر باشد، میزان گرفتگی کمتر خواهد بود. گرفتگی غشا به دو حالت طبقه بندی می‌شود. گرفتگی برگشت‌پذیر و گرفتگی برگشت‌ناپذیر. در گرفتگی برگشت‌پذیر، به دلیل پیوند ضعیف عامل گرفتگی با سطح، با شستشوی سطحی و فیزیکی غشا با آب خالص، گرفتگی برطرف می‌شود. اما در گرفتگی برگشت‌ناپذیر به دلیل پیوند قوی بین عامل گرفتگی با سطح غشا، برای رفع گرفتگی باید از روش‌های شیمیایی استفاده شود که این موضوع به غشای مورد نظر آسیب می‌رساند. میزان گرفتگی کل غشا (TFR)، گرفتگی برگشت‌پذیر (RFR)، گرفتگی برگشت‌ناپذیر (IFR) و نسبت بازیابی شار (FRR) توسط روابط ۱ تا ۴ محاسبه می‌شود [۱۱]. I_0 میزان شار اولیه آب خالص، I_1 شار در طی فرایند صافش و I_2 شار آب خالص پس از شستشوی غشا را نشان می‌دهد.

$$TFR = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100 \quad (1)$$

$$RFR = \frac{I_2 - I_1}{I_0} \times 10 \quad (2)$$

$$IFR = \frac{I_0 - I_2}{I_0} \times 100 \quad (3)$$

$$FRR = \frac{I_2}{I_0} \times 100 \quad (4)$$

نمک موجود در محلول آب و روغن می‌تواند بر میزان کارایی غشا در جداسازی آب و روغن موثر باشد. مقادیر شوری آب در این پژوهش در دسته آب لب شور (بین ۰ تا ۱۰۰۰ ppm) جای دارد. به همین منظور جداسازی آب و روغن حاوی سه غلظت از نمک سدیم کلرید نیز توسط غشاهای انجام شده و مورد بررسی قرار گرفت. هدف اصلی این پژوهش، توسعه غشاهای لایه‌ای نوآورانه مبتنی بر اکسیدگرافن فسفردار شده (P-GO) بر پایه‌ی پلیمر تجاری پلی‌اتر سولفون (PES) با استفاده از روش خودآرایی به کمک فشار است که برای جداسازی امولسیون‌های آب-روغن به کار گرفته شده است. این غشا با بهره‌گیری از ویژگی آب‌دوستی برجسته P-GO، کارایی قابل توجهی در جداسازی قطرات روغن و آلاینده‌های آلی از آب، حتی در حضور نمک (سدیم کلرید) با غلظت‌های مختلف، ارائه می‌دهد. اهمیت این کار در معرفی رویکردی نوین برای ساخت غشاهای لایه‌ای با خواص آب‌دوستی بهبودیافته به دلیل حضور گروه‌های عاملی فسفره است که پیوندهای هیدروژنی قوی با آب ایجاد کرده، از رسوب‌گذاری و گرفتگی غشا جلوگیری می‌کنند. این ویژگی‌ها، همراه با گزینش‌پذیری بالا و نفوذپذیری مناسب، غشای پیشنهادی را به گزینه‌ای ایده‌آل برای تصفیه پساب‌های روغنی در شرایط چالش‌برانگیز صنعتی تبدیل می‌کند که گامی مهم در راستای رفع معضل آلودگی آب‌ها و ارتقای فناوری‌های غشایی برای کاربردهای زیست‌محیطی محسوب می‌شود.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده

ورق‌های پلیمر پلی‌اتر سولفون (PES) با اندازه منافذ ۰/۲ میکرومتر و قطر ۴/۷ سانتی‌متر خریداری و به‌عنوان لایه پشتیبان استفاده شد. مشخصات

۲-۳ روش سنتز اکسیدگرافن فسفره (P-GO)

عامل‌دار کردن GO با گروه‌های فسفره به کمک اسیدفسفریک طی ایجاد پیوند شیمیایی و قرارگیری گروه‌های فسفره در ساختار GO انجام گرفت. بدین منظور، ۰/۲۵ گرم GO که در مرحله قبل تهیه شد، در ۵۰ میلی لیتر آب یون‌زدوده پخش و به آن ۱۷/۵ میلی لیتر اسیدفسفریک اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد با هم‌زن مغناطیسی مخلوط شد. رنگ محلول بسیار تیره و به مشکی تمایل دارد. پس از گذشت ۱۲ ساعت، مخلوط به دست آمده صاف شده و به وسیله سانتریفیوژ، P-GO از محلول جدا و شستشو داده شده، در آون در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد [13,14].

۲-۴ روش تهیه و آماده سازی غشاهای لایه‌ای بر پایه‌ی P-GO

برای تهیه غشاهای P-GO در درصدهای مختلف، محلول‌هایی از P-GO با غلظت‌های ۲۵ میلی گرم بر لیتر، ۵۰ میلی گرم بر لیتر و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر آب خالص در حجم‌های ۱۰۰ میلی لیتر تهیه و پس از پخش شدن توسط هم‌زن مغناطیسی و امواج فراصوت در مجموع به مدت ۴ ساعت، از آن‌ها برای تهیه غشاهای مختلف استفاده شد. بستر مورد استفاده در این پژوهش، پلیمر PES تجاری بود که به صورت آماده تهیه شد و برای ساخت غشاهای مورد نظر به کار رفت. برای اصلاح سطح بستر از پلیمری شدن مونومر دوپامین بر روی سطح غشا استفاده شد. این روش روشی شناخته شده در اصلاح سطوح پلیمری برای افزایش آب دوستی سطوح است. برای تهیه هر غشا، محلولی از بافرتریس با غلظت ۰/۰۱ مولار با pH برابر ۸/۵ تهیه شده و پس از آن دوپامین هیدروکلراید به میزان ۲ میلی گرم بر میلی لیتر به محلول فوق اضافه شد. بستر تجاری پلی اترسولفون که پیش از این به مدت ۲ ساعت درون آب خالص قرار داده شده بود در محلول کاملاً ساکن دوپامین، به مدت ۴ تا ۶ ساعت قرار گرفت. سازوکار پلیمری شدن در این روش بر مبنای تنظیم میزان pH و اکسایش به وسیله ی اکسیژن هوا است. در این مرحله مونومر دوپامین بر روی بستر مورد نظر پلیمری می شود و علاوه بر بهبود خواص آب دوستی، در طی فرایند تهیه غشا نیز با ایجاد چسبندگی در سطح غشا، نقش نگه دارنده نانوذرات را بر روی بستر پلی اترسولفون ایفا می کند. بستر آماده شده با پلی دوپامین در دستگاه برای خودآرایی تحت فشار قرار داده شد و محلول پخش شده P-GO در آب یون زدوده با غلظت‌های مختلف، به ترتیب در هر بار تهیه غشا، به عنوان خوراک وارد سامانه شده و در فشار ۱ بار گاز بی اثر آرگون قرار داده شد (شکل ۱). غشا لایه‌ای بر پایه GO (m-GO) با استفاده از غلظت بهینه به دست آمده برای غشا PGO تهیه شد و عملکرد جداسازی آن مورد بررسی قرار گرفت.

پس از اتمام کار، غشای آماده شده از محفظه دستگاه خارج شده، با آب مقطر شستشو داده شد. به منظور بررسی اثر غلظت محلول استفاده شده در تهیه غشا بر ویژگی‌های عملکردی غشاهای تهیه شده، از غلظت‌های مختلف محلول P-GO (محلول‌های با غلظت‌های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر P-GO) استفاده شد. غشاهای تهیه شده براساس غلظت محلول مورد استفاده، به ترتیب با نام‌های mP-GO25، mP-GO50 و mP-GO100 نام گذاری شدند.

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است. در این پژوهش از هم‌زن مغناطیسی (هایدولف، آلمان)، سانتریفیوژ (سیگما، آلمان)، حمام فراصوت (لبسل، ایران)، آون (ممرت، آلمان) و دستگاه کدورت سنجی (ان تی یو، سنگاپور) استفاده شد.

جدول ۱ نام، فرمول و شرکت سازنده ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

Table 1 Name, formula, and manufacturing company of the chemicals used in this research

Chemical formula	Purity percentage (%)	Manufacturing company
C (Graphite)	99.9	Merck, Germany
H ₂ SO ₄	98	Sigma-Aldrich
NaNO ₃	99	Merck, Germany
KmnO ₄	100	Merck, Germany
H ₂ O ₂	30	Merck, Germany
HCl	37	Merck, Germany
PES	-	Membrane solutions
H ₃ PO ₄	-	Merck, Germany
Tris(hydroxymethyl)-aminomethane	-	Merck, Germany
2-(3,4-Dihydroxyphenyl) ethylamine hydrochloride	-	Sigma-Aldrich
NaCl	100	Merck, Germany
Vegetable oil	-	Ladan

۲-۲ روش سنتز اکسیدگرافن (GO)

ابتدا GO از طریق روش شیمیایی اصلاح شده ی هامرز با استفاده از گرافیت تهیه شد [12]. بدین منظور ابتدا مخلوط ۱/۰۰ گرم پودر گرافیت به همراه ۰/۵ گرم پودر NaNO₃ و ۲۲/۸ میلی لیتر H₂SO₄ غلیظ (۹۸ درصد) در بشر ۶۰۰ میلی لیتری درون حمام آب یخ به مدت دو ساعت با سرعت هم زده شد. سپس به مخلوط واکنش در حال هم خوردن بر روی هم‌زن مغناطیسی در دمای صفر درجه ی سانتی گراد مقدار ۳/۰۰ گرم KmnO₄ طی مدت زمان ۱ ساعت به آرامی افزوده شد. پس از اتمام افزودن KmnO₄، مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در همان شرایط قبلی (دمای صفر درجه ی سانتی گراد) هم زده شد. سپس با افزایش دما به ۳۵ درجه ی سانتی گراد، هم زدن به مدت ۱۲ ساعت در حمام روغن ادامه یافت. با افزایش ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر، دمای واکنش به ۹۰ درجه ی سانتی گراد افزایش یافت و بعد از ۱۵ دقیقه، با افزایش ۳۴/۳۲ میلی لیتر H₂O₂ واکنش خاتمه یافت و باعث حذف باقی مانده ی یون‌های KmnO₄ واکنش نداده نیز شد. مخلوط حاصل ابتدا برای حذف آلودگی‌ها، با محلول HCl ۵ درصد و سپس برای رسیدن به pH خنثی، با آب مقطر توسط سانتریفیوژ با دو ۸۰۰۰ rpm شستشوداده شد. در نهایت نمونه ی GO به دست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت درون آون خشک شد [7].

محاسبه شد [15]. برای خشک کردن نمونه‌های مرطوب، غشاها در آون حرارت داده می‌شوند تا نمونه‌ها به وزن ثابتی برسند. معادله ۶ برای محاسبه محتوای آب غشاها مورد استفاده قرار گرفت:

$$\text{Water uptake\%} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \quad (6)$$

۲-۷ عملکرد جداسازی امولسیون آب-روغن/نمک توسط غشاها

برای اندازه‌گیری شار آب خالص عبوری از هر غشا، غشاهای تهیه‌شده درون سامانه با جریان بن‌بستی و تحت فشار ۲ بار قرار داده شده و میزان آب خروجی در هر ۱۰ دقیقه و در مدت زمان ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری و با استفاده از معادله ۷ میزان شار آب خالص برای غشاهای تهیه‌شده محاسبه شد.

$$J = \frac{V}{A \Delta T} \quad (7)$$

در اینجا، J نشان‌دهنده شار (لیتر بر مترمربع ساعت)، V حجم تراوش (لیتر)، ΔT زمان صافش (ساعت) و A مساحت غشا (مترمربع) است. برای تعیین میزان پس‌زنی یا حذف روغن غشاهای تهیه‌شده، از آزمون کدورت‌سنجی استفاده شد. برای تعیین میزان کارایی غشاها، میزان کدورت آب خالص، مخلوط آب و روغن اولیه، مخلوط‌های آب و روغن با غلظت‌های مختلف و آب خروجی هر غشا اندازه‌گیری شد. با استفاده از میزان کدورت مخلوط‌های آب و روغن با غلظت‌های مختلف، نمودار برازش تهیه و با استفاده از معادله ۸ درصد حذف روغن برای هر غشا تعیین شد.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \times 100 \quad (8)$$

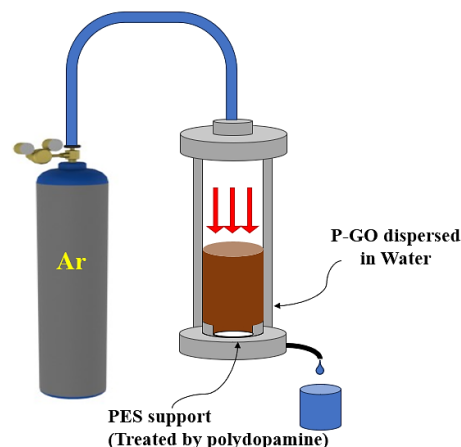
در اینجا R درصد پس‌زنی، C_P غلظت روغن در تراوش و C_F غلظت روغن در خوراک است.

برای تهیه امولسیون آب و روغن به‌منظور اندازه‌گیری کارایی غشاهای تهیه‌شده، ۰/۱ گرم روغن در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب خالص، به‌وسیله همزن مغناطیسی با سرعت بالا و امواج فراصوت مخلوط شد و مخلوط امولسیونی آب و روغن تهیه شد. به‌دلیل استفاده از روغن گیاهی خانگی که حاوی پایدارکننده‌های طبیعی است، نیازی به افزودن سطح فعال نبود و امولسیون پایدار باقی ماند. اندازه قطرات روغن با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری از امولسیون و توسط نرم‌افزار ImageJ تعیین شد. برای بررسی میزان گرفتگی غشاهای تهیه‌شده، ابتدا شار آب خالص عبوری از غشا اندازه‌گیری شد، سپس عملیات جداسازی آب و روغن توسط غشا انجام شد. غشا پس از عملیات به‌طور کامل با آب خالص شستشو داده شده، سپس دوباره شار آب خالص عبوری از آن اندازه‌گیری شد. با استفاده از نتایج به‌دست‌آمده، انواع گرفتگی برای غشاهای تهیه‌شده توسط روابط ۱ الی ۴ محاسبه و به‌صورت نمودار گزارش شد. تمامی آزمون‌ها سه بار تکرار شده و نتایج به‌صورت میانگین گزارش شده است.

۳ بحث و نتایج

۳-۱ نتایج مشخصه‌یابی مواد پودری سنتز شده

در طیف فروسرخ مربوط به GO، نوسانات کششی در گروه‌های کربوکسیلیک‌اسید و هیدروکسیل مربوط به گروه O-H در عدد موجی cm^{-1} ۳۴۳۴^۱ در شکل ۲ قسمت (الف) مشاهده شده است. نوسانات کششی پیوند C=O در cm^{-1} ۱۷۴۱ ظاهر شده که مربوط به گروه عاملی کربوکسیلیک‌اسید است. پیوند مربوط به نوسانات کششی C-O در cm^{-1} ۱۶۳۹ ظاهر شد.



شکل ۱ طرح‌واره روش خودآرایی به کمک فشار که برای ساخت غشاهای لایه‌ای mP-GO به کار می‌رود

Figure 1 Schematic illustration of the pressure-assisted self-assembly method used for fabricating mP-GO layered membranes

۲-۵ مشخصه‌یابی نمونه‌های پودری سنتز شده

به‌منظور بررسی و تعیین نوع گروه‌های عاملی نمونه‌های سنتز شده، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه Alpha Bruker در محدوده‌ی عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ انجام پذیرفت. سنتز موفقیت آمیز GO و P-GO با استفاده از محل و شدت قله‌های ظاهر شده در طیف FTIR مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Equinox 3000 با طول موج Å ۱/۵۴ انگستروم به‌منظور بررسی قله مشخصه P-GO انجام شد. برای بررسی فاصله بین صفحات (d) P-GO از معادله‌ی براگ (معادله ۵) استفاده شد [7]. در این معادله، λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه پراش و d فاصله بین دو سطح پراش است. فاصله بین صفحات GO و P-GO را با استفاده از پارامتر d می‌توان محاسبه کرد.

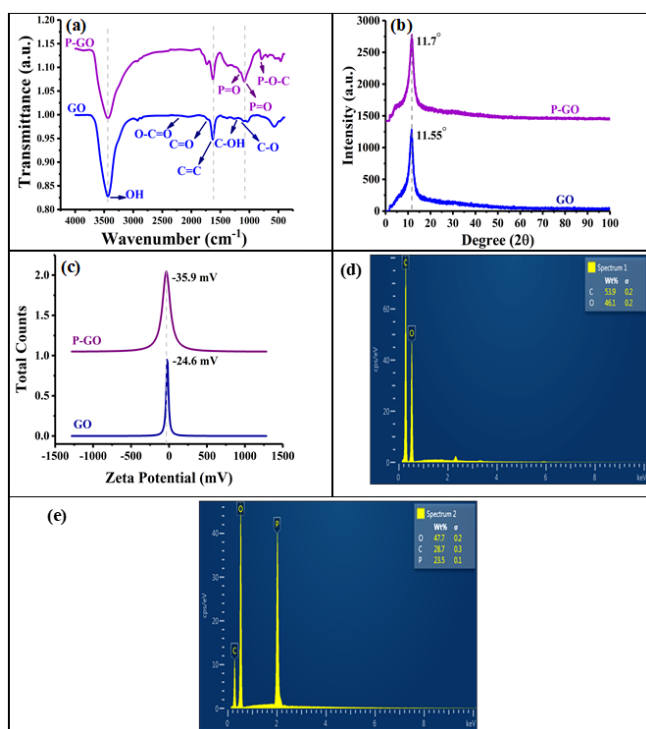
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

پتانسیل زتا برای تعیین مشخصات بار سطحی نمونه‌های GO و P-GO با استفاده از دستگاه Wallis اندازه‌گیری شد. با استفاده از روش طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) می‌توان به تحلیل کمی و درصد عناصر به‌کاررفته در ترکیبات شیمیایی مواد سنتز شده دست یافت. با استفاده از دستگاه Tescan-MIRA ترکیب درصد عناصر به‌کاررفته در نمونه‌های GO و P-GO (کربن، اکسیژن، فسفر) اندازه‌گیری شد.

۲-۶ مشخصه‌یابی فیزیکی و شیمیایی غشاهای لایه‌ای تهیه‌شده بر پایه‌ی P-GO

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مورفولوژی سطحی غشاهای تهیه‌شده به‌کار گرفته شد. برای تصویربرداری از سطح و برش عرضی غشاها از دستگاه SERON technology, AIS2100 استفاده شد. نمونه‌ها برای انجام SEM با روکش طلا پوشش داده شدند. به‌منظور برش عرضی، نمونه‌های غشایی درون نیتروژن مایع شکسته شدند. میزان آب‌دوستی و ویژگی‌های ترشوندگی سطح غشاها شامل زاویه تماس، جذب آب مشخص شد. محتوای آب جذب‌شده توسط غشاهای تهیه‌شده، با استفاده از تفاوت وزنی بین غشای خیس (W_{wet}) و غشای خشک (W_{dry})

(شکل ۳). در غشای mP-GO50 سطح به‌طور یکنواخت با صفحات P-GO پوشانده شده است و پوششی یک‌دست و کامل بر روی غشا مشاهده می‌شود. در درصد‌های پایین از ماده P-GO، صفحات موردنظر به‌صورت لایه‌ای بسیار نازک روی بستر PES، لایه‌نشانی شده‌اند که چین‌خوردگی‌های زیادی در سطح غشا به وجود آورده است. همچنین در درصد‌های بالا با افزایش درصد P-GO بر روی سطح غشا، کلوخه‌ها و تجمع صفحات مشاهده می‌شود که باعث ناهم‌واری در سطح غشا و افزایش ضخامت غشا و کاهش فضای آزاد بین صفحات و در نهایت کم‌شدن شار آب عبوری از غشا شده است. نتایج، نشان‌دهنده کاهش اندازه صفحات PGO به‌صورت یکنواخت و پراکندگی خوب آن‌ها در آب، هنگام تهیه غشا است.



شکل ۲ (الف) طیف FTIR، (ب) الگوی XRD، (ج) پتانسیل زتا، (د) و (و) به ترتیب تحلیل عنصری GO و P-GO

Figure 2 (a) FTIR spectrum, (b) XRD pattern, (c) Zeta potential, (d) and (e) Elemental analysis of GO and P-GO, respectively

جدول ۲ نتایج حاصل از الگوی XRD، مقادیر پتانسیل زتا و تحلیل عنصری نمونه‌های پودری GO و P-GO

Table 2 Results of XRD patterns, zeta potential values, and elemental analysis of GO and P-GO powder samples

Powder sample name	d-spacing (nm)	Zeta potential (mV)	Elemental analysis (%)		
			C	O	P
GO	0.745	-24.6	53.9	46.1	0
P-GO	0.736	-39.5	28.7	47.7	23.5

پیوند موجود در 1547 cm^{-1} مربوط به نوسانات کششی و خمشی $\text{C}=\text{C}$ بوده که مربوط به مناطق اکسایش نیافته گرافیت است. پیوند ظاهر شده در 1425 cm^{-1} نیز مربوط به نوسانات $\text{O}-\text{H}$ گروه کربوکسیل و پیوند در 1054 cm^{-1} مربوط به نوسانات گروه $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ است [۱۶، ۱۷]. این نتایج نشان‌دهنده سنتز صحیح و تشکیل GO است. در طیف فروسرخ مربوط به P-GO علاوه بر پیوندهای مربوط به GO، می‌توان قله مربوط به ارتعاش کششی $\text{P}-\text{O}$ را در 1005 cm^{-1} و قله مربوط به ارتعاش کششی $\text{P}=\text{O}$ را در 1127 cm^{-1} مشاهده کرد که بیانگر حضور گروه‌های فسفره در نانوذرات سنتز شده هستند. همچنین قله مربوط به $\text{C}=\text{O}$ که در طیف مربوط به GO در 1727 cm^{-1} ظاهر شده بود اندکی به طول‌موج‌های پایین‌تر تمایل پیدا کرده و قله مربوط به نوسانات کششی گروه $\text{O}-\text{H}$ نیز پهن‌تر ظاهر شده است. علت آن دخالت کمتر اسیدهای کربوکسیلیک در پیوندهای هیدروژنی هنگام فسفردار کردن GO است که باعث قوی‌تر شدن پیوندهای هیدروژنی در گروه‌های فسفریک‌اسید شده و این پیوندها به راحتی قطبی شده‌اند. این موضوع سبب پهن‌شدگی در قله مربوط به $\text{O}-\text{H}$ شده است [18-20]. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای GO و P-GO سنتز شده در شکل ۲ قسمت (ب) آمده است. در الگوی مربوط به GO قله واضحی در $11/55^\circ$ مشاهده می‌شود که با استفاده از معادله براگ فاصله بین صفحات 0.745 nm محاسبه شد که این نشان‌دهنده اکسایش صحیح و ایجاد فاصله بین صفحات GO به دلیل عامل‌دار شدن ورقه‌های گرافن با گروه‌های عاملی مختلف مانند کربونیل، کربوکسیلیک‌اسید و غیره در سنتز GO است [21]. در الگوی مربوط به P-GO، قله واضح در حدود $11/70^\circ$ ظاهر شد و فاصله بین صفحات با استفاده از معادله براگ 0.736 nm محاسبه شد که این میزان کمتر از فاصله بین صفحات GO است. این کاهش فاصله نشان‌دهنده کم‌شدن گروه‌های اکسیدی و جایگزین شدن آن‌ها با گروه‌های فسفره است [22].

برای بررسی اثر گروه‌های عاملی فسفره، پتانسیل زتای نمونه‌های سنتز شده P-GO و GO مقایسه شد. پتانسیل زتا برای GO، $-24/6 \text{ mV}$ و برای P-GO $-39/5 \text{ mV}$ اندازه‌گیری شد. براین اساس میزان بار سطحی منفی در P-GO نسبت به GO منفی‌تر شده است و این به دلیل افزایش گروه‌های هیدروکسید در حین عملیات فسفردار کردن GO است. طیف EDX مربوط به GO و P-GO در شکل ۲ قسمت (د) و (و) آورده شده است. مشاهده می‌شود که نسبت کربن در $53/9\%$ بوده که این میزان در P-GO به $28/7\%$ کاهش یافته است، اما درمورد فسفر این میزان از $0/1\%$ در GO به $23/5\%$ در P-GO افزایش یافته است. این نتایج نشان‌دهنده حضور فسفر در P-GO و سنتز صحیح آن است. داده‌های حاصل از نتایج الگوی XRD، مقادیر پتانسیل زتا و تحلیل عنصری نمونه‌های (پودر) GO و P-GO در جدول ۲ آورده شده است.

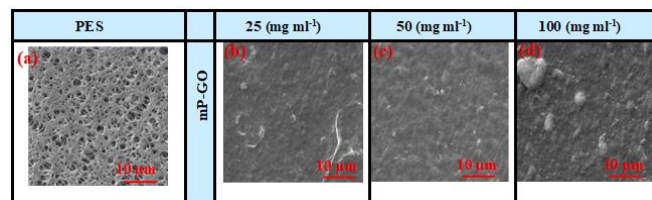
۳-۲ نتایج مشخصه‌یابی فیزیکی و شیمیایی غشاهای لایه‌ای

تهیه‌شده بر پایه‌ی P-GO

باتوجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشاهای PES، و mP-GO مشاهده می‌شود که بستر تجاری PES تخلخل‌های زیاد و با اندازه‌های تقریباً منظمی در سطح خود دارد که به آسانی قابل مشاهده است

میکروسکوپ نوری از تراوش حاصل از غشای mP-GO50 در شکل ۵، عملکرد برتر جداسازی روغن غشای mP-GO50 را تأیید می‌کند. همان‌طور که دیده می‌شود قطرات روغن در تراوش این غشا ناچیز بودند.

برای بررسی تأثیر NaCl بر عملکرد غشاهای لایه‌ای mP-GO50، غلظت‌های مختلف NaCl (۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در محلول خوراک امولسیون آب-روغن استفاده شد. درصدهای حذف روغن محاسبه شده در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. توانایی حذف روغن در امولسیون آب و روغن با غشای مطلوب mP-GO50 ۱/۴۸٪ نسبت به عدم حضور نمک، کاهش یافت. نتایج نشان داد در غلظت‌های بالای نمک در امولسیون آب و روغن، کارایی غشا در حذف روغن به میزان اندکی کاهش می‌یابد. باین حال در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نمک امولسیون، غشای mP-GO50 با ۹۸/۱۲٪ حذف روغن، کارایی خوبی از خود نشان داد. تصاویر میکروسکوپی نوری (بزرگ‌نمایی: ۱۰ برابر) از محلول خوراک با غلظت‌های مختلف نمک در شکل ۶ ارائه شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که با افزایش غلظت NaCl، اندازه قطرات روغن افزایش می‌یابد. میانگین اندازه قطرات به ترتیب ۱۰ میکرومتر در ۰ ppm، ۱۵ میکرومتر در ۲۵ ppm، ۲۰ میکرومتر در ۵۰ و ۳۰ میکرومتر در ۱۰۰ ppm غلظت از نمک تعیین شد. نمک موجود در امولسیون باعث افزایش یون‌های محلول در آب شده و این یون‌ها لایه دوگانه الکتریکی اطراف قطرات روغن را فشرده کرده و در نتیجه دافعه الکترواستاتیکی کاهش یافته و باعث افزایش اندازه ذرات روغن در امولسیون شده است. همچنین این یون‌ها با سطح فعال موجود در روغن گیاهی خوراکی برهمکنش داشته، عملکرد سطح فعال‌ها را تضعیف کرده که موجب تشکیل قطرات بزرگ‌تر روغن در امولسیون شده است. علاوه بر آن، نمک می‌تواند کشش سطحی بین آب و روغن را کمی افزایش دهد تا قطرات بزرگ‌تری از روغن در امولسیون تشکیل شوند. همه این موارد باعث تشکیل لایه‌ای فشرده از روغن بر روی سطح غشا شده و منجر به انسداد بیشتر منافذ غشا می‌شود و به کاهش پس‌زنی امولسیون در شوری بالاتر منتهی می‌شود. علاوه بر این، تشکیل لایه‌ای از قطرات روغن روی سطح غشا، قطبش غلظتی را تشدید می‌کند. این پدیده ترکیبی، حذف روغن را در مقایسه با امولسیون آب-روغن بدون NaCl کاهش می‌دهد و در نتیجه کارایی جداسازی را پایین می‌آورد. برای بررسی میزان گرفتگی غشا و میزان بازیابی آن، آزمون گرفتگی بر روی غشاهای بهینه mP-GO50 و m-GO50 انجام گرفت و انواع گرفتگی شامل گرفتگی کل غشا (TFR)، گرفتگی برگشت‌پذیر (RFR)، گرفتگی برگشت‌ناپذیر (IFR) و بازیابی شار (FRR) با استفاده از روابط مربوط محاسبه و نتایج در شکل ۷ (الف) نشان داده شد. همچنین میزان عملکرد جداسازی آب-روغن در غشاهای نام‌برده، طی ۱۰ چرخه متوالی، مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷ (ب)). غشای تهیه‌شده به دلیل تجمع تدریجی قطرات روغن روی سطح لایه فعال پس از هر چرخه جداسازی، نیاز به شستشوی دوره‌ای دارد. در صورت عدم شستشو، این قطرات تشکیل لایه فشرده و پیوسته از روغن (فیلم روغن) را داده، باعث گرفتگی شدید سطحی می‌شوند. این پدیده افت شدید جریان عبوری را در پی دارد و بازده جداسازی را به‌طور محسوسی کاهش می‌دهد. به همین دلیل، پایداری این غشا در شرایط پیوسته و طولانی‌مدت مورد ارزیابی قرار نگرفت. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، ضخامت لایه‌های نازک GO و PGO در دو



شکل ۳ تصاویر SEM از سطح بالایی نمونه‌های (الف) PES اولیه و (ب-د) غشاهای لایه‌ای P-GO بر پایه غشا PES تهیه‌شده با استفاده از غلظت‌های مختلف محلول P-GO

Figure 3 SEM images of the top surface of (a) pristine PES and (b-d) P-GO layered membranes based on PES substrate prepared using different P-GO solution concentrations

میزان جذب آب و زاویه تماس غشاهای تهیه‌شده در جدول ۳ نشان داده شده است. برای غشاهای mP-GO، با افزایش غلظت محلول P-GO از mP-GO25 به mP-GO50، جذب آب به‌طور قابل‌توجهی به دلیل وجود تعداد بیشتری گروه‌های اکسیژن‌دار افزایش و زاویه تماس از ۵۷ به ۴۳ درجه کاهش یافته است. در درصدهای بالاتر اکسیدگرافن فسفره به دلیل کلوخه‌ای شدن ذرات (شکل ۳)، میزان جذب آب کاهش و زاویه تماس افزایش یافته به ۵۰/۶ درجه رسیده است [23].

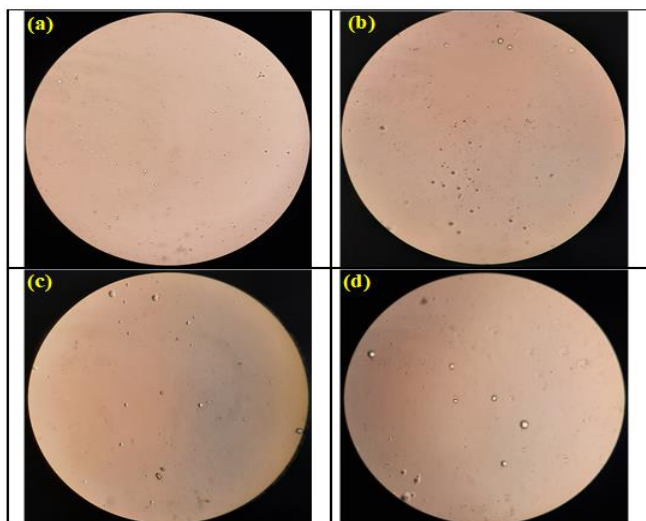
جدول ۳ مقدار جذب آب و زاویه تماس غشاهای بر پایه‌ی P-GO در این پژوهش

Table 3 Water uptake and contact angle values of the P-GO-based membranes in this research

Membrane	Contact angle (°)	Water uptake (%)
mP-GO 25	57	79.37
mP-GO 50	43	87.61
mP-GO 100	50.5	86.38

۳-۳ نتایج عملکرد جداسازی امولسیون آب-روغن حاوی نمک توسط غشاها

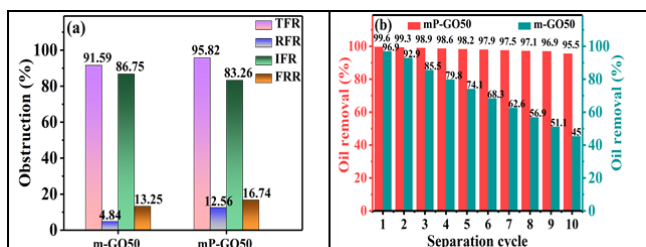
در بررسی میزان شار عبوری آب خالص برای غشاهای مختلف (شکل ۴-الف)، مشخص شد که این عامل برای غشای mP-GO50 ۸۱/۶۶ لیتر بر مترمربع بر ساعت بوده که بیشترین میزان شار عبوری در میان غشاهای تهیه شده را دارا است. در غشاهای بر پایه‌ی P-GO، شار آب عبوری در mP-GO100 نسبت به mP-GO50 کاهش یافته است. این موضوع به دلیل کاهش اندازه فضای آزاد میان صفحات غشاهای P-GO به دلیل کلوخه شدن P-GO در درصدهای بالا است. نتایج کدورت‌سنجی حذف روغن با غشاهای مختلف و همچنین کدورت آب خالص و محلول اولیه آب و روغن در شکل ۴-ب) آورده شده است. درصد حذف روغن محاسبه شد و در شکل ۴-ج) درصد حذف روغن با غشاهای مختلف آورده شده است. در میان غشاهای حاوی P-GO، غشای mP-GO50 با دستیابی به حذف ۹۹/۶٪ روغن، نسبت به غشای mP-GO25 با ۹۷/۹٪ حذف روغن و غشای mP-GO100 با ۹۹/۴٪ حذف روغن، بالاترین کارایی را در مقایسه با سایر غشاهای تهیه‌شده نشان داد. همچنین غشای m-GO50 ۹۶/۵٪ حذف روغن و غشای mP-GO50 ۹۹/۶٪ حذف روغن را داشتند که این نتایج نشان‌دهنده کارایی بهتر P-GO در مقایسه با GO برای حذف روغن است. تصاویر دیجیتالی و



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نوری از امولسیون آب-روغن/نمک در غلظت‌های مختلف نمک NaCl، (الف) ۰ ppm، (ب) ۲۵ ppm، (ج) ۵۰ ppm و (د) ۱۰۰ ppm به ترتیب با اندازه ذرات (۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰) میکرومتر

Figure 6 Optical microscope images of water-oil/salt emulsion at different concentrations of NaCl salt, (a) 0 ppm, (b) 25 ppm, (c) 50 ppm, and (d) 100 ppm, respectively with particle size (10, 15, 20, and 30) micrometres

به‌منظور بررسی عملکرد طولانی‌مدت غشا در جداسازی آب و روغن، عملیات جداسازی ده بار بر روی غشای mP-GO50 انجام گرفت و محلول‌های خروجی توسط آزمون کدورت‌سنجی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در شکل ۷ (ب) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد حتی پس از ده بار جداسازی، غشای mP-GO50 تهیه شده با ۹۵/۵٪ جداسازی روغن به کار خود ادامه می‌دهد.

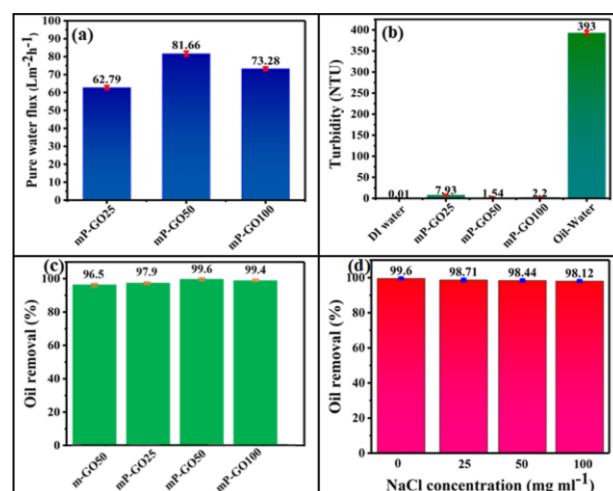


شکل ۷ (الف) گرفتگی کل غشا (TFR)، گرفتگی برگشت‌پذیر (RFR)، گرفتگی برگشت‌ناپذیر (IFR) و بازیابی شار (FRR) برای غشای mP-GO50. (ب) بازده حذف روغن برای ده چرخه متوالی برای غشاهای mP-GO50 و m-GO50

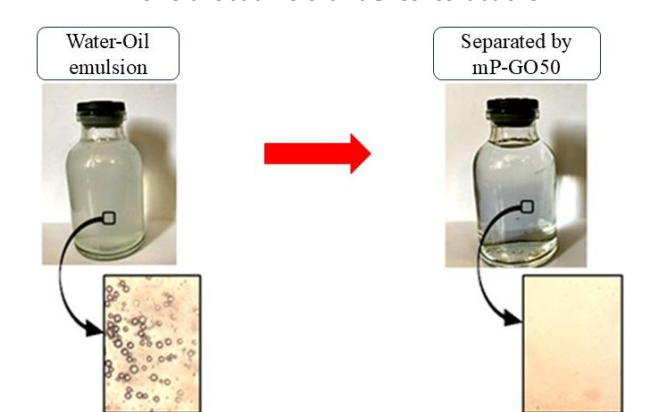
Figure 7 (a) Total fouling ratio (TFR), reversible fouling ratio (RFR), irreversible fouling ratio (IFR), and flux recovery ratio (FRR) for the mP-GO50 membrane, (b) Oil removal efficiency for ten consecutive cycles for the mP-GO50 and m-GO50 membranes

برای حذف روغن از امولسیون‌های آب و روغن در سال‌های اخیر غشاهای مختلفی با روش‌های مختلف طراحی و ساخته شده‌اند. برخی از این تحقیقات در جدول ۴ نام برده شده‌اند. این غشاها از انواع مختلفی شامل غشا لایه‌نازک، متخلخل نانوکامپوزیت، وارونگی فاز مرطوب و سل ژل تهیه شده‌اند. غشای تهیه‌شده در این پژوهش از نوع لایه‌ای بوده و طی فرایندی فیزیکی تهیه شده است. با این حال قابلیت حذف روغن و همچنین پایداری بالایی را از خود نشان داد. عوامل اصلاح‌کننده غشاهای مورد مطالعه در جدول ۴ همگی از مشتقات اکسیدگرافن بوده و نتایج بسیار خوبی در حذف

غشای m-GO50 و m-PGO50 تقریباً یکسان (۱۰ میکرومتر) است. با این وجود، غشای m-PGO50 به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی مؤثر در ساختار PGO، نتایج مطلوب‌تری را از نظر مقاومت در برابر گرفتگی و عملکرد چرخه‌ای در جداسازی آب-روغن نشان داد. باتوجه به نتایج ارائه شده مشاهده می‌شود که به ترتیب در غشای m-GO50 نسبت به غشای mP-GO50، گرفتگی کل از ۹۱/۵۹٪ به ۹۵/۸۲٪ افزایش و گرفتگی برگشت‌پذیر از ۴/۸۴٪ به ۱۲/۵۶٪ افزایش یافته است. همچنین گرفتگی برگشت‌ناپذیر در غشای m-GO50 نسبت به غشای mP-GO50، از ۸۶/۷۵٪ به ۸۳/۲۶٪ کاهش یافت که این موارد به دلیل افزایش گروه‌های عاملی و آب‌دوستی در سطح غشای mP-GO50 است. بازیابی کل شار نیز در غشای بهینه‌ی mP-GO50 مطلوب بود (۱۶/۷۴٪) که این نشان‌دهنده آب‌دوستی و روغن‌گریزی بهتر غشای mP-GO50 و در نهایت عملکرد جداسازی مطلوب‌تر غشای بر پایه‌ی P-GO است.



شکل ۴ (الف) شار آب خالص، (ب) کدورت امولسیون اولیه و محلول‌های عبوری از غشا و (ج) درصد حذف روغن غشاهای لایه‌ای بر پایه‌ی GO-50 و P-GO. (د) مقایسه‌ی بازده حذف روغن غشای mP-GO50 در غلظت‌های مختلف نمک NaCl



شکل ۵ عکس دیجیتالی و عکس میکروسکوپ نوری از امولسیون آب-روغن جداسازی شده توسط غشای mP-GO50

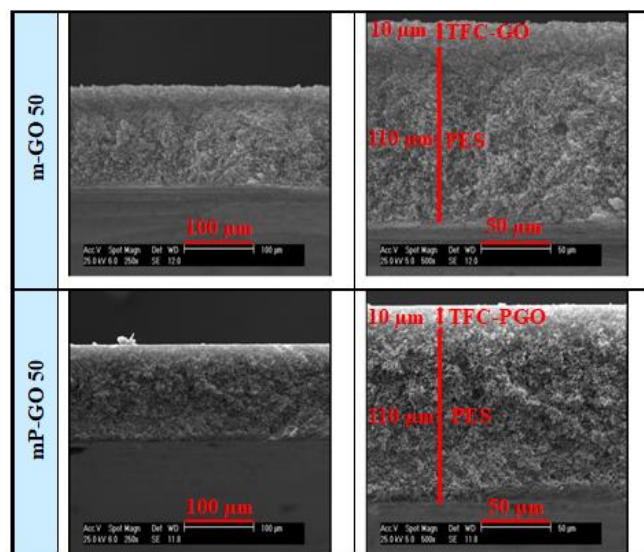
Figure 5 Digital image and optical micrograph of the water-in-oil emulsion separated by the mP-GO50 membrane

GO50 در آزمون‌های طولانی‌مدت و پس از ده چرخه جداسازی، کارایی حذف روغن ۹۵/۵٪ را حفظ کرد و در شرایط شوری متنوع عملکرد مطلوبی از خود نشان داد. بررسی اثر افزودن غلظت‌های مختلف نمک NaCl (۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر میلی لیتر) به محلول خوراک نشان داد که توانایی حذف روغن در غشای mP-GO50 تنها ۱/۴۹٪ کاهش یافت و حتی در بالاترین غلظت نمک (۱۰۰ میلی گرم بر میلی لیتر)، با حذف ۹۸/۱۲٪ روغن، عملکردی برجسته ارائه داد.

مراجع

- [1] M. Padaki, R. Surya Murali, M.S. Abdullah, N. Misdan, A. Moslehyani, M.A. Kassim, N. Hilal, A.F. Ismail, Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review, *Desalination*. 357, 197–207, 2015.
- [2] S.R. Ravichandran, C.D. Venkatachalam, M. Sengottian, D. Ramachandran, A. Saminathan, A. Raja, G. Venkatesan, A. Chinnathambi, A. Pugazhendhi, S. Kandasamy, Modification of cellulose acetate membrane by integrating magnetite@xanthan gum nanocomposite to enhance performance characteristics, *J. Environ. Chem. Eng.* 12, 112435, 2024.
- [3] C. Yang, M. Long, C. Ding, R. Zhang, S. Zhang, J. Yuan, K. Zhi, Z. Yin, Y. Zheng, Y. Liu, H. Wu, Z. Jiang, Antifouling graphene oxide membranes for oil-water separation via hydrophobic chain engineering, *Nat. Commun.* 13, 7334, 2022.
- [4] Y. Kang, Y. Wang, H. Zhang, Z. Wang, X. Zhang, H. Wang, Functionalized 2D membranes for separations at the 1-nm scale, *Chem. Soc. Rev.* 53, 7939–7959, 2024.
- [5] A. Avornyo, C. V. Chrysikopoulos, Applications of graphene oxide (GO) in oily wastewater treatment: Recent developments, challenges, and opportunities, *J. Environ. Manage.* 353, 120178, 2024.
- [6] L. Ghadiri, L. Naji, M. Javanbakht, Highly permselective polyvinylidene fluoride-based cation-exchange membranes containing phosphorated graphene oxide for electrodialysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 110629, 2023.
- [7] S.M.Z. Firouzabadi, L. Naji, L. Ghadiri, Comparative study on graphene oxide and sulfonated graphene oxide reinforced polyethersulfone-based cation-exchange membrane, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 696, 134392, 2024.
- [8] S. Ahmed, Y. Cai, M. Ali, S. Khannal, Z. Ahmad, Y. Lu, S. Wang, S. Xu, One - step phosphorylation of graphene oxide for the fabrication of nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for fuel cell applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30, 13056–13066, 2019.
- [9] J. Li, X. Li, K. Zhu, H. Wang, G. Fei, Reinforcement of phosphorylated graphene oxide on the anticorrosive properties of waterborne acrylate-epoxy resin coatings, *J. Macromol. Sci. Part A*. 55, 649–657, 2018.
- [10] F. Beygmohammdi, H. Nourizadeh Kazerouni, Y. Jafarzadeh, H. Hazrati, R. Yegani, Preparation and characterization of PVDF/PVP-GO membranes to be used in MBR system, *Chem. Eng. Res. Des.* 154, 232–240, 2020.
- [11] Y. Jafarzadeh, R. Yegani, M. Sedaghat, Preparation, characterization and fouling analysis of ZnO/polyethylene hybrid membranes for collagen separation, *Chem. Eng. Res. Des.* 94, 417–427, 2015.
- [12] P. Bozorgi, L. Naji, S. Valizadeh, Effect of β -alanine modified graphene oxide on separation properties of thin film nanocomposite membrane in water desalination, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 687, 133562, 2024.
- [13] L. Ghadiri, L. Naji, A comparative study on the influences of

روغن از خود نشان داده‌اند. ارزیابی غشاهای تهیه‌شده مختلف نشان داد غشای mP-GO50 تهیه‌شده توانایی حذف روغن را تا ۹۹/۶٪ داراست که قابل مقایسه با غشاهای تهیه‌شده در تحقیقات مشابه دیگر بوده و می‌توان گفت عملکرد بسیار مطلوبی در حذف روغن دارد.



شکل ۸ آزمون SEM مقطعی و اندازه‌گیری ضخامت (با استفاده از ImageJ)

غشاهای mP-GO50 و m-GO50

Figure 8 Cross-sectional SEM analysis and thickness measurement (via ImageJ) of mP-GO50 and m-GO50 membranes

جدول ۴ مقایسه نتایج این پژوهش با غشاهای مشابه در تحقیقات دیگر

Table4 Comparing the results of this research with similar membranes in other researches

Membrane base	Modifier agent	Oil removal percentage (%)	Membrane type	Oil type	Reference
PES	Modified GO	98.94	Thin-film	Crude oil	[24]
Hybrid SiO ₂	GO	99.4	Porous nanocomposite	Various industrial oils	[25]
PBI	rGO	99.2	Wet phase inversion	Local vegetable oil	[26]
PEI	GO	99.5	Sol-gel	Organic hydrocarbons	[27]
PES	PGO	99.6	Layered	Edible vegetable oil	This study

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، غشاهای لایه‌ای مبتنی بر اکسیدگرافن فسفردار شده (mP-GO) به‌منظور جداسازی و حذف روغن از امولسیون‌های آب و روغن طراحی شدند. این غشاهای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی برتری از جمله سطح یکنواخت‌تر، آب‌دوستی بالاتر (محتوای آب ۸۷/۶۱٪)، تراوایی آب مطلوب (شار خروجی ۸۱/۶۶ لیتر بر مترمربع ساعت) و توانایی حذف ۹۹/۶٪ روغن گیاهی را به نمایش گذاشتند. همچنین، این غشاهای خواص ضد گرفتگی بهبودیافته‌ای ارائه کردند. با افزایش غلظت نانوصفات P-GO تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر، خواص آب‌دوستی غشا به‌طور قابل توجهی بهبود یافت؛ بااین حال، در غلظت‌های بالاتر، کاهش برخی ویژگی‌ها مشاهده شد که بر اهمیت بهینه‌سازی مقدار نانوصفات P-GO تأکید دارد. غشای بهینه mP-

- sulfonated- and phosphorated-graphene oxide on polyvinylidene fluoride cation-exchange membranes for electrodialysis, *Diam. Relat. Mater.* 148, 111502, 2024.
- [14] L. Yang, W. Zhen, Preparation and characterization of phosphorylated graphene oxide grafted with poly (L - lactide) and its effect on the crystallization , rheological behavior , and performance of poly (lactic acid), *Polym. Adv Technol.* 30, 2846–2859, 2019.
- [15] Aiman Zehra, M. Arsalan, Rafiuddin, PVC Incorporated ZATP Composite Membrane: Effect of Polymer to Filler Ratio for Confirming the Stability and Electrochemical Properties, *J. Water Chem. Technol.* 45, 109–119, 2023.
- [16] Y. Cheng, A. Barras, S. Lu, W. Xu, Fabrication of superhydrophobic/superoleophilic functionalized reduced graphene oxide/polydopamine/PFDT membrane for efficient oil/water separation, *Sep. Purif. Technol.* 53, 116240, 2019.
- [17] Y. Zhao, R. Fan, Z. Chen, Q. Zhao, J. Li, L. Yang, J. Xue, Engineering beneficial structures and morphologies of M-N-C oxygen-reduction catalysts derived from different metal-containing precursors, *Ionics.* 24, 1733–1744, 2018.
- [18] E. Kusurini, F. Oktavianto, A. Usman, D.P. Mawarni, M.I. Alhamid, Synthesis, characterization, and performance of graphene oxide and phosphorylated graphene oxide as additive in water-based drilling fluids, *Appl. Surf. Sci.* 506, 145005, 2020.
- [19] J. Li, Y. Li, S. Niu, N. Li, Ultrasonic-assisted synthesis of phosphorus graphene oxide/poly (vinyl alcohol) polymer and surface resistivity research of phosphorus graphene oxide/poly (vinyl alcohol) film, *Ultrason. Sonochemistry.* 36, 277–285, 2017.
- [20] M. Zakeri, E. Abouzari-lotf, M. Miyake, S. Mehdipour-Ataei, K. Shameli, Phosphoric acid functionalized graphene oxide: A highly dispersible carbon-based nanocatalyst for the green synthesis of bio-active pyrazoles, *Arab. J. Chem.* 12, 188–197, 2019.
- [21] L. Ghadiri, L. Naji, Enhanced ion separation by amine grafted graphene oxide-tripolyphosphate anionic composite membrane based on polyvinylidene fluoride, *J. Memb. Sci.* 713, 123323, 2025.
- [22] L.C. Jing, T. Wang, D.S. Rhen, X.T. Yuan, Y. Tian, Q. Xie, H.Z. Geng, Wrinkled p-phenylenediamine grafted graphene oxide as reinforcement for polyvinyl butyral anti-corrosive coating, *J. Mater. Sci.* 56, 12686–12699, 2021.
- [23] L. Ghadiri, L. Naji, M. Javanbakht, Fabrication of high performance cation-exchange membrane based on sodium tripolyphosphate (NaTPP) -grafted graphene oxide for electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.* 330, 125402, 2024.
- [24] F. Turgut, C.Y. Chong, M. Karaman, W.J. Lau, M. Gürsoy, A.F. Ismail, Plasma surface modification of graphene oxide nanosheets for the synthesis of GO/PES nanocomposite ultrafiltration membrane for enhanced oily separation, *J. Appl. Polym. Sci.* 140, 1–11, 2023.
- [25] Y. Liu, F. Zhang, W. Zhu, D. Su, Z. Sang, X. Yan, S. Li, J. Liang, S.X. Dou, A multifunctional hierarchical porous SiO₂/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal, *Carbon N. Y.* 160, 88–97, 2020.
- [26] A. Alammam, S.H. Park, C.J. Williams, B. Derby, G. Szekely, Oil-in-water separation with graphene-based nanocomposite membranes for produced water treatment, *J. Memb. Sci.*, 603, 118007, 2020.
- [27] T. Huang, L. Zhang, H. Chen, C. Gao, Sol-gel fabrication of a non-laminated graphene oxide membrane for oil/water separation, *J. Mater. Chem. A.* 3, 19517–19524, 2015.