



A Review on the Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Treatment Applications

A. Amjadi^{1*}, S. Khanmohammadi²

1- Assistant Professor of Polymer Engineering, University of Maragheh

2- B. Sc. Student of Chemical Engineering, University of Maragheh

Email: a.amjadi@maragheh.ac.ir

Abstract

Water contamination is a pressing environmental issue currently being confronted by the global community. Among various conventional technologies of water treatment, membrane separation process has demonstrated significant potential in effectively addressing a wide range of contaminants. Several researches have highlighted polymeric membranes potential for water and wastewater treatment. However, certain challenges persist within this treatment approach, such as fouling, microbial growth, flux reduction, inadequate mechanical and thermal stability, and limited lifetime. Consequently, the nanocomposite membrane has introduced to overcome these limitations and elevate the performance and the effectiveness of the membrane. The polymeric nanocomposite membranes (PNCMs) using a different type of nanoparticle i.e., carbon nano-tubes (CNT), titanium oxide (TiO₂), silver, Cu, graphen oxide (GO), etc. have recently been of remarkable attention for purifying water from different contaminants including microorganisms, chemical substances, and dyes. This review aims to present an overview of the advancements of PNCMs in water treatment.

Received: 30 May 2024

Accepted: 6 September 2024

Page Number: 103-129

Keywords:

Nanocomposite Membranes, Water Treatment, Nanomaterials, Polymers

Please Cite this Article Using:

Amjadi, A., & Khanmohammadi, S. (2025). A Review on the Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Treatment Applications. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(140), 103-129, [In Persian].



مروری بر غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری با کاربرد در تصفیه آب

عهدیه امجدی^{۱*}، سولماز خانمحمدی^۲

۱- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه مراغه

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه مراغه

پیام‌نگار: a.amjadi@maragheh.ac.ir

چکیده

آلودگی آب، یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی جهان امروز است. در میان انواع فناوری‌های مرسوم تصفیه آب، فرایند جداسازی غشایی، نتایج امیدبخشی را در تصفیه یا بازیابی آلاینده‌های مختلف نشان داده‌است. پژوهش‌های متعددی نشان‌دهنده قابلیت بالقوه غشاهای پلیمری برای تصفیه آب و فاضلاب است. با این حال، محدودیت‌هایی مانند: گرفتگی، رشد میکروبی، افت شار، پایداری مکانیکی و حرارتی پایین و طول عمر کمتر همچنان در این نوع تصفیه وجود دارد. از این رو، غشای نانوکامپوزیتی برای رفع این محدودیت‌ها و بهبود عملکرد و اثربخشی غشا معرفی شده‌است. غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری (PNCMs) حاوی نانوذرات مختلف، مانند: نانولوله‌های کربنی (CNT)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، نقره، مس، اکسید گرافن (GO) و غیره، برای تصفیه آب از آلاینده‌های مختلف، از جمله: ریزاندامگان، ترکیبات شیمیایی، رنگ‌ها و غیره به‌طور چشم‌گیری طرفدار پیدا کرده‌است. هدف اصلی این مقاله، مروری بر پیشرفت‌های جاری در کاربرد PNCMs در تصفیه آب است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۶

شماره صفحات: ۱۰۳ تا ۱۲۹

کلیدواژه‌ها:

غشاهای نانوکامپوزیتی،

تصفیه آب،

نانومواد،

پلیمر

* مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

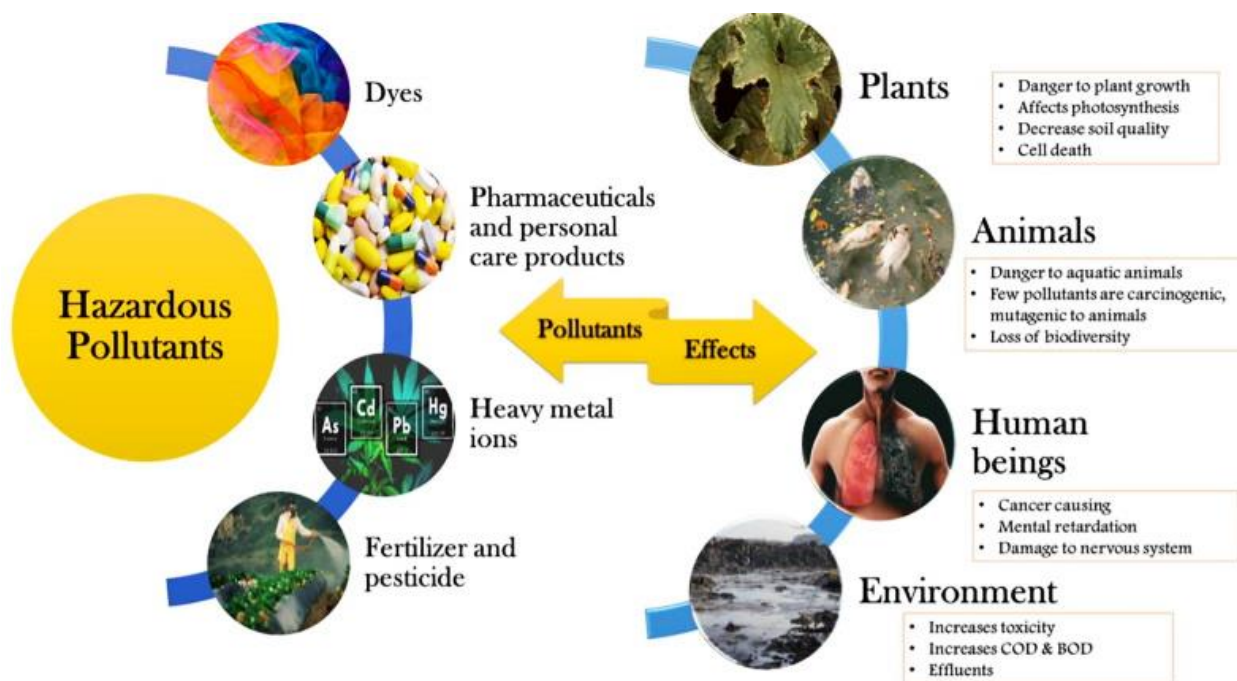
استناد به مقاله:

امجدی، عهدیه، و خانمحمدی، سولماز. (۱۴۰۴). مروری بر غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری با کاربرد در تصفیه آب، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۱۴۰)، ۱۲۹-۱۰۳.

تصفیه فاضلاب که در این دوره پیشرفت چشمگیری داشته است، فناوری غشایی است. فناوری غشا و فرایندهای غشایی در چند دهه اخیر - به دلیل برتری هایی که در تصفیه آب و فاضلاب ارائه می کند - رشد قابل توجهی داشته است. با کاهش چشمگیر اندازه تجهیزات، انرژی مورد نیاز و هزینه سرمایه کم، فناوری غشا چشم اندازهای زیادی را در تصفیه فاضلاب پیش رو می گذارد [۵]. فناوری غشا تا ۵۳٪ از کل فرایندهای جهان را برای تولید آب پاکیزه تشکیل می دهد و به دلیل سادگی در عملیات، نیافزودن مواد شیمیایی (یا افزودنی کمتر)، مقرون به صرفه بودن، تغییر فاز ندادن و بهره وری بالا، یک رویکرد مؤثر برای تصفیه آب است [۶]. پیش بینی ها نیز حاکی از رشد سهم بازار جهانی غشاهای تصفیه آب است. شکل (۲)، سهم بازار را برحسب نوع فرایند پالایش و نیز نوع کاربرد برای سال ۲۰۲۳ و پیش بینی در سال ۲۰۳۰ نشان می دهد. نمودار نشان می دهد که تا سال ۲۰۳۰ سهم بازار تقریباً ۱۰۰٪ افزایش خواهد یافت. همچنین، سهم بازار جهانی میکروفیلتراسیون بین سایر غشاهای غالب است [۷].

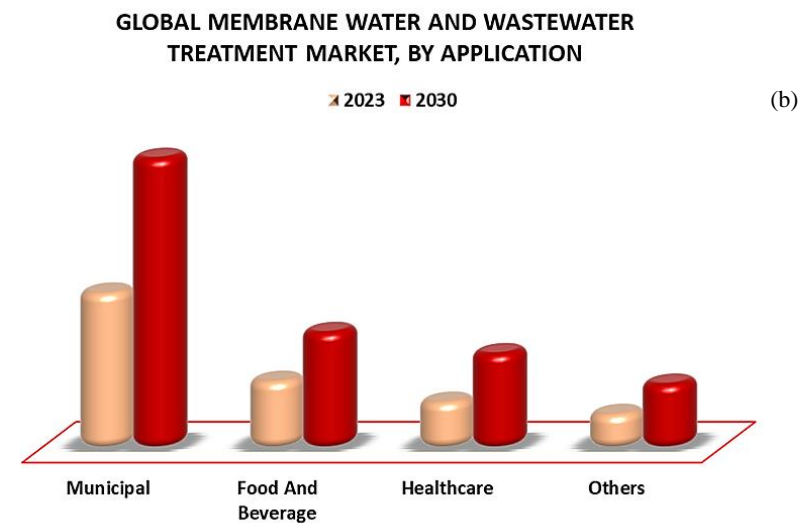
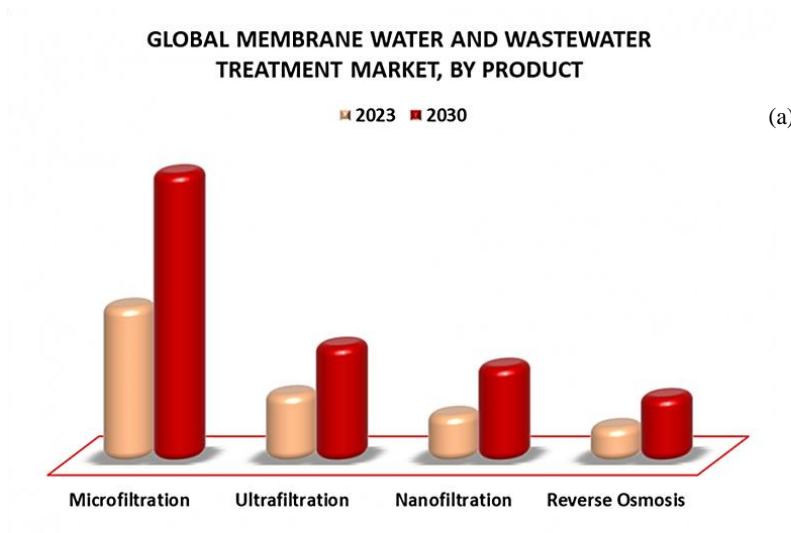
۱. مقدمه

فراهم کردن آب آشامیدنی سالم یکی از چالش های بزرگ جهانی در سده ۲۱ محسوب می شود. آب پاک و عاری از آلودگی، برای بقای همه موجودات زنده ضروری است. براساس استانداردهای بین المللی، به دلیل وجود آلاینده های مختلف، تنها کمتر از ۱٪ کل آب موجود روی کره زمین آشامیدنی است. منابع اصلی آلودگی آب، شامل: پساب های صنعتی، فعالیت های کشاورزی، فاضلاب شهری و تغییرات محیطی و جهانی می شود [۱،۲]. آفت کش ها، فلزات سنگین سمی، اسیدهای آلی، کودها، رنگ ها، فنولیک، ترکیبات هالوژنه و ریزاندامگان حتی در مقادیر کم می توانند به سلامت انسان، سامانه های آبی و محیط زیست آسیب برسانند [۳]. منابع مختلف آلودگی های آب در شکل (۱) نشان داده است [۴]. طی سال ها، تلاش های متعددی برای معرفی فناوری های مختلف تصفیه فاضلاب مانند فیلتراسیون معمولی، انعقاد-لخته سازی و سامانه های تصفیه بیولوژیکی در میان سایر موارد انجام گرفته است. همچنین، فناوری های موجود برای برآورده کردن استانداردهای تخلیه یا استفاده مجدد فعلی بهبود یافته است. یکی از فناوری های



شکل ۱. منابع مختلف آلودگی های آب و اثرات زیان آور آنها [۴].

Figure 1. Water pollutants sources and their hazardous effects [4].



شکل ۲. (a) سهم بازار جهانی تصفیه غشایی آب براساس انواع غشا، (b) سهم بازار جهانی تصفیه آب برحسب نوع کاربرد [۷].

Figure 2. Global membrane water and wastewater treatment market, by (a) product, (b) application [7].

استفاده از مواد پلیمری در غشاهای - به دلیل استحکام مکانیکی / شیمیایی، نفوذپذیری قابل توجه و عملکرد جداسازی بالا - جلب توجه کرده است. پلی سولفون (PSf)، پلی اکریلونیتریل (PAN)، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی اتیلن (PE)، پلی پروپیلن (PP) و پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) به عنوان رایج ترین مواد به عنوان غشا، در زمینه فرایندهای جداسازی غشایی شناخته می شوند [۹]. ویژگی های غشاهای پلیمری، آنها را در فرایندهای تحت فشار مانند: پالایش فراصوت (UF)، نانو پالایش (NF)، اسمز معکوس (RO)، جداسازی گاز، داروسازی و تصفیه فاضلاب مناسب می سازد [۱۰-۱۲].

در طول دهه گذشته، پژوهش های متعددی به ساخت غشاهای سنتزی برای کاربردهای خاص با ویژگی های مناسب، مانند: نفوذپذیری، انتخاب پذیری و خواص شیمیایی و فیزیکی ویژه اختصاص یافته است. برای رسیدن به این هدف، شگردهای مختلفی از جمله: تراک اچ^۱، کشش^۲، تفجوشی^۳، وارونگی فاز^۴، الکتروریسی^۵ و پلیمریزاسیون سطحی^۶ به کار رفته است [۸]. برای تهیه غشا از مواد آلی و معدنی مختلفی استفاده می شود. اخیراً،

1. Track-Etching
2. Stretching
3. Sintering
4. Phase Inversion
5. Electrospinning
6. Interfacial Polymerization

نانوکامپوزیت پلیمری به صورت وارونگی فاز، آمیخته سازی^۲، پلیمریزاسیون (بَسپارش) سطحی و الکتروریسی طبقه بندی می شوند [۳].

۲-۱ وارونگی فاز

این روش دارای ویژگی هایی، از جمله: مقرون به صرفگی، زمان بهینه، سهولت، انعطاف پذیری در استفاده و امکان افزایش مقیاس است. وارونگی فاز یک فرایند جدایش^۳ است که در آن یک محلول یکنواخت از اجزای پلیمری و نانوذرات، با روشی کنترل شده به فاز جامد تبدیل می شود. این روش، بر مبنای تغییر در پایداری محلول پلیمر حل شده و نانوذرات ناشی از عدم تعادل در دما، تبادل جرم بین حمام منعقدکننده/ضد حلال و تبخیر حلال است [۲۰]. در نتیجه، انرژی آزاد محلول کاهش می یابد که باعث جدا شدن فازها می شود. تبدیل از فاز مایع به جامد را می توان به روش های مختلفی به دست آورد؛ به عنوان مثال، ته نشینی شناوری [۲۱]، جدایش فاز با القای حرارتی [۲۲]، جدایش فاز با القای تبخیر [۲۳] و جدایش فاز با القای بخار [۲۴].

روش وارونگی فاز اغلب برای تهیه PNCM های نامتقارن با لایه نازک و متراکم استفاده می شود. انتخاب ترکیب محلول های پلیمری، حلال، ضدحلال، شرایط قالب گیری فیلم و ترکیب حمام انعقاد مشخصه های کلیدی برای تهیه غشا هستند. باین حال، این روش برتری تفاوت های ریخت شناختی عظیمی را با تغییر مشخصه های فرایندی ذکر شده ارائه می کند [۳].

PNCM های ساخته شده از PVDF عموماً با روش وارونگی فاز تهیه می شوند. زو و همکاران^۴ از روش وارونگی فاز برای ریختن محلول همگن اکسید گرافن (GO)، کلرید لیتیوم (LiCl) و PVDF روی یک صفحه شیشه ای استفاده کردند. صفحه حاوی محلول خشک شده، در آب غوطه ور شد تا غشای با آب دوستی بالا جامد شود. این غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/GO/LiCl قابل احیای جذب رنگ مطلوبی را نشان دادند [۲۵]. برخی از محققان از اصلاحات خاصی در روش وارونگی فاز استفاده کرده اند و یا آن را با روش های دیگر ترکیب کرده اند تا اثربخشی آن را افزایش دهند. اخیراً لی و همکاران^۵

اگرچه فناوری غشا اختراع جدیدی نیست، ماهیت متفاوت و پیچیدگی فاضلاب فضا را برای پیشرفت های بیشتر از نظر کارایی، فضای مورد نیاز، انرژی، کیفیت نفوذ و مهارت های فنی مورد نیاز ایجاد می کند. به عنوان نمونه در مورد غشاهای پلیمری، موانعی مانند: گرفتگی، حذف پایین آلاینده، آب گریزی و پایداری شیمیایی پایین تحت تغییرات pH، مانع از کاربرد این غشا برای مقیاس بزرگ می شود [۱۰، ۱۳]. نانوفناوری انقلاب بزرگی برای تصفیه فاضلاب بهارمغان آورده است. افزودن اجزا در مقیاس نانو (نانوذرات، نانوالیاف، نانوصفحات) در ماتریس پلیمری، منجر به تشکیل غشای نانوکامپوزیت پلیمری (PNCM) و ایجاد ویژگی های منحصر به فردی در آن ها می شود. PNCM ها به دلیل انعطاف پذیری برتر، نیاز به فضای نصب کمتر، میزان گرفتگی پایین، پایداری مکانیکی و شیمیایی، توانایی بالا برای تشکیل فیلم، نفوذ پذیری، انتخاب پذیری نسبت به گونه های شیمیایی و قابلیت حذف بالا، به گزینه ای آرمانی برای تصفیه فاضلاب تبدیل شده اند. این یک فناوری سازگار با محیط زیست، کم هزینه و کارآمد انرژی است. به علاوه، می تواند به طور عملی با فرایندهای دیگر ترکیب شود، مطابق با الزامات مختلف طراحی شود و رد پای کوچکی داشته باشد [۱۶-۱۴]. به عنوان مثال، ادغام نانوذرات اکسید فلزی و فلزی در ماتریس پلیمری باعث افزایش پایداری مکانیکی و حرارتی، دفع نمک، شار بالا و بهبود خواص ضد گرفتگی در غشاها می شود [۱۷، ۱۸].

این مقاله، به بررسی ظرفیت های فناوری نانو در بهبود عملکرد غشاهای پلیمری در تصفیه آب های آلوده می پردازد. بنابراین، کاربرد انواع نانوذرات در این غشاها و عملکرد آن ها بررسی می شود.

۲. تهیه غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری

دو مشخصه مهم از جمله، ماهیت پلیمر و ساختار نهایی مورد نیاز غشا، نوع روش تهیه غشا را تعیین می کند. باین حال، بیشتر روش هایی که در حال حاضر برای ساخت غشا استفاده می شود، برای تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی مناسب هستند و برای اهداف صنعتی در مقیاس بزرگ مناسب نیستند [۱۹]. بنابراین، ضروری است که برای غلبه بر محدودیت ها در راهبردهای موجود، برای تهیه غشاها روش های نوینی ابداع شود. به طور کلی، روش های تهیه غشای

2. Blending
 3. Demixing Process
 4. Zhu, et al.
 5. Li, et al.

1. Polymer Nanocomposite Membrane

روش وارونگی فاز و اختلاط را برای توسعه غشاهای $Fe_3O_4/graphitic-C_3N_4/PVDF$ پایدار، قابل استفاده مجدد و ضد گرفتگی برای تصفیه آب ترکیب کردند. برای این منظور، آنان ابتدا ذرات FCNs متشکل از Fe_3O_4 / نیتريد کربن گرافیتی را با روش رسوب درجا سنتز کردند. در مرحله دوم، غشاهای اختلاطی FCN/PVDF با روش قالب‌گیری انجمادی القای مغناطیسی و به دنبال آن وارونگی فاز توسعه یافتند. این غشاهای، شار آب و تخلخل عالی نشان دادند. همچنین، راندمان حذف استثنایی (۰/۹۷/۸) رودامین B را در کمتر از ۲ ساعت نشان دادند که تقریباً ۲/۷ برابر بیشتر از غشاهای سنتی مشابه بود. افزایش اثربخشی این غشاهای به اعطاف‌پذیری و اصلاح روش وارونگی فاز نسبت داده شد [۲۶].

۲-۲ روش آمیخته‌سازی

آمیخته‌سازی ساده‌ترین روش برای تشکیل PNCM است. این روش برمبنای اختلاط مستقیم پلیمرها و نانوذرات، به‌عنوان مثال، نانوذرات فلزی است. این آمیخته‌سازی/اختلاط را می‌توان به دو روش انجام داد:

۱-۲-۲ آمیخته‌سازی محلولی

همه اجزاء (یعنی اجزای نانوذرات و پلیمر) در یک حلال مشترک مناسب پخش می‌شوند. حلال بیشتر به میان‌لایش کردن^۱ نانوذرات در ماتریس پلیمری تمایل دارد. عمدتاً، نانوذرات اصلاح‌شده سطحی از قبل با امواج فراصوت در حلال پراکنده و سپس، در محلول پلیمری مخلوط می‌شوند تا پراکندگی یکنواختی به دست آید. باین حال، انتخاب یک حلال مناسب برای اختلاط مناسب ذرات نانومقیاس و پلیمر ضروری است. این شگرد بیشتر برای پلیمرهای محلول در آب مفید است. باین حال، استفاده از حلال‌های آلی سمی و گران‌قیمت مانع اصلی در کاربرد این شگرد است [۲۷].

۲-۲-۲ آمیخته‌سازی مذاب

مواد پلیمری و نانوذرات به‌داخل اکسترودر، تزریق و در طی اختلاط شدید در دمای بالا، ذوب می‌شوند. سپس، غشاهای نانوکامپوزیت از مذاب پلیمری تشکیل می‌شوند. انرژی حرارتی برای ایجاد تحرک زنجیره‌های پلیمری استفاده می‌شود. مخلوط مذاب به دلیل اثربخشی

بالاتر و طبیعت دوستدار محیط، به‌طور کلی خواستنی است. باین حال، ستاپ فراورش و استفاده از دمای بالا ممکن است محدودیت‌هایی را برای استفاده از آن‌ها در مقیاس بزرگ ایجاد کند [۲۸]. علاوه بر این، پیکربندی پیچ و اکسترودر بر کیفیت پراکندگی نانوذرات در طول اختلاط تأثیری گذارد [۲۹،۳۰]. شگردهای اختلاط برای همه انواع نانوذرات امکان‌پذیر و مناسب است. این روش‌ها، شگردهای ساده و پرکاربرد برای تهیه غشای نانوکامپوزیت هستند [۳].

مافیراد و همکاران^۲ مخلوط CS/CA را در اسید استیک، در حضور PEG آماده کردند. TiO_2 پراکنده شده در اسید استیک با مخلوط CS/CA ترکیب شد. با تبخیر حلال، لایه‌های نانوکامپوزیت به دست آمد. این فیلم‌ها در محلول NaOH خیس‌اندوده شدند تا PEG از بین برود و غشاهای متخلخل تشکیل شود. ضخامت این غشاهای به‌طور میانگین ۵۴۰ میکرومتر بود [۳۱]. سان و همکاران^۳ غشاهای پلی‌پروپیلن (PP)/ TiO_2 را با مخلوط کردن مذاب آماده کردند. آنان به‌منظور تهیه غشاهای قالب‌گیری مذاب نانوکامپوزیت پلیمری از دستگاه دمنده مذاب به جای قالب‌گیری فشاری استفاده کردند [۳۲].

۳-۲ الکتروروسی

الکتروروسی روشی مؤثر و ساده برای تولید غشاهای الیافی است. غشاهای تهیه شده با الکتروروسی دارای توزیع نسبتاً همگن منافذ و اتصال عالی هستند. همچنین، عملکرد این غشاهای به دلیل سطح وسیع نانوالیاف آسان‌تر است. این روش قوی با کنترل بسیار خوب بر ساختار غشا است. علاوه بر این، روش الکتروروسی، غشاهای متراکمی را که در فرایندهای مبتنی بر نفوذ، به‌عنوان مثال، نانوپالایش و اسمز معکوس مورد نیاز است، تولید نمی‌کند. علاوه بر این، نداشتن افزایش مقیاس فرایند الکتروروسی برای تولید انبوه یک اشکال اصلی در استفاده از این روش در مقیاس صنعتی است. در این روش از منبع ولتاژ برای تولید میدان الکتریکی در سراسر کلکتور و قطرات محلول پلیمری استفاده می‌شود. محلول پلیمری حاوی پلیمر محلول و ذرات نانومقیاس است. سازوکار درگیر در تشکیل غشا براساس نیروهای دافعه الکترواستاتیکی است. ریختمان، تخلخل و نسبت ابعاد غشاهای لیفی به دست آمده با روش

2. Mafirad et al.
3. Sun et al.

1. Intercalation

عملکرد بهتر و مصرف انرژی کمتر می‌شود [۳۵]. نانوذرات باتوجه به خواص ویژه‌شان، از جمله: خواص نوری، ضد میکروبی و کاتالیزوری، ظرفیت‌های ویژه‌ای برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری نقش مهمی از خود نشان داده‌اند [۱۲]. در ادامه، نقش نانوذرات مختلف در ارتقای عملکرد غشاهای پلیمری بررسی می‌شود.

۳-۱ نانوذرات CNT

اخیراً، نانولوله‌های کربنی (CNT) به دلیل خواص الکتریکی، مکانیکی و حرارتی فوق‌العاده و فعالیت ضد باکتریایی جزئی، توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند. در واقع، آن‌ها خواص فیزیکی و شیمیایی غشاها را تغییر می‌دهند که ظرفیت آن‌ها را برای چندین کاربرد ارتقایی دهد. به طور معمول، منافذ داخلی نانولوله‌های کربنی تمایل دارند تا به عنوان نانومنافذ انتخابی عمل کنند. در نتیجه، غشاهای پر شده با CNT، نفوذپذیری افزایش یافته‌ای را بدون کاهش گرینش‌پذیری، همراه با افزایش خواص مکانیکی و حرارتی نشان می‌دهند [۳۶].

در سال ۲۰۱۸، سلیک و همکاران^۴ آب‌دوستی غشاهای PES را در ترکیب با CNTها افزایش دادند. غشاهای نانوکامپوزیت تولید شده (در ۲ درصد وزنی) شار آب خالص بالاتر و نرخ گرفتگی کندتری را نسبت به غشاهای PES خالص نشان دادند [۳۷]. به همین ترتیب، دارایی و همکاران^۵ آب‌دوستی غشاهای PES را با استفاده از CNTهای چندجداره‌ای اصلاح شده شیمیایی افزایش دادند که شار آب خالص بالاتری را در مقایسه با نمونه بدون نانوذره نشان داد. اساساً، پلی‌سیتریک اسید پرشاخه‌ای روی نانولوله‌های کربنی، گروه‌های عاملی بسیاری را ارائه می‌کند و مقاومت گرفتگی غشا را به طور قابل توجهی در برابر پروتئین‌های وی (Whey) بهبود می‌بخشد. بنابراین، نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اسید، گروه‌های عاملی سطحی را ایجاد کردند که آب‌دوستی آن‌ها را افزایش داد و تمایل به افزایش دفع آلاینده‌های آب‌گریز داشت [۳۸]. تهیه غشاهای کامپوزیت CNTs-PSF با چندجداره آمینوی عامل‌دار به دست شاه و مورتی^۶ انجام شد. این غشاها برای حذف فلزات سنگین، آزمایش شد که حداکثر حذف را در حدود ۹۴/۲٪ و ۷۸/۲٪ به ترتیب برای Cr (VI) و Cd (II) نشان داد که به ترتیب تنها ۱۰/۲٪ و ۹/۹٪ با

الکتروریسی را می‌توان با کنترل مشخصه‌ها و شرایط عملیاتی تنظیم کرد [۳]. او و همکاران^۱ غشاهای نانوکامپوزیتی پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-۳-هیدروکسی پنتانوات) (PHBV)/اکسید گرافن (GO) را با هدف ساخت داربست‌های نانولیفی ضد باکتری برای کاربرد مهندسی بافت، الکتروریسی کردند. نتایج بررسی آن‌ها نشان می‌دهد که با توسعه بیوفیلم باکتریایی بر روی غشای PHBV/GO حاوی مقدار ۵-۱۰ درصد وزنی، به میزان چشم‌گیری کاهش می‌یابد [۳۳].

۲-۴ پلیمریزاسیون بین سطحی

پلیمریزاسیون (بَسپارش) بین سطحی، یک روش شناخته شده برای ساخت PNCMها است. در این روش، دو نوع مونومر (تک‌پار) مختلف در حلال‌های غیر قابل امتزاج حل می‌شوند و به واسطه واکنش آن‌ها یک لایه پلیمری یکنواخت شکل می‌گیرد. نانوذرات، پیش از فرایند پلیمریزاسیون به ترکیب اضافه می‌شوند. پلیمریزاسیون در سطح مشترک بین دو فاز انجام می‌شود. لایه ایجاد شده بر روی بستر در پلیمریزاسیون بین سطحی ضخامت بسیار کمتری دارد و در نتیجه، دارای شار غشایی بهتری است. علاوه بر این، انتخاب مونومرهای مناسب برای پلیمریزاسیون می‌تواند به تولید لایه‌های پلیمری انتخابی، پایداری حرارتی خوب، مقاوم در برابر مواد شیمیایی و دوام بهتر منجر شود [۳]. گامال و همکاران^۲ یک غشای نانوکامپوزیتی لایه‌نازک بالای پستیپان^۳ PES را با آمیخته‌سازی نانوسیلیکای اصلاح شده در شبکه پلی‌امید از راه پلیمریزاسیون بین سطحی تهیه کردند. غشای به دست آمده، عملکرد حذف عالی ۱۰۰٪ یون‌های فلزی و آلاینده‌های آلی و حدود ۹۵٪ از ترکیبات نمک را بدون تأثیرگذاری بر نفوذپذیری نشان داد [۳۴].

۳. نانوذرات در غشاهای پلیمری نانوکامپوزیتی

هنگامی که نانوذرات در لایه میانی اپیدرمال یا متخلخل یا بستر/پشتیبان قرار می‌گیرند، غشاهای پلیمری نانوکامپوزیتی حاصل می‌شود. در مقایسه با غشاهای TFC معمولی، غشاهای نانوکامپوزیتی، ریختمان‌های منحصر به فردی فراهم می‌کند که بر محدودیت‌های غشاهای پلیمری خالص غلبه می‌کند و منجر به

4. Celik, et al.
 5. Daraci, P., et al.
 6. Shah, P., & C. Murthy

1. Ou, et al.
 2. Gamal, et al.
 3. Polyethersulfone

غشاهای PSF خالص بود. در مورد این غشاهای کامپوزیتی، درصد دفع فلز سنگین با افزایش میزان ^۱MWCNTها در غشا افزایش می‌یابد [۳۹]. از سوی دیگر، غشاهای نانوکامپوزیت لایه‌نازک تعبیه‌شده با پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) اصلاح‌شده آب‌گریزی با CNT های چندجداره با روش پلیمریزاسیون بین سطحی به دست شن و همکاران^۲ تهیه شد [۴۰]. این غشاها پس‌زنی Na_2SO_4 بالای (۹۹٪) نتیجه دادند و شار نفوذ آب در مقایسه با غشای کامپوزیتی خالص، حدود ۶۲٪ افزایش یافت. ایجاد گروه‌های عاملی قطبی در نانولوله‌های کربنی چندجداره به منظور داشتن پراکندگی خوب پراکننده در تهیه غشاها مثبت است که با تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین حلال‌ها، نانولوله‌های چندجداره‌ای و پلیمر همراه است [۴۱]. این مورد در تهیه غشاهای کامپوزیت کopolymer پر شده با نانولوله‌های کربنی چندجداره اکسید شده و آمینه شده محل توجه قرار گرفت. علاوه بر این، وجود پراکننده عامل‌دار باعث افزایش نفوذپذیری و کاهش رسوب در طی پالایش رنگ‌ها می‌شود [۴۱].

به طور کلی، بیشتر نانولوله‌های کربنی چندجداره قبل از استفاده در تهیه غشاهای کامپوزیتی با اسید اصلاح می‌شوند تا آب‌دوستی آنها افزایش یابد. با این حال، اصلاحات اسیدی منجر به آسیب‌های ساختاری دیواره CNTها می‌شود. بنابراین، سیانپار و همکاران^۳ پوشش پلی‌دوپامین را روی CNTs چندجداره به منظور افزایش آب‌دوستی پراکننده معدنی پیشنهاد کردند که در عین حال، از آسیب دیواره آن جلوگیری کند. این CNTsهای چنددیواره پلی‌دوپامین در غشاهای PSF اضافه شد که عملکرد پس‌زنی بالایی (>۹۹٪) را حفظ کرد، نفوذپذیری آب افزایش یافت (۱۹-۵۰٪) و استحکام مکانیکی بالاتری نسبت به غشای PSF خالص نشان داد. با این حال، عملکرد بهتری نسبت به غشاهای اصلاح‌شده با اسید نشان نداد [۴۲].

استفاده از غشاهای نانوکامپوزیت پر شده با CNT تنها به کاربردهای UF و NF محدود نشده است. اخیراً، بیوراکتورهای غشایی (MBR) توجه زیادی را در زمینه تصفیه فاضلاب به خود جلب کرده‌اند. متأسفانه، MBRها معمولاً دارای مشکلات گرفتگی هستند که به معنای عمر کوتاه غشا است. بدین وسیله، خالد و همکاران^۴ غشاهای PSF کامپوزیت PEG-CNTs را برای تصفیه فاضلاب،

با استفاده از MBRs توسعه دادند. در اصل، افزودن CNT های عامل‌دار به غشاهای PSF برهم‌کنش بین پروتئین و سطح غشا را کاهش داد و مقاومت گرفتگی را تا ۷۹٪ افزایش داد؛ در حالی که، عملکرد با افزایش چهاربرابری نفوذپذیری آب و پروتئین افزایش یافت [۴۳]. به طور مشابه، در مطالعه‌ای دیگر پس‌آب کارخانه سفیدکننده در MBR با استفاده از غشاهای CNTs-PSF تصفیه شد [۳۶].

اصلاح شیمیایی نانولوله‌های کربنی، به طور گسترده‌ای برای تنظیم خواص نهایی غشا به کار گرفته شده است. به طور کلی، عامل‌دار کردن CNT، آب‌دوستی غشا را با وارد کردن گروه‌های عاملی بر روی سطح CNT فراهم می‌کند که منجر به تغییرات در تخلخل، زبری سطح، تبادل نفوذپذیری-انتخاب‌پذیری، و خواص ضد رسوب می‌شود. ورود، که نفوذپذیری آب کلی غشا را افزایش می‌دهد و نفوذپذیری بالای آب غشاهای آب‌گریز را بهبود می‌بخشد [۴۴]. بهبود خواص ضد رسوب نیز ارتباط تنگاتنگی با آب‌دوستی غشا دارد؛ زیرا بسیاری از رسوبات به طور طبیعی آب‌گریز هستند و تمایل مایل آلی به در دام افتادن در سطح غشا کاهش می‌یابد. به طور کلی، غشاهای اصلاح‌شده آب‌دوست دارای بار منفی هستند که نقش اساسی در دفع مواد آلی دارای بار منفی روی سطح غشا و افزایش عملکرد ضد رسوب دارند.

محققان در پژوهشی دریافتند که پاسخ ضد رسوب کاتالیستی در مواد متخلخل از راه راه‌بردهای شیمی مکانیکی جدید وجود دارد که از رسوب‌گیری غشا از راه خودتمیزشوندگی جلوگیری می‌کند. پلی‌اکسومتالات‌ها به ایجاد حباب‌های اکسیژن در حضور پراکسید هیدروژن به عنوان محرک شیمیایی کمک می‌کنند و باعث جابه‌جایی رسوب‌هایی می‌شوند که به سطح معماری متخلخل می‌رسند و کارایی طولانی‌مدت مواد را تضمین می‌کنند. علاوه بر این، از راه مونتاز یک خوشه پلی‌اکسومتالات در حال تکامل اکسیژن با MWCNT های مناسب، به لطف انتقال متوالی الکترون به الکتروود که به پراکندگی انرژی و رفع خستگی کاتالیزوری کمک می‌کند، بهبودی در فعالیت در حال تکامل اکسیژن حاصل شد [۴۵].

ژانگ و همکاران، با استفاده از انباشتگی π - π و برهم‌کنش‌های آب‌گریز، یک فیلم فوق نازک (۱/۵ میکرومتر) باشبکه درهم‌تنیده‌ای از نانولوله‌های کربنی- که به طور یکنواخت با بخش‌های پلی‌اتر انتهای آنتراسن پوشانده شده‌اند- طراحی کردند (شکل (۳)). این

1. Multi-Walled Carbon Nanotubes
2. Shen, et al.
3. Sianipar, et al.
4. Khlid, et al.

تجمع یافتن TiO_2 و CNTs-COOH از راه روش‌های فراصوت، خودآرایی و تکلیس طراحی و تهیه کردند. غشای کربنیزه ترشوندگی، انتخابی عالی برای روغن و آب مختلف، خواص مکانیکی قوی، پایداری حرارتی بالا و مقاومت قابل توجه در برابر اسید/قلیاء/نمک/حلال نشان داد [۴۷]. پریانگا و همکاران^۶ غشای کامپوزیتی مبتنی بر کیتوسان/فتالوئیل کیتوسان به عنوان ماتریس حاوی پرکننده MWCNT/MMT^7 را از روش تبخیر حلال دارای عملکرد انتخابی سنتز کردند [۴۹]. در نهایت، این رویکردها تطبیق پذیری غشاهای نانوکامپوزیت پر شده با CNT را برای کاربردهای تصفیه آب نشان دادند.

۳-۲ اکسید گرافن

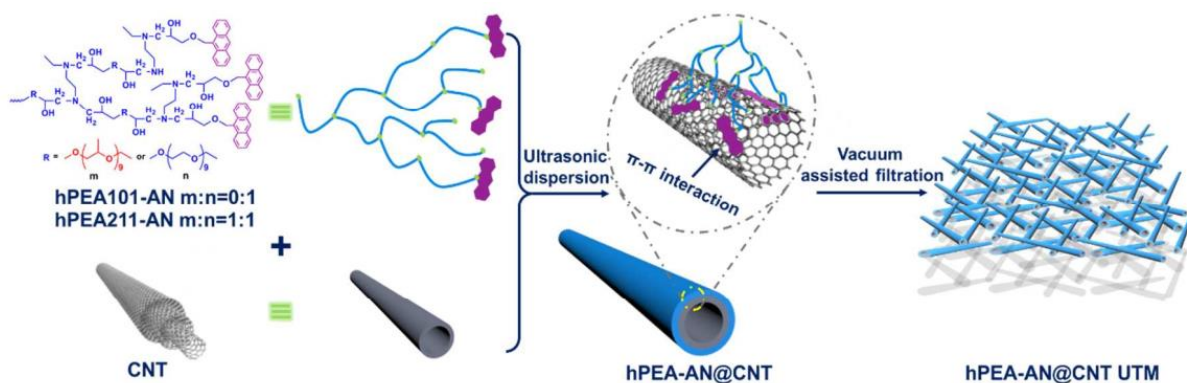
اکسید گرافن (GO) یک نانوماده کربنی است که به شکل اکسید شده گرافن به دست می‌آید. اکسید گرافن برخلاف گرافن که آب‌گریز است، ماهیت آبدوستی از خود نشان می‌دهد. این نانوماده می‌تواند خواص حرارتی و مکانیکی غشاهای پلیمری را بهبود بخشد [۵۰]. به طور معمول، GO گروه‌های عاملی را ارائه می‌کند که انواع واکنش‌های اصلاح سطح را به همراه دارد، به عنوان مثال، حامل گروه‌های عاملی آبدوست مختلف ($-\text{NH}_2$ ، $-\text{OH}$ ، و $-\text{SO}_3\text{H}$)، که می‌توانند برای تولید اکسید گرافن و گرافن عامل دار شده مفید باشند. مواد مبتنی بر GO اخیراً در تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی برای کاربرد

غشاهای جذب انتخابی نسبت به رنگ‌ها، راندمان جداسازی تا ۱۰۰٪ برای مولکول‌هایی با پیکره مشابه و حالت‌های بار مشابه و توانایی بازسازی بدون افت کارایی را نشان دادند. برای رنگ‌هایی مانند اریتروزین B و ایوانز بلو، ظرفیت جذب تا ۳۰۰ میکرومول در گرم افزایش یافت که ثابت می‌کند که این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان جذب کننده‌های نانوجاذب امیدوارکننده باشند [۴۶].

سانگ و همکاران^۱ برای دستیابی به شاخص‌های کاربردی بسیار مطلوب، SWCNTs با انتهای کربوکسیله را برای ساخت کانال‌های آب مصنوعی نیمه‌تراز^۲ با کارایی بالا تهیه کردند. هم‌چنین، نتایج نشان داد که اصلاح پوشش پلی‌دوپامین (PDA) چسبندگی فیزیکی^۳ SWCNTs را به صفحه زیرلایه افزایش می‌دهد.

غشای اسمز معکوس نهایی عملکرد جداسازی فوق‌العاده با نفوذ آب $3/88 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ و پس‌زنی ۹۹/۲٪ نشان داد که از بسیاری از غشاهای مبتنی بر CNT و آکواپورین پیشی می‌گیرد [۴۷].

در مطالعاتی نیز از ترکیب سایر نانوذرات با CNT برای افزایش کارایی غشاهای استفاده شده است. وو و همکاران^۴ برای تهیه غشاهای کامپوزیتی تبادل پروتونی مبتنی بر کیتوسان، CNTها را با SiO_2 پوشش دادند و با هیدروژن پراکسید اکسایش کردند. در مقایسه با کیتوسان خالص، غشای کامپوزیتی پایداری حرارتی و مکانیکی و مقاومت متانولی بالاتری را - به دلیل برهم‌کنش بین سطحی مؤثر و سازگاری بهتر بین نانوذره ماتریس کیتوسان - نشان دادند [۴۸]. تیان و همکاران^۵ غشای ضد گرفتگی پلی‌اکریلونیتریل را با



شکل ۳. طرحواره ساخت لایه‌های نازک نانولوله کربنی پوشش داده شده با پلی (اتر آمین) با انتهای آنتراسن که به وسیله پالایش خلأ تشکیل شده است [۴۶].

Figure 3. Schematic preparation of hPEA-AN@CNT through vacuum assisted filtration [46].

1. Song, et al.
5. Thian, et al.

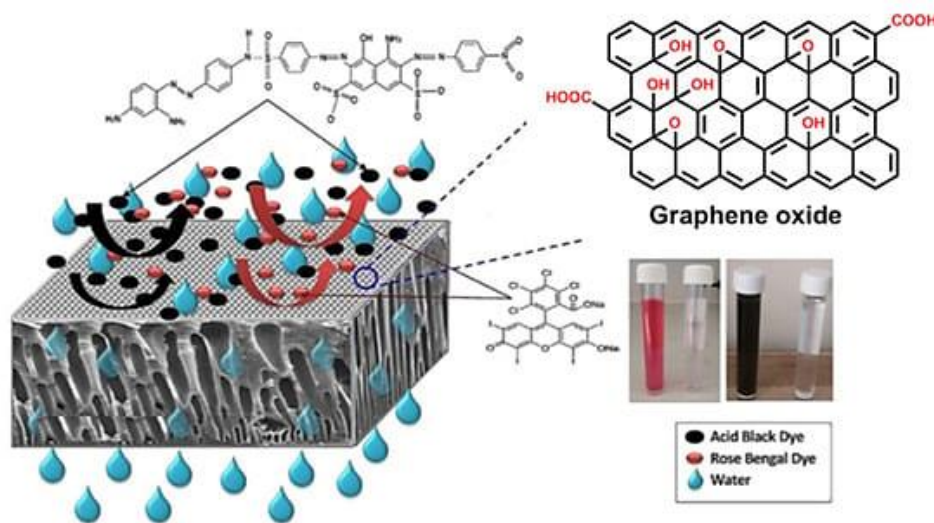
2. Semi-Oriented
6. Priyanga, et al.

3. Single-Walled Carbon Nanotubes
7. Montmorillonite

4. Wu, et al.

غشای پالایش فراصوت PVDF بررسی کردند. نتایج این بررسی نشان داد که آب دوستی غشا و عملکرد ضد رسوب با افزودن GO و PVP بهبود یافته است. نویسندگان گزارش کردند که این بهبود به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین GO و PVP است. یانگ و همکاران^[۵۵] شار آب و خاصیت ضد رسوب غشای نانوپالایش پلی m- فنیل ایزوفتالامید (PMIA) را با افزودن GO بهبود بخشیدند. این غشای کامپوزیتی نیز حداقل ۹۰٪ حفظ رنگ را نشان داد. استفاده از GO با سایر پرکننده‌ها، مانند اکسیدشده-MWCNT، تمایل دارد که یک اثر هم‌افزایی بر خواص ضد رسوب در غشاهای پلیمری PVDF ارائه کند. ژانگ و همکاران^[۵۶] هم‌چنین، غشاهای مرکب GO مرتبط با MWCNTs را- که روی پلیمرهای دیگری مانند PAN پشتیبانی می‌شود- ارزیابی کردند. این غشاهای کامپوزیتی برای تصفیه فاضلاب حاوی استرانسیوم آزمایش شد و شار بالاتری را در مقایسه با سایر غشاهای NF نشان داد. علاوه بر این، غشاهای می‌توانند حدود ۹۳٪ از Sr^{2+} کیلیت شده با EDTA را در محلول قلیایی پس‌زنند. در نهایت، پژوهشگران بدین نتیجه رسیدند که چنین غشاهایی برای جداسازی مخلوط‌های Na^+/Sr^{2+} مناسب هستند. کامپوزیت $GO-TiO_2$ بر روی سطح غشای سلولز استات (CA^4) مونتاز شد. این غشا، شار نفوذ بالا و بدون رسوب (با محلول‌های اسید هیومیک) را نیز نشان داد^[۵۷].

در تصفیه آب، از جمله: نمک‌زدایی آب و حذف یون‌های سمی و مولکول‌های آلی در آب‌های آلوده توجه را به خود جلب کرده است^[۵۱]. در واقع، به عنوان یکی از نانومواد بالقوه مورد استفاده برای حذف آثار دارویی از آب و فاضلاب در نظر گرفته می‌شود. مشابه سایر نانوپرکننده‌ها، ادغام GO هم‌چنین می‌تواند باعث تغییر پروفایل آب‌گریز به آب‌دوست در غشاهای پلیمری شود که تمایل به بهبود عملکرد نفوذپذیری دارند^[۵۲]. کاظم و همکاران، غشای پلی‌اتر سولفون (PES) را با نانوذرات اکسید گرافن (GO-NPs) برای ایجاد غشاهای ماتریس مخلوط اصلاح کردند (شکل (۴)). این مطالعه از دو نوع رنگ بسیار سمی (رز بنگال و سیاه اسیدی) برای بررسی تأثیر GO بر عملکرد PES استفاده کرد. پس از افزودن GO ۰/۵٪، زاویه تماس غشا کمترین (۳۹/۲۱ درجه) و شار نفوذپذیر آن بیشترین بود. برای هر دو رنگ، غشای پالایش فراصوت (UF) نرخ پس‌زنی بیش از ۹۹٪ را نشان داد. در غلظت GO ۰/۵ درصد وزنی، غشاها بهترین خواص ضد گرفتگی را از خود نشان دادند. عملکرد طولانی مدت غشای حاوی ۰/۵ درصد وزنی GO با دو رنگ به طور قابل توجهی در طی ۲۶ روز در مقایسه با ۱۴ روز برای غشای کنترل افزایش یافت. از این رو، شار بیشتری می‌تواند حفظ شود^[۵۳]. چانگ و همکاران^[۵۴] اثرات هم‌افزایی GO و PVP را بر عملکرد



شکل ۴. حذف رنگ با استفاده از غشاهای ماتریس مخلوط گرافن اکسید (GO)^[۵۳].

Figure 4. Dye removal using graphene oxide mixed matrix membranes [53].

1. Chang, X., et al.

2. Yang, M., et al.

3. Zhang, L., et al.

4. Cellulose Acetate

NPs بر روی غشای CA یک کاربرد بالقوه بزرگ را نه تنها برای تصفیه آب، بلکه هم‌چنین کنترل رسوب زیستی در پالایش غشایی نشان داد. در یک حوزه متفاوت، با هدف تصفیه آب، استفاده از غشاهای کامپوزیت مبتنی بر GO برای نمک‌زدایی آب از راه RO بررسی شده است. به عنوان مثال، یین و همکاران^۳ پلی‌آمید (PA) را با تولید غشای نانوکامپوزیت لایه‌نازک (TFN) GO برای تصفیه آب تقویت کرد و دفع‌های بالایی در حدود ۹۵٪ و ۹۸٪ برای NaCl و Na₂SO₄ به دست آمد [۶۲]. به طور مشابه، حذف تقریباً کامل NaCl (بیش از ۹۹٪) از طرف چائی و همکاران^۴ گزارش شد [۶۳]. در تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم‌نازک بر مبنای GO-PA علاوه بر این، ادغام GO هم‌چنین، نفوذپذیری آب و خاصیت ضد گرفتگی زیستی را بهبود بخشید. پس‌زنی‌های مشابه (پس‌زنی < ۹۷٪) از طرف علی و همکاران گزارش شده است [۶۴].

وو و همکاران^۵ ساختار دوگانه فسفانترن حاوی مولکول را روی سطح GO پیوند زدند و آن را در ماتریس اپوکسی اضافه کردند. اصلاح سطح GO سازگاری سطحی آن را با ماتریس اپوکسی افزایش داد. علاوه بر اصلاح سطح، اتصال عرضی ماتریس پلیمری یا بین زنجیره‌های پلیمری و نانومقیاس یکی از کارآمدترین راه‌بردها برای ارتقای خواص مکانیکی غشاها است. اتصال عرضی، خطر انتشار ذرات نانومقیاس را از ماتریس پلیمری به حداقل می‌رساند. با اتصال عرضی، استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها به دلیل تشکیل پیوندهای اضافی بین زنجیره‌های پلیمری افزایش یافت [۶۵].

بائو و همکاران^۶ اثر تقویت گرافن و اکسید گرافیت را بر رفتار مکانیکی ماتریس PVA بررسی کردند. حدود ۶۶٪ و ۵۲٪ افزایش در استحکام کششی به دلیل افزودن ۰/۸٪ (w/w) گرافن و اکسید گرافیت در PVA در مقایسه با PVA خالص مشاهده شد [۶۶]. چنگ-آن و همکاران^۷ خواص مکانیکی فیلم PVA حاوی GO پراکنده با پراکندگی خوب را بررسی کردند. با ۲۰ درصد وزنی GO در فیلم PVA/GO، افزایش استحکام کششی تا ۲۷۲/۵٪، یعنی ۱۶/۰ MPa (PVA) تا ۵۹/۶ MPa مشاهده شد. هم‌چنین، کرنش شکست از ۱۲۰٪ (PVA) به ۳/۲ (فیلم نانوکامپوزیتی PVA/GO)

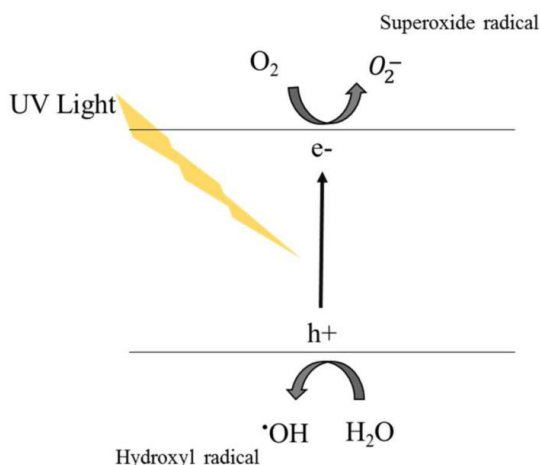
درواقع، استفاده از فیلم‌های کامپوزیت GO-TiO₂ به دلیل قابلیت آن‌ها در حذف مولکول‌های رنگ (متیل‌اورانژ و رودامین B) از آب برای تصفیه آب نیز مفید هستند [۵۸]. ترکیب اکسید مس (Cu₂O) و نانوپرکننده‌های GO بر اساس PVDF به عنوان یک ماده کامپوزیتی بالقوه برای تصفیه آب پیشنهاد شد. افزودن پرکننده، خواص ماتریس پلیمر را از چندین جنبه افزایش داد: (الف) خاصیت ضد رسوب از نظر رسوب غیر قابل برگشت بر اساس مشخصات آب‌دوست افزایش یافته غشای کامپوزیت. (ب) فعالیت ضد باکتریایی و (ج) نفوذپذیری مؤثر بالا. گانش و همکاران^۱ غشاهای PSF پر شده با GO را برای کاربرد دفع نمک ارزیابی کردند. غشاهای کامپوزیت NF توانستند تا ۷۲٪ Na₂SO₄ را از محلول خوراکی حذف کنند. علاوه بر این، شار آب در مقایسه با غشای پلیمری خالص بهبود یافت. غشای پلی (آمید-ایمید) - پلی‌اتیلن‌ایمین (PAI-PEI) پر شده با GO نیز پس‌زنی نمک بالایی نشان داد. از سوی دیگر، پیوند دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلرید (PDADMAC) در GO منجر به عامل‌دار کردن بالقوه نانومواد شده است؛ زیرا نانوذرات عملکرد غشاهای PSF را بهبود می‌بخشد که منجر به حذف برخی از ترکیبات خاص مانند فلزات سنگین، نمک‌ها (NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgCl₂) می‌شود [۵۹،۶۰].

مفهوم جدیدی از اصلاح GO برای غشاهای کامپوزیتی از طرف جیانگ و همکاران^۲ توسعه داده شد. نانو ساختارهای GO اصلاح یافته برای تصفیه آب استفاده شد. این ساختارها دارای نقص‌های فیزیکی ذاتی (سوراخ‌ها)، با برآمدگی‌های بلند و فرورفتگی‌های پایین است که به آسانی کانال‌های نانومقیاس را برای انتقال و نفوذ سریع آب بالقوه تشکیل داد. در همین حال، اتصال نانوذرات عامل‌دار، مانند Ag، TiO₂ منجر به ضد عفونی آب می‌شود. هر دو مطالعه نشان دادند که چنین کامپوزیت‌های غشایی مجاله شده - GO-PES نفوذپذیری آب بالاتری نسبت به غشاهای UF تجاری و نرخ پس‌زنی عالی (بیش از ۸۰٪) در برابر دو آلاینده مدل (آلبومین سرم و متیل نارنجی) ارائه کردند. سنتز غشاهای GO-PAN اصلاح شده با MgSi نیز می‌تواند به چنین حذفی (بیش از ۷۵٪) برای برخی رنگ‌های آلی برسد [۶۱]. در مورد این غشاهای کامپوزیتی NF، پژوهشگران کاربردهای احتمالی آن‌ها را برای تصفیه آب، که یکی از اهداف اصلی در تصفیه آب است، برجسته کردند. علاوه بر این، ساخت کامپوزیت GO-نقره

3. Yin, et al.
 4. Chae, et al.
 5. Wu, et al.
 6. Bao, et al.
 7. Cheng-an et al.

1. Ganesh, B., et al.
 2. Jiang, et al.

پایینی دارند [۷۱]. علاوه بر خواص فوتوکاتالیستی، به طور گسترده برای ضد عفونی آب و ضد رسوب زیستی مطالعه می‌شوند. برتری اصلی نانوذرات TiO_2 نسبت به سایرین، طول عمر تقریباً بی‌پایان است. TiO_2 به طور کلی در طول فرایند تخریب ترکیبات آلی و ریزاندامگان بدون تغییر باقی می‌ماند. همان‌طور که در شکل (۵) گزارش شده است، الکترون فوتوکاتالیست تحت تابش UV برانگیخته می‌شود. این انرژی الکترون را به نوار رسانایی TiO_2 ارتقاعی دهد و یک جفت الکترون آزاد با بار منفی و یک حفره الکترونی با بار مثبت ایجاد می‌کند. الکترون‌ها و حفره‌ها فعالیت‌های احیاکننده و اکسیدکننده قوی دارند و متعاقباً، با آب و اکسیژن اتمسفر (H_2O و O_2) واکنش می‌دهند تا گونه‌های فعال اکسیژن (ROS^d) را، مانند رادیکال‌های هیدروکسیل (OH \cdot)، آنیون‌های سوپراکسید (O_2^-) و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) تولید کنند. رادیکال‌های هیدروکسیل و یون‌های سوپراکسید تولید شده در اثر تابش نانومواد TiO_2 می‌توانند با بیشتر مولکول‌های زیستی واکنش دهند و فعالیت باکتری‌کشی و ویروس‌کشی از خود نشان دهند. پس از چرخه‌ای از واکنش فوتوکاتالیستی، فوتوکاتالیست معمولاً به حالت اولیه خود بازمی‌گردد و آماده برای تحریک دیگری است [۳۶].



شکل ۵. سازوکار فوتوکاتالیستی TiO_2 [۳۶].

Figure 5. Photocatalytic mechanism of TiO_2 [36].

توسعه غشاهای خودتمیزشونده، می‌تواند راهی برای کاهش رسوب و هم‌چنین، حفظ نفوذ آب غشا باشد. چندین روش در مقالات گزارش

کاهش یافت [۶۷]. می و همکاران^۱ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PVA حاوی پولک‌های بلند و کوتاه‌گرافن را مطالعه کردند. نانوکامپوزیت‌های با تکه‌های کوتاه (۱/۱ میکرومتر) افزایش استحکام کششی را با مدول یانگ ۱۷۰ GPa نشان دادند. در حالی که، تکه‌های بلندتر (۲/۳ میکرومتر) افزایش قابل توجهی در مدول یانگ تا ۶۸۰ GPa نشان دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که هندسه پراکنده تأثیر قابل توجهی بر خواص نانوکامپوزیت‌های حاصل دارد [۳].

آلاینده‌های آلی اثرات مضر قابل توجهی را به طور مستقیم یا غیر مستقیم بر روی موجودات زنده ایجاد می‌کنند [۶۸]. کاررو و همکاران^۲ مواد مبتنی بر اکسید گرافیت (GO, Gr) و rGO^3 را برای جذب کاهشی MB و رنگ‌های قرمز اسیدی پیشنهاد کردند. بالاترین اثر جذب ۳۵۵ mg/g با GO برای MB حاصل شد، در حالی که برای قرمز اسیدی ۱۲۳ mg/g با rGO نشان داده شد [۶۹].

هم‌چنین، اکسید گرافن در پژوهش‌های متعددی برای حذف آلاینده‌های فلزات سنگین از آب، مانند: Mn, Zn, Cr, Hg, Pb, Cd و As و Co به کار رفته است. استفن و همکاران^۴ یک فیلتر آب خانگی مبتنی بر گرافن را ارائه کردند که می‌تواند با آب داغ ($80^\circ C$) یا اسید ملایم مانند سرکه بازسازی (فعال مجدد) شود. در این صورت، فیلترهای خانگی نیاز به تعویض کامل فیلتر نخواهند داشت. این فیلتر به دلیل مساحت سطحی مزدوج و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، توانایی حذف فلزات سنگین را از آب لوله‌کشی دارند [۷۰].

۳-۳ تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO_2)

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یک ماده فوتوکاتالیستی است که در حال حاضر در کاربردهای مختلفی، مانند: مواد ضد عفونی‌کننده و برخی مصارف صنعتی دیگر به عنوان رنگدانه سفید، افزودنی رنگ غذا، تشدیدکننده طعم و تجزیه ترکیبات آلی استفاده می‌شود. TiO_2 دارای سه شکل بلوری مختلف به نام‌های آناتاز، روتیل و بروکیت است. اشکال روتیل و آناتاز که برای فرایندهای فوتوکاتالیستی ترجیح داده می‌شوند، می‌توانند به طور خالص در دمای پایین سنتز شوند. مواد نسبتاً ارزان‌تر از سایر نانومواد هستند، پایداری حرارتی و شیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهند و سمیت انسانی

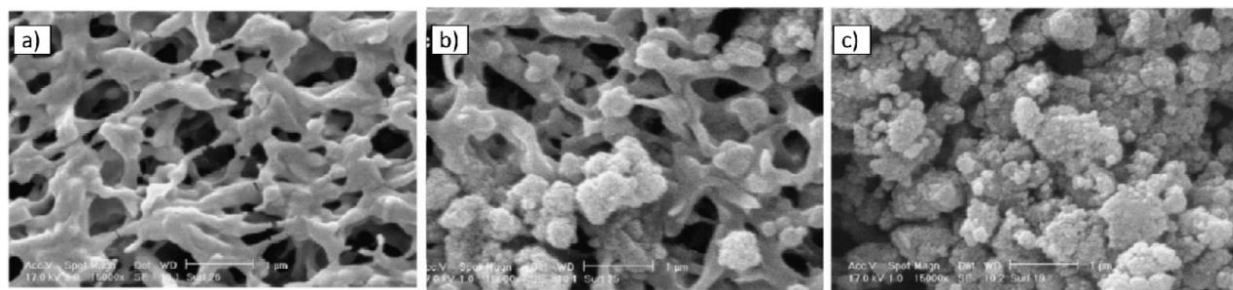
1. May, et al.
2. Carrero, et al.
3. Reduced-GO
4. Stephen, et al.

کووالانسی TiO_2 به ژل پلی اکریلیک اسید را انجام داد و تجمع نانوذرات را به حداقل رساند و هم‌چنین، برهم‌کنش بین نانوذرات و شبکه پلیمری را تقویت کرد. علاوه بر این، نویسندگان گزارش کردند که پیوند کووالانسی دوام نانوذرات را در سطح غشاهای اصلاح‌شده افزایش می‌دهد. این نتایج، افزایش ضد گرفتگی را تأیید کرد؛ درحالی‌که نسبت بازیابی شار (FRR) ۴۰٪ و ۵۵٪ به ترتیب برای غشاهای PVDF گرفت‌شده TiO_2 خودآرای روی PAA و گرفت‌شده مخلوط PAA/ TiO_2 شده بود [۷۳].

TiO_2 بین نانوذرات اکسید فلزی به‌طور وسیعی در تصفیه آب- به دلیل توانایی آن در حذف فلزات سنگین- کاربرد شده است. غشای استات سلولز اصلاح‌شده با نانوذرات TiO_2 آغشته به آمین، کارایی بیشتری در حذف یون‌های کروم (VI) از محلول آبی نشان داد. با این حال، غلظت یون فلزی، نوع آمین و pH محلول همگی بر راندمان حذف تأثیر داشتند [۷۴]. هم‌چنین، از این نوع نانوذرات برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده شده است. سیلوا و همکاران^۲، غشاهای خودتیمیزشونده فتوکاتالیستی را با اصلاح سطح غشاهای PVDF با استفاده از پلی‌دوپامین (PDA) و TiO_2 برای جداسازی مؤثر ترکیبات آلی تهیه کردند. هدف، بهبود خواص ضد گرفتگی غشا بود که با غلظت‌های مختلف PDA و TiO_2 اصلاح‌شده و در رابطه با نفوذ آب، پس‌زنی کربن آلی کل (TOC) و فعالیت تخریب فتوکاتالیستی ارزیابی شد. نتایج، بهبود چشم‌گیری را در خواص ضد گرفتگی غشا نشان داد. نفوذ آب $0.781 \text{ kg h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ، پس‌زنی ۸۷٪ TOC و تخریب فتوکاتالیستی متیلن‌بلو ۹۷٪ با استفاده از دوپامین (DA) و TiO_2 با غلظت به ترتیب 0.92 g L^{-1} و ۱/۴ (w/w) حاصل شد [۷۵]. بهمئی و همکاران، غشای پلیمری کیتوسان اصلاح‌شده با

شده است که غشاهای پرشده با نانوذرات TiO_2 را تهیه می‌کنند؛ به‌عنوان مثال، بی‌حرکت کردن روی سطح غشا یا افزودن TiO_2 به محلول ریخته‌گری. در واقع، پوشش غوطه‌وری یا چرخشی، اختلاط، پرس گرم و اتصال عرضی فیزیکی یا شیمیایی برخی از روش‌هایی هستند که معمولاً برای ترکیب نانوذرات روی سطح غشا استفاده می‌شوند [۷۲].

یکی از مسائلی که در حین تهیه این غشاهای نانوکامپوزیتی وجود دارد، تجمع نانوذرات است. در واقع، این نانوذرات به دلیل نسبت بزرگ سطح به اندازه ذرات، تمایل به تشکیل کلوخه دارند. تجمع ذرات منجر به کاهش راندمان و در نتیجه، کاهش عملکرد غشا می‌شود. مقایسه دو روش تهیه غشا با استفاده از TiO_2 از طرف مدائنی و همکاران^۱ گزارش شده است. اولین مورد براساس روش شیمی سبز انجام شد که در آن غشاهای PAA-PVDF با پیوند واکنش پلیمریزاسیون در فاز آبی ساخته شدند. TiO_2 -NPs (۲۰ نانومتر) با فروردن غشاها در سوسپانسیون کلونیدی ۰/۰۵ درصد وزنی TiO_2 روی سطح PAA-PVDF آماده‌شده، خودآرا (self-assembled) شدند. در نهایت، غشاها با نور UV (۱۶۰ وات) برای اتصال نانوذرات TiO_2 بر روی سطح غشای PVDF آب‌گریز تابش شدند. در مورد روش دوم، ۰/۰۵ درصد وزنی TiO_2 به مونومر اسید اکریلیک اضافه شد، سپس، یک آغازگر و عامل اتصال عرضی نیز به این محلول اضافه شد. غشاهای PVDF در این محلول واکنشی غوطه‌ور شدند و سپس، مطابق همان روش اول انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (شکل (۶)) نشان می‌دهد که نانوذرات TiO_2 با استفاده از روش اول کلوخه‌شده‌اند که نشان‌دهنده همگنی و پایداری کم نانوذرات است. در مقابل، روش «پیوند زنی» اتصال



شکل ۶. تصاویر SEM: (a) غشای PVDF خالص PAA و خودآرای TiO_2 و (c) گرفت‌شده با مخلوط PAA و TiO_2 [۷۳].

Figure 6. Surface SEM images of (a) bare PVDF membrane, (b) PAA grafted membrane, and (c) grafted by mixture of PAA and TiO_2 [73].

1. Madaeni, et al.

2. Silva, et al.

سلولزاستات، حاوی نانوذرات TiO_2 را برای حذف آلودگی‌های نفتی از آب توسعه دادند. نتایج پژوهش حذف ۹۴/۸٪ نفت را برای غشای حاوی ۳٪ نانوذره در فشار ۳ بار و برای خوراک با ۱۰٪ حجمی نفت نشان داد [۷۶]. کاستی‌های عمده استفاده از نانوذرات TiO_2 ، فرایند ساخت پیچیده و دشواری جداسازی آن هنگام استفاده در سوسپانسیون دوغاب است [۷۴].

۳-۴ نقره (Ag)

ترکیبات مبتنی بر نقره (Ag) شامل: نانوذرات نقره، نمک‌های نقره تثبیت شده، کامپوزیت‌های پلیمری و اکسید فلزی، دندریمر نقره، ژئولیت آغشته به نقره و مواد کربن فعال است. به طور کلی، این مواد مبتنی بر Ag تمایل به ارائه خواص ضد میکروبی دارند که به آن‌ها ظرفیتی برای چندین کاربرد، از جمله: تصفیه آب و ضد عفونی دستگاه‌های پزشکی می‌دهد. در واقع، برخی گزارش‌ها در مورد ادغام نانوذرات نقره در پلی اتیلن (PE) برای کاربردهای پزشکی وجود دارد و در سال ۲۰۱۸، تهیه نانوالیاف نقره در پلی اتیلن از طرف زاپاتا و همکاران گزارش شده است [۷۷]. در واقع، نانوذرات نقره از جمله نانوذرات پرمصرف برای کاربردهای ضد میکروبی است و باید عواقب سلامتی و زیست محیطی آن، هنگام رهایش نقره از غشای پلیمری بررسی شود.

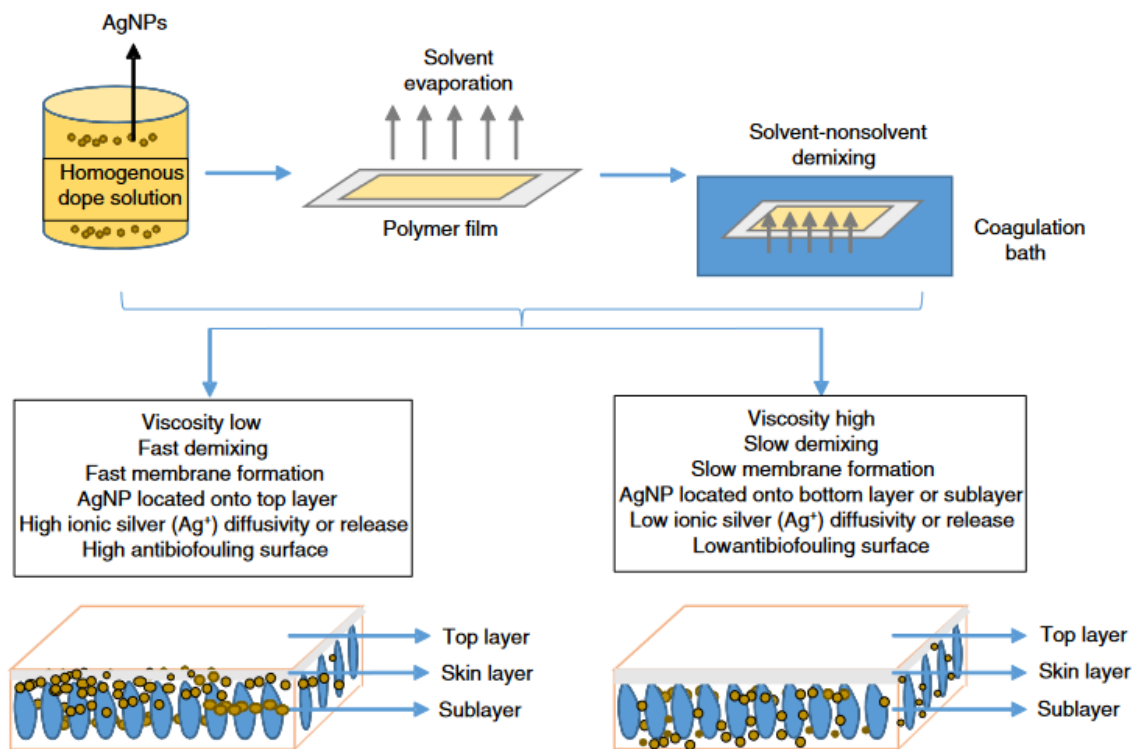
دستورالعمل‌های سازمان بهداشت جهانی (WHO) برای آب آشامیدنی می‌گوید که نمک‌های Ag می‌توانند به عنوان عوامل باکتریواستاتیک استفاده شوند. در مورد مصرف روزانه Ag از راه آب آشامیدنی، سطح نقره تا ۰/۱ میلی گرم در لیتر، بدون هیچ خطری برای سلامتی قابل تحمل است [۷۸]. به طور کلی، نانونقره، از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، می‌تواند برای رویکردهای مختلف با استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف، احیاکننده‌ها و عوامل پوشاننده^۱ سنتز شود. به تازگی هراس و همکاران^۲ بر روی فعالیت ضد باکتریایی نانوذرات نقره بحث کرده‌اند [۷۹]. فعالیت آن‌ها به طور کلی به چندین ویژگی فیزیکی شیمیایی ذرات، از جمله: اندازه، شکل و شیمی آن‌ها بستگی دارد. به طور معمول، نانوذرات نقره فعالیت باکتری‌ها را - به دلیل اثر هم‌افزایی بین اثرات بیولوژیکی مستقیم ذرات خاص و انتشار یون‌های Ag^+ - کاهش می‌دهند. علاوه بر این، نانوذرات نقره

می‌توانند به سلول باکتری بچسبند که بر نفوذپذیری و تنفس باکتری تأثیر منفی می‌گذارد، اما ذرات بر غشای سلولی تأثیر می‌گذارند که منجر به زوال سلولی می‌شود. بدین ترتیب، ذرات Ag می‌توانند از سیتوپلاسم باکتری عبور کنند و به DNA آسیب‌زنند. تهیه غشاهای نانوکامپوزیت با استفاده از Ag در پژوهش‌های مختلفی گزارش شده است که استات سلولز (CA)، کیتوسان، پلی‌اکریلونیتریل (PAN) و پلی‌سولفون محبوب‌ترین مواد پلیمری استفاده‌شونده برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیت Ag هستند [۸۰]. سیله-یوکسل و همکاران^۳ اثر مکان نانوذرات نقره را در انواع پلیمرها بررسی کردند. نویسندگان، شرح مفصلی (شکل (۷)) را از چگونگی وابستگی مکان نانوذرات نقره به نوع پلیمر ارائه کردند و متعاقباً، این‌که این مکان چگونه بر خواص ضد باکتریایی غشاهای نانوکامپوزیت تأثیر می‌گذارد. از سه پلیمر مختلف PES، PSF و CA برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی در سه نسبت مختلف نانوذرات نقره (۰/۰۳، ۰/۰۶ و ۰/۰۹ w/w) استفاده شد. نویسندگان گزارش کردند که نانوذرات نقره، به طور همگن در امتداد ماتریس غشا، در هر دو لایه پوستی و زیرلایه قرار دارند، اما از سطوح بالایی غشاهای PSF و PES بیرون زده‌اند. از سوی دیگر، افزایش نسبت نقره به پلیمر تمایل به افزایش نفوذپذیری آب را در PSF داشت؛ در حالی که با استفاده از پلیمرهای PES و CA کاهش یافت [۸۱].

ادغام نانوذرات نقره روی سطح غشا را می‌توان با کاهش جذب مستقیم انجام داد که در آن، نانوذرات نقره در طول تهیه محلول قالب‌گیری یا سنتز درجا ترکیب می‌شوند. اساساً، نقره یونی در طی فرایندهای وارونگی فاز کاهش می‌یابد. ترکیب نانوذرات نقره بر روی سطح غشاهای PES سولفون‌شده با استفاده از ویتامین C به عنوان عامل کاهنده، از طرف کائو و همکاران^۴ گزارش شده است [۸۲]. زو و همکاران^۵ روشی برای تثبیت نقره یونی Ag^+ و نقره فلزی Ag^0 روی غشاهای کیتوسان (CS) برای ارزیابی عملکرد ضد گرفتگی زیستی آن‌ها گزارش کردند. علاوه بر این، اثر ضد باکتریایی با استفاده از E. coli و سودوموناس، که به طور کلی مسئول ترویج رسوب زیستی با ترشح یک پلی‌ساکارید خارج سلولی است، ارزیابی شد. در حالی که غشای CS نتوانست رشد هر دو باکتری را مهار کند، هر دو غشای $CSAg^0$ و $CSAg^+$ عملکرد ضد باکتریایی چشم‌گیری را نشان دادند.

3. Sile-Yuksel, et al.
4. Cao, et al.
5. Zhu, et al.

1. Capping Agents
2. Heras, et al.



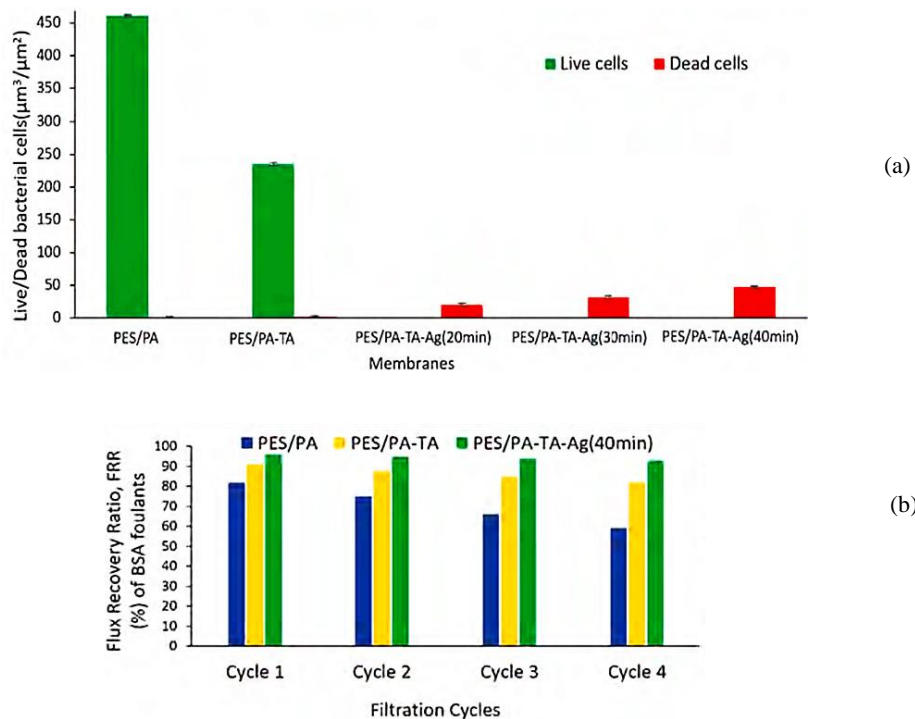
شکل ۷. توصیف موقعیت نانوذرات نقره در غشاهای نانوکامپوزیتی توسعه یافته سیله-یوکسل و همکاران [۸۱].

Figure 7. Description of the location of Ag nanoparticles in nanocomposite membranes developed by Sile-Yuksel et al [81].

نانوسیلیکا عملکرد بهینه را نشان می‌دهد و قادر به جداسازی ۹۰٪ آب پنیر در خوراک همراه با شار نفوذی $238 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ است. غشای معادل اما پوشش داده شده با یک لایه نانوقره PVP/راندمن جداسازی را تا ۹۹/۷٪ آب پنیر در خوراک افزایش داد [۸۵]. در پژوهشی، تثبیت نانوذرات Ag را بر روی غشاهای PES با اعمال گروه‌های آمینه- که به تشکیل PES آمینه شده ($\text{NH}_2\text{-PES}$ ، APES)- کمک می‌کنند، گزارش شده است. در این مطالعه، فعالیت ضد باکتریایی در برابر باکتری E. coli بررسی شده است. اتصال نانوذرات Ag روی سطح PES آمینه شده باعث افزایش تماس باکتری / نقره می‌شود و Ag-NPs-APES عملاً بالاترین ظرفیت ضد عفونی را با کاهش تعداد کلنی‌ها به صفر نشان می‌دهد [۸۶]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در سال‌های اخیر در پژوهش‌های متعددی از نانوذرات نقره در ساختار غشاهای پلیمری برای بهبود عملکرد- به ویژه خاصیت ضد گرفتگی زیستی و ضدباکتریایی- استفاده شده است.

خواص ضد گرفتگی زیستی به مدت ۱۰ روز (با استفاده از سوسپانسیون‌های باکتری با غلظت بالا حدود 10^9 CFU/mL) بررسی شد. علاوه بر این، غشای مبتنی بر CS با Ag^0 پایدارتر از یک غشای CSAg^+ به نظر می‌رسید [۸۳]. در پژوهشی دیگر، افزایش خاصیت ضد گرفتگی زیستی غشاهای نمک‌زدایی پیشرفته اسمز معکوس پلی آمید، با کنترل تشکیل درجای نانوذرات نقره بر روی سطح پیوندشده با اسید تانیک انجام شد. عملکرد ضد گرفتگی غشای تهیه شده در این مطالعه با FRR بالای ۹۸/۰۵٪ با حداقل آب‌شویی نقره (کمتر از ۲/۵٪) مشاهده شد. شکل (۸-ا) میزان باکتری‌های زنده و مرده چسبیده به غشاها و شکل (۸-ب) الگوی گرفتگی BSA^۱ را برای غشاهای خالص PES/PA، PES/PA-TA و PES/PA-TA-Ag نشان می‌دهد [۸۴]. الانزی و همکاران^۲ غشاهای ضد گرفتگی را با انکپسوله کردن نانوسیلیکای آمین دار در ترکیب پلیمری PES و PVP تهیه و متعاقباً با لایه پوششی نانوقره PVP اصلاح کردند. عملکرد غشاهای تهیه شده برای فاضلاب لبنیاتی ارزیابی شد. یافته‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده با ۱/۵٪

1. Bovine Serum Albumin
 2. Alanezi et al.



شکل ۸. (a) چگالی حجمی باکتری *E. coli* چسبیده روی غشاهای، (b) آزمون پالایش خوراک برای غشاهای تهیه شده برای آلاینده BSA [۸۴].

Figure 8. (a) The volumetric density of *E. coli* adhered on membranes, (b) feed filtration test for prepared membranes for BSA foulants [84].

نانوذرات مس استفاده شده است. خو و همکاران^۱ گزارش کردند که استفاده از غشای PAN/PEI-Cu(II) شبکه‌ای شده قادر به تعدیل رهایش Cu^{2+} مطابق دستورالعمل‌های WHO برای آب آشامیدنی است. در نتیجه آن کارایی ضدباکتری حدود ۹۵٪ حاصل شد، در حالی که از تشکیل بیوفیلم تا شش ماه آزمایش ممانعت شد [۸۹]. یک مطالعه جالب در مورد اثر غلظت پلیمر (۱۴-۱۸ درصد وزنی)، زمان تبخیر حلال (۰-۹۰ ثانیه) و غلظت نانوذرات Cu (۰/۰۵-۰/۰۲ درصد وزنی)، برای تهیه غشاهای Cu-NPs-PES، به وسیله آکار و همکاران^۲ گزارش شده است. همان طور که انتظار می‌رفت، زمانی که غلظت پلیمر از ۱۴ به ۱۸ درصد وزنی افزایش یافت، نفوذپذیری آب از ۶۰۶ به ۲۳۱ $L/m^2.h$ کاهش یافت. برای افزایش نفوذپذیری، نویسندگان پیشنهاد کردند که افزودن نانوذرات می‌تواند باعث تغییر در ساختار اندازه منافذ غشا و خواص الکتریکی سطحی شود که به آب‌دوستی بهتر و چگالی بیشتر بارهای الکترواستاتیکی روی سطح نانوذرات مس نسبت داده می‌شود. خاصیت

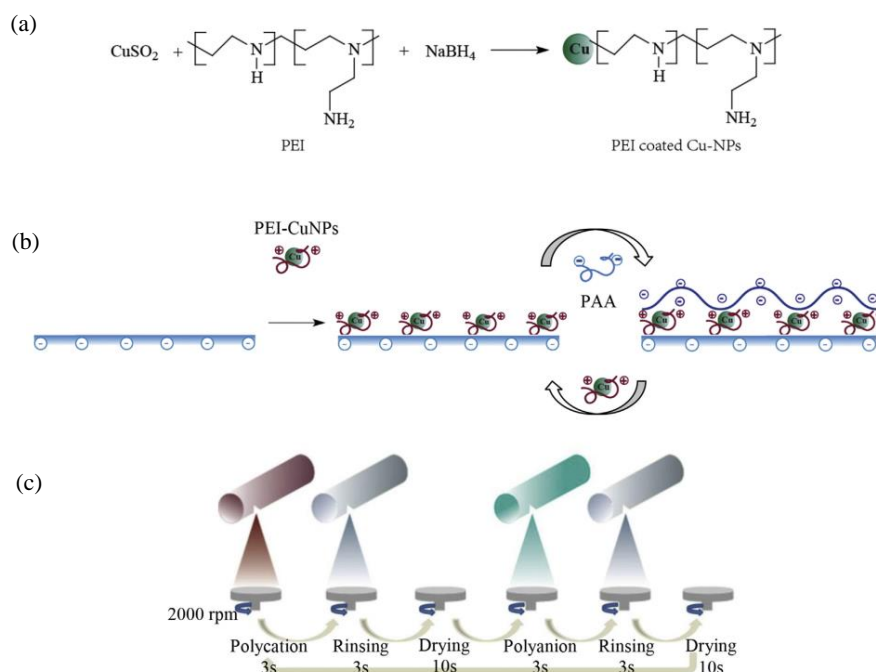
۳-۵ مس (Cu)

نتایج مطالعات مختلف نشان داده است که مس و ترکیبات آن دارای اثرات باکتری کش و قارچ کش علیه انواع مختلف ریزاندامگان، ویروس‌ها و جلبک‌ها هستند [۸۷]. سازوکار عملکرد یون‌های مس هنوز مشخص نیست، اما فرضیاتی وجود دارد؛ به عنوان مثال، نانوذرات مس می‌توانند با تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS)، پراکسیداسیون لیپیدی، اکسایش پروتئین، تجزیه DNA و تولید آنیون‌های سوپراکسید با باکتری‌ها برهم‌کنش بسازند. علاوه بر این، یون‌های Cu^{2+} می‌توانند با گروه‌های فسفر یا SH- موجود در بیومولکول‌هایی مانند DNA و پروتئین‌ها برهم‌کنش داشته باشند. آن‌ها می‌توانند با ایجاد اختلال در فرایندهای بیوشیمیایی، منجر به دنا توره شدن پروتئین شوند. خاصیت ضد باکتری مس، قیمت پایین و در دسترس بودن نسبت به نقره، کاربرد آن را در زمینه‌های مختلفی، مانند ساخت تجهیزات پزشکی، صنعت نساجی، بسته‌بندی مواد غذایی و رفع آلودگی آب گسترده‌تر کرده است [۳۶، ۸۸]. شگردهای متعددی برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیت ضد میکروبی با استفاده از

1. Xu, et al.
2. Akar, et al.

غشای خالص و نانوکامپوزیتی نشان دادند. با این حال، دفع نمک (۹۸/۳۱٪) برای غشای اصلاح شده در محل در غشای نانوکامپوزیتی اندکی کاهش یافت و همچنین، تعداد باکتری‌های زنده متصل نسبت به غشای خالص کاهش یافت [۹۱]. مطالعات مشابهی از طرف ژانگ و همکاران^۲ انجام شد که غشاهای کامپوزیتی را با عملکرد خوب از نظر کارایی ضد باکتریایی، شار آب و دفع نمک توسعه دادند. غشاهای با تشکیل در جای کیتوسان کربوکسیله (CCTS^۲) با نانوذرات مس به عنوان پلیمر و گلوکارآلدئید به عنوان عامل شبکه‌ای ساز حاصل شد. نویسندگان پیشنهاد کردند که این روش اصلاح CuNPs/CCTS روشی ساده و کم‌هزینه را برای بهبود عملکرد طولانی مدت ضد باکتری و ضد گرفتگی پروتئین ارائه می‌کند [۹۲]. ما و همکاران^۴ یک روش لایه‌به‌لایه همراه با اسپری و چرخش برای عامل‌دار کردن غشاهای کامپوزیت فیلم‌نازک PA برای RO توسعه دادند. یک طرح ساده از این روش در شکل (۹) توصیف شده است.

ضد گرفتگی با استفاده از لجن فعال (به عنوان محلول رسوب‌دهنده) ارزیابی شد و غشای نانوکامپوزیت دارای ۰/۰۵ درصد وزنی نسبت به غشای خالص عملکرد ضد گرفتگی بهتری را نشان داد. نتایج نشان داد که کاهش شار نسبی (RFR) غشای PES خالص ۹۳/۸٪ بود، در حالی که RFR غشاهای نانوکامپوزیت با افزایش غلظت نانوذرات تا ۷۶/۲٪ کاهش یافت [۹۰]. بن ساسون و همکاران^۱ یک پروتکل جدید درجا برای بارگذاری غشای کامپوزیت لایه‌نازک Cu-NPs-PA زیست‌کش برای RO گزارش کردند. در مرحله اول، غشای RO خالص در یک محلول CuSO₄ (۵۰ mM) غوطه‌ور شد تا آغشته‌سازی انجام شود. سپس، با محلول NaBH₄ (۵۰ mM) دوباره پوشش داده شد تا نانوذرات مس تشکیل شود. غشای حاوی نانوذرات مس با استفاده از SEM و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس تأیید شد و نتایج، همان‌طور که نشان داد نانوذرات مس به‌طور عمده از مس فلزی و تا حدی از اکسید مس تشکیل شده‌اند. غشاهای نانوکامپوزیتی با اصلاح در جای نانوذرات Cu افزایش اندکی در نفوذپذیری آب با مقادیر ۲/۹۷ و ۲/۵۳ L/m²h bar به ترتیب برای



شکل ۹. طرحواره‌های (a) تهیه نانوذرات مس با پوشش PEI، (b) پوشش نانوذرات مس روی سطح غشا با روش خودآرایی لایه‌به‌لایه؛ (c) فرایند خودآرایی لایه‌به‌لایه به کمک اسپری و چرخش [۹۳].

Figure 9. Schems of (a) preparation of PEI-coated CuNPs, (b) coating CuNPs on the membrane surface via the layer-by-layer self-assembly method, (c) spray- and spin-assisted layer-by-layer (SSLBL) self-assembly process [93].

1. Ben-Sasson, et al.

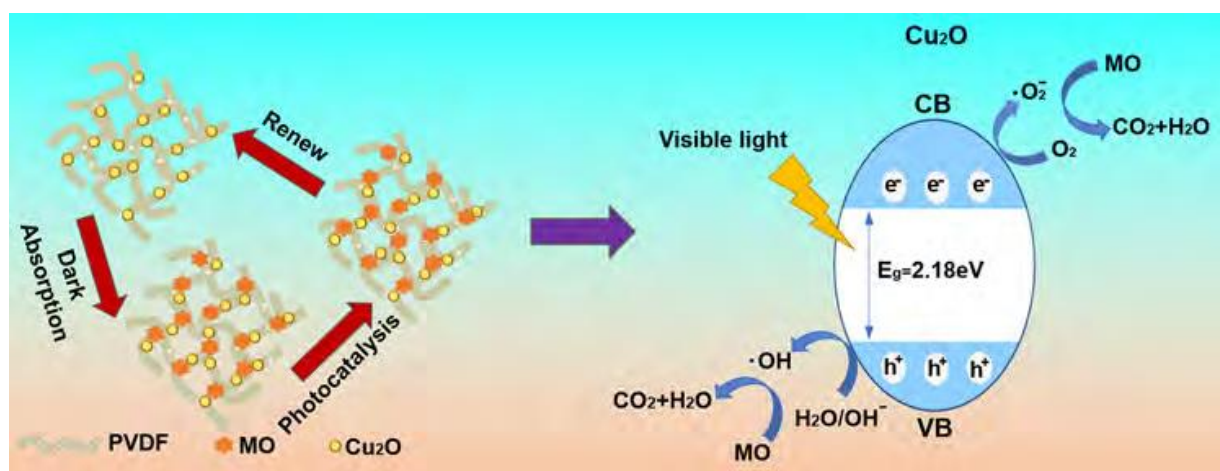
2. Zhang, et al.

3. Carboxylated Chitosan

4. Ma, et al.

در برابر سودوموناس آئروژینوزا، ای کولی، انتروکوک فکالیس و استافیلوکوک اورئوس برای گرم مثبت و منفی نشان داد [۹۵]. علاوه بر اثرات ضد باکتری و ضد قارچ، در گزارش‌هایی نیز از نانوذرات ترکیبات مسی به عنوان فتوکاتالیست یاد شده است. به عنوان نمونه، کینگ و همکاران^۱ غشای نانوکامپوزیتی ترکیبی PVDF/PVP حاوی نانوذرات Cu₂O را به عنوان فتوکاتالیست برای حذف دای‌های رنگی (مانند MO^۲، MB^۳ و CR^۴) با روش‌های هم‌آمیزه‌سازی^۵ الکتروریسی تهیه کردند. نتایج آنکپسوله‌شدن نانوذرات Cu₂O را در الیاف PVDF/PVP تأیید کرد. هم‌چنین، غشای تهیه‌شده در مقایسه با سایر مواد فتوکاتالیستی کامپوزیتی بر پایه Cu₂O، نسبت تخریب فتوکاتالیستی بالا برای MO (۹۳/۶٪) نشان داد. علاوه بر این، نمونه غشا هم‌چنین، دارای پایداری بازیابی عالی بود که میزان ماندگاری توانایی حذف آن پس از ۵ بار بازیابی ۹۲/۱٪ حفظ شد. با توجه به نتایج تجربی این پژوهش سازوکار پیشنهادی برای تخریب فتوکاتالیستی MO به وسیله غشای نانوکامپوزیتی PVDF/PVP-Cu₂O در شکل (۱۰) نشان داده شده است. Cu₂O یک ماده نیمه‌هادی نوع p با گاف انرژی کوچک (۲/۱۸ eV) است و در شرایط تاریک، MO به دلیل قابلیت جذب PVP می‌تواند بر روی سطح الیاف الکتروریسی شده، جذب شود [۹۶].

آزمایش‌های پایداری نشان داد که مقدار مس روی سطح غشای اصلاح‌شده تقریباً بدون تغییر باقی مانده است که نشان‌دهنده اتصال پایدار بین نانوذرات و سطح غشا است. در طی یک آزمایش هفت‌روزه، رهش Cu²⁺ ۲۹/۸٪ از کل مقدار مس روی غشا را به خود اختصاص داد. با وجود این که نفوذپذیری آب و نمک در هنگام افزایش تعداد لایه‌های پوشش (از ۰ تا ۱۰) کاهش جزئی نشان می‌دهد، با افزایش بارگذاری نانوذرات مس روی سطح غشا، غیرفعال‌شدن باکتری‌ها افزایش می‌یابد [۹۳]. نصرالهی و همکاران، غشای پالایش فراصوت میکرومتخلخل CuO/PES را باروش و آرونگی فازی تهیه کردند. نتایج نشان داد که با غلظت ۰/۲ درصد وزنی نانوذرات CuO شار آب به یک مقدار بیشینه (۸۷۰ kg/m²h) در مقایسه با CuO شار آب برای غشای PES بدون نانوذره می‌رسد. آزمون پالایش BSA نشان داد که غشای CuO/PES با ۰/۱ درصد وزنی نانوذره بهترین خاصیت ضد گرفتگی را دارد [۹۴]. در پژوهشی دیگر Cu-MOF سنتز شده با پلیمر ترکیبی سلولز استات PES/(CA) ترکیب شد و با روش و آرونگی فازی غشای نانوکامپوزیتی (Cu-MOF@CA-PES) حاصل شد. غشای نانوکامپوزیتی شار آبی بیشینه ۲۸/۵ L/m²h با نرخ پس‌زنی ۰/۸۵٪ برای BSA و ۰/۷۹٪ برای هیومیک اسید نشان داد. هم‌چنین، خواص ضدباکتری فوق‌العاده‌ای



شکل ۱۰. نمایش طرحواره‌ای که سازوکار تخریب فتوکاتالیستی MO را به وسیله غشای کامپوزیت نشان می‌دهد [۹۶].

Figure 10. Schematic presentation of MO photocatalytic degradation by composite membrane [96].

1. Qing, et al.

2. Methyl Orange

3. Methyl Blue

4. Congo Red

5. Co-Blending

اکسید روی (ZnO) یکی دیگر از نانوذرات معدنی چندمنظوره است که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی، از جمله: فعالیت‌های کاتالیزوری، ضدگرفتگی، ضدباکتریایی و باکتری‌کشی محل توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، نانوذرات اکسید روی با چسبیدن به گروه‌های آبدوست هیدروکسیل (-OH)، -SO₃H و -COOH دارای آبدوستی قوی هستند، در حالی که به نظر می‌رسد مساحت سطح آن‌ها بیشتر از سایر نانومواد معدنی است. با یک چهارم هزینه TiO₂، نانوذرات ZnO به عنوان جای‌گزین مهمی برای TiO₂ در نظر گرفته شده است. ترکیب این پرکننده معدنی منجر به افزایش برخی خواص در پلیمرها مانند آب دوستی، خواص مکانیکی و شیمیایی می‌شود [۹۷]. به عنوان مثال، افزودن اکسید روی، آبدوستی بالاتری را بر روی غشاهای نانوپالایش PES ایجاد می‌کند و در نتیجه، نفوذپذیری بالاتری از غشاهای نانوکامپوزیت پر شده با ZnO ایجاد می‌کند. علاوه بر این، استفاده از نانوذرات، مقاومت گرفتگی را در طی پالایش محلول‌های حاوی اسید هیومیک (HA) (یک رسوب‌کننده معمولی در آب‌های طبیعی) افزایش داد [۹۸]. افزایش مقاومت گرفتگی در غشاهای کامپوزیت ZnO-PES، همراه با بهبود آب دوستی، خواص حرارتی و نفوذپذیری آب، به وسیله شن و همکاران^۱ مشاهده شد [۹۹]. ژائو و همکاران^۲ غشاهای کامپوزیت PES-ZnO ساختند و دریافتند که غشاهای کامپوزیت PES-ZnO ساختار غشایی متخلخل تری را نشان می‌دهند. زاویه تماس دینامیک آب نشان داد که غشاهای کامپوزیت PES-ZnO آب دوستی بهتری نسبت به غشای PES خالص ارائه می‌کند. علاوه بر این، در مقایسه با غشاهای PES خالص، پایداری حرارتی غشاهای PES-ZnO بهبود یافته است [۱۰۰]. هونگ و همکاران^۳ با استفاده از وارونگی فاز و اختلاط با محلول دوپینگ، با حل کردن نانوذرات ZnO و PVDF در دی‌متیل استامید (DMAc) در دمای ۵۰°C به مدت ۲۴ ساعت، یک غشای ZnO/PVDF تهیه کرد. با استفاده از ZnO در غشا، مطالعات با استفاده از آلبومین سرم گاوی (BSA) به عنوان ترکیب رسوب‌کننده مدل، با موفقیت حذف شد تا آب با کیفیت آب آشامیدنی تولید شود. به دلیل آبدوستی بالای ZnO، آبدوستی غشاها به میزان قابل توجهی افزایش یافت. هم‌چنین، به دلیل مشکل

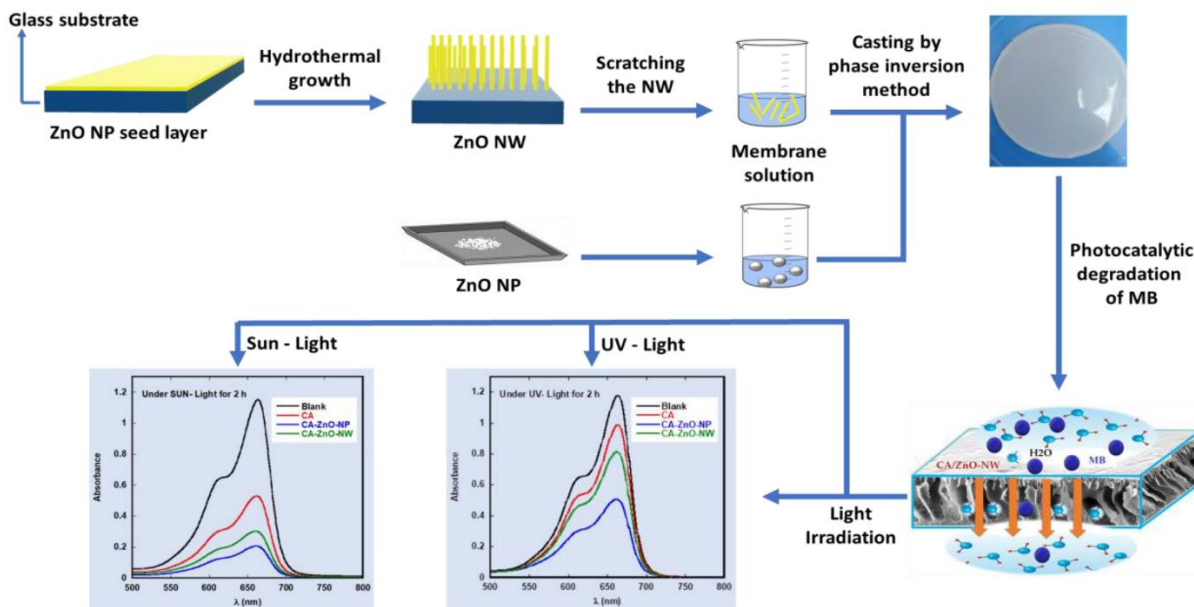
تراکم این نانومواد، مقدار بهینه بارگذاری ZnO ۰/۰۵٪ بود [۱۰۱]. ZnO دارای قابلیت ترکیب شدن با سایر پرکننده‌ها، مانند GO، برای تشکیل هیبرید GO-PSF است. این غشاهای کامپوزیتی ZnO-GO در مقایسه با سایر غشاهای GO-PSF آب دوست تر هستند و خواص ضدگرفتگی و ضدباکتری بسیار خوبی در طول پالایش محلول‌های HA نشان می‌دهند [۱۰۲]. بای و همکاران^۴ با ادغام برتری‌های یک غشای پلیمری منطبق به عنوان لایه پشتیبان و نانوساختار سلسله‌مراتبی شبه‌جنگلی TiO₂/ZnO به عنوان یک لایه عامل‌دار، یک غشای چندمنظوره تهیه کرد. شار آب غشا و پس‌زنی رنگ، افزایش و خواص فوتوکاتالیستی، ضد باکتری و ضد گرفتگی بهبود یافت [۱۰۳]. موسی و همکاران^۵ غشای فتوکاتالیستی نانوکامپوزیتی PVC حاوی TiO₂/ZnO را برای جداسازی و تخریب HA با روش وارونگی فاز تهیه کردند. آبدوستی و تخریب فتوکاتالیسی غشاهای اصلاح شده بسیار افزایش یافت و یک نرخ پس‌زنی ۹۸٪/۷ نسبت به غشای اصلاح نشده حاصل شد [۱۰۴].

در مطالعه‌ای تخریب فتوکاتالیستی MB با استفاده از غشای پلیمری سلولز استات حاوی نانوذرات (و نانوسیم) ZnO بررسی شده است. نتایج فتوکاتالیستی MB تحت نور خورشید نرخ تخریب بالاتری حدود ۷۵٪ در مقایسه با نور UV (حدود ۳۰٪) را نشان داد (شکل (۱۱)). غشای اصلاح شده با نانوذرات و نانوسیم ZnO نسبت به غشای خالص دارای پایداری شیمیایی، بازیابی و بازتولیدی بهتری است [۱۰۵]. مظهر و همکاران^۶ غشاهای PES را به استفاده از نانوذرات ZnO عامل‌دار شده با سیلان برای تصفیه پساب نساجی اصلاح کردند. نتایج نشان داد که تخلخل غشا با افزایش ZnO بهبود یافت. به طور بهینه، مقدار ZnO ۱/۵٪ شار آب خالص را از ۲۵ تا ۵۳ L/m².h افزایش داد، در حالی که خواص ضدگرفتگی و نرخ جداسازی بالایی نشان داد [۱۰۶].

یان و همکاران^۷ غشای نانوکامپوزیتی فیلم‌نازک حاوی نانوذرات ZnO متخلخل را با روش پلیمریزاسیون بین سطحی بین پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) و تری‌مژوئیل کلراید (TMC) بر روی یک زیرلایه PSF برای حذف فلزات سنگین از آب تهیه کردند. حضور ۰/۰۱٪ ZnO آبدوستی و بار مثبت غشا را افزایش داد؛ در نتیجه،

4. Bai, et al.
5. Mousa, et al.
6. Mezher, et al.
7. Yan, et al.

1. Shen, et al.
2. Zhao, et al.
3. Hong, et al.



شکل ۱۱. نمایش طرحواره‌ای تهیه غشای نانوکامپوزیتی CA-ZnO و فرایندهای آزمونی [۱۰۱].

Figure 11. Schematic presentation of the CA-ZnO nanocomposite membrane and test processes [101].

مونت موریلونیت، ایلیت، میکا و کائولینیت وجود دارد. مواد معدنی نانورس زیبا، ارزان و به‌رایگان در دسترس است. علاوه بر این، دارای ویژگی‌های قابل توجهی، مانند: تخلخل بالا، مساحت سطح ذرات بیشتر و قابلیت حفظ آلاینده‌ها بروی سطح است [۱۰۸]. یکی از مهم‌ترین برتری‌های افزودن نانورس به غشاهای پلیمری، بهبود آبدوستی است که به‌طور مستقیم نفوذپذیری آب را افزایش می‌دهد. نانورس‌ها، به‌ویژه آن‌هایی که با سورفکتانت‌های آلی اصلاح شده‌اند، ماهیت آبدوستی سطح غشا را افزایش می‌دهند که منجر به شار آب بیشتر می‌شود. به‌عنوان مثال، نانوذره بنتونیت به‌طور گسترده در تصفیه فاضلاب به‌عنوان ماده جاذب استفاده می‌شود. ثابت شده است که اصلاح‌کننده غشایی مانند نانورس (بنتونیت) باعث افزایش اندازه منافذ، خاصیت آبدوستی و ضرسوب در غشاهای پلیمری می‌شود که هم‌چنین، شار نفوذ آب را از راه غشاها افزایش می‌دهد. بنابراین، نانورس طبیعی موجود، یک اصلاح‌کننده بالقوه در پلیمر برای تصفیه آب است که آبدوستی قوی، استحکام شیمیایی و مکانیکی خوب را با هزینه کم ارائه می‌کند [۱۰۹، ۱۱۰]. در پژوهشی گزارش کردند که افزودن بنتونیت در استات سلولز باعث افزایش آبدوستی، تخلخل، نفوذپذیری، خاصیت ضد رسوب و کنترل مؤثر خواص غشای سطحی شده است [۱۱۱]. افزودن نانورس خاصیت آبدوست غشا PVDF را

نفوذپذیری بیشتر شد و میزان پس‌زنی یون‌های فلزی مثبت سنگین (Ni^{2+} و Cu^{2+} ، Zn^{2+}) افزایش یافت [۱۰۷]. با توجه به نتایج پژوهش‌های متعدد، به‌طور قطع، افزایش مقاومت در برابر گرفتگی با افزودن ZnO در غشاهای پلیمری می‌تواند راهی برای افزایش عمر مفید غشاها باشد. از سوی دیگر، افزودن نانوذرات ZnO به غشاها برای تصفیه فاضلاب نیز تمایل به نشان دادن راندمان بالای حذف فلزات سنگین دارد. در نهایت، نتایج رضایت‌بخشی از راه ترکیب ZnO در غشاهای پلیمری برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیت با آبدوستی سطحی بهتر حاصل شده است که به عملکرد بهتر از نظر نفوذپذیری منجر شده است [۳۶].

۳-۷ نانوذرات رس

مواد رسی به‌طور طبیعی در سنگ‌های رسوبی فراوان به‌شکل فیلوسیلیکات هیدراته وجود دارد. واحد ساده کانی رسی چهاروجهی SiO_4 با سه مولکول اکسیژن مرتبط است که از یک چهاروجهی به چهاروجهی دیگر مشترک است. کانی‌های رسی قابلیت جذب بالایی دارند که به سطح ویژه بالاتر ناشی از مونتاژ ورقه آن‌ها و بار منفی خالص در پیکربندی آن‌ها مربوط می‌شود. این به جذب و گرفتن کاتیون‌ها- مانند ذرات کاتیونی و فلزات سنگین- کمک می‌کند. در حال حاضر، انواع مختلفی از مواد نانورس، شامل: کائولن، بنتونیت،

۴. چالش‌ها و آینده پژوهی

غشاهای نانوکامپوزیت با ترکیب انواع نانومواد، مانند: TiO_2 , ZnO , CNT , Ag , Cu , GO ، پیشرفت‌های قابل توجهی در فناوری‌های تصفیه آب ارائه می‌کنند، اما با چالش‌های متعددی روبه‌رو هستند که باید برای کاربردهای گسترده‌تر محل توجه قرار گیرند. یکی از مسائل اصلی، مشکل در دستیابی به پراکندگی یکنواخت این نانومواد در ماتریس‌های پلیمری است که می‌تواند منجر به تجمع و تأثیر منفی بر خواص مکانیکی، حرارتی و جداسازی غشاها شود. علاوه بر این، رسوب غشایی، حتی با استفاده از نانومواد ضد رسوب، یک مشکل دائمی باقی می‌ماند؛ زیرا عملیات طولانی مدت هم‌چنان می‌تواند منجر به کاهش کارایی و طول عمر غشا شود. مقیاس‌پذیری و هزینه نیز موانع مهمی هستند، زیرا تولید این غشاهای نانوکامپوزیتی پیشرفته در مقیاس تجاری شامل فرایندهای ساخت پیچیده و هزینه‌های بالا است، به‌ویژه زمانی که به نانومواد با خلوص بالا نیاز است. افزون بر این، اطمینان از پایداری و دوام طولانی مدت این غشاها، به‌ویژه در شرایط سخت محیطی، یک چالش مهم است؛ زیرا عملکرد غشاها می‌تواند در طول زمان به دلیل عواملی مانند شست‌وشوی نانوذرات یا تجزیه ماتریس پلیمری کاهش یابد. در نهایت، پیامدهای زیست‌محیطی و بهداشتی استفاده از نانومواد در غشاها، به‌ویژه در مورد شست‌وشوی نانوذرات در حین استفاده یا دفع، نیاز به مطالعه جامع برای اطمینان از کاربرد ایمن و پایدار دارد. با وجود این چالش‌ها، تحقیقات مداوم در زمینه‌هایی مانند شگردهای کاربردی‌سازی پیشرفته، طراحی‌های نانوکامپوزیت هیبریدی، روش‌های تولید پایدار و ادغام فناوری‌های هوشمند نویدبخش غلبه بر این موانع و تحقق کامل ظرفیت غشاهای نانوکامپوزیت در تصفیه آب است.

۵. نتیجه‌گیری

جداسازی غشایی برای تصفیه آب‌های آلوده با استفاده از غشاهای پلیمری نانوکامپوزیتی (PNCMها) به‌عنوان یک فناوری امیدوارکننده در جهان طرفداران بسیاری پیدا کرده است. غشاهای نانوکامپوزیتی به دلیل خواص مکانیکی، جذبی و ضدباکتریایی منحصر به فرد، هم در صنعت و هم در تحقیقات دانشگاهی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است. با توجه به ماهیت پلیمری و ساختار

افزایش می‌دهد و شار نفوذ آب را از راه غشا افزایش می‌دهد [۱۱۲]. دهقانکار و همکاران در مطالعه‌ای نشان دادند که استفاده از نانورس کلوزیت 30B بر ریختمان، عملکرد، آب‌دوستی و خاصیت ضد گرفتگی غشای نانوکامپوزیتی PVDF تأثیر خوبی دارد [۱۱۳]. نانورس‌ها هم‌چنین، نقش مهمی در افزایش دفع انتخابی یون‌ها و حذف آلاینده‌های خاص از آب دارند. فضاهای بین لایه‌ای در ساختار نانورس سازوکارهای جذب و دفع انتخابی را به‌ویژه برای فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی تسهیل می‌کند. به‌عنوان نمونه، دلیل استفاده از نانورس بنتونیت برای حذف اسیدهای هیومیک، قدرت یونی ثابت، پل‌زدن یون‌های فلزی دو ظرفیتی بین خاک رس و اسید هیومیک است. علاوه بر این، سازوکار جذب غالب به حذف اسید هیومیک و افزایش شار آب کمک می‌کند. از این‌رو، شناسایی و همکاران^۱ نانورس بنتونیتی را به دلیل هزینه کم، خاصیت ضد رسوب، آب‌دوستی و حذف اسید هیومیک در تهیه چندین غشای پلیمری با پلیمرهای مختلف (PVDF, PPSU, PSF, PES)، برای اصلاح پلیمر انتخاب کردند [۱۱۰]. در پژوهشی، غشای پلیمری پلی‌استایرن انبساطی (EPS) حاوی نانورس کائولن برای جذب رنگ آبی متیلن موجود در محلول آبی بررسی شده است. آزمون جذب که با UV-Vis انجام شد، نشان داد که بعد از گذشت ۲۴ ساعت نمونه غشا حاوی ۲۰٪ استایرن به‌طور تقریبی تمام MB را جذب و محلول آب شفاف حاصل کرد [۱۱۴]. نانورس هم‌چنین، می‌تواند استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی غشاها را افزایش دهد [۱۱۵]. فرخی و همکاران نشان دادند که با افزودن انواع نانورس به فیلم نانوکامپوزیتی PVA/Cs خواص مکانیکی و ضدباکتری پلیمرهای آب‌دوست بهبود می‌یابد [۱۱۶]. با توجه به نتایج پژوهش‌ها ترکیب نانورس در غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری به‌طور قابل توجهی عملکرد آن‌ها را برای کاربردهای تصفیه آب افزایش می‌دهد. توانایی نانورس در بهبود استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، آب‌دوستی، خواص ضد رسوب و دفع انتخابی یون، این غشاها را مؤثرتر و بادوام‌تر می‌کند. با ادامه تکامل تحقیقات، انتظار می‌رود که غشاهای مبتنی بر نانورس نقش مهمی در توسعه فناوری‌های پیشرفته و پایدار تصفیه آب داشته باشند و به تقاضای روزافزون جهانی برای آب پاک و سالم رسیدگی کنند.

1. Seshasayee, et al.

- Engineering Chemistry*, 79, 29-40.
- [4] Rathi, B. S., P. S. Kumar & Vo, D. -V. N. (2021). Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 797, 149134.
- [5] Obotey Ezugbe, E. & Rathilal, S. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes (Basel)*, 10(89).
- [6] Joshi, R. K., Alwarappan, S., Yoshimura, M. & Sahajwalla, V. (2015). Graphene oxide: the new membrane material. *Applied Materials Today*, 1(1), 1-12.
- [7] <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/membrane-water-and-wastewater-treatment-market>, available in April (2024).
- [8] Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R. & Hilal, N. (2013). A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination*, 326, 77-95.
- [9] Hani, U. (2023). Comprehensive review of polymeric nanocomposite membranes application for water treatment. *Alexandria Engineering Journal*, 72, 307-321.
- [10] Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), 2217-2262.
- [11] Farrell, S. & K. K. Sirkar. (2001). Mathematical model of a hybrid dispersed network-membrane-based controlled release system. *Journal of controlled release*, 70(1-2), 51-61.
- [12] Palandi, M. J. & Hasani, S. S. (2017). Enhancing the Properties and Desalination Performance of Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membranes Using Nanoparticles. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 15(85), 86-98, In Persian.
- [13] Kochkodan, V. & Hilal, N. (2015). A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. *Desalination*, 356, 187-207.
- [14] Le, N. L. & Nunes, S. P. (2016). Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustainable Materials and Technologies*, 7, 1-28.
- [15] Merkel, T., Freeman, B. D., Spontak, R. J., He, J. & Pinnau, I. (2002). Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes. *Science*, 296(5567), 519-522.
- [16] Divya, S. & T. H. Oh. (2024). Polymer Nanocomposite Membrane for Wastewater Treatment: A Critical Review. *Polymer*, 14(9), 1732.
- [17] Arsuaga, J. M., Sotto, A., Rosario, G., Martinez, A., Molina, S., Teli, S. B. & Abajo, J. (2013). Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes. *Journal of membrane science*, 428, 131-141.

نهایی غشا، روش‌های مختلفی از جمله: الکتروریسی، پلیمریزاسیون سطحی، وارونگی فاز و روش اختلاط برای تهیه غشاهای PNCM توسعه یافته است. طیف وسیعی از نانومواد با عملیت‌ها و معماری‌های مختلف برای بهینه‌سازی و ایجاد ویژگی‌های خاص در PNCMها استفاده می‌شود که منجر به تهیه غشاهای نسل جدیدی با خواص ضد گرفتگی و مکانیکی برجسته شده است. هدف این مقاله مروری، بررسی کاربرد غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذراتی از جمله: CNT, GO, ZnO, TiO₂ و نقره برای جداسازی آلاینده‌های رایج مختلف منابع آب است. اگرچه غشاهای ترکیب شده با نانومواد ویژگی‌های قابل توجهی، مانند نرخ پس‌زنی، مقاومت حرارتی/مکانیکی و ویژگی‌های ضد گرفتگی عالی ارائه می‌کنند، مسائل مشکل‌زای متفاوتی هنوز در زمینه ساخت این غشاهای وجود دارد. توزیع یکنواخت نانوذرات بر روی سطح غشای پلیمری و تثبیت آن‌ها برای به حداقل رساندن انتشار نانوذرات، بحث‌برانگیزترین چالش برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی است. هزینه چشم‌گیر انواع مختلف غشاهای نانوکامپوزیتی دومین چالش بزرگ در زمینه ساخت آن‌ها است. تحقیقات آینده باید بر روی تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی مقرون به صرفه با سازگاری محیطی خوب، پایداری شیمیایی/حرارتی مناسب و ویژگی‌های ضد گرفتگی مطلوب برای گسترش استفاده از آن‌ها در صنایع مختلف، متمرکز شود. تحقیقات مختلف نشان داده است که ترکیب انواع گوناگون نانوذرات در غشاهای پلیمری افزایش عملکرد قابل توجهی را در فرایند تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌های مختلف در منابع آب نشان می‌دهد.

مراجع

- [1] Singh, N., Nagpal G. & Agrawal, S. (2018) Water purification by using adsorbents: a review. *Environmental technology & innovation*, 11, 187-240.
- [2] Abdali, N., Marhjani, A., Heidary, F. & Adimi, M. (2017). Fabrication of PVA coated PES/PVDF nanocomposite membranes embedded with in situ formed magnetite nanoparticles for removal of metal ions from aqueous solutions. *New Journal of Chemistry*, 41(14), 6405-6414.
- [3] Nasir, A., Masood, F., Yasin, T. & Hameed, A. (2019). Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. *Journal of Industrial and*

- [18] Wu, Liu, X., Cui, J., Meng, M., Dai, J., Li, C. & Yan, Y. (2017) Bioinspired synthesis of high-performance nanocomposite imprinted membrane by a polydopamine-assisted metal-organic method. *Journal of hazardous materials*, 323, 663-673.
- [19] Roy, S. & Singha, N. R. (2017). Polymeric nanocomposite membranes for next generation pervaporation process: Strategies, challenges and future prospects. *Membranes*, 7(3), 53.
- [20] Idris, A., Man, Z., Maulud, A. S. & Khan, M. S. (2017). Effects of phase separation behavior on morphology and performance of polycarbonate membranes. *Membranes*, 7(2), 21.
- [21] Lin, D. -J., Chang, C. -M., Huang, F. -M. & Cheng, L. -P. (2003) Effect of salt additive on the formation of microporous poly (vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/water/DMF/PVDF system. *Polymer*, 44(2), 413-422.
- [22] Matsuyama, H., Okafuji, H., Maki, T., Teramoto, M. & Kubota, N. (2003). Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, 223(1-2), 119-126.
- [23] Pinnau, I. & W. J. Koros. (1991) Structures and gas separation properties of asymmetric polysulfone membranes made by dry, wet, and dry/wet phase inversion. *Journal of applied polymer science*, 43(8), 1491-1502.
- [24] Park, H. C., Kim, Y., Kim, H. Y. & Kang, Y. S. (1999). Membrane formation by water vapor induced phase inversion. *Journal of Membrane Science*, 156(2), 169-178.
- [25] Zhu, Z., Wang, L., Xu, Y., Li, Q., Jiang, J. & Wang, X. (2017). Preparation and characteristics of graphene oxide-blending PVDF nanohybrid membranes and their applications for hazardous dye adsorption and rejection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 429-439.
- [26] Li, B., Meng, M., Cui, Y., Wu, Y., Zhang, Y., Dong, H., Zhu, Z., Feng, Y. & Wu, C. (2019). Changing conventional blending photocatalytic membranes (BPMs): Focus on improving photocatalytic performance of Fe₃O₄/g-C₃N₄/PVDF membranes through magnetically induced freezing casting method. *Chemical Engineering Journal*, 365, 405-414.
- [27] Amin, M. (2013). Methods for preparation of nano-composites for outdoor insulation applications. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 34(2), 173-184.
- [28] Anandhan, S. & S. Bandyopadhyay. (2011). Polymer nanocomposites: from synthesis to applications. *Nanocomposites and polymers with analytical methods*, 1, 1-28.
- [29] Müller, K., Bugnicourt, E., Lattorre, M., Jorda, M., Echegoyen, Y., Lagaron, J., Miesbauer, O., Bianchin, A., Hankin, S. & Bolz, U. (2017). Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. *Nanomaterials*, 7(4), 74.
- [30] Tanahashi, M. (2010). Development of fabrication methods of filler/polymer nanocomposites: With focus on simple melt-compounding-based approach without surface modification of nanofillers. *Materials*, 3(3), 1593-1619.
- [31] Mafirad, S., Mehrnia, M. R. Zahedi, P. & Hosseini, S. N. (2018) Chitosan-based nanocomposite membranes with improved properties: Effect of cellulose acetate blending and TiO₂ nanoparticles incorporation. *Polymer Composites*, 39(12), 4452-4466.
- [32] Sun, F., Li, T. T., Ren, H., Jiang, Q., Peng, H., Lin, Q., Lou, C.W. & Lin, J. H. (2019). PP/TiO₂ Melt-Blown Membranes for Oil/Water Separation and Photocatalysis: Manufacturing Techniques and Property Evaluations. *Polymers*, 11.
- [33] Ou, Y. R., Yin, J., Xiao, M., Cui, H., Huang, K. S., Li, Y. & Ke, Y. (2023) Preparation of antibacterial PHBV/GO nanocomposite membranes via electrospinning. *Materials Today Communications*, 35, 106370.
- [34] Al-Gamal, A. Q., Satria, M., Alghunaimi, F. I., Aljiryed, N. W. & Saleh, T. A. (2022). Synthesis of thin-film nanocomposite membranes using functionalized silica nanoparticles for water desalination with drastically improved properties. *Reactive and Functional Polymers*, 181, 105433.
- [35] Sahu, A., Dosi, R., Kwiatkowski, C., Schmal, S. & Poler, J. C. (2023), Advanced polymeric nanocomposite membranes for water and wastewater treatment: a comprehensive review. *Polymers*, 15(3), 540.
- [36] Ursino, C., Castro, R., Drioli, E., Gzara, L., Albeirutty, M.H. & Figoli, A. (2018). Progress of nanocomposite membranes for water treatment. *Membranes*, 8(2), 18.
- [37] La, Y. -H., Sooriyakumaran, R., Miller, D. C., Fujiwara, M., Terui, Y. & Yamanaka, K. (2010). Novel thin film composite membrane containing ionizable hydrophobes: pH-dependent reverse osmosis behavior and improved chlorine resistance. *Journal of Materials Chemistry*, 20(22), 4615-4620.
- [38] Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Khadivi, M. A., Astinchap, B. & Moradian, R. (2013). Enhancing antifouling capability of PES membrane via mixing with various types of polymer modified multi-walled carbon nanotube. *Journal of membrane science*, 444, 184-191.
- [39] Shah, P. & C. Murthy. (2013). Studies on the porosity

- control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal. *Journal of membrane science*, 437, 90-98.
- [40] Nan Shen, J., Chao, C., Min ruan, H., Jie Gao, C. & Vam, C. (2013). Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membranes embedded with poly (methyl methacrylate) hydrophobic modified multiwalled carbon nanotubes by interfacial polymerization. *Journal of membrane science*, 442, 18-26.
- [41] Grosso, V., Vuono, D., Bahattab, M. A., Di Profio, G., Curcio, E. & Al-Jilil, S. A. (2014). Polymeric and mixed matrix polyimide membranes. *Separation and Purification Technology*, 132, 684-696.
- [42] Sianipar, M., Kim, S. H., Min, C., Tijjing, L. D., & Shon, H. K. (2016), Potential and performance of a polydopamine-coated multiwalled carbon nanotube/polysulfone nanocomposite membrane for ultrafiltration application. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 34, 364-373.
- [43] Khalid, A., Abdel-Karim, A., Atieh, M. A., Javed, S., & McKay, G. (2018). PEG-CNTs nanocomposite PSU membranes for wastewater treatment by membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology*, 190, 165-176.
- [44] Xu, F., Wei, M., Zhang, X., Song, Y., Zhou, W. & Wang, Y. (2019). How pore hydrophilicity influences water permeability?. *Research*, 2581241.
- [45] Toma, F.M., Sartorel, A., Iurlo, M., Carraro, M., Parisse, P., Maccato, C., & Da Ros, T. (2010). Efficient water oxidation at carbon nanotube-polyoxometalate electrocatalytic interfaces. *Nature chemistry*, 2(10), 826-831.
- [46] Zhang, Y., Y., Ma, X., Xu, H., Shi, Z., Yin, J., & Jiang, X. (2016). Selective adsorption and separation through molecular filtration by hyperbranched poly (ether amine)/carbon nanotube ultrathin membranes. *Langmuir*, 32(49), 13073-13083.
- [47] Song, X., Li, S., Zhang, W., Liu, H., Jiang, J., & Zhang, C. (2022). Constructing semi-oriented single-walled carbon nanotubes artificial water channels for realized efficient desalination of nanocomposite RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 663, 121029.
- [48] Wu, S., Feng, X., Zhong, F., Zhang, B., Wang, J., Qu, T., ... Hu, F. (2021). The Construction and Application of Dual-Modified Carbon Nanotubes in Proton Exchange Membranes with Enhanced Performances. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(12), 2100519.
- [49] Priyanga, A., A., Mumtazah, Z., Junoh, H., Jaafar, J., & Atmaja, L. (2021). Morphology and Topography Studies of Composite Membranes Developed from Chitosan/Phthaloyl Chitosan Consisting Multi-Walled Carbon Nanotube/Montmorillonite as Filler. *Journal of Membrane Science and Research*, 7(4), 295-304.
- [50] Ionita, M., Pandele, A. M., Crica, L., & Pilan, L. (2014). Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. *Composites Part B: Engineering*, 59, 133-139.
- [51] An, D., Yang, L., Wang, T. -J., & Liu, B. (2016). Separation performance of graphene oxide membrane in aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(17), 4803-4810.
- [52] Xia, S., Yao, L., Zhao, Y., Li, N., & Zheng, Y. (2015). Preparation of graphene oxide modified polyamide thin film composite membranes with improved hydrophilicity for natural organic matter removal. *Chemical Engineering Journal*, 280, 720-727.
- [53] Kadhim, R.J., Al-Ani, F. H., Al-shaeli, M., Alsahy, Q. F., & Figoli, A. (2020) Removal of Dyes Using Graphene Oxide (GO) Mixed Matrix Membranes. *Membranes*, 10(12), 366.
- [54] Chang, X., Wang, Z., Quan, S., Xu, Y., Jiang, Z., & Shao, L. (2014). Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly (vinylidene fluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane performance. *Applied Surface Science*, 316, 537-548.
- [55] Yang, M., Zhao, C., Zhang, S., Li, P., & Hou, D. (2017). Preparation of graphene oxide modified poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property. *Applied Surface Science*, 394, 149-159.
- [56] Zhang, L., Lu, Y., Liu, Y. -L., Li, M., Zhao, H. -Y., & Hou, L. -A. (2016). High flux MWCNTs-interlinked GO hybrid membranes survived in cross-flow filtration for the treatment of strontium-containing wastewater. *Journal of hazardous materials*, 320, 187-193.
- [57] Gao, P., Liu, Z., Tai, M., Sun, D. D., & Ng, W. (2013). Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138, 17-25.
- [58] Xu, C., Cui, A., Xu, Y., & Fu, X. (2013). Graphene oxide-TiO₂ composite filtration membranes and their potential application for water purification. *Carbon*, 62, 465-471.
- [59] Kochameshki, M.G., Marjani, A., Mahmoudian, M., & Farhadi, K. (2017). Grafting of diallyldimethylammonium chloride on graphene oxide by RAFT polymerization for modification of nanocomposite polysulfone membranes using in water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 309, 206-221.

- [60] Ganesh, B., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 313, 199-207.
- [61] Liang, B., Zhang, P., Wang, J., Qu, J., Wang, L., Wang, X., ... Pan, K. (2016). Membranes with selective laminar nanochannels of modified reduced graphene oxide for water purification. *Carbon*, 103, 94-100.
- [62] Yin, J., Zhu G., & Deng, B. (2016). Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination*, 379, 93-101.
- [63] Chae, H. -R., Lee, J., Lee, C. -H., Kim, I. -C., & Park, P. -K. (2015). Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance. *Journal of Membrane Science*, 483, 128-135.
- [64] Ali, M.E., Wang, L., Wang, X., & Feng, X. (2016). Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination. *Desalination*, 386, 67-76.
- [65] Wu, W., Xu, Y., Wu, H., Chen, J., Li, M., Chen, T., Hong, J., & Dai, L. (2020). Synthesis of modified graphene oxide and its improvement on flame retardancy of epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(1), 47710.
- [66] Bao, C., Xu, Y., Wu, H., Chen, J., Li, M., Chen, T., ... Dai, L. (2011). Poly (vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism. *Journal of Materials Chemistry*, 21(36), 13942-13950.
- [67] Cheng-an, T., Hao, Z., Fang, W., Hui, Z., Xiaorong, Z., & Jianfang, W. (2017). Mechanical properties of graphene oxide/polyvinyl alcohol composite film. *Polymers and Polymer Composites*, 25(1), 11-16.
- [68] Rana, K., Kaur, H., Singh, N., Sithole, T., & Siwal, S. S. (2024). Graphene-based materials: Unravelling its impact in wastewater treatment for sustainable environments. *Next Materials*, 3.
- [69] Paton-Carrero, A., Sanchez, P., Sánchez-Silva, L., & Romero, A. (2022). Graphene-based materials behaviour for dyes adsorption. *Materials Today Communications*, 30, 103033.
- [70] Schmidt, S. J., Dou, W., & Sydlik, S. A. (2023). Regeneratable Graphene-Based Water Filters for Heavy Metal Removal at Home. *ACS ES&T Water*, 3(8), 2179-2185.
- [71] Amini, M., Rahimpour, A., & Jahanshahi, M. (2016). Forward osmosis application of modified TiO₂-polyamide thin film nanocomposite membranes. *Desalination and Water Treatment*, 57(30), 14013-14023.
- [72] Romanos, G., Athanasekou, C., Likodimos, V., Aloupogiannis, P., & Falaras, P. (2013). Hybrid ultrafiltration/photocatalytic membranes for efficient water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(39), 13938-13947.
- [73] Madaeni, S., Zinadini, S., & Vatanpour, V. (2011). A new approach to improve antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized TiO₂ nanoparticles. *Journal of membrane science*, 380(1-2), 155-162.
74. Damiri, F., Andra, S., Kommineni, N., Balu, S. K., Bulusu, R., Boseila, A. A., . . . Cavalu, S. (2022). Recent Advances in Adsorptive Nanocomposite Membranes for Heavy Metals Ion Removal from Contaminated Water: A Comprehensive Review. *Materials (Basel)*, 15(15), 5392.
- [75] da Silva, A. F. V., Della Rocca, D. G., Moreira, R. F. P. M., Oliveira, J. V., Ambrosi, A., & Di Luccio, M. (2024). Synergistic effects of PVDF membrane surface functionalization with polydopamine and titanium dioxide for enhanced oil/water separation and photocatalytic behavior. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(1), 111854.
- [76] Bahmeie, S., Sharififard, H., Lashanizadegan, A., & Bonyadi, M. (2024). Separation of petroleum compounds from water using mixed matrix membrane shrimp shell-chitosan/ TiO₂ nanoparticle. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(139), 66-79, [In Persian].
- [77] Zapata, P. A., Larrea, M., Tamayo, L., Rabagliati, F. M., Azócar, M. I., & Páez, M. (2016). Polyethylene/silver-nanofiber composites: A material for antibacterial films. *Materials Science and Engineering: C*, 69, 1282-1289.
- [78] Yadav, S. & Rao, S., (2019). Bookchabper: Treated Sewage Effluents as a Source of Microbiological Contamination on Receiving Watersheds. *Environmental Biotechnology For Soil and Wastewater Implications on Ecosystems*, First Edition, Springer Singapore, 69-79.
- [79] López-Heras, M., Theodorou, I. G., Leo, B. F., Ryan, & M. P., Porter. (2015). Towards understanding the antibacterial activity of Ag nanoparticles: electron microscopy in the analysis of the materials-biology interface in the lung. *Environmental Science: Nano*, 2(4), 312-326.
- [80] Wei, L., Theodorou, I., Leo, B., Ryan, M., & Porter, A. (2015). Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug discovery today*, 20(5), 595-601.
- [81] Sile-Yuksel, M., Tas, B., Koseoglu-Imer, D. Y., & Koyuncu, I. (2014). Effect of silver nanoparticle (AgNP) location in nanocomposite membrane matrix fabricated with different polymer type on antibacterial mechanism. *Desalination*, 347, 120-130.

- [82] Cao, X., Tang, M., Liu, F., Nie, Y., & Zhao, C. (2010). Immobilization of silver nanoparticles onto sulfonated polyethersulfone membranes as antibacterial materials. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 81(2), 555-562.
- [83] Zhu, X., Bai, R., Wee, K. -H., Liu, C., & Tang, S. -L. (2010). Membrane surfaces immobilized with ionic or reduced silver and their anti-biofouling performances. *Journal of Membrane Science*, 363(1), 278-286.
- [84] Suresh, D., Goh, P. S., Wong, T. W., Zhang, L., & Ismail, A. F. (2024). In-situ complexation of silver nanoparticle on thin film composite reverse osmosis membrane for improving desalination and anti-biofouling performance. *Desalination*, 569, 117040.
- [85] Alanezi, A. A., Abdallah, H., Shalaby, M. S., Aljumaily, M. M., Alsahy, Q. F., Shaban, M., ... Hernadi, K. (2024). Super-antifouling PES nanocomposite membrane encapsulated silica nanoparticles and coated nano-Ag/polyvinyl alcohol layer. *Alexandria Engineering Journal*, 91, 103-114.
- [86] Haider, M. S., Shao, G. N., Imran, S., Park, S. S., Abbas, N., Tahir, M. S., ... Kim, H. T. (2016). Aminated polyethersulfone-silver nanoparticles (AgNPs-APES) composite membranes with controlled silver ion release for antibacterial and water treatment applications. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 732-745.
- [87] Varkey, A., & Dlamini, M. (2012). Point-of-use water purification using clay pot water filters and copper mesh. *Water Sa*, 38(5), 721-726.
- [88] Hausman, R., Gullinkala, T., & Escobar, I.C. (2010). Development of copper-charged polypropylene feedspacers for biofouling control. *Journal of Membrane Science*, 358(1-2), 114-121.
- [89] Xu, J., Zhang, L., Gao, X., Bie, H., Fu, Y., & Gao, C. (2015). Constructing antimicrobial membrane surfaces with polycation-copper(II) complex assembly for efficient seawater softening treatment. *Journal of Membrane Science*, 491, 28-36.
- [90] Akar, N., Asar, B., Dizge, N., & Koyuncu, I. (2013). Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 437, 216-226.
- [91] Ben-Sasson, M., Lu, X., Nejati, S., Jaramillo, H., & Elimelech, M. (2016). In situ surface functionalization of reverse osmosis membranes with biocidal copper nanoparticles. *Desalination*, 388, 1-8.
- [92] Zhang, A., Zhang, Y., Pan, G., Xu, J., Yan, H., & Liu, Y. (2017). In situ formation of copper nanoparticles in carboxylated chitosan layer: Preparation and characterization of surface modified TFC membrane with protein fouling resistance and long-lasting antibacterial properties. *Separation and Purification Technology*, 176, 164-172.
- [93] Ma, W., Soroush, A., Luong, T. V. A., Brennan, G., Rahaman, M. S., Asadishad, B., & Tufenkji, N. (2016). Spray-and spin-assisted layer-by-layer assembly of copper nanoparticles on thin-film composite reverse osmosis membrane for biofouling mitigation. *Water research*, 99, 188-199.
- [94] Nasrollahi, N., Aber, S., Vatanpour, V., & Mahmoodi, N. M. (2019). Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance. *Materials Chemistry and Physics*, 222, 338-350.
- [95] Gowriboy, N., Kalaivizhi, R., Kaleekkal, N. J., Ganesh, M. R., & Aswathy, K. A. (2022). Fabrication and characterization of polymer nanocomposites membrane (Cu-MOF@CA/PES) for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108668.
- [96] Qing, Q., Chen, S. -Y., Hu, S. -Z., Li, L., Huang, T., Zhang, N., & Wang, Y. (2024). Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using a Polyvinylidene Fluoride/Polyvinylpyrrolidone-Cuprous Oxide Composite Membrane. *Langmuir*, 40(2), 1447-1460.
- [97] Shen, L., Huang, Z., Liu, Y., Li, R., Xu, Y., Jakaj, G., & Lin, H. (2020). Polymeric Membranes Incorporated With ZnO Nanoparticles for Membrane Fouling Mitigation: A Brief Review. *Front Chem*, 8, 224.
- [98] Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, L., Van der Bruggen, B., & Kim, J. (2012). A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO. *Journal of Membrane Science*, 389, 155-161.
- [99] Shen, L., Bian, X., Lu, X., Shi, L., Liu, Z., Chen, L., ... Fan, K. (2012). Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes. *Desalination*, 293, 21-29.
- [100] Zhao, S., Yan, W., Shi, M., Wang, Z., Wang, J., & Wang, S. (2015). Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone. *Journal of Membrane Science*, 478, 105-116.
- [101] Hong, J., & He, Y. (2012). Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. *Desalination*, 302, 71-79.
- [102] Chung, Y.T., Mahmoudi, E., Mohammad, A. W., Benamor, A., Johnson, D., & Hilal, N. (2017). Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling

- and antibacterial control. *Desalination*, 402, 123-132.
- [103] Bai, H., Liu, Z., & Sun, D.D. (2012). A hierarchically structured and multifunctional membrane for water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 571-577.
- [104] Mousa, S. A., Abdallah, H., & Khairy, S. A. (2023). Low-cost photocatalytic membrane modified with green heterojunction TiO₂/ZnO nanoparticles prepared from waste. *Scientific Reports*, 13(1), 22150.
- [105] Abu-Dalo, M. A., Al-Rosan, S. A., & Albiss, B. A. (2021). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using Polymeric Membranes Based on Cellulose Acetate Impregnated with ZnO Nanostructures. *Polymers (Basel)*, 13(19).
- [106] Mezher, H. M., Adeli, H., & Alsahy, Q. F. (2024). Novel ZnO-Modified Polyethersulfone Nanocomposite Membranes for Nanofiltration of Concentrated Textile Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(2), 138.
- [107] Yan, H. -F., Luo, L. -H., Xu, Z. -L., Fang, Y. -X., Pandaya, D., Dai, J. -Y., ... Xu, S. -J. (2024). Incorporating etched ZnO nanoparticles to fabricate positively charged composite membrane for heavy metal removal. *Desalination*, 574, 117275.
- [108] Ayalew, A. A. (2022). A critical review on clay-based nanocomposite particles for application of wastewater treatment. *Water Sci Technol*, 85(10), 3002-3022.
- [109] Hebbar, R. S., Isloor, A. M., Prabhu, B., Inamuddin, Asiri, A. M., & Ismail, A. F. (2018). Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay. *Scientific Reports*, 8(1), 4665.
- [110] Seshasayee, M. S., Yu, Z., Arthanareeswaran, G., & Das, D. B. (2020). Preparation of nanoclay embedded polymeric membranes for the filtration of natural organic matter (NOM) in a circular crossflow filtration system. *Journal of Water Process Engineering*, 37.
- [111] Panpanit, S., & Visvanathan. C. (2001). The role of bentonite addition in UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 184(1), 59-68.
- [112] Zhao, Y. -H., Gian, Y. -L., Zhu, B. -K., & Xu, Y. -Y. (2008). Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process. *Journal of Membrane Science*, 310(1), 567-576.
- [113] Dehghankar, M., Mohammadi, T., Tavakolmoghadam, M., & Ahmadzadeh, M. (2021). Polyvinylidene Fluoride/Nanoclays (Cloisite 30B and Palygorskite) Mixed Matrix Membranes with Improved Performance and Antifouling Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(32), 12078-12091.
- [114] Khalil, A. M., & Kenawy., S. H. (2020). Hybrid Membranes Based on Clay-Polymer for Removing Methylene Blue from Water. *Acta Chimica Slovenica*, 67(1), 96-104.
- [115] Lai, C. Y., Groth, A., Gray, S., & Duke, M. (2014). Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride)/nanoclay nanocomposite flat sheet membranes for abrasion resistance. *Water Research*, 57, 56-66.
- [116] Farrokhi, H., Koosha, M., Nasirizadeh, N., Salari, M., Abdouss, M., Li, T., & Gong, Y. (2024). The Effect of Nanoclay Type on the Mechanical Properties and Antibacterial Activity of Chitosan/PVA Nanocomposite Films. *Journal of Composites Science*, 8(7), 255.