

## واژه‌های کلیدی:

غشا،  
نانوفاش،  
فلزات سنگین،  
حذف،  
پساب

# مروری بر پیشرفت‌های اخیر غشاهای مورد استفاده برای نانوفاش (NF) در حذف فلزات سنگین از پساب

فرزاد مهرجو\*، امیر علم، محمدصابر باغخانی پور  
تهران، دانشگاه علم و صنعت، مرکز پژوهش و فناوری علم و توسعه

## چکیده ...

وجود یون‌های فلزات سنگین در پساب‌های آلوده تهدیدی جدی برای سلامت انسان بوده و دفع صحیح آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. استفاده از غشاهای نانوفاش (Nanofiltration) به دلیل عملکرد کارآمد، طراحی سازگار و مقرون به صرفه بودن، به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌های حذف یون فلزات سنگین از پساب مطرح شده است. غشاهای نانوفاش (NF) ایجادشده از مواد پیشرفته به دلیل توانایی آن‌ها در آلودگی پساب در شرایط مختلف به طور فزاینده‌ای محبوب شده‌اند. ثابت شده است که ویژگی‌های غشای نانوفاش (NF) برای حذف کارآمد یون‌های فلزات سنگین از پساب، روش‌های پلیمرشدن سطحی و پیوند، همراه با افزودن پرکننده‌های نانو، مؤثرترین روش‌های اصلاح هستند. این پژوهش مروری بر فرایندهای اصلاح و عملکرد غشای نانوفاش (NF) برای حذف فلزات سنگین از پساب و همچنین بررسی کاربرد این غشاها برای تصفیه پساب یون فلزات سنگین است. بازده تصفیه بسیار بالا، مانند ۹۹/۹۰٪، با استفاده از غشاهای متشکل از پلی‌وینیل‌آمین (Polyvinyl Amine) و گلووتارآلدئید (Glutaraldehyde) برای حذف کروم سه ظرفیتی از پساب به دست آمده است. با این حال، غشاهای نانوفاش (NF) دارای معایب خاصی از جمله رسوب غشا هستند که تمیز کردن مکرر غشا بر طول عمر آن تأثیر می‌گذارد.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Elmotoosee@iust.ac.ir

## ۱ مقدمه

ریزصافش (Microfiltration)، نانوصافش (NF)، فراصافش (Ultrafiltration) و اسمز معکوس (Reverse Osmosis) چهار طبقه‌بندی از غشاها هستند که برای فناوری‌های مبتنی بر غشا استفاده می‌شوند [۱۶]. با این حال، اسمز معکوس (RO) و نانوصافش (NF) به مناسب‌ترین فناوری‌ها برای تصفیه آب و نمک‌زدایی تبدیل شده‌اند [۱۹-۱۷].

نانوصافش (NF) روش جداسازی مبتنی بر غشا است که از فشار هیدرواستاتیکی برای انتقال مولکول‌ها در میان غشاهای نیمه‌تراوا استفاده می‌کند (شکل ۱). این روش به املاح و حلال‌هایی با وزن مولکولی کم اجازه می‌دهد تا در غشا حرکت کنند، درحالی‌که مولکول‌های بزرگ‌تر به دام افتاده‌اند. غشاهای نانوصافش (NF) دارای آستانه وزن مولکولی در حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ دالتون، قطر منافذ بین ۰/۵ تا ۲ نانومتر و نیاز به فشار کاری در محدوده ۱۰ تا ۵۰ بار دارند. آن‌ها ظرفیت نگهداری گونه‌های خنثی با وزن مولکولی بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ گرم بر مول را دارند و یون‌های معدنی را از طریق ترکیبی از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین غشای باردار و یون‌ها دفع می‌کنند [۹]. نانوصافش (NF) چندین مزیت را نسبت به سایر فناوری‌های غشایی از جمله دفع قوی‌تر یون‌های شار و دو ظرفیتی بالاتر، کاهش مصرف انرژی و فشار کاری پایین‌تر را فراهم می‌کند. این امر آن را به فناوری امیدوارکننده‌ای برای حذف روغن و گریس، ذرات معلق، فلزات سنگین، رنگ‌ها و سایر مواد شیمیایی از پساب‌های صنعتی و آب آشامیدنی تبدیل کرده است [۱۰]. غشاهای نانوصافش (NF) را می‌توان با اصلاح

منابع آب سطحی و زیرزمینی به دلیل یون‌های فلزات سنگین موجود در تخلیه‌های صنایع مختلف در معرض تخریب و آلودگی قرار دارند. اثرات مضر یون‌های فلزات سنگین بر سلامت انسان مستلزم حذف کامل آن‌ها از پساب‌های مختلف با استفاده از فناوری‌های پیشرفته تصفیه است [۱]. فرایندهای تولید کالاهای مختلف مانند رنگ، باتری خودرو، رنگدانه‌ها و کودها عمدتاً منجر به آلودگی منابع آب می‌شوند [۲]. قرار گرفتن بیش از حد در معرض یون‌های فلزات سنگین می‌تواند باعث ایجاد بیماری‌های مزمن در انسان و حیوانات شود [۳]. جدول ۱ برخی از فلزات سنگین موجود در پساب، اثرات آن‌ها بر سلامت انسان [۴] و غلظت مجاز آن‌ها در پساب طبق NTPA 001/2002 [۳] را نشان می‌دهد. روش‌های مرسوم برای تصفیه پساب آلوده به یون‌های فلزات سنگین شامل تصفیه الکتروشیمیایی، شناورسازی، تبادل یونی و رسوب شیمیایی است [۶]. هر روش محدودیت‌های خاص خود را دارد؛ از جمله می‌توان به تشکیل مقدار زیادی لجن در رویکرد رسوب شیمیایی [۵]، بازده تصفیه پایین، هزینه رزین بالا و مشکلات در بازسازی رزین مصرف‌شده در فرایند تبادل یونی را اشاره کرد. در حال حاضر، فناوری مبتنی بر غشا به‌عنوان روشی مؤثر و مقیاس‌پذیر برای حذف یون‌های فلزات سنگین موجود در پساب در نظر گرفته شده است. متداول‌ترین مواد غشایی مورد استفاده، مواد پلیمری، سرامیکی و ترکیبی هستند. اما استفاده از غشاهای پلیمری به دلیل سهولت کار، نرخ گزینش‌پذیری عالی و اصلاح سطح، انتخاب ارجح است [۷].

جدول ۱ اندام‌ها و سامانه‌های اصلی انسان تحت تأثیر یون‌های فلزات سنگین موجود در پساب و مقادیر مجاز طبق NTPA 001/2002 [۵].

غلظت مجاز (mg/dm <sup>3</sup> )	تأثیرات بر اندام‌ها و سامانه‌های اصلی	فلزات سنگین	ردیف
۰/۰۵	سامانه‌های تولیدمثل، قلبی عروقی و ایمنی، کلیه‌ها، کبد، مغز و ریه‌ها	جیوه (Hg <sup>2+</sup> )	۱
۰/۱	دستگاه گوارش و تناسلی، چشایی، مغز، پانکراس، کلیه‌ها، کبد، پوست و ریه‌ها	کروم (Cr <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> )	۲
۰/۲	سامانه ایمنی و قلبی عروقی، مغز، کلیه‌ها، ریه‌ها، استخوان و کبد	کادمیم (Cd <sup>2+</sup> )	۳
۰/۵	پوست و معده	روی (Zn <sup>2+</sup> )	۴
۰/۱	سامانه ایمنی، غدد درون‌ریز، سامانه سوخت و ساز و قلبی عروقی، مغز، کلیه‌ها، پوست و ریه‌ها	آرسنیک (As <sup>+</sup> )	۵
۰/۵	دستگاه گوارش، پوست، کلیه‌ها و ریه‌ها	نیکل (Ni <sup>2+</sup> )	۶
۰/۱	سامانه ایمنی، خونی و دستگاه گوارش، ریه‌ها، کلیه‌ها، قریه، کبد و مغز	مس (Cu <sup>2+</sup> )	۷
۱	دستگاه تنفسی و مغز	منگنز (Mn <sup>2+</sup> )	۸
۰/۲	سامانه قلبی عروقی، ایمنی بدن، خون‌سازی، ریه‌ها، طحال، کلیه‌ها، مغز، استخوان و کبد	سرب (Pb <sup>2+</sup> )	۹

نقص‌های ناخواسته بین ماتریس پلیمری و پرکننده‌ها، پراکندگی ضعیف نانومواد در سطح غشا یا در ساختار غشا و تراکم نانومواد می‌تواند جداسازی انتخابی آلاینده‌ها را تا حد زیادی کاهش دهد [۳۰]. این پژوهش بر روی غشاهای نانوصافش (NF) و استفاده از آن‌ها برای حذف فلزات سنگین از پساب تمرکز دارد. با این حال، بسیاری از غشاها برای حذف رنگ‌ها [۱۵]، فلورید [۱۶] و غیره سنتز و مطالعه شده‌اند. چند نمونه در بخش‌های بعدی و جدول ۲ آورده شده است.

مواد چارچوب فلزی آلی (Metal-Organic Framework Materials) که دارای سطح ویژه فوق‌العاده بالایی هستند برای تخریب رنگ قرمز کنگو از پساب مورد مطالعه قرار گرفته شدند. محققان کامپوزیت‌های چوب@ZIF-67 را با رشد ZIF-67 بر روی سطوح چوب توسعه دادند. علاوه بر این، کامپوزیت‌های مغناطیسی آب‌دوست WC-Co با کربن‌سازی چوب@ZIF-67 سنتز شدند. این کامپوزیت‌های WC-Co به‌طور مؤثر با محل‌های فعال نانوذرات Co/C هسته-پوسته مغناطیسی در ساختار متخلخل سلسله‌مراتبی چوب کربنی کردن - ترکیب شدند. در غلظت رنگ ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده حذف قابل توجه ۹۹/۹۸ درصد تحت گرانش را نشان داد. هنگامی که به پمپ پرستالتیک با شار  $1 \times 10^4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  برای محلول قرمز کنگو (۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) متصل می‌شود، صافش، بازده حذف چشمگیر نزدیک به ۹۹/۲۸ درصد را نشان داد. علاوه بر این، صافش قابلیت استفاده مجدد بالایی را ارائه داد. رنگ‌های جذب شده را می‌توان به راحتی از طریق سوزاندن ساده از بین برد [۱۵]. محققان غشای درشت‌متخلخل جدیدی را بر اساس چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) برای استخراج اورانیوم بسیار کارآمد از آب دریا از طریق صافش مداوم بررسی کرده‌اند. برای رسیدن به این هدف، UiO-66 با پلی(آمیدوکسیم) (Poly (Amidoxime)) اصلاح شد تا پراکندگی آن در محلولی حاوی اکسیدگرافن و الیاف پنبه در N,N-دی‌متیل فرمامید (N,N-dimethylformamide) افزایش یابد. غشای درشت‌متخلخل مبتنی بر MOF که آب‌دوستی فوق‌العاده‌ای از خود نشان داد، به راحتی با صافش مکش ساده ساخته شد. این غشا ظرفیت استخراج اورانیوم ۵۷۹ میلی‌گرم بر



شکل ۱ اساس روش حذف آلاینده‌ها از پساب با استفاده از غشای نانوصافش (NF).

ترکیب، ریخت‌شناسی و ساختار آن‌ها می‌توان نفوذپذیری، گزینش‌پذیری و پایداری شیمیایی و مکانیکی را بهبود بخشید. غشاهای کامپوزیت فیلم نازک (Thin Film Composite) به دلیل سرعت حذف فلزات سنگین، نفوذپذیری آب بالا و پایداری مکانیکی و شیمیایی قوی به صورت تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱].

نمک‌زدایی غشایی روشی بسیار کارآمد برای تصفیه آب شور و پساب بوده، اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. چالش کلیدی در پژوهش‌های غشا، ساخت غشاهای بسیار نفوذپذیر و پایدار با گزینش‌پذیری عالی، خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب و خواص ضد رسوب است [۱۲]. برای دستیابی به این هدف، فناوری نانو به عنوان رویکردی امیدوارکننده برای توسعه غشاهای جدید برای کاربردهای صنعتی ظاهر شده است. سنتز نانوذرات با جذب قوی آلاینده‌ها، سازگاری بالا با ماتریس غشایی و سطح ویژه بالا از مهم‌ترین موارد است. علاوه بر این، اندازه ذرات، عاملی حیاتی است که بر عملکرد انتقال جرم و جداسازی غشا و همچنین امکان استفاده مجدد از آن‌ها تأثیر می‌گذارد [۱۳].

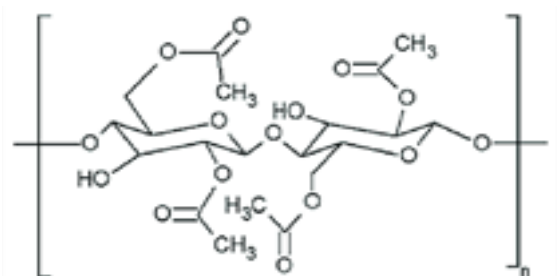
اگرچه نانومواد، به‌ویژه پرکننده‌های معدنی، می‌توانند مسیرهای نفوذ عالی را برای مکان‌های فعال برای جذب آلاینده فراهم کنند،

جدول ۲ غشاهای سنتز شده و مورد استفاده برای حذف آلاینده‌های مختلف.

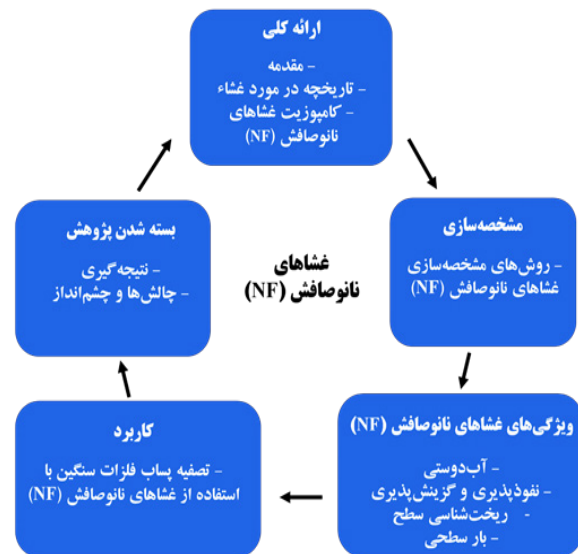
ردیف	غشا	آلاینده	کارایی تصفیه (%)	مرجع
۱	کامپوزیت چوب@ZIF-67	رنگ قرمز کنگو	۹۹/۲۸	[۳۴]
۲	غشای درشت‌متخلخل مبتنی بر MOF	اورانیوم	۸۰/۶۰	[۴۰]
۳	اکسید سه‌فلزی La-Mn-Fe	فلورید	۹۹/۳۳	[۳۹]

تنگ نامیده می‌شد. به دست آوردن غشاهای استات سلولز (Cellulose Acetate) نامتقارن یا ناهمسان‌گرد (Loeb-Sourira) در اواخر دهه ۱۹۵۰ برای نمک‌زدایی آب دریا، پایه و اساس توسعه غشاهای نانوصافش (NF) و همچنین غشاهای تحت فشار در بخش‌های اسمز معکوس (RO) و فراصافش (UF) را در اوایل دهه ۱۹۶۰ فراهم کرد [۱۸]. اخیراً، فراسافش (UF) نامتقارن ایجاد شده که توسط کامپوزیت‌های اسمز معکوس (RO) با پوشش زیرمیکرون روی لایه انتخابی پشتیبانی شد. پیشرفت‌ها در فناوری‌های اسمز معکوس (RO) و فراسافش (UF) منجر به ظهور میدان جدیدی به نام نانوصافش (NF) شد که برای تقریباً ۱۵ سال از سال ۱۹۶۰ مورد تحقیق و توسعه قرار گرفت. در دهه ۱۹۷۰، طیفی از غشاهای نامتقارن استات سلولز (CA)، کل طیف از اسمز معکوس (RO) تا فراسافش (UF) در دسترس بودند [۱۹]. محدودیت‌های استات سلولز (CA) به‌عنوان ماده غشایی مشاهده شد و بنابراین نانوصافش (NF) نمی‌تواند به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گیرد [۴۳]. بنابراین، استات سلولز (CA) (شکل ۳) با مواد دیگری مانند پلی‌اتر سولفون (Polyether Sulfone) (شکل ۴)، پلی‌سولفون (Polysulfone) (شکل ۵)، پلی‌وینیل کلرید (Polyvinyl Chloride) (شکل ۶)، پلی‌امید (Polyamide) (شکل ۷)، یا پلی‌وینیلیدین فلورید (Polyvinylidene Fluoride) (شکل ۸) جایگزین شده است. پلیمرها مانند پلی‌وینیل کلرید (PVC) را می‌توان به دلیل قرار گرفتن مداوم در معرض فشار بالا در آب تصفیه شده شست و شو داد. با این حال، غشاهای نانوصافش (NF) برای دستیابی به تعادل انتخابی/شار مورد نیاز به اندازه کافی خوب نبودند. سپس غشاهای کامپوزیتی بر اساس پلیمر شدن سطحی با پشتیبانی فراسافش (UF) با مانع انتخابی زیرمیکرونی توسعه یافتند [۲۱]. جایگزین دیگر توسعه غشاهای نانوصافش (NF) سرامیکی و معدنی بود [۲۱].

غشاهای نانوصافش (NF) که معمولاً از سه لایه کامپوزیت فیلم نازک (TFC) تشکیل شده و دارای لایه پشتیبانی در بالا



شکل ۳ ساختار شیمیایی استات سلولز (CA).

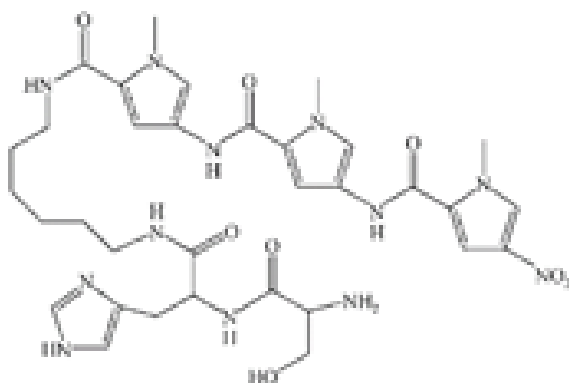


شکل ۲ اطلاعات مربوط به غشاهای نانوصافش (NF) ارائه شده در این پژوهش.

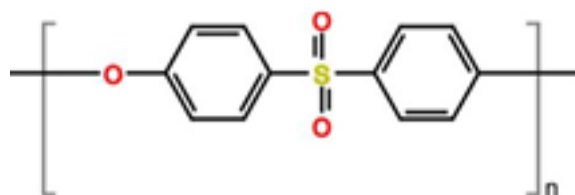
گرم را در آب دریا شبیه‌سازی شده حاوی ۳۲ ppm U پس از تنها ۲۴ ساعت نشان داد. ۱۰۰ میلی‌گرم غشا UiO-66@PAO به‌طور مؤثر ۸۰/۶۰ درصد از یون‌های اورانیل را از آب دریا حذف کرد [۱۷]. نانوالیاف الکتروریسی شده مغناطیسی متشکل از اکسید سه‌فلزی (LMF NFs) La-Mn-Fe برای حذف فلورید سنتز شدند. نانوصافش (NF) اکسید سه‌فلزی از طریق الکتروریسی و سپس عملیات حرارتی تهیه شدند. قابل ذکر است که نانوالیاف توزیع یکنواختی از نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  را در امتداد محور خود نشان می‌دهند که به‌طور مؤثر از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند. ماهیت مغناطیسی نانوصافش (NF) اکسید سه‌فلزی لیفی جداسازی آسان آن‌ها از محلول را با اعمال یک آهنربای خارجی پس از جذب فلورید تسهیل می‌کند. بالاترین بازده برای اصلاح فلورید ۹۹/۳۳ درصد بود [۱۶]. علاوه بر این، غشاهای نانوصافش (NF) و روش‌های مشخصه و ویژگی‌های غشاهای نانوصافش (NF) شرح داده شده است. در نهایت، این مطالعه کاربردهای غشاهای نانوصافش (NF) برای تصفیه پساب حاوی یون‌های فلزات سنگین را ارائه می‌کند. اطلاعات مربوط به غشاهای نانوصافش (NF) در این پژوهش در شکل ۲ ارائه شده است.

## ۲ غشاهای نانوصافش (NF)

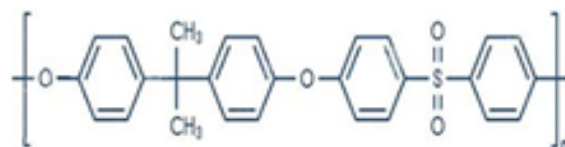
در ابتدا، نانوصافش (NF) به‌عنوان شاخه‌ای از اسمز معکوس (RO) و فراسافش (UF) توسعه یافت. از این رو، بسته به کاربرد آن، ابتدا اسمز معکوس (RO) باز یا فراسافش (UF)



شکل ۷ ساختار شیمیایی پلی آمید (PA).



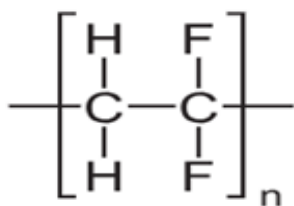
شکل ۴ ساختار شیمیایی پلی اترسولفون (PES).



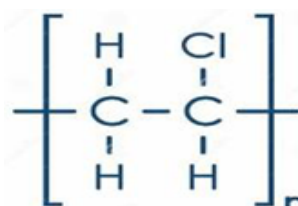
شکل ۵ ساختار شیمیایی پلی سولفون (PSF).

هیدروکسیل برای بهبود پایداری غشا، افزایش آب دوستی سطوح پلی آمید (PA) و کاهش برش مولکولی استفاده می شود [۲۳]. اخیراً توسعه غشاهای نانوصافش (NF) با بار مثبت برای حذف فلزات سنگین با استفاده از رویکرد پلیمرشدن سطحی توجه‌ها را به خود جلب کرده است. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که افزودن نانوذرات و ایجاد لایه‌های میانی و سطح فعال‌ها می‌تواند شار نفوذ غشاهای نانوصافش (NF) را افزایش دهد [۲۴]. جدول زمانی برای کشف و استفاده از غشاهای نانوصافش (NF) در شکل ۹ نشان داده شده است. غشاهای نانوصافش (NF) تجاری موجود به دلیل اندازه منافذ تقریباً ۱ نانومتری شناخته می‌شوند. وزن مولکولی آن‌ها بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ دالتون است. در حالی که غشاهای نانوصافش (NF) حذف نمک کم (۳۰-۱۰٪) را برای نمک‌های تک‌ظرفیتی (مانند NaCl) نشان دادند، آن‌ها همچنین حذف نمک بالای (۱۰۰-۸۰٪) را برای نمک‌های دوظرفیتی (مانند Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) نشان دادند. این ویژگی‌های ذاتی غشاهای نانوصافش (NF) را از غشاهای اسمز معکوس (RO) متمایز می‌کند و به غشاهای نانوصافش (NF) انتخابی برتر برای کلاس‌های مختلف یون‌ها و مولکول‌های کوچک می‌دهد. در نتیجه، غشاهای نانوصافش (NF) در کاربردهای تخصصی در صنایع مختلف از جمله تصفیه آب و پساب، فناوری زیستی، مهندسی مواد غذایی و داروسازی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است [۲۵].

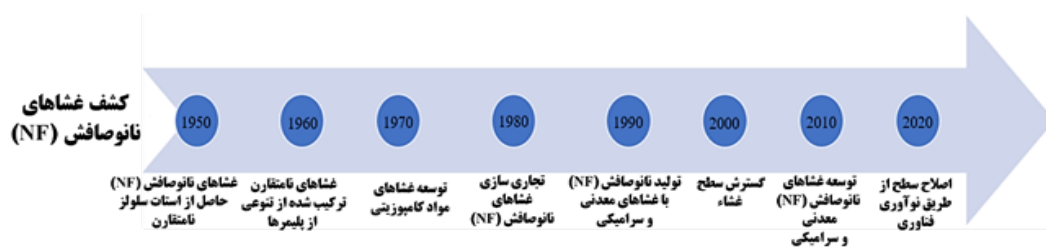
هستند که انتقال انبوه را تسهیل می‌کند. لایه دوم به‌عنوان غشای فراصافش (UF) یا ریزصافش (MF) عمل می‌کند و لایه اول را پشتیبانی می‌کند. با این عملکرد، سومین لایه پشتیبان لایه فعال، آب دوستی، بار غشا و ویژگی‌های سطح را کنترل می‌کند. سلولز احیا شده و پلی‌وینیل الکل (Polyvinyl Alcohol) دو ماده متداول آب دوست هستند که برای ساخت غشاهای نانوصافش (NF) استفاده می‌شوند [۲۲]، اما پلیمرهای مصنوعی دیگر نیز از سال ۲۰۱۰ به دلیل مناسب بودن برای کاربردهای خاص محبوبیت پیدا کردند [۲۳]. با این حال، فناوری غشا دارای معایبی است، مانند رسوب غشا و هزینه‌های سرمایه‌گذاری اولیه بالا که نیاز به روش‌های تصفیه دیگری دارد [۴]. مشکل اصلی همچنین رسوب زیستی غشاها با باکتری‌ها و محصولات میکروبی محلول است. رسوب زیستی می‌تواند مشکلات قابل توجهی از نظر بازده حذف در طول صافش و شار ایجاد کند. برای افزایش عملکرد غشاهای نانوصافش (NF)، روش‌های مختلفی مانند تصفیه پلازما و شیمیایی، پرتو فرابنفش، ترکیب افزودنی، پیوند متقابل و پوشش‌های جذب‌شده برای اصلاح سطح غشا استفاده می‌شود. برای مثال، اتصال متقابل با ترکیبات



شکل ۸ ساختار شیمیایی پلی وینیلیدین فلورید (PVDF).



شکل ۶ ساختار شیمیایی پلی وینیل کلرید (PVC).



شکل ۹ جدول زمانی استفاده از غشاهای نانوصافش از زمان کشف آن‌ها در سال ۱۹۵۰.

ادغام نانوذرات در سطح غشا مفید است [۲۸]. علاوه بر این، تشدید مغناطیسی هسته‌ای (Nuclear Magnetic Resonance) روشی مفید برای توصیف ساختار آلی مونومر تازه تهیه شده و هر گونه تغییر در ساختار اتصال عرضی سطح غشا است. ابزارها و روش‌های متعددی برای تخمین ویژگی‌های فیزیکی غشای نانوصافش (NF) در دسترس است که پژوهش‌های در این زمینه را جذاب می‌کند. فن جذب-واجذب گاز که به روش برونائر-امت-تلر (Brunauer-Emmett-Teller) نیز معروف است، یکی از روش‌هایی است که ارزیابی مستقیمی از توزیع اندازه منافذ را ارائه می‌دهد [۲۹]. تجزیه و تحلیل ریخت‌شناسی غشای مرکب از نانومتر تا صدها میکرومتر، می‌تواند با استفاده از روش‌های مختلف میکروسکوپ الکترونی انجام شود. سه نوع رایج میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده برای بررسی خواص ریخت‌شناسی غشاهای نانوصافش (NF) عبارتند از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscopy) [۲۶]، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy). این روش‌ها مزیت تولید داده‌های بصری در ریخت‌شناسی غشا را با وضوح مطلوب ارائه می‌دهند. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) می‌تواند به طور مستقیم اندازه و توزیع منافذ را با استفاده از جریان اشباع معکوس (Inverse Saturation Current) تعیین کند [۲۶]. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می‌تواند برای بررسی سطح غشا، سطح مقطع غشا، لایه‌های رسوبی و ضخامت مورد استفاده قرار گیرد [۲۸]. طیف‌سنجی نابودی پوزیترون (-Positron Annihilation Spectroscopy) ابزار پیشرفته‌ای است که برای تحلیل منافذ مولکولی و جاهای خالی در مواد غشایی به روشی غیرمخرب و توصیفی-تحلیلی استفاده می‌شود [۳۰]. میکروسکوپ نیروی اتمی (Atomic Force Microscopy) می‌تواند مستقیماً زبری سطح، توپوگرافی، توزیع اندازه منافذ و برهم‌کنش نیرو بین غشا و کلئیدها را تعیین کند. آب دوستی،

### ۳ روش‌های مشخصه‌سازی غشاهای نانوصافش (NF)

پژوهش‌های اخیر بر روی توسعه غشاهایی متمرکز شده که می‌توانند به طور هم‌زمان میزان دفع و میزان نفوذ املاح را افزایش دهند. برای دستیابی به این هدف، درک کامل پارامترهای مختلف غشا ضروری و روش‌های مختلف توصیف می‌توانند در این فرایند کمک کنند. بنابراین، قبل از انجام آزمایش‌های نانوصافش (NF)، مشخص کردن غشاهای نانوصافش (NF) با استفاده از روش‌های مختلف برای تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی، پایداری و عملکرد جداسازی مفید است. ابزارهای تحلیلی مختلفی در دسترس هستند که می‌توانند برای توصیف غشاهای نانوصافش (NF) مورد استفاده قرار گیرند؛ از جمله چندین روش شیمیایی و فیزیکی که اندازه منافذ یا توزیع نانوحفره روی سطح، زبری سطح، ریخت‌شناسی سطح، سازگاری، توپوگرافی و برهم‌کنش‌های بین غشا و نانوذرات را تعیین می‌کنند. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) می‌تواند باند لایه پلی‌آمید (PA) و نوار بستر را شناسایی کند. همچنین ترکیب غشا، ریخت‌شناسی و ساختار را مشخص می‌کند. زیرا عمق پرتو فروسرخ از ضخامت لایه پلی‌آمید (PA) بیشتر است [۲۶]. پتانسیل زتا، روشی است که معمولاً برای تعیین ویژگی بار سطحی غشاهای نانوصافش (NF) در یک محیط آبی در سطوح مختلف pH استفاده می‌شود [۵۸]. تجزیه و تحلیل پتانسیل زتا برای درک خواص اسید-باز، بازده جداسازی و تمایل رسوب غشا نانوصافش (NF) تحت شرایط مختلف مهم است. از الکترواسمز می‌توان برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا منفذ غشا عمود بر سطح غشا استفاده کرد [۲۷]. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (X-ray Photoelectron Spectroscopy) روش طیف‌سنجی‌ای است که اطلاعاتی در مورد ترکیب اصلی غشاهای نانوصافش (NF) و ساختار پیوند متقابل لایه پلی‌آمید (PA) ارائه می‌کند که برای اهداف پژوهش‌ها مفید است. روش پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction) در تعیین خواص بلوری غشای نانوصافش (NF)، از جمله

دارای زبری طبیعی هستند، اما این زبری معمولاً برای حفظ حالت آب‌دوستی بسیار بالا در سطح ماده کافی نیست. از جنبه نظری هر ماده طبیعی یا مصنوعی را می‌توان برای ایجاد سطح فوق‌آب‌دوست به‌صورت شیمیایی پردازش یا به‌صورت مکانیکی زبر کرد؛ یا می‌توان آن را به ذرات ریز میکروسکوپی تجزیه کرد و برای ایجاد پوشش فوق‌العاده آب‌دوست ذخیره کرد. دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) و اکسیدروی ( $\text{ZnO}$ ) دو ماده معدنی هستند که معمولاً به‌دلیل ظرفیت‌های خود تمیزشوندگی ناشی از نور استفاده می‌شوند [۳۸]. دی‌اکسید سیلیکون ( $\text{SiO}_2$ ) به دلیل هزینه کم و آب‌دوستی آن به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. فرایندهای مختلفی مانند پرتو الکترونی، تابش سطح اشعه ایکس یا یون، عملیات میکروویو و پلاسما را می‌توان برای اصلاح شیمی سطح پلیمر و افزایش آب‌دوستی آن استفاده کرد. برای اینکه پلیمری فوق‌آب‌دوست شود، تصفیه باید بر زبری سطح تأثیر بگذارد یا همزمان با زبری سطح اعمال شود. افزایش زبری سطح به دلیل نازک شدن لایه جداکننده خارجی و در عین حال غشا نانوصافش (NF)، استحکام غشا را کاهش می‌دهد. فن‌های پوشش‌دهی مختلفی برای اصلاح مرطوب‌شدن سطح از جمله پوشش غوطه‌وری، سل-ژل، حرارتی، مونتاژ لایه‌به‌لایه، الکتروریسی، رسوب الکترونی، تابش پرتو یونی، تابش لیزر فمتوثانیه، پوشش چرخشی، تابش پلاسما، رسوب بخار شیمیایی و پوشش اسپری به کار گرفته شده است. تولید سطوح فوق‌آب‌دوست معمولاً شامل استفاده از مواد کم انرژی سطح، زبری سطح یا ترکیبی از هر دو است. عملکرد غشا به خواصی مانند انرژی سطح، اندازه منافذ و ترشوندگی بستگی دارد [۳۹]. در سال‌های اخیر، علاقه به پوشش‌هایی که خاصیت مرطوب‌کنندگی قابل تغییر را از خود نشان می‌دهند، افزایش یافته است. برخی از پوشش‌ها ایجاد شده‌اند که می‌توانند بین حالت‌های فوق‌آب‌گریز و فوق‌آب‌دوست تغییر کنند، مانند پوشش‌هایی که با استفاده از فن سل-ژل تولید می‌شوند [۴۰]. پلیمرشدن پیوندی به‌عنوان جایگزین عملی برای بهبود آب‌دوستی غشاهای پلیمری و افزایش خواص ضد رسوبی آن‌ها ظاهر شده است. این فن شامل اتصال زنجیره‌های پلیمری آب‌دوست به سطح غشا است و مزایایی مانند نگهداری طولانی مدت آب‌دوستی و شار آب بالا را ارائه می‌دهد [۳۹].

#### ۴-۲ نفوذپذیری و گزینش‌پذیری

مصرف انرژی و اثربخشی فرایندهای نانوصافش (NF) توسط گزینش‌پذیری غشاهای نانوصافش (NF) تعیین می‌شود که تا حد زیادی تحت تأثیر توزیع اندازه منافذ و اثرات دونا با

آب‌گریزی یا ترشوندگی غشای نانوصافش (NF) را می‌توان با کمک تحلیل گر زاویه تماس تعیین کرد [۳۱].

گزینش‌پذیری دفع املاح-املاح جنبه‌ای حیاتی از عملکرد غشا است، زیرا توانایی غشا را برای عبور انتخابی املاح مختلف در آب تعیین می‌کند. این گزینش‌پذیری متکی به عملکردهای مختلف عبور، از جمله مانع فضایی، اثر دونا و اثر دی‌الکترونیک است [۳۲]. ویژگی کلیدی غشا که بر گزینش‌پذیری دفع املاح-املاح حاکم است با توزیع اندازه منافذ غشا نشان داده می‌شود [۳۳]. توزیع یکنواخت‌تر اندازه منافذ در نظر گرفته می‌شود که به گزینش‌پذیری بالاتر دفع املاح-املاح کمک می‌کند. معمولاً، توزیع اندازه منافذ غشا با برازش مدل با داده‌های رد تجربی به دست آمده برای طیفی از املاح کاوشگر با اندازه‌های مختلف تعیین می‌شود [۳۴]. به‌طور معمول، منافذ غشایی نانوصافش (NF) قرار است از توزیع لوگ-نرمال (Log-normal) پیروی کنند که با دو پارامتر قابل تنظیم که نشان‌دهنده عدم یکنواختی و اندازه منافذ میانه است، مشخص می‌شود. یک روش برای به‌دست آوردن توزیع اندازه منافذ غشا، معادل کردن تابع توزیع تجمعی با مشخصات دفع املاح به عنوان تابعی از اندازه است [۳۵]. مسائل مربوط به این رویکرد سنتی رایج از مفروضات اساسی و غیرمنطقی آن ناشی می‌شود. این مفروضات نشان می‌دهد که عبور از منافذ، تابع دوتایی ۰ یا ۱ است. که صرفاً بر اساس اندازه منافذ است و شار آبی که از منافذ عبور می‌کند تحت تأثیر اندازه منافذ قرار نمی‌گیرد. برای دستیابی به نمایش دقیق‌تری از توزیع اندازه منافذ غشا، لازم است اثرات پیچیده اندازه منافذ بر شار حلال و دفع املاح در نظر گرفته شود [۳۶]. چندین مدل ریاضی برای ایجاد ارتباط بین خواص غشا و عملکرد غشا ایجاد شده است. در این میان، یکی از موارد قابل توجه منافذ فضایی مدل دونا است. این مدل شار آب را در رابطه با اندازه منافذ با استفاده از معادله هاگن-پوازوی مشخص می‌کند در حالی که شار املاح را در رابطه با اندازه منافذ با در نظر گرفتن تأثیرات فضایی و الکترواستاتیکی بر تقسیم املاح در سطح مشترک و انتقال جرم متعاقب آن در منافذ ارزیابی می‌کند (معادله توسعه یافته نرنست-پلانک) [۳۷].

#### ۴ ویژگی‌های غشاهای نانوصافش (NF)

##### ۴-۱ آب‌دوستی

برای ارزیابی آب‌دوستی غشا، از روش زاویه تماس آب استفاده می‌شود. افزایش آب‌دوستی غشا می‌تواند نفوذپذیری و خواص ضد رسوب آن را افزایش دهد. اگرچه بیشتر جامدات

رسوب می‌کند و این اثر را به سطح زیرتر غشای کامپوزیت فیلم نازک (TFC) نسبت می‌دهند [۴۵]. همچنین نشان داده شد که برای برخی از غشاهای نانوصافش (NF)، رسوب با زبری سطح ارتباط نزدیکی دارد، زیرا ذرات کلئیدی تمایل به تجمع در دره‌های سطح غشا ناهموار به دلیل افزایش فعل و انفعالات بین آن‌ها دارند. این دره‌ها را مسدود می‌کند و منجر به افزایش رسوب در سطوح ناهموار می‌شود [۴۶]. بنابراین، تأثیر زبری سطح بر عملکرد غشا، مسئله‌ای پیچیده باقی می‌ماند. با این حال، نتایج متفاوتی برای ذرات آلی مشاهده شده است [۴۶]. نیروهای چسب، که به تعامل بین سطح غشا و ذرات آلی اشاره دارد، به عنوان عوامل مهم در رسوب‌گیری تصور می‌شود [۴۷]. در فرایند رسوب‌گیری، ذرات به طور مستقیم با سطح غشا تماس می‌گیرند و برهم‌کنش بین سطح غشا و ذرات آلی میزان رسوب را تعیین می‌کند. از طرفی پس از تشکیل لایه ژل، برهم‌کنش بین ذرات آلی اهمیت زیادی پیدا می‌کند. این احتمال وجود دارد که سطح صاف‌تر جذب کمتری برای مولکول‌های آلی داشته باشد، در حالی که سطح ناهمگن‌تر و ناهموارتر سطح بیشتری داشته و در جذب مؤثرتر باشد [۴۸]. اصلاح سطح شیمیایی فنی است که برای کاهش زبری سطح با اجازه دادن به مواد شیمیایی در فاز مایع به طور مؤثرتر وارد منافذ شده و سطح صاف‌تری را فراهم می‌کند. رسوب لایه اتمی روشی جایگزین است که برای مدیریت زبری استفاده می‌شود. این فرایند واکنش سطحی خودمحدودشونده است که پوشش‌های نازک یکنواخت دست‌نخورده، بی‌عیب و نقص با ضخامت قابل کنترل در مقیاس اتمی تولید می‌کند [۴۹]. با تنظیم تعداد کل چرخه‌های رسوب لایه اتمی، ضخامت فیلم نازک (TFC) را می‌توان دقیقاً در مقیاس اتمی در طول رسوب کنترل کرد. آب‌دوستی سطح را می‌توان با استفاده از رسوب لایه اتمی آلومینا به دست آورد. غشاهای TFC-PA (پلی‌آمید-کامپوزیت فیلم نازک) با رسوب لایه اتمی تصفیه شدند تا آب‌دوستی و توانایی ضد رسوب آن‌ها افزایش یابد. علاوه بر این، تخلیه‌های پلاسمایی در دمای پایین روشی قابل انعطاف و قابل کنترل را برای تصفیه‌های سطحی همگن ارائه می‌دهد که امکان طیف گسترده‌ای از عملکرد سطح قابل تصور را فراهم و آسیب را به حداقل می‌رساند [۵۰].

#### ۴-۴ بار سطحی

غشاهای نانوصافش (NF) می‌توانند از طریق عملکردهای مختلف در تماس با محلول‌های الکترولیت آبی، بار الکتریکی به دست آیند. برای مثال، عملکردهای بالقوه شامل جذب یون‌ها از محلول‌ها، سطح فعال‌های یونی و درشت‌مولکول‌های باردار

توزیعی با اندازه منافذ باریک می‌تواند نقش مهمی در به دست آوردن بازده بالای جداسازی انتخابی املاح ایفا کند، در حالی که مقاومت فضایی و برهم‌کنش‌های بار غشاهای نانوصافش (NF) خواص انتخابی آن‌ها را تعیین می‌کند. دست‌کاری بار سطحی غشا می‌تواند گزینش‌پذیری را به‌ویژه برای املاح باردار افزایش دهد. رسوب‌گذاری که باعث کوچک‌تر شدن قطر منافذ غشا می‌شود، می‌تواند جریان آب را از طریق غشاهای نانوصافش (NF) در حین کار کاهش دهد. فلزات سنگین با تغییر خواص لجن یا ایجاد رسوب معدنی می‌توانند تأثیر قابل توجهی بر رسوب غشا داشته باشند [۴۱]. رسوب غیرآلی توسط ترکیبات فلزات سنگین می‌تواند دائمی باشد و نیاز به تمیز کردن با اسیدهایی مانند اسیدسیتریک دارد. محققان با ایجاد غشاهای نانوصافش (NF) با قطر منافذ یکنواخت یا اصلاح بارهای روی/در لایه انتخابی یا آب‌دوستی، با موفقیت در کمینه‌کردن رسوب غشاها، تلاش‌های مختلفی برای بهبود گزینش‌پذیری غشا انجام داده‌اند [۴۲]. افزایش گزینش‌پذیری غشاهای نانوصافش (NF) می‌تواند منجر به بهبود نفوذ غشا و حفظ دفع بالای یون/مولکول‌ها شود. یکی از روش‌های افزایش گزینش‌پذیری غشای نانوصافش (NF)، ترکیب نانوپرکننده‌ها در ماتریس پلیمری است که حفره‌های انتقال مولکولی جدید ایجاد می‌کند. چارچوب‌های آلی فلزی و چارچوب‌های آلی کووالانسی مواد امیدوارکننده‌ای برای افزایش گزینش‌پذیری غشا به دلیل سطح بالا، ساختار منافذ قابل کنترل، پایداری حرارتی قوی و دیواره‌های منفذی کاربردی هستند. چارچوب‌های آلی فلزی و چارچوب‌های آلی کووالانسی می‌توانند شکل و اندازه حفره‌ها و تطبیق‌پذیری طراحی شیمیایی خود را از طریق پس‌عاملی‌سازی یا با ترکیب لیگاندهایشان تنظیم کنند. علاوه بر این، حفره‌های آن‌ها را می‌توان برای کاربردهای خاص سفارشی کرد و می‌تواند تعاملات مفید با پلیمرها را تسهیل کند [۴۳].

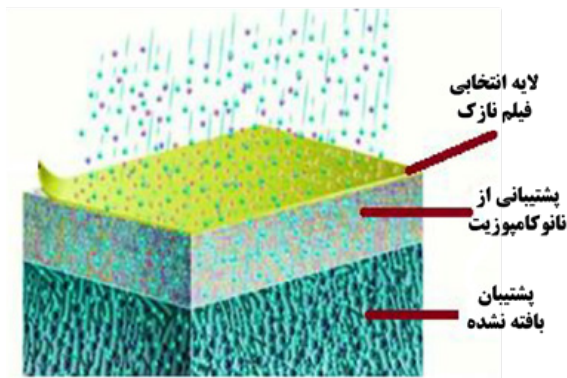
#### ۴-۳ ریخت‌شناسی سطح

اثر بخشی صافش‌گذاری در حذف فلزات سنگین به شدت به پوشش سطح و ریخت‌شناسی غشا بستگی دارد، زیرا آن‌ها می‌توانند بر عملکرد رسوب‌زدگی و ضد رسوب تأثیر بگذارند. توپوگرافی سطح یک غشا که شامل زبری، لایه، موج و جریان آن می‌شود که می‌تواند تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند ارتعاشات، فرایندهای ساخت، انحرافات کار، تنش‌ها و ساختار داخلی مواد قرار گیرد [۴۴]. اثر زبری سطح بر عملکرد غشا چالشی مهم باقیمانده است. مشاهده شده است که غشای کامپوزیت فیلم نازک (TFC) تجاری سریع‌تر از غشای استات سلولز (CA)



مصرف انرژی پایین، مقرون به صرفه بودن و ظرفیت بالا برای حذف آلاینده‌ها در سراسر جهان شناخته شده و مورد تأیید قرار گرفته‌اند. انتخاب نانوصافش (NF) برای فرایندهای جداسازی غشا نه تنها مقرون به صرفه بودن را تضمین می‌کند، بلکه دوست‌دار محیط‌زیستی را نیز ترویج می‌دهد. غشاهای جدید کامپوزیت فیلم نازک (TFC) و نانوکامپوزیت فیلم نازک (TFN) با استفاده از فرایند پلیمرشدن سطحی فاز بخار توسعه یافته‌اند. این غشاها برای حذف یون‌های فلزات سنگین طراحی شده‌اند [۵۳]. برخی از محققان از تری اتانول آمین (Triethanolamine) به عنوان عامل اتصال عرضی برای ایجاد غشاهای نانوصافش پلی اتیلن‌ایمین/تری مسوئیل کلرید (Polyethyleneimine/Tri- mesoyl Chloride) برای مطالعه حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب استفاده کردند. حضور الکترون‌های جفت تک‌بر روی اتم‌های نیتروژن تری-اتانول آمین، بارهای مثبت را افزایش داده و اندازه حفره‌ها را کاهش می‌دهد که منجر به افزایش قابل توجهی در نرخ دفع یون‌های فلزات سنگین در آب‌های آلوده می‌شود. درصد تقریباً ۹۷٪ عبور محاسبه شده برای نیکل ( $Ni^{2+}$ )، مس ( $Cu^{2+}$ )، روی ( $Zn^{2+}$ )، کادمیم ( $Cd^{2+}$ ) و برای سرب ( $Pb^{2+}$ ) بود. اصلاح غشا با تری اتانول آمین همچنین آب دوستی آن را افزایش داد و منجر به افزایش جریان  $1 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  ۱۳/۶ شد. این پیشرفت‌ها غشای اصلاح شده با تری اتانول آمین را برای کاربردهای صنعتی در حذف یون‌های فلزات سنگین دوظرفیتی از پساب بسیار مناسب می‌کند و عملکرد و پایداری برتر را ارائه می‌دهد [۵۴].

غشاهای مبتنی بر گرافن (Graphene) که غشاهای نانوصافش (NF) دوعبدهی هستند، به دلیل مجاری محدود متمایزشان به عنوان فن جداسازی موفق برجسته شده‌اند. غشای نانوصافش (NF) با استفاده از اکسیدگرافن احیاشده (rGO) با استفاده از روش کاهش کاتالیزور نوری (Photocatalytic) درجا به کمک پلاسما



شکل ۱۰ غشای نانوصافش (NF).

روی سطوح، جذب پلی‌الکترولیت‌ها و جداسازی گروه‌های عملکردی. این فرایند می‌تواند در سطح خارجی غشا و همچنین سطح منافذ داخلی آن رخ دهد. از آنجایی که سامانه باید خنثی بودن الکتریکی را حفظ کند، توزیع یون‌ها تحت تأثیر بارهای سطحی قرار می‌گیرد. بنابراین، سطح باردار می‌شود و منجر به ایجاد لایه دوگانه الکتریکی و خنثی شدن یون‌های اضافی موجود در محلول اطراف می‌شود. در شرایط قلبایی یا خنثی، غشاهای نانوصافش (NF) دارای بار منفی و در شرایط بسیار اسیدی دارای بار مثبت هستند. بار سطحی غشا نانوصافش (NF) برای رهگیری انتخابی یون‌های چندظرفیتی مفید است. با توجه به بار منفی تنظیم شده روی پلیمر (که معمولاً حاوی اسید سولفونیک و اسید کربوکسیلیک است)، غشاهای نانوصافش (NF) موجود در بازار معمولاً دارای بار منفی هستند [۲۷]. مشخص شده است که غشاهای نانوصافش (NF) با بار منفی برای آنیون‌های دو ظرفیتی یا چندظرفیتی که همان بار سطح غشا را دارند، به دلیل مانع فضایی و اثر دونان، نگهداری بهتری دارند. نگهداری کاتیون‌های فلزات سنگین در غشاهای نانوصافش (NF) در دسترس تجاری ضعیف است، با نرخ عبور برای  $PbCl_2$  ۱۲٪ و برای  $CdCl_2$  تا ۹۰٪ بسته به غشا و شرایط مورد استفاده گزارش شده است [۵۱]. pH پایین در محلول خوراک نسبت به نقطه ایزوالکتریک غشا می‌تواند حفظ کاتیون‌های فلزی سنگین تر را بهبود بخشد. گزینش پذیری غشا با چگالی بار بیشتر بهبود می‌یابد و سطح دارای بار مثبت روی غشای نانوصافش (NF) می‌تواند حفظ کاتیون‌های دوظرفیتی یا چندظرفیتی را به دلیل دافعه الکترواستاتیکی تسهیل کند. سه روش اصلی برای تولید غشاهای نانوصافش (NF) با بار مثبت، یعنی وارونگی فاز، پلیمرشدن سطحی و اصلاح سطح (که شامل پیوند سطح، رسوب سطح و اتصال عرضی سطحی است) توسعه یافته است. تولید غشاهای کامپوزیتی که دارای بار مثبت با استفاده از اصلاح سطح و پلیمرشدن سطحی هستند، اغلب به استفاده از مواد شیمیایی مضر یا سرطان‌زا و همچنین بسیاری از مراحل آماده‌سازی نیاز دارد. به عنوان جایگزین، غشاهای نامتقارن با پوست یکپارچه را می‌توان با استفاده از روش پیوند متقابل ساده تر و روش وارونگی فاز ایجاد کرد. با معرفی گروه‌های نیتروژن یا آمین‌های چهارتایی به سطح و منافذ داخلی غشا، گزارش شده که بار مثبت غشای نامتقارن پوست یکپارچه می‌تواند امکان پذیر باشد [۵۲].

## ۵ کاربرد غشاهای نانوصافش (NF) برای تصفیه پساب فلزات سنگین

غشاهای نانوصافش (NF) (شکل ۱۰) به دلیل دوام قابل توجه،

را نشان داد. درصد عبور در اکثر موارد به جز کمترین فشار و کمترین غلظت از ۹۹٪ فراتر رفت. نرخ عبور بسته به نرخ جریان خوراک متفاوت بود. بالاترین نرخ عبور ۹۹/۶۶٪ در نرخ جریان  $9 \text{ Lmin}^{-1}$  و فشار ۱۰ بار به دست آمد. مقدار pH برابر با ۳، بالاترین نرخ عبور را به همراه داشت که به ۹۹/۲۹٪ رسید. این پژوهش تأیید کرد که غشا AFC-40 به خوبی برای حذف مؤثر روی ( $\text{Zn}^{2+}$ ) از پساب سازگار است [۵۷].

رویکرد جدید و قابل کنترل برای سنتز مواد  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$  PDA-g-L-Cys معرفی شده است. در ابتدا، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تهیه و سپس از طریق پلیمرشدن خودکار مونومر دوپامین با پلی دوپامین (Polydopamine) پوشانده شدند و در نتیجه نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA تشکیل شد. پس از آن، سطح  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشش داده شده با پلی-دوپامین (PDA) با پیوند L-سیستئین و معرفی گروه‌های آمین و کربوکسیل اصلاح شد. کامپوزیت‌های هسته/پوسته به دست آمده را می‌توان به راحتی از طریق جداسازی آهن ربا بازیافت کرد. این نانومواد هسته-پوسته برای حذف کارآمد یون‌های سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ ) از پساب استفاده شد. مواد  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA-g-L-Cys و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA حداکثر ظرفیت جذب  $31/84$  میلی گرم بر گرم و  $46/95$  میلی گرم بر گرم را نشان دادند [۵۸].

در مقابل، پساب اغلب حاوی مواد پیچیده‌ای است که باید برای حفاظت از رفاه موجودات در هر دو محیط خشکی و آبی جدا شوند. پژوهشی در مورد آلودگی پساب صنعتی که حاوی پساب غنی از کلرید بود انجام شد. پساب از مخزن تصفیه شده‌ای در هند جمع‌آوری شد. برای این آزمایش، تیم تحقیقاتی دو غشا کامپوزیت نانوصافش (NF) را با استفاده از پلی اتیلن گلیکول (Polyethylene Glycol)، پلی سولفون (PSF) و کلرید روی توسعه دادند. قبل از استفاده از غشای نانوصافش (NF) برای تصفیه پساب، فرایند پیش تصفیه شامل کربن فعال

ساخته شد. در ابتدا، صفحات کامپوزیت اکسیدگرافن-نقره (GO-Ag) تشکیل شد و با استفاده از صافش خلأ روی سطح غشا جمع‌آوری شد. پس از آن، لایه GO-Ag با استفاده از کاتالیزور نوری پلاسمونیک، یعنی نانوذرات نقره، در محل به غشاهای مبتنی بر rGO تبدیل شد. تغییر از GO-Ag به rGO-Ag منجر به افزایش شار آب، پایداری و ظرفیت دفع غشا در مواجهه با یون‌های فلزات سنگین سمی (مانند کروم ۳ ظرفیتی ( $\text{Cr}^{3+}$ ) و ۶ ظرفیتی ( $\text{Cr}^{6+}$ )، سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ ) و محلول‌های مس ( $\text{Cu}^{2+}$ )) شد. نتایج تجربی توانایی غشای آماده شده را برای جداسازی مؤثر سامانه‌های پساب پیچیده حاوی محلول‌های مخلوط کروم ۳ ظرفیتی ( $\text{Cr}^{3+}$ ) و ۶ ظرفیتی ( $\text{Cr}^{6+}$ ) نشان داد [۵۵].

لایه انتخابی نانوصافش (NF) با بار مثبت بالا با موفقیت بر روی سطح بیرونی غشای لیف توخالی با استفاده از روش‌های چهارتایی یدومتان (Iodomethane) و پیوند سطح ایجاد شده است. پژوهش‌های تطبیقی برای ارزیابی اثربخشی غشا تهیه شده در مقایسه با غشاهای دیگر با بارهای فردی انجام شد. غشا حاصل از پلی وینیل آمین (PVAM) و گلو تار آلدئید (GA) ظرفیت حذف استثنایی را با نرخ عبور ۹۹/۴۰، ۹۹/۶۰ و ۹۹/۹۰٪ برای یون‌های فلزات سنگین نیکل ( $\text{Ni}^{2+}$ )، مس ( $\text{Cu}^{2+}$ ) و کروم ( $\text{Cr}^{3+}$ ) نشان دادند. علاوه بر این، شار نفوذ بالاتری در حدود  $27/9 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  نشان داد. غشای نانوصافش (NF) همچنین خواص ضد رسوبی مطلوبی در برابر یون‌های فلزات سنگین نشان داد. کاربرد چهارتایی کردن و پیوند سطحی به طور قابل توجهی عملکرد غشای نانوصافش (NF) را افزایش داد و آن را به پیشرفتی امیدوارکننده در زمینه جداسازی غشا تبدیل کرد [۵۶]. عملکرد غشای نانوصافش (NF) لوله‌ای AFC-40 با استفاده از نمونه‌های پساب واقعی صنعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد که غشا در جداسازی روی ( $\text{Zn}^{2+}$ ) مؤثر است، زیرا نرخ عبور بالا و جریان نفوذ قابل توجهی

جدول ۳ نمونه‌هایی از غشاها برای حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب.

کارایی حذف (%)	یون‌های فلزات سنگین	غشاهای نانوصافش (NF)	ردیف
بیش از ۹۷	نیکل ( $\text{Ni}^{2+}$ )، مس ( $\text{Cu}^{2+}$ )، روی ( $\text{Zn}^{2+}$ )، کادمیم ( $\text{Cd}^{2+}$ )	PEI/TMC	۱
۹۲	سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ )	PVAM/GA	۲
۹۹/۴۰	نیکل ( $\text{Ni}^{2+}$ )		
۹۹/۶۰	مس ( $\text{Cu}^{2+}$ )		
۹۹/۹۰	کروم ( $\text{Cr}^{3+}$ )	AFC-40	۳
۹۹/۲۹	روی ( $\text{Zn}^{2+}$ )		

فلزات سنگین را در پلی‌الکترولیت‌ها، ترکیبی از پیوندهای آلی و فلزی و فراوانی گروه‌های عاملی آب‌دوست نشان دادند. پارامترهایی مانند نفوذپذیری آب، رسوب غشا، سمیت، قابلیت استفاده مجدد و پایداری تا حد زیادی به مواد مورد استفاده در روش‌های ساخت و سنتز غشا بستگی دارد.

## ۷ چالش‌ها و چشم‌انداز

غشاهای نانوصافش (NF) بیشتر مورد توجه بوده و توسط محققان برای کاربردهای تصفیه آب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال، در تحقیقات آینده باید بهبود غشاهای نانوصافش (NF) را برای کاهش رسوب و رسوب زیستی، یا افزایش کارایی آن‌ها برای استفاده صنعتی در نظر گرفته شوند. برخی از ایده‌ها برای بهبود غشاهای نانوصافش (NF) را می‌توان به بهبود ویژگی‌های فنی خاص غشاهای نانوصافش (NF) برای کاهش رسوب، افزایش دوام و بهبود پایداری اشاره کرد. به منظور کنترل رسوب زیستی غشا، درک فعل‌وانفعالات فیزیکی و شیمیایی بین باکتری‌ها و غشا و بین غشا و محصول میکروبی محلول ضروری است. به منظور تجاری‌سازی آسان تر غشاهای نانوصافش (NF)، کاهش هزینه‌های انرژی برای سامانه‌های صافش و بهبود فناوری به منظور تشخیص به موقع رسوب و انجام اقدامات لازم باید در نظر گرفته شود. ظرفیت بالقوه غشاهای نانوصافش (NF) برای حذف یون‌های فلزات سنگین (مانند منگنز  $(Mn^{2+})$ ، روی  $(Zn^{2+})$ ، کبالت  $(Co^{2+})$ ، مس  $(Cu^{2+})$ ، نیکل  $(Ni^{2+})$ ، سرب  $(Pb^{2+})$ ، کادمیم  $(Cd^{2+})$  و غیره) از پساب را می‌توان با اصلاح سطح از طریق پلیمرشدن سطحی و پیوند، سنتز سامانه‌های غشا و اصلاح ساختار غشا با افزودن نانوپرکننده‌ها بهبود بخشید. رسوب غشاهای نانوصافش (NF) مستقیماً بر مقاومت شیمیایی و طول عمر آن‌ها تأثیر می‌گذارد. برای کارآمدترین فرایند، مصرف انرژی، انتخاب مواد، شرایط عملیاتی، مواد شیمیایی تمیزکننده و اثرات کلی محیطی باید در نظر گرفته شود. برای کاربردهای پساب، اشکال عمده دفعات تمیز کردن غشا است که بر طول عمر غشاها تأثیر می‌گذارد و نیاز به راهبردی سنجیده برای جلوگیری از رسوب‌گیری سریع غشاها دارد.

دانه‌ای (Granular Activated Carbon) به کار گرفته شد. در شرایط بهینه فشار ۱۳۹۰ کیلوپاسکال و سرعت جریان متقاطع ۸۰ لیتر در ساعت، درصد دفع به صورت ۳۲٪ برای فلورید، ۲۷٪ برای نیترات و ۷۰٪ برای فسفات در pH پساب ۷/۹۵ بود. شستشوی درجای غشای نانوصافش (NF) با آب شیر منجر به بازیابی شار نفوذی تا ۹۷٪ شد. تأثیر قطبی شدن بر عملکرد سامانه با اعمال مقاومت به مدل سری ارزیابی شد. یافته‌های آزمایش نشان‌دهنده موفقیت بالقوه افزایش مقیاس این سامانه در پیکربندی ماریچی بوده است [۵۹].

## ۶ نتیجه‌گیری

فلزات سنگین مانند آرسنیک (As)، کادمیم (Cd)، کروم (Cr)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، روی (Zn)، سرب (Pb)، جیوه (Hg) و نقره (Ag) خطرات قابل توجهی را در صورت وجود در پساب به همراه دارند. محققان مختلف آزمایش‌های متعددی را با استفاده از روش‌های متداول تصفیه پساب برای حذف این فلزات سنگین از پساب انجام داده‌اند. علی‌رغم ایجاد روش‌هایی مانند الکتروشیمیایی، جذب سطحی، اسمز معکوس (RO)، نانوصافش (NF)، اولترافافش (UF) یا ریزصافش (MF)، در حال حاضر هیچ بررسی جامعی در مورد اصلاح غشا نانوصافش (NF) برای حذف فلزات سنگین وجود نداشته است. این پژوهش مروری مطالب ارزشمندی در مورد غشاهای نانوصافش (NF)، از جمله آماده‌سازی، پیشرفت‌ها و کاربردهای آن‌ها را ارائه کرده است. چندین چالش و محدودیت باید برطرف شود تا این غشاها تأثیر قابل توجهی بر فرایندهای تصفیه پساب داشته باشند. یافته قابل توجه این است که ادغام دقیق نانوپرکننده‌های آلی، معدنی یا ترکیبی در غشاهای پلیمری می‌تواند منجر به درصد حذف بالایی برای یون‌های فلزات سنگین از پساب شود. در میان غشاهای نانوصافش (NF) معرفی شده، غشاهای بر پایه کامپوزیت‌های B-Cur/PES (کورکومین/پلی‌اترسولفون)،  $Ti_3C_2TX/$  EDA (کربیدتیتانیوم/اتیلن‌دی‌آمین) و GO-PAMAM/PES (اکسیدگرافن-پلی‌آمیدوآمین/پلی‌اترسولفون‌ها، نانوپرکننده‌های آلی، معدنی یا ترکیبی، توانایی بالاتری را در مقایسه با سایرین نشان می‌دهند. این غشاها، به ترتیب، کلاته کردن (Chelation)

## مراجع

1. Imdad S., Dohare R.K., A Critical Review on Heavy Metals Removal Using Ionic Liquid Membranes from the Industrial Wastewater, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 173, 108812, **2022**.
2. Frazzoli C., Ruggieri F., Battistini B., Orisakwe O.E., Igbo J.K., Bocca B. E-WASTE Threatens Health: The Scientific Solution Adopts the One Health Strategy, *Environmental Research*, 212, 113227, **2022**.
3. NTPA 001., Valori Limita de Incarcare Cu Poluanti a Apelor Uzate Industriale Si Orasenesti Evacuate in Receptori Naturali, *Molecula H<sub>2</sub>O*, **2023**.
4. Altaf M., Yamin N., Muhammad G., Raza M.A., Shahid M., Ashraf R.S., Electroanalytical Techniques for the Remediation of Heavy Metals from Wastewater, In *Water Pollution and Remediation: Heavy Metals*, Springer: Cham, Switzerland, 53, 471–511, **2021**.
5. Benassi L., Zanoletti A., Depero L.E., Bontempi E., Sewage Sludge Ash Recovery as Valuable Raw Material for Chemical Stabilization of Leachable Heavy Metals, *Journal of Environmental Management*, 245, 464–470, **2019**.
6. Nekouei R.K., Pahlevani F., Assefi M., Maroufi S., Sahajwalla V., Selective Isolation of Heavy Metals from Spent Electronic Waste Solution by Macroporous Ion-Exchange Resins, *Journal of Hazardous Materials*, 371, 389–396, **2019**.
7. Adeola, A.O., Nomngongo, P.N., Advanced Polymeric Nanocomposites for Water Treatment Applications: A Holistic Perspective, *Polymers*, 14, 2462, **2022**.
8. Charcosset C., Ultrafiltration, Microfiltration, Nanofiltration and Reverse Osmosis in Integrated Membrane Processes, In *Integrated Membrane Systems and Processes*, 1st ed., Basile, A., Charcosset C., Eds., John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 1–22, **2016**.
9. Cao L., Zhang Y., Ni L., Feng X., A Novel Loosely Structured Nanofiltration Membrane Bioreactor for Wastewater Treatment: Process Performance and Membrane Fouling, *Journal of Membrane Science*, 644, 120128, **2022**.
10. Ma Z., Ren L.F., Ying D., Jia J., Shao J., Sustainable Electrospay Polymerization Fabrication of Thin-Film Composite Polyamide Nanofiltration Membranes for Heavy Metal Removal, *Desalination*, 539, 115952, **2022**.
11. Lofrano G., Carotenuto M., Libralato, G., Domingos R.F., Markus A., Dini L., Gautam R.K., Baldantoni D., Rossi M., Sharma S.K., Polymer Functionalized Nanocomposites for Metals Removal from Water and Wastewater: An Overview, *Water Research*, 92, 22–37, **2016**.
12. Ma X., Zhao S., Tian Z., Duan G., Pan H., Yue Y., Li S., Jian S., Yang W., Liu K., MOFs Meet Wood: Reusable Magnetic Hydrophilic Composites Toward Efficient Water Treatment with Super-High Dye Adsorption Capacity at High Dye Concentration, *Chemical Engineering Journal*, 446, 136851, **2022**.
13. Jian S., Chen Y., Shi F., Liu Y., Jiang W., Hu J., Han X., Jiang S., Yang W., Template-Free Synthesis of Magnetic La-Mn-Fe Tri-Metal Oxide Nanofibers for Efficient Fluoride Remediation: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and Reusability, *Polymers*, 14, 5417, **2022**.
14. Wang J., Sun Y., Zhao X., Chen L., Peng S., Ma C., Duan G., Liu Z., Wang H., Yuan Y., A Poly (Amidoxime)-Modified MOF Microporous Membrane for High-Efficient Uranium Extraction from Seawater, *e-Polymers*, 22, 399–410, **2022**.
15. Ma X., Zhao S., Tian Z., Duan G., Pan H., Yue Y., Li S., Jian S., Yang W., Liu K., MOFs Meet Wood: Reusable Magnetic Hydrophilic Composites Toward Efficient Water Treatment with Super-High Dye Adsorption Capacity at High Dye Concentration, *Chemical Engineering Journal*, 446, 136851, **2022**.
16. Jian S., Chen Y., Shi F., Liu Y., Jiang W., Hu J., Han X., Jiang S., Yang W., Template-Free Synthesis of Magnetic La-Mn-Fe Tri-Metal Oxide Nanofibers for Efficient Fluoride Remediation: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and Reusability, *Polymers*, 14, 5417, **2022**.
17. Wang J., Sun Y., Zhao X., Chen L., Peng S., Ma C., Duan G., Liu Z., Wang H., Yuan, Y., A Poly (Amidoxime)-Modified MOF Microporous Membrane for High-Efficient Uranium Extraction from Seawater, *e-Polymers*, 22, 399–410, **2022**.
18. Singh R., Introduction to Membrane Technology. In *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*, 2nd ed., Butter-

- worth-Heinemann: Colorado Springs, CO, USA, 1–80, **2015**.
19. Linder C., Kedem O., History of Nanofiltration Membranes from 1960 to 1990. In Nanofiltration: Principles, Applications, and New Materials, 2nd ed., Schäfer, A.I., Fane, A.G., Eds., WILEY-VCH GmbH: Weinheim, Germany, Chapter 1, 1–34, **2021**.
  20. Zhu J., Yuan S., Wang J., Zhang Y., Tian M., Van der Bruggen B., Microporous Organic Polymer-Based Membranes for Ultrafast Molecular Separations, *Progress in Polymer Science*, 110, 101308, **2020**.
  21. Goh P.S., Ismail A.F., A Review on Inorganic Membranes for Desalination and Wastewater Treatment, *Desalination*, 434, 60–80, **2018**.
  22. Bandehali S., Parvizian F., Ruan H., Moghadassi A., Shen J., Figoli A., Adeleye A.S., Hilal N., Matsuura T., Drioli E., A Planned Review on Designing of High-Performance Nanocomposite Nanofiltration Membranes for Pollutants Removal from Water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 101, 78–125, **2021**.
  23. Park N., Kwon B., Kim I.S., Cho J. Biofouling Potential of Various NF Membranes with Respect to Bacteria and Their Soluble Microbial Products (SMP): Characterizations, Flux Decline, and Transport Parameters, *Journal of Membrane Science*, 258, 43–54, **2005**.
  24. Farahbakhsh J., Vatanpour V., Khoshnam M., Zargar M., Recent Advancements in the Application of New Monomers and Membrane Modification Techniques for the Fabrication of Thin Film Composite Membranes: A Review, *Reactive & Functional Polymers*, 166, 105015, **2021**.
  25. Fallahnejad Z., Bakeri G., Ismail A.F., Overcoming the Tradeoff Between the Permeation and Rejection of TFN Nanofiltration Membranes Through Embedding Magnetic Inner Surface Functionalized Nanotubes, *Process Safety and Environmental Protection*, 165, 815–840, **2022**.
  26. Ahmad N.N.R., Ang W.L., Teow Y.H., Mohammad A.W., Hilal N., Nanofiltration Membrane Processes for Water Recycling, Reuse and Product Recovery Within Various Industries: A Review, *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102478, **2022**.
  27. Lau W.J., Ismail A.F., Goh P.S., Hilal N., Ooi B.S., Characterization Methods of Thin Film Composite Nanofiltration Membranes, *Separation & Purification Reviews*, 44, 135–156, **2014**.
  28. Li S., Wang X., Guo Y., Hu J., Lin S., Tu Y., Chen L., Ni Y., Huang L., Recent Advances on Cellulose-Based Nanofiltration Membranes and Their Applications in Drinking Water Purification: A Review, *Journal of Cleaner Production*, 333, 130171, **2022**.
  29. Francisco N.C., Harir M., Lucio M., Ribera G., Llado X.M., Rovira M., Caixach J., High-Field FT-ICR Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy to Characterize DOM Removal Through a Nanofiltration Pilot Plant, *Water Research*, 67, 154–165, **2014**.
  30. Teixeira M.R., Rosa M.J., Nystrom M., The Role of Membrane Charge on Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 265, 160–166, **2005**.
  31. Johnson D.J., Al Malek S.A., Al-Rashdi B.A.M., Hilal N., Atomic Force Microscopy of Nanofiltration Membranes: Effect of Imaging Mode and Environment, *Journal of Membrane Science*, 389, 486–498, **2012**.
  32. Hurwitz G., Guillen G.R., Hoek E.M.V., Probing Polyamide Membrane Surface Charge, Zeta Potential, Wettability, and Hydrophilicity with Contact Angle Measurements, *Journal of Membrane Science*, 349, 349–357, 2010.
  33. Epsztein R., DuChanois R.M., Ritt C.L., Noy A., Elimelech M., Towards Single-Species Selectivity of Membranes with Subnanometre Pores, *Nature Nanotechnology*, 15, 426–436, **2020**.
  34. Sutariya B., Karan S., A Realistic Approach for Determining the Pore Size Distribution of Nanofiltration Membranes, *Separation and Purification Technology*, 293, 121096, **2022**.
  35. Michaels A.S., Analysis and Prediction of Sieving Curves for Ultrafiltration Membranes-A Universal Correlation, *Separation and Purification Technology*, 15, 1305–1322, **1980**.
  36. Fu R.Y., Zhang, T., Wang, X.-M., Rigorous Determination of Pore Size Non-Uniformity for Nanofiltration Membranes by Incorporating the Effects on Mass Transport, *Desalination*, 549, 116318, **2023**.
  37. Bowen W.R., Mohammad A.W., Hilal N., Characterizations of Nanofiltration Membranes for Predictive Purposes-Use

- of Salts, Uncharged Solutes and Atomic Force Microscopy, *Journal of Membrane Science*, 126, 91–105, **1997**.
38. Rafique M.S., Tahir M.B., Rafique M., Shakil M., Photocatalytic Nanomaterials for Air Purification and Self-Cleaning, In Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications, Tahir M.B., Rafique M., Rafique M.S., Eds., In Micro and Nano Technologies, Elsevier: Amsterdam, *The Netherlands*, 203–219, **2020**.
39. Samavati Z., Samavati A., Goh P.S., Ismail A.F., Abdullah M.S., A Comprehensive Review of Recent Advances in Nanofiltration Membranes for Heavy Metal Removal from Wastewater, *Chemical Engineering Research and Design*, 189, 530–571, **2023**.
40. Pinem J.A., Wardani A.K., Aryanti P.T.P., Khoiruddin K., Wenten I.G., Hydrophilic Modification of Polymeric Membrane Using Graft Polymerization Method: A Mini Review, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 547, 012054, **2019**.
41. Jamil T.S., Mansor E.S., Abdallah H., Shaban A.M., Souaya E.R., Novel Anti Fouling Mixed Matrix CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> Nanofiltration Membranes for Heavy Metal Uptake, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3273–3282, **2018**.
42. Mkpuma V.O., Moheimani N.R., Fischer K., Schulze A., Ennaceri H., Membrane Surface Zwitterionization for An Efficient Microalgal Harvesting: A Review, *Algal Research*, 66, 102797, **2022**.
43. Guo C., Duan F., Zhang S., He, L., Wang M., Chen J., Zhang J., Jia, Q., Zhang Z., Du M., Heterostructured Hybrids of Metal–Organic Frameworks (MOFs) And Covalent–Organic Frameworks (COFs), *Journal of Materials Chemistry*, 10, 475–507, **2022**.
44. Pakizeh M., May P., Matthias M., Ulbricht M., Preparation and Characterization of Polyzwitterionic Hydrogel Coated Polyamide-Based Mixed Matrix Membrane for Heavy Metal Ions Removal, *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 49595, **2020**.
45. Elimelech M., Zhu, X., Childress A.E., Hong S., Role of Membrane Surface Morphology in Colloidal Fouling of Cellulose Acetate and Composite Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes, *Journal of Membrane Science*, 127, 101–109, **1997**.
46. Zhang W., Jiang F., Membrane Fouling in Aerobic Granular Sludge (AGS)-Membrane Bioreactor (MBR): Effect of AGS Size, *Water Research*, 157, 445–453, **2019**.
47. Huisman I.H., Pradanos P., Hernandez A., The Effect of Protein–Protein and Protein–Membrane Interactions on Membrane Fouling in Ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 179, 79–90, **2000**.
48. Rana D., Matsuura T., Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, 110, 2448–2471, **2010**.
49. Lee J., Kim I.S., Hwang M.H., Chae K.J., Atomic Layer Deposition and Electrospinning as Membrane Surface Engineering Methods for Water Treatment: A Short Review, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6, 1765–1785, **2020**.
50. Nikkola J., Sievanen, J., Raulio, M., Wei, J., Vuorinen, J., Tang C.Y., Surface Modification of Thin Film Composite Polyamide Membrane Using Atomic Layer Deposition Method, *Journal of Membrane Science*, 450, 174–180, **2014**.
51. Wang C., Chen Y., Hu X., Guo P., Engineering Novel High Flux Thin-Film Composite (TFC) Hollow Fiber Nanofiltration Membranes Via a Facile and Scalable Coating Procedure, *Desalination*, 526, 115531, **2022**.
52. Yadav D., Karki S., Ingole P.G., Current Advances and Opportunities in the Development of Nanofiltration (NF) Membranes in the Area of Wastewater Treatment, Water Desalination, Biotechnological and Pharmaceutical Applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108109, **2022**.
53. Karki S., Ingole P.G., Development of Polymer-Based New High Performance Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membranes by Vapor Phase Interfacial Polymerization for the Removal of Heavy Metal Ions, *Chemical Engineering Journal*, 446, 137303, **2022**.
54. Zhang X., Jin P., Xu D., Zheng J., Zhan Z.M., Gao Q., Yuan S., Xu Z.L., Bruggen B.V.D., Triethanolamine Modification Produces Ultra-Permeable Nanofiltration Membrane with Enhanced Removal Efficiency of Heavy Metal Ions, *Journal of Membrane Science*, 644, 120127, **2022**.
55. Han S., Li W., Xi H., Yuan R., Long J., Xu C., Plasma-As-

- sisted In-Situ Preparation of Graphene-Ag Nanofiltration Membranes for Efficient Removal of Heavy Metal Ions, *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127012, **2022**.
56. Yang Y., Wang S., Zhang J., He B., Li J., Qin S., Yang J., Zhang J., Cui Z., Fabrication of Hollow Fiber Nanofiltration Separation Layer with Highly Positively Charged Surface for Heavy Metal Ion Removal, *Journal of Membrane Science*, 120534, **2022**.
57. Kocanova V., Cuhorka J., Dusek L., Mikulasek P., Application of Nanofiltration for Removal of Zinc from Industrial Wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 75, 342–347, **2017**.
58. Yang W., Wang Y., Wang Q., Wu J., Duan G., Xu W., Jian S., Magnetically Separable and Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA Covalent Grafted By L-Cysteine Core-Shell Nanoparticles Toward Efficient Removal of Pb<sup>2+</sup>. *Vacuum*, 189, 110229, **2021**.
59. Mukherjee R., Mondal M., Sinha A., Sarkar S., De S., Application of Nanofiltration Membrane for Treatment of Chloride Rich Steel Plant Effluent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1–9, **2016**.

