

ساخت غشاهای PVDF/TiO₂ به روش رسوب‌گذاری کلوئیدی

سید محمد علی صفوی^۱، مریم توکل مقدم^{۲*} و فاطمه رکابدار^۳

۱- پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فرآوری نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- معاونت فناوری و روابط بین‌الملل، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۲۴

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی اثر اصلاح مشخصات سطحی غشای پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) بر عملکرد فیلتراسیون و کاهش گرفتگی غشا است. با توجه به خواص نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) در کاهش گرفتگی غشاهای پلیمری و به منظور توزیع بهتر این نانوذره در سطح غشا که به‌عنوان چالش اصلی در این حوزه مطرح است، غشا نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ در این پژوهش به روش رسوب‌گذاری کلوئیدی ساخته شد. از میان غشاهای تهیه شده به روش رسوب‌گذاری کلوئیدی، غشا تهیه شده در حمام انعقاد حاوی TiO₂ ۰/۰۵ g/L به‌عنوان غشا بهینه ارائه گردید. کاهش زبری برای غشای بهینه به میزان ۲۴/۴۳٪ و ۱۵٪ افزایش تراوش‌پذیری حاصل گردید. نتایج بررسی گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیت با BSA، حاکی از تأثیر مثبت روش رسوب‌گذاری کلوئیدی در توزیع نانوذرات در سطح غشا و کاهش گرفتگی غشاهای حاصله است. همچنین اثر اضافه کردن نانوذرات TiO₂ به روش رسوب‌گذاری کلوئیدی بر کاهش گرفتگی غشاها در بیوراكتور غشایی جهت تصفیه پساب پالایشگاه نفتی مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: غشا PVDF، رسوب‌گذاری کلوئیدی، گرفتگی، TiO₂، بیوراكتور غشایی.

مقدمه

ممانعت از چسبیدن سلول‌های میکروبی به سطح غشا پدیده سطحی است که با کاهش گرفتگی برگشت‌ناپذیر ارتباط دارد. سه پدیده سطحی آب‌دوستی، زبری و بار الکتریکی سطح غشا بر چسبیدن رسوبات به سطح غشا تأثیر می‌گذارند. از یک دیدگاه مواد به دو دسته آب‌دوست و آب‌گریز تقسیم می‌شوند. مواد آب‌دوست معمولاً دارای پیوندهای قطبی بوده و می‌توانند در تماس با مولکول آب آن را جذب کنند.

عامل اصلی در چسبندگی اولیه سلول‌های میکروبی به سطح غشا، برهم‌کنش‌های آب‌گریز و الکتروستاتیک^۱ است [۱]. بنابراین به‌منظور کاهش گرفتگی دو رویکرد ممانعت از چسبندگی اولیه سلول‌های میکروبی و از بین بردن سلول‌های چسبیده قابل طرح است. گاین و همکارانش نشان دادند که رویکرد اول مؤثرتر است [۱]. رویکرد

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

مذکور برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته پلیمری حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مطالعات زیادی انجام نشده است. تنها مرجع مورد استناد در این زمینه مقاله Teow و همکاران می‌باشد [۱۰]. در حمام انعقاد مقاله مذکور از اسید هیدروکلریک برای پایدارسازی نانوذرات در حمام انعقاد استفاده شده است لیکن اسید در ترکیب حمام انعقاد بر ساختار غشا بی‌تأثیر نیست. در این پژوهش با هدف توزیع بهتر نانوذرات از روش رسوب‌گذاری کلوئیدی با به کارگیری پراکنده ساز^۱ پلی کربوکسیلیک برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ استفاده شده و غشای تهیه شده به لحاظ عملکرد و رفتار گرفتگی مورد ارزیابی قرار گرفته است. استفاده از دیسپرسانت پلی کربوکسیلیک علاوه بر اینکه مزایای توزیع مناسب نانوذرات و پایداری آن در حمام انعقاد را فراهم می‌سازد مشکلی را در ساختار غشا ایجاد نمی‌کند. همچنین فلاکس غشاهای تهیه شده بهبود یافته است و این موضوع در تصفیه پساب‌های مورد نیاز صنعت نفت با استفاده از فرآیندهای غشایی حائز اهمیت است.

از موارد دیگر تفاوت این پژوهش با مقاله مذکور، بررسی رفتار گرفتگی، استحکام مکانیکی و زبری سطح غشاهای ماتریس آمیخته است که از موارد مهم ارزیابی غشاهای مورد استفاده در تصفیه پساب در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت است که در مقاله Teow به آن اشاره‌ای نشده است.

مواد و روش‌ها

مواد آزمایشگاهی

پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید^۲ PVDF و حلال دی متیل استامید^۴ DMAC با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت سیگما آلدریج آلمان خریداری شد.

اما مواد آب‌گریز برخلاف دسته قبل دارای پیوندهای غیر قطبی هستند. اتم‌های این مواد از طریق نیروی واندروالس یکدیگر را جذب می‌نمایند و می‌توانند با مولکول‌های آلی پیوند خوبی برقرار کنند، اما با آب و مواد قطبی پیوند برقرار نکرده و آب از سطح آن دور می‌شود. زبری^۱ نیز میزانی برای تعیین بافت سطح است و با تعیین میزان تغییرات عمودی بر سطح نسبت به سطح صاف واقعی تعیین می‌شود [۲]. بار سطحی غشا به دلیل ایجاد نیروهای الکترواستاتیک که سبب چسبیدن ذرات به سطح غشا می‌شوند از جمله پدیده‌های سطحی مؤثر بر گرفتگی به حساب می‌آید [۳].

به‌طور کلی اصلاح مشخصات سطحی غشاهای پلیمری با روش‌های گوناگون و اهداف مختلفی صورت می‌گیرد. لیکن عمده اصلاحات سطحی صورت گرفته بر غشاهای پلیمری در فرآیندهای تصفیه پساب با هدف کاهش گرفتگی صورت می‌گیرد. نانوذرات با دارا بودن خواص ویژه، با ورود به ساختار غشا و با اعمال تغییر در ساختار و خواص غشا، باعث اصلاح سطح آنها و کاهش گرفتگی می‌شوند [۴-۶]. نانوذرات اکسید فلزاتی از قبیل تیتانیوم، آلومینیم، زیرکونیم، سیلیس، آهن و روی از جمله پر کاربردترین نانوذرات استفاده شده در ساختار غشاها به شمار می‌روند [۴-۶]. چالش اصلی در حوزه به کارگیری نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در ماتریس غشا آگلومره شدن این نانو ذره در ماتریس غشا و عدم توزیع مناسب این نانوذره در سطح غشا مطرح است. با مطالعه مراجع قبلی استفاده از نانوذرات به روش اختلاط در روش وارونگی فازی مشکلاتی از قبیل کاهش فلاکس به دلیل مسدود شدن حفرات غشاهای پلیمری در نتیجه عدم توزیع مناسب این نانوذرات در ماتریس غشا ایجاد کرده است [۷-۹]. توضیح اینکه اگرچه ساخت غشاهای متخلخل به روش وارونگی فازی روش شناخته شده‌ای است ولی در زمینه استفاده از روش رسوب‌گذاری کلوئیدی در ترکیب با روش

1. Roughness

2. Dispersant

3. Polyvinylidene Fluoride

4. Dimethylacetamide

از سه سطح مقدار پراکنده ساز ۲۰ ppm، ۱۰۰ و ۵۰۰ تهیه و پایداری آن با استفاده از اندازه گیری پتانسیل زتا، ارزیابی شد. مقداری از پراکنده ساز به عنوان بهینه انتخاب گردید که پتانسیل زتای آن بزرگتر از ۳۰ باشد.

جدول ۱ درصد وزنی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حمام انعقاد جهت ساخت غشاهای نانوکامپوزیت TiO₂/PVDF به روش رسوب گذاری کلئیدی

نوع غشا	غلظت TiO ₂ در حمام انعقاد (g/L)
CM0	۰
CM1	۰/۰۱
CM2	۰/۰۵
CM3	۰/۱

ارزیابی غشاها

بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی غشاهای نانوکامپوزیت

به منظور مشاهده ساختار غشا عکس برداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ از سطح و سطح مقطع غشا، انجام شد. نمونه‌ها ابتدا با اتانول شستشو داده شد و پس از خشک شدن در دمای محیط برای عکس برداری از سطح مقطع در داخل نیتروژن مایع شکسته شده و سپس نمونه‌ها توسط دستگاه لایه نشانی با لایه‌ای از طلا پوشانده شدند. بعد از آن عکس‌های میکروسکوپی غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGAIII ساخت شرکت TESCAN از جمهوری چک انجام شد. حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و کیفیت پراکندگی آن در سطح غشا پلیمری، با استفاده از دستگاه^۸ EDX متصل به میکروسکوپ الکترونی مورد ارزیابی قرار گرفت.

حلال تری اتیل فسفات^۱ TEP با خلوص ۹۹/۹٪ و عامل حفره ساز پلی اتیلن گلیکول^۲ با جرم مولکولی ۲۰۰ g بر مول خریداری شده از شرکت مرک آلمان برای ساخت غشای نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (گرید^۳ P25، با اندازه ذرات ۲۱ nm و متشکل از حدود ۸۵٪ آناتاز^۴ و ۱۵٪ روتایل^۵) از شرکت سیگما آلد ریچ آلمان خریداری شد. همچنین سدیم پلی متاکریلات به عنوان عامل پراکنده ساز از شرکت ایرانی سیماب رزین تهیه شد. پساب خروجی واحد شناور سازی با هوای محلول^۶ تصفیه خانه پالایشگاه تهران به عنوان یک پساب نفتی حاوی آلاینده فنل به عنوان خوراک سامانه بیوراکتور غشایی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین لجن فعال مورد استفاده در بیوراکتور غشایی از جریان برگشتی حوضچه هوادهی واحد تصفیه بیولوژیکی پالایشگاه تهران تأمین گردید و با پساب مذکور خوراک دهی شد. به منظور بررسی حذف آلاینده فنل نیز خوراک سنتزی با غلظت ۱۰۰۰ ppm مورد استفاده قرار گرفت.

ساخت غشا

به منظور تهیه غشا به روش رسوب گذاری کلئیدی، محلول پلیمری متشکل از PVDF (درصد وزنی پلیمر ۱۵٪) با نسبت مخلوط حلال TEP به DMAc با نسبت حجمی ۶۰ به ۴۰ و PEG با جرم مولکولی ۲۰۰ دالتون و میزان ۵٪ وزنی (بر اساس تحقیقات قبلی [۱۱]) تهیه شد و نانوذرات TiO₂ براساس جدول ۱ و با استفاده از درصد بهینه از پراکنده ساز پلی متاکریلات سدیم در سوسپانسیون نانوذره TiO₂ و آب به عنوان حمام انعقاد در نظر گرفته شد. سپس مقدار کافی از محلول پلیمری بر روی صفحه شیشه‌ای ریخته و با کاردک فیلم کش تنظیم شده در ضخامت ۲۵۰ μm با سرعت ۴ cm/s با استفاده از فیلم کش اتوماتیک کشیده شد. فیلم غشایی تهیه شده به روش فوق بلافاصله در حمام انعقاد حاوی سوسپانسیون نانوذره TiO₂ و آب قرار گرفت. به منظور تعیین میزان بهینه پراکنده ساز، سوسپانسیون ۰/۰۵ g.L⁻¹ TiO₂ با استفاده

1. Triethyl phosphate
2. Polyethylene glycol
3. Grade
4. Anatase
5. Rutile
6. Dissolved Air Flotation (DAF)
7. Scanning Electron Microscopy
8. Energy dispersion of X-Ray

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) * 8\eta * l * Q}{\varepsilon * A * \Delta P}} \quad (2)$$

بررسی مقاومت مکانیکی غشاهای نانوکامپوزیت

ویژگی‌های مکانیکی (استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه پارگی) غشاهای ساخته شده توسط دستگاه کشش تک محوری Zwick/Roell مدل Z030 ساخت آلمان، اندازه‌گیری شد. سرعت کشش ۱۰ mm/min و فاصله دو چنگک ۱/۵ cm تنظیم گردید. اندازه‌گیری‌ها در دمای محیط (۲۰ تا ۲۲°C) با نمونه‌های به‌صورت لایه نازک انجام شد. ابعاد قطعه غشایی ۵ در ۱ cm در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری پتانسیل زتا

آزمایش‌های مربوط به اندازه‌گیری پتانسیل زتا توسط دستگاه Nano Zeta Meter ساخت شرکت Malvern انگلستان انجام گرفت.

بررسی زبری سطح با میکروسکوپ نیروی اتمی

نظر به اهمیت پارامترهای زبری سطح در گرفتگی غشاهای پلیمری، سطح غشاهای تهیه شده در این پژوهش با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۵ (AFM) مدل SMENA-B, NT-MDT ساخت کشور روسیه ارزیابی شد. بدین منظور نمونه‌های غشایی به ابعاد ۳ در ۳ cm تهیه و سطحی به اندازه ۵ در ۵ μm با وضوح ۲۵۶ پیکسل و سرعت اسکن ۵ Å/S مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهایی از قبیل زبری متوسط^۶ که مقدار متوسط ارتفاع سطح نسبت به صفحه مرجع می‌باشد و زبری مجذور متوسط ریشه^۷ که به‌وسیله انحراف معیار داده‌ها محاسبه می‌شود به ترتیب از معادلات ۳ و ۴ محاسبه می‌شوند [۱۲] که در آن مقدار متوسط Z در ناحیه مورد نظر، Z_i مقدار فعلی Z و N تعداد نقاط در ناحیه مورد بررسی می‌باشد.

اندازه‌گیری زاویه تماس

به منظور تعیین میزان آبدوستی غشا زاویه تماس بین سطح خشک غشا و قطره آب دیونیزه با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس Model CA-VP, Kyowa ساخت شرکت ژاپنی Interface Science اندازه‌گیری و ارزیابی گردید. در این روش نمونه غشا صفحه‌ای توسط گیره‌هایی به‌صورت کاملاً مسطح در زیر سرنگ ایجاد کننده قطره در مقابل دوربین مخصوص قرار گرفت. سپس توسط یک پمپ پیستونی قطره مورد نظر با حجم حدود ۲ تا ۳ μL از آب مقطر توسط سرنگ ایجاد شده و بر روی سطح غشا انداخته شد. بعد از ۶ ثانیه از زاویه قطره با سطح غشا توسط دوربین مخصوص، عکس‌برداری و زاویه تشکیل شده توسط نرم‌افزار^۱ اندازه‌گیری شد. به منظور کاهش خطای آزمایش، برای هر نمونه متوسط اندازه‌گیری ۴ بار تکرار و میانگین گزارش شده است.

اندازه‌گیری تخلخل غشا

تخلخل (ε) غشا براساس روش وزنی^۲ به‌صورت فرمول ۱ محاسبه می‌شود [۱۱]:

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w \cdot A \cdot l} \quad (1)$$

در اینجا m_۱ وزن نمونه خیس غشا و m_۲ وزن نمونه خشک غشا (g) که نمونه خشک از قرار دادن نمونه مورد نظر غشا در آن در دمای ۶۰ °C به مدت ۲۴ hr تهیه می‌شود، دانسیته آب ۰/۹۹۸ g/cm^۳، A، سطح مؤثر غشا (cm^۲) که در اینجا سطح مؤثر غشا ۴ cm^۲ است، l ضخامت غشا μm می‌باشد.

تعیین اندازه حفرات غشا

جهت تعیین اندازه حفرات غشا از رابطه گروت الفورت^۳ براساس فرمول ۲ استفاده شد [۱۱]. در فرمول، r_m متوسط شعاع حفره (μm)، ε تخلخل، η ویسکوزیته آب (۸/۹ × ۱۰^{-۴} Pas)، l ضخامت غشا (m)، Q حجم آب تراوش یافته بر واحد زمان (m^۳s^{-۱})، A، سطح مؤثر غشا (m^۲) و ΔP فشار انتقالی غشا^۴ می‌باشد.

1. microscope image processing software (Image J, NIH-freeware version)

2. Gravimetric

3. Guerout – Elford – Ferry

4. Transmembran Pressure

5. Atomic Force Microscopy

6. Average Roughness

7. Root Mean Square Roughness

آن جایی که تغییر pH محلول ممکن است موجب افزایش میزان گرفتگی غشاها شود و نیروهای بین مولکولی، بین مولکول‌های پروتئین و غشا غالب شود، و این ممکن است موجب کاهش عملکرد غشا شود، در تمام آزمایش‌ها pH محلول پروتئینی را با استفاده از محلول بافر فسفات (IM, PBS) در مقدار ۷/۴ ثابت نگاه داشته شد. شار محلول پروتئینی (J_p) با استفاده از رابطه ۵ محاسبه شد. به منظور ارزیابی قابلیت مقاومت گرفتگی غشاها، نسبت بازیابی شار^۵ (FRR) با استفاده از رابطه ۶ محاسبه شد [۱۴].

$$FRR (\%) = \left(\frac{J_{w2}}{J_{w1}} \right) \times 100 \quad (۶)$$

که در این رابطه J_{w1} شار آب خالص (L/m^2h) و J_{w2} شار آب خالص (L/m^2h) بعد از تمیز کردن غشا است. هرچه مقدار FRR% بالاتر باشد، غشا قابلیت تمیز شدن و بازیابی بیشتری دارد.

میزان دفع غشا

میزان دفع BSA توسط غشا با استفاده از رابطه ۷ به دست می‌آید:

$$R (\%) = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \right] \times 100 \quad (۷)$$

که در این رابطه C_p غلظت پروتئین در جریان عبوری از غشا و C_f غلظت پروتئین در جریان خوراک است که برای به دست آوردن آنها از اسپکتوفتومتر^۶ UV (Shimadzu UVmini-1240) استفاده شد [۱۵]. بعد از آزمایش فلاکس محلول پروتئینی، غشاها با آب دیونیزه دو مرتبه شسته می‌شوند و سپس شار آب خالص غشا شسته شده با استفاده از رابطه ۷ محاسبه می‌گردد. **آزمون عملکرد غشا در بیوراکتور غشایی**

به منظور بررسی عملکرد غشاهای نانو کامپوزیتی بهینه و مقایسه آن با غشا بدون نانوذرات، این غشاها در سامانه بیوراکتور مشابه سامانه استفاده شده در مقاله توکل مقدم و همکاران [۱۶] مورد بررسی قرار گرفت.

$$S_a = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}| \quad (۳)$$

$$S_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N |Z_i - Z_{avg}|}{N}} \quad (۴)$$

آزمون‌های فیلتراسیون و بررسی گرفتگی غشاهای نانو کامپوزیت

برای اندازه‌گیری تراوش‌پذیری و میزان دفع غشاهای اولترافیلتراسیون از یک سیستم جریان عرضی^۱ مشابه سامانه مقاله رزاقی و همکاران [۱۳] استفاده شد. این سیستم در مقیاس آزمایشگاهی شامل مخزن، پمپ، شیرها، تنظیم‌کننده فشار و یک سل غشا است. سطح موثر غشا در سل آزمایش $33/3 \text{ cm}^2$ بود.

اندازه‌گیری تراوش‌پذیری

قبل از ارزیابی غشاها در سیستم جریان عرضی، برای متراکم کردن غشا با اندازه مورد نظر در سیستم قرار داده شده و به مدت یک ساعت در اختلاف فشار (TMP) 200 kPa و با دبی 10 L/min تحت فشار قرار گرفت. پس از آن تراوش‌پذیری غشا با عبور آب دیونیزه از غشا فشرده شده، تعیین گردید. شار آب خالص^۲ غشاها در حالت پایدار و ثابت توسط سیستم مذکور در فشار 100 kPa و در دبی ورودی $L/6 \text{ min}$ و در دمای اتاق، انجام شد. شار آب خالص (تراوش‌پذیری) با استفاده از فرمول ۵ محاسبه می‌شود:

$$J_{w1} = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (۵)$$

که در این رابطه J_{w1} شار آب خالص (L/m^2h)، حجم جریان عبوری از غشا (L)، A مساحت غشا (m^2) و Δt زمان نفوذ (h) است. برای کاهش خطا هر محاسبه شار ۳ بار تکرار شد.

ارزیابی گرفتگی غشا و به دست آوردن مقاومت غشاها

پس از محاسبه شار آب خالص، آزمایش تعیین میزان شار محلول حاوی پروتئین برای بررسی گرفتگی غشاها انجام شد، که این محلول پروتئینی از حل کردن پروتئین سرم آلبومین (BSA)^۳ در محلول بافر فسفات تهیه شد که غلظت پروتئین در آب در تمام آزمایش‌ها در 1 g/L ثابت نگه داشته شد. از

1. Cross Flow System

2. Pure Water Flux

3. Bovine Serum Albumin

4. Phosphate Buffer Saline

5. Flux Recovery Ratio

6. UV Spectrophotometry

TiO₂ را در سطح غشاها تأیید می‌کند و همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانوذرات در حمام انعقاد، تجمع آنها در سطح مشهودتر است و در برخی قسمت‌ها توده‌ای شدن نانوذرات رخ داده است. نتایج مشابه توسط توو و همکاران گزارش شده است [۱۰]. در مقایسه با سایر نمونه‌ها، غشا CM2 که در حمام انعقاد ۰/۰۵ g.L⁻¹ TiO₂ تهیه شد، توزیع بهتری از نانو ذرات نشان می‌دهد. توو و همکارانش برای پایداری سوسپانسیون‌های TiO₂ از محلول اسید هیدروکلریک استفاده و ادعا کردند با استفاده از حمام انعقاد اسیدی با غلظت ۰/۰۱ g.L⁻¹ TiO₂ و استفاده از حلال DMAC بهترین توزیع نانوذرات را در سطح غشا مشاهده کرده‌اند.

حضور نانوذرات TiO₂ بر سطح غشا، با طیف سنجی EDX که در شکل ۲ نشان داده شده است، تأیید گردید. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک مشاهده شده در محدوده ۴/۵ KeV به عنصر Ti و پیک در محدوده ۰/۷ KeV به فلئور مربوط می‌شود که از ساختار PVDF ناشی می‌شود. مقادیر کمی TiO₂ بر سطح غشاهای نانوکامپوزیت در جدول ۵، ارائه شده است. افزایش مقدار TiO₂ بر سطح غشا، در غلظت ۰/۱ g.L⁻¹ شکل‌گیری آگلومره مشاهده شده در تصاویر SEM را تأیید می‌کند.

همچنین مشخصات پساب مورد استفاده و شرایط عملیاتی بیوراکتور در جداول ۲ و ۳ ارائه شده است.

نتایج و بحث

پایداری TiO₂ در حمام انعقاد

نتایج اندازه‌گیری زتا پتانسیل سوسپانسیون g.L⁻¹ ۰/۰۵ از نانوذرات TiO₂ جهت تعیین مقدار بهینه پراکنده‌ساز پلی متاکریلات سدیم در جدول ۴ نشان داده شده است. بر این اساس سوسپانسیون TiO₂ در غلظت پراکنده‌ساز ۱۰۰ ppm بیشترین پایداری را دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تعیین نسبت بهینه پراکنده‌ساز، در پایداری سوسپانسیون نانوذرات بسیار با اهمیت است و افزایش نامناسب مقدار آن بر پایداری اثر نامطلوب دارد. توضیح اینکه پراکنده‌ساز از یک طرف با کاهش کشش سطحی، نیروی بین مولکولی آب را تضعیف کرده و در یک محدوده مناسب باعث پایداری سوسپانسیون می‌گردند. از طرف دیگر به دلیل ماهیت دوگانه‌ای که دارد از دنباله غیرقطبی جذب سطح نانو ذرات شده و مانع از چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شوند [۱۷].

بررسی مورفولوژی غشا و آنالیز EDX

تصاویر SEM از سطح غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده به روش رسوب‌گذاری کلونیدی در شکل ۱ نشان داده شده است. تصاویر به‌وضوح حضور نانوذرات

جدول ۲ مشخصات پساب خروجی واحد DAF پالایشگاه تهران.

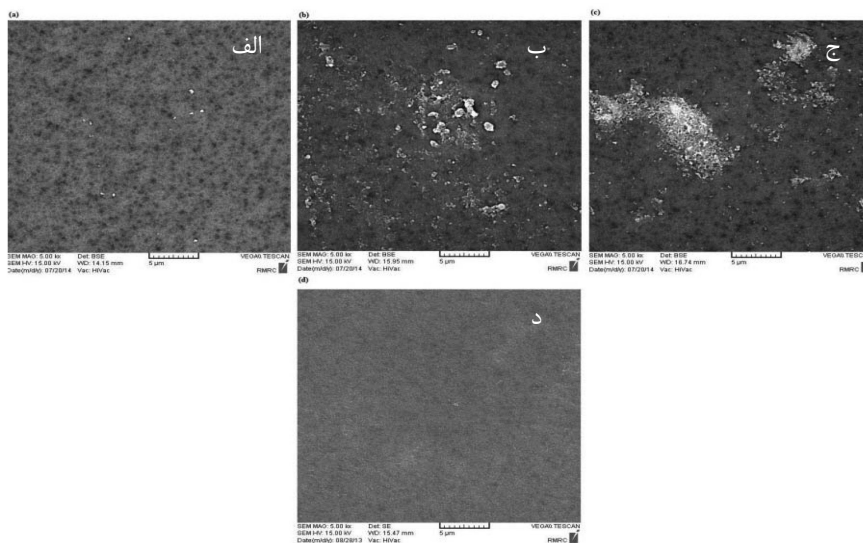
Turbidity (NTU)	TSS (mg.L ⁻¹)	TOC (mg.L ⁻¹)	NO ⁻² (mg.L ⁻¹)	NO ⁻³ (mg.L ⁻¹)	PO ₄ ⁻³ (mg.L ⁻¹)	Oli & Grease (mg.L ⁻¹)	BOD5 (mg/L as O ₂)	Phenols (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)
۹۵	۲۳۰	۱۳۸	۲۹/۱	۱۳۲/۱	۹۳	۱۹	۱۱۲	۴۲۴	۳۴۳

جدول ۴ پتانسیل زتای سوسپانسیون‌های TiO₂.

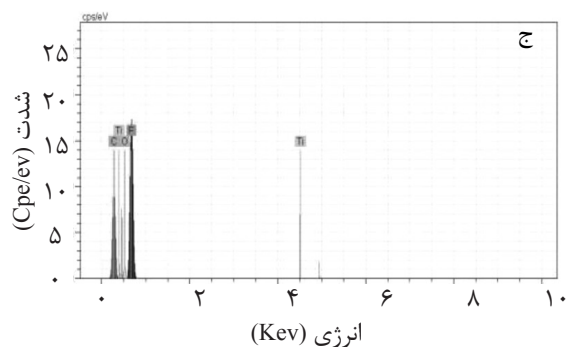
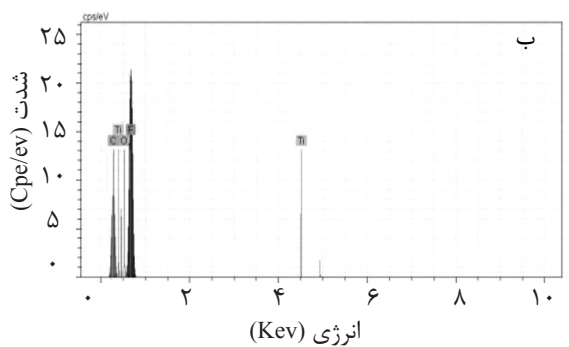
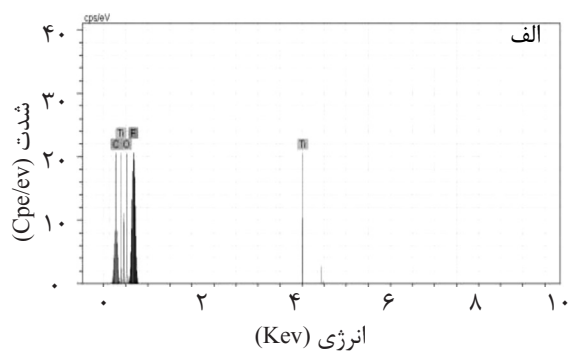
مقدار مطلق پتانسیل زتا (mV)	مقدار پراکنده‌ساز (ppm)	سوسپانسیون
۱۶/۶	۰/۰	N0
۲۶/۵	۲۰	N20
۵۰/۸	۱۰۰	N100
۲۵/۷	۵۰۰	N500

جدول ۳ شرایط عملیاتی بیوراکتور غشایی.

مقدار	پارامتر
۹۰۰۰ mg/L	MLSS
۷۰-۱۰۰ day	SRT
۲۵-۲۸ h	HRT



شکل ۱ تصاویر SEM غشاهای تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی با الف) (ب) ۰/۰۱، (ج) ۰/۰۵، (د) ۰/۱ TiO_2 در حمام انعقاد.



شکل ۲ طیف EDX غشاهای تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی با الف) (ب) ۰/۰۱، (ج) ۰/۰۵ گرم بر لیتر TiO_2 در حمام انعقاد.

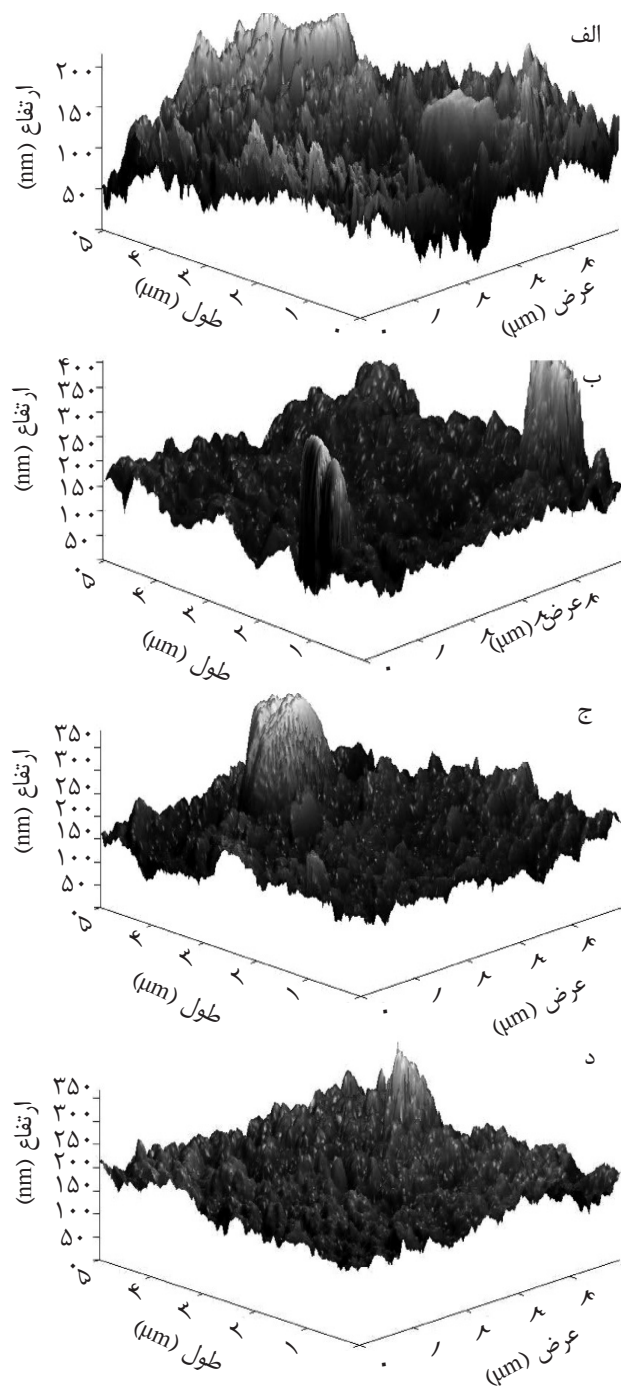
جدول ۵ ترکیب عناصر طیف EDX سطح غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی.

غشا	٪ وزنی اجزا			
	کربن (C)	اکسیژن (O)	فلوئور (F)	تیتانیوم (Ti)
CM0	۳۳/۰۰	۶/۳۷	۶۰/۶۳	۰/۰۰
CM1	۲۶/۵۷	۵/۱۹	۶۸/۱۳	۰/۱۱
CM2	۲۶/۴۰	۴/۸۹	۶۸/۵۹	۰/۱۲
CM3	۲۹/۶۳	۵/۲۲	۶۴/۲۸	۰/۸۷

و پس از آن با افزایش بیشتر TiO₂ تا غلظت ۱ g.L⁻¹ افزایش می‌یابد. این امر به علت ایجاد تجمع نانوذرات در غلظت‌های بالای نانوذرات در حمام انعقاد که احتمال رسوب نانو ذرات بیشتر است، می‌باشد. البته در مورد غشا TiO₂ تهیه شده در حمام انعقاد با ۰/۰۵ g.L⁻¹ TiO₂ توزیع مناسب نانو ذرات در سطح غشا، سبب شده است در مجموع سطح صاف‌تری برای غشا ایجاد و کاهش قابل ملاحظه‌ای به میزان ۲۴/۴۳٪ مشاهده شود. همچنین مقادیر زبری غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده به روش اختلاط نیز در جدول ۶ ارائه شده است. سایر مشخصات غشاهای تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی در جدول ۷ ملاحظه می‌شود، آب‌دوستی غشاهای PVDF تهیه شده با استفاده از مخلوط حلال و عامل حفره‌ساز پلی اتیلن گلیکول، نسبتاً کم و میزان زاویه تماس ۷۰/۵° است. اضافه کردن نانوذرات TiO₂ باعث کاهش زاویه تماس و بهبود آب‌دوستی غشاهای تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی می‌شود که البته میزان کاهش زاویه تماس با چگونگی توزیع نانو ذرات در سطح غشا متناسب است. به عبارت بهتر، پراکندگی مناسب نانوذرات در حمام انعقاد سبب توزیع بهتر نانو ذرات در سطح غشا و بهبود آب‌دوستی می‌شود. در اینجا نیز میزان نانوذرات بر این توزیع تأثیرگذار است و در غشا CM2 با توجه به توزیع بهتر نانوذرات که قبلاً در تصاویر SEM نیز تأیید شد، بهبود آب‌دوستی مشهودتر است.

بررسی زبری سطح

آنالیز AFM برای ارزیابی اثر اضافه کردن نانوذرات TiO₂ در حمام انعقاد بر زبری سطح غشاهای نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۳، تصویر سه بعدی سطح غشاهای تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی در حمام انعقاد حاوی غلظت‌های مختلف TiO₂ را نشان می‌دهد. محققین در مطالعات مختلف، پارامترهای زبری سطح و آب‌دوستی غشا را به‌عنوان فاکتورهای تعیین‌کننده در چسبندگی سلول‌ها دانسته‌اند و کاهش زبری سطح را زمینه‌ساز کاهش گرفتگی بیولوژیکی می‌دانند [۱۸]. کاهش زبری سطح غشا از طریق پوشش‌دهی با نانوذرات TiO₂ برای بهبود خواص ضد گرفتگی توسط ژو و همکارانش گزارش شده است [۱۹]. کاهش زبری سطح غشاهای پلیمری به واسطه استفاده از نانو ذرات TiO₂ و بهبود خواص ضد گرفتگی در مراجع پیشین گزارش شده است [۲۰ و ۲۱]. تنش‌های سطحی بین ماکرومولکول‌های پلیمری و نانوذرات TiO₂، آرایش بهتری را برای ماکرومولکول‌ها ایجاد می‌کند و به‌ویژه در حالتی که میزان نانوذرات کم است، ساختار متراکم‌تر و سطح صاف‌تری را ایجاد می‌کند. در پژوهش حاضر با توجه به اینکه با اصلاح سطحی غشا، هدف کاهش گرفتگی برگشت‌ناپذیر است که عمدتاً به واسطه ذرات ریز رسوبات ایجاد می‌گردد، بنابراین کاهش زبری به نفع کاهش گرفتگی در نظر گرفته شده است. بر این اساس، زبری سطح غشاهای نانوکامپوزیت در این پژوهش، با افزایش غلظت TiO₂ در حمام انعقاد در ابتدا کاهش یافته



شکل ۳ تصاویر AFM از غشاهای نانوکامپوزیت (الف) (ب، ۰/۰۱، ج) (د، ۰/۰۱، ۰/۰۵) در حمام انعقاد.

جدول ۶ مقادیر زبری غشاهای نانوکامپوزیت.

نوع غشا	میزان TiO_2 * (% وزنی)	S_q (nm)	S_a (nm)	روش به‌کارگیری TiO_2
PVDF	۰/۰	۲۴/۹۳	۳۱/۳	رسوب‌دهی کلوئیدی
	۰/۰۱	۱۹/۲۵	۲۷/۱۸	
	۰/۰۵	۱۸/۸۴	۲۴/۶۸	
	۰/۱	۲۲/۱۵	۲۷/۸۰	

*مقدار TiO_2 در حمام انعقاد

جدول ۷ خواص غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده به روش رسوب گذاری کلئیدی.

غشا	تخلخل (%)	قطر متوسط حفرات (nm)	مقاومت مکانیکی (MPa)	زاویه تماس (°)	تراوش پذیری آب خالص (L/m ² .h.bar)	میزان دفع BSA (%)
CM0	۷۸/۰۹	۶۲/۷۵	۲/۸۹	۷۰/۵۳	۷۶/۸	۸۲/۴۶
CM1	۷۹/۱۵	۵۶/۳۷	۲/۵۳	۶۹/۴	۷۶/۵۸	۹۲/۴۵
CM2	۸۵/۸۶	۵۸/۴۸	۲/۶۴	۶۴/۵۷	۸۷/۹۴	۹۲/۶۵
CM3	۸۵/۳۸	۵۳/۷۶	۲/۴۷	۷۱/۵	۷۰/۶۷	۹۴/۸۷

نمونه غشا، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. به طور کلی تراوش پذیری غشا، در ۳۰ min اول به تدریج کاهش می یابد تا به یک مقدار پایدار برسد. همان طور که در شکل قابل مشاهده است، کاهش تراوش پذیری با زمان برای غشاهای نانوکامپوزیت، به دلیل تمایل کمتر سطح غشا به جذب BSA، کمتر است. نتایج کاهش تراوش پذیری برای غشاها، با پارامترهای زیری و زاویه تماس که در جداول ۶ و ۷ ارائه شد، هم خوانی دارد. حضور نانوذرات TiO₂ بر سطح غشا، از جذب یا رسوب BSA بر سطح غشا جلوگیری می کند و با ممانعت از گرفتگی، باعث افزایش تراوش پذیری غشا می شود. به دلیل قابلیت بالای خوراک برای ایجاد گرفتگی در غشا، تراوش پذیری پایدار BSA برای غشا خالص، ۵۶٪ کاهش نسبت به تراوش پذیری اولیه نشان می دهد. این در حالی است که مقادیر متناظر برای غشای نانوکامپوزیت CM2 در حدود ۴۰٪ است. بنابراین میزان گرفتگی به واسطه حضور نانوذرات TiO₂ کاهش یافته است.

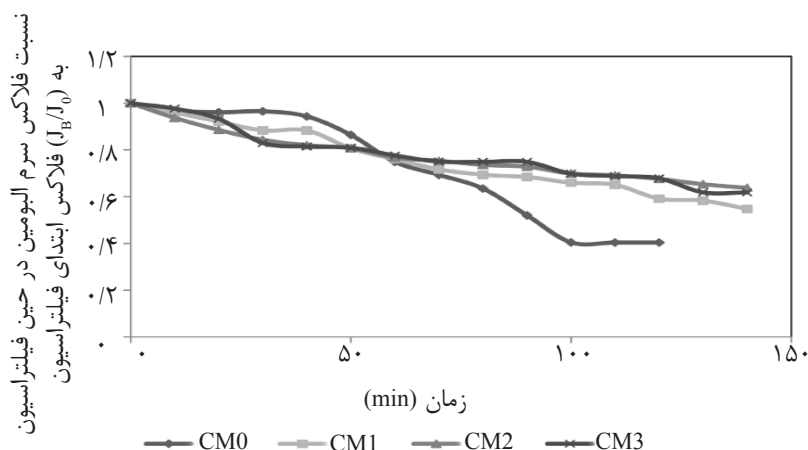
آنالیز گرفتگی

مقاومت گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ با استفاده از محلول BSA (۱ g.L⁻¹) ارزیابی شد. شکل ۵، اثر نانو ذرات TiO₂ را بر تراوش پذیری آب خالص و تراوش پذیری BSA غشاهای PVDF تهیه شده از مخلوط حلال، نشان می دهد. به منظور تعیین میزان بازیابی تراوش پذیری، نتایج اندازه گیری تراوش پذیری آب خالص بعد از شستشوی غشا نیز در شکل ۵ نشان داده شده است که حاکی از بازیابی بهتر تراوش پذیری غشا CM2 است.

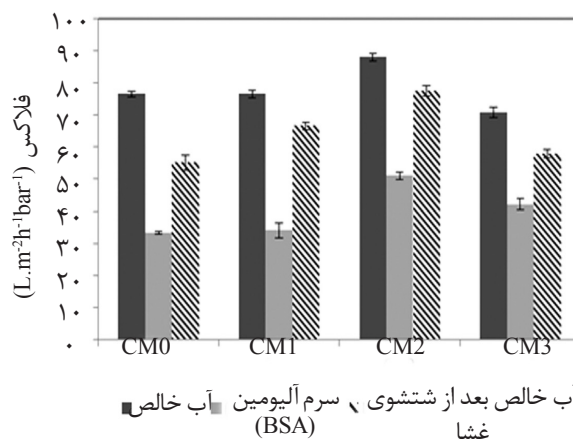
تخلخل غشاهای تهیه شده نیز در جدول ۷ ارائه شده است. با توجه به اینکه در حضور نانو ذرات TiO₂، غشاها ظرفیت پذیرش حجم آب بیشتری دارند، بنابراین تخلخل غشاهای حاوی نانو ذرات از غشا خالص بیشتر است. همچنین خواص مکانیکی نانوذرات TiO₂ باعث افزایش مقاومت مکانیکی غشاها با افزایش نانو ذرات TiO₂ می شود که در جدول ۷ نشان داده شده است.

بررسی عملکرد فیلتراسیون غشاهای نانوکامپوزیت

بر اساس داده های جدول ۷ تراوش پذیری آب خالص غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ در مقایسه با غشاهای PVDF خالص، بیشتر است. بیشترین تراوش پذیری آب خالص مربوط به غشا CM2، به مقدار ۸۷/۹۴ L.m⁻².h⁻¹ است. به طور کلی در نتیجه افزایش تخلخل و بهبود آب دوستی، تراوش پذیری آب خالص افزایش یافته است. نتایج حاکی از این است که با افزایش تخلخل به واسطه استفاده از مقدار ۱ g.L⁻¹ / ۰/۰۵٪ وزنی در حمام انعقاد، تراوش پذیری غشا حدود ۱۵٪ افزایش یافته است. همان طور که وینگ لی و همکارانش اشاره کرده اند، این افزایش به دلیل تسهیل عبور مولکول های آب به واسطه حضور نانوذرات TiO₂ در ماتریس غشا است [۲۲]. لیکن علت کاهش تراوایی با افزایش بیشتر نانوذرات TiO₂ را میتوان نفوذ تجمع نانوذرات در حمام انعقاد و وارد شدن توده های آنها در حین نفوذ آب به ساختار غشا دانست که باعث بسته شدن حفرات غشا می شود. عملکرد غشا در فیلتراسیون BSA نیز در قالب نسبت تراوش پذیری BSA تراوش یافته در حین فیلتراسیون به تراوش پذیری ابتدای فیلتراسیون (J_B/J₀) برای هر



شکل ۴ فلاکس بر حسب زمان غشاهای تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی.



شکل ۵ آنالیز گرفتگی غشاهای تهیه شده به روش رسوب گذاری کلوئیدی.

پساب سنتزی، حذف آلاینده موجود در آن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی امکان حذف فنل در تحقیقات می‌تواند به‌عنوان معیاری از امکان‌سنجی تصفیه پساب‌های حاوی مواد آروماتیکی یا پالایشگاهی به روش بیولوژیکی در نظر گرفته شود. برای این کار از سه نقطه، خوراک ورودی، بیوراکتور و همچنین ارلن خلاء عمل نمونه‌گیری انجام پذیرفت. میزان غلظت فنل در خوراک ورودی به بیوراکتور حاوی غشا CM0، حدود ۱۰۰۰ ppm می‌باشد. این مقدار در بیوراکتور پس از حذف بیولوژیکی حدود ۱۲۵ ppm است و با تغییر ناچیز این مقدار در آب تصفیه شده بعد از غشا حدود ۱۱۵ ppm می‌باشد. اما برای غشای CM2 با وارد شدن خوراک با غلظت ۱۰۰۰ ppm، غلظت فنل در بیوراکتور و پس از حذف بیولوژیکی به حدود ۱۱۰ ppm رسیده است.

به منظور ارزیابی رفتار گرفتگی غشا، مقاومت گرفتگی غشاها محاسبه و نتایج در جدول ۸ ارائه شده است.

بررسی عملکرد غشا بهینه در فیلتراسیون لجن فعال پالایشگاهی

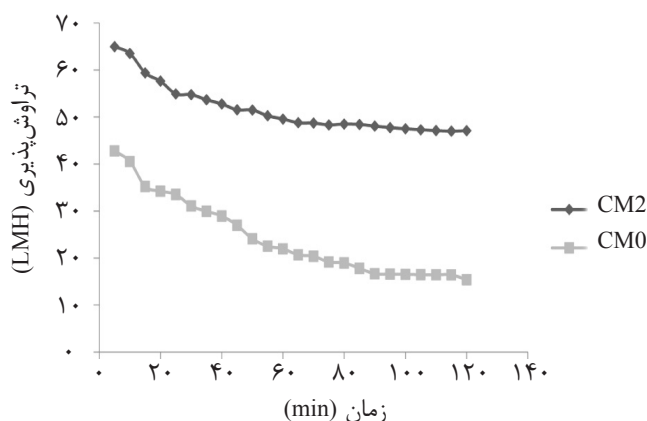
در این بخش دو غشای CM0 و CM2 از نظر قابلیت فیلتراسیون لجن فعال حوضچه هوادهی پالایشگاه تهران در MLSS برابر ۹۰۰۰ mg/L مورد ارزیابی قرار گرفت و کاهش فلاکس با زمان در دو غشا مذکور با یکدیگر مقایسه شد که در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، غشای نانوکامپوزیت CM2 در شرایط مشابه با غشای UF، دارای فلاکس پایای بالاتری است.

بررسی میزان حذف آلاینده فنل

برای مطالعه عملکرد بیوراکتور غشایی در تصفیه

جدول ۸ مقاومت‌های گرفتگی برای غشاهای تهیه شده به روش رسوب‌گذاری کلونیدی.

غشا	نرخ بازیابی تراوش پذیری (%)	R _m (×10 ¹² m ⁻¹)	R _f (×10 ¹² m ⁻¹)	R _{irr} (×10 ¹² m ⁻¹)	R _f (×10 ¹² m ⁻¹)
CM0	۷۲/۰۲	۴/۷۰	۴/۲۶	۱/۸۳	۱۰/۷۸
CM1	۸۶/۸۵	۴/۷۰	۵/۱۳	۰/۷۱	۱۰/۵۴
CM2	۸۸/۱۳	۴/۰۹	۲/۴۱	۰/۵۵	۷/۰۵
CM3	۸۲/۰۰	۵/۰۹	۲/۳۳	۱/۱۲	۸/۵۵



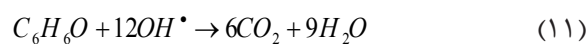
شکل ۶ مقایسه روند تغییرات تراوش پذیری غشای CM2 و CM0 با زمان.

باعث تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده فنل شده است. با افزودن TiO₂ در ساختار غشا رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود که باعث افزایش میزان حذف فنل خواهد شد.

نتیجه‌گیری

با هدف توزیع مناسب نانوذرات TiO₂ بر سطح غشا PVDF روش رسوب گذاری کلونیدی با استفاده از پراکنده‌ساز پلی کربوکسیلیک تهیه شد و به لحاظ عملکرد و رفتار گرفتگی مورد ارزیابی قرار گرفت. توزیع بهینه نانو ذرات در نمونه‌های غشایی تهیه شده در حمام انعقاد ۰/۰۵ g.L⁻¹ TiO₂ و بیشترین پایداری سوسپانسیون آبی ۰/۰۵ g.L⁻¹ از نانوذرات TiO₂ با استفاده از مقدار ۱۰۰ ppm پراکنده‌ساز پلی متاکریلات سدیم حاصل گردید. کاهش زبری برای غشای بهینه به میزان ۲۴/۴۳٪ و ۱۵٪ افزایش تراوش پذیری برای غشا تهیه شده به روش رسوب‌گذاری کلونیدی با استفاده از ۰/۰۵ g.L⁻¹ TiO₂ در حمام انعقاد گزارش گردید. نتایج بررسی گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیت

پس از عبور از غشا این مقدار به‌طور میانگین به حدود ۷۰ mg/L می‌رسد. بنابراین غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ بر میزان حذف فنل تأثیرگذار بوده است. این تأثیر غشا بر حذف آلاینده می‌تواند ناشی از حضور TiO₂ در سطح غشا باشد. توضیح اینکه شوکه و همکارانش در مطالعه‌ای به منظور بررسی اثر منبع تابش بر تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از نانوذرات TiO₂ نشان دادند که تجزیه فتوکاتالیستی مذکور، در مجاور نور مرئی (مثلاً نور خورشید) و حتی با درصدی کمتر در تاریکی نیز امکان پذیر است [۲۳]. رادیکال هیدروکسیل براساس مکانیزم زیر باعث تجزیه فتوکاتالیستی فنل در سطح غشا نانوکامپوزیت می‌شود [۲۴-۲۵]:



بنابراین غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ در بیوراکتور غشایی پژوهش حاضر، تحت نور مرئی

بیوراكتور غشایی و مقایسه میزان حذف فنل در غشای حاوی TiO_2 و غشای فاقد این نانو ذره، حاکی از تاثیر مثبت به کارگیری TiO_2 در کاهش گرفتگی غشا در بیوراكتور غشایی و حذف آلاینده فنل است.

با BSA، حاکی از تأثیر مثبت روش رسوب‌گذاری کلوئیدی در توزیع نانوذرات در سطح غشا و کاهش گرفتگی غشاهای حاصله است. همچنین بررسی عملکرد فیلتراسیون لجن فعال پالایشگاهی در

مراجع

- [1]. Nguyen T., Roddick F. A. and Fan L., "Biofouling of water treatment membranes," *Membranes*, Vol. 2, pp. 804-840, 2012.
- [2]. Wang Q., Wang Z., Wang J. and Wu Z., "Antifouling behaviours of PVDF/nano- TiO_2 composite membranes revealed by surface energetics and quartz crystal microbalance monitoring," *RSC Adv.*, Vol. 4, pp. 43990-43998, 2014.
- [3]. Rana D. and Matsuura T., "Surface modifications for antifouling membranes," *Chem. Rev.*, Vol. 110, pp. 2448-2471, 2010.
- [4]. Kochkodan V., Johnson D. J. and Hilal N., "Polymeric membranes: Surface modification for minimizing (bio) colloidal fouling," *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 206, pp. 116-140, 2014.
- [5]. Kim J. and Van der Bruggen B., "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment," *Environ. Pollut.*, Vol. 158, pp. 2335-2349, 2010.
- [6]. Ng L. Y., Mohammad A. W., Leo C. P. and Hilal N., "Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review," *Desalination*, Vol. 308, pp. 15-33, 2013.
- [7]. Damodar R.A., You S.-J. and Chou H., "Study the self-cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO_2 entrapped PVDF membranes," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 172, pp. 1321-1328, 2009.
- [8]. Wang Q., Wang Z., Wang J. and Wu Z., "Antifouling behaviours of PVDF/nano- TiO_2 composite membranes revealed by surface energetics and quartz crystal microbalance monitoring," *RSC Adv.*, Vol. 4, pp. 43990-43998, 2014.
- [9]. Song H., Shao J., He Y., Liu B. and Zhong X., "Natural organic matter removal and flux decline with PEG- TiO_2 -doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis," *J. Membr. Sci.*, Vol. 405-406, pp. 48-56, 2012.
- [10]. Teow Y.H., Ahmad A. L., Lim J. K. and Ooi B. S., "Preparation and characterization of PVDF/ TiO_2 mixed matrix membrane via in situ colloidal precipitation method," *Desalination*, Vol 295, pp. 61-69, 2012.
- [11]. Tavakolmoghadam M., Rekabdar F., Hemmati M. and Mohammadi T., "Poly(vinylidene fluoride) membrane preparation and characterization: Effects of mixed solvents and PEG molecular weight," *J. of Pet. Sci. and Technol.*, Vol. 6, Issue 2, pp. 11-12, 2016.
- [12]. Khuble K. C., Feng C. Y. and Matsuura T., "Synthetic polymeric membranes characterization by Atomic Force Microscopy," *Springer Laboratory Manuals in Polymer Science*, 2007.
- [13]. Razzaghi M. H., Safekordi A. A., Tavakolmoghadam M., Rekabdar F. and Hemmati M., "Morphological and

- separation performance study of PVDF/CA blend membranes,*” J. Membr. Sci., Vol. 470, pp. 547-557, 2014.
- [14]. Espinasse B. and Bachin P., “*On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration,*” Desalination, 146, 91-96, 2002.
- [15]. Tiranuntakul M., Jegatheesan V. and Schneider P. A., “*Assessment of critical flux in a pilot scale membrane bioreactor,*” Bioresour. Technol. Vol. 102, No. 9, pp. 5370-5374, 2011.
- [16]. Tavakolmoghadam M., Mohammadi T., Hemmati M. and Naeimpour F., “*Surface modification of PVDF membranes by sputtered TiO₂,*” Desalin. Water Treat. J., Vol. 57, No. 8, pp. 3328-3338, 2016.
- [۱۷]. سعیدی م.، غفاریان ح. و فرچپور ص.، “کشش سطحی معیاری برای محاسبه غلظت مؤثر ماده فعال سطحی آنیونی در پایداری سوسپانسیون،” سومین همایش علوم و فناوری مواد فعال سطحی و صنایع شوینده، تهران، ۱۳۹۱
- [18]. Le-Clech P. and Jefferson B., “*Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor.*” J. Membr. Sci., Vol. 227, pp. 81-93, 2003.
- [19]. Zhu B., Hu Y., Kennedy S., Milne N., Morris G., Jin W., Gray S. and Duke M., “*Dual function filtration and catalytic breakdown of organic pollutants in wastewater using ozonation with titania and alumina membranes,*” J. Membr. Sci. Vol. 378, Issue 1-2, pp. 61-72, 2011.
- [20]. Kim J. and Van der Bruggen B., “*The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment,*” Environ. Pollut., Vol. 158, Issue 7, pp. 2335-2349, 2010.
- [21]. Porter D.D. and Maurer P. H., “*Modified bovine serum albumin, the effect of ultraviolet irradiation on the immunochemical properties,*” Photochem. Photobiol. Vol. 1, No. 2, pp. 91-96, 1962.
- [22]. Weiyong L., Sun X., Wen C., Lu H. and Wang Z., “*Preparation and characterization of poly(Vinylidene fluoride)/TiO₂ hybrid membranes,*” Front. Environ. Sci. Eng. Vol. 7, pp. 492–502, 2013.
- [23]. Shawabkeh R.A., Khashman O. and Bisharat G., “*Photocatalytic degradation of phenol using Fe-TiO₂ by different illumination Sources,*” Int. J. Chem., Vol. 2, No. 2, pp. 10-18, 2010.
- [24]. Lifongo L. L., Bowden D. J. and Brimblecombe P., “*Photodegradation of haloacetic acids in water,*” Chemosphere, Vol. 55, No. 3, p. 467, 2004.
- [25]. Gondal M. A. and Seddigi Z., “*Laser-induced photo-catalytic removal of phenol using n-type WO₃ semiconductor catalyst,*” Chem. Phys. Let., Vol. 417, Issue 1-3, p. 124, 2006 .