

## key words

Nanocomposite

Ultrafiltration

Osmosis Membrane Bioreactor

Modified Titanium Oxide

Wastewater Treatment

# Fabrication of nanocomposite membrane based on polysulfone and modified Titanium oxide nanoparticles and its performance in industrial wastewater treatment using osmotic membrane bioreactor process

Ahmadreza Zahedipour<sup>1</sup>, Dryoush Emadzadeh<sup>1\*</sup>, Mehdi Faramarzi<sup>1</sup>, Amir Mansourizadeh<sup>1</sup>, Abdolmohammad Ghaedi<sup>2</sup>

1-Department of Chemical Engineering ,Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

2-Department of Chemistry,Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

## Abstract

**Research subject:** Osmosis membrane bioreactor is one of the best industrial wastewater treatment methods. The main advantage of using osmosis process is its operation at low hydraulic pressures which has a better performance in removing pollutants and low energy consumption than other methods.

**Research approach:** In this research, Nano porous Titanium dioxide powder with a specific surface area and anatase wall was synthesized through a thermal process using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant directing agent and a pore-creating agent. Ultrafiltration nanocomposite membranes were made using modified titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) (MT) and polysulfone (PSf) by phase the inversion method. The morphology and structure of the prepared membranes and nanoparticles were investigated using by atomic fourier transforms infrared spectroscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). In this research, bovine serum albumin (BSA) was used as simulated wastewater for the feed solution. The fabricated ultrafiltration membranes were tested in osmosis membrane bioreactor (OMBR) system due to lower energy and fouling. 0.6 % solution of poly (sodium 4-styrene sulfonate) was used as an osmotic solution. Comparative separation performance and antifouling properties of both nanocomposites in several analyzes such as water contact angle measurement, pure water flux and filtration of different concentrations of bovine serum albumin solution. BSA and fouling resistance have been investigated.

**Main results:** The results that Due to the addition of MT nanoparticles to the polymer matrix, the hydrophilicity and surface energy of the membrane increased, which led to the improvement of the membrane performance. The membrane containing 1% titanium oxide nanoparticles showed the best result. For example, for feeding with a concentration of 200 ppm, the water flux increased from 20 to 38.5 L/ m<sup>2</sup> h, and the percentage of returning lethal solution decreased from 19.6 to 30 g/ m<sup>2</sup> h. The flux recovery in this membrane was 96%, which indicates the antifouling property of the modified nanocomposite membrane.

\*To whom correspondence should be addressed:  
D.Emadzadeh322@gmail.com

# ساخت غشای نانوکامپوزیتی بر پایه پلی سولفون و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده و بررسی عملکرد آن در تصفیه فاضلاب های صنعتی با استفاده از فرایند بیوراکتور غشایی اسمزی

احمد رضا زاهدی پور<sup>۱</sup>، داریوش عمادزاده<sup>۱\*</sup>، مهدی فرامرزی<sup>۱</sup>، امیر منصوری زاده<sup>۱</sup>،  
عبدالمحمد قایدی<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران.

۲- گروه شیمی کاربری، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران.

## چکیده

**موضوع تحقیق:** بیوراکتور غشایی اسمزی یکی از بهترین روش های تصفیه فاضلاب های صنعتی است. مزیت اصلی استفاده از فرایند اسمزی عمل کردن آن در فشارهای پایین هیدرولیکی است که عملکرد بهتری در حذف آلاینده ها و مصرف انرژی پایین نسبت به روش های دیگر دارد.

**روش تحقیق:** در این تحقیق نانوذرات حفره دار دی اکسید تیتانیوم با سطح ویژه و دیواره آناتاز از طریق فرایند گرمایی با استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) به عنوان عامل هدایت کننده سطح فعال و عامل ایجادکننده منافذ، سنتز شد. غشاهای نانوکامپوزیت اولترافیلتراسیون با استفاده از دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده (TiO<sub>2</sub>) و پلی سولفون (PSf) به روش وارونگی فازی ساخته شدند. ریخت شناسی و ساختار غشاهای به دست آمده و نانوذره توسط میکروسکوپ الکترون روبشی (FESEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از محلول خوراک آلبومین سرم گاوی (BSA) به عنوان فاضلاب شبیه سازی شده استفاده شد. غشاهای اولترافیلتراسیون ساخته شده به ترتیب در سامانه بیوراکتور غشایی اسمزی (OMBR) به دلیل انرژی و رسوب کمتر مورد آزمایش قرار گرفتند. محلول ۰/۶٪ پلی (سدیم ۴- استایرن سولفونات) به عنوان محلول اسمزی مورد استفاده قرار گرفت. عملکرد جداسازی مقایسه ای و خواص ضد رسوب هر دو جهت نانوکامپوزیت های ساخته شده در تجزیه و تحلیل های متعددی مانند اندازه گیری زاویه تماس با آب، شار آب خالص و تصفیه غلظت های متفاوتی از محلول آلبومین سرم گاوی (BSA) و مقاومت در برابر رسوب مورد بررسی قرار گرفته است.

**نتایج اصلی:** نتایج نشان می دهد که به دلیل افزودن نانوذرات MT به بستر پلیمری، آب دوستی و انرژی سطح غشا افزایش یافت که منجر به بهبود عملکرد غشا شد. غشای حاوی ۱٪ نانوذره اکسید تیتانیوم بهترین نتیجه را نشان داد. به عنوان مثال برای خوراک با غلظت ۲۰۰ ppm فلاکس آب از  $h.L/m^2$  ۲۰ تا  $h.L/m^2$  ۳۸/۵ (افزایش یافت و همچنین درصد محلول کشنده بازگشتی نیز از ۳۰ تا  $h.g/m^2$  ۱۹/۶) کاهش یافت. بازیابی فلاکس در این غشا ۹۶ درصد بود که نشان دهنده خاصیت ضد رسوبی غشای نانوکامپوزیت اصلاح شده است.

## پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای  
سال ششم، شماره ۳، نسخه ۱  
پاییز ۱۴۰۱، صفحه ۷۳-۶۱

## کلمات کلیدی

نانوکامپوزیت  
اولترافیلتراسیون  
بیوراکتور غشایی اسمزی  
اکسید تیتانیوم اصلاح شده  
تصفیه فاضلاب

\*مسئول مکاتبات:

D.Emadzadeh322@gmail.com

## ۱ مقدمه

تقاضا برای آب شیرین روز به روز در سطح جهان به سرعت در حال افزایش است. با این حال، منابع آب شیرین بسیار محدود است و تخمین زده می شود که نیم میلیارد نفر در تمام طول سال در معرض کمبود شدید آب قرار دارند. بنابراین، ضروری است که آب تا حد امکان با هر روشی از فناوری های پیشرفته تصفیه آب مانند جذب، انعقاد و لخته سازی، فرایند جداسازی غشایی و غیره بازیافت شود [۱]. رشد سریع صنایع آلاینده مانند داروسازی، تقطیر، نساجی و صنایع معدنی و همچنین افزایش استانداردهای زندگی، جمعیت انسانی و شهرنشینی منجر به تولید فاضلاب های سمی و حاوی آلاینده های خطرناک شده است [۲].

فاضلاب مملو از مواد آلی سمی و پیچیده برای محیط زیست مضر است. حذف ترکیبات سمی و خطرناک از فاضلاب های صنعتی جهت حفاظت از منابع طبیعی موضوع حائز اهمیت بوده و امکان استفاده مجدد از این فاضلاب و همچنین امکان صرفه جویی در مصرف آب شیرین و طبیعی را در راستای اولویت توسعه پایدار و حفاظت از محیط زیست فراهم می سازد [۳].

فرایند اسمزی توسط اختلاف فشار اسمزی در غشای نیمه تراوا هدایت می شود، نیازی به فشار هیدرولیکی ندارد یا فشار هیدرولیکی پایینی دارد، و بنابراین نسبت به فرایندهای غشایی تحت فشار، انرژی کمتری نیاز دارد. علاوه بر این، اسمزی توانایی مطلوبی برای حذف انواع مختلف آلودگی، مانند آلودگی فلزات سنگین [۴]، آلاینده های جدید [۵] و رنگ [۶] را دارد.

فرایند اسمزی به عنوان مرحله پیش تصفیه ایده آل در بسیاری از فرایندهای غشایی برای شیرین ساز آب و تصفیه فاضلاب استفاده می شود [۷]. با این حال، باتوجه به ظرفیت بالایی که فرایند اسمزی از خود نشان داده است می تواند برای کمک به حل کمبود آب موثر باشد. و برای دستیابی به اجرای موفق این فناوری باید بر چالش های زیادی از جمله شار محلول کشنده برگشتی (J<sub>b</sub>)، پلاریزاسیون غلظتی داخلی (ICP)، پلاریزاسیون غلظتی خارجی (ECP)، رسوب زدایی، مقاومت مکانیکی غشای ضعیف، شار پایین (J<sub>w</sub>) و هزینه زیاد برای بازیابی آب از محلول کشنده غلبه کرد [۸]. این عوامل باعث شد تحقیقات بیشتری در زمینه توسعه و پیاده سازی فرایند جداسازی غشای اسمزی صورت بگیرد. تلاش های مختلفی برای پیشرفت بیشتر فناوری اسمزی به منظور به دست آوردن جایگاه اصلی در صنعت آب و فاضلاب صورت گرفته است [۹].

در استفاده از بیوراکتور و غشای اسمزی، بیوراکتور اسمزی مزایای بیشتری نسبت به بیوراکتور معمولی دارد [۱۰]. بیوراکتور اسمزی می تواند با حداقل انرژی نسبت به بیوراکتور معمولی برای تولید آب خروجی با

کیفیت بالا بهتر عمل کند. که این را می توان به دو عامل تقسیم کرد: مصرف انرژی پایین و کاهش گرفتگی. فرایند OMBR نیاز به انرژی کمتری از سایر فرایندهای MBR دارند؛ علاوه بر این، کاهش گرفتگی غشایی سهم قابل توجهی در صرفه جویی انرژی دارد. در نهایت، OMBR می تواند میزان فرایند پس تصفیه بیوراکتورها را با تولید پساب های با کیفیت بالاتر کاهش دهد. از آنجایی که غشای اسمزی در فرایند OMBR استفاده می شود می تواند همه ذرات و مواد کلوئیدی و ترکیبات آلی و یونه ها را دفع کند [۱۱]. بنابراین فرایند اسمزی، به عنوان فناوری جدید جداسازی مبتنی بر غشا، برای کاربردهای مانند نمک زدایی [۱۲]، تولید برق [۱۳] و تصفیه فاضلاب [۱۴] مورد توجه قرار گرفته است.

در میان غشاهای پلیمری، غشاهای پلی سولفون (PSF) به علت پایداری فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و هیدرولیکی به طور گسترده ای برای تصفیه فاضلاب های صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. اصلاح غشاهای PSF فرصتی مناسب برای بهبود عملکرد آن ها در تصفیه فاضلاب است [۱۵].

یکی از عامل های مهم در سامانه OMBR، انتخاب محلول کشنده DS مناسب است. محلول کشنده باید فشار اسمزی بالاتری نسبت به محلول خوراک داشته باشد. عامل دیگر قابلیت دسترسی به فرایند مناسب جهت تغلیظ مجدد محلول کشنده پس از رقیق شدن آن در فرایند اسمزی است. در این مطالعه، محلول پلی (سدیم ۴- استاتین سولفونات) به دلیل حلالیت بالای خود و امکان تغلیظ مجدد نسبتاً آسان تا رسیدن به غلظت های بالا با استفاده از فرایند اولترافیلتراسیون انتخاب شده است [۱۶].

سیرین پونگ و همکاران سنتز و ساختار غشاهای کامپوزیتی نازک ساخته شده از بستر نانوکامپوزیت / PSF GO TiO<sub>2</sub> برای فرایند اسمزی مورد بررسی قرار داده اند که نتایج نشان داد آب دوستی سطحی و زبری زیر لایه PSF پس از اضافه کردن نانوذرات افزایش پیدا کرده است. و شار آب عبوری از غشای اسمزی با استفاده از غشای TFC افزایش یافت [۱۷]. کائو و همکاران مطالعاتی را درباره غشاهای کامپوزیتی PVDF با نانوذرات TiO<sub>2</sub> در اندازه های مختلف انجام داده اند. آن ها دریافتند نانوذرات کوچک تر می توانند خاصیت مقاومت در مقابل رسوب را در غشای PVDF به میزان قابل توجهی بهبود بخشند [۱۸].

رحیم پور و همکاران غشای جدید PVDF با خاصیت ضد رسوب و ضد باکتریایی را با استفاده از سولفوردار کردن پلی سولفون (SPES) و نانوذرات TiO<sub>2</sub> با حضور پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به عنوان تشکیل دهنده حفره در محلول ریخته گری به روش وارونگی فازی ساختند که نتایج نشان داده است که خواص ضد رسوب غشاها با تغییر سطح غشا از آب گریز به آب دوست پس

است. پس از ۳۰ دقیقه هم زدن، مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد، سپس برای تصفیه هیدروترمال به اتوکلاو با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد منتقل شد. پس از ۷۲ ساعت، پودرهای حاصل در دمای اتاق خنک شده سپس با سانتریفوژ بازیابی شدند، با آب و اتانول شسته و سپس در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. برای حذف مواد آلی و بهبود تبادل یونی با مخلوط کردن پودرهای سنتز شده با محلول آب و اتانول (نسبت مولی ۱ : ۱) کلرید سدیم تحت هم‌زدن به مدت ۵ ساعت انجام شد. مواد جامد حاصل با آب و اتانول شسته و سپس در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. نمونه‌های آماده شده به ترتیب در دمای مختلف به مدت ۶ ساعت کلسیون شدند تا به ترتیب تبلور را با سرعت حرارت ۲ درجه سانتی‌گراد بهبود بخشند [۲۰].

### ۲-۳ تهیه غشای نانوکامپوزیتی

در این پژوهش، برای تهیه غشا از روش وارونگی فازای استفاده شد. با استفاده از مقادیر ثابت، PSF و PVP و غلظت‌های مختلف حلال NMP چهار نوع غشا ساخته شدند که در جدول ۱ نشان داده شده است. غشای اول بدون اضافه کردن نانوذرات آماده شد. ابتدا غلظت مشخص شده از حلال NMP در ظرفی ریخته شد و سپس مقدار تعیین شده ثابت PVP به آن افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه برای حل شدن مخلوط شد و به محلول مورد نظر از نانوذره اکسید تیتانیوم اضافه شد پس از آن مقدار از پیش تعیین شده PSF تحت همزن مکانیکی شدید به محلول اضافه شد، و محلول در زمان ۱۲ ساعت و دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد در دستگاه اولتراسونیک گذاشته شد، تا گازدایی شود

جدول ۱ ترکیب غشاهای تعبیه شده با مقدار بارگیری‌های مختلف

Table 1: The composition of embedded membranes with the amount of different loadings

PSF Membrane	PSf (wt.%)	PVP (wt.%)	NMP (wt.%)	TiO <sub>2</sub>
MT0(control)	17.5	0.5	82.0	0.0
MT-0.5	17.5	0.5	81.5	0.5
MT-1	17.5	0.5	81	1
MT-2	17.5	0.5	80.0	2

و حباب‌های هوای به دام افتاده حذف شوند. سپس محلول با استفاده از میله شیشه‌ای بر روی صفحه شیشه‌ای ریخته‌گری شد و غشای ساخته شده در دمای محیط درون حمام انعقاد آبی قرار گرفت تا وارونگی فازای رخ دهد و غشا را از صفحه شیشه‌ای جدا کند و آن را به حمام آب دیگر انتقال دهد. تا هرگونه ذرات باقی ماده حذف و جداسازی شوند. غشاهای PSF بر اساس بارگزاری NC به نام‌های MT0 کنترل، MT-۰/۵، MT-۱،

از افزودن TiO<sub>2</sub> در محلول ریخته‌گری بهبود یافت [۱۹]. در این کار تحقیقاتی هدف ساخت غشا نانوکامپوزیتی اولترافیلتراسیون با افزودن اکسید تیتانیوم اصلاح شده و پلی سولفون (PSf) جهت تصفیه فاضلاب‌های صنعتی با استفاده از بیوراكتورغشایی اسمزی است. دلیل اصلی استفاده از نانوذره، افزایش آبدوستی سطح غشا و کاهش رسوب غشاها در بیوراكتورغشایی اسمزی است. آنالیزهای میکروسکوپ الکترون روبشی (FESEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) به منظور شناسایی اکسید تیتانیوم اصلاح شده و غشای ساخته شده و همچنین عملکرد غشاها از نظر شار آب خالص، نسبت بازیابی شار و حذف محلول حاوی آلبومین سرم گاوی (BSA) مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

### ۲ مواد و روش‌ها

#### ۲-۱ مواد

در این پژوهش، از پلی سولفون (PSF, Udel P-1700) شرکت Solvay جرم مولکولی ۳۵۰۰ گرم بر مول به‌عنوان پلیمر و از پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP, K۳۰) و ان-متیل-۲-پیرولیدون (NMP, Purity ۹۵٪) به ترتیب به‌عنوان حلال و افزودنی از شرکت سیگما آلدریج، برای تهیه غشا استفاده شد. از سولفات تیتانیوم (Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>۲</sub>) ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید (CTAB ≤ ۹۸٪) شرکت سیگما آلدریج برای سنتز نانوذرات اکسید تیتانیوم استفاده شد. همچنین آلبومین سرم گاوی (BSA, ۱۳۲ kDa) به‌عنوان فاضلاب شبیه‌سازی شده و محلول پلی‌سدیم ۴-استایرن سولفونات (PSS, ۷۰ kDa) شرکت سیگما آلدریج به‌عنوان محلول اسمزی استفاده شد.

### ۲-۲ روش تهیه نانوذرات اکسید تیتانیوم

فرایند سنتز برای تهیه نانوذرات اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال انجام شد. ابتدا ۱/۱۴۰۲ گرم سولفات تیتانیوم (Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>۲</sub>) در ۳/۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. محلول به‌دست آمده تحت هم‌زدن به محلول ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید (CTAB) اضافه شد. جرم مولی ۱۰۰ : ۰/۱۲ : ۱ : H<sub>2</sub>O : CTAB : Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>۲</sub>

۲-MT مشخص شدند.

## ۲-۴ سامانه بیوراكتور غشایی اسمزی

شکل ۱ مختصری از تنظیمات سامانه بیوراكتور غشایی اسمزی را نشان می‌دهد، در سامانه بیوراكتور اسمزی، سل با جریان متقاطع طراحی شده و سطح موثر غشا در سل ۱۴ سانتی متر مربع است. دمای محلول‌ها ۲۵ درجه سانتی‌گراد و محلول خوراک و محلول اسمزی با استفاده از دو پمپ در سامانه گردش داده شده است. برای به دست آوردن شار از دو ترازوی دیجیتالی در زیر مخزن‌ها استفاده شده است. شار آب (jv (L/m<sup>2</sup> h) نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$j_v = \frac{\Delta V}{A_m \Delta t} = \frac{\frac{\Delta m}{\rho}}{A_m \Delta t} \quad (1)$$

که در این رابطه  $\Delta V$  تغییر حجم خوراک،  $A_m$  سطح موثر غشا (برحسب مترمربع) و  $\Delta t$  زمان نفوذ (برحسب ساعت)،  $\Delta m$  تغییرات وزن محلول اسمزی و  $\rho$  چگالی خوراک است. شار محلول کشنده‌ی برگشتی (h j<sub>s</sub> (L/m<sup>2</sup>) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$J_s = \frac{\Delta(C_T \cdot V_T)}{A_m \cdot \Delta t} \quad (2)$$

که در این رابطه  $\Delta V$  تغییر حجم خوراک،  $A_m$  سطح موثر غشا (برحسب مترمربع) و  $\Delta t$  زمان نفوذ (برحسب ساعت)،  $\Delta C$  تغییرات غلظت است. پلاریزاسیون غلظت داخلی (ICP) به مقدار S بستگی دارد با توجه به معادلات loeb و همکاران برای فرایند اسمزی می‌توان نوشت:

$$J_v = \frac{D}{S} \left[ \ln \frac{A \cdot \pi_{draw} + B}{A \cdot \pi_{feed} + J_v + B} \right] \quad (3)$$

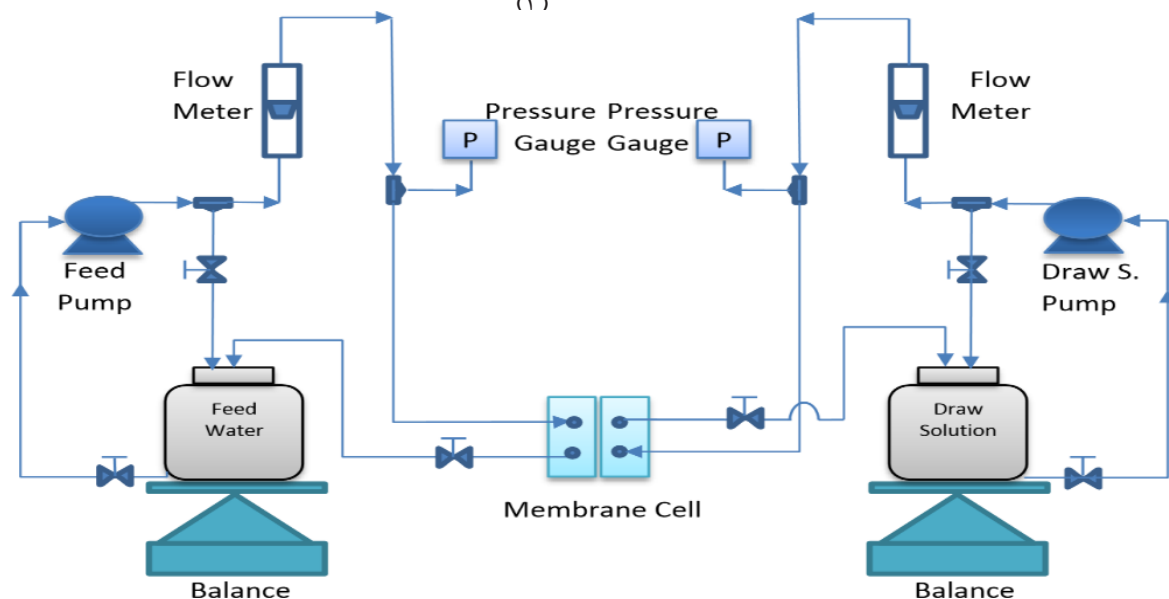
که در این رابطه D ضریب پخش آب، S مقداری تجربی،  $\pi_{draw}$  فشار اسمزی محلول غلیظ،  $\pi_{feed}$  فشار اسمزی محلول خوراک است. A و B به ترتیب میزان نفوذپذیری آب و محلول کشنده است [۲۱].

آزمایش‌ها با استفاده از واحد بیوراكتور غشایی اسمزی با جریان متقاطع در سل تهیه شده است. در این آزمایش چون ماهیت مواد فاضلاب و لجن مواد آلی رسوب‌پذیر هستند و باعث از بین رفتن غشا می‌شود بر اساس تاریخچه‌ی این کار و مقالات چاپ شده، از آلومین سرم گاوی (BSA) به عنوان فاضلاب شبیه‌سازی شده، جایگزین لجن و فاضلاب (محلول خوراک) استفاده شد و از ۰/۶٪ (styrene-sulfonate-۴ poly(sodium محلول اسمزی استفاده شد. زیرا ذرات آن بزرگ هستند و از غشای اولترافیلتراسیون عبور نمی‌کنند.

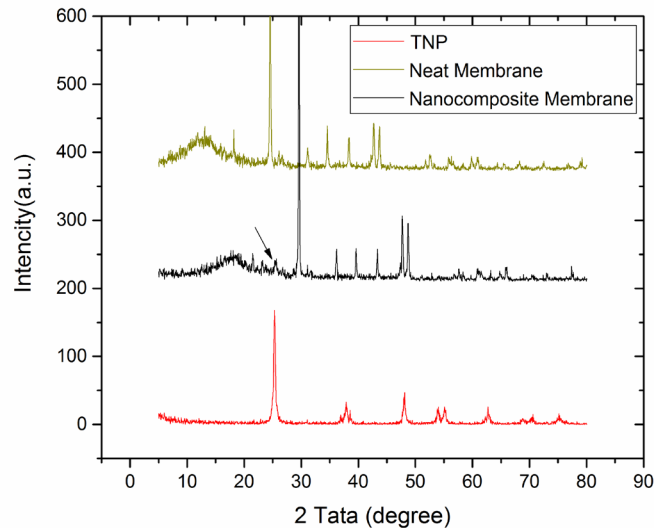
## ۲-۵ آزمایش‌های رسوبی غشاهای

آزمایش‌های رسوبی با استفاده از واحد تصفیه با جریان متقاطع تهیه شد در آزمایشگاه با استفاده از سامانه بیوراكتور اسمزی انجام شد. پس از اینکه تصفیه آب خالص برای مدت ۶۰ دقیقه انجام شد، جریان خوراک به سمت محلول پساب (BSA) عوض می‌شود و ۱۰ دقیقه بعد از تعویض جریان، اندازه‌گیری محلول نفوذ کرده از غشا (kg/m<sup>2</sup>h) j<sub>p</sub> آغاز می‌شود. پس از تصفیه محلول پساب برای مدت ۲۱۰ دقیقه، غشا با جریان یافتن آب مقطر بدون وارد کردن هیچ فشاری برای مدت ۳۰ دقیقه شسته می‌شود. سپس آزمایش تصفیه آب خالص به مدت ۶۰ دقیقه دیگر انجام می‌شود. بنابراین زمان کل تصفیه برابر ۳۷۰ دقیقه در نظر گرفته می‌شود. نسبت بازیابی جریان (FRR) را می‌توان بدین ترتیب تعریف کرد [۲۲].

(۴)



شکل ۱ طرح‌واره جریان در دستگاه بیوراكتور غشایی اسمزی  
Fig 1: Flow schematic in osmosis membrane bioreactor



شکل ۲ XRD ساختار بلوری نانوذرات MT، غشای کنترل و نانوکامپوزیت  
Fig 2: XRD diagram of crystal structure of MT nanoparticles, control membrane and nanocomposite

$\rho$  چگالی آب،  $W_w$  وزن غشای خیس شده و  $W_d$  وزن غشای خشک است.

### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱ شناسایی غشا

ریخت‌شناسی و ساختار غشا و اثر نانوذرات اکسیدتیتانیوم بر روی غشا و خصوصیات سطح غشاهای سنتز شده توسط دستگاه‌های (XRD)، (FESEM) و (TEM) مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفتند.

شکل (۲) نشان‌دهنده الگوی XRD مربوط به TNP (نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم)، غشای خالص و غشای اصلاح شده با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و پلی سولفون است. برای TNP مقادیر زوایایی پراش برجسته در مقادیر  $25^\circ$ ،  $38^\circ$ ،  $47^\circ$ ،  $55^\circ$  و  $63^\circ$  مربوط به فاز بلوری آناتاز دی‌اکسیدتیتانیوم است. برای غشای خالص مقادیر زوایایی پراش برجسته شامل مقادیر  $25^\circ$ ،  $31^\circ$ ،  $25^\circ$ ،  $35^\circ$ ،  $41^\circ$  و  $45^\circ$  است. برای غشای اصلاح شده با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و پلی سولفون مقادیر زوایایی پراش برجسته در مقادیر  $25^\circ$  (تضعیف شده)،  $30^\circ$ ،  $35^\circ$ ،  $41^\circ$ ،  $45^\circ$  و  $51^\circ$  ظاهر شده است. پیک اصلی و شاخص (بلندترین پیک) که نشان‌دهنده فاز آناتاز دی‌اکسیدتیتانیوم است در زاویه  $25^\circ$  ظاهر شده است که در غشای نانوکامپوزیت به شدت تضعیف شده است که نشان از برهم‌کنش بین نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم با مکان‌های فعال سطح در غشا است. همچنین وجود تشابه بین مقادیر زوایای پراش در غشای اصلاح شده با نانوکامپوزیت نسبت به غشای خالص و نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، نشان‌دهنده اصلاح سطح آن است. در اصلاح سطوح مواد مختلف، به منظور بررسی ایجاد تغییرات یا اصلاح در سطح خاص، همیشه به مقایسه بین ویژگی‌های سطح قبل از اصلاح، مواد اصلاح‌کننده و سطح بعد از اصلاح در قالب

$$FRR(\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100$$

که در این رابطه شار خالص آب در زمان ۶۰ دقیقه تصفیه و شار خالص آب در زمان ۲۸۵ دقیقه تصفیه است. به طور کلی FRR بالاتر بیانگر خاصیت ضد رسوبی بهتر در غشاها است.

همچنین، به منظور تجزیه و تحلیل فرایند رسوب به صورت مفصل، نرخ رسوب کلی ( $R_t$ )، نرخ رسوب برگشت پذیر ( $R_p$ ) و نرخ رسوب برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد:

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (5)$$

$$R_p = \left(\frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (6)$$

$$R_{ir} = \left(\frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 \quad (7)$$

که در این رابطه  $J_p$  جریان نفوذی در زمان ۲۱۰ دقیقه تصفیه با خوراک محلول لجن شبیه‌سازی شده (BSA) است.

تخلخل غشا که با گذاشتن غشا در درون آب یون زدایی شده در زمان ۲ ساعت اندازه‌گیری شد بعد از خشک شدن سطح غشا تفاوت وزن غشا قبل و بعد از جذب آب اندازه‌گیری شد و تخلخل توسط معادله زیر به دست آمد [۲۳].

$$\varepsilon(\%) = \left[\frac{W_w - W_d}{\rho \times A \times L}\right] \times 100 \quad (8)$$

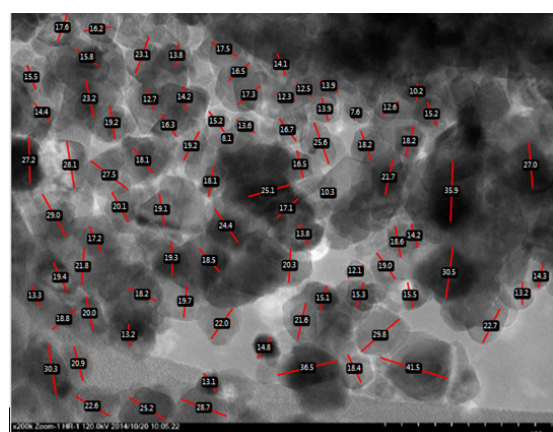
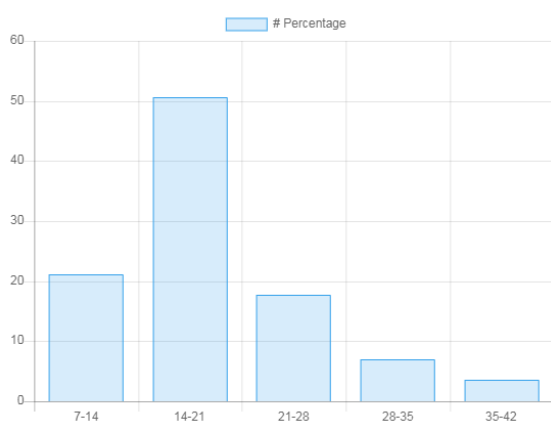
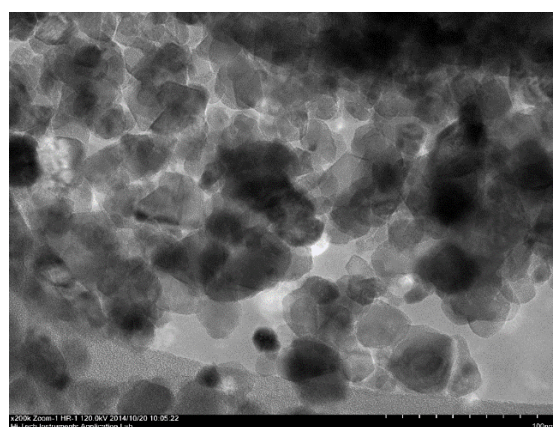
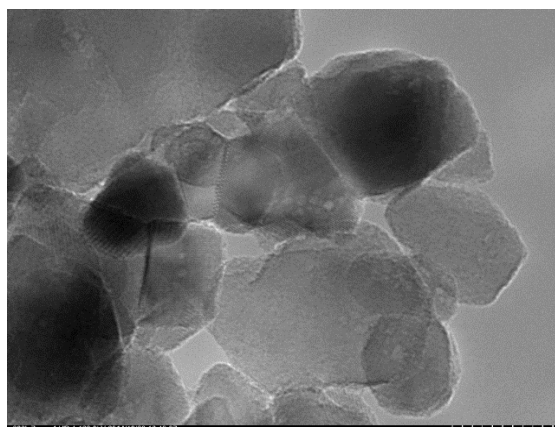
در این رابطه  $A$  مساحت موثر غشا،  $L$  ضخامت غشا،

کوچک‌ترین ذره تشکیل‌دهنده نمونه ۷/۶۴ نانومتر، بزرگ‌ترین ذره ۴۱/۴۸ نانومتر و میانگین اندازه ذرات ۱۸/۹۹ نانومتر است. نمودار ستونی حاصل از تصویر آنالیز شده TEM نشان می‌دهد که بیشترین تعداد ذرات یعنی حدود ۵۱٪ ذرات نمونه دارای اندازه بین ۱۴ تا ۲۱ نانومتر هستند و حدود ۲۲٪ از ذرات دارای اندازه بین ۷ تا ۱۴ نانومتر، حدود ۱۸٪ ذرات دارای اندازه بین ۲۱ تا ۲۸ نانومتر و کمتر از ۱۰٪ ذرات دارای اندازه بزرگ‌تر از ۲۸ نانومتر دارد. از نظر مورفولوژی (شکل ذرات) نیز تصاویر به وضوح شکل چندوجهی متمایل به کروی را نشان می‌دهد. چندوجهی بودن ذرات نشان از ساختمان بلوری نمونه دارد. از نظر میزان تخلخل هم، وجود فاصله خالی بین ذرات حاکی از تخلخل با اندازه‌های کوچک دارد.

شکل (۴) تصویر FESEM از سطح غشاها در دو مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر نشان داده شده است. ذرات سفیدرنگ کروی موجود در پس‌زمینه تیره رنگ نشان‌دهنده حضور دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی سطح فیلتر است. نتایج حاصل از تصویر آنالیز شده برای ۸۲

نمودار واحد پرداخته می‌شود. بررسی تغییرات در میزان زوایای پراش بین سطح غشا قبل و بعد از اصلاح مؤید تغییرات در سطح آن است که بیشترین تغییرات در زاویه ۲۵ درجه مشاهده می‌شود. با توجه به یکسان بودن مقایسه زاویه پراش در محور افقی نمودار XRD مقایسه به راحتی قابل انجام است و محو شدن پیک شاخص در ناحیه ذکر شده مؤید تغییرات ایجاد شده در سطح، یعنی قرارگیری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و پلی‌سولفون بر روی سطح است. علاوه بر تغییرات ایجاد شده در پیک شاخص غشا، مقداری جابه‌جایی (Shift) برای سایر درجات پراشیده نیز دیده می‌شود که مقادیر زوایای پراش در غشای نانوکامپوزیت اصلاح شده نسبت به غشای خالص به سمت مقادیر بالاتر جابه‌جا شده است.

شکل (۳) تصویر میکروسکوپی TEM گرفته شده از نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم را در مقیاس‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که ساختار و حفره‌دار بودن نانوذرات به خوبی مشخص شده است. نتایج حاصل از تصویر آنالیز شده برای ۸۵ ذره نشان می‌دهد که

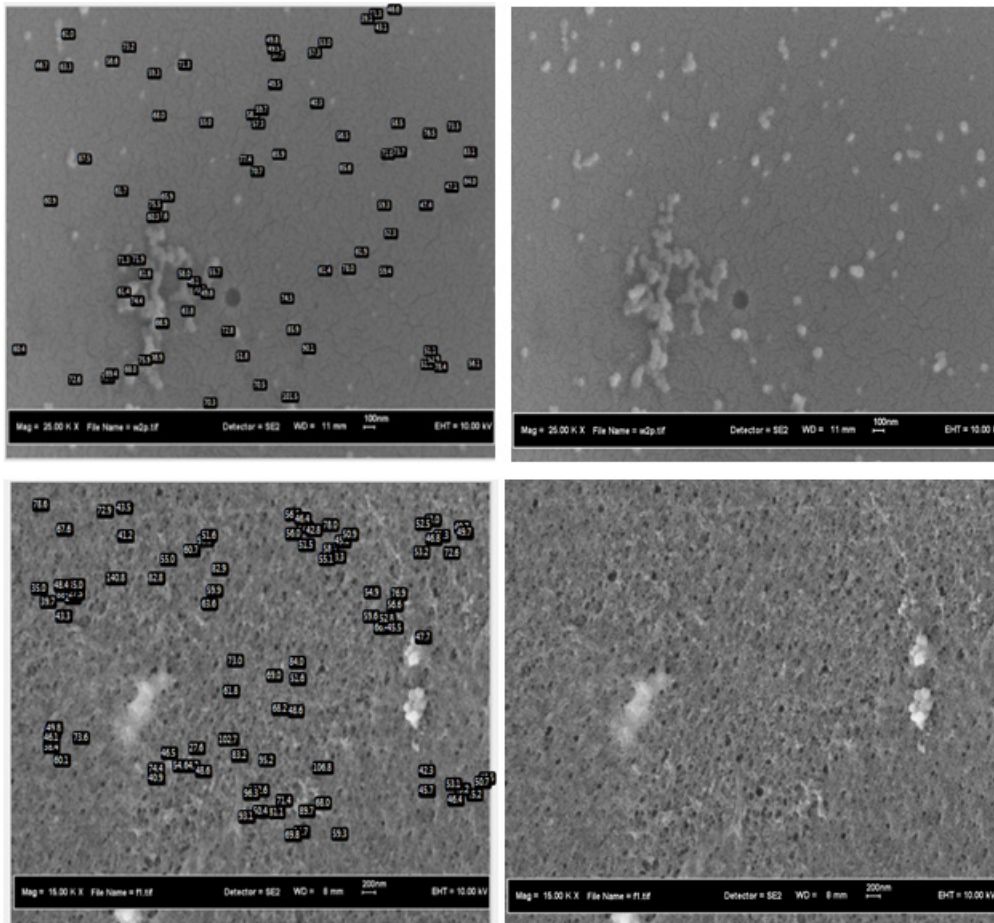


شکل ۳: تصاویر TEM نانوذرات اکسیدتیتانیوم، سمت راست: مقیاس ۱۰۰ نانومتر و سمت چپ: مقیاس ۲۰ نانومتر، تصویر پائینی سمت چپ، تصویر آنالیز شده ۱۰۰ نانومتری به کمک نرم‌افزار انیکس برای تخمین اندازه ذرات و نمودار پائینی سمت راست، نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات خروجی تصویر آنالیز شده.

Fig 3: TEM images of titanium oxide nanoparticles, right side: 100 nm scale and left side: 20 nm scale, lower left image, 100 nm analyzed image using Enix software to estimate particle size and lower right diagram, the column graph of the particle size distribution of the analyzed image output.

را نشان می‌دهد. با افزایش نانوذرات اندازه حفره‌های سطح غشا اندکی کوچک‌تر می‌شوند. از طرفی تعداد آن‌ها بیشتر می‌شود که این خاصیت موجب کاهش فلاکس محلول برگشتی و به‌طور هم‌زمان باعث افزایش فلاکس آب می‌شود. این تغییر مورفولوژی می‌تواند به‌دلیل حضور نانوذرات در هنگام وارونگی فاز باشد به‌طوری که افزایش آب‌دوستی محلول پلیمری، جذب آب و خروج محلول آلی از محلول پلیمری را افزایش می‌دهد و موجب تشکیل این ساختار می‌شود. خاصیت آب‌دوستی بالاتر باعث افزایش شار ورودی غیرحلال (آب) در تبادل حلال/ غیرحلال می‌شود و بنابراین باعث افزایش تخلخل در غشای نامتقارن ایجاد شده، می‌شود. از جدول ۲ می‌توان فهمید که افزایش مقدار نانوذره‌ها در غشا باعث افزایش تخلخل ویژگی آب‌دوستی (که به‌وسیله زاویه تماس نشان داده شده است) می‌شود. درحالی‌که گرانیروی نیز افزایش می‌یابد و نشان می‌دهد که ویژگی آب‌دوستی بسیار قوی‌تری از گرانیروی در تشکیل ساختار متخلخل غشای PSF نانوذره عمل می‌کند. همه غشاهای نانوکامپوزیت تخلخل بهتری را در درون محدوده ۷۶-۷۹٪ از خود نشان می‌دهند که می‌تواند به دلیل غلظت پلیمر کم و افزایش PVP باشد. زاویه تماس

ذره دی‌اکسیدتیتانیم موجود در پس‌زمینه غشا نشان می‌دهد که کوچک‌ترین ذره تشکیل‌دهنده نمونه ۳۹/۱۴ نانومتر، بزرگ‌ترین ذره ۱۰۱/۴۷ نانومتر و میانگین اندازه ذرات ۶۴/۰۳ نانومتر است. نمودار ستونی حاصل از تصویر آنالیزشده TEM نشان می‌دهد که بیشترین تعداد ذرات یعنی حدود ۳۶٪ ذرات نمونه دارای اندازه بین ۵۲ تا ۶۵ نانومتر هستند و حدود ۳۳٪ از ذرات دارای اندازه بین ۶۵ تا ۷۸ نانومتر، حدود ۱۸٪ ذرات دارای اندازه بین ۳۹ تا ۵۲ نانومتر و حدود ۱۱٪ ذرات دارای اندازه بزرگتر از ۷۸ نانومتر را دارند. از نظر مورفولوژی (شکل ذرات) دی‌اکسیدتیتانیم موجود بر روی سطح غشا، تقریباً کروی شکل است. همچنین وجود ترک در غشا نیز نشان‌دهنده تخلخل آن است که در این مقیاس دیده می‌شود. با توجه به تصویر FESEM در مقیاس ۲۰۰ نانومتری از سطح غشا، تعداد ۹۳ حفره از سطح غشا به‌منظور تخمین اندازه منافذ یا تخلخل آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که کوچک‌ترین حفره ۲۷/۲ نانومتر، بزرگ‌ترین حفره ۱۴۰/۸ نانومتر و میانگین اندازه حفرات سطح غشا برابر با ۵۹/۹ نانومتر است. از طرفی دیگر، وجود تخلخلات فراوان و تقریباً هم‌اندازه در سطح غشا نشان‌دهنده یکنواختی توزیع حفرات در سطح آن بوده و کارایی یکسان غشا در تمامی قسمت‌ها



شکل ۴ تصاویر FESEM غشاها در دو مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر  
Fig 4: FESEM images of membranes at two scale of 100nm and 200nm



جدول ۲ تأثیر افزودن MT بر خواص غشای PSf  
Table 2: Effect of adding MT on PSf substrate properties

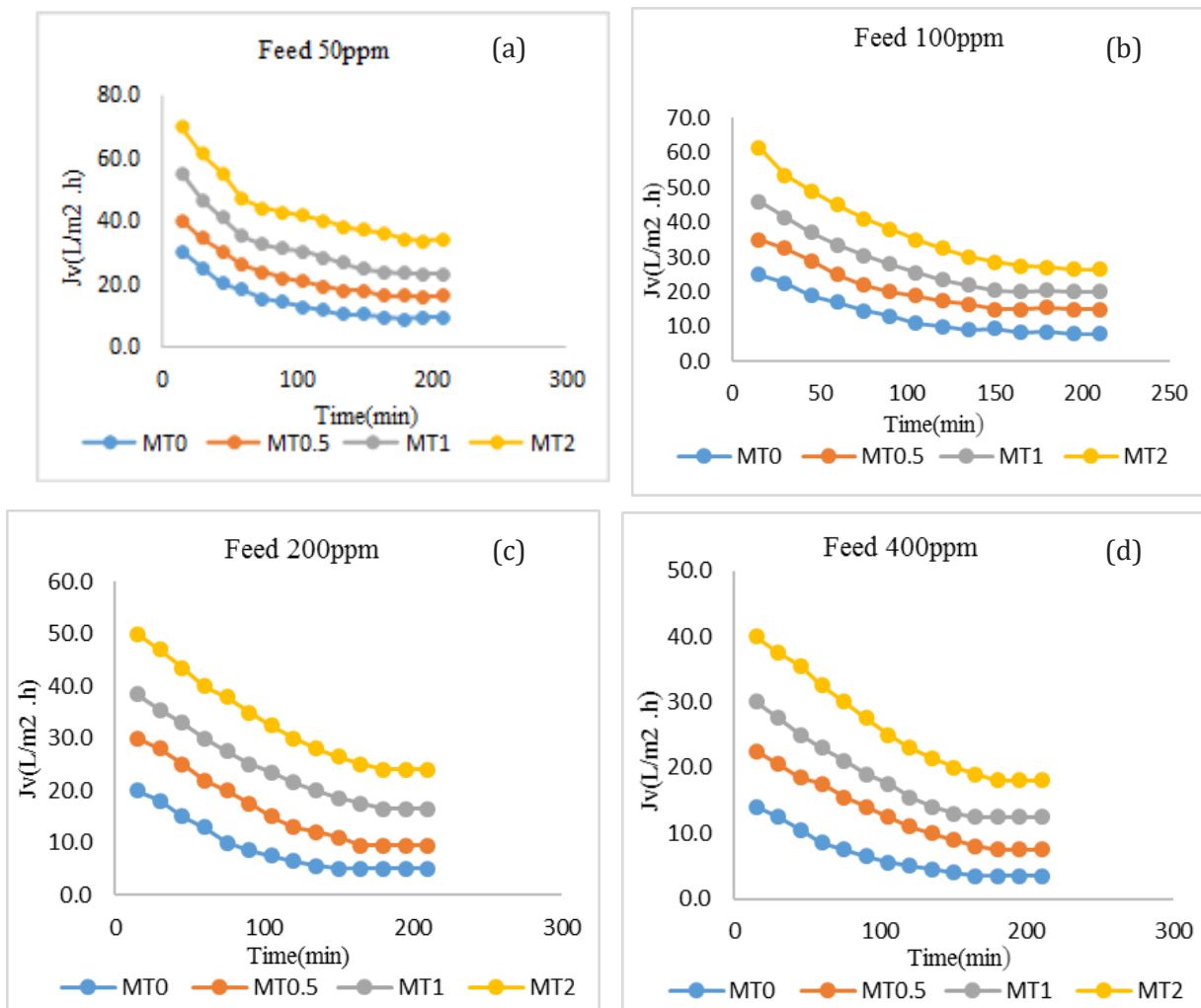
	flux	attach angle	porosity
nanoparticle(control)	6	68	68
nanoparticle 0.5	7	64	71
nanoparticle 1	9	61	73
nanoparticle 2	12	57	78

را از خود نشان می‌دهد. بر عکس غشاهایی که با نانوذرات بیشتر ۰/۵ wt٪، ۱ wt٪ و ۲ wt٪ از MT بارگیری شده به ترتیب زاویه تماس ۶۴، ۶۱ و ۵۷ را از خود نشان دادند. کاهش در زاویه تماس مربوط به وجود گروه‌های عاملی در MT است.

### ۲-۳ شار آب

خاصیت آبدوستی یکی از مهم‌ترین عامل‌هایی است که بر روی شار آب تأثیر می‌گذارد. شکل (۶)

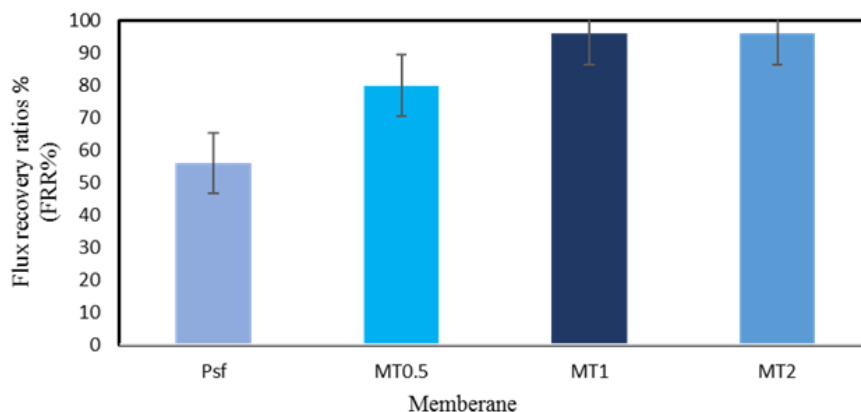
به وسیله‌ی تکنیک قطره چسبیده تعیین شد. جدول ۲ نشان‌دهنده‌ی مقایسه‌ی زاویه تماس آب برای PSF تمیز و غشاهای بستر مخلوط ساخته شده به وسیله‌ی تغییر مشارکت MT است. مشاهده شد که زاویه‌ی تماس با افزایش مقدار MT در غشاها کاهش می‌یابد. این موضوع تأییدکننده‌ی بهبود خاصیت آبدوستی سطح غشا با بارگیری پرکننده‌های MT آبدوستی است. غشای PSF کنترل، بالاترین زاویه‌ی تماس ۶۸



شکل ۵ فلاکس آب غشاهای نانوکامپوزیت و غشا PSF بر حسب زمان با غلظت‌های مختلف خوراک: (الف) غلظت محلول خوراک ۵۰ ppm (ب) غلظت محلول خوراک ۱۰۰ ppm (ج) غلظت محلول خوراک ۲۰۰ ppm (د) غلظت محلول خوراک ۴۰۰ ppm  
Fig 5: Water flux of nanocomposite membranes and PSF membrane in terms of time with different feed concentrations (a) feed solution concentration 50ppm (b) feed solution concentration 100ppm (c) feed solution concentration 200ppm (d) feed solution concentration 400ppm

علت کاهش شار هستند. رفتار سطح غشا نقش مهمی در فرایند رسوب دارد که خاصیت ضد رسوب ضعیف عمدتاً ناشی از رفتار آب‌گریز سطوح غشایی است [۲۴]. چندین آزمایش به منظور بهبود نفوذپذیری غشا و خاصیت ضد رسوب، مانند آب‌گریزی غشا، از جمله اصلاح مواد، ترکیب پلیمر و اصلاح سطح، پیشنهاد شد که از همه روش‌ها، ترکیب با افزودنی‌های آب‌دوست به‌عنوان روش برجسته و مناسب برای بهبود خاصیت ضد رسوب در نظر گرفته شد [۲۵]. عملکرد ضد رسوب غشاهای کامپوزیتی با استفاده از چهار غلظت متفاوت (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ ppm) از محلول BSA با غشا حاوی ۱ درصد نانواکسیدتیتانیوم نصب‌شده در سلول نفوذپذیری عمود بر جهت جریان آن مورد بررسی قرار گرفت. FRRها در شکل (۶) نشان داده شده است. FRR بالاتر نشان‌دهنده خاصیت ضد رسوب بهتر برای غشا است. FRR برای غشای تمیز PSF ۵۶ درصد کمتر از

نشان‌دهنده‌ی شار آب غشاهای MT/PSF و PSF تمیز در زمان‌های مختلف است. و هرکدام از نمودارها غلظت‌های متفاوتی از خوراک BSA (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm، ۲۰۰ ppm، ۴۰۰ ppm) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است شار آب با توجه به خاصیت آب‌دوستی افزایش می‌یابد. تمایل به افزایش در شار آب به‌خوبی مطابق با بهبود خاصیت آب‌دوستی با توجه به غلظت نانوذره اکسیدتیتانیوم است. شار غشا با غلظت MT بالاتر، افزایش می‌یابد. نتایج در هر چهار نمودار با غلظت‌های متفاوت خوراک نشان می‌دهند که شار آب در زمانی که مقدار ۲٪ MT است به بالاترین مقدار خود می‌رسد. افزایش شار آب مجدداً وابسته به اثر آب‌دوستی MT است که تبادل حلال و غیرحلال را در طی فرایند تبدیل فاز افزایش می‌دهد. این کار منجر به تخلخل بالاتر در سطح غشا و بهبود نفوذپذیری آب می‌شود و همان‌طور که



شکل ۶ درصد بازگشت شار آب غشاهای نانوکامپوزیت  
Fig 6 Percentage of water flux return of nanocomposite membranes

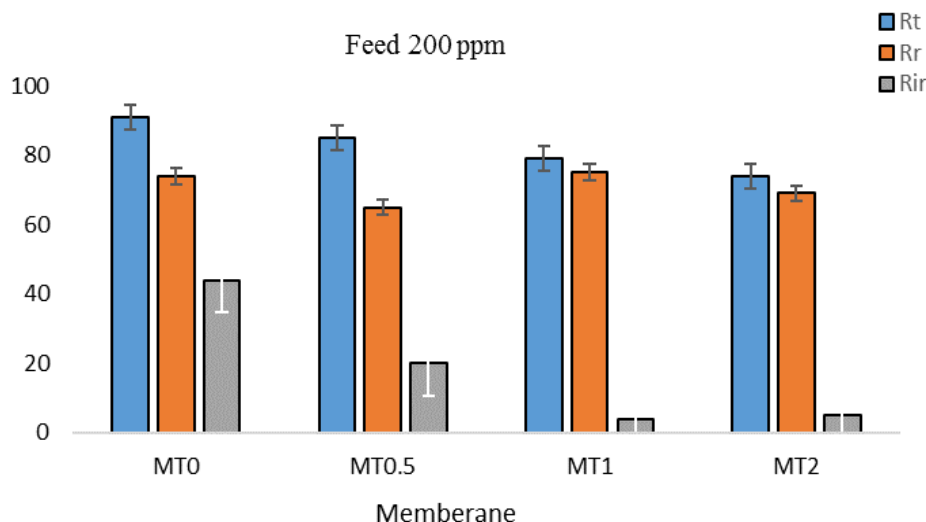
FRR برای غشاهای تهیه‌شده با تعبیه نانوذره‌ها بود. نمودار FRR نشان می‌دهد که مقاومت رسوب با ترکیب نانوذره‌ها افزایش یافته است. روند مشاهده شده FRR با آب‌دوستی غشاها مطابقت دارد سطح آب‌دوست می‌تواند مولکول‌های آب را جذب کرده و یک لایه آب تشکیل دهد که جذب پروتئین و سایر عوامل رسوب را به تأخیر می‌اندازد. FRR مشاهده شده بالاتر از سایر نانوپرکننده‌های کربنی مانند نانولوله‌های کربنی چندجداره [۲۶]، اکسیدگرافن [۲۷]، سیلیس [۲۸] و  $Fe_3O_4$  [۲۹] است.

درواقع رسوب‌گذاری غشایی را می‌توان از نظر هیدرولیکی به دو نوع طبقه‌بندی کرد: برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر مواد رسوبی به‌راحتی روی سطح غشا می‌چسبند و می‌توان آن‌ها را به‌راحتی توسط آب در رسوب برگشت‌پذیر هیدرولیکی شستشو داد، درحالی‌که در رسوب برگشت‌ناپذیر، مواد رسوبی به سطح غشا چسبیده‌اند، که با شستشو قابل برداشتن نیستند. در رسوب برگشت‌پذیر، فرایند شستشوی معکوس بهره‌وری

از مقایسه نمودارها مشخص است شار آب با گذشت زمان و همین‌طور با افزایش غلظت خوراک از (۵۰ ppm تا ۴۰۰ ppm) کاهش چشمگیری کرده است که دلیل آن می‌توان اینگونه توجیه کرد که هر چه خوراک غلیظ‌تر باشد باعث رسوب بیشتر شده و از طرفی با گذشت زمان نیروی محرک اسمزی جریان آب به‌دلیل رقیق شدن محلول کشش همچنان کاهش می‌یابد. بنابراین، کاهش شار در طول آزمایش اسمزی نه‌تنها با رسوب غشا بلکه با کاهش نیروی محرک اسمزی نیز ایجاد شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، MT به‌عنوان اصلاح‌کننده برای بستر غشای کامپوزیت موثر است.

### ۳-۳ مطالعه ضد رسوب

بهره‌وری غشا در تصفیه مایع بستگی زیادی به رسوب غشا دارد. شار زیاد، گرایش رسوب کم و انتخاب‌پذیری زیاد در زمان طولانی از ویژگی‌های غشای با کیفیت خوب است. رسوب غشایی مسئله‌ای پیچیده است. گرفتگی منافذ، پلاریزاسیون غلظتی و تشکیل لایه کیک



شکل ۷ نسبت مقاومت رسوب گذاری غشاهای PSF و غشاهای نانوکامپوزیتی اکسیدتیتانیوم

Fig 7: The ratio of deposition resistance of PSf membranes and titanium oxide nanocomposite membranes

خالص، حذف چهار غلظت مختلف (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm، ۲۰۰ ppm، ۴۰۰ ppm) از محلول BSA به عنوان خوراک و غلظت محلول پلی (سدیم ۴-استیرین سولفونات) مورد آزمایش قرار گرفتند. تصاویر SEM وجود نانوذره ها بر روی سطح را تأیید می کند و همچنین توزیع مناسب نانوذره ها بر روی سطح غشا را نشان می دهد. اختلاف جزئی در حفره های جانبی و پهنا و طول بیشتر کانال های انگشت مانند منجر به تخلخل بالاتر می شود. رسوب غشاهای حاصل از تصفیه BSA با افزودن نانوذرات  $TiO_2$  کاهش یافت. مقاومت برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) غشاها به طور قابل ملاحظه ای از ۴۴ درصد برای غشای اصلاح نشده به ۴، ۲۰ و ۵ درصد به ترتیب برای غشاهای کامپوزیت ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی MT کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که غشاهای نانوکامپوزیت دارای خواص ضد رسوب قابل توجهی هستند.

#### ۵. قدرتدانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران به خاطر حمایت های خود از این پژوهش قدرتدانی می نمایند.

غشا را کاهش داده و هزینه های عملیاتی را افزایش می دهد [۳۰]. در حالی که در رسوب برگشت ناپذیر، رسوبات با پاکسازی شیمیایی برداشته می شوند که باعث کاهش عمر غشا می شود [۳۱]. نسبت رسوب کل ( $R_p$ ) و نسبت مقاومت رسوب گذاری غشاهای PSF و غشاهای نانوکامپوزیتی اکسیدتیتانیوم و نسبت هیدرولیکی برگشت پذیر ( $R_p$ ) و مقادیر نسبت هیدرولیکی برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) برای غشاهای بستر مخلوط ساخته شده در شکل ۷ ارائه شده است.

نتایج نشان می دهد که ضریب مقاومت در غشاهای اصلاح شده کمتر است و نسبت بازیابی شار این غشا بیشتر است. شکل ۷ نشان می دهد که مقاومت رسوب گذاری کل غشاهای اولترافیلتراسیون با نانوذره های MT (اکسیدتیتانیوم اصلاح شده) تهیه شدند که مجموع  $R_p$  و  $R_{ir}$  است. مقاومت برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) غشاها به طور قابل ملاحظه ای از ۴۴٪ برای غشای اصلاح نشده به ۴٪، ۲۰٪ و ۵٪ درصد به ترتیب برای غشاهای کامپوزیت ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ درصد وزنی MT کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که غشاهای نانوکامپوزیت دارای خواص ضد رسوب قابل توجهی هستند. خلاصه، نسبت های بازیافت (FRR)، مقاومت های برگشت پذیر ( $R_p$ ) و مقاومت های برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) مربوط به غشاهای جاگیری شده MT بهبود یافتند که نشان دهنده اصلاح ویژگی های سطحی غشا هستند.

#### ۴ نتیجه گیری

غشاهای پلی سولفون دارای نانوذره های MT (اکسیدتیتانیوم اصلاح شده) با افزودن مستقیم نانوذرات در محلول ریخته گری به روش وارونگی فازی آماده شد. تأثیر نانوذرات اصلاح شده MT بر روی شکل و عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده به وسیله شار آب

## مراجع

- [1] Sarkar S., Chakraborty S., Nanocomposite polymeric membrane a new trend of water and wastewater treatment: A short review, *Groundwater for Sustainable Development* 12, 100533, 2021
- [2] Bapu S., Yogesh D., Yadav J., Lakshaman N., Industrial wastewater treatment using oxidative integrated approach, *South African Journal of Chemical Engineering*, 40, 100-106, 2022
- [3] Gricic I., Vujevic D., Sepcic J and Koprivanac N., Minimization of Organic Content in Simulated Industrial Wastewater by Fenton type Processes: a case study. *J Hazard Mater* 170: 954-961, 2009
- [4] Abdullah N., Tajuddin M.H. and Yusof., *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment*. Ahsan, A. and Ismail, A.F. (eds), pp. 177-204, 2019
- [5] Kim S., Chu .K.H., Y.A.J. Al-Hamadani, Park. C.M, Jang M, Kim .D.H., M. Yu, Heo. J, Yoon Y, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review, *Chem. Eng. J.* 335, 896-914, 2018
- [6] Korenak, J., Hélix-Nielsen, C., Bukšek, H. and Petrinić, I. Efficiency and economic feasibility of forward osmosis in textile wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production* 210, 1483-1495, 2019
- [7]. Pal P, Sardar M., Pal M., Chakraborty S., Nayak J., Modelling forward osmosis-nanofiltration integrated process for treatment and recirculation of leather industry wastewater. *Comput. Chem. Eng.* 127, 99-110, 2019
- [8] Sreedhar I., Khaitan S., Gupta R., Reddy B.M., and Venugopal A., An odyssey of Process and Engineering Trends in Forward Osmosis. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4, 129-168, 2018
- [9] Zhang, Y. Mu, T. Huang, M. Chen, G.; Cai, T.; Chen, H.; Meng, L. and Luo, X. Nanofiber Composite Forward Osmosis (NCFO) Membranes for Enhanced Antibiotics Rejection: Fabrication, performance, mechanism, and simulation. *J. Membr. Sci.*, 595, 117425, 2020
- [10] Lay W. C., Zhang Q., Zhang J., McDougald D., Tang, C., Wang, R., Liu, Y., and Fane, A. G. Study of Integration of Forward Osmosis and Biological process: Membrane performance under elevated salt environment. *Desalination*, 283, 123-130, 2011
- [11] Alturki A., McDonald J., Khan S. J., Hai, F. I., Price, W. E., and Nghiem, L. D. Performance of a Novel Osmotic Membrane Bioreactor (OMBR) system: Flux stability and removal of trace organics. *Bioresource Technology*, 113, 201-206, 2012
- [12] Syed Ibrahim, G.P., Isloor, A.M. and Yuliwati, E. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Basile, A., Curcio, E. and Inamuddin (eds), pp. 199-214, 2019
- [13] Altaee, A., Millar, G.J. and Zaragoza, G. Integration and optimization of pressure retarded osmosis with reverse osmosis for power generation and high efficiency desalination. *Energy* 103, 110-118, 2019
- [14] Ang, W.L., Wahab Mohammad, A., Johnson, D. and Hilal, N. Forward osmosis research trends in desalination and wastewater treatment: A review of research trends over the past decade. *Journal of Water Process Engineering* 31, 100886, 2019
- [15] Saja H. Salim, Riyadh H. Al-Anbari\*, Adawiya J. Haider, Polysulfone/TiO<sub>2</sub> Thin Film Nanocomposite for Commercial Ultrafiltration Membranes: *Journal of Applied Sciences and Nanotechnology*, Vol 2, 80-89, 2022
- [16] T.Y. Cath, A.E. Childress and M. Elimelech, Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.*, 281 70-87, 2006
- [17] Sirinupong, T., Youravong H., W., Tirawat, D., Lau, W.J., Lai, G.S. and Ismail, A.F, Synthesis and Characterization of thin film Composite Membranes made of PSF-TiO<sub>2</sub>/GO Nanocomposite Substrate for Forward Osmosis Applications, *Arabian Journal of Chemistry*, 32 (6), 1-10, 2017
- [18] Cao .X.H, J. Ma, X.H. and Shi, Z.J. Ren. Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle size on the Performance of PVDF Membrane, *Appl. Surf. Sci.* 253, 2003-2010, 2006
- [19] Rahimpour .A, Jahanshahi .M, Rajaeian .B, and Rahimnejad .M. TiO<sub>2</sub> Entrapped Nano-Composite PVDF/SPES Membranes: Preparation, Characterization, Antifouling and An-

- tibacterial Properties, *Journal of Membrane Science*, 278, 343–353, 2011
- [20] Rafique, M. S., Rafique, M., Tahir, M. B., Hajar, S., Nawaz, T., & Shafiq, F., Synthesis methods of nanostructures. In *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, 45-56, 2020.
- [21] D Emadzadeh, WJ Lau, T Matsuura, M Rahbari-Sisakht, AF Ismail, A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO<sub>2</sub> nanocomposite substrate for water desalination, *Chemical Engineering Journal* 237, 70-80, 2014
- [22] Ghalamchian, L., Abera, S., Vatanpour, V., Mohsen, b. Kianca Environment Protection Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz 5166616471, Iran *Chemical Engineering Research and Design* 147, 443–457, 2019
- [23] Li J.-F, Xu Z.-L, Yang H, Yu L.-Y and Liu M. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane, *Applied Surface Science* 255, 4725–4732, 2009
- [24] Koo, C.H, Mohammad, Suja, A.W, Zainal, F.M and Talib M, Review of the Effect of Selected Physicochemical Factors on Membrane Fouling propensity Based on Fouling indices, *Desalination* 287, 167–177, 2012
- [25] Ng L., Mohammad Y. Leo A.W., and Hilal N. Polymeric Membranes Incorporated with metal/metal oxide Nanoparticles: a Comprehensive review, *Desalination* 308, 15–33, 2013
- [26] Vatanpour V, and Madeni. S. Novel antifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multi-walled carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology* 90, 69–82, 2012
- [27] Zinadini. S, Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., and Zangeneh H. Preparation of a Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *Journal of Membrane Science*, 453. 292-301, 2014
- [28] Sun .M, Su .Y, Mu .C and Jaing .Z. Improved Antifouling Property of PES Ultrafiltration Membranes Using Additive of silica-PVP Nanocomposite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 790–796, 2009
- [29] Daraei .P, Madaeni .S.S, Ghaemi. N, Khadivi. M.A, B, Astinchap and Moradian. R. Fouling Resistant Mixed Matrix Polyethersulfone Membranes Blended with Magnetic Nanoparticles: Study of Magnetic Field Induced Casting, *Sep. Purif. Technol.* 109, 111–121, 2013
- [30] Tian J., Ernst M., Cui F and Jekel ,M. Correlations of Relevant Membrane Foulants with UF Membrane Fouling in Different Waters, *Water Res.* 47, 1218–1228, 2013
- [31] Peldszus S, Hallé C, Peiris .R.H, Hamouda .M, Jin .X, Legge .R.L, Budman. H, Moresoli .C and Huck .P.M. Reversible and Irreversible low-Pressure Membrane Foulants in Drinking Water Treatment: Identification by Principal Component Analysis of Fluorescence EEM and Mitigation by Biofiltration Pretreatment, *Water Res.* 45, 5161–5170, 2011