

ساخت و ارزیابی غشای ترکیبی نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون / پلی وینیلیدن فلوراید به منظور تصفیه پساب

فهیمة پرویزیان*، مهدیه سادات موسوی مطهر، سیدمحسن حسینی و احسان باقری پور
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۵

چکیده

در این پژوهش غشای ترکیبی نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون (PES) / پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) به روش وارونگی فازی تهیه گردید. از آنجا که پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید نسبت به سایر پلیمرها دارای خاصیت پیزوالکتریکی بالایی بوده می‌تواند در ترکیب با سایر پلیمرها منجر به تولید غشاهایی با ساختاری متفاوت و مقاوم در برابر گرفتگی گردد که قابلیت کاربرد در تصفیه پساب صنایع مختلف را دارا است. اثر افزودن غلظت‌های مختلف از پلی وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری بر عملکرد غشا بررسی شد. غشاهای تهیه‌شده توسط آنالیزهای فلاکس عبوری از غشا، انتخاب‌پذیری، درصد محتوای آب و عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (SEM) و FTIR مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید تا حدود ۲ درصد وزنی، محتوای آب و تخلخل غشا در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین فلاکس غشاهای بر پایه پلی اترسولفون / پلی وینیلیدن فلوراید در مقایسه با فلاکس غشای خالص بر پایه پلی اتر سولفون بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است. همچنین با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید تا حدود ۰/۵ درصد وزنی میزان پس‌دهی (انتخاب‌پذیری) حدود ۲۰٪ بهبود یافت.

کلمات کلیدی: تصفیه پساب، پلی اتر سولفون، پلی وینیلیدن فلوراید، غشا ترکیبی، نانوفیلتراسیون

مقدمه

بسیار مهم است [۱]. به این منظور سیستم‌های گوناگونی طراحی شده‌اند که یکی از مهم‌ترین آنها استفاده از تکنولوژی غشایی است. سیستم‌های غشایی با توجه به سطح پایین مصرف انرژی، عدم ایجاد آلاینده‌گی و سهولت تبدیل به مقیاس‌های بزرگ‌تر جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند [۲-۴]. در این میان غشا به‌عنوان قلب یک فرآیند غشایی از عوامل تاثیرگذار بر بومی‌سازی و اقتصادی نمودن این‌گونه از سیستم‌ها به منظور بازیافت

در حال حاضر استفاده مجدد از آب مصرفی به منظور جبران بحران آب یکی از راه‌هایی است که به‌صورت تصفیه فاضلاب‌های تولید شده در بخش‌های مختلف انجام می‌شود. بنابراین فراهم کردن آب باکیفیت برای صنایع و جوامع مختلف و همچنین حذف و بازیافت اجزای سمی از فاضلاب‌های صنعتی

شده^۲ [۱۰]، پلی بنزوازیمیدازول^۲ [۱۱]، پلی اتر اترکتون سولفون^۴ شده [۱۲]، آکریلات آلوموکسان^۵ [۱۳ و ۱۴] جهت ساخت نوع خاصی غشا انجام گرفته است. اما اطلاعاتی در خصوص استفاده از پلی وینیلیدن فلوراید^۶ به عنوان افزودنی در غشا پایه بر مبنای پلی اتر سولفون به منظور ساخت غشا نانوفیلتراسیون در دسترس نیست. پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید دارای ساختاری نیمه کریستالی است که سبب شده مقاومت خوبی در حلال داشته باشد که استفاده از آن می تواند سبب شکل گیری غشایی با مورفولوژی متفاوت گردد. با توجه به مطالعات انجام گرفته در این پژوهش، سعی بر آن است تا نوعی غشای ترکیبی نانوفیلتراسیون بهبود یافته بر پایه پلیمر پلی اتر سولفون در ترکیب با پلی وینیلیدن فلوراید به عنوان افزودنی ساخته شود و عملکرد آن مورد ارزیابی قرار گیرد. هر چند که این پلیمر نیز دارای ماهیت آبگریز است اما به دلیل وجود تفاوت میان پارامتران حلال PVDF و PES، ترکیب این دو می تواند در ساختار و عملکرد غشا تأثیرگذار باشد. با توجه به ویژگی های ذاتی پلی وینیلیدن فلوراید غشا ترکیبی ساخته شده می تواند پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی مطلوبی در محیط های اسیدی و بازی داشته باشد [۱۶-۱۴]. همچنین می توان از PVDF به دلیل داشتن بالاترین ضریب پیروالکترونیک در میان سایر انواع پلیمرها در راستای ساخت و اصلاح غشاهایی با گرفتگی پایین به ویژه به منظور کاربردهای صنعتی بهره گرفت [۱۷]. غشاها با استفاده از روش وارونگی فازی و رسوبدهی توسط غوطه وری سازی ساخته شده و عملکرد آنها از نظر شار عبوری، میزان پس دهی و مورفولوژی به کمک آنالیزهایی مانند FTIR و عکس برداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است.

فلزات با ارزش از پسابها، تصفیه پسابهای صنایع شیمیایی و بیولوژیکی، نمک زدایی و تغلیظ آبهای شور و تولید نمک خوراکی محسوب می شود. از میان فرآیندهای غشایی نانو فیلتراسیون یک فرآیند نسبتاً جدید می باشد که توانایی جداسازی ذرات در مقیاس نانو و تصفیه آب در حجم انبوه را دارد [۵]. یکی از مشکلات غشاهای نانوفیلتراسیون جهت استفاده های صنعتی، جنس آنها است. به منظور رفع محدودیت های موجود در زمینه استفاده از غشاهای نانو فیلتراسیون در صنعت روش های مختلفی به کار گرفته شده است که از آن جمله می توان به استفاده از غشاهای نامتخلخل (چگال) موسوم به غشاهای پوسته پوسته که در آنها از موادی نظیر پلی سولفون، پلی اتر سولفون، پلی آمید، پلی وینیل کلراید و پلی وینیلیدن فلوراید استفاده می گردد، اشاره نمود. با اختراع غشاهای ترکیبی پیشرفت مهمی در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون حاصل شد [۶]. پلیمر پلی اتر سولفون به دلیل داشتن خواصی از قبیل پایداری حرارتی، مقاومت مکانیکی و مقاومت شیمیایی یکی از مهم ترین مواد پلیمری است که به طور وسیع در ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون به کار گرفته می شود. غشاهای بر پایه پلی اتر سولفون معمولاً به روش وارونگی فاز تهیه می شوند که ساختار غیرمتقارنی دارند. از معایب این نوع غشا می توان به آبگریزی نسبی آن اشاره کرد که ارتباط مستقیمی با گرفتگی غشا دارد [۷]. گرفتگی غشا یک ایراد مهم در فرآیند جداسازی است که در نتیجه سبب افزایش مصرف انرژی، کاهش طول عمر غشا و همچنین سبب عملکرد جداسازی غیرقابل پیش بینی غشا می شود. اصلاح ترکیبی، یکی از ساده ترین و کارآمدترین روش ها جهت بهبود عملکرد غشا است. تاکنون، پژوهش های متعددی در مورد ترکیب پلی اتر سولفون با سایر مواد پلیمری و نانو ذرات معدنی از جمله نانو تیوب های پیوند داده شده با سدیم ۴- استایرن سولفونات [۸]، پلی وینیل الکل^۱ [۹]، پلی اریلن اتر سولفون سولفون

1. PES/PVA
2. PES/SAPES
3. PES/polybenzimidazole
4. PES/SPEEK
5. PES/acrylate-alumoxane
6. PES/PVDF

مواد و روش انجام آزمایش‌ها

مواد و ترکیبات مورد استفاده

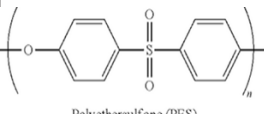
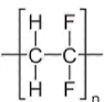
در این تحقیق پلی‌اتر سولفون (PES) به‌عنوان پلیمر پایه غشا، پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF)، پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدن (PVP) با وزن مولکولی 25000 g/mol تولید شرکت مرک آلمان به‌عنوان حفره‌ساز و دی‌متیل‌استامید (DMAC) از مرک آلمان به‌عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفته است. در تمام آزمایش‌ها از آب بدون یون به‌عنوان ضد حلال (حمام انعقاد) استفاده گردید. ساختار شیمیایی PES و PVDF در جدول ۱ نشان داده شده است. از محلول نمک سدیم سولفات در آب بدون یون به‌عنوان خوراک در تمام آزمایش‌ها استفاده شد.

روش ساخت غشا نانوفیلتراسیون PES/PVDF

همه غشاها به روش وارونگی فاز تهیه گردیدند. به این منظور در ابتدا محلول‌های همگن با غلظت‌های مختلف از پلی‌اتر سولفون/ پلی‌وینیلیدن فلوراید و پلی‌وینیل‌پیرولیدن به‌عنوان حفره‌ساز در حلال

دی‌متیل‌استامید با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای 25°C تهیه گردیدند. نسبت اجزای محلول پلیمری در نمونه غشاها M_1 تا M_5 در جدول ۲ نشان داده شده است. بعد از به‌دست آمدن محلول‌های پلیمری یکنواخت، جهت حذف حباب‌های حل‌شده در آنها به مدت 24 h در دمای محیط قرار گرفتند. سپس با استفاده از یک فیلم‌کش دستی محلول‌های پلیمری با ضخامت ثابت 150μ بر روی شیشه‌های صاف قالب‌گیری شدند و فوراً در دمای اتاق به داخل حمام غیر حلال (آب بدون یون) انتقال داده شدند و به مدت 5 min در آن قرار گرفتند. در این مرحله تبادل فاز بین حلال و غیر حلال باعث شکل‌گیری غشا گردید. بعد از جداسازی فازی و شکل‌گیری کامل غشاها، نمونه‌های تهیه شده با استفاده از آب بدون یون شسته شده و به منظور استخراج کامل حلال باقی‌مانده به مدت 24 h درون یک ظرف محتوی آب بدون یون قرار داده شدند.

جدول ۱ مشخصات پلیمرهای پایه غشا

| ماده | شرکت سازنده | جرم مولکولی (g/mol) | ساختار شیمیایی | پارامتر انحلال $(\text{Cal/cm}^3)^{(0.5)}$ |
|-----------------------------|--------------|---------------------|---|--|
| پلی‌اتر سولفون (PES) | مرک آلمان | ۵۸۰۰۰ |  | ۱۱/۹ |
| پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) | سیگما آلدريج | ۵۳۴۰۰۰ |  | ۱۵/۱ |

جدول ۲ نسبت اجزا در محلول پلیمری مورد استفاده در ساخت نمونه غشا

| شماره غشا | دی‌متیل‌استامید (DMAC) (%) | پلی‌وینیل‌پیرولیدن (PVP) (%) | پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) (%) | پلی‌اتر سولفون (PES) (%) | درصد وزنی (PVDF) در فاز پلیمر |
|-----------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| M_1 | ۸۱ | ۱ | ۰ | ۱۸ | ۰/۰ |
| M_2 | ۸۱ | ۱ | ۰/۰۹ | ۱۷/۹۱ | ۰/۵ |
| M_3 | ۸۱ | ۱ | ۰/۱۸ | ۱۷/۸۲ | ۱/۰ |
| M_4 | ۸۱ | ۱ | ۰/۲۷ | ۱۷/۷۳ | ۱/۵ |
| M_5 | ۸۱ | ۱ | ۰/۳۶ | ۱۷/۶۴ | ۲/۰ |

نیروی محرکه فشاری لازم گاز نیتروژن به درون محفظه سل تزریق شد. نمایی از سیستم فیلتراسیون انتها بسته در شکل ۱ نشان داده شده است.

ابتدا غشاها را به مدت ۱۰ min و در فشار ۵ bar بار در تماس با آب بدون یون قرار داده شد تا علاوه بر فشرده شدن غشا، ساختار آن در زیر فشار یکپارچه گردد. سپس فشار به ۴ bar کاهش یافته تا میزان شار یکنواخت تری هنگام انجام فرآیند جداسازی به دست آید. میزان شار آب خالص عبوری از غشا به کمک رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۱۷]:

$$J_v = \frac{V}{A(\Delta t)} \quad (1)$$

که در این رابطه J_v شار آب خالص برحسب $L/m^2 \cdot h \cdot V$ ، حجم فلاکس نفوذ کرده برحسب لیتر، A مساحت سطح فعال غشا برحسب مترمربع و Δt زمان فرآیند جداسازی برحسب ساعت است. در این هنگام، مخزن سل خالی شده و با محلول نمک سولفات سدیم تهیه شده پر گردیده و در فشار ۴ bar و هر ۱۰ min میزان فلاکس عبوری محاسبه می‌گردد. انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده (مقدار پس‌دهی نمک) بدین صورت محاسبه می‌گردد [۱۸]:

$$\% \text{Rejection} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

به طوری که C_f و C_p به ترتیب مقادیر غلظت محلول نمک سدیم سولفات در محلول عبوری از غشا و محلول خوراک ورودی هستند که برای آنالیز آن‌ها از دستگاه هدایت سنج (مدل Ohaus ساخت آمریکا) استفاده گردیده است.

روش‌های ارزیابی غشا

تحلیل FT-IR

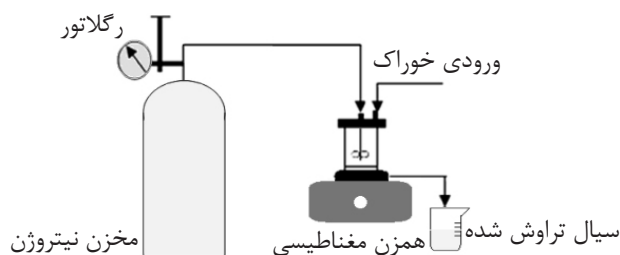
ساختار مولکولی و پیوند شیمیایی غشاهای پلی‌اتر سولفون خالص و پلی اتر سولفون/پلی وینیلیدن فلوراید (PES/PVDF)، با استفاده از آنالیز FTIR توسط دستگاه تبدیل فوریه طیف مادون قرمز مدل (Galaxy series 5000) بین محدوده عدد موج ۴۰۰ تا 1800 cm^{-1} مورد ارزیابی قرار گرفتند.

عکس میکروسکوپ الکترونی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی، برای ارزیابی سطح غشاها و مقطع عرضی آن‌ها به کار گرفته شد. برای آماده‌سازی غشاها جهت تهیه عکس‌های میکروسکوپ الکترونی، ابتدا غشاها درون نیتروژن مایع به مدت ۶۰ تا ۹۰ s، قرار داده شد. قطعات کوچک یخ‌زده شده غشاها شکسته و در محیط جهت خشک شدن، نگهداشته شدند. نمونه‌های خشک شده جهت هدایت الکتریکی، توسط طلا لایه‌نشینی شدند و در شرایط خلأ بالا در ۲۰ kV با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (مدل Philips، Model XL30) عکس‌برداری گردیدند.

فلاکس و پس‌دهی غشاها

از ماژول انتها بسته با قطر داخلی ۴/۵ cm و مساحت سطح فعال غشا برابر با $11/94 \text{ cm}^2$ به منظور اندازه‌گیری میزان فلاکس عبوری و پس‌دهی (انتخاب‌پذیری) غشاهای تهیه شده استفاده گردید. همچنین در طول انجام آزمایش‌ها جهت ایجاد



شکل ۱ نمایی از نحوه اتصال تجهیزات سل نانوفیلتراسیون

محتوای آب

محتوای آب، با توجه به تفاوت وزن غشای خشک (W_d) و غشای تر (W_w) با استفاده از رابطه ۳ محاسبه می‌گردد [۱۹].

$$\% \text{water content} = \frac{W_w - W_d}{W_w} \times 100 \quad (3)$$

درصد تخلخل غشاها و میانگین اندازه حفرات سطحی

تخلخل کلی غشا با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\% \text{porosity}(\varepsilon) = \frac{W_w - W_d}{\rho_f V_m} \times 100 \quad (4)$$

که در رابطه بالا f_p و V_m به ترتیب دانسیته آب (g/cm^3) و حجم قطعات کوچک غشا (cm^3) است. به منظور حداقل سازی خطای آزمایش، اندازه گیری‌ها برای هر غشا سه بار تکرار و سپس مقدار میانگین آن‌ها گزارش شده است. میانگین اندازه حفرات سطحی با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود که بر مبنای فلاکس آب خالص است [۲۰]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)\delta\eta LQ}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (5)$$

که در رابطه بالا ε تخلخل غشاها، η ویسکوزیته آب ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)، L ضخامت غشا (m)، Q شار آب خالص نفوذ کرده (m^3/s)، A سطح مقطع مؤثر غشا و ΔP فشار عملیاتی ۴ bar است.

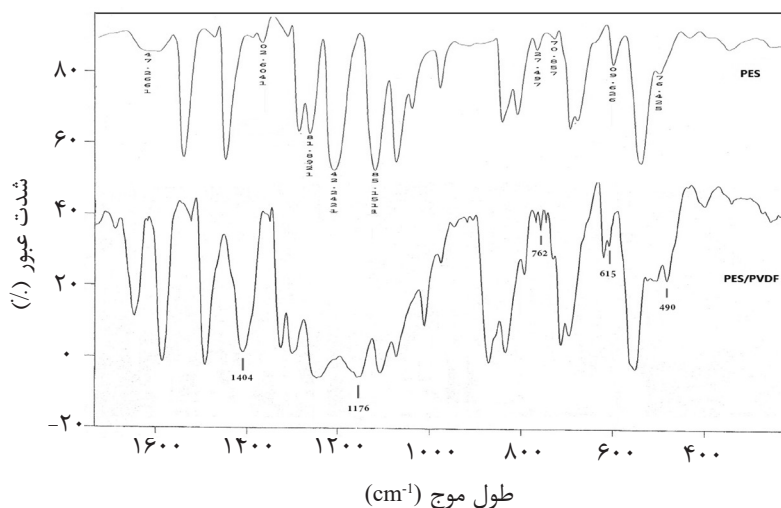
ارزیابی و تحلیل نتایج عملکرد غشاهای تهیه شده

ارزیابی تست FT-IR

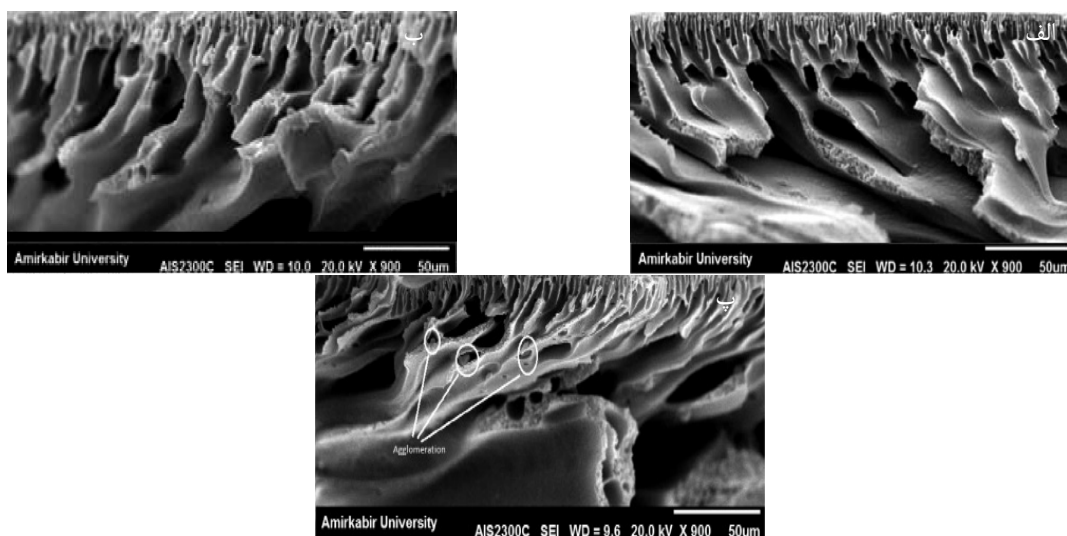
طیف‌های FT-IR غشاهای پلی‌اترسولفون خالص و پلی‌اترسولفون/پلی‌وینیلیدن فلوراید در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۱، گروه‌های عاملی پلی‌وینیلیدن فلوراید، CH_2 و CF_2 است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک موجود در محدوده 1404 تا 1485 cm^{-1} وجود گروه عاملی CH_2 - را تأیید می‌کند. همچنین ارتعاش در عددهای موج 275 و 1178 cm^{-1} به ترتیب به کشش متقارن و غیرمتقارن CH_2 - مربوط می‌شود [۱۵]. تغییر ارتعاش در طول موج‌های بین 615 - 626 و 762 - 796 cm^{-1} به‌عنوان یکی از مشخصه‌های پیک پلی‌وینیلیدن فلوراید در نظر گرفته شده است. نتایج به‌دست‌آمده، وجود پلی‌وینیلیدن فلوراید را در ساختار غشا به اثبات می‌رساند [۱۵ و ۲۱].

نتایج عکس‌های میکروسکوپ الکترونی (مورفولوژی غشا)

تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی (SEM) از مقطع عرضی دو نمونه از غشاهای M_1 ، M_2 و M_4 در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، با افزودن پلی‌وینیلیدن فلوراید به محلول پلیمری، ساختار غشا در مقایسه با غشای خالص به‌وضوح تغییر کرده است.



شکل ۲ نتایج آنالیز FTIR برای نمونه غشای پلی‌اترسولفون خالص و پلی‌اترسولفون/پلی‌وینیلیدن فلوراید



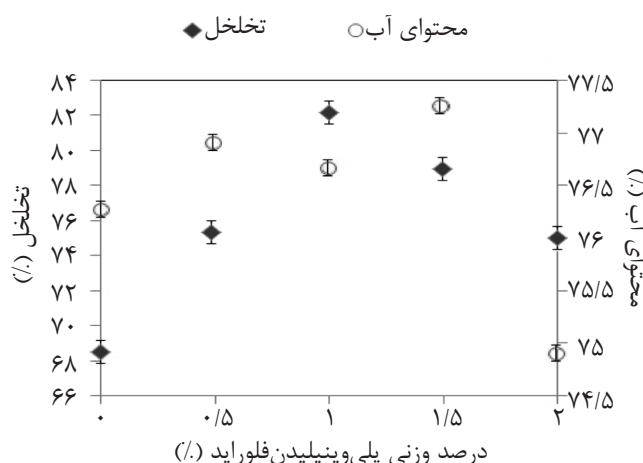
شکل ۳ عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشاهای پلی‌اتر سولفون / پلی‌وینیلیدن فلوراید (الف) پلی‌وینیلیدن فلوراید صفر درصد وزنی، (ب) پلی‌وینیلیدن فلوراید ۵٪ و (پ) پلی‌وینیلیدن فلوراید ۱۵٪

است. به همین سبب با افزایش پلی‌وینیلیدن فلوراید تا غلظت ۱۵٪، شار و تخلخل غشاها کاهش یافته است.

بررسی محتوای آب و تخلخل غشا

درصد محتوای آب، مستقیماً به آب‌گریز بودن غشا مربوط می‌شود [۲۳]. تأثیر غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید افزوده شده به محلول پلیمری بر محتوای آب و همچنین تخلخل غشا در شکل ۴ ارائه شده است. به‌طور کلی با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید به محلول پلیمری، محتوای آب کمتر شده است. اما همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید تا ۵٪ منجر به افزایش محتوای آب شده است. این افزایش ممکن است به‌دلیل ناسازگار بودن دو پلیمر پلی‌اتر سولفون و پلی‌وینیلیدن فلوراید باشد که منجر به افزایش نرخ وارونگی فاز هنگام شکل‌گیری غشا و تشکیل فضاهای خالی بزرگ (افزایش تخلخل) در زیر لایه شده که سبب افزایش بیش‌تر جذب آب گردیده است [۲۲ و ۱۴]. در ادامه با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید به محلول پلیمری از ۵٪ تا ۲۰٪، محتوای آب کاسته شده است.

غشای پلی‌اتر سولفون خالص دارای لایه جداساز ضخیم، حفرات متوسط و مویین مانند در زیر لایه است. چنین ساختاری سبب شار (فلاکس) کم و عملکرد انتخاب‌گری بالاتر می‌گردد [۱۴]. با افزایش غلظت پلی‌وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری تا حدود ۵٪ (غشای M_2)، اندازه حفرات سطحی و تعدادشان تا حدی افزایش یافته است که در نتیجه منجر به بهبود شار نسبت غشای بر پایه پلی‌اتر سولفون شده است. افزایش نسبی تخلخل غشا می‌تواند به‌دلیل تأخیر در جدایش فازی باشد. همچنین با توجه به اینکه امتزاج‌پذیری مخلوط پلیمرها به اختلاف پارامتر انحلال آنها بستگی دارد، وجود اختلاف $(\text{Cal}/\text{cm}^2)^{1/2}$ ۳/۹۱ بین پارامتر انحلال این دو پلیمر سبب ناسازگاری و برهم‌کنش ضعیف بین آنها می‌گردد. بنابراین مولکول‌های حلال و غیرحلال ممکن است به‌آسانی از میان دو فاز عبور کنند که در نتیجه سبب به‌وجود آمدن لایه جداساز نازک‌تر و تشکیل حفرات بزرگ‌تر در لایه جداساز می‌گردد [۲۲ و ۱۴]. در درصدهای بالاتر PVDF با توجه به ناسازگاری دو پلیمر کلوخه‌هایی از آن در ساختار مشاهده می‌گردد که بعضاً سبب انسداد برخی از حفرات موجود در ساختار نیز شده



شکل ۴ تأثیر غلظت پلی وینیلیدن فلوراید بر محتوای آب و تخلخل غشاها

محتوای آب، هر دو کاهش یافته‌اند. افزایش جرم مولکولی در پلیمرها به منزله افزایش تعداد مونومرها در هر زنجیره از پلیمر است. در مقدار ثابت از پلیمر در محلول‌های پلیمری هر چه غلظت پلیمر PVDF بیشتر شود، تعداد زنجیره‌های بلند PVDF که دارای جرم مولکولی ۵۳۴۰۰۰ دالتون است افزایش می‌یابد و تعداد زنجیره‌های نسبتاً کوتاه PES که دارای جرم مولکولی ۵۳۰۰۰ دالتون است کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند به دلیل ثابت بودن مقدار حلال، تحرک زنجیره‌های پلیمری را کاهش و ویسکوزیته را افزایش دهد. افزایش ویسکوزیته در این دسته از غلظت‌ها توانسته است به عنوان عامل غالب، نرخ وارونگی فازی را کاهش و ساختاری متراکم‌تر را ایجاد نماید. همچنین به منظور تعیین میزان آب‌دوستی سطح غشاهای ساخته‌شده، آنالیز زاویه تماس انجام شده است. در شکل ۵ نمونه تصاویر انجام تست آب‌دوستی ارائه شده است. همچنین مقادیر زاویه تماس سطح غشاهای پلی‌اتر سولفون خالص و آمیخته پلی‌اتر سولفون/ پلی‌وینیلیدن فلوراید، در جدول ۳ بیان شده است. با توجه به مقادیر موجود در جدول، با افزایش محتوای پلی‌وینیلیدن فلوراید در ساختار غشاها، زاویه تماس افزایش یافته است. زاویه تماس با خاصیت آب‌دوستی غشا یک رابطه معکوس دارد.

این کاهش ممکن است به دلیل خواص طبیعی آب‌گریزی پلیمر پلی‌وینیلیدن فلوراید باشد که با افزایش مقدار آن در محلول پلیمری، سبب شده که غشای بر پایه پلی‌اتر سولفون/ پلی‌وینیلیدن فلوراید، آب‌گریزتر شود و منجر به کاهش محتوای آب شده است [۱۴ و ۱۵].

به‌طور کلی، تخلخل غشاهای بر پایه پلی‌اتر سولفون/ پلی‌وینیلیدن فلوراید نیز در مقایسه با تخلخل غشای بر پایه پلی‌اتر سولفون خالص افزایش یافته است که عکس‌های میکروسکوپ الکترونی این افزایش تخلخل را اثبات می‌کند. این احتمال وجود دارد که افزایش نرخ تبادل بین حلال و غیرحلال (جدایش آنی) موجب ایجاد غشایی با ساختار متخلخل و تأخیر در جدایش سبب کاهش تخلخل گردد [۲۴ و ۲۵]. بنابراین اثر متقابل ضعیف بین زنجیره‌های پلیمری بین پلی‌اتر سولفون و پلی‌وینیلیدن فلوراید منجر به افزایش فاصله بین این دو زنجیره می‌شود که در نتیجه آن سبب افزایش فاصله بین دو فاز می‌شود که در نتیجه غشا را متخلخل‌تر می‌سازد [۱۴]. نتایج تخلخل و محتوای آب در شکل ۴ این فرضیه را تایید می‌کند که اضافه نمودن PVDF تا غلظت ۰/۵٪ سبب بروز ناسازگاری میان ترکیب پلیمرها شده که در نتیجه افزایش ناپایداری ترمودینامیکی ناشی از آن، ساختاری بازتر ایجاد گردیده است. در غلظت‌های بالاتر از ۰/۵٪ وزنی از PVDF تخلخل و



شکل ۵ نمونه تست تعیین زاویه تماس

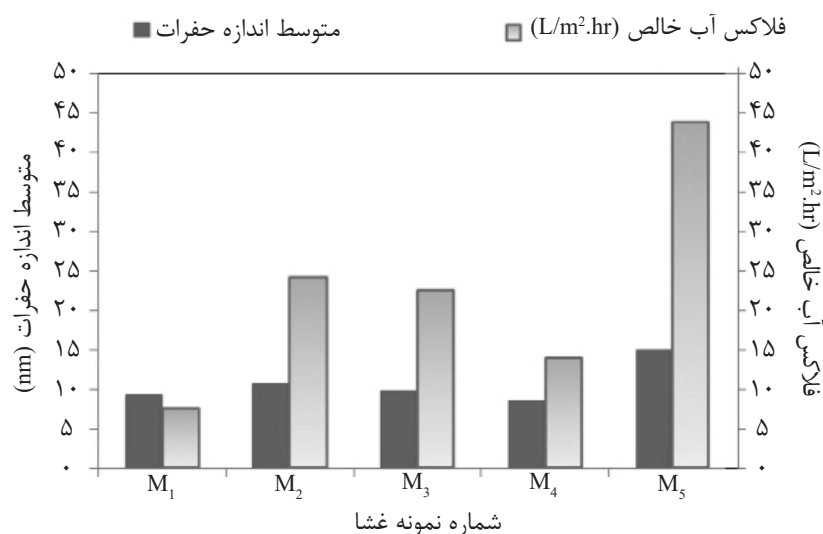
جدول ۳ زاویه تماس سطح نمونه غشای ساخته شده

| زاویه تماس سطح (درجه) | غلظت پلی وینیلیدن افزوده شده (%) |
|-----------------------|----------------------------------|
| ۶۶/۷۷ | ۰ |
| ۶۶/۴۹ | ۰/۵ |
| ۷۵/۵۲ | ۱ |
| ۷۶/۲۵ | ۱/۵ |
| ۷۸/۴۶ | ۲ |

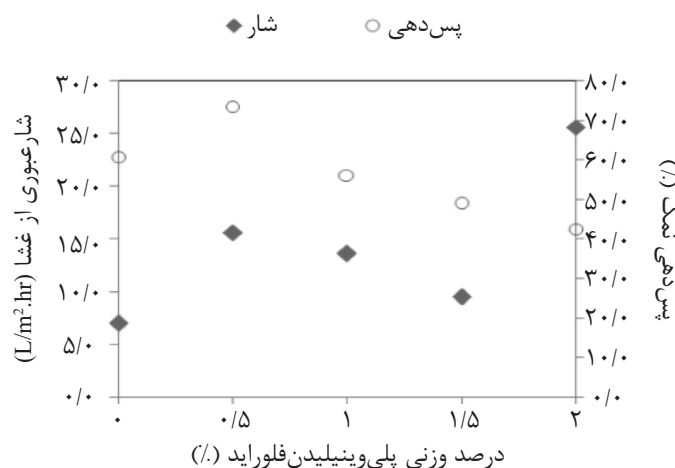
این بدین معناست که هر چه زاویه تماس سطح غشا کوچکتر باشد، غشا آب دوست تر است و هر چه زاویه تماس سطح غشا بزرگتر باشد، غشا آب گریز تر است. بنابراین، به طور کلی آب دوستی غشاهای ترکیبی شده با افزایش درصد وزنی پلی وینیلیدن فلوراید کاهش یافته است.

بررسی اندازه حفرات سطحی، فلاکس آب خالص، شار عبوری از غشا و پس دهی نمک سولفات سدیم اثر غلظت پلی وینیلیدن فلوراید، در ساختار غشاها بر روی فلاکس آب خالص و اندازه حفرات سطحی غشاهای (M_1-M_3)، در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، به طور کلی فلاکس آب خالص نسبت به نمونه M_1 افزایش یافته است. این افزایش می تواند به علت افزایش فضاهای خالی (تخلخل) و افزایش اندازه حفرات سطحی باشد که در عکس میکروسکوپ الکترونی شکل ۳ این افزایش تخلخل مشاهده می شود و همچنین افزایش اندازه حفرات در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ در محدوده ۰/۵٪ تا ۱/۵٪ پلی وینیلیدن فلوراید، فلاکس آب خالص دچار کاهش شده است. این کاهش فلاکس ممکن است به علت خاصیت آب

گریز بودن پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید باشد، که سبب شده است غشاهای بر پایه پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید آب گریز شوند [۱۵]. کاهش شار در غلظت ۰/۵ تا ۱/۵٪ از PVDF فرضیه ارائه شده برای تغییرات تخلخل و محتوای آب را تایید می کند. همچنین این احتمال نیز وجود دارد که ناسازگاری باعث شود پلیمر پلی وینیلیدن فلوراید درون حفرات تجمع کند و سبب گرفتگی شود و منجر به کاهش فلاکس آب خالص گردد که در تصویر SEM (شکل ۳ پ) نیز برخی از این کلوگی ها مشاهده می گردد. روند تغییرات داده های مربوط به شار آب خالص شبیه به روند نتایج نمودار اندازه حفرات سطحی است؛ که جهت مقایسه در یک شکل گزارش شده است. اثر غلظت پلی وینیلیدن فلوراید بر روی شار عبوری از نمونه های ساخته شده در شکل ۷ گزارش شده است. فاکتورهای مؤثر در روند شار عبوری از غشا، معمولاً شامل تخلخل غشا، ضخامت لایه جداساز، اندازه حفرات سطحی و آب دوست بودن ساختار غشا هستند [۲۶]. کاهش ضخامت لایه جداساز، افزایش در تخلخل و افزایش اندازه حفرات سطحی سبب افزایش میزان شار عبوری از غشا می شوند. با توجه به نمودار، شار عبوری از غشاهای آمیخته به پلی وینیلیدن فلوراید در مقایسه با غشای بر پایه پلی اترسولفون خالص افزایش یافته است که می تواند به دلیل افزایش در تخلخل و افزایش اندازه حفرات سطحی باشد. در محدوده غلظت ۱/۵٪ پلی وینیلیدن فلوراید، شار عبوری کاسته شد. این کاهش برای نمونه های M_3 و M_4 ممکن است به علت کاهش در محتوای آب ناشی از افزایش آب گریزی غشا باشد [۱۵].



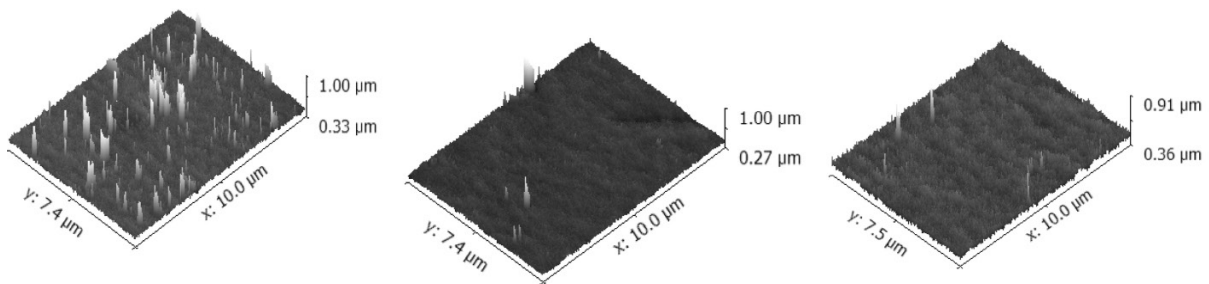
شکل ۶ مقایسه روند تغییرات فلاکس آب خالص و میانگین اندازه حفرات سطحی



شکل ۷ اثر غلظت پلی وینیلیدن فلوراید بر شارعبوری و پس دهی نمک (انتخاب پذیری)

منجر به جذب بیشتر آب گردیده است. شکل ۸ نشان دهنده عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح غشاهای ساخته شده است که به منظور نشان دادن زبری و صافی سطح، سه بعدی شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود در غلظت‌های بالای پلی وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری، به دلیل کاهش حلالیت پلی وینیلیدن فلوراید، سطح زبرتر و چروکیده تری ایجاد شده است. افزایش پس دهی غشای M₂ را می‌توان به صاف تر بودن سطح این غشا اشاره کرد که در شکل ۸ (ب) نشان داده شده است. در ادامه، با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید از ۰/۵٪ به ۲٪، پس دهی نمک کاسته شد.

همچنین می‌توان پیش بینی کرد به علت ناسازگار بودن دو پلیمر، کلوخه‌هایی در ساختار غشا ایجاد شده که سبب گرفتگی در حفرات غشا شده است. اثر افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید در غشاهای ساخته شده بر پایه پلی اتر سولفون، بر روی پس دهی نمک در شکل ۷ گزارش شده است. در ابتدا با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید در حدود ۰/۵٪ به محلول پلیمری، پس دهی نمک افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شد، در این محدوده از غلظت، محتوای آب غشای M₂ افزایش یافته است. در واقع می‌توان گفت که افزایش در محتوای آب برای غشای M₂ نسبت به حالت اول یعنی پلی اتر سولفون خالص،



شکل ۸ تصاویر سه بعدی سطح از غشای آمیخته پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید (الف) ۰٪ PVDF (ب) ۵٪ درصد وزنی PVDF و (ج) ۲٪ PVDF

به کارگیری دی متیل استامید به عنوان حلال، به روش وارونگی فاز ساخته شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید، تخلخل به طور عمده افزایش یافت که با توجه به عکس های میکروسکوپ الکترونی تأیید می گردد. طیف فوریه مادون قرمز (FT-IR)، حضور پلی وینیلیدن فلوراید را در ساختار غشای بر پایه پلی اتر سولفون نشان می دهد. بررسی محتوای آب نشان داد که به طور کلی با افزایش پلی وینیلیدن فلوراید در محلول پلیمری، آب دوستی غشا کاسته شد و در واقع به دلیل خاصیت طبیعی آب گریز بودن دو پلیمر پلی اترسولفون و پلی وینیلیدن فلوراید، غشاها آب گریز تر شدند. نتایج نشان داد که حضور پلی وینیلیدن فلوراید به عنوان افزودنی، سبب افزایش فلاکس آب خالص و افزایش شار عبوری از غشاهای آمیخته پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید در مقایسه با غشای بر پایه پلی اترسولفون شد. به علاوه نتایج نشان داد، انتخاب پذیری نمک (پس دهی) با افزایش پلی وینیلیدن فلوراید در حدود ۵٪ افزایش یافت و سپس با افزایش غلظت پلی وینیلیدن فلوراید، پس دهی کاهش یافت. با توجه به نتایج به دست آمده از تست های شار و پس دهی نمک، غشای آمیخته پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید که حاوی ۵٪ پلی وینیلیدن فلوراید است، دارای عملکردی مطلوب و بهینه است.

این کاهش در پس دهی نمک، می تواند به علت تشکیل فضاهای خالی بزرگ باشد که در نتیجه انتقال محلول نمک سولفات سدیم از درون غشا را آسان می کند. همچنین این کاهش در پس دهی نمک در غشاهای M_3 ، M_4 ، M_5 می تواند به سبب خاصیت آب گریز بودن پلی وینیلیدن فلوراید و آب گریز شدن غشای بر پایه پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید باشد. کاهش در پس دهی نمک، ممکن است به علت زبری در سطوح این غشاها باشد که در شکل (۸ ج) نشان داده شده است. با توجه به شکل های ۶ و (۸ ج)، اندازه حفرات سطحی و زبری سطح برای غشای M_3 افزایش یافته است؛ در نتیجه موجب کاهش پس دهی نمک (انتخاب پذیری) و افزایش شار عبوری شده است. از مقایسه عملکرد غشاهای آمیخته پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید و غشای بر پایه پلی اترسولفون خالص؛ می توان نتیجه گیری کرد که غشای شماره ۲ حاوی ۵٪ پلی وینیلیدن فلوراید با پس دهی نمک بالا و شار عبوری مناسب، عملکرد مناسبی نسبت به سایر غشاها داشته است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای آمیخته نانوفیلتراسیون بر پایه پلی اترسولفون و با استفاده از پلی وینیلیدن فلوراید به عنوان افزودنی به پایه غشا و نیز با

مراجع

- [1]. Nat K., "Membrane separation processes," Prentice Hall of India Private Limited, New Delhi-110001, GH Patel College of Engineering and Technology Eastern Economy Edition, 2008.
- [2]. Baker R. W., "Membrane technology and application," John Wiley & Sons, Ltd, Membrane Technology and Research, Inc. Menlo Park, California, 2^{ed}, 2004.
- [3]. Lonsdale H. K., "Membrane separation processes", Membrane Science, Vol. 12, pp. 132-133, 1982.
- [4]. Bollinger W. A. and Maclean D. L., "Separation systems for oil refining and production," Chemical Engineering Progress, Vol. 78, pp. 27-32, 1982.
- [5]. Srikanth G., "Membrane Separation Processes," Technology and Business Opportunities, Water Conditioning and Purification, pp. 1- 4, 2008.
- [6]. Helakorpi P., Mikkonen H., Myllykoski L. and Keiski R., "Nanofiltration in the dairy industry: case study: effect of nanofiltration on lactose crystallization," Proceedings World filtration Congress 8, Brighton, pp. 914-917, 2000.
- [7]. Zhao C., Xue J., Ran F. and Sun S., "Modification of polyethersulfone membranes –A review of methods," Progress in Materials Science, Vol. 58, pp. 76–150, 2013.
- [8]. Zhu J., Guo N., Zhang Y., Yu L. and Liu J., "Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP," Journal of Membrane Science, Vol. 465, pp. 91–99, 2014.
- [9]. Pourjafar S., Rahimpour A. and Jahanshahi M., "Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO₂ nanoparticles for better performance and surface properties," Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, pp. 1398–1405, 2012.
- [10]. Hwang H. Y., Kim D. J., Yim W. J. and Nam S. Y., "PES/SPAES blend membranes for nanofiltration: The effects of sulfonic acid groups and thermal treatment," Desalination, Vol. 289, pp. 72–80, 2012.
- [11]. Zhu W. P., Sun S. P., Gao J., Fu F. J. and Chung T. S., "Dual-layer polybenzimidazole /polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater," Journal of Membrane Science, Vol. 456, pp. 117–127, 2014.
- [12]. Lau W.J. and Ismail A. F., "Theoretical studies on the morphological and electrical properties of blended PES/SPEEK nanofiltration membranes using different sulfonation degree of SPEEK," Journal of Membrane Science, Vol. 334, pp. 30–42, 2009.
- [13]. Daraei P., Madaeni S. S., Ghaemi N. , Khadivi M. A., Rajabi L., Derakhshan A. A. and Seyedpour F., "PAA grafting onto new acrylate-alumoxane/PES mixed matrix nano-enhanced membrane: Preparation, characterization and performance in dye removal," Chemical Engineering Journal, Vol. 221, pp. 111–123, 2013.
- [14]. Wu L., Sun J. and Wang Q., "Poly (vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology," Journal of Membrane Science, Vol. 285, pp. 290–298, 2006.
- [15]. Zhang J., Wang Q., Wang Z., Zhu C. and Wu Z., "Modification of poly (vinylidene- fluoride)/polyethersulfone blend membrane with polyvinyl alcohol for improving antifouling ability," Journal of Membrane Science, Vol. 466,

pp. 293–301, 2014.

[16]. Rahimpour A., Jahanshahi M., Rajaeian B. and Rahimnejad M., "TiO₂ entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties," *Desalination*, Vol. 278, pp. 343–353, 2011.

[17]. Ansari S., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Fabrication of novel poly (phenylene ether ether sulfone) based nanocomposite membrane modified by Fe₂NiO₄ nanoparticles and ethanol as organic modifier," *Desalination*, Vol. 357, pp. 189–196, 2015.

[18]. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S. S., Daraei P., Astinchap B., Zinadini S. and Razavizadeh S. H., "Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance," *Applied Surface Science*, Vol. 349, pp. 66–77, 2015.

[19]. Mobarakabad P., Moghadassi A. R. and Hosseini S. M., "Fabrication and characterization of poly (phenylene ether-ether sulfone) based nanofiltration membranes modified by titanium dioxide nanoparticles for water desalination," *Desalination*, Vol. 365, pp. 227–233, 2015.

[20]. Hamid N. A. A., Ismail A. F., Matsuura T., Zularisam A. W., Lau W. J., Yuliwati E. and Abdullah M. S., "Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal," *Desalination*, Vol. 273, pp. 85–92, 2011.

[21]. Boributh S., Chanachai A. and Jiratananon R., "Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling," *Journal of Membrane Science*, Vol. 342, pp. 97–104, 2009.

[22]. Madaeni S. S. and Pourghorbani R., "Preparation of PVDF/PES Blend Membranes for Cold Sterilization of Water and Milk," *Advances in Polymer Technology*, Vol. 32, pp. 141–152, 2013.

[23]. Boricha A. G. and Murthy Z. V. P., "Preparation of N,O-carboxymethyl chitosan/cellulose acetate blend nanofiltration membrane and testing its performance in treating industrial wastewater," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 157, pp. 393–400, 2010.

[24]. Madaeni S. S. and Rahimpour A., "Effect of type of solvent and non-solvents on morphology and performance of polysulfone and polyethersulfone ultrafiltration membranes for milk concentration," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 16, pp. 717–724, 2005.

[25]. Shen L., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z. and Fan K., "Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes," *Desalination*, Vol. 293, pp. 21–29, 2012.

[26]. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S. S. Daraei, P., Khadivi M. A. and Falsafi M., "Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: Preparation, characterization and biofouling resistance," *Applied Surface Science*, Vol. 313, pp. 207–214, 2014.



Fabrication and Characterization of blending Nanofiltration Membranes Based on PES / PVDF for Wastewater Treatment

Fahime Parvizian*, Mahdieh Sadat Mosavi Motahar, Sayed Mohsen Hosseini and Ehsan Bagheripor

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

F-Parvizian@araku.ac.ir

DOI: ۱۰/۲۲۰۷۸/pr.۲۰۱۸/۳۰۲۲/۲۴۰۲

Received: December/04/2017

Accepted: November/24/2017

INTRODUCTION

The membrane process is a memorable separation technology because it is the fast and energy efficient process without any phase change. The application of membranes is growing in pharmaceutical, chemical, paper, semiconductor, textile, water and wastewater processes. The controlling of the membrane structure is the main aim in preparation of membranes. It effects on the membrane performance [1]. Nanofiltration membrane is one type of membrane which is characterized by its surface charge and pore sizes [2]. PES has been extremely used as a membrane fabrication material because of its appropriate properties. PES is a hydrophobic polymer and is easily susceptible for fouling. PES and PES-based membranes show thermal and hydrolytic stability as well as good mechanical property and chemical resistance [3].

Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) is a prevalent membrane material in microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) membrane preparation because of its excellent chemical resistance, high mechanical strength and thermal stability. Also, Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) is a partially crystalline polymer known for its excellent resistance to solvent, thermos oxidative degradation, and exceptional hydrolytic stability. Moreover, it has high chemical resistance with many acids and alkalis, and also with good biology. All these properties make PVDF as an attractive membrane material [4,5].

In this work, PES/PVDF blend membranes based on nanofiltration have been prepared for waste water treatment. It has been investigated the effect of various blend ratio of PES/PVDF on the NF membrane performance/properties.

In addition, resulting blend membranes have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), mechanical strength, contact angle, water content, pure water flux, permeate water flux and salt rejection.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

MATERIALS

Polyethersulfone (PES Ultrason E6020P with $M_w=58,000$ g/mol) and poly (vinylidene fluoride) (PVDF) from Alfa-Aesar as membrane polymers have been used; moreover, polyvinylpyrrolidone (PVP, with $M_w=25,000$ g/mol) from Merck has been applied as pore former and dimethylacetamide (DMAC) from Merck has been utilized as solvent. In addition, the distilled water has been used as non-solvent (coagulation bath) during all experiments.

MEMBRANE PREPARATION

Blended membranes of PES/PVDF have been prepared by the phase inversion method. In the PVDF/PES blend casting solution, PVDF concentrations have been set as 0%, 0.5%, 1%, 1.5% and 2%. The prepared PVDF/PES membranes have been termed M1, M2, M3,

M4 and M5 Respectively. The homogenous solutions of PES/PVDF have dissolved in DMAC in the presence of 4 wt.% PVP as pore former. The homogeneous polymer solutions have been kept for the removal of bubbles. The solutions have been sprinkled and have been casted on a glass plates by a homemade casting knife with $150\ \mu\text{m}$ thickness. The glass plates have been immediately moved to the non-solvent bath and have been immersed in deionized water bath at room temperature. Then the exchange between the solvent (DMAC) and the nonsolvent (water) has happened.

RESULTS AND DISCUSSION

The FTIR-ATR spectra of neat PVDF/PES membranes are shown in Fig. 1. As shown in Fig. 1, the peak of $1404\ \text{cm}^{-1}$ has been associated with the deformation vibration of $-\text{CH}_2$, and the vibration bonds at $1296\ \text{cm}^{-1}$ and $1155\ \text{cm}^{-1}$ corresponded to the symmetrical and asymmetrical stretching of $-\text{CF}_2$, respectively [6]. Moreover, the peak of between $615\ \text{cm}^{-1}$ and $719\ \text{cm}^{-1}$ has been considered as one of the characteristic peaks of PVDF. In addition, the results demonstrate the presence of PVDF in blend membranes.

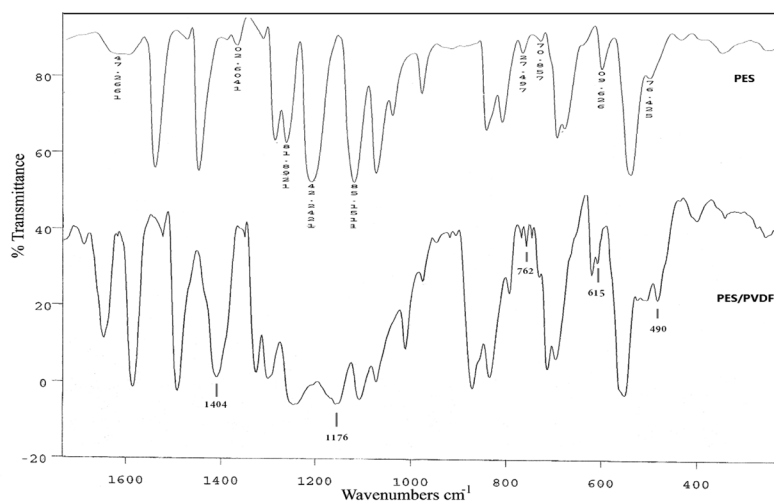


Figure 1: FTIR spectra of PES and PES/PVDF nanofiltration membranes.

SEM images (Fig. 2) have been carried out to evaluate changes in morphology of prepared membranes.

Due to the incompatibility of PES and PVDF, a structure with more porosity has been obtained by adding PVDF.

The effect of PVDF concentrations on membrane water content and porosity has been shown in

Fig. 3. In addition, the results have shown that membrane water content has been generally increased by adding PVDF polymers with various concentrations.

The effect of PVDF concentration on flux and salt rejection is shown in Fig. 4. Moreover, the obtained results have shown that the flux has been improved by adding PVDF up to 0.5 wt.%.

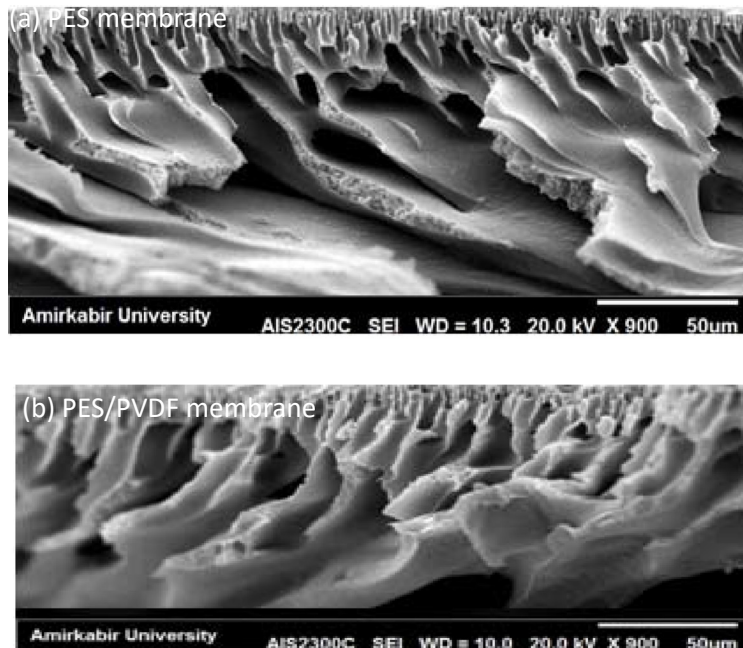


Figure 2: The SEM images of cross-sectional of fabricated membranes.

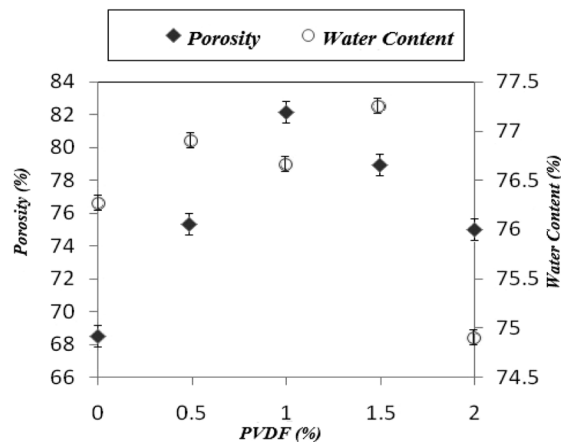


Figure 3: Water content and porosity of prepared membranes.

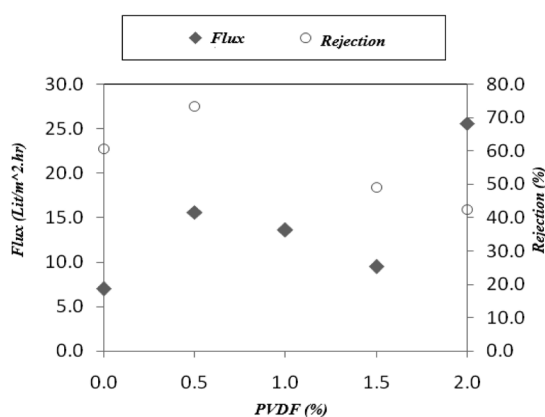


Figure 4: Flux and Rejection of prepared membranes.

Also, the obtained results have shown that the flux has been improved by adding PVDF up to 0.5 wt.%. This behavior can be explained by water content improvement and porosity increment (Fig. 3). By more adding PVDF, the flux has been decreased up to 1.5 wt.%. This may be due to the accumulation of PVDF in the some surface pores. The incompatibility between PVDF and PES has caused more porous surface formed. An increase in PVDF from 0 wt.% to 0.5 wt.% has improved the sodium sulfate rejection from 61% to 76%.

CONCLUSION

In this work, a blending nanofiltration membrane based on PES and PVDF has been prepared and characterized. Also, the results of FTIR spectra demonstrate the presence of PVDF in blend membranes. In addition, it has been found that the membrane water content has been generally increased by adding PVDF up to 0.5 wt.%. The SEM images have shown that porosity in sub-layer has increased by adding PVDF because of its incompatibility with PES. The obtained results have revealed that the membrane water content, porosity and permeation flux have improved by increasing PVDF content at 0-0.5 wt.% loading range and again, they have deducted by the application of higher PVDF into the casting

solution. Finally, the results have indicated the better performance of blending membrane at both permeability and rejection for 0.5 wt.% PVDF content.

REFERENCES

- [1]. Nat K., "Membrane separation processes," Prentice Hall Of India Private Limited, New Delhi-110001, GH Patel College of Engineering and technology Eastern Economy Edition, 2008.
- [2]. Baker R. W., "Membrane technology and application," John Wiley & Sons, Ltd, Membrane Technology and Research, Inc. Menlo Park, California, 2th end, 2004.
- [3]. Zhao C., Xue J., Ran F. and Sun S., "Modification of polyethersulfone membranes –A review of methods," Progress in Materials Science, Vol. 58, pp. 76–150, 2013.
- [4]. Wu L., Sun J. and Wang Q., "Poly (vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology," Journal of Membrane Science, Vol. 285, pp. 290–298, 2006.
- [5]. Rahimpour A., Jahanshahi M., Rajaeian B. and Rahimnejad M., "TiO₂ entrapped nano-

composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties,” Desalination, Vol. 278, pp. 343–353, 2011.

[6]. Boributh S., Chanachai A. and Jiraratananon R., “*Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling,”* Journal of Membrane Science, Vol. 342, pp. 97–104, 2009.