

بررسی تاثیر نانو ذرات اکسید روی بر خواص فیزیکی و عملکرد جداسازی غشاء نانوفیلتراسیون بر پایه پلی وینیل کلراید

رضا عشقی پور، احسان باقری پور، عبدالرضا مقدسی*، سیدمحسن حسینی
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران
دریافت: ۹۴/۳/۱۹ پذیرش: ۹۴/۸/۱۰

چکیده

در این کار تحقیقاتی غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری جهت حذف فلزات سنگین از آب با هدف حذف یون‌های مس، ساخته شد. برای ساخت غشاهای پلیمر پلی وینیل کلراید به عنوان پلیمر پایه، دیمتیل استامید و تتراهیدرو فوران به نسبت ۸۵:۱۵ به عنوان حلال استفاده شدند. ساخت غشاهای با استفاده از تکنیک تهیه محلول پلیمری به صورت فیلم نازک و غوطه‌وری در حمام غیر حلال و تغییر فاز فیلم پلیمری صورت پذیرفت. اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی (ZNO) بر عملکرد غشاء نانوفیلتراسیون ساخته شده از پلی وینیل کلراید بر حسب شار آب خالص (PWF)، آب تراوش شده از محلول نمک (Permeability) در دست آمده نشان داد که غشاهای ساخته شده، در محدوده غلظت ۰.۲ تا ۰.۳ درصد وزنی از نانوذرات اکسید روی دارای بهترین عملکرد (افزایش شار آب بدون کاهش چشم گیر در مقدار پس‌دهی) می‌باشند.

کلمات کلیدی: پلی وینیل کلراید، غوطه‌وری، نانوذرات اکسید روی، نانو فیلتراسیون

مقدمه

غشاهای نانوفیلتراسیون برای جداسازی انواع آلودگی‌ها از آب‌های زیرزمینی، به عنوان یک فرآیند توانا در حذف آلودگی‌ها در یک مرحله شناخته شده‌اند [۱-۳]. تعداد بسیار زیادی از غشاهای نانوفیلتراسیون از جنس پلیمر می‌باشند. غشاهای پلیمری فواید بسیاری دارند که از آن جمله آن می‌توان به وجود منابع گسترده، ساخت ساده، قیمت پایین و قابلیت صنعتی شدن آسان آن‌ها اشاره کرد. در عین حال غشاهای

* A.Moghadassi@gmail.com

پلیمری نواقصی هم دارند که باید بر آن‌ها غلبه کرد مثل مقاومت مکانیکی کم، خواص ضد گرفتگی ضعیف و بسیاری از مسائل دیگر. در سال‌های اخیر انواع بسیاری از مواد معدنی و غیر معدنی جهت بهبود خواص مکانیکی، حرارتی، خواص الکتروشیمیایی و فیزیکی، آب‌دوستی و انعطاف پذیری غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴-۷]. استفاده از نانوذرات معدنی به خاطر مشخصات آب‌دوستی و تاثیر فوق‌العاده مثبت بر خواص ضد گرفتگی در ساختار غشاهای پلیمری به یکی از موضوعات اساسی و جذاب مورد توجه محققین قرار گرفته است. از جمله نانوذرات معدنی که جهت اصلاح غشاهای پلیمری تاکنون استفاده شده‌اند می‌توان به نانوذرات سیلیس، آلومینیم، خاک رس، زیرکونیم و تیتانیم اشاره کرد [۸-۱۸]. نانوذرات اکسید روی هم به دلیل خواص برجسته، درون ساختار غشاء مورد استفاده قرار گرفته که موجب افزایش راندمان غشاها گردیده است. اکسید روی یکی از مواد چند کاره می‌باشد که دارای خواص مکانیکی و شیمیایی مناسب و دارای قیمت پایینی می‌باشد [۱۹]. نانوذرات اکسید روی شبیه به نانوذرات اکسید تیتانیم، اکسید آلومینیم، اکسید زیرکونیم می‌باشند که بسیاری از خواص برجسته‌ی نانوذرات معدنی فلزی را نیز دارا می‌باشند. دمای تجزیه اکسید روی برابر با ۱۹۷۵ درجه سانتیگراد می‌باشد که از دمای تجزیه اکسید تیتانیم که ۱۸۵۵ درجه سانتیگراد است بیشتر می‌باشد. به دلیل مساحت سطح فعال بالا، این نانوذرات می‌توانند گروه‌های آب‌دوست هیدروکسیل را جذب کرده و آب‌دوست شوند.

لیگیو شن و همکارانش غشاء ترکیبی پلی اتر سولفون/اکسید روی را مورد ارزیابی و بررسی قرار دادند و در مقایسه با غشاء ساخته شده از پلی اتر سولفون خالص شاهد نتایج بهتری بودند [۲۰]. وانگ و همکارانش هم بر ساخت و ارزیابی غشاء ترکیبی سلولز استات/اکسید روی تمرکز کردند و دریافتند حضور نانوذرات اکسید روی در ساختار غشاء سلولز استات منجر به افزایش ۱۱۱ درصدی شار می‌شود [۱۹].

بنابراین بر اساس این حقیقت که تا به حال تهیه غشاء ترکیبی پلی وینیل کلراید/نانوذرات اکسید روی با روش تهیه محلول پلیمری و تغییر فاز در حمام غیر حلال مشاهده نشده است این کار انجام گردید. نانوذرات اکسید روی با غلظت‌های متفاوت در ساختار غشاء پلی وینیل کلراید به کار گرفته شدند و اثر حضور این نانوذرات بر عملکرد غشاء (شار، پس‌دهی، گرفتگی و مقاومت مکانیکی) بررسی شد و در نهایت با توجه به نتایج مربوط به عملکرد غشاها، بهترین غلظت نانوذرات با بیشترین تاثیر به عنوان غلظت بهینه‌ی این نانوذرات گزارش گردید.

آزمایشات

مواد استفاده شده

پلی وینیل کلراید گرید S-7054 تولید شده به وسیله شرکت پتروشیمی اراک به عنوان پلیمر پایه در ساخت غشاها به کار گرفته شد. دی متیل استامید با خلوص ۹۹.۵٪ تولید شرکت مرک به عنوان حلال و تیترا هیدرو فوران با خلوص ۹۹.۵٪ تولید شرکت دائی جونگ به عنوان کمک حلال در محلول پلیمری استفاده شد. نانو ذرات اکسید روی با سایز ۵۰ نانومتر جهت بهبود خواص غشاء به کار گرفته شد. نمک نیترات

مس (II) (با وزن ملکولی برابر با ۱۸۷.۴۸ گرم بر مول) ساخت مرک برای جداسازی از آب توسط غشاهای تهیه شده استفاده شد. آب بدون یون هم به عنوان حمام منعقدکننده (غیرحلال) به کار گرفته شد.

محلول خوراک

برای انجام فرآیند جداسازی محلول ۱ گرم بر لیتر نمک نترات مس ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) در آب تهیه گردید. همه‌ی آزمایشات در دمای اتاق و با غلظت ثابت نمک و فشار ۴ بار انجام شد.

ساخت غشاها

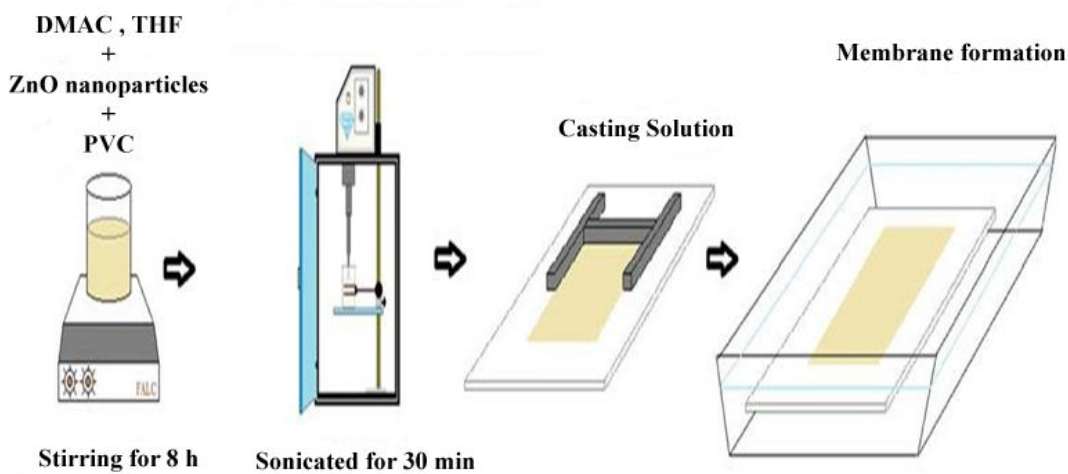
در حالت کلی دو روش برای تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی گزارش شده است. یکی پراکنده کردن نانوذرات در محلول پلیمری و تهیه غشاها به روش وارونگی فاز و دوم فرو بردن غشاهای تهیه شده در یک سوسپانسیون حاوی نانوذرات [۲۱]. برای ساخت غشاهای ترکیبی به روش وارونگی فاز، محلول‌های پلیمری حاوی پلی وینیل کلراید (PVC) به عنوان پلیمر پایه، دی متیل استامید (DMAC) به عنوان حلال و تترا هیدرو فوران (THF) به عنوان کمک حلال به نسبت ۸۵:۱۵ و غلظت‌های مختلف از نانوذرات اکسید روی برای مدت ۸ ساعت توسط یک همزن مغناطیسی مدل ولپ ساینتیفیک (Velp Scientific) با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد تا اینکه محلول‌های کاملاً یکنواختی به دست آمد. قبل از قالب‌گیری محلول پلیمری به صورت فیلم پلیمری، محلول را مدتی ساکن نگاه داشته تا حباب‌های ایجاد شده‌ی احتمالی از بین بروند. هم چنین برای پراکنده‌ی بهتر نانوذرات در محلول پلیمری به مدت ۳۰ دقیقه محلول‌های پلیمری درون دستگاه التراسونیک قرار داده شدند. سپس محلول‌های یکنواخت به دست آمده توسط یک فیلم کش دستی به ضخامت ۱۵۰ میکرومتر روی یک صفحه شیشه‌ای تمیز با سرعت یکنواخت پخش شدند و با یک تاخیر زمانی ۶۰ ثانیه‌ای به عنوان زمان تبخیر، در حمام آب بدون یون غوطه‌ور شدند. پس از تبادل حلال و غیرحلال و شکل‌گیری کامل غشاها، غشاها با آب بدون یون شسته شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت درون یک ظرف محتوی آب بدون یون برای حذف کامل حلال باقی مانده و مواد محلول در آب قرار داده شدند و بعد از آن به مدت ۲۴ ساعت بین دو برگه کاغذ صافی در هوای محیط خشک شدند (شکل ۱). ترکیب این محلول‌ها در جدول شماره‌ی یک آمده است.

توصیف و ارزیابی غشاها

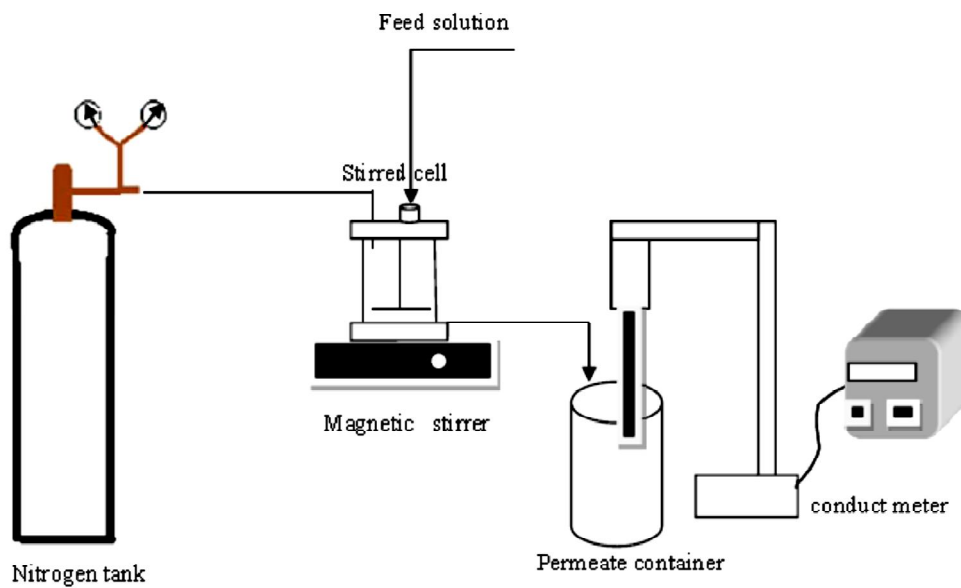
آزمون عبوردهی

جهت توصیف نفوذپذیری و میزان پس‌دهی غشاهای ساخته شده، یک سیستم انتها بسته (Dead End) طراحی شد. این سیستم شامل یک سل فیلتراسیون به حجم ۱۵۰ میلی لیتر با یک همزن داخل آن و یک سیلندر گاز نیتروژن جهت تامین فشار مورد نیاز به همراه یک شیر تنظیم‌کننده فشار در خروجی آن می‌باشد. قطر داخلی سل ۴.۵ سانتی متر، ظرفیت آن ۱۵۰ ml و سطح موثر غشاء در آن ۱۱.۹۴ سانتی متر

مربع می‌باشد. محلول خوراک داخل سل پر شده و سپس تحت فشار نیتروژن قرار می‌گیرد. شماتیک سیستم فوق در شکل ۲ آمده است.



شکل ۱. مراحل ساخت غشاهای نانو کامپوزیتی به صورت شماتیک



شکل ۲. شماتیک سیستم فیلتراسیون انتها بسته استفاده شده

جدول ۱. ترکیب محلول‌های پلیمری مورد استفاده در ساخت غشا

Membrane	PVC (%wt)	ZNO (%wt)	Solvent , (%wt)	
			DMAC	THF
۱	13.5	0	85	15
۲	13.5	0.1	85	15
۳	13.5	0.2	85	15
۴	13.5	0.3	85	15
۵	13.5	0.5	85	15
۶	13.5	1	85	15
Coagulation temperature(°C)	25			
Evaporation time (s)	60			

از این آزمون جهت ارزیابی قدرت غشاء در عبور دادن سیال استفاده شده است. پس از اندازه‌گیری حجم آب خروجی با استوانه مدرج و داشتن زمان پر شدن نمونه با استفاده از رابطه زیر میزان عبوردهی یا شار غشاء محاسبه می‌شود.

$$J_v \quad (1)$$

که در آن J_v ، A ، V ، t به ترتیب شار (L/m^2h)، حجم سیال عبوری (L)، سطح مقطع (m^2) و زمان (h) هستند [۲۲].

آزمون پس‌دهی

این آزمون به منظور بررسی میزان حذف یون‌های موجود در آب انجام می‌شود. برای اندازه‌گیری درصد میزان پس‌دهی از رابطه‌ی زیر استفاده می‌شود.

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

که در آن C_f غلظت خوراک ورودی به غشاء و C_p غلظت نمک در سیال خروجی از غشاء می‌باشد [۲۳].

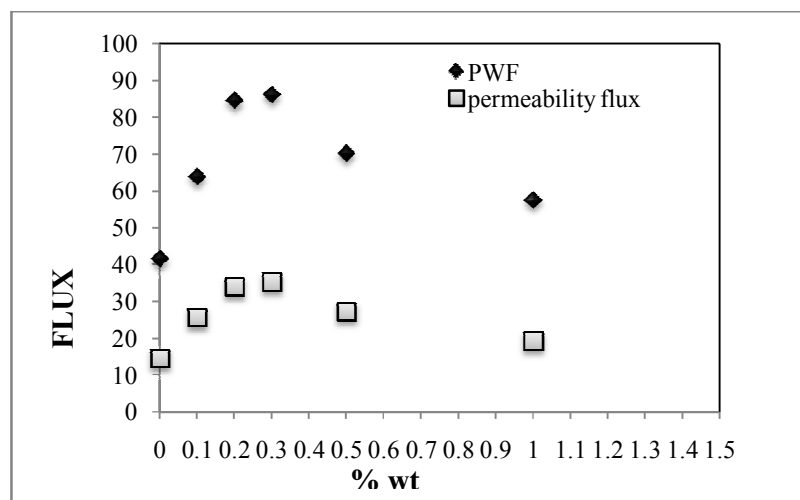
اندازه‌گیری مقاومت کششی

برای اندازه‌گیری تغییر مقاومت غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده در اثر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات اکسید روی، از دو گیره‌ی مکانیکی و تعدادی وزنه با وزن‌های مختلف استفاده شد. به این صورت که یک گیره را به یک طرف از غشاء متصل کرده و طرف دیگر غشاء را به گیره‌ی دیگر که قابلیت افزودن وزنه‌ها را دارد متصل کرده و وزنه‌ها را به صورت تک تک در آن قرار می‌دهیم تا جایی که غشاء در اثر کشش پاره شود. با این روش مقدار مقاومت کششی هر غشای نانوکامپوزیت به دست می‌آید [۲۴].

نتایج آزمایشات

شار آب خالص، شار عبوری و میزان پس‌دهی

شکل ۳، اثر غلظت نانوذرات اکسید روی را بر شار عبوری نشان می‌دهد. همان طوری که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانو ذرات اکسید روی در محلول پلیمری شار عبوری ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این رفتار توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۲۵ و ۲۶]. شار عبوری با افزایش غلظت نانو ذرات اکسید روی از صفر درصد وزنی تا ۰.۲ درصد وزنی ابتدا افزایش و در محدوده بین ۰.۲-۰.۳ دارای یک مقدار ماکزیمم و با افزایش بیشتر غلظت نانو ذرات اکسید روی از ۰.۳-۱ درصد وزنی کاهش می‌یابد.



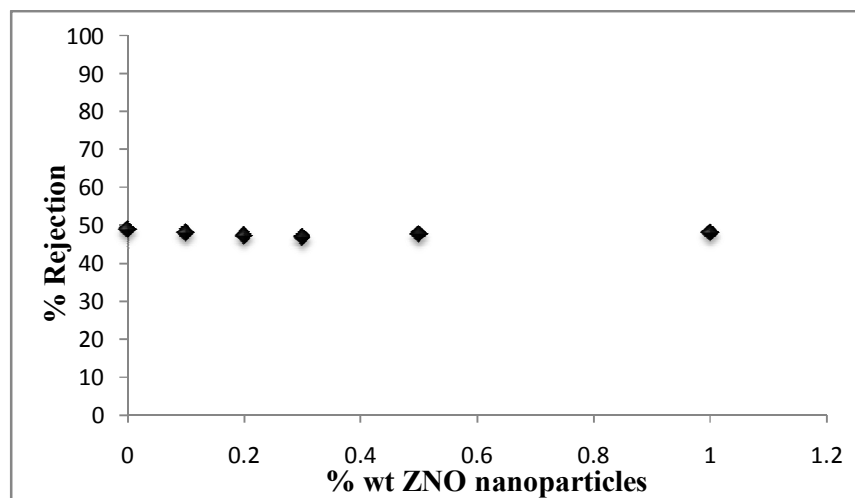
شکل ۳. اثر افزایش غلظت نانو ذره اکسید روی بر شار خروجی غشاء

استفاده از موادی با خواص شبیه به خواص غیرحلال در محلول پلیمری و تشکیل زنجیره‌های پلیمر/نانوذرات باعث ناپایداری بیشتر محلول پلیمری و کاهش نیروهای بین ملکولی بین ملکول‌های پلیمر می‌شود و در نتیجه باعث مبادله ی سریع تر حلال و غیر حلال در حین فرایند جدایش فازی می‌شود [۲۷]. از آنجایی که نانوذرات اکسیدروی میل بیشتری به آب (غیرحلال) دارند، با اضافه شدن نانوذرات اکسید روی، محلول پلیمری ناپایدارتر می‌شود و سرعت نفوذ آب به داخل فیلم پلیمری و همچنین سرعت نفوذ حلال از غشاء به داخل آب افزایش می‌یابد و در نتیجه جدایش آبی اتفاق می‌افتد، جدایش آبی شرایطی را برای شکل‌گیری غشایی با فضاهای خالی بزرگ مهیا می‌کند [۲۸] که این منجر به شکل‌گیری غشایی با لایه رویی متخلخل تر و ساختاری لوله موئین مانند با فضاهای خالی بزرگ می‌شود و در نتیجه شار عبوری افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با اضافه شدن نانوذرات اکسید روی به محلول پلیمری، آب دوستی سطح غشاء نیز افزایش می‌یابد، که این افزایش آب دوستی غشاء نیز منجر به افزایش شار عبوری می‌شود [۲۵ و ۲۶].

کاهش شار عبوری با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات اکسید روی از ۰.۳ تا ۱ درصد وزنی مشاهده می‌شود. این نشان می‌دهد که افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری می‌تواند به عنوان یک فاکتور حذف کننده فضاهای

خالی بزرگ عمل کند، به طوریکه افزایش ویسکوزیته منجر به کاهش نرخ تبادل حلال و غیرحلال می‌شود بنابراین مسیر وارونگی فاز از جدایش آبی به جدایش با تاخیر جابه‌جا می‌شود [۲۵]. همچنین این کاهش شار عبوری ممکن است مرتبط باشد به کلوخه شدن و چسبیدن این نانوذرات به هم، که منجر به کاهش سطح فعال این نانوذرات، کاهش جذب آب و نهایتاً کاهش شار می‌شود [۱۱]. هم چنین کاهش شار در غلظت‌های زیاد نانوذرات ممکن است به دلیل پراکنده شدن نانوذرات در سطح غشاء، حفرات موجود در سطح غشاء و بسته شدن و یا کاهش سایز حفرات غشاء باشد [۲۹].

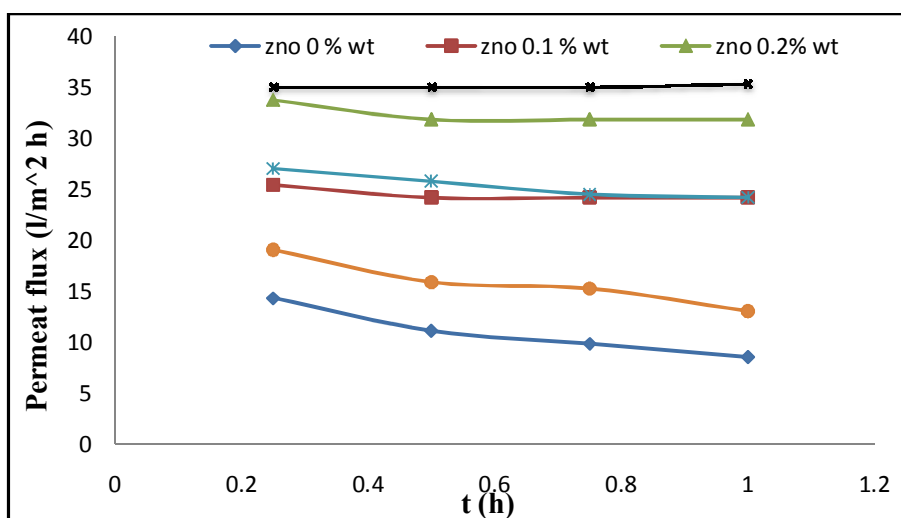
نتایج مربوط به اثر حضور نانوذرات اکسید روی بر میزان پس‌دهی در شکل شماره ۴ آمده است. همان طوری که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار نانوذرات اکسید روی، تاثیر بسیار ناچیزی بر میزان انتخاب پذیری غشاء می‌گذارد که می‌توان از این تاثیر جزئی چشم پوشی کرد. همانطور که در قبل توضیح داده شد حضور نانوذرات اکسید روی باعث بزرگتر شدن حفرات و در نتیجه افزایش شار می‌شوند. در نتیجه بزرگ شدن حفرات غشاء در اثر افزودن نانوذرات می‌تواند باعث عبور بیشتر یون‌ها از درون غشاء و در نتیجه کاهش پس‌دهی شود. از طرف دیگر، حضور نانوذرات آب‌دوست اکسید روی در سطح غشاء باعث کاهش تجمع و رسوب یون‌ها در سطح غشاء می‌شود که در نتیجه ی این امر پس‌دهی افزایش می‌یابد. به عبارت بهتر می‌توان گفت که افزودن نانوذرات آب‌دوست مانند اکسید روی در ساختار غشاء، اثری دو جانبه بر پس‌دهی دارد که این دو اثر هم می‌توانند بر هم غلبه کنند و میزان پس‌دهی را تحت تاثیر خود قرار دهند و هم می‌توانند اثر یکدیگر را خنثی کرده و باعث شوند میزان ریجکشن در اثر افزودن نانوذرات تغییر چندانی نکند. با توجه به تغییر جزئی میزان ریجکشن در شکل شماره ۴ می‌توان نتیجه گرفت که این دو اثر تقریباً همدیگر را خنثی کرده‌اند و بنابراین میزان ریجکشن تغییر نکرده است و از تغییرات جزئی آن می‌توان چشم پوشی کرد.



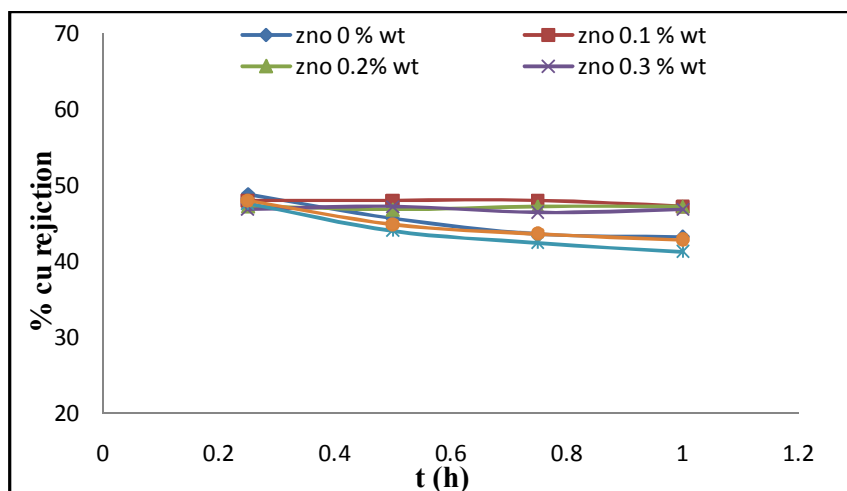
شکل ۴. اثر غلظت نانوذرات اکسید روی بر میزان پس‌دهی غشاهای

تاثیر نانوذرات اکسید روی بر میزان گرفتگی

در شکل ۵ و شکل ۶ شار عبوری و درصد پس‌دهی محلول حاوی یون مس (II) برای غشاهای با غلظت‌های مختلف از نانوذره اکسید روی بر حسب زمان رسم شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود با گذشت زمان هم شار عبوری و هم درصد پس‌دهی یون مس (II) برای غشاء بدون نانوذرات اکسید روی کاهش می‌یابد و به خوبی دیده می‌شود پس از گذشت ۱ ساعت از زمان جداسازی، این مقادیر ثابت و پایدار نشده‌اند. این کاهش می‌تواند به علت وقوع پدیده پلاریزاسیون غلظتی و یا گرفتگی غشاء باشد که توسط محققین دیگر توضیح داده شده است [۳۰].



شکل ۵. اثر گرفتگی در کاهش شار غشاهای ترکیبی در غلظت‌های مختلف از نانوذره اکسید روی بر حسب زمان

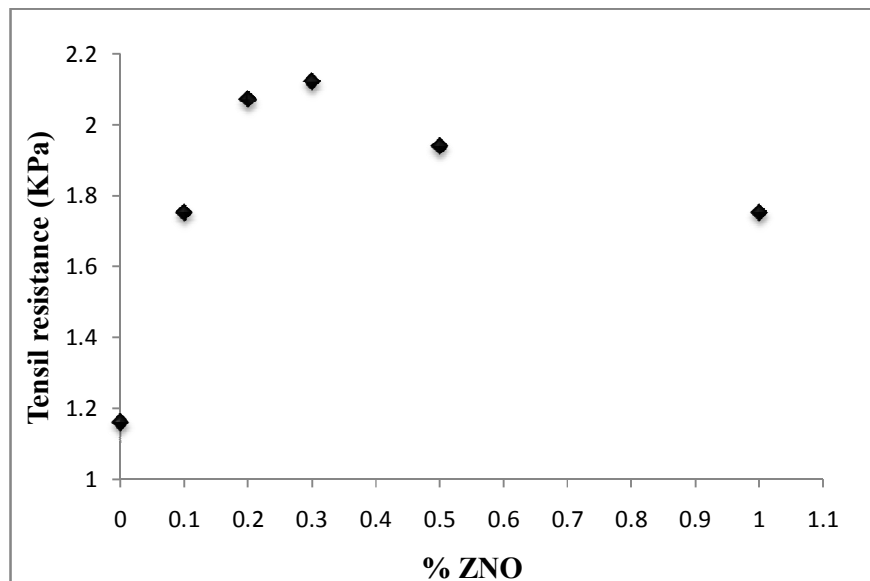


شکل ۶. اثر گرفتگی در پس‌دهی غشاهای ترکیبی در غلظت‌های مختلف از نانوذره اکسید روی بر حسب زمان

در حالی که غشاهای حاوی نانوذرات اکسید روی به جز در غلظت ۱ درصد این نانو ذرات، دارای شار و میزان پس‌دهی کاملاً یکنواختی در زمان‌های مختلف می‌باشند. این رفتار خصوصاً در غلظت‌های ۰.۲ و ۰.۳ درصد نانوذرات اکسید روی نمایان‌تر و پایدارتر می‌باشد که این امر نشان از پراکندگی کامل و مناسب این نانوذرات در غلظت‌های ۰.۲ و ۰.۳ در ساختار و سطح غشاء می‌باشد. با توجه به نتایج نشان داده شده در قالب شکل‌های شماره ۵ و ۶ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های ۰.۲-۰.۳ درصد وزنی باعث افزایش خاصیت آنتی فولینگ و بهبود عملکرد غشاء در برابر گرفتگی و به تعویق افتادن زمان گرفتگی و تمیز کردن غشاء می‌شود.

نتایج مربوط به آزمون مقاومت مکانیکی

در این قسمت اثر نانوذره اکسید روی بر مقاومت کششی غشاهای نانوکامپوزیتی بررسی شد. همان طوری که در شکل ۷ دیده می‌شود، با اضافه کردن نانوذرات اکسید روی مقاومت کششی در ابتدا افزایش می‌یابد تا به یک مقدار ماکزیمم (۲.۹۲kpa) در غلظت ۰.۳ درصد وزنی اکسید روی می‌رسد. سپس هنگامی که مقدار نانوذره از مقدار ۰.۳ درصد وزنی تجاوز می‌کند، مقاومت کششی کاهش می‌یابد.



شکل ۷. اثر غلظت نانوذرات اکسید روی بر مقاومت کششی غشا نانو کامپوزیتی

در واقع یک برهم‌کنش بین نانوذرات اکسید روی و PVC وجود دارد که این نانوذرات می‌توانند به عنوان یک راس اتصال عرضی جهت پیوند با زنجیره‌های پلیمری و افزایش استحکام زنجیره‌های پلیمری در غشاهای نانوکامپوزیتی خصوصاً در غلظت‌های ۰.۲ - ۰.۳ درصد وزنی عمل کنند. به عبارت دیگر انرژی بیشتری جهت شکستن پیوند بین نانوذرات اکسید روی و PVC نیاز است. به همین علت مقاومت مکانیکی غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات تقویت می‌شود [۳۱].

نتیجه گیری

در این کار غشاء نانوکامپوزیتی پلی وینیل کلراید/نانوذرات اکسید روی با استفاده از تکنیک تغییر فاز تهیه و ارزیابی شدند. اثر غلظت‌های مختلف از نانوذرات اکسید روی بر شار آب خالص، آب تراوش شده، میزان پس‌دهی یون‌های مس، گرفتگی در غشاهای و مقاومت مکانیکی آن‌ها بررسی شد. بر اساس مقایسه‌ی نتایج مشخص شد نانوذرات اکسید روی هنگام اضافه شدن به ساختار غشاء دارای دو اثر بهبود دهنده و تخریب کننده می‌باشد. به عبارت بهتر مشخص شد که این نانوذرات در غلظت‌های ۰.۱-۰.۳ درصد وزنی دارای خواص بهبوددهنده و اصلاح کننده‌ی غشاء می‌باشند و غلظت‌های بیشتر آن موجب تخریب عملکرد و ساختار غشاء می‌شود. میزان شار آب خالص، آب تراوش شده، میزان گرفتگی غشاء در ازای گذشت زمان جداسازی و مقدار مقاومت کششی غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده همگی حاکی از افزایش در غلظت‌های بین ۰.۱-۰.۳ درصد وزنی و یک مقدار ماکزیمم در غلظت‌های ۰.۲-۰.۳ درصد وزنی از نانوذرات اکسید روی بود و افزودن غلظت‌های بیشتر این نانوذرات تاثیر منفی و کاهش بر عملکرد غشاهای تهیه شده داشت. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده از انجام این آزمایشات، مقدار غلظت بهینه‌ی این نانوذرات جهت اصلاح غشاء نانوفیلتراسیون پلیمری پلی وینیل کلراید برابر با ۰.۲-۰.۳ درصد وزنی انتخاب گردید.

منابع

1. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
2. R. Rautenbach, Membrane Processes, WNT, 1996.
3. B. Van der Bruggen and C. Vandecasteele, Environ.Poll., 122 (2003) 435.
4. A.Z. Muhammad, A.W. Mohammad, H. Nidal, "Preparation and characterization of novel porous PMMA-SiO₂ hybrid membranes", Desalination 192 (2006) 262-270.
5. C.C. Yang, Y.J. James Li, T.H. Liou, "Preparation of novel poly(vinyl alcohol)/SiO₂ nanocomposite membranes by a sol-gel process and their application on alkaline DMFC", Desalination 276 (2011) 366-372.
6. N. Maximous, G. Nakhla, W. Wong, "Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration", J. Membr. Sci. 341 (2009) 67-75.
7. Y.N. Yang, P. Wang, Preparation and characterizations of new PS/TiO₂ hybrid membranes by sol-gel process, Polymer 47 (2006) 2683-2688.
8. L.Y. Yu, Z.L. Xu, H.M. Shen, H. Yang, "Preparation and characterization of PVDF-SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method", J. Membr. Sci., 2009; 337, 257-265.
9. A. Cui, Z. Liu, C. Xiao, Y. Zhang, "Effect of micro-sized SiO₂-particle on the performance of PVDF blend membranes via TIPS", J. Membr. Sci., 2010; 360, 259-264.
10. Y. Lu, S.L. Yu, B.X. Chai, "Preparation of poly (vinylidene fluoride) (pvdf) ultrafiltration membrane modified by Nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research", Polymer 46 2005, 7701-7706.
11. Y. Lu, S.L. Yu, B.X. Chai, X. Shun, "Effect of Nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance", J. Membr. Sci., 2006; 276, 162-167.



12. Y. Lu, H. Sun, L.L. Meng, S.L. Yu, "Application of the Al₂O₃-PVDF Nano composite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and antifouling research, Sep. Purif. Technol., 2009; 66, 347-352.
13. M.J. Koh, H.Y. Hwang, D.J. Kim, H.J. Kim, Y.T. Hong, S.Y. Nam, "Preparation and characterization of porous PVdF-HFP/clay Nano composite membranes", J. Mater. Sci. Technol., 2010; 26, 633-638.
14. Y.M. Zheng, S.W. Zou, K.G.N. Nanayakkara, T. Matsuura, J.P. Chen, "Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane", J. Membr. Sci., 2011; 37, 41-11.
15. R.A. Damodara, S.J. You, H.H. Chou, "Study the self-cleaning, antibacterial and photo catalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes", J. Hazard. Mater., 2009; 17, 1321-1328.
16. S.J. Oha, N. Kimb, Y.T. Lee, "Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement", J. Membr.Sci., 2009; 34, 513-20.
17. X. Cao, J. Ma, X. Shi, Z. Ren, "Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane", J. Appl. Surf. Sci., 2006; 25, 2003-2010.
18. A. Rahimpour, M. Jahanshahi, B. Rajaeian, M. Rahimnejad, "TiO₂ entrapped Nano-composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling and antibacterial properties", Desalination, 2011; 278, 343-353.
19. W. Hu, C. Shiyang, B. Zhou, H. Wang, "Facile synthesis of ZnO nanoparticles based on bacterial cellulose", Mater. Sci. Eng. B, 2010; 170, 88-92.
20. Liguoshen, XiaokaiBian, Xiaofeng Lu, Liuqing Shi, Zhongying Liu, Lifang Chen, ZhengchiHou, Kai Fan, "Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes", Desalination, 2012; 293, 21-29.
21. J. Kim, B. Van der Bruggen, "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment", Environ. Pollut. 158 (2010) 2335-2349.
22. L. Hua, S. Zhang, R. Hand, X. Jian, "Preparation and performance of novel thermally stable polyamide/PPENK composite Nano filtration membranes", Applied Surface Science, 2012.
23. S.S. Madaeni , N. Arast, F. Rahimpour, Y. Arast , "Fabrication optimization of acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofiltration membrane using response surface methodology", Desalination 280 (2011) 305-312.
24. A. Gholami, A.R. Moghadassi, S.M. Hosseini, S. Shabani, F. Gholami, "Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocompositenanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Available online 6 August (2013).
25. Junming Hong, Yang He, "Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes", Desalination 302 (2012) 71- 79.
26. Stefan Balta, Arcadio Sotto, Patricia Luis, Lidia Benea, Bart Van der Bruggen, Jeonghwan Kim, "A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO", Journal of Membrane Science 389 (2012) 155- 161.
27. E.Saljoughi, M.Amirilargani, T.Mohammadi, "Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes", Desalination, 2010.



28. T.H. Bae, T.M. Tak, “Effect of TiO_2 nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration”, J. Membr. Sci. 249 (2005) 1–8.
29. T. Saleh, V. Gupta, “Synthesis and characterization of alumina Nano particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance”, Separation and Purification Technology, 2012.
30. L. D. Nghiem, A. I. Schäfer, “Critical risk points of Nano filtration and reverse osmosis Processes in water recycling applications”, Desalination, 2006.
31. S.M. Hosseini, P. Koranian, A. Gholami, S. S. Madaeni, A.R. Moghadassi, P. Sakinejad and A.R. Khodabakhshi, “Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multi walled carbon nano tubes: electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations “ Desalination, 329, 62 (2013).