Preparation and characterization of Arginine- modified titanium dioxide nanoparticles and their use in improving the antifouling of PAN/PVP membranes

Dr. Tamim Alia[1]
Dr. Morteza Sadegh [2]
Dr. Lina Alwar[3]
Aballah Franji[4]

(Received 22 / 10 / 2024. Accepted 28 / 4 /2025)

□ ABSTRACT □

Titanium dioxide TiO_2 nanoparticles (NPs) were prepared in the laboratory using the sol-gel method and treated with arginine to be incorporated into the mixed matrix membranes of PAN/PVP/ TiO_2(Arg). The prepared TiO_2 has been characterized by a number of technologies, X-ray diffraction (XRD) showed the formation of anatase crystals, scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of spherical, agglomerated grains up to 24 nm in size. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) showed that the prepared TiO_2(NPs) was if high purity. The surfaces of TiO_2(NPs) have been modified with Arginine to inhibit the agglomeration of TiO_2(NPs) and increase their dispersibility in the polymer's mixture, The FT-IR results modification of TiO_2 (NPs) surfaces with arginine changed the electrical properties of TiO_2 (NPs) surfaces.

A locally constructed dead-end filter was used to test the performance of the prepared membranes against clogging by using Bovine Serum Albumin (BSA) solution at primary pressure 0.7 bar and laboratory temperature. The results showed that the addition of TiO_2(Arg) affected the morphology of the prepared The membranes enhanced with TiO_2(Arg) achieved better performance efficiency compared to the unenhanced membrane M0. The membrane (M2) with 0.3% TiO_2(Arg) achieved The highest average deionized water flow rate (0.313ml/cm^2.min), While the membrane (M1) with 0.1% TiO_2(Arg) achieved the highest flux recovery ratio (F_{RR}) (85%), and the highest percentage of BSA contamination exclusion (74%).

Keywords: Nano Titanium Oxide, Sol-Gel Method, Polyacrylonitrile membranes, Antifoulin

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[1] **Professor, Environmental Chemistry Department, Higher Institute for Environment Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.** tamimalia@gmail.com

[2] **Chemical Engineering Department, Isfahan University of Technology Isfahan, Iran.** m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

[3] **Dr, Marine Chemistry Department, Higher Institute for Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.** linayaseenwary@gmail.com

[4] **Postgraduate Student (PhD), Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University, Syria.** abdalahefranje@gmail.com

تحضير وتوصيف حبيبات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي المُعدلة بالأرجنين واستخدامها في تحسين مقاومة انسداد أغشية PAN/PVP

د. تميم عليا[5]

د. مرتضى صادقي[6]

د. لينا الوعري[7]

عبدالله افرنجي[8]

(تاريخ الإيداع 22 / 10 / 2024. قُبِل للنشر في 28 / 4 /2025)

□ ملخّص □

حُضرت مخبرياً حبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي (TiO_2(NPs بتقانة حُلالة–هلام وعُولجت بالأرجنين، لدمجها ضمن مصفوفة الأغشية المختلطة المكونة من بولي اكريلونتريل/بولي ڤينيل بيريليدون/ ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي المعالج بالأرجنين PAN/PVP/TiO_2(Arg). وُصّف TiO_2 المُحضر بعدد من التقانات، حيث بينت تقانة انعراج الأشعة السينية (XRD) تشكل بلورات من نمط الأناتاز، فيما بينت تقانة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تشكل حبيبات كروية الشكل متكتلة، يصل ابعادها إلى 24 نانومتر. بينت تقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) أن TiO_2 المُحضر ذو نقاوة عالية. عُدل أسطح TiO_2(NPs) بالأرجنين لكبح تكتل TiO_2(NPs) وزيادة قابليتها للتبعثر في المزيج البوليميري، أظهرت نتائج FT-IR تعديل أسطح TiO_2(NPs) بالأرجنين أدى إلى تغير الخصائص الكهربائية لأسطح TiO_2(NPs) .

أُختبرت كفاءة أداء الأغشية المصنعة لمقاومة الانسداد باستعمال جهاز ترشيح يعمل بطريقة النهاية المسدودة ومحلول بوڤين سيروم البومين (BSA) بضغط ابتدائي 0.7 بار عند درجة حرارة المختبر. بينت النتائج أن إضافة TiO_2(Arg) أثّر في التشكل المورفولوجي للأغشية المُحضره، حيث حققت الأغشية المُحسنة بـTiO_2(Arg) كفاءة أداء أفضل مقارنةً بالغشاء غير المحسن (M0). حقق الغشاء M2 المضاف له 0.3% من TiO_2(Arg) أعلى متوسط معدل تدفق ماء منزوع الأيونات (0.313ml/cm^2.min) مقارنةً ببقية الأغشية، بينما حقق الغشاء M1 المضاف له 0.1% من حبيبات TiO_2(Arg) أعلى نسبة استرجاع للتدفق (F_{RR}) (85%)، وأعلى نسبة استبعاد تلوث بـ BSA (74%).

الكلمات المفتاحية: ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي، تقانة حُلاله–هلام، أغشية بولي اكريلونتريل، مقاومة الانسداد

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين– سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY–NC–SA 04

[5] أستاذ، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، اللاذقية، سوريا. tamimalia@gmail.com

[6] أستاذ، هندسة كيميائية، جامعة أصفهان، أصفهان، إيران.m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

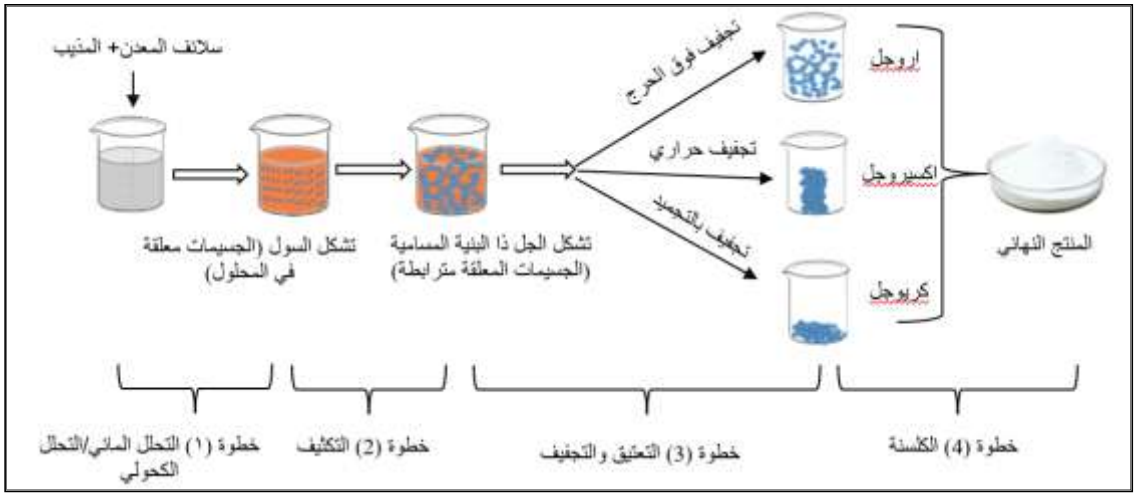
[7] دكتورة، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، اللاذقية، سوريا. linayaseenwary@gmail.com

[8] طالب دكتوراه، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، سورية، اللاذقية .abdalahefranje@gmail.com

مقدمة

ظهر في السنوات الأخيرة اهتمام كبير بالتقانة النانوية وشملت الأبحاث الحديثة مختلف مجالات تطبيقات هذه التقانة (الأغشية الرقيقة، التحفيز الضوئي، تكنولوجيا الخلايا الشمسية، الالكترونيات، ...) [1]. التقانات النانوية أخذت اسمها بسبب استخدامها الحبيبات النانوية التي يتراوح ابعادها بين nm(100-1). يمكن تصنيع الحبيبات النانوية في المختبر مع إمكانية التحكم في الحجم والشكل والبنية البلورية [2].

تعد تقانة حُلاله–هلام (Sol-Gel) طريقة كيميائية رطبة لتصنيع البنى النانوية، وخاصةً الحبيبات النانوية لأوكسيد المعدن، يتم في هذه التقانة حل سلائف للمعدن، عادةً ما تكون الكوكسيد معدن في الماء أو الكحول، حيث يتم تحويله إلى هلام (Gel) عن طريق التحريك والتسخين، ويكون الهلام الناتج رطباً فيجفف بطرائق مختلفة الشكل (1)، فعلى سبيل المثال، إذا كان المُحل كحولاً له درجة تبخر منخفضة، تتم عملية التجفيف عن طريق التبخير، ويتم الحصول على مسحوق يتم تكليسه في درجات حرارة معينة تناسب المادة المراد الحصول عليها [3]. من ميزات هذه الطريقة الحصول على مواد ذات بنى نانوية بدرجة نقاوة 99.99% [4]، بالإضافة لانخفاض درجة حرارة العملية بحيث يمكن انتاج المواد السيراميكية النانوية في درجة حرارة °C(70-320) مقارنةً بطريقة البلازما والتي تتطلب درجة حرارة تتراوح °C(1400-3600) [3].

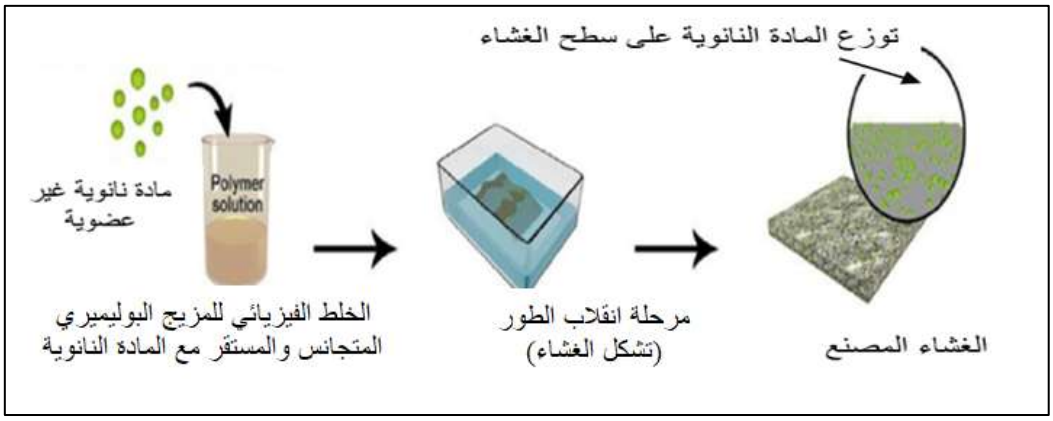


الشكل (1): مراحل عملية حُلالة–هلام من المحلول المشكل للجل [3]

تؤثر المواد النانوية على خصائص وأداء الغشاء البوليميري ويعتمد ذلك على نوع المادة النانوية، وابعادها وكميتها وطريقة دمجها ضمن مصفوفة البوليمير [5]، هناك طريقتان لدمج المادة النانوية:

- ترسيب المادة النانوية على سطح الغشاء البوليميري المصنع مسبقاً (التصنيع في الموقع).
- خلط المادة النانوية المحضرة مسبقاً (التصنيع خارج الموقع) مع محلول الصب (المزيج البوليميري المتجانس والمستقر) قبل عملية انقلاب الطور (تشكيل الغشاء) [6]،[7].

أُستخدم أسلوب الخلط الفيزيائي على نطاق واسع لتصنيع الأغشية البوليميرية الشكل (2) بسبب سهولة التشغيل والاستخدام والتكلفة المنخفضة والملائمة لتصنيع الأغشية.



الشكل (2): الخلط الفيزيائي للمادة النانوية مع محلول البوليمير [8]

يُساهم تحميل المادة النانوية (عضوية، غير عضوية) إلى محلول البوليمر المتجانس والمستقر في تحديد التشكل المورفولوجي وأداء الغشاء اثناء تصنيع الغشاء بطريقة انقلاب الطور. من أجل التنبؤ بالتشكل النهائي للغشاء وأدائه ينبغي دراسة تأثير المادة النانوية المضافة على الخصائص الحركية والترموديناميكية [5]. تُحدد كمية المادة النانوية المؤثرة على أداء الغشاء والتشكل المورفولوجي النهائي من خلال تقييم المفاضلة بين التعزيز الترموديناميكي والعائق الحركي [9]، فمن وجهة نظر ترموديناميكية فإن دمج الحبيبات النانوية المحبة للماء ضمن محلول البوليمير المتجانس والمستقر سيضعف عمل المُحل ويزعزع استقرار المحلول البوليميري [10]، ويؤدي إضافة المادة النانوية وفق نسبة مدروسة (تركيز عتبة حصري) إلى زيادة معدل تبادل الانتشار في حوض التخثير بين المُحل وغير المُحل (الماء) واختراق الماء الغشاء الناشئ وتسريع فصل الطور، وأخيراً إنشاء هياكل مسامية، فإذا كان تركيز الحبيبات النانوية أقل من العتبة فسيتكون غشاء بمسامات تشبه الأصابع، وأمّا إذا كان تركيز الحبيبات النانوية أعلى من العتبة فعندها (من وجهة نظر ريولوجية) ستزداد لزوجة المحلول البوليميري وسيؤخر ذلك من زعزعة استقرار المحلول البوليميري، وسيُبطئ معدل التبادل الانتشاري بين المُحل والماء، وبالتالي ينتقل التشكل المورفولوجي من البنية المسامية التي تشبه الأصابع إلى البنية الكثيفة التي تشبه الإسفنج، وعليه فلا بدّ من إجراء دراسة لتعين تركيز العتبة الحصري للحبيبات النانوية المحملة لنظام المزيج المتجانس بوليمير/مُحل/مادة نانوية، ودراسة مورفولوجية الأغشية المتشكلة وأدائها، وذلك بتغير تركيز المادة النانوية مع تركيز ثابت من البوليمير/المُحل.

1.1.تصنيع ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي بتقانة حُلالة–هلام

اعتماداً على نوع السلائف الأولية لمعدن التيتانيوم يمكن تحديد نوعين من عملية حُلاله–هلام لتصنيع ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي titanium dioxide nanoparticles (TiO_2(NPs) (الأولى ذات أساس مائي حيث تكون السلائف الأولية ملح معدني غير عضوي مثل أوكسي سلفات التيتانيوم $TiOSO_4$ [11] ورباعي كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ [12]، الثانية ذات اساس كحولي حيث تكون السلائف الكوكسيد معدن مثل إيزو بروكسيد التيتانيوم $Ti(OC_3H_7)_4$ وأوتوكسيد التيتانيوم $Ti(OC_2H_5)_4$ [13]، ورباعي بوتيل اورتو تيتانات $Ti(OC_4H_9)_4$ [14]. يُستعمل $Ti(OC_4H_9)_4$ لتخليق شبكة من أوكسو التيتانيوم، حيث أن رقم أكسدة ذرة التيتانيوم في هذه السلائف (4) وهي أصغر من رقم التنسيق المفضل (6)، لذلك تميل ذرة التيتانيوم إلى رفع رقم التنسيق باستخدام مدارات (d) الشاغرة لقبول زوج إلكتروني وحيد من الربائط المحبة للنوى (حمض الخل) [15]. يساهم تعديل وضبط شروط تفاعل الكوكسيد المعادن مثل $Ti(OC_4H_9)_4$ باستعمال

حمض الخل في توحيد نمط الحبيبات النانوية حتى بعد عملية التكليس [16]، فلربائط الخلات القدرة على التعقيد والتي تتصرف كربائط ثنائية السن وتشكل سلائف جديده $Ti(OC_4H_9)_3OOCH_3$، مما يسمح بإبطاء سرعة تفاعل المنظومة وتشكيل الحبيبات النانوية ذات النمط الواحد[15]، وبذلك يُكبح التحلل المائي وتشكيل رواسب من أوكسو/هيدروكسو التيتانيوم غير المحدود [17]. بينت التجارب العلمية أن الترسب لا يحدث عند وجود حمض الخل حتى لو بكمية قليلة [16]، كما يساهم إضافة الإيثانول (المُحل) بكمية محددة لرباعي بوتيل اورتو تيتانات إلى إبطاء عملية التحلل المائي له، وتضيق أبعاد بلورات ثنائي أوكسيد التيتانيوم المتشكلة، كما يُحسن مساحة السطح النوعي له [18]. تعتمد التفاعلات الكيميائية الرئيسة التي تتم ضمن مزيج ($Ti(OC_4H_9)_4/CH_3COOH/H_2O$) على نسبة هذه المواد.

2.1.الأغشية ذات المصفوفة المختلطة (بوليمير – مواد غير العضوية)

تُعرف الأغشية ذات المصفوفة المختلطة mixed matrix membranes (MMM_S) بأنها مواد بوليميرية مملوءة بمواد اصطناعية وغير اصطناعية من أجل تعزيز الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأغشية المصنعة [19]، وقد أعطت الأغشية المختلطة فرص جديدة لمعالجة المياه الملوثة بكفاءة لقدرتها على تجاوز المفاضلة بين النفاذية والانتقائية، مع تخفيف تلوث الغشاء اثناء تطبيقات معالجة المياه الملوثة [20]، تمتلك هذه الأغشية مزيجاً مميزاً من الخصائص من (المقاومة الميكانيكية والمقاومة الحرارية ومقاومة السمية)، مع امتلاكها التشكل المورفولوجي المرغوب، والحفاظ على توزع مستقر للمواد المضافة دون المساس بأداء الغشاء، ومن المواد غير العضوية أوكسيد الغرافين GO [21]، ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 [22]، السيليكا SiO_2 [23]، لذا يُشكل التحدي في الحصول على النسب المئوية المناسبة من المواد غير العضوية المضافة والبوليمرات أمراً مهماً لتشكيل مورفولوجي مرغوب للغشاء مع تحسين أداءه [24]. تستخدم طريقة انقلاب الطور المستحث بالغمر بغير المُحل Non-Solvent Induced Phase Inversion separation (NIPs)، لتصنيع الغشاء غير المتماثل، في هذه الطريقة يتم تحضير مزيج من البوليميرات المرغوب بها لتصنيع الغشاء، والتي يتم حلها في مُحل مناسب، يلي ذلك صب المزيج المتجانس والمستقر على سطح مستوي صلب ثم غمرة في حمام تخثير (لا يحتوي على مُحل للبوليميرات المصنع منها الغشاء) [25].

2.هدف البحث

يهدف البحث إلى تحضير (TiO_2(NPs) بتقانة حُلالة–هلام وتوصيفها بتقانة المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM) وتعديل سطحها بالأرجنين وتوصيفها بتقانة مطيافية الأشعة تحت الأحمر وفق تحويل فورية Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) وتحسين كفاءة الأغشية المُصنعة لمقاومة الانسداد بخلط الحبيبات النانوية مع البوليميرات المكونة للأغشية وتوصيف الأغشية المُصنعة بتقانة المجهر الإلكتروني (SEM) واختبارها في معالجة مياه ملوثة بـ BSA.

3.المواد ومنهجية البحث

1.3 المواد والأجهزة المستعملة

حمض الخل بدرجة نقاوة % 99.8 من شركة (Merck KgaA) المانيا، رباعي بوتيل اورثوتيتانات tetrabutil orthotitanate (TBOT) بدرجة نقاوة 99.57% من شركة (CHEM-IMPEX) أمريكا، بولي اكريلو نتريل رقم تسجيل (25014-14-9) بمتوسط وزن جزيئي 150000 gr/mol، ايتانول مخبري عالي النقاوة 99% ، بولي ڤينيل بيروليدون poly)

([1-vinyl-2-pyrrolidon] من شركة (MERCK) المانيا، N,N- ثنائي ميتيل فورمايد N,N-Dimethylformamide من شركة (SIGMA-ALDRICH) بدرجة نقاوة 99.8%، أرجنين، بوڤين سيروم ألبومين بدرجة نقاوة 98.5 % الهند.

أُستعملت الأجهزة الأتية لتوصيف ثنائي أوكسيد التيتانيوم المُحضر: [انعراج الأشعة السينية X-ray diffraction (XRD) نوع (Stoe Stadi p transmission) (المانيا)، يعطي هذا الجهاز مخططات لشدة انعراج الأشعة السينية عن مساحيق العينات بدلالة ضعفي زاوية الانعراج (2θ). دُرس مسحوق العينة المُحضرة عند الشروط الآتية: جهد التسريع 40KV، تيار إصدار 30mA، زمن خطوة المسح 0.02 ثانية، طول موجة الأشعة السينية λ=1.54060 A° وبمصعد من النحاس. المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM) المصنع من قبل شركة TESCAN موديل VEGA 2 XMU (جمهورية التشيك) ومطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) المصنع من قبل شركة (AMETEK) (امريكا) ضمن شروط (ضغط 10^{-10} بار وبتوتر كهربائي عالي قدرة 30KV). مطيافية الأشعة تحت الحمراء وفق تحويل فورييه Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) نوع Thermo Nicolet 6700 (أمريكا)]، كما استُعمل المجهر الإلكتروني الماسح ومطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة لتوصيف الأغشية المصنعة. جميع التحاليل أُجريت في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

2.3.منهجية البحث

1.2.3.تحضير حبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية TiO_2(NPs)

أُخذ 10 ml من رباعي بوتيل اورثوتيتانات وأُضيفت إلى 60 ml من الإيثانول (C_2H_5OH) المخبري بنقاوة 99% ببطء مع التحريك بالمحرك المغناطيسي، أُضيف 5ml من حمض الخل ببطء مع التحريك، تم الحصول على جل بعد ثلاثة أيام من التحريك المستمر بمحرك مغناطيسي. تُرك الجل لمدة 24 ساعة قبل عملية التكليس (مرحلة التعتيق)، وضِع الجل المتشكل في جفنة من البورسلان لإجراء عملية كلسنة بفرن الترميد، حيث يتم رفع درجة الحرارة حتى 500 °C بمعدل 10درجات/ دقيقة، وتركت بدرجة حرارة 500 °C لمدة ساعتين من أجل إزالة المواد العضوية المتواجدة [26]،[18]،[14]. طُحنت الحبيبات بعد ذلك جيداً.

2.2.3.تعديل سطح ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية بالأرجنين

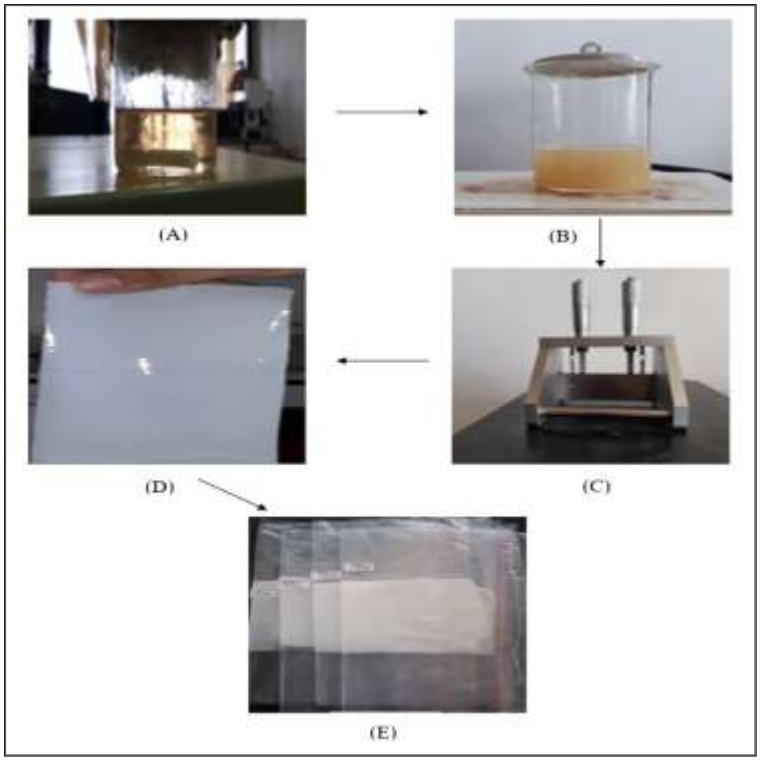
أُضيف 1gr من الأرجنين (Arg) إلى 1gr من بودرة ثنائي أوكسيد التيتانيوم التي حُضرت في الخطوة السابقة مع 20ml من الماء المنزوع الأيونات، ثم وضِع الخليط في حمام أمواج فوق صوتية لمدة 30 دقيقة يلي ذلك عملية خلط المزيج باستعمال محرك مغناطيسي بدرجة حرارة المختبر لمدة 24 ساعة[27]. ثُفلت البودرة بالطرد المركزي لمدة 5 دقائق، وغُسلت عدّة مرات بالماء منزوع الأيونات، ووضِعت بالسليكا جل (Desiccator).

3.2.3.تحضير المزيج البوليميري مع إضافة TiO_2(Arg) بنسب مختلفة:

حُضرت المزائج البوليميرية جدول (1)، من خلال وضع حوالي 40% من المُحل N,N- ثنائي ميتيل فورمايد (DMF) في بيشر على خلاط مغناطيسي، يُضاف اليها ببطء بولي أكريلو نتريل polyacrylonitrile (PAN) ويتم إضافة المزيد من المُحل مع إضافة PAN، ومن ثم يضاف بولي ڤينيل بيروليدون poly [1-vinyl-2-pyrrolidon] (PVP)، و بعدها توضع الكمية المتبقية من المُحل، يلي ذلك إضافة الماء منزوع الأيونات ويستمر الخلط لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 60°C حتى الحصول على محلول أصفر شفاف متجانس لا يحتوي على أي تكتلات [28]، ثم يُضاف %(0.1، 0.3، 0.5) من حبيبات TiO_2(Arg) إلى المزيج المتجانس السابق.

جدول (1): النسب المئوية للمواد الداخلة في تصنيع الأغشية

رمز الغشاء	TiO_2(Arg)%	النسبة المئوية للماء	النسبة المئوية DMF	النسبة المئوية PVP	النسبة المئوية PAN
M0	0%	1.9%	80.1%	7%	11%
M1	0.1%	1.9%	80%	7%	11%
M2	0.3%	1.9%	79.8%	7%	11%
M3	0.5%	1.9%	79.6%	7%	11%



الشكل (3): مراحل تصنيع الغشاء: (A) مزيج متجانس من $PAN/PVP/H_2O$، (B) مزيج متجانس من $PAN/PVP/H_2O/TiO_2$(Arg)، (C) سكين القشط المستخدمة في تصنيع الغشاء بدقه 10 ميكرون، (D) الغشاء المصنع، (E) الأغشية المحفوظة بماء منزوع الأيونات في أكياس من النايلون.

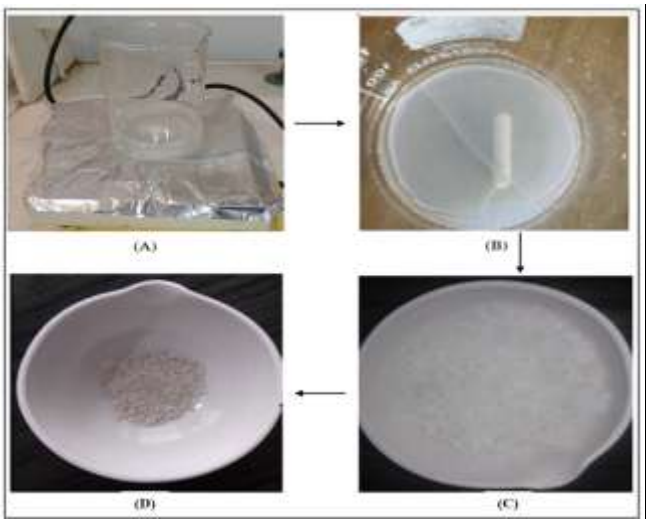
يستمر الخلط لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة المختبر حتى الوصول لمزيج تتبعثر فيه الحبيبات النانوية بشكل متجانس خالي من التكتلات لونه حليبي مصفر، يُصب المزيج الناتج على لوح زجاجي ويُقشط بسكين قشط من نوع (Elco meter 3850) بسماكة 150 ميكرومتر، ويوضع اللوح الزجاج الحاوي على سطحه المزيج البوليميري المقشوط في حمام تختير مُحضر مسبقاً مكون من (70% ماء منزوع الأيونات و30% مُحل منDMF). بعد أن يتشكل الغشاء ينقل إلى حوض يحتوي ماء منزوع الأيونات للتخلص من بقايا المُحل، يُضاف القليل من الماء المنزوع الأيونات للأغشية لحفظها رطبة ضمن أكياس من النايلون مغلقة بإحكام الشكل (3) (E)، لحين اختبارها بجهاز الترشيح الشكل (4). أُستعمل في التجربة جهاز ترشيح يعمل بطريقة الترشيح بالنهاية المسدودة Dead-end flow filtration.

الشكل (4): صورة جهاز الترشيح يعمل بطريقتي التدفق المتقاطع والنهاية المسدودة

4.النتائج والمناقشة

1.4.توصيف حبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم المحضرة

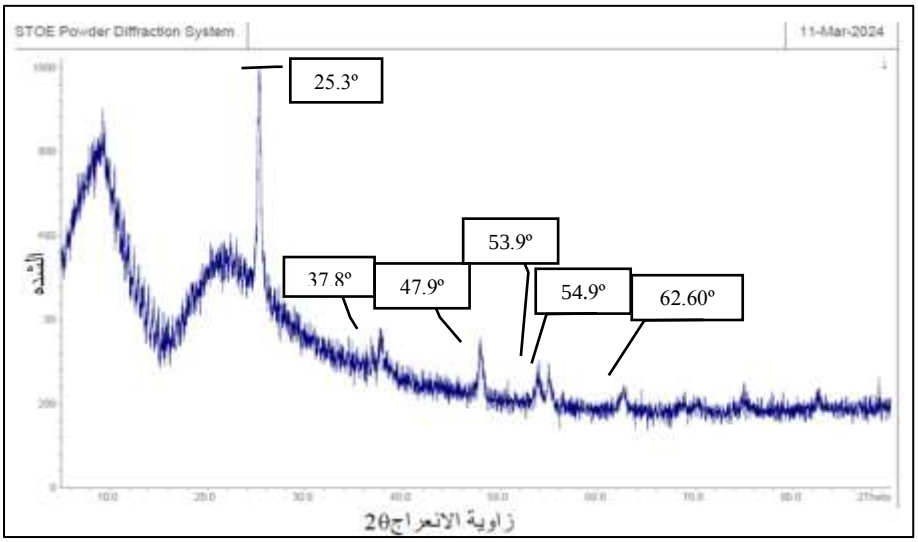
حُضرت حبيبات TiO_2(NPs) بتقانة حُلالة–هلام الشكل (5)، حُدد نمط التبلور الناتج بتقانة (XRD)، كما حُدد ابعاد حبيبات TiO_2(NPs) والتركيب العنصري بتقانة (EDXS,SEM).



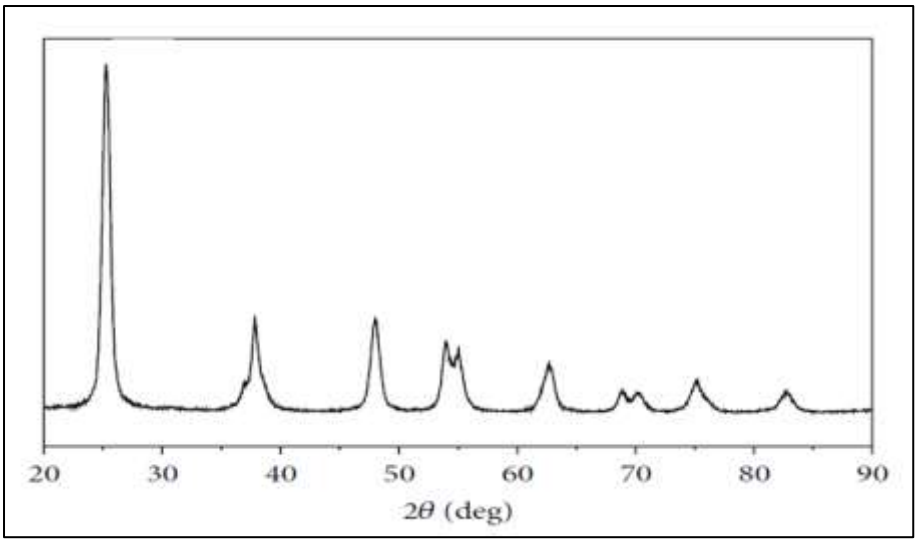
الشكل (5): مراحل تحضير ثنائي أوكسيد التيتانيوم: (A) المحلول المتجانس من TBOT مع C2H5OH (B) الجل بعد فترة التعتيق (C) الجل في جفنة بورسلان (D) حبيبات صلبة بعد عملية الكلسنة بالدرجة 500 °C.

2.4.انعراج الأشعة السينية (XRD) لمسحوق TiO_2 المُحضر غير المعالج بالآرجنين:

بهدف التأكد من نمط تبلور TiO_2 المُحضر، استُخدم جهاز (XRD)، حيث أظهرت بيانات نموذج انعراج الاشعة السينية الشكل (6) للعينة المدروسة قمم واضحة عند 2θ على الترتيب (25.3º, 37.8º, 47.9º, 53.9º, 54.9º, 62.6º)، وبالمقارنة مع المخطط المرجعي الشكل (7) [29]، تبين أن العينة المدروسة هي TiO_2 من نمط الأناتاز [30],[31]. يشير الضجيج في قمم الحيود المختلفة إلى عدم حدوث التداخل البنّاء للإشعاع المنعكس من المستويات البلورية نتيجة القلة النسبية لعدد المستويات البلورية في الحبيبة النانوية لـ TiO_2 وهذا يتطابق مع نتائج المجهر الالكتروني الماسح (الفقرة 3.4) والذي بين الابعاد النانوية لحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم [32],[34].



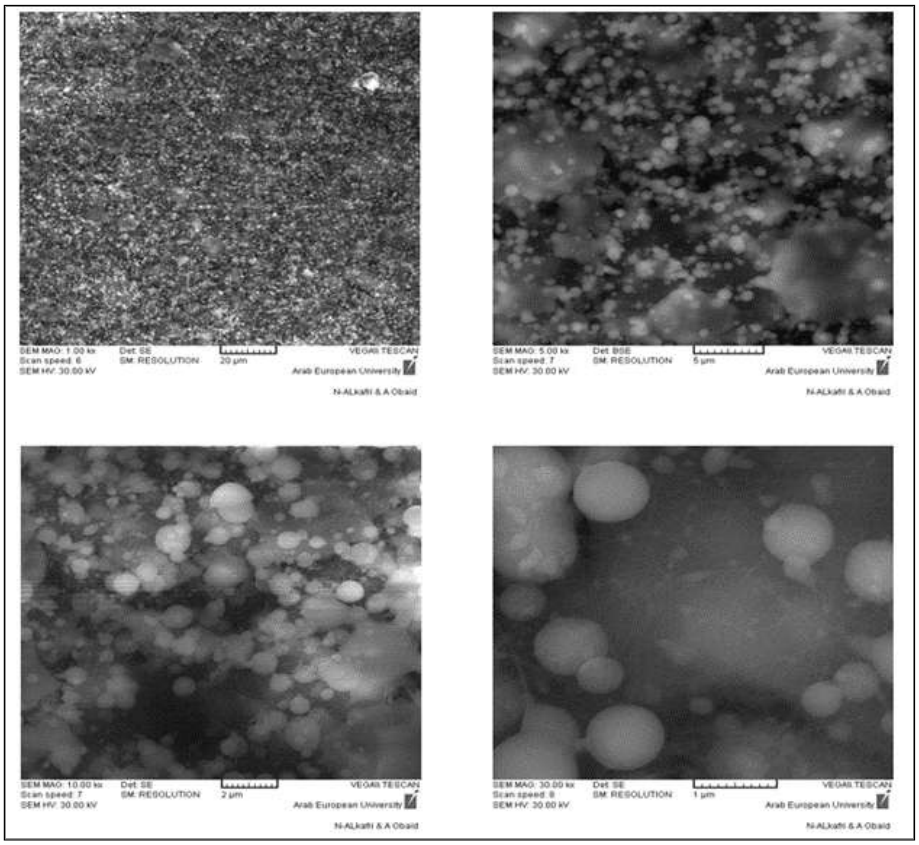
الشكل (6): طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم المُحضر



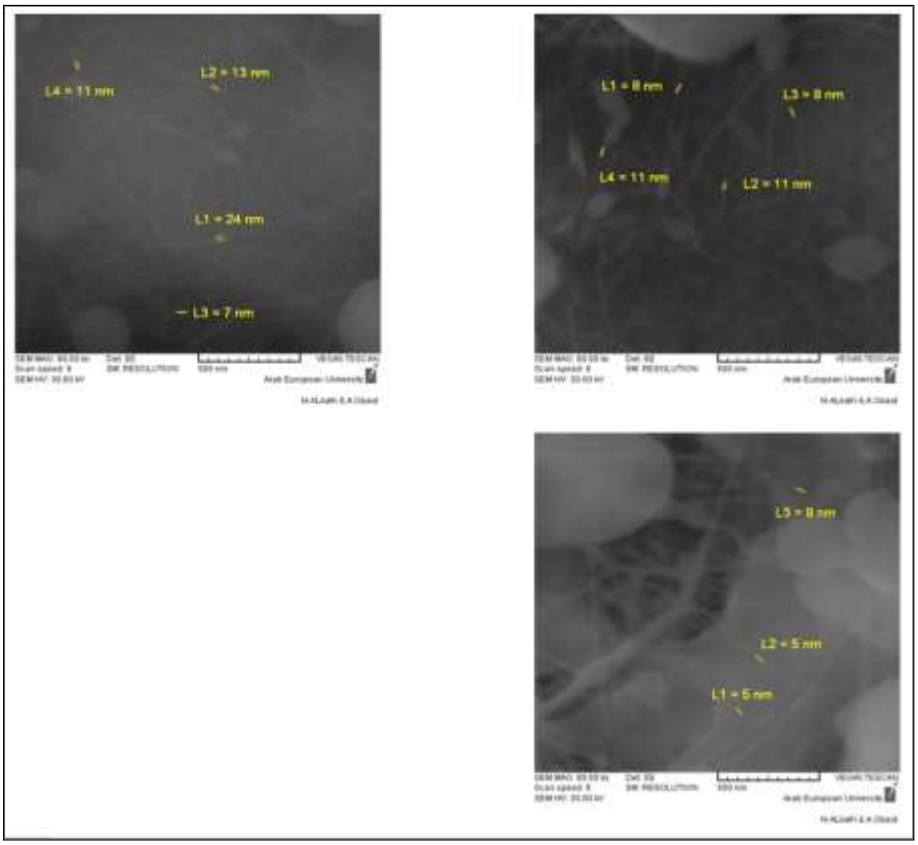
الشكل (7): مخطط مرجعي لطيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق TiO_2 [29]

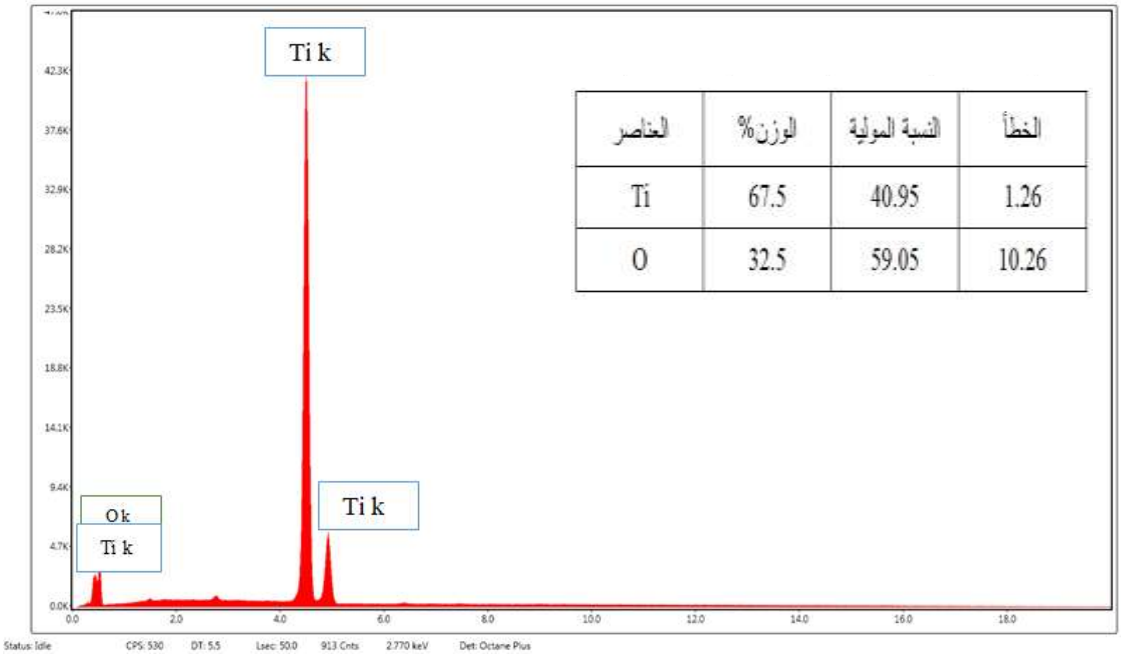
3.4.صور المجهر الإلكتروني الماسح مع نتائج مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (SEM,EDXS) لمسحوق TiO_2 المُحضر غير المعالج بالآرجنين:

يبين الشكل (8) صور (SEM) لمسحوق TiO_2 (غير معالج بالأرجنين)، حيث تُظهر الصور تشكل حبيبات كروية الشكل متجانسة، تتجمع على شكل كتل أو عناقيد. يلاحظ أن ابعاد الحبيبات يصل حتى 24nm الشكل (9)، فيما بينت تقانة (EDXS) أن الحبيبات النانوية المُحضرة تتكون من التيتانيوم (Ti) والأوكسجين (O) فقط وفق النسب الأتية (32.5 ,67.5)% على الترتيب الشكل (10).



الشكل (8): صور (SEM) لعينة TiO_2 غير المعالجة بالأرجنين





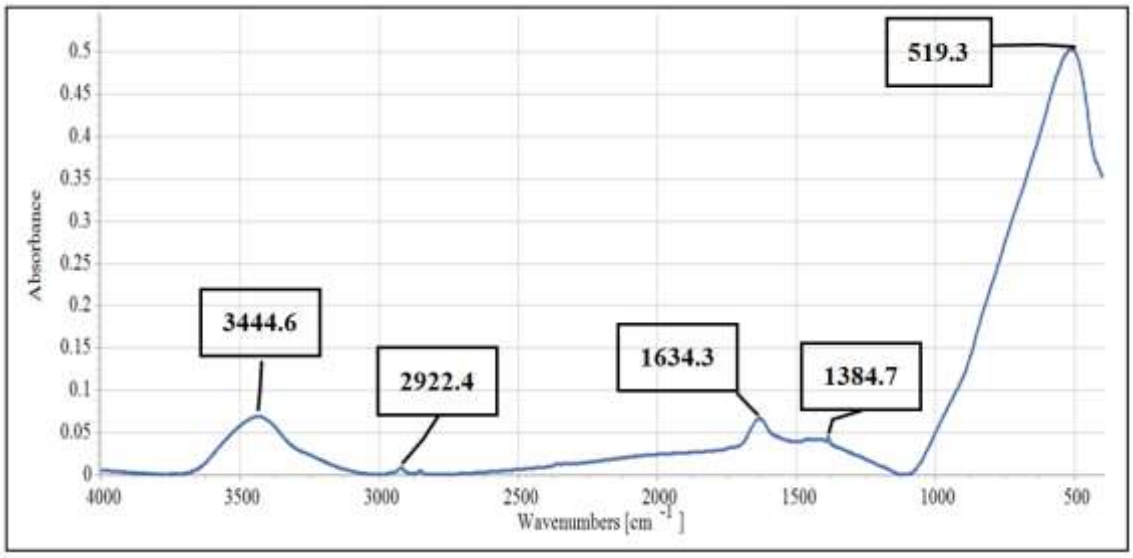
العناصر	الوزن%	النسبة المولية	الخطأ
Ti	67.5	40.95	1.26
O	32.5	59.05	10.26

الشكل (9): صور تقانة (SEM) لأبعاد حبيبات TiO_2 غير المعالجة بالأرجنين.

الشكل (10): طيف تقانة (EDXS) للعناصر المكونة لمسحوق TiO_2 غير المعالج بالأرجنين

4.4.مطيافية الأشعة تحت الحمراء وفق تحويل فورية (FT-IR) لمسحوق TiO_2(Arg):

وزن 0.002 غرام من TiO_2(Arg) وأُضيف إليها 0.17 غرام من بروميد البوتاسيوم، طُحن الخليط بمطحنة اهتزازية حتى تنعيمها لدرجة كافية. أُخذت العينة وطُبق عليها ضغط 137.9 بار لمدة 5 دقيقة، ومن ثم وضعت في جهاز قياس امتصاصية الأشعة تحت الحمراء وفق تحويل فورية (FT-IR)، وحُسبت الامتصاصية ضمن مجال رقم موجي Cm^{-} (400-4000)[1]، ورُسم المنحني البياني الذي يربط بين الرقم الموجي والامتصاصية.

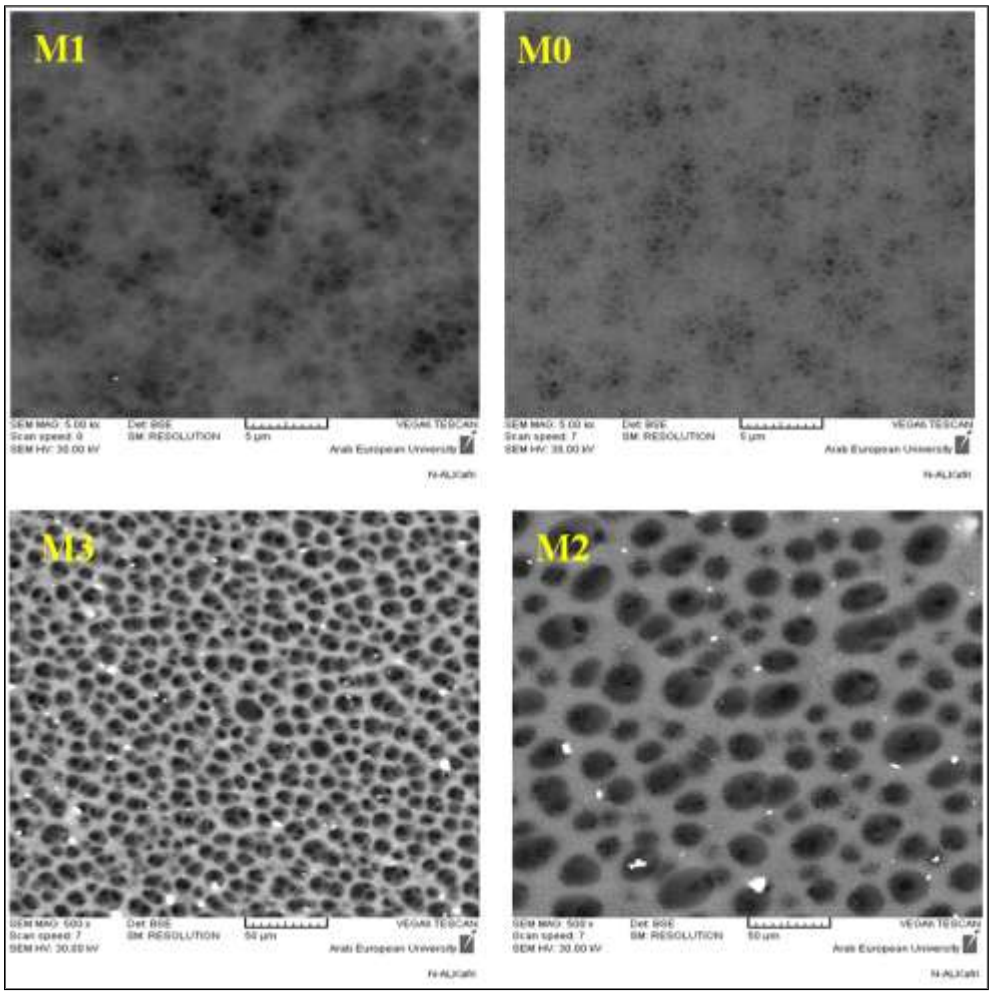


الشكل (11): طيف الأشعة تحت الأحمر وفق تحويل فورييه لحبيبات TiO_2(Arg)

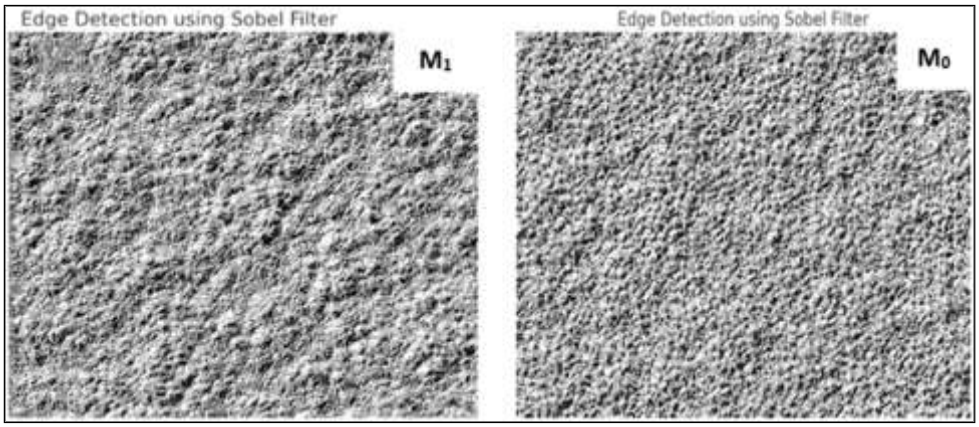
يوضح الشكل (11) أن الانحدار الحاد في منحني الامتصاصية من $1000\ cm^{-1}$ إلى $500\ cm^{-1}$ وعند رقم موجي (519.3 cm^{-1}) يشير إلى وجود روابط O-Ti-O [32]، تظهر عادةً الحزمة الامتصاصية لمجموعة الكربوكسيل COO^{-} المتعلقة بالأرجنين عند رقم موجي ($1428\ Cm^{-1}$) والتي تدل على الامتطاط المتناظر لهذه المجموعة، لكن عند ارتباطها بسطح TiO_2، يتغير موقع هذه الحزمة حيث ظهرت حزمة امتصاصها عند رقم موجي ($1384.7\ cm^{-1}$)، والتي تدل على الاهتزاز المتناظر لمجموعة الكربوكسيل المرتبطة بالتيتانيوم COOTi-، وهو ارتباط ثنائي السن [33]، تدل حزمة الامتصاص عند رقم موجي ($1634.3\ cm^{-1}$) إلى الاهتزازات الانحنائية لـ H_2O الممتز على سطح TiO_2 نتيجة امتزاز TiO_2 للماء، أو تدل على الاهتزازات الانحنائية التي تشبه حركة المقص لـ NH_2 - والتي تقع حزمة امتصاصها في المنطقة cm^{-1}(1625-1700) [33]. بالمقابل لم يتغير موقع حزمة امتصاص اهتزازات مجموعة NH_2 - المتعلقة بالأرجنين غير المثارة بالأشعة تحت الأحمر، والتي تظهر حزمة امتصاصها عادةً عند رقم موجي ($3347cm^{-1}$) حيث تدل على الامتطاط المتناظر وغير المتناظر للروابط NH_2-. عادةً ما تظهر حزمة امتصاص NH_3^{+} في منطقة المجال الموجيcm^{-1}(2800-3000) والتي ظهرت في دراستنا عند رقم موجي ($2922.4\ cm^{-1}$) والتي تدل على امتطاط وانحناء روابط NH_3^{+} [33]، وبالتالي أدى تعديل أسطح TiO_2(NPs) بالأرجنين إلى تغير الخصائص الكهربائية لأسطح TiO_2(NPs)، مما يجعل القوى الكهروستاتيكية التنافرية بين أسطح TiO_2(Arg) أكبر من قوى ڤاندرفالس، وهذا يسهم في كبح تكتل TiO_2(NPs) وزيادة قابلية TiO_2 (Arg) للتبعثر في المزيج البوليميري[34].

5.4.التوصيف المورفولوجي للأغشية المصنعة

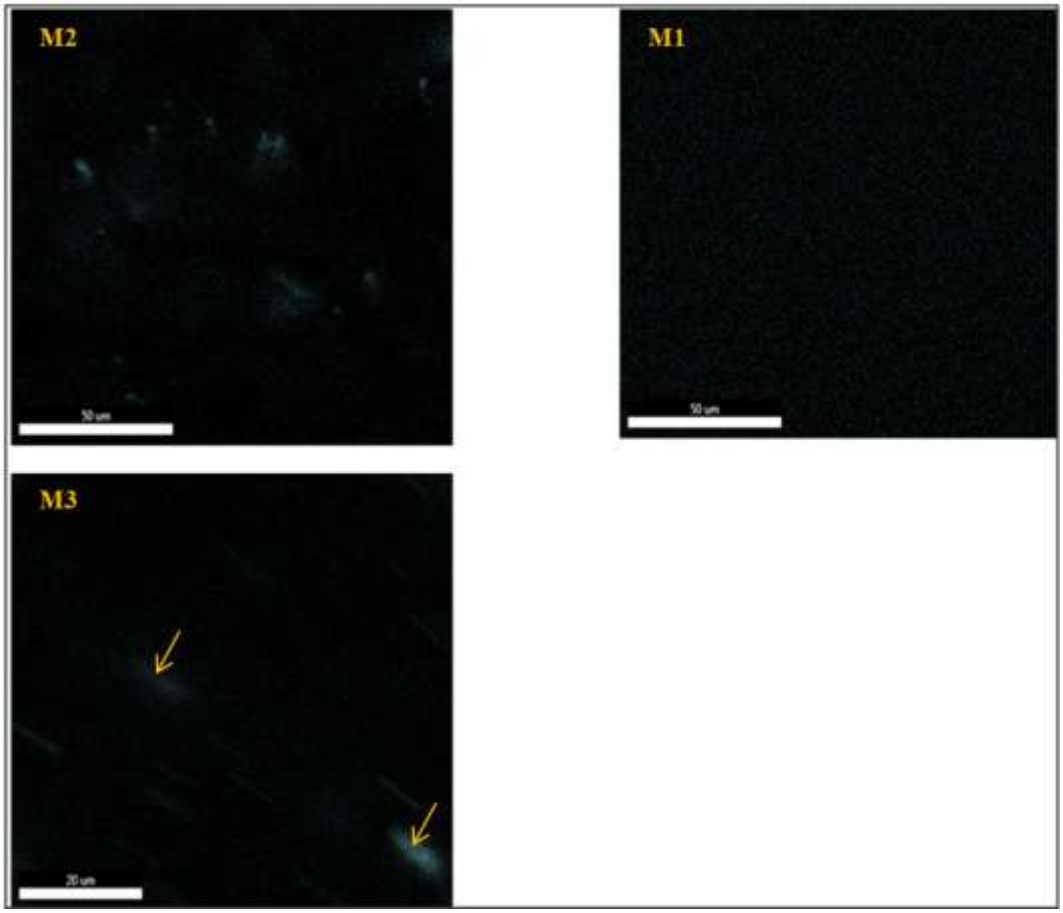
وصِف السطح المورفولوجي للأغشية المصنعة بتقانة SEM الشكل (12) وبتقانة EDXS الشكل (14)، ولتسهيل التوصيف المورفولوجي للأغشية (M0,M1)، أُضيفت صور مرشح (Sobel Filter) الشكل (13) للكشف عن الحواف لصور SEM لـ M0,M1.



الشكل (12): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات أسطح الأغشية المصنعة



الشكل (13): صور مرشح سوبل (Sobel Filter) للكشف عن الحواف لصور SEM لـ M0 وM1



الشكل (14): وضح توزع ذرات التيتانيوم على سطح الأغشية المُصنعة المأخوذة بتقانة (EDXS)

تظهر صور SEM الشكل (12) وصور مرشح سوبل الشكل (13) أنّ لسطح الغشاء M0 بنية من النسيج الحبيبي المسامي بمسامات صغيره غير منتظمة في توزعها، وأنّ إضافة 0.1% TiO_2(Arg) إلى المزيج البوليميري يؤدي إلى جعل النسيج الحبيبي لسطح الغشاء M1 أكثر خشونة مع زيادة أبعاد وعدد المسامات الصغيرة المنتشرة بشكل غير منتظم على سطح الغشاء. قد يعود السبب في زيادة خشونة سطح الغشاء M1 مقارنة بـ M0 إلى التوزع المتجانس

لحبيبات TiO_2(Arg) على كامل سطح M1، وهذا ما أكدته صور (EDXS) الشكل (14)، حيث لا يبدو وجود تكتلات لجسيمات TiO_2(Arg) المضاف إلى المزيج البوليميري على سطح الغشاء M1 المتشكل. يؤدي زيادة تركيز TiO_2(Arg)في المزيج البوليميري بنسبة 0.3% M3 الشكل (12) إلى تزايد عدد وابعاد المسامات الظاهرة على سطح الغشاء لتُكون فجوات كبيره نسبياً ومتداخلة بعضها مع بعض، مع ظهور ترسبات بيضاء واضحة لحبيبات TiO_2(Arg) على سطح الغشاء والتي أكدتها صور (EDXS) الشكل (14). أظهرت صور SEM الشكل (12) وصور (EDXS) الشكل (14) وجود ترسبات واضحة لـTiO_2(Arg) على سطح وفي مسامات M3 بشكل أكبر وأكثر تكتلاً مقارنة بـ M2. تتفق نتائج هذه الدراسة مع دراسات أُخرى أشارت إلى أن الأغشية ذات المصفوفة المختلطة تتميز بزيادة المسامية، وتكوين فجوات كبيرة في بنية الغشاء مقارنة بالأغشية غير المحسنة بالحبيبات النانوية [35]،[36].

6.5.اختبار مقاومة الانسداد

يُعرف تلوث الغشاء بأنه ترسب الملوثات (مواد عضوية، غير عضوية) على سطح الغشاء ومسامه، مما يقلل من أداءه في تنقية المياه الملوثة، ويزيد من تكلفة التشغيل بسبب الحاجة لتنظيفه أو استبداله [37]. النهج الأساسي في تصنيع غشاء مقاومة للانسداد هو إضعاف التصاق الأوساخ (تفاعلها) على سطح الغشاء عن طريق تحسين هيدروفيلية السطح (الألفة للماء) [38]، ولزيادة مقاومتها للانسداد يتم ادخال مواد محبة للماء (بوليمرات، مواد نانوية) مثل (PVP,TiO_2) [42–39]، والتي أُدخلت ضمن مصفوفة الأغشية المصنعة في هذا البحث لمساهمتهم في تشكيل وتحسين طبقة محبة للماء على سطح الغشاء المحب للماء، وهذه الطبقة المحبة للماء تعيق امتزاز الغشاء للملوثات الكاره للماء مما يجعل الملوثات الممتصة قابلة للإزالة من خلال عملية الغسل، يمكن لهذا السطح المحب الماء أن يمنع أو يضعف التصاق الملوثات على سطح الغشاء من خلال تشكيل طبقة محبة للماء مضغوطة [43]. تُعدُّ أغشية PAN من الأغشية المحبة للماء بسبب احتواء PAN على مجموعات من مجموعة السيانيد $-CN^-$ [44] والتي تشكل روابط هيدروجينية مع جزيء الماء، ولزيادة تحسين الأغشية المحبة الماء أُضيفت PVP في المزيج البوليميري المشكل للأغشية، بسبب مساهمتها في تشكيل المسامات وتحسين هيدروفيلية سطح الغشاء للماء، حيث يتمتع PVP بألفة لجزيئات الماء بسبب مجموعة اللاكتام القطبية في البيروليدون [42]، كما دُمجت (TiO_2 NPs) من نمط الأناتاز ضمن مصفوفة الأغشية في هذا البحث لمساهمتها ايضاً في تشكيل طبقه من الماء نتيجة امتزاز جزيئات الماء على سطح (TiO_2(NPs) [45] [46]، وكلما كان توزع (TiO_2(NPs على سطح الغشاء جيد ومتجانس كلما ساهمت في تشكيل طبقة مائية مثالية فوق سطح الغشاء.

لتوضيح مقاومة الاغشية للانسداد، اختبرت الأغشية المصنعة باستعمال جهاز ترشيح موصول بطريقة النهاية المسدودة، وفق ثلاث مراحل، وبدرجة حرارة المختبر، وبضغط ابتدائي 0.7 بار. المرحلة الأولى يُمرر الماء المنزوع الأيونات لمدة 60 دقيقة، في المرحلة الثانية يستبدل محلول التغذية (الماء المنزوع الأيونات) بمحلول بوڤين سيروم ألبومين (BSA) بتركيز 500 mg/l ويمرر في جهاز الترشيح لمدة 60 دقيقة، في المرحلة الثالثة يستبدل محلول (BSA) بالماء المنزوع الأيونات مرة ثانية بعد غسل الأنابيب ووحدة الترشيح لإزالة بقايا محلول (BSA)، وبين كل مرحلة وأخرى يتم نزع الغشاء ووضعه ضمن بيشر يحتوي ماء منزوع الأيونات، حيث يوضع البيشر في جهاز الأمواج فوق الصوتية لمدة 5 دقائق، ثم يُنظف باليد مرة ثانية بماء منزوع الأيونات متدفق لمدة 5 دقائق لإزالة بقايا محلول (BSA). يُحسب في كل مرحلة حجم الرشاحة خلال 15 دقيقة، والتدفق الحجمي على واحدة سطح الغشاء من خلال العلاقة (1) [47].

$$J=V_P/S.\ \Delta t \qquad (1)$$

حيث:

V_P: حجم الرشاحة (ml)،

S: مساحة السطح الفعَّال للغشاء $6\times12 = 72cm^2$

t: زمن التدفق (min)

من خلال العلاقة(2).[48]وبهدف المقارنة بين قابلية الأغشية المصنعة لإعادة التنشيط يتم حساب مقاومة الانسداد

$$F_{RR}=(J_{W2}/J_{W1}) \times 100 \quad (2)$$

حيث:

F_{RR}: نسبة استرجاع التدفق (flux recovery ratio)،

J_{W1}: متوسط معدل تدفق الماء المنزوع الأيونات عبر الغشاء قبل الانسداد ($ml/cm^2.min$)،

J_{W2}: متوسط معدل تدفق الرشاحة عبر الغشاء بعد الانسداد ($ml/cm^2.min$)،

كما حُسب نسبة التلوث العكسي من خلال العلاقة (3) [48].

$$R_r=[(J_{W2}-j_0)/ J_{W1}]\times100 \quad (3)$$

حيث:

R_r: نسبة التلوث العكسي (القابل للإزالة) (reversible fouling ratio)،

J_0: متوسط معدل تدفق ماء رُشاحة محلول (BSA) ($ml/cm^2.min$)،

وتم حساب نسبة التلوث غير العكسي (غير قابل للإزالة) (irreversible fouling ratio) من خلال العلاقة (4)[48] .

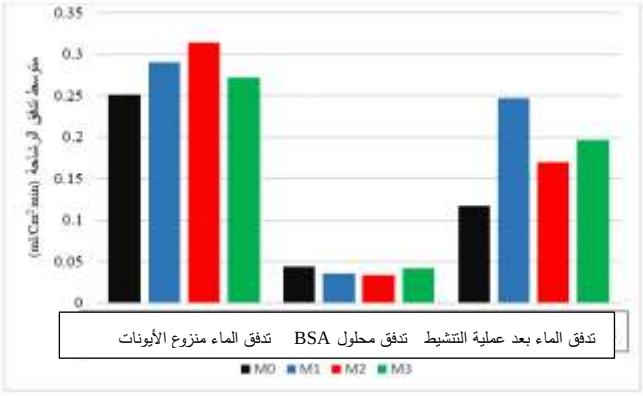
$$R_{ir}=[(J_{W1}-J_{W2})/ J_{W1}] \times100 \quad (4)$$

جدول (2): يوضح حجم السائل المتدفق عبر الأغشية (ml) والمتراكم خلال فواصل زمنية متساوية (min) ومعدل التدفق مع مرور الزمن ($ml/cm^2.mim$) ومتوسط معدل التدفق (المرحلة الأولى: ماء منزوع الأيونات، المرحلة الثانية: محلول BSA، المرحلة الثالثة: ماء منزوع الأيونات بعد غسل الغشاء ووحدة المعالجة.

	45-60	30-45	15-30	0-15	45-60	30-45	15-30	0-15	الزمن (min)	
متوسط معدل التدفق	معدل التدفق ($ml/cm^2.min$)				حجم السائل المتدفق عبر الغشاء خلال فواصل زمنية ثابته (ml)				المرحلة	الغشاء
0.250	0.157	0.229	0.290	0.325	170	248	314	352	الأولى	M0
0.043	0.027	0.037	0.04	0.070	30	40	46	76	الثانية	
0.116	0.084	0.108	0.122	0.152	91	117	132	165	الثالثة	
0.289	0.184	0.226	0.303	0.444	199	245	328	480	الأولى	M1
0.034	0.025	0.027	0.031	0.056	27	30	34	61	الثانية	
0.246	0.148	0.169	0.261	0.407	160	183	282	440	الثالثة	
0.313	0.212	0.236	0.300	0.504	230	255	325	545	الأولى	M2
0.033	0.024	0.024	0.027	0.057	26	26	30	62	الثانية	
0.169	0.121	0.138	0.163	0.254	131	150	177	275	الثالثة	
0.271	0.159	0.174	0.277	0.476	172	188	300	515	الأولى	M3
0.041	0.027	0.028	0.035	0.074	30	31	38	80	الثانية	
0.195	0.146	0.157	0.212	0.268	158	170	230	290	الثالثة	

جدول (3): يوضح نسب استرجاع التدفق% ونسب التلوث القابل للإزالة% ونسب التلوث غير القابل للإزالة% للأغشية المصنعة لدى استعمالها في معالجة محلول BSA (500mg/l)

الغشاء	نسبة استرجاع التدفق FRR%	نسبة التلوث القابل للإزالة Rr%	نسبة التلوث غير القابل للإزالة Rir%
M0	46%	29%	54%
M1	85%	74%	14%
M2	54%	43%	46%
M3	72%	57%	28%



الشكل (15) يوضح متوسط معدل تدفق الرشاحة خلال مراحل اختبار الأغشية المصنعة

تظهر نتائج جدول (2) أنّ معدل تدفق السوائل يتناقص بتزايد زمن المعالجة لجميع الأغشية المدروسة ولجميع مراحل المعالجة بما فيها المرحلة الأولى التي تتضمن تدفق ماء منزوع الأيونات، وهذه النتيجة تتفق مع [49]. قد يعود السبب في تناقص تدفق الماء منزوع الأيونات بتزايد الزمن، إلى أن الضغط الهيدروليكي المرافق لعملية التدفق المستمر للسوائل عبر الأغشية المدروسة يؤدي إلى انكماش في الحجم الحر لمسامات الغشاء وتراص بنية الغشاء مع الزمن [35] (انضغاط المسام) وخاصةً أن جميع مكونات الأغشية المدروسة ($PAN/PVP/TiO_{2(Arg)}$) محبة للماء وتشكل روابط هيدروجينية معه). تؤكد النتائج جدول (2) تزايد نسبي في حجم الماء منزوع الأيونات المتدفق في المرحلة الأولى من المعالجة في جميع الأغشية التي تحوي $TiO_2(Arg)$ (M1,M2,M3) مقارنةً بالغشاء M0، ويعزى ذلك إلى تواجد حبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم المحبة للماء على سطح الأغشية وفي جدران المسام [50]. وضَّح [35]،[36] أن ارتفاع تدفق الماء لأغشية المصفوفة المختلطة مقارنةً بالغشاء غير المُحسن M0، يمكن أن يُعزى إلى تاثيرات إقترانية تتمثل في تحسين قابلية السطح للماء، وزيادة المسامية، وتكوين فجوات كبيره في بنية الغشاء.

بينت النتائج الشكل (15) أنّ متوسط معدل تدفق الماء منزوع الأيونات (المرحلة الأولى) هو الأعلى وبشكل كبير من متوسط معدل تدفق محلول الـBSA (المرحلة الثانية) وذلك لجميع الأغشية المدروسة، ويُعزى ذلك إلى تراكم مادة BSA على سطح الغشاء أو داخلة مما يُسبب انسداد المسام ويُقلل معدل التدفق، علماً أن الغشاء M2 الذي يحتوي 0.3% من $TiO_2(Arg)$ قد حقق أعلى متوسط معدل تدفق بالمرحلة الأولى (الماء منزوع الأيونات) بلغ ($0.313ml/cm^2.min$) مقارنة بباقي الأغشية المدروسة الشكل (15)، ولكن حقق أقل متوسط معدل تدفق للمحلول المعالج في المرحلة الثانية من المعالجة لـ محلول BSA (500mg/l)($0.033ml/cm^2.min$) مقارنة بباقي الاغشية المدروسة بما فيها M0. لوحظ في المرحلة الثالثة من المعالجة عند تمرير الماء منزوع الأيونات في وحدة المعالجة بعد عملية غسل الغشاء ووحدة

المعالجة، أنّ الغشاء M1 تميز بشكل واضح في أداءه عن بقية الأغشية المدروسة، حيث حقق أعلى متوسط تدفق للمرحلة الثالثة من المعالجة ($0.246ml/cm^2.min$) وأعلى نسبة استرجاع (85%)، وحقق أيضاً أعلى نسبة تلوث قابلة للإزالة (74%) وأقل نسبة تلوث غير قابلة للإزالة (14%)

جدول (3)، في حين أن الغشاء M0 كان الأقل كفاءة في العمل، فمتوسط معدل التدفق فيه للمرحلة الثالثة من المعالجة ($0.116ml/cm^2.min$) ونسبة استرجاع التدفق (56%) ونسبة التلوث القابلة للإزالة (29%) ونسبة التلوث غير قابل للإزالة (54%).

تفسر الدراسة المورفولوجية تفوق الغشاء M1 عن باقي الأغشية المدروسة في معالجة محلول BSA (500mg/l)، بسبب النسيج الحبيبي الخشن للسطح مع وجود عدد كبير من المسامات الصغيره المنتشره بشكل غير منتظم على سطحه والتوزع المتجانس لـ TiO_2(Arg) على كامل سطح الغشاء لتصل نسبة استرجاع التدفق (85%)، مما يسهل من عملية غسل الغشاء وإعادة استخدامه أكثر من مرة.

الاستنتاجات والتوصيات

تُعد طريقة الحُلالة-هلام طريقة ناجعة في تحضير حبيبات نانوية من TiO_2(NPs). أظهرت صور (SEM) لمسحوق TiO_2(NPs) المُحضر، تشكل حبيبات كروية الشكل متجانسة تتجمع على شكل عناقيد أو كتل بأبعاد تصل إلى (24nm). بينت تقانة (EDXS) أن الحبيبات النانوية المُحضرة تتكون فقط من التيتانيوم (Ti) والأوكسجين (O). أكد تفسير نتائج جهاز (XRD) أنّ العينة المدروسة هي TiO_2 من نمط الأناتاز.

أدت معالجة TiO_2(NPs) بالأرجنين إلى تغير الخصائص الكهربائية لحبيبات TiO_2(NPs)، وهذا ما بينته نتائج (FT-IR) لمسحوق TiO_2(Arg) حيث ظهرت حزمة امتصاص عند الرقم الموجي ($1384.7cm^{-1}$) والذي يدل على الاهتزاز المتناظر لمجموعة الكربوكسيل المرتبطة بالتيتانيوم COOTi-، وهو ارتباط ثنائي السن، كما ظهرت حزمة امتصاص تعود لـ NH_3^+ عند الرقم الموجي ($2922.4cm^{-1}$) والتي تدل على امتطاط وانحناء روابط NH_3^+ مما يجعل القوى الكهروستاتيكية التنافرية بين أسطح TiO_2(Arg) أكبر من قوى ڤاندرفالس، وهو الذي أسهم في كبح تكتل الجسيمات النانوية المُضافة وزيادة قابلية TiO_2(Arg) للتبعثر في المزيج البوليميري.

حُضر المزيج البوليميري PAN/PVP باستعمال DMF كمُحل وبطريقة الخلط الفيزيائي للوصول إلى محلول متجانس ومستقر، يلي ذلك إمّا صب المزيج المتجانس والمستقر على سطح مستوي صلب ثم غمرة في حمام تخثير (الغشاء M0) أو إضافة TiO_2(Arg) قبل صبة وفق نسب معينه (0.1%,0.3%,0.5%) للأغشية (M1,M2,M3) على الترتيب مع الاستمرار بالخلط لمدة 24 ساعة حتى الوصول لمزيج تتبعثر فيه الحبيبات النانوية بشكل متجانس خالي من التكتلات لونه حليبي.

أظهرت صور SEM لسطح الأغشية المُحضرة تزايد المسامية وتكون فجوات كبيرة وتزايد في انتظام توزع الفجوات على سطح الأغشية بتزايد تركيز TiO_2(Arg) المضاف للمزيج البوليميري.

بيّن اختبار مقاومة الانسداد باستعمال محلول BSA (500mg/l)، تفوق الغشاء M1 الذي يحتوي 0.1% من TiO_2(Arg) على بقية الأغشية المدروسة في إضعاف التصاق الملوث المدروس (BSA) على سطح الغشاء لتصل نسبة استرجاع التدفق 85% ونسبة التلوث القابلة للإزالة 74%.

Reference

[1] Kafle BP. I*ntroduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization*. Chem. Anal. Mater. Charact. Spectrophotometry, Elsevier; p. 147–98. 2020,https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00006-3.

[2] Imran HJ, Hubeatir KA, Aadim KA, Abd DSh. Preparation Methods and Classification Study of Nanomaterial: A Review. J Phys Conf Ser;1818:012127. 2021https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012127.

[3] Bokov D, Turki Jalil A, Chupradit S, Suksatan W, Javed Ansari M, Shewael IH, et al. *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*. Adv Mater Sci Eng .1–21.2021. https://doi.org/10.1155/2021/5102014.

[4] Kajihara K. *Recent advances in sol–gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses.* J Asian Ceram Soc;1.121–33. 2013 https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.04.002.

[5] Homayoonfal M, Mehrnia MR, Mojtahedi YM, Ismail AF. *Effect of metal and metal oxide nanoparticle impregnation route on structure and liquid filtration performance of polymeric nanocomposite membranes*: a comprehensive review. Desalination Water Treat;51:3295–316. 2013 https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749055.

[6] Ismail AF, Padaki M, Hilal N, Matsuura T, Lau WJ. *Thin film composite membrane — Recent development and future potential*. Desalination;356:140–8. 2015. https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.042.

[7] Alaei Shahmirzadi MA, Hosseini SS, Ruan G, Tan NR. *Tailoring PES nanofiltration membranes through systematic investigations of prominent design, fabrication and operational parameters*. RSC Adv;5:49080–97. 2015.https://doi.org/10.1039/C5RA05985B.

[8] Yang H-C, Hou J, Chen V, Xu Z-K. *Surface and interface engineering for organic–inorganic composite membranes*. J Mater Chem A;4:9716–29. 2016. https://doi.org/10.1039/C6TA02844F.

[9] Sadrzadeh M, Bhattacharjee S. *Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives*. J Membr Sci;441:31–44. 2013. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.009.

[10] Lee K-W, Seo B-K, Nam S-T, Han M-J. *Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes. Desalination*;159:289–96. 2003.https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)90081-6.

[11] Periyat P, Baiju KV, Mukundan P, Pillai PK, Warrier KGK. *Aqueous colloidal sol–gel route to synthesize nanosized ceria-doped titania having high surface area and increased anatase phase stability*. J Sol-Gel Sci Technol;43:299–304. 2007.https://doi.org/10.1007/s10971-007-1583-1.

[12] Baiju KV, Periyat P, Wunderlich W, Krishna Pillai P, Mukundan P, Warrier KGK. *Enhanced photoactivity of neodymium doped mesoporous titania synthesized through aqueous sol–gel method*. J Sol-Gel Sci Technol;43:283–90. 2007.https://doi.org/10.1007/s10971-007-1590-2.

[13] Finnie KS, Luca V, Moran PD, Bartlett JR, Woolfrey JL. *Vibrational spectroscopy and EXAFS study of Ti(OC_2H_5)$_4$ and alcohol exchange in Ti(iso-OC_3H_7)$_4$.* J Mater Chem;10:409–18. 2000.https://doi.org/10.1039/a906662d.

[14] Habeeb SA, Zinatizadeh AA, Zangeneh H. *Photocatalytic Decolorization of Direct Red16 from an Aqueous Solution Using B-ZnO/TiO_2 Nano Photocatalyst: Synthesis, Characterization, Process Modeling, and Optimization*. Water;15:1203. 2023.https://doi.org/10.3390/w15061203.

[15] Barboux-Doeuff S, Sanchez C. *Synthesis and characterization of titanium oxide-based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors*. Mater Res Bull;29:1–13. 1994.https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90099-X.

[16] Doeuff S, Henry M, Sanchez C, Livage J. *Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid*. J Non-Cryst Solids;89:206–16. 1987.https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80333-2.

[17] Schubert U. *Chemical modification of titanium alkoxides for sol–gel processing*. J Mater Chem;15:3701.2005. https://doi.org/10.1039/b504269k.

[18] Wang G, Xu D, Guo W, Wei X, Sheng Z, Li Z. *Preparation of TiO_2 nanoparticle and photocatalytic properties on the degradation of phenol*. IOP Conf Ser Earth Environ Sci;59:012046.2017. https://doi.org/10.1088/1755-1315/59/1/012046.

[19] Trindade M, Dias M, Coroado J, Rocha F. *Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal*. Appl Clay Sci;42:345–55. 2009.https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.008.

[20] Yin J, Deng B. *Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment*. J Membr Sci;479:256–75. 2015.https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019.

[21] Hu M, Cui Z, Li J, Zhang L, Mo Y, Dlamini DS, et al. *Ultra-low graphene oxide loading for water permeability, antifouling and antibacterial improvement of polyethersulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes*. J Colloid Interface Sci;552:319–31. 2019.https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.065.

[22] Teow YH, Ooi BS, Ahmad AL. *Study on PVDF-TiO_2 mixed-matrix membrane behaviour towards humic acid adsorption*. J Water Process Eng;15:99–106. 2017.https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.04.005.

[23] Saini B, Sinha MK, Dash SK. *Mitigation of HA, BSA and oil/water emulsion fouling of PVDF Ultrafiltration Membranes by SiO2-g-PEGMA nanoparticles*. J Water Process Eng;30:100603. 2019.https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.03.018.

[24] Ali I, Bamaga O, Gzara L, Bassyouni M, Abdel-Aziz M, Soliman M, et al. *Assessment of Blend PVDF Membranes, and the Effect of Polymer Concentration and Blend Composition*. Membranes;8:13. 2018.https://doi.org/10.3390/membranes8010013.

[25] Jung JT, Kim JF, Wang HH, Di Nicolo E, Drioli E, Lee YM. *Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS)*. J Membr Sci;514:250–63. 2016.https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.069.

[26] Gao S-A, Xian A-P, Cao L-H, Xie R-C, Shang J-K. *Influence of calcining temperature on photoresponse of TiO2 film under nitrogen and oxygen in room temperature*. Sens Actuators B Chem;134:718–26. 2008.https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.06.017.

[27] Li L, Feng Y, Liu Y, Wei B, Guo J, Jiao W, et al. *Titanium dioxide nanoparticles modified by salicylic acid and arginine: Structure, surface properties and photocatalytic decomposition of p-nitrophenol*. Appl Surf Sci;363:627–35. 2016.https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.044.

[28] Nguyen QT, Le Blanc L, Neel J. *Preparation of membranes from polyacrylonitrile—polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water—organic liquid mixtures*. J Membr Sci;22:245–55. 1985.https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81284-3.

[29] Wei X, Zhu G, Fang J, Chen J. Synthesis, *Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO_2 Nanoparticles*. Int J Photoenergy;2013:1–6. 2013.https://doi.org/10.1155/2013/726872.

[30] Antić Ž, Krsmanović RM, Nikolić MG, Marinović-Cincović M, Mitrić M, Polizzi S, et al. *Multisite luminescence of rare earth doped TiO_2 anatase nanoparticles. Mater Chem Phys* 2012;135:1064–9. 2012.https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.016.

[31] Thamaphat K, Limsuwan P, Ngotawornchai B. *Phase Characterization of TiO_2 Powder by XRD and TEM*;42:357–61. 2008.

[32] Xie Y, Wang X, Li H, Wang T, Feng W, Li J. *PAN/TiO_2 Ultrafiltration Membrane for Enhanced BSA Removal and Antifouling Performance*. Catalysts;13:1320. 2023.https://doi.org/10.3390/catal13101320.

[33] Makarova OV, Rajh T, Thurnauer MC, Martin A, Kemme PA, Cropek D. *Surface Modification of TiO_2 Nanoparticles For Photochemical Reduction of Nitrobenzene*. Environ Sci Technol;34:4797–803. 2000.https://doi.org/10.1021/es001109+.

[34] Xie J, Pan X, Wang M, Ma J, Fei Y, Wang P-N, et al. *The role of surface modification for TiO_2 nanoparticles in cancer cells. Colloids Surf B Biointerfaces*;143:148–55.2016. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.03.029.

[35] Hosseini SS, Fakharian Torbati S, Alaei Shahmirzadi MA, Tavangar T. *Fabrication, characterization, and performance evaluation of polyethersulfone/TiO_2 nanocomposite ultrafiltration membranes for produced water treatment*. Polym Adv Technol;29:2619–31. 2018.https://doi.org/10.1002/pat.4376.

[36] Matindi CN, Hu M, Kadanyo S, Ly QV, Gumbi NN, Dlamini DS, et al. *Tailoring the morphology of polyethersulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes for highly efficient separation of oil-in-water emulsions using TiO_2 nanoparticles*. J Membr Sci;620:118868. 2021.https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118868.

[37] Drews A. *Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures*. J Membr Sci;363:1–28. 2010.https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046.

[38] Gao F, Zhang G, Zhang Q, Zhan X, Chen F. *Improved Antifouling Properties of Poly(Ether Sulfone) Membrane by Incorporating the Amphiphilic Comb Copolymer with Mixed Poly(Ethylene Glycol) and Poly(Dimethylsiloxane) Brushes*. Ind Eng Chem Res 2015;54:8789–800. 2015 https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02864.

[39] Zhao Y-H, Zhu B-K, Kong L, Xu Y-Y. *Improving Hydrophilicity and Protein Resistance of Poly(vinylidene fluoride) Membranes by Blending with Amphiphilic Hyperbranched-Star Polymer*. Langmuir 2007;23:5779–86. 2007. https://doi.org/10.1021/la070139o.

[40] Zodrow K, Brunet L, Mahendra S, Li D, Zhang A, Li Q, et al. *Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved*

biofouling resistance and virus removal. Water Res 2009;43:715–23. 2009. https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.014.

[41] Li W, Sun X, Wen C, Lu H, Wang Z. *Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)/TiO_2 hybrid membranes*. Front Environ Sci Eng 2013;7:492–502. 2013. https://doi.org/10.1007/s11783-012-0407-x.

[42] Amin PD, Bhanushali V, *Joshi S. Role of Polyvinlyppyrrolidone in Membrane Technologies*. Int J ChemTech Res 2018;11:247–59. 2018.https://doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110932.

[43] Park SY, Chung JW, Kwak S-Y. *Regenerable anti-fouling active PTFE membrane with thermo-reversible "peel-and-stick" hydrophilic layer*. J Membr Sci;491:1–9. 2015.https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.007.

[44] Kusumaatmaja A, Nur W, Chotimah C, Triyana K. *Hydrophilic/Hydrophobic Property Changes on Polyacrylonitrile/Cellulose Acetate Nanofiber Membrane*. Mater Sci Forum;990:215–9.2020. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.990.215.

[45] Cazzaniga M, Micciarelli M, Gabas F, Finocchi F, Ceotto M. *Quantum Anharmonic Calculations of Vibrational Spectra for Water Adsorbed on Titania Anatase(101) Surface*: Dissociative versus Molecular Adsorption. J Phys Chem C 2022;126:12060–73. 2022. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02137.

[46] Agosta L, Gala F, Zollo G. *Water diffusion on TiO_2 anatase surface*, Rome, Italy:, p.1- 020006. 2015.https://doi.org/10.1063/1.4922562.

[47] Liu Q, Li L, Pan Z, Dong Q, Xu N, Wang T. *Inorganic nanoparticles incorporated in polyacrylonitrile-based mixed matrix membranes for hydrophilic, ultrafast, and fouling-resistant ultrafiltration*. J Appl Polym Sci;136:47902. 2019.https://doi.org/10.1002/app.47902.

[48] Ajibade TF, Xu J, Tian H, Guan L, Zhang K. *O-MWCNT/PAN/PVDF ultrafiltration membranes with boosted properties for oil and water separation*;224:122–35.2021. https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27200.

[49] Hussein TK, Jasim NA, Al-Madhhachi A-ST. *The Performance of Microfiltration Using Hydrophilic and Hydrophobic Membranes for Phenol Extraction from a Water Solution*. ChemEngineering;7:26.2023.

https://doi.org/10.3390/chemengineering7020026.

[50] Suresh K, Srinu T, Ghoshal AK, Pugazhenthi G. *Preparation and characterization of TiO_2 and γ-Al_2O_3 composite membranes for the separation of oil-in-water emulsions*. RSC Adv;6:4877–88. 2016.https://doi.org/10.1039/C5RA23523E.