Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 29, No. 4, 347-363 October-November 2016 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Study on the Fouling Behavior of Polyethylene and Silica Nanoparticles Mixed Matrix Membranes in Filtration of Humic Acid Solution

Ali Akbari^{1,2}, Reza Yegani^{1,2*}, Behzad Pourabbas³, and Hasan Hamedi Sangari⁴

 Faculty of Chemical Engineering, 2. Membrane Technology Research Center, 3. Faculty of Polymer Engineering; Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran
National Iranian Oil Refining and Distribution Company, P.O. Box: 15815-3499, Tehran, Iran

Received: 28 December 2015, accepted: 26 June 2016

ABSTRACT

ecause most contaminants in water create strong interactions with hydrophobic surfaces, there are usually problems such as flux decline and pore blocking in polyethylene (PE) membranes due to irreversible adsorption of foulants on their intrinsic hydrophobic surface. Therefore, in this work, attempts were made to improve the properties of PE membranes in terms of water flux and membrane fouling resistance by dispersion of silica nanoparticles (NPs). First, NPs were synthesized by sol-gel method at two concentrations of ammonia (0.5 and 1 mol/L). The synthesized NPs with smaller size were used to fabricate the mixed matrix PE membranes containing 0, 0.5, 1 and 2 wt% NPs. FE-SEM and EDX analyses were employed to evaluate the morphology and structure of the fabricated membranes and confirmed the presence of NPs in the membranes matrix. The results of pure water flux test revealed that the membrane containing 1 wt% NPs displayed the maximum flux of 30 L/m².h. Furthermore, the performance and fouling behaviors of membranes during filtration of humic acid solution, one of the most important contaminants of water resources, were studied using a classical fouling model. Fouling mechanism analysis showed that for neat and NPs-embedded membranes containing 0.5 and 2 wt% NPs, the best fit of the data was obtained by cake layer formation as well as the intermediate blocking mechanisms. However, the best fit of the experimental data of NPs-embedded membrane containing 1 wt% occurred with only cake layer formation mechanism. The investigation on membrane fouling resistance showed that 1 wt% NPs-embedded membrane displayed 58% maximum flux recovery and 52% reversibility to total fouling ratio, respectively.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: ryegani@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Akbari A., Yegani R., Pourabbas B., and Hamedi Sangari H., Study On the Fouling Behavior of Polyethylene and Silica Nanoparticles Mixed Matrix Membranes in Filtration of Humic Acid Solution, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 347-363, 2016.

Keywords:

polyethylene mixed matrix membrane, silica nanoparticles, filtration, humic acid solution, fouling مطالعه رفتار گرفتگی غشاهای ماتریس ترکیبی پلیاتیلنی حاوی نانوذرات سیلیکای سنتز شده طی فیلترکردن محلول هیومیک اسید

على اكبرى^{٢،١}، رضا يگانى^{٢،١}*، بهزاد پورعباس^٢، حسن حامدى سنگرى^٢

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶–۵۱۳۳۵؛ ۱– دانشکده مهندسی شیمی، ۲– مرکز تحقیقات فناوری غشا، ۳– دانشکده مهندسی پلیمر، ۴– تهران، شرکت ملی پالایش و پخش فرآوردههای نفتی ایران، صندوق پستی ۳۴۹۹–۱۵۸۱۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۷، یذیرش: ۱۳۹۵/۴/۶

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تكنولوژی پلیمر، سال بیست و نهم، شماره ۴. صفحه ۳۶۳–۳۶۳، ۱۳۹۵ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

چکيده

با توجه به اینکه اکثر آلایندههای موجود در آب، برهمکنش قوی با سطوح آبگریز دارند، بنابراین برای غشاهای پلیاتیلنی کاهش شار عبوری به واسطه جذب برگشتناپذیر آلایندهها روی سطح این غشاها و گرفتگی حفرهها مشاهده می شود. در همین راستا در پژوهش حاضر، بهبود خواص غشای پلیاتیلنی از نظر شار عبوری و مقاومت در برابر گرفتگی با پخش نانوذرات سیلیکا مطالعه شده است. در مرحله اول، نانوذرات سیلیکا با استفاده از روش سل-ژل در دو غلظت ۵/۰ و ۱ مولار از آمونیاک سنتز و سیس از نانوذرات سنتز شده با اندازه کوچکتر (با چهار ترکیب درصد ۰، ۰/۵، ۱ و ٪۲ وزنی)، برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی استفاده شد. از آزمونهای FE-SEM و EDX به ترتیب برای بررسی شکلشناسی و حصول اطمینان از وجود نانوذرات در ساختار غشا استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی شار عبوری آب خالص نشان داد، غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۱ نانوذرات سیلیکا دارای شار عبوری،۱/۳².h ۲۰، در میان سایر غشاهاست. افزون بر اين، عملكرد غشاها طي فيلتركردن محلول هيوميك اسيد، بهعنوان مهمترين آلايندههاي منابع آبي، با استفاده از مدلهای گرفتگی کلاسیک مطالعه شد. نتایج مربوط به سازوکارهای گرفتگی حاکی از آن است که برای غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی حاوی ۵/۰ و ٪۲ نانوذرات، افزون بر سازوکار تشکیل لایه کیک، سازوکار گرفتگی متوسط حفرهها نیز مشاهده می شود. درحالی که سازوکار غالب برای غشای دارای ٪۱ نانوذرات، فقط سازوکار تشکیل لایه کیک گزارش شد. بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی نشان داد، غشای حاوی ٪۲ نانوذرات سیلیکا دارای بیشترین مقدار بازیابی شار ٪۵۸ و نیز بیشترین نسبت گرفتگی برگشتیذیر به گرفتگی کل ٪۵۲ است.

واژههای کلیدی

غشای ماتریس ترکیبی پلیاتیلنی، نانوذرات سیلیکا، فیلترکردن، محلول هیومیک اسید، گرفتگی

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: ryegani@sut.ac.ir

مقدمه

بهطور کلی پلی اتیلن به علت خواصی همچون قیمت کم، وزن سبک و مقاومت گرمایی و شیمیایی مناسب، از پرکاربردترین پلیمرها در صنایع مختلف به شمار می آید [۳–۱]. اگرچه در زمینه صنعت غشا و کاربرد پلیمرهای متنوع پیشرفتهای بزرگی حاصل شده، اما برای ساخت غشاهای پلی اتیلنی مطالعات محدودی انجام شده است [۱۰–۴]. با توجه به اینکه برای پلی اتیلن حلالی وجود ندارد که بتوان آن را حل کرد، در نتیجه، برای ساخت غشای پلی اتیلنی از روش جدایی فاز با القای گرمایی (TIPS) استفاده می شود.

روش جدایی فاز با القای گرمایی، از قابل توجهترین روش های استفاده شده برای ساخت غشاهای میکرومتخلخل پلیمری بهویژه پلی اولفین هاست [۱۹–۱۱]. از سال ۱۹۸۰ روش TIPS به علت قابلیت ساخت غشاهایی با ساختار متخلخل قابل کنترل مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲۰]. از مزیت های بسیار مهم این روش، عدم نیاز به یافتن حلالی برای پلیمر است. بدین ترتیب، از اغلب پلیمرها نظیر پلی اتیلن و پلی پروپیلن که تقریباً تمام انواع آنها در داخل کشور با قیمت بسیار کم ساخته می شوند و کشور ما از واردات آنها بی نیاز است، می توان برای ساخت غشا استفاده پلی اولفین ها) در هیچ حلالی انحلال پذیر نیست، بنابراین غشاهای ساخته شده با این روش مقاومت های مکانیکی و به ویژه مقاومت شیمیایی مناسبی در برابر شرایط محیطی دارند [۲۱].

با وجود تمام مزیتهای پلیاتیلن، این پلیمر به علت نبود گروههای عاملي قطبي در زنجير مولكولي آن از نظر زيستسازگاري و ترشدگي دچار فقدان است که این موضوع باعث محدودشدن عملکرد آن بهویژه در محلولهای آبی و همچنین کاربردهای پزشکی شده است [۲۲،۲۳]. خاصیت آبگریزی ذاتی پلی اتیلن باعث می شود تا غشاهای ساخته شده از این نوع پلیمر مقدار شار عبوری کمی طی فرایند تصفیه آب نشان دهند. با توجه به اینکه اکثر آلایندههای موجود در آب مانند مواد آلی طبیعی و پروتئینها، برهمکنش قوی با سطوح آبگریز دارند، بنابراین در غشاهای پلیاتیلنی و بهطور کلی تمام غشاهای آبگریز کاهش شار عبوری به واسطه جذب برگشتناپذیر آلایندهها روی سطح این نوع غشاها و گرفتگی حفرهها مشاهده می شود. افزون بر این، با توجه به اینکه غشاهای آبگریز خاصیت ترشدگی بهوسیله آب را ندارند، انتقال آب از حفرههای این غشاها اختلاف فشار زیادی نیاز دارد. بنابراین، غشاهای میکرومتخلخل آبدوست قابلیتهای بیشتری نسبت به غشاهای آبگریز در محیطهای آبی دارند [۲۴]. اما باید به این نکته اشاره کرد، تقریباً تمام پلیمرهای آبدوست استفاده

شده در صنعت ساخت غشا (مانند سلولوز استات) وارداتی هستند و در مقایسه با پلیاتیلن قیمت بسیار زیادی دارند. در نتیجه، اصلاح پلیاتیلن بهعنوان پلیمر تولیدی در داخل کشور برای توسعه کاربرد آن در ساخت غشا میتواند توجیهپذیر باشد. بهطور کلی، اصلاح آبدوستی غشای پلیاتیلنی به بهبود قابل توجه در عملکرد و مقاومت گرفتگی این نوع غشا منجر میشود و میتواند کاربرد این نوع پلیمر بهعنوان غشا در فرایند تصفیه آب را توسعه بخشد [۲۵].

روش های فیزیکی و شیمیایی مختلفی مانند پوشش دهی سطح [۲۶،۲۷]، پیوندزنی مونومرهای آبدوست روی سطح غشا [۳۲–۲۸]، اصلاح با پلاسما [۲۲،۳۳،۳۴]، اصلاح با ازن [۳۵]، ساخت کو پلیمرهای متشکل از پلیمرهای آبدوست و آبگریز [۲۴،۲۵] و اختلاط با پلیمرهای آبدوست [۲۸–۳۶] برای اصلاح آبدوستی غشاهای آبگریز استفاده میشوند. نکته شایان توجه در اصلاح غشاهای آبگریز این است که اثر اصلاح سطح غشا چه با روش های فیزیکی و چه با روش های شیمیایی اولاً ناپایدار است و طی عملیات فیلترکردن از بین می رود. ثانیاً باعث تخریب و تغییر ساختار و توزیع اندازه حفرههای سطح غشا و در نهایت کاهش شار عبوری می شود [۲۶،۳۹،۴۰]. در ضمن نبود سازگاری کافی بین پلیمرهای آبگریز به ویژه پلی اتیلن با پلیمرهای آبدوست، روش اصلاح با استفاده از اختلاط این پلیمرها

از دیگر روش های مؤثر برای افزایش خواص ضدگرفتگی غشاهای پلیمری، گنجاندن نانوذرات معدنی در شبکه غشاست که در سالهای اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است. نانوذرات معدنی به دلیل داشتن خواص شیمی-فیزیکی منحصر بهفرد مانند خواص ضدباکتری، ضدعفونیکنندگی، کاتالیزوری و آبدوستی، کاربرد گستردهای در ساخت نسل جدیدی از غشاهای موسوم به غشاهای هیبریدی یا غشاهای ماتریس ترکیبی پیدا کردهاند [۴۱]. نکته شایان توجه در استفاده از نانوذرات، نسبت سطح به حجم بسیار زیاد آنهاست. بنابراین استفاده از نانوذرات به مقدار بسیار اندک درون شبکه غشایی، میتواند تغییرات شایان توجهی روی عملکرد غشا داشته باشد. این موضوع نشاندهنده اهمیت اقتصادی به کارگیری نانوذرات برای اصلاح غشاهای آبگریز ارزان قیمت به جای استفاده از غشاهای آبدوست گرانقیمت است.

در زمینه ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی پلیاتیلنی قابل استفاده برای فرایند تصفیه آب فقط می توان به مطالعات انجام شده توسط جعفرزاده و همکاران [۴۲،۴۳] اشاره کرد. آنها سازوکارهای گرفتگی غشاهای پلیاتیلنی حاوی نانوذرات ₂TiO و ZnO را طی فرایند جداسازی محلول کلاژن بررسی کردند. نتایج کار آنها نشاندهنده علی اکبری و همکاران

افزایش شایان توجه مقدار شار عبوری و نیز تغییر سازوکار گرفتگی از برگشتناپذیر به برگشتپذیر در مجاورت نانوذرات است.

از میان نانوذرات، نانوسیلیکا با توجه به خواص منحصر بهفرد از جمله سنتز آسان حتی در دماهای کم، زیستسازگاری زیاد و امکان کنترل اندازه نانوذرات سنتز شده، در بسیاری از کاربردها استفاده می شود [۴۴]. روش سل –ژل از روش های رایج برای سنتز نانوذرات است که stober و همکاران [۴۵] در سال ۱۹۶۸برای سنتز نانوذرات میلیکا معرفی کردند [۴۶]. این روش با ساخت سل همگن از مواد آغاز گر شروع می شود. سل عبارت از نانوذرات کلوئیدی کوچک فلزی، با نام ژل را دارد [۴۷]. اکسیدهای معدنی مرسوم مانند سیلیکا می شوند. آغاز گرهای پرکاربرد برای تهیه سیلیکا، آلکوکسیدی تهیه می شوند. آغاز گرهای پرکاربرد برای تهیه سیلیکا، آلکوکسیدی تهیه می شوند. آغاز گرهای پرکاربرد برای تهیه سیلیکا، آلکوکسیدی و سدیم می دویزه تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) است [۸۹]. آمونیاک و سدیم هیدروکسید معمولاً به عنوان کاتالیزورهای بازی و هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید نیز به عنوان کاتالیزورهای اسیدی برای آبکافت و چگالش TEOS در محیطی حاوی مخلوطی از آب و الکل استفاده می شوند.

در پژوهش حاضر، ابتدا اثر غلظت آمونیاک روی اندازه نانوذرات سیلیکای سنتز شده به روش سل- ژل بررسی شد و نانوذرات حاصل با ابعاد کوچک تر برای ساخت غشای ماتریس ترکیبی از جنس پلیاتیلن پرچگالی (HDPE) استفاده شد. از آزمونهای FE-SEM، FTIR و XRD برای ارزیابی ساختار نانوذرات حاصل استفاده شد. در نهایت، اثر وجود نانوذرات با چهار ترکیب درصد مختلف (۰، ۵/۰، ا و ٪۲ وزنی نسبت به وزن جامد کل) روی خواص غشاهای ساخته شده از نظر مقاومت گرفتگی طی فیلترکردن محلول هیومیک اسید

جدول ۱- خواص مواد استفاده شده در آزمونها.

ارزیابی شد. برای تحلیل بهتر نتایج حاصل از گرفتگی غشاها، از مدل
گرفتگی کلاسیک برای بررسی سازوکارهای حاکم بر گرفتگی طی
فیلترکردن محلول هیومیک اسید بهره گرفته شد. همچنین، آزمونهای
FE-SEM و EDX برای ارزیابی ساختاری غشاهای ساخته شده بهکار
گرفته شد.

تجربى

مواد

در جدول ۱ مشخصات تمام مواد به کار رفته در این پژوهش و درصد وزنی آنها آمده است.

دستگاهها و روشها سنتز نانوذرات سیلیکای خالص

برای سنتز نانوذرات سیلیکای خالص، اثر تغییر غلظت آمونیاک (۰/۵ و ۱ mol/L روی اندازه نانوذرات سنتز شده بررسی شد با توجه به مطالعه عفتی و همکاران [۴۹]، در تمام آزمونهای مربوط به سنتز نانوذرات، غلظت TEOS و نسبت مولی آب به TEOS ثابت درنظر گرفته شد.

محلول حاوی L/۲۵ mol/L از TEOS در TEOS اتانول تهیه و در دمای ۲۵°۶ در محیط نیتروژن با سرعت زیاد همزده شد. پس از ۵ min مقدار مشخصی از آمونیاک به همراه ۹/۵ mol/L آب (۳۴/۲ g) به محلول مدنظر اضافه شد. سپس، به محلول حدود ۱ h فرصت داده شد تا کاملاً همزده شود. در نهایت، محلول به دست آمده به مدت

	مقادیر (wt)*					
شركت سازنده	4	٣	۲	١	عملكرد	مادہ
پتروشیمی تبریز	19/9	١٩/٨	۱٩/٩	۲.	جزء سازنده غشا	HDPE (MFI= \)
Acros Organics	٨.	٨.	٨٠	٨.	رقيق كننده	روغن معدني
سنتز شده در کار حاضر	•/۴	۰/۲	•/1	*	جزء اصلاح كننده	نانوذرات سيليكا
Merck	-	-	-	-	استخراج كننده	استون
Merck	-	-	-	-	سنتز نانوذرات	اتانول
Merck	-	-	-	-	سنتز نانوذرات	TEOS
Merck	-	-	-	-	سنتز نانوذرات	آمونياک
Sigma-Aldrich	-	_	_	_	تهيه آب نمونه	هيوميک اسيد

*درصدهای وزنی ارائه شده در این جدول براساس درصد وزنی مواد اولیه استفاده شده نسبت به وزن کل محلول گزارش شده است.

۱۰ min با سرعت ۱۲۰۰۰ در دستگاه مرکز گریز قرار داده شد. برای اطمینان از حذف کامل مواد واکنش نداده طی تشکیل نانوذرات، ذرات تهنشین شده چند مرتبه با آب و اتانول شسته شده و دوباره در دستگاه مرکز گریز قرار داده شد. سپس ذرات باقیمانده، در دمای ۷۵°C بهمدت ۲۴ h خشک شده و محصول نهایی بهدست آمد. واکنشهای کلی انجام شده در فرایند سل- ژل طی تشکیل نانوذرات سیلیکا را می توان به شکل زیر خلاصه کرد [۵۰]:

$$\begin{split} &\text{Si}(\text{OC}_{2}\text{H}_{5})_{4}+\text{H}_{2}\text{O} \xrightarrow{\tilde{i}, \tilde{j} \text{Si}(\text{OC}_{2}\text{H}_{5})_{3}}\text{OH}+\text{C}_{2}\text{H}_{5}\text{OH} \\ &\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}+\text{H}-\text{O}-\equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, \tilde{i}, \tilde{j}]} \\ & \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv +\text{H}_{5}\text{O} \\ &\equiv \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & \equiv \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}_{5}+\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}-\text{Si} = \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [2_{A}, [1, \tilde{j}]]} \\ & = \text{Si}-\text{OC}_{2}\text{H}-\text{Si} = \xrightarrow{\tilde{i}, [2_{A}, [2_{$$

استفاده از TEOS بهعنوان آغازگر باعث تشکیل سیلانول و اتانول طی فرایند آبکافت میشود. این گروههای سیلانول در کنار هم قرار گرفته و اولیگومر تشکیل میدهند. در نهایت، ادامه واکنش تراکم بهواسطه وجود گروه هیدروکسیل به تشکیل شبکه متراکم سیلیکا منجر میشود [۴۷].

ساخت غشای تخت به روش TIPS

دو نوع غشا شامل غشای ماتریس ترکیبی با ترکیب مقادیر وزنی ۸۰، ۱ و ۲٪ وزنی ماده جامد کل و غشای خالص پلی اتیلنی با استفاده از روش TIPS ساخته شد که در ادامه روش ساخت آنها بررسی می شود. گفتنی است، در تمام آزمونهای مربوط به ساخت غشا، درصد جامد کل در محلول اولیه ۲۰۰٪ وزنی انتخاب شد. برای ساخت غشای ماتریس ترکیبی، ابتدا پلی اتیلن و نانوذرات به مدت ما ۶ در دمای ۵۵۷ پیش از فرایند ساخت خشک شدند. برای پخش معلوب نانوذرات، پیش از اضافه کردن پلی اتیلن، ذرات درون روغن معدنی ریخته و به مدت ۱ ۸ با دستگاه فراصوت پخش شدند. سپس، پلی اتیلن به محلول حاصل اضافه و به مدت ۹۰ در دمای ۲۰۰۵ درون ظرف شیشه ای در بسته همزده شد.

پس از تشکیل محلول مذاب همگن، برای هواگیری همزن را خاموش کرده مدت ۳۰ min به محلول فرصت داده شد. سپس، از محلول بهدست آمده، فیلم غشایی تخت به ضخامت μm ۴۰۰ روی ورقهای شیشهای همدما با حمام روغن به کمک تیغه راهنما تهیه شد. سپس، نمونه مدنظر برای انجام فرایند جدایی فاز، بلافاصله درون حمام آب با دمای 2°۳۰ قرار گرفت. دمای 2°۳۰ حمام با توجه به کار پیشین انجام شده توسط اکبری و همکاران [۵] برای ساخت

غشای پلی اتیلنی با استفاده از روش TIPS انتخاب شد. برای استخراج رقیق کننده (روغن معدنی)، فیلم غشایی به دست آمده به مدت ۲۴ h درون استون غوطه ور شد. در نهایت نمونه حاصل، در دمای محیط خشک شد تا استون کاملاً از آن خارج شده و فیلم غشایی مدنظر تهیه شود. روند ساخت غشای تخت پلی اتیلنی خالص نیز مشابه روش گفته شده برای غشای ماتریس ترکیبی بود، با این تفاوت که در این مرحله، ساخت غشا بدون وجود نانوذرات انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)

FE- برای بررسی شکل شناسی نمونه های ساخته شده، از تصاویر -FE MIRA 3 XM FE-SEM استفاده شد. بدین منظور، دستگاه SEM ساخت آمریکا به کار گرفته شد. تمام نمونه ها پیش از آزمون با لایه ناز کی از طلا پوشش داده شدند. برای نمونه های نانوذرات، ابتدا مقدار مشخصی از نانوذرات درون آب یون زدوده به وسیله دستگاه فراصوت پخش شدند. سپس، یک قطره از آن روی شیشه ریخته و از نمونه خشک شده آزمون FE-SEM گرفته شد. برای گرفتن تصویر سطح مقطع از غشاها نیز ابتدا نمونه ها داخل نیتروژن مایع شکسته شدند.

طيفسنجى زيرقرمز تبديل فوريه (FTIR)

ساختار شیمیایی نمونه نانوذرات تهیه شده در این پژوهش با طیفسنج VERTEX 70 ساخت آلمان بررسی شد. برای نمونههای نانوذرات، پیش از انجام آزمون، ابتدا ذرات با پودر KBr مخلوط و سپس از قرص تهیه شده از این مخلوط آزمون FTIR گرفته شد.

پراش پر تو X (XRD)

ساختار بلوری نانوذرات سنتز شده با دستگاه پراش پرتو X مدل D8 Advance ساخت شرکت Bruker مطالعه شد. پرتو X تکفام و موازی شده از یک منبع آند Cu-Ka با طول موج (۸) ۸۱۴ ۰/۰۰ شدت جریان ۴۰ mA و ولتاژ kV ۴۰ تولید شد. این آزمون در محدوده زاویه ۲۵ بین ۱۰° تا ۴۰° با طول گام ۰/۰۵° و زمان جاروب s ۱ برای هر گام انجام شد.

پراش پر تو X (EDX)

همزمان با آزمون FE-SEM و برای تجزیه عنصری غشاهای ساخته شده و نیز حصول اطمینان از وجود نانوذرات در شبکه غشاها از طیفسنجی پراش انرژی پرتو X استفاده شد. این آزمون نیز مشابه آزمون FE-SEM با دستگاه MIRA 3 XM FE-SEM انجام شد.

آزمون شار آب خالص

آزمون شار آب خالص (pure water flux, PWF) با استفاده از یک سامانه انتها مسدود مشابه سامانه استفاده شده در مقاله جعفرزاده و همکاران [۴۱]، در فشار گاز نیتروژن و دمای محیط انجام شد. سطح مؤثر غشا برای انجام آزمون شار عبوری، 2 cm ۵ درنظر گرفته شد. برای کاهش اثر تراکمپذیری غشاها، پیش از شروع به اندازه گیری مقدار شار عبوری، تمام غشاها بهمدت min ۲ زیر فشار tar ۲ قرار گرفتند. سپس، فشار روی tar ۱/۵ تنظیم و پس از رسیدن به حالت پایا، مقدار آب جمع آوری شده در یک بازه زمانی مشخص (۳۰ min اندازه گیری شد. در نهایت، مقدار شار عبوری از غشا با استفاده از معادله (۱) محاسبه و گزارش شد:

$$J_0 = \frac{V}{A \times \Delta t} \tag{1}$$

در این معادله، J₀ شار عبوری آب خالص (L/m².h) V حجم آب عبوری (L)، A سطح مؤثر غشا (m²) و Δt زمان عبور (h) هستند.

فيلتركردن محلول هيوميك اسيد

برای ارزیابی عملکردی غشاهای ساخته شده، فیلترکردن محلول هیومیک اسید بهعنوان محلول نمونهای از آب سطحی بهکار گرفته شد. هیومیک اسید بهعنوان یکی از مهمترین مواد آلی طبیعی موجود در آب شناخته میشود و طی سالهای اخیر مطالعات گسترده در زمینه کاهش گرفتگی ناشی از این مواد روی غشاهای قابل استفاده در فرايند تصفيه آب انجام شده است [۵۵-۵۲]. برای تهيه محلول هیومیک اسید، g ۱ از آن درون آب یونزدوده حل شد. مقدار pH محلول تهیه شده برابر با ۷ درنظر گرفته شد. برای هر غشا، پس از اندازه گیری مقدار شار آب خالص حالت پایا (J_0)، فیلترکردن با استفاده از محلول از آن ادامه یافت. بدین منظور از سامانه مشابه سامانه انتهابسته استفاده شده برای اندازه گیری مقدار شار عبوری آب خالص استفاده شد. در این مرحله از آزمونها، از همزن مغناطیسی برای همزدن محلول هیومیک اسید درون مخزن استفاده شد. برای اندازهگیری مقدار تراوایی محلول عبوری از غشای مدنظر، حجم محلول عبور کرده از غشا به ازای هر ۱۰ min یادداشت و مقدار تراوایی محلول عبوری از غشا از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\mathbf{J}(\mathbf{t}) = \frac{\mathbf{V}(\mathbf{t})}{\mathbf{A}\,\Delta\mathbf{t}} \tag{(7)}$$

در این معادله، (L) حجم محلول عبوری از غشا (L)، A سطح

مؤثر غشا (m²) و Δt زمان اندازه گیری (min) است. از داده های به دست آمده از این مرحله، برای تحلیل سازو کارهای حاکم بر گرفتگی غشای مدنظر استفاده شد. مدت زمان کل عملیات فیلتر کردن محلول هیومیک اسید، ۳in ۲۸۰ و فشار عملیاتی، ۱/۵ bar درنظر گرفته شد.

پس از ۳۸۰ سامانه شار عبوری آب خالص متصل شد و مقدار شار بلافاصله به سامانه شار عبوری آب خالص متصل شد و مقدار شار آب خالص در حالت پایا پس از فیلترکردن محلول هیومیک اسید اندازه گیری و بهعنوان J₁ یادداشت شد. سپس، غشا از مدول جدا شده و ابتدا لایه کیک تشکیل شده روی سطح آن بهآرامی به کمک اسفنج برداشته شد. پس از آن، سطح غشا با آب مقطر بهمدت ۵ min شستوشو و مجددا در داخل مدول قرار داده شد. در نهایت، مقدار شار آب خالص حالت پایا برای غشای مدنظر اندازه گیری و به عنوان J₂ یادداشت شد.

بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی

با داشتن مقادیر J_1 J_0 و J_2 می توان به اطلاعات ارزشمندی در زمینه پدیده گرفتگی غشاها و مقدار مقاومت آنها در برابر این پدیده دست یافت. در این ارتباط، سه پارامتر عمده برای بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی بیان می شود که در ادامه هر یک از آنها توضیح می شود [۵۶،۵۷]. بخشی از گرفتگی غشایی که می تواند با استفاده از شست و شوی فیزیکی برطرف شود، به عنوان نسبت گرفتگی برگشت پذیر (RFR) مطرح می شود که به کمک معادله (۳) محاسبه می شود:

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0}\right) \times 100 \tag{(7)}$$

بخش دیگر گرفتگی غشایی نیز که با استفاده از روش های فیزیکی قابل شستوشو نیست، بهعنوان نسبت گرفتگی برگشتناپذیر (IFR) تعریف می شود که با استفاده از معادله (۴) محاسبه می شود:

$$IFR = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0}\right) \times 100 \tag{(4)}$$

در نهایت، مجموع نسبت گرفتگیهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر به عنوان نسبت گرفتگی کل (TFR) تعریف می شود که با استفاده از معادله (۵) محاسبه می شود:

TFR = RFR + IFR =
$$\left(\frac{J_0 - J_1}{J_0}\right) \times 100$$
 (\Diamond)

مجله علمی ــ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و نهم، شماره ٤، مهر – آبان ۱۳۹۵

افزون بر موارد تعریف شده، کمیت بازیابی شار (FR) که شاخص دیگری از مقاومت غشا در برابر گرفتگی است، به شکل معادله (۶) تعریف می شود:

$$FR = \left(\frac{J_2}{J_0}\right) \times 100 \tag{9}$$

بررسی سازوکار گرفتگی غشا با استفاده از مدلهای کلاسیک

مدل کاهش شار به علت پدیده گرفتگی در طول فرایند فیلترکردن برای سیالات غیرنیوتنی قانون توانی را اولین بار Hermia به شکل معادله (۷) بیان کرد [۵۸]:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV}\right)^m \tag{V}$$

m در این معادله، V حجم ماده فیلتر شده، t زمان عملیات و k و m نیز پارامترهای سینتیکی ثابت هستند. Hermia چهار سازوکار مهم برای کاهش شار عبوری زیر فشار فیلترکردن ثابت را که برگرفته از معادله (۷) بود، بر حسب مقادیر m پیش بینی کرد. با محاسبه k از دادههای تجربی، برازش منحنی برای اعداد مختلف m، بیانگر نوع سازوکار گرفتگی است که در ادامه توضیح داده شده است. معادله (۸) نشان دهنده معادله شار عبوری است که با جاگذاری آن در معادله (۷)، معادله (۹) به دست می آید. A و L به تر تیب سطح مقطع و شار عبوری است:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt}$$
(A)

$$\frac{dJ}{dt} = -kJ(AJ)^{2-m}$$
(9)

جوابهای این معادله دیفرانسیل به ازای مقادیر مختلف m به همراه

	-		
شکل خطی معادله شار	معادله شار برحسب زمان	مقدار m	مدل گرفتگی
$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + k_1 t$	$\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 \exp\left(-\mathbf{k}_1 \mathbf{t}\right)$	٢	گرفتگی کامل
$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_2 t$	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0^{0.5} k_2 t)^2}$	۱/۵	گرفتگی استاندارد
$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_3 t$	$J = \frac{J_0}{1 + J_0 k_3 t}$	١	گرفتگی متوسط
$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_4 t$	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0^2 k_4 t)^{0.5}}$	•	تشکیل لایه کیک

جدول ۲- معادله های شار-زمان در مدل های مختلف گرفتگی کلاسیک.

شکل خطی آنها که بهعنوان مدلهای گرفتگی کلاسیک مطرح میشوند، در جدول ۲ آمده است.

بررسی سازوکارهای گرفتگی غشاها

برای تحلیل دقیق رفتار گرفتگی غشاها، سازوکارهای گرفتگی حاکم بر هر یک از غشاها طی فرایند فیلترکردن محلول هیومیک اسید، با استفاده از مدلهای گرفتگی کلاسیک بررسی شد. در مدلهای کلاسیک، نتایج شار-زمان بهدست آمده برای هر غشا در شکل خطی معادلههای شار قرار داده شدند که در جدول ۲ خلاصه شدهاند و مقدار k هر معادله براساس روش کمترین مربعات محاسبه شد. در نهایت، با توجه به مقدار k بهدست آمده برای هر معادله، نمودار شار-زمان برای نتایج تجربی و دادههای نظری حاصل از معادلههای نوشته شده در جدول ۲، در یک نمودار رسم شده و سازوکاری که نمودار آن بیشترین تطبیق را با نتایج تجربی داشت، بهعنوان سازوکار حاکم بر گرفتگی غشای مدنظر انتخاب شد.

نتايج و بحث

بررسي شكلشناسي نانوذرات سنتز شده

شکل ۱ نشاندهنده تصاویر FE-SEM حاصل از نانوذرات سیلیکای سنتز شده است. همان طور که مشاهده می شود، برای غلظت آمونیاک ۱ mol/L، نانوذراتی با قطر حدود ۱۴۰ nm حاصل شده است. این در حالی است که با کاهش غلظت آمونیاک به mol/L م/۰، قطر نانوذرات به حدود ۷۰ nm کاهش یافته است. دلیل این موضوع افزایش شدت واکنشهای آبکافت در غلظتهای زیاد آمونیاک است که به تولید اولیگومرهای بیشتر در ظرف واکنش منجر می شود [۵۹،۶۰]. در واقع





شکل ۱- تصاویر FE-SEM از نانوذرات سنتز شده در غلظت آمونیاک برابر با: (الف) mol/L و (ب) mol/L.

مي توان نتيجه گرفت، با تغيير غلظت آمونياک مي توان اندازه نهايي نانوذرات حاصل را کنترل کرد.

آزمونهای FTIR و XRD

نتایج حاصل از آزمونهای FTIR و XRD مربوط به نانوذرات سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. برای آزمون FTIR ییک ایجاد شده در محدوده ^۱-۱۰۰۰ cm نشاندهنده وجود گروه Si-O-Si است که تشکیل نانوذرات سیلیکا را تأیید میکند. همچنین، ییکهای در اعداد موجی ۸۰۰ و ^۱-۹۵۱ مربوط به گروه Si-OH هستند [۶۱]. ییک ایجاد شده در محدوده ۳۱۰۰ -۳۵۰۰ نیز

حاکی از گروه OH- روی نانوذرات است که عامل آبدوستی ذرات محسوب میشود. بهطور کلی نتایج حاصل از آزمون FTIR حاکی از سنتز موفقيتآميز نانوذرات سيليكاست.

ساختار بلوری نانوذرات سیلیکا با استفاده از آزمون XRD بررسی شد که نتایج حاصل در شکل ۲-ب نشان داده شده است. الگوی XRD نشان میدهد، با توجه به وجود پیک پهن در محدوده ۲۵ برابر ۲۴° نانوذرات حاصل در فاز بی شکل قرار دارند.

بررسی شکلشناسی غشاهای ساخته شده

شکل ۳ نشاندهنده تصاویر FE-SEM مربوط به غشاهای خالص و ماتريس تركيبي يلي اتيلني حاوى نانو ذرات سيليكاست. همان طور كه

شدت







۵۰۰

(الف)

(د)

شکل ۳- تصاویر FE-SEM از سطح مقطع غشاها: (الف) پلیاتیلن خالص و غشای ماتریس ترکیبی HDPE/SiO₂ با ترکیبهای وزنی مختلف ماده جامد (ب) ٪۰/۵، (ج) ٪۱ و (د) ٪۲.

> مشاهده می شود، تمام غشاها دارای ساختار برگی شکل با جهت گیری تصادفی و متصل به هم هستند که این ساختار مشخصه غشاهای پلی اتیلنی HDPE ساخته شده به روش TIPS و با سازو کار جدایی فاز جامد-مایع در ترکیب درصدهای ٪۵۰–۱۵ پلی اتیلن در محلول اولیه است [۶۲]. با توجه به تصاویر به دست آمده می توان گفت، با وجود نانو ذرات اندازه لایه های برگی پلی اتیلن و پهنای آن ها کوچک تر شده است. دلیل این موضوع را با در نظر گرفتن مطالعات انجام شده تو سط جعفرزاده و همکاران [۴۲] روی غشاهای ماتریس ترکیبی پلی اتیلنی، می توان ناشی از هسته زایی ناه مگن نانو ذرات هنگام سرمایش محلول

(ج)

اولیه و تبلور زنجیرهای پلیمری دانست که موجب افزایش تعداد هستهها و در نتیجه کوچکترشدن گویچههای پلیمری تشکیل شده میشود.

آزمون EDX

برای حصول اطمینان از وجود نانوذرات درون شبکه غشاهای ماتریس ترکیبی، از آزمون EDX استفاده شد. الگوی EDX مربوط به غشاهای ماتریس ترکیبی پلیاتیلنی حاوی سه ترکیب درصد وزنی مختلف نانوذرات، در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک اصلی

مشاهده شده در شدت انرژی keV ۰/۲۷ در طیفهای هر سه نمونه نشاندهنده وجود عنصر کربن بهواسطه شبکه پلیاتیلنی غشاست. همچنین، وجود پیک در شدت انرژی ۰/۵۳ و ۱/۷۷ keV به ترتیب دلیلی بر وجود عنصر اکسیژن و سیلیسیم ناشی از پخش نانوذرات سیلیکاست [۶۳]. باید به این نکته اشاره کرد، وجود پیک طلا در نتایج آزمون EDX مربوط به پوشش دهی نمونهها با طلا پیش از آزمون است.

شار عبوری آب خالص

نتایج حاصل از شار عبوری آب برای غشاهای خالص و ماتریس تركيبي حاوى نانوذرات سيليكا، در شكل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، مقدار شار عبوری آب خالص برای همه نمونهها با وجود نانوذرات در مقایسه با غشای خالص افزایش داشته است. دلیل این موضوع را می توان به اثر مثبت نانوذرات در افزایش مقدار آبدوستی غشاها با توجه به وجود گروه هیدروکسیل موجود روی نانوذرات نسبت داد. در میان غشاهای ماتریس ترکیبی بررسی شده، غشای حاوی ٪۱ نانوذرات بیشترین تراوایی را نشان میدهد. این در حالی است که با افزایش مقدار نانوذرات تا ۲٪ مقدار شار آب خالص کاهش داشته است. علت کاهش در غشای حاوی ٪۲ نانوذرات را می توان به گرفتگی حفرههای داخلی به وسیله نانوذرات كلوخه شده مربوط دانست. بهطور كلي، با افزایش درصد نانوذرات درون شبكه پليمر، احتمال كلوخهشدن آنها نيز افزايش مي يابد. نتيجه مشابه در زمینه کاهش مقدار شار آب خالص برای مطالعات انجام شده توسط جعفرزاده و همکاران [۴۲] در غلظتهای زیاد نانو ذرات برای غشاهای HDPE/TiO نیز مشاهده شده است. همچنین، مطالعه Shi و همکاران [۶۴] در زمینه ساخت غشای ماتریس ترکیبی پلیمری از جنس پلی وینیلیدین فلوئورید و نانوذرات TiO با استفاده از روش TIPS نشان داد که وجود نانوذرات، بهعنوان عامل هستهزایی ناهمگن، در غلظتهای کم می تواند مانع تشکیل گویچههای پلیمری طی فرایند سردسازی شده و در نتیجه ساختاری با تخلخل و مقاومت مكانيكي زياد ايجاد مي شود. نتايج كار آنها نشان داد، با افزايش غلظت نانوذرات به واسطه تشکیل کلوخه، مقدار شار آب خالص کاهش چشمگیری داشته است. Cui و همکاران [۶۵] نیز به نتایج مشابهی در زمینه ساخت غشای ماتریس ترکیبی پلیمری از جنس پلی وینیلیدن فلوئورید و ذرات SiO₂ با استفاده از روش TIPS دست یافتند. نتایج پژوهش آنها حاکی از کاهش مقدار شار عبوری در غلظتهای زیاد ذرات SiO, به علت تشکیل کلوخه بود.



علی اکبری و همکاران

شکل ۴- نتایج آزمون EDX برای غشاهای ماتریس ترکیبی HDPE/ SiO₂ با ترکیبهای وزنی مختلف ماده جامد: (الف) ٪۰/۵، (ب) ٪۱ و (ج) ٪۲.



شکل ۵- نتایج آزمون شار عبوری آب برای غشای خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی پلیاتیلنی حاوی ۰/۵، ۱ و ٪۲ وزنی نانوذرات سیلیکا.

بررسی رفتار کاهش شار عبوری طی فیلتر کردن محلول هیومیک اسید برای بررسی عملکرد غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی حاوی نانوذرات سیلیکای ساخته شده، رفتار شار عبوری از این غشاها طی فیلتر کردن محلول هیومیک اسید ارزیابی شد. شکل ۶ رفتار شار-زمان مربوط به غشاهای مدنظر را نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده، تمام نمونه های دارای نانوذرات سیلیکا، مقدار شار عبوری اسید نشان می دهند. نکته شایان توجه، رفتار شار-زمان مربوط به نمونه حاوی ٪۱ نانوذرات است. در واقع، غشای دارای ٪۱ نانوذرات در مقایسه با غشای دارای ٪۲ نانوذرات، رفتار مطلوب تری از نظر گرفتگی در طول زمان آزمون نشان می دهد. این نتایج مشابه با نتایج مشاهده شده برای آزمون نشان می دهد. این نتایج مشابه با نتایج مشاهده شده برای آزمون زمان است. بهنظر می رسد، کلو خه شدن زانوذرات درون شبکه پلی اتیلن، عامل اصلی تفاوت در روند به بود رفتار گرفتگی غشاها در غلظت زیاد نانوذرات است.

بررسی سازوکارهای گرفتگی غشا

برای نشاندادن اثر وجود نانوذرات سیلیکا روی سازوکار گرفتگی غشا، دادههای تجربی حاصل از کاهش شار عبوری محلول هیومیک اسید با مدلهای مختلف گرفتگی پیش گفته تطبیق داده شدند. در این مجموعه از آزمونها، ابتدا با استفاده از معادلههای پیش گفته و به کمک روش کمترین مربعات خطا با خطیسازی بین روابط J و برای هر یک از سازوکار، مقادیر k محاسبه شدند. مقادیر k برای سازوکارهای گرفتگی مختلف در جدول ۳ آمده است. سپس برای هر سازوکار، با رسم نمودار شار عبوری برحسب زمان و مقایسه آن با نمودار تجربی، سازوکاری که بهترین تطبیق را با مقادیر تجربی



شکل ۶- نمودار شار-زمان برای غشاهای ساخته شده طی فیلترکردن محلول هیومیک اسید.

داشت، بهعنوان سازوكار غالب انتخاب شد.

شکلهای ۷ تا ۱۰، نمودارهای حاصل از مقادیر تجربی و سازوکارهای پیشبینی شده برای دادههای مربوط به شار-زمان را طی فیلترکردن محلول هیومیک اسید نشان می دهند. همان طور که از نتایج برمیآید، تشکیل لایه کیک بهعنوان یکی از سازوکارهای حاکم بر سامانه برای همه غشاهای ساخته شده مشاهده می شود. دلیل این موضوع را می توان ناشی از استفاده از سامانه انتهابسته برای آزمون های فیلترکردن دانست. در واقع با توجه به انتهابسته بودن سامانه استفاده شده، تشکیل لایه کیک روی سطح غشا کاملاً بدیهی است. برای غشای خالص پلیاتیلن (شکل ۷)، شار عبوری پس از ۲۸۰ min عملیات فیلترکردن به مقدار hm²h ارسیده است. نکته شایان توجه برای غشای مزبور این است که در زمانهای اولیه سازوکار غالب، سازوکار تشکیل لایه کیک است. در حالی که در زمانهای انتهایی برای فرا ۱۵۰ min افزون بر سازوکار تشکیل لایه کیک، سازوکار رپس از ماه min افزون بر سازوکار تشکیل لایه کیک، سازوکار برخی از حفرههای غشا نیز مسدود شدهاند.

همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، برای غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۵/۰ وزنی نانوذرات سیلیکا، شار عبوری پس از ۲۸۰ min فیلترکردن به حدود ۲ L/m².h کاهش یافته است. برای

جدول ۳- مقادیر k برای سازوکارهای گرفتگی مختلف.

	0	, e , ,	o o j .	<i>J.</i>
m=۲	m=1/۵	m=١	m=•	مقدار
k ₁	k ₂	k ₃	k4	نانوذرات (٪)
•/••4	•/••1V	•/••79	•/••٣٣	ł
•/••۵۵	•/••14	•/••10	•/•••٩	• /۵
•/••٣٨	•/•••V	•/•••۵	•/•••٢	١
•/••9	•/••17	•/••1	•/•••۴	٢



گر فتگی غشاهای ماتریس تر کیبی پلی اتیلنی حاوی نانوذرات سیلیکای سنتز شد

شکل ۷- بررسی سازوکارهای گرفتگی در غشای خالص پلیاتیلن، تطبیق دادههای تجربی با سازوکار گرفتگی حفرهها.

این غشا نیز مشابه غشای خالص، افزون بر سازوکار تشکیل لایه کیک، سازوکار گرفتگی متوسط حفرهها نیز سازوکار حاکم بر سامانه فیلترکردن است.

شکل ۹ نشاندهنده نتایج شار-زمان برای دادههای تجربی و نظری حاصل از غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۱ وزنی نانوذرات سیلیکاست. همان طور که مشاهده می شود، شار عبوری از غشا پس از ۲۸۰ min فیلتر کردن به حدود ۲.۴ L/m² ۲ رسیده است. نکته شایان توجه درباره غشای مزبور این است که تنها سازوکار حاکم بر سامانه، سازوکار تشکیل لایه کیک است. به عبارت دیگر، هنوز حفرههای غشا مسدود نشدهاند و فقط یک لایه کیک متخلخل روی غشا تشکیل شده است. برای غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۲ وزنی نانوذرات سیلیکا، همان طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، مشابه با غشای خالص و حاوی ٪۵/۰ نانوذرات سازوکار غالب، افزون بر تشکیل لایه کیک، گرفتگی متوسط حفرههاست.



شکل ۸- بررسی سازوکارهای گرفتگی در غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۵/۰ وزنی نانوذرات سیلیکا.



علی اکبری و همکاران

شکل ۹– بررسی سازوکارهای گرفتگی در غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۱ وزنی نانوذرات سیلیکا.

به طور کلی می توان گفت، برای فیلتر کردن محلول هیومیک اسید، روند مشابه با آزمون شار عبوری آب خالص مشاهده می شود. در واقع از میان غشاهای ساخته شده، غشای دارای ٪۱ وزنی نانوذرات سیلیکا نتایج مطلوب تری نسبت به سایر غشاهای از نظر سازوکارهای گرفتگی دارد. افزون بر این، غشای مزبور مقدار شار بیشتری پس از در واقع با توجه به اینکه در مدت زمان عملیاتی آزمون برای غشای حاوی ٪۱ وزنی نانوذرات سیلیکا، حفرههای غشا مسدود نشدهاند. بنابراین، این نوع غشا می تواند طول عمر مفید بیشتری نسبت به سایر غشاهای بررسی شده در این پژوهش داشته باشد.

مطابق با مطالعات انجام شده، با توجه به ماهیت آبدوستی نانوذرات سیلیکا، با افزایش غلظت نانوذرات درون شبکه پلیمر می توان بهبود خواص غشایی را از نظر کاهش گرفتگی انتظار داشت. به عبارت



شکل ۱۰– بررسی سازوکارهای گرفتگی در غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۲ وزنی نانوذرات سیلیکا.

طالعه رفتار گرفتگی غشاهای ماتریس تر کیبی پلی اتیلنی حاوی نانوذرات سیلیکای سنتز شده .

دیگر، وجود نانوذرات آبدوست درون شبکه غشایی باعث کاهش برهمکنش میان ذرات آبگریز هیومیک اسید و ماهیت آبگریز شبکه پلیاتیلنی شده و در نهایت به کاهش مقدار گرفتگی منجر می شود. بنابراین، با افزایش نانوذرات تا ۲۰٪ بهبود خواص غشایی مشاهده می شود. اما، ازدیاد بیشتر مقدار نانوذرات، احتمال کلوخه شدن آن ها را طی فرایند جدایی فاز افزایش می دهد. نتایج حاصل از غشای ماتریس ترکیبی حاوی ۲۰ وزنی نانوذرات، حاکی از کاهش محسوس عملکرد غشا چه از نظر شار عبوری آب خالص و چه از نظر تراوایی طی فیلتر کردن محلول هیومیک اسید است.

بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی

برای ارزیابی بهتر مقاومت غشاها در برابر گرفتگی طی فیلترکردن محلول هیومیک اسید، گرفتگی غشاها به دو بخش کلی نسبت گرفتگی برگشت پذیر (RFR) و نسبت گرفتگی برگشت ناپذیر (IFR) تفکیک شده است. مجموع این گرفتگی ها به عنوان نسبت گرفتگی کل (TFR) مطرح شده است. ضمن بررسی برگشت پذیری و برگشت ناپذیری گرفتگی غشاهای ساخته شده، مقدار بازیابی شار عبوری (RR) نیز گزارش شده است. نتایج حاصل از بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نسبت گرفتگی کل برای تمام نمونه ها مقدار زیاد TFR، سامانه انتهابسته استفاده شده در این پژوهش است مقدار زیاد TFR، سامانه انتهابسته استفاده شده در این پژوهش است که باعث می شود، طی عملیات فیلتر کردن، محلول فیلتر نشده در سمت بالادست غشا باقی مانده و مقدار گرفتگی کل افزایش زیادی پیدا کند. نکته شایان توجه از نتایج به دست آمده، داده های مربوط



شکل ۱۱– مقاومت غشاها در برابر گرفتگی طی فیلترکردن محلول هیومیک اسید.

به نسبتهای گرفتگی برگشت پذیر و برگشت ناپذیر است. غشای دارای ٪۱ وزنی نانوذرات سیلیکا، حداقل گرفتگی برگشتناپذیر و حداکثر گرفتگی برگشت یذیر را دارد. در واقع با وجود مقدار گرفتگی کل زیاد برای این نمونه، درصد زیادی از گرفتگی کل را نسبت گرفتگی برگشتپذیر تشکیل میدهد که با استفاده از روشهای فیزیکی به آسانی قابل رفع است. برای درک بهتر این موضوع، نتایج مربوط به درصد نسبت گرفتگی برگشت پذیر به گرفتگی کل نیز در نمودار مربوط گزارش شده است. همانطور که انتظار می رود، بیشترین درصد نسبت گرفتگی برگشتپذیر به گرفتگی کل را نمونه دارای ٪۱ وزنی نانوذرات سیلیکا به خود اختصاص داده است. علت این موضوع را می توان وجود مؤثر نانوذرات سیلیکا به عنوان عامل آبدوست درون شبکه غشایی دانست. به عبارت دیگر، وجود این ذرات به کاهش برهمکنش بین آلاینده آبگریز (هیومیک اسید) و سطح آبگریز غشای پلیاتیلنی طی عملیات فیلترکردن منجر می شود و در نهایت مقدار گرفتگی برگشتناپذیر را تحت تأثیر قرار داده است. در نمونه حاوی ٪۲ وزنی نانوذرات سیلیکا، با توجه به احتمال کلوخهشدن نانوذرات کاهش محسوسی در مقاومت غشا در برابر گرفتگی مشاهده می شود. به عبارت دیگر در پی کلوخه شدن ذرات، آثار قابل انتظار از پخش نانوذرات درون شبکه پلیمر از بین رفته و نتايج كاملاً عكسى بەدست آمدە است.

نتيجه گيري

در پژوهش حاضر از نانوذرات سیلیکای سنتز شده به روش سل-ژل برای ساخت غشای ماتریس ترکیبی پلیاتیلنی استفاده شده است. نتایج مربوط به آزمون FTIR ،FE-SEM و XRD حاکی از سنتز موفقیت آمیز نانوذرات سیلیکا با قطر متوسط ۲۰۰ در غلظت آمونیاک L/O mol/۰ است. نتایج مربوط به تصاویر FE-SEM از سطح مقطع غشاها نشان داد، تمام نمونهها ساختار برگی شکل با جهت گیری تصادفی و متصل بههم دارند. همچنین، آزمون EDX وجود نانوذرات تصادفی و متصل بههم دارند. همچنین، آزمون ZDA وجود نانوذرات بعمله شار عبوری آب خالص، سازوکارهای گرفتگی حاکم بر سامانه و نیز بررسی پارامترهای مربوط به مقاومت غشاها در برابر گرفتگی نانوذرات سیلیکاست. در واقع همان طور که انتظار می رود، وجود نانوذرات اثر مثبت روی عملکرد غشا داشته است، هرچند با افزایش غلظت نانوذرات درون محلول اولیه (۲٪ وزنی)، با توجه به امکان

مطالعه ر فتار گر فتگی غشاهای ماتریس تر کیبی پلی اتیلنی حاوی نانوذ رات سیلیکای سنتز شده ...

علی اکبری و همکاران

حفرههای غشا بهوسیله کلوخههای نانوذرات، نتایج عکسی در پی اضافهکردن نانوذرات گرفته شود.

قدردانی از شرکت ملی پالایش و پخش فراوردههای نفتی ایران برای حمایت مالی از پایاننامه دکترای آقای علی اکبری قدردانی میشود. کلوخه شدن نانوذرات، نتایج عکس حاصل شده و کاهش محسوسی در عملکرد غشا مشاهده شد. به طور کلی می توان گفت، با وجود اینکه ساخت غشای ماتریس ترکیبی راهکار مطلوبی برای دستیابی به غشاهایی با خواص بهبود یافته از نظر مقدار شار عبوری و مقاومت در برابر گرفتگی به شمار می آید، مقدار نانوذرات درون شبکه غشای ساخته شده می تواند عامل معین کننده در نتایج نهایی باشد. چه بسا از محدوده ای غلظت به بعد ممکن است، با توجه به مسدود شدن

مراجع

- Wang S., Wu C., Ren M.Q., Van Horn R.M., Graham M.J., Han C.C., Che E., and Cheng S.Z.D., Liquid-liquid Phase Separation in a Polyethylene Blend Monitored by Crystallization Kinetics and Crystal-Decorated Phase Morphologies, *Polymer*, **50**, 1025-1033, 2009.
- Matsuba G., Sakamoto S., Ogino Y., Nishida K., and Kanaya T., Crystallization of Polyethylene Blends Under Shear Flow. Effects of Crystallization Temperature and Ultrahigh Molecular Weight Component, *Macromolecules*, 40, 7270-7275, 2007.
- Sibeko M.A. and Luyt A.S., Preparation and Characterisation of Vinylsilane Crosslinked Low-Density Polyethylene Composites Filled with Nano Clays, *Polym. Bull.*, **71**, 637-657, 2014.
- Matsuyama H., Kim M.M., and Lloyd D.R., Effect of Extraction and Drying on the Structure of Microporous Polyethylene Membranes Prepared via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, 204, 413-419, 2002.
- Matsuyama H., Hayashi K., Maki T., Teramoto M., and Kubota N., Effect of Polymer Density on Polyethylene Hollow Fiber Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 471-474, 2004
- Li J.M., Xu Z.K., Liu Z.M., Yuan W.F., Xiang H., Wang S.Y., and Xu Y.Y., Microporous Polypropylene and Polyethylene Hollow Fiber Membranes. Part 3. Experimental Studies on Membrane Distillation for Desalination, *Desalination*, 155,153-156, 2003.
- Matsuyama H., Okafuji H., Maki T., Teramoto M., and Kubota N., Preparation of Polyethylene Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, 223, 119-126, 2003,
- Sun H., Rhee K.B., Kitano T., and Mah S.I., HDPE Hollow-Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation. II.

Factors Affecting the Water Permeability of the Membrane, J. Appl. Polym. Sci., **75**, 1235-1242, 2000.

- Sun H., Rhee K.B., Kitano T., and Mah S.I., High-density Polyethylene (HDPE) Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation. I. Phase Separation Behaviors of HDPE-Liquid Paraffin (LP) Blends and Its Influence on the Morphology of the Membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2135-2142, 1999.
- Shen L., Qiao F., and Zhang J., Preparation of Microporous Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) by Thermally Induced Phase Separation of a UHMWPE/liquid Paraffin Mixture, *Chinese J. Polym. Sci.*, **26**, 653-657, 2008.
- Liu S., Zhou C., and Yu W., Phase Separation and Structure Control in Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Microporous Membrane, *J. Membr. Sci.*, **379**, 268-278, 2011.
- Matsuyama H., Takida Y., Maki T., and Teramoto M., Preparation of Porous Membrane by Combined Use of Thermally Induced Phase Separation and Immersion Precipitation, *Polymer*, 43, 5243-5248, 2002.
- Ji G.L., Zhu B.K., Cui Z.Y., Zhang C.F., and Xu Y.Y., PVDF Porous Matrix with Controlled Microstructure Prepared by TIPS Process as Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery, *Polymer*, 48, 6415-6425, 2007.
- Chen S., Nandi S., Winter H.H., and Gido S.P., Oriented Lamellar Structure and Pore Formation Mechanism in CSX-Processed Porous High-Density Polyethylene, *Macromolecules*, 39, 2849-2855, 2006.
- Jeon M.Y. and Kim C.K., Phase Behavior of Polymer/Diluent/ Diluent Mixtures and Their Application to Control Microporous Membrane Structure, *J. Membr. Sci.*, **300**, 172-181, 2007.

- Yoon J., Lesser A.J., and McCarthy T.J., Locally Anisotropic Porous Materials from Polyethylene and Crystallizable Diluents, *Macromolecules*, 42, 8827-8834, 2009.
- Matsuyama H., Yuasa M., Kitamura Y., Teramoto M., and Lloyd D.R., Structure Control of Anisotropic and Asymmetric Polypropylene Membrane Prepared by Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **179**, 91-100, 2000.
- Matsuyama H., Berghmans S., and Lloyd D.R., Formation of Anisotropic Membranes via Thermally Induced Phase Separation, *Polymer*, 40, 2289-2301, 1999.
- Yave W., Quijada R., Ulbricht M., and Benavente R., Syndiotactic Polypropylene as Potential Material for the Preparation of Porous Membranes via Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Process, *Polymer*, 46, 11582-11590, 2005.
- de Lima J. and Felisberti M.I., Porous Polymer Structures Obtained via the TIPS Process From EVOH/PMMA/DMF Solutions, J. Membr. Sci., 344, 237-243, 2009.
- 21. Akbari A. and Yegani R., Study on the Impact of Polymer Concentration and Coagulation Bath Temperature on the Porosity of Polyethylene Membranes Fabricated via TIPS Method, J. Membr. Separat. Technol., 1, 100-107, 2012.
- Steen M.L., Jordan A.C., and Fisher E.R., Hydrophilic Modification of Polymeric Membranes by Low Temperature H₂O Plasma Treatment, *J. Membr. Sci.*, **204**, 341-357, 2002.
- Liu J.H., Jen H.L., and Chung Y.C. Surface Modification of Polyethylene Membranes Using Phosphorylcholine Derivatives and Their Platelet Compatibility, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2947-2954, 1999.
- Matsuyama H., Berghmans S., and Lloyd D.R., Formation of Hydrophilic Microporous Membranes via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, 142, 213-224, 1998.
- 25. Zhang C., Bai Y., Sun Y., Gu J., and Xu Y., Preparation of Hydrophilic HDPE Porous Membranes via Thermally Induced Phase Separation by Blending of Amphiphilic PE-*b*-PEG Copolymer, *J. Membr. Sci.*, **365**, 216-224, 2011.
- Nunes S.P., Sforça M.L., and Peinemann K.V., Dense Hydrophilic Composite Membranes for Ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 106, 49-56, 1995.
- Kim K.J., Fane A.G., and Fell C.J.D., The Performance of Ultrafiltration Membranes Pretreated by Polymers, *Desalination*, 70, 229-249, 1988.
- 28. Kim M., Saito K., Furusaki S., Sugo T., and Okamoto J., Water Flux and Protein Adsorption of a Hollow Fiber Modified with

Hydroxyl Groups, J. Membr. Sci., 56, 289-302, 1991.

- Singh N., Husson S.M., Zdyrko B., and Luzinov I., Surface Modification of Microporous PVDF Membranes by ATRP, J. Membr. Sci., 262, 81-90, 2005.
- Liu Z.M., Xu Z.K., Wang J.Q., Yang Q., Wu J., and Seta P. Surface Modification of Microporous Polypropylene Membranes by the Grafting of Poly(γ-stearyl-l-glutamate), *Eur. Polym. J.*, 39, 2291-2299. 2003.
- Kang G.D. and Cao Y.M., Development of Antifouling Reverse Osmosis Membranes for Water Treatment: A Review, *Water Res.*, 46, 584-600, 2012.
- Carroll T., Booker N.A., and Meier-Haack J., Polyelectrolytegrafted Microfiltration Membranes to Control Fouling by Natural Organic Matter in Drinking Water, J. Membr. Sci., 203, 3-13, 2002.
- Favia P., Lopez L.C., Sardella E., Gristina R., Nardulli M., and d'Agostino R. Low Temperature Plasma Processes for Biomedical Applications and Membrane Processing, *Desalination*, 199, 268-270, 2006.
- Kim K.S., Lee K.H., Cho K., and Park C.E., Surface Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Oxygen Plasma Treatment, J. Membr. Sci., 199, 135-145, 2002.
- Itoh H. and Mitani K., Hydrophilized Porous Membrane and Production Process Thereof, *Jap Pat.* 4695592, 1987.
- 36. Wang Y.Q., Wang T., Su Y.L., Peng F.B., Wu H., and Jiang Z.Y., Remarkable Reduction of Irreversible Fouling and Improvement of the Permeation Properties of Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membranes by Blending with Pluronic F127, *Langmuir*, 21,11856-11862, 2005.
- Nunes S.P. and Peinemann K.V., Ultrafiltration Membranes from PVDF/PMMA Blends, J. Membr. Sci., 73, 25-35, 1992.
- Shoeyb Z., Yegani R., and Shokri E., Preparation and Characterization of HDPE/EVA Flat Sheet Membranes by Thermally Induced Phase Separation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 28, 149-159, 2015.
- Dimov A. and Islam M.A. Hydrophilization of Polyethylene Membranes, J. Membr. Sci., 50, 97-100, 1990.
- Bae T.H. and Tak T.M., Effect of TiO₂ Nanoparticles on Fouling Mitigation of Ultrafiltration Membranes for Activated Sludge Filtration, *J. Membr. Sci.*, 249,1-8, 2005.
- Jafarzadeh Y., Yegani R., and Shokri E., Fabrication of ZSM-5 Zeolite-Containing Polyethylene Membranes via Thermally Induced Phase Separation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*

مجله علمی ــ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر ، سال بیست و نهم، شماره ٤، مهر – آبان ۱۳۹۵

(Persian), 27, 359-371, 2015.

علی اکبری و همکاران

- Jafarzadeh Y. and Yegani R., Analysis of Fouling Mechanisms in TiO₂ Embedded High Density Polyethylene Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **93**, 684-695, 2015.
- Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Preparation, Characterization and Fouling Analysis of ZnO/Polyethylene Hybrid Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, 94, 417-427, 2015.
- Akbari A., Yegani R., and Pourabbas B., Synthesis of Poly(ethylene glycol) (PEG) Grafted Silica Nanoparticles with a Minimum Adhesion of Proteins via One-Pot One-Step Method, *Colloid. Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, 484, 206-215, 2015.
- 45. Stober W., Fink A., and Bohn E., Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, J. Colloid Interface Sci., 26, 62-69, 1968.
- Tadanaga K., Morita K., Mori K., and Tatsumisago M., Synthesis of Monodispersed Silica Nanoparticles with High Concentration by the Stöber Process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 68, 341-345, 2013.
- Brinker C.J. and Scherer G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, University of Michigan, Academic, Section 1, ,1990.
- Chen G.C., Kuo C.Y., and Lu S.Y., A General Process for Preparation of core-Shell Particles of Complete and Smooth Shells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 277-283, 2005.
- Effati E. and Pourabbas B., One-Pot Synthesis of Sub-50 nm Vinyl- and Acrylate-Modified Silica Nanoparticles, *Powder Technol.*, 219, 276-283, 2012.
- Rahman I.A. and Padavettan V., Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites- A Review, *J. Nanomater.*, 2012, 1-15, 2012.
- 51. Akbari A., Yegani R., and Behboudi A., Study on the Impact of Coagulation Bath Temperature on the Surface Morphology and Performance of Polyethylene Membrane Prepared by TIPSMethod in Purification of Collagen Protein, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 28, 395-407, 2015.
- 52. Wang J., Guan J., Santiwong S.R., and Waite T.D., Characterization of Floc Size and Structure Under Different Monomer and Polymer Coagulants on Microfiltration Membrane Fouling, *J. Membr. Sci.*, **321**, 132-138, 2008.

- 53. Yang N., Wen X., Waite T.D., Wang X., and Huang X., Natural Organic Matter Fouling of Microfiltration Membranes: Prediction of Constant Flux Behavior from Constant Pressure Materials Properties Determination, *J. Membr. Sci.*, **366**, 192-202, 2011.
- 54. Kumar M., Gholamvand Z., Morrissey A., Nolan K., Ulbricht M., and Lawler J., Preparation and Characterization of Low Fouling Novel Hybrid Ultrafiltration Membranes Based on the Blends of GO-TiO₂ Nanocomposite and Polysulfone for Humic Acid Removal, *J. Membr. Sci.*, **506**, 38-49, 2016.
- 55. Chang H., Qu F., Liu B., Yu H., Li K., Shao S., Li G., and Liang H., Hydraulic Irreversibility of Ultrafiltration Membrane Fouling by Humic Acid :Effects of Membrane Properties and Backwash Water Composition, *J. Membr. Sci.*, **493**, 723-733, 2015.
- 56. Yu H., Cao Y., Kang G., Liu J., Li M., and Yuan Q. Enhancing Antifouling Property of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Grafting Zwitterionic Copolymer via UV-Initiated Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **342**, 6-13, 2009.
- 57. Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M., Vatanpour V., Zangeneh H., and Beygzadeh M., Novel High Flux Antifouling Nanofiltration Membranes for Dye Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe₃O₄ Nanoparticles, *Desalination*, **349**,145-154, 2014.
- Charfi A., Ben Amar N., and Harmand J.R.M., Analysis of Fouling Mechanisms in Anaerobic Membrane Bioreactors, *Water Res.*, 46, 2637-2650, 2012.
- 59. Park S.K., Kim K.D., and Kim H.T., Preparation of Silica Nanoparticles: Determination of the Optimal Synthesis Conditions for Small and Uniform Particles, *Colloid Surf. A: Physicochem. Engi. Aspects*, **197**, 7-17, 2002.
- Walton N.I., Synthesis of Internally Functionalized Silica Nanoparticles for Theranostic Applications, University of Utah, Department of Chemistry, 2013.
- 61. Pavia D., Lampman G., Kriz G., and Vyvyan J., *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, United States, Chapt. 4, 2008.
- Lloyd D.R., Kinzer K.E., and Tseng H.S., Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation.
 I. Solid-Liquid Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, 52, 239-261, 1990.
- 63. Ahsani M. and Yegani R., Study on the Fouling Behavior of Silica Nanocomposite Modified Polypropylene Membrane in Purification of Collagen Protein, *Chem. Eng. Res. Design*, **102**,

261-273, 2015.

64. Shi F., Ma Y., Ma J., Wang P., and Sun W., Preparation and Characterization of PVDF/TiO₂ Hybrid Membranes with Different Dosage of Nano-TiO₂, J. Membr. Sci., 389, 522-531, 2012.

65. Cui A., Liu Z., Xiao C., and Zhang Y., Effect of Micro-sized SiO₂-Particle on the Performance of PVDF Blend Membranes via TIPS, *J. Membr. Sci.*, **360**, 259-264, 2010.