

## Preparation, Characterization and Analysis of Fouling Mechanisms of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles-Embedded PVDF Membranes

Yoones Jafarzadeh<sup>1,2\*</sup>, Mehdi Mirzababaei<sup>1,2</sup>, Mohammad Javad Shahbazi<sup>1,2</sup>, Borhan Ghofrani<sup>1,2</sup>, Erfan Esmaeili<sup>1,2</sup>, Nima Rezaei<sup>1,2</sup>, and Meysam Moradi<sup>1,2</sup>

1. Faculty of Chemical Engineering, 2. Membrane Technology Research Center; Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 29 May 2016, accepted: 6 November 2016

### ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-embedded polyvinylidene fluoride (PVDF) mixed matrix membranes were prepared through a nonsolvent induced phase separation (NIPS) method. The structure of the membranes was characterized by FE-SEM, EDX, water drop contact angle measurement, pure water flux and mean pore radius analysis. The results showed that the prepared membranes had asymmetric structures with macro-voids and the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles increased the size of macro-voids. Moreover, pure water flux increased from 41 kg/m<sup>2</sup>h to 162 kg/m<sup>2</sup>h as the content of TiO<sub>2</sub> nanoparticles increased from 1 wt% to 5 wt% as embedded membrane. The contact angle dropped from 100° for 1 wt% TiO<sub>2</sub>-embedded membrane to 69° for 5 wt% TiO<sub>2</sub>-embedded membrane, showing that the hydrophilicity of membranes increased by addition of inorganic TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The fouling behavior of the prepared mixed matrix membranes was studied in filtration process of 1% humic acid solution. The results showed that fouling resistance of the membranes increased with higher content of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The results of classic fouling modeling of membranes showed that for 2 and 5 wt% TiO<sub>2</sub>-embedded membranes the best fit of the data occurred with the intermediate blockage model whereas cake formation model was the dominant mechanism for other membranes. Moreover, the analysis of fouling mechanisms by combined models showed that cake filtration-intermediate blockage model was in good agreement with the experimental data for all membranes. Finally, the results showed that the rejection of membranes increased with the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, and then decreased.

#### Keywords:

membrane,  
polyvinylidene fluoride,  
titanium dioxide,  
nonsolvent induced phase  
separation,  
fouling mechanism

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [yjafarzadeh@sut.ac.ir](mailto:yjafarzadeh@sut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Jafarzadeh J., Mirzababaei M., Shahbazi M.J., Ghofrani B., Esmaeili E., Rezaei N., and Moradi M., Preparation, Characterization and Analysis of Fouling Mechanisms of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles-Embedded PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 545-560, 2017.

## ساخت، شناسایی و بررسی سازوکارهای گرفتگی غشاهای

### PVDF محتوی نانوذرات $TiO_2$

یونس جعفرزاده<sup>۱\*</sup>، مهدی میرزا بابایی<sup>۱</sup>، محمد جواد شهبازی<sup>۲</sup>، برهان غفرانی<sup>۱</sup>، عرفان اسمعیلی<sup>۱</sup>،  
نیما رضایی<sup>۱</sup>، میثم مرادی<sup>۱</sup>

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵  
۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- مرکز تحقیقات فناوری غشا

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۱۶

#### چکیده

در پژوهش حاضر، غشاهای متخلخل PVDF محتوی نانوذرات  $TiO_2$  به روش جدایی فاز با القای ضدحلال ساخته شد. ساختار غشاها با استفاده از روشهای EDX، FE-SEM، اندازه‌گیری زاویه تماس، آزمون شار آب خالص و تعیین شعاع متوسط حفره‌ها شناسایی شد. نتایج نشان داد، تمام غشاها ساختار نامتقارن همراه با درشت‌حفره‌ها دارند و وجود نانوذرات  $TiO_2$  باعث افزایش اندازه حفره‌ها می‌شود. افزون بر این مشخص شد، مقدار شار آب خالص عبوری از غشاها با افزایش مقدار نانوذرات  $TiO_2$  افزایش می‌یابد، به طوری که مقدار آن از حدود  $41 \text{ kg/m}^2\text{h}$  برای غشای ۱٪ وزنی  $TiO_2$  به  $162 \text{ kg/m}^2\text{h}$  در غشای محتوی ۵٪ وزنی می‌رسد. همچنین مشخص شد، اندازه زاویه تماس غشاها از حدود  $100^\circ$  برای غشای ۱٪ وزنی  $TiO_2$  به  $69^\circ$  برای غشای محتوی ۵٪ وزنی کاهش می‌یابد که نشانگر افزایش آبدوستی غشاها با افزایش مقدار نانوذرات  $TiO_2$  است. همچنین، گرفتگی غشاها در فیلترکردن محلول ۱٪ هیومیک اسید مطالعه شد. نتایج نشان داد، وجود نانوذرات  $TiO_2$  باعث افزایش مقاومت در برابر گرفتگی غشاها می‌شود. نتایج مربوط به مدل‌سازی گرفتگی غشاها با استفاده از مدل‌های کلاسیک نشان داد، سازوکار گرفتگی غشاهای ۲ و ۵٪ وزنی  $TiO_2$  از نوع گرفتگی متوسط است، در حالی که سازوکار غالب در سایر غشاها از نوع تشکیل کیک است. افزون بر این، تحلیل گرفتگی غشاها با استفاده از مدل‌های مرکب نشان داد، مدل فیلترکردن کیک-گرفتگی متوسط برای تمام غشاها داده‌های حجم-زمان را با کمترین خطای ممکن نسبت به سایر مدل‌های مرکب برازش می‌کند. در نهایت مشخص شد، مقدار پس‌زنی هیومیک اسید با افزایش مقدار  $TiO_2$  ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

#### واژه‌های کلیدی

غشا، پلی‌وینیلیدن فلوئورید، تیتانیوم دی‌اکسید، جدایی فاز با القای ضدحلال، سازوکار گرفتگی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[yjafarzadeh@sut.ac.ir](mailto:yjafarzadeh@sut.ac.ir)

## مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از فناوری غشایی در صنایع مختلف جداسازی گسترش روزافزونی پیدا کرده است. مهم‌ترین موارد کاربرد غشاها در صنایع جداسازی شامل جداسازی گاز، تصفیه آب به کمک فرایندهای میکروفیلترکردن، ابرفیلترکردن و نانوفیلترکردن، شیرین‌سازی آب دریا با فرایند اسمز معکوس، تصفیه پساب‌های صنعتی و زیستی با استفاده از زیست‌راکتورهای غشایی، جداسازی و تغلیظ پروتئین‌ها در صنایع لبنی به کمک فرایند ابرفیلترکردن و در نهایت، فرایند دیالیز خون با استفاده از غشاهای دیالیزی است [۱،۲]. استفاده از فناوری غشایی در صنایع تصفیه آب را می‌توان از مهم‌ترین کاربردهای غشاها دانست. در حال حاضر، بیشترین واحدهای صنعتی متکی به فناوری غشایی، مربوط به فرایندهای تصفیه آب است.

غشاها بسته به جنس، ساختار، هندسه، روش ساخت و نوع فرایندی که در آن به کار برده می‌شوند، به انواع مختلف دسته‌بندی می‌شوند. براین اساس، غشاها از لحاظ جنس به سه دسته آلی (پلیمری)، غیرآلی (معدنی) و ماتریس ترکیبی (کامپوزیتی) و از لحاظ هندسه به سه دسته تخت، الیاف نازک توخالی و لوله‌ای دسته‌بندی می‌شوند. همچنین، از لحاظ ساختار به دو دسته متقارن و نامتقارن، براساس روش‌های ساخت به پنج دسته جدایی فاز، سل-ژل، واکنش سطحی، کششی و ردگذاری-حکاکی (track-etching) و از لحاظ فرایندی به غشاهای میکروفیلترکردن، ابرفیلترکردن، نانوفیلترکردن، تراوش تبخیری (pervaporation)، اسمز معکوس، الکترودیالیز، همودیالیز و جداسازی گازی طبقه‌بندی می‌شوند. از دیدگاه فرایندی، تقسیم‌بندی غشاها مبتنی بر قابلیت غشا برای جداسازی خاص است و اندازه حفره‌های غشا عامل تعیین‌کننده است. اندازه حفره‌های غشا تابعی از ساختار و جنس غشاست، بنابراین غشا با جنس و ساختاری معین، تنها در فرایند جداسازی خاصی می‌تواند استفاده شود [۵-۱].

درصد زیادی از غشاهای سنتزی که در صنایع استفاده می‌شوند، پلیمری هستند. علت گسترش استفاده از این غشاها در مقایسه با غشاهای معدنی، به سادگی ساخت، ارزانی و فرایندپذیری آن‌ها مربوط می‌شود. افزون بر این، در سال‌های اخیر استفاده از کوپلیمرها و مخلوط پلیمرها موجب گسترش بیش از پیش دامنه غشاهای پلیمری شده است [۳]. از بین غشاهای پلیمری، غشای پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) در سال‌های اخیر از رشد چشمگیری برخوردار بوده است. PVDF به‌عنوان ماده پلیمری با خواص برجسته نظیر استحکام مکانیکی زیاد، پایداری زیاد خوب و مقاومت شیمیایی، در مقایسه با سایر مواد پلیمری رایج مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. به‌عنوان پلیمر نیمه‌بلوری، فاز بلوری PVDF

پایداری دمایی و فاز بی‌شکل آن انعطاف‌پذیری مطلوب غشاها را فراهم می‌کند [۶،۷]. طول عمر غشاهای ساخته شده از PVDF در فرایندهای معمولی حدود ۳ سال تا ۵ سال و در فرایندهای مرتبط با تصفیه آب ۵ سال تا ۱۰ سال گزارش شده است [۷].

در فرایندهای جداسازی غشایی مانند MF، UF و RO که برای تصفیه آب به کار برده می‌شوند، عملکرد غشا با گذشت زمان تغییر یافته و شار عبوری از غشا به تدریج کاهش می‌یابد. چنین پدیده‌ای ناشی از دو عامل قطبش غلظتی و گرفتگی غشاست [۸،۲]. تعریف دقیق گرفتگی غشا اندکی دشوار است. به‌طور کلی، گرفتگی غشا پدیده شیمی فیزیکی پیچیده‌ای است که معمولاً شامل رسوب و جذب عوامل گرفتگی روی سطح بیرونی غشا و نیز سطح درونی حفره‌های داخل آن می‌شود [۹،۱۰]. گرفتگی حفره‌های غشا باعث کاهش سطح مقطع عبور جریان مایع گذرنده از غشا شده و در نتیجه در فشار عملیاتی ثابت، شار عبوری از غشا کاهش می‌یابد. بنابراین لازم است تا به منظور حفظ شار در مقدار ثابت، فشار عملیاتی افزایش یابد که این موضوع موجب افزایش هزینه انرژی می‌شود. با توجه به اینکه مهم‌ترین مزیت فرایندهای غشایی کم‌بودن هزینه‌های عملیاتی است، بنابراین هر عاملی که با این مزیت در تعارض باشد، قابلیت فرایندهای غشایی را زیر سؤال می‌برد. در نتیجه، پدیده گرفتگی به‌عنوان مهم‌ترین چالش در صنایع غشایی و اصلی‌ترین مانع در توسعه آن برای فرایندهای مرتبط با فاز مایع شمرده می‌شود [۴].

تلاش‌های زیادی برای افزایش مقاومت غشاهای پلیمری در برابر گرفتگی انجام شده است. به تجربه ثابت شده است که در فرایندهای فیلترکردن، غشاهای آبگریز به مراتب بیشتر از غشاهای آبدوست مستعد گرفتگی هستند [۱۱،۱۲]. روش‌های افزایش آبدوستی غشاهای پلیمری را می‌توان به دو دسته اصلی روش‌های اصلاح سطح و روش‌های اصلاح توده غشا تقسیم‌بندی کرد. روش‌های اصلاح سطح بیرونی غشا با ایرادهایی مانند افزایش مراحل ساخت غشا و هزینه همراه است. افزون بر این، اصلاح آبدوستی غشا فقط در سطح غشا اتفاق می‌افتد، بنابراین حفره‌های داخلی همچنان در معرض گرفتگی باقی می‌مانند [۱۳]. به همین دلیل، روش‌های اصلاح توده غشا به روش‌های اصلاح سطح ترجیح داده می‌شوند. از جمله این روش‌ها می‌توان به اضافه‌کردن ذرات معدنی آبدوست به ماتریس غشا اشاره کرد که در سال‌های اخیر توجه شمار زیادی از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. برخی از این مواد معدنی عبارت از سیلیکا (SiO<sub>2</sub>) [۱۴]، آلومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [۱۵]، زیرکونیا (ZrO<sub>2</sub>) [۱۶]، خاک‌درس [۱۷]، روی اکسید (ZnO) [۱۸] و تیتانیم دی‌اکسید (TiO<sub>2</sub>) [۱۹] است.

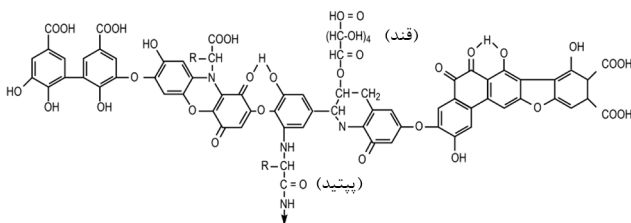
در سال‌های اخیر، غشاهای PVDF از رشد چشمگیری در فناوری

گرفتگی حفره‌ها و در نتیجه کاهش گذردهی می‌شود. با وجود این مشخص شد، به دلیل وجود نانوذرات  $TiO_2$ ، شست‌وشوی غشاهای PVDF/ $TiO_2$  به‌کمک پرتو UV و آب راحت‌تر از غشای خالص بوده است.

در پژوهش دیگری، Leo و همکاران اثر نانوذرات  $TiO_2$  روی ساختار و عملکرد غشاهای PVDF را در تقطیر غشایی بررسی کردند. نتایج به‌دست آمده نشان داد، زاویه تماس غشاهای PVDF/ $TiO_2$  از غشای خالص کمتر بوده و افزون بر آن، مقدار بازیابی غشاهای محتوی  $TiO_2$  پس از شست‌وشو بیشتر از ۰/۹ است [۲۰].

Teow و همکاران رفتار گرفتگی تماس غشاهای PVDF/ $TiO_2$  را در فرایند فیلترکردن محلول هیومیک اسید بررسی کردند. در پژوهش آن‌ها از سه نوع نانوذرات  $TiO_2$  شامل PC-20، P25 و X500 برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی استفاده شده بود، اما تأکید اصلی روی مطالعه رفتار گرفتگی غشاهای ساخته شده با استفاده از مدل‌های کلاسیک به همراه مدل ترکیبی بود. نتایج به‌دست آمده از این پژوهش نشان داد، از بین نانوذرات استفاده شده، نوع X500 به دلیل اندازه کوچک ذرات اثر بیشتری در مقایسه با سایر ذرات روی خواص ضدگرفتگی غشاهای PVDF/ $TiO_2$  ساخته شده دارد [۲۵].

در پژوهش حاضر، اثر نانوذرات  $TiO_2$  روی ساختار و عملکرد غشاهای PVDF بررسی شد. برای ارزیابی ساختاری غشاها از روش‌های مختلف، شامل میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، پراش انرژی پرتو X (EDX)، اندازه‌گیری زاویه تماس، اندازه‌گیری شار آب خالص و اندازه‌گیری شعاع متوسط حفره‌های سطحی استفاده شد. افزون بر این، سازوکارهای حاکم بر گرفتگی غشاها با استفاده از مدل‌های کلاسیک و ترکیبی به‌طور کامل بررسی شد. برای بررسی سازوکارهای گرفتگی غشاها، فیلترکردن محلول هیومیک اسید به‌عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی آب‌های سطحی در نظر گرفته شد. مواد هیومیک درشت‌مولکول‌هایی با وزن مولکولی کم تا متوسط هستند که از اجزای آلیفاتیک و آروماتیک با گروه‌های عاملی اغلب کربوکسیلی و فنولی تشکیل یافته‌اند [۲۶]. طرحی از ساختار مدل هیومیک اسید در شکل ۱ نشان داده است.



شکل ۱- طرحی از ساختار مدل هیومیک اسید [۲۶].

غشایی برخوردار بوده است. PVDF به‌عنوان ماده پلیمری با خواص برجسته نظیر استحکام مکانیکی زیاد، پایداری گرمایی خوب، مقاومت شیمیایی و آبگریزی زیاد، در مقایسه با سایر مواد پلیمری رایج مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۷]. این غشاها به دلیل اندازه حفره‌های نسبتاً بزرگ خود کاربرد گسترده‌ای در میکروفیلترکردن، ابرفیلترکردن و گاهی تقطیر غشایی دارند. با وجود این، غشاهای PVDF به دلیل آبگریزی معمولاً به سرعت دچار گرفتگی می‌شوند [۴،۲۰]. بنابراین به‌نظر می‌رسد، گنجاندن نانوذرات معدنی آبدوست مانند  $TiO_2$  می‌تواند خاصیت ضدگرفتگی غشای PVDF را افزایش دهد.

از میان نانوذرات معدنی متعددی که در ساخت غشاهای هیبریدی استفاده می‌شوند،  $TiO_2$  اهمیت ویژه‌ای دارد. این ماده به‌عنوان اکسید فلز واسطه، به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی مربوط به فلزات واسطه، توجه بیشتر پژوهشگران را جلب کرده است.  $TiO_2$  اکسید فلزی است که در کاتالیزورهای ناهمگن و نورکاتالیزورها، در سلول‌های نوری برای تولید هیدروژن و جریان الکتریکی، در حسگرهای گازی به‌عنوان رنگ‌دانه سفید، در تولید رنگ و مواد آرایشی، پوشش‌های ضدخوردگی، پوشش‌های نوری، سرامیک‌ها و لوازم الکتریکی نوری استفاده می‌شوند. این ماده به دلیل داشتن خاصیت نیمه‌رسانایی، قابلیت تجزیه مولکول‌های آلی با کمک نور را داشته و بنابراین مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۲۱]. به عبارت دیگر، فلزات واسطه به دلیل داشتن خاصیت نیمه‌رسانایی فلزات واسطه، قابلیت تجزیه مولکول‌های آلی با کمک نور را دارند [۹،۱۱]. اساس عملکرد مواد نیمه‌رسانا در تجزیه مولکول‌های آلی به‌کمک نور در مرجع ۲۲ به‌طور کامل شرح داده شده است.

Shi و همکاران با ساخت غشای ماتریس ترکیبی PVDF/ $TiO_2$  به روش جدایی فاز با القای گرمایی (TIPS) نشان دادند، اضافه‌کردن ذرات تیتانیم دی‌اکسید به محلول پلیمری اثر زیادی بر دمای بلورینگی محلول مذاب و فرایند تبلور آن دارد. در این پژوهش مشخص شد، مقدار تخلخل، عبوردهی آب خالص و نیز مقاومت مکانیکی غشاها با افزایش مقدار ذرات تیتانیم دی‌اکسید ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همچنین مشخص شد، پایداری ذرات معدنی در مواقعی که مقدار آن در محلول اولیه کم باشد، بیشتر است [۲۳].

Mericq و همکاران با اضافه‌کردن مقادیر مختلف  $TiO_2$  به غشای PVDF مشاهده کردند، با افزایش مقدار نانوذرات  $TiO_2$  تا مقداری بهینه، گذردهی غشاهای در مقایسه با غشای خالص PVDF افزایش و در مقادیر بیشتر از آن مقدار کاهش می‌یابد [۲۴]. آن‌ها ادعا کردند، تجمع و کلوخه‌شدن نانوذرات در ترکیب درصدی بیشتر موجب

### نظریه گرفتگی غشاها

معادله‌های حاکم بر گرفتگی غشا معمولاً به کمک مدل‌های گرفتگی توضیح داده می‌شوند. مدل‌های گرفتگی معادله‌هایی هستند که کاهش شار یا حجم مایع عبوری از غشا را با گذشت زمان نشان می‌دهند و به دو دسته کلاسیک و مرکب دسته‌بندی می‌شوند. مدل‌های کلاسیک شامل چهار مدل فیلترکردن کیک، گرفتگی متوسط، گرفتگی استاندارد و گرفتگی کامل هستند. در مدل فیلترکردن کیک فرض بر این است که گرفتگی غشا فقط ناشی از تشکیل لایه یا کیک از عوامل گرفتگی روی سطح بیرونی غشا باشد. در مدل گرفتگی متوسط، گرفتگی به شکل مسدودشدن کامل ورودی برخی از حفره‌ها به کمک بخشی از عوامل گرفتگی و انباشته‌شدن باقی‌مانده عوامل روی بخش اول آن‌ها در نظر گرفته می‌شود. در مدل گرفتگی استاندارد، عوامل گرفتگی روی دیواره داخلی حفره‌ها جذب و باعث کاهش قطر حفره‌ها می‌شود. در نهایت، در مدل گرفتگی کامل فرض بر این است که ورودی تمام حفره‌ها به وسیله عوامل گرفتگی مسدود می‌شود [۲۷، ۲۸]. تغییرات حجم مایع عبور داده شده از یک فیلتر به‌طور عام و یک غشا به‌طور خاص را می‌توان به شکل معادله دیفرانسیل (۱) در نظر گرفت [۲۹-۳۲]:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left( \frac{dt}{dV} \right)^m \quad (1)$$

این معادله، رابطه بین مقدار حجم فیلتر شده (dV/dt) و مشتق زمانی آن را برای فرایندهای فیلترکردن به‌وسیله فیلترهای معمولی نشان می‌دهد که ابتدا توسط Hermans و Bredee ارائه شد [۳۰]. سپس، Hermans از این معادله برای توصیف رفتار زمانی حجم فیلتر شده از غشاها استفاده کرد [۳۳]. در این معادله، t زمان، V حجم عبور داده شده، k ضریب مقاومت و m ثابتی است که نوع مدل گرفتگی را معین

جدول ۱- معادله‌های شار-زمان در مدل‌های مختلف کلاسیک گرفتگی.

مدل گرفتگی	m	معادله شار	شکل خطی
تشکیل کیک	۰	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0^2 kt)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + kt$
گرفتگی متوسط	۱	$J = \frac{J_0}{1 + J_0 kt}$	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + kt$
گرفتگی استاندارد	۱/۵	$J = \frac{J_0}{(1 + J_0^2 kt)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + kt$
گرفتگی کامل	۲	$J = J_0 \exp(-kt)$	$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + kt$

k ضریب مقاومت، m پارامتر مشخصه نوع سازوکار گرفتگی، J<sub>۰</sub> شار آب خالص، J شار عبوری از غشا و t زمان است.

می‌کند و مقدار آن برای مدل‌های فیلترکردن کیک، گرفتگی متوسط، گرفتگی استاندارد و گرفتگی کامل به ترتیب برابر ۰، ۱، ۱/۵ و ۲ است. با در نظر گرفتن معادله شار به شکل معادله (۲):

$$J = \frac{1}{A} \frac{dt}{dV} \quad (2)$$

و تلفیق آن با معادله (۱) خواهیم داشت:

$$\frac{dJ}{dt} = -kJ(AJ)^{2-m} \quad (3)$$

جواب‌های این معادله دیفرانسیل به ازای مقادیر مختلف m به همراه شکل خطی آن‌ها در **جدول ۱** خلاصه شده است. مدل‌های مرکب در واقع ترکیبی از دو مدل کلاسیک هستند و به منظور در نظر گرفتن هم‌زمان سازوکارهای مختلف گرفتگی معرفی شده‌اند. Bolton و همکاران [۲۷] بر اساس معادله داریسی و برای دو حالت عملیاتی فشار و حجم ثابت، پنج مدل مرکب ارائه داده‌اند که سه نمونه پرکاربرد آن برای حالت فشار ثابت در **جدول ۲** خلاصه شده است. تمام مدل‌های گفته شده دارای دو پارامتر هستند که با برازش داده‌های تجربی به دست می‌آیند.

### تجربی

#### مواد

PVDF از شرکت Arkema-kynar، نرمال متیل‌پیرولیدون (NMP) از شرکت Daejung، هیومیک اسید از شرکت Merck و TiO<sub>2</sub> با اندازه متوسط ذرات حدود ۲۱ nm از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد.

جدول ۲- برخی از مدل‌های مرکب در فشار ثابت ارائه شده توسط Bolton و همکاران [۲۷].

پارامترهای برازش شده	معادله	مدل
$K_c$ (s/m <sup>2</sup> ), $K_b$ (s <sup>-1</sup> )	$V = \frac{J_0}{K_b} \left( 1 - \exp \left( \frac{-K_b}{K_c J_0^2} \left( \sqrt{1 + 2 K_c J_0^2 t} - 1 \right) \right) \right)$	تشکیل کیک-گرفتگی کامل (CFCBM)
$K_c$ (s/m <sup>2</sup> ), $K_i$ (m <sup>-1</sup> )	$V = \frac{1}{K_i} \ln \left( 1 + \frac{K_i}{K_c J_0} \left( \sqrt{1 + 2 K_c J_0^2 t} - 1 \right) \right)$	تشکیل کیک-گرفتگی متوسط (CFIBM)
$K_c$ (s/m <sup>2</sup> ), $K_s$ (m <sup>-1</sup> )	$V = \frac{2}{K_s} \left( \beta \cos \left( \frac{2\pi}{3} - \frac{1}{3} \arccos(\alpha) \right) + \frac{1}{3} \right)$ $\alpha = \frac{8}{27\beta^3} + \frac{4K_s}{3\beta^3 K_c J_0} + \frac{2K_s^2 t}{3\beta^3 K_c}$ $\beta = \sqrt{\frac{4}{9} + \frac{4K_s}{3 K_c J_0} + \frac{2K_s^2 t}{3 K_c}}$	تشکیل کیک-گرفتگی استاندارد (CFSBM)

$V$  حجم فیلتر شده،  $J_0$  شار آب خالص،  $t$  زمان،  $K_c$ ,  $K_b$ ,  $K_i$  و  $K_s$  به ترتیب پارامترهای گرفتگی در اثر تشکیل کیک، گرفتگی کامل، گرفتگی متوسط و گرفتگی استاندارد و  $\alpha$  و  $\beta$  پارامترهای مرکب است.

## دستگاه‌ها و روش‌ها

### ساخت غشا

مقادیر معینی از نانوذرات TiO<sub>2</sub> در حجم مشخصی از NMP با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۲ h و سپس به کمک امواج فراصوت پخش شد. پس از آن، مقدار مشخصی از PVDF به مخلوط اضافه و مجدداً به کمک همزن و امواج فراصوت به طور متناوب به مدت ۳ h همزده شد. محلول تهیه شده حدود ۲۰ min تا ۳۰ min در دمای محیط قرار گرفت تا حباب‌های گاز به طور کامل از آن خارج شود. در ادامه، محلول روی شیشه صاف با استفاده از تیغه راهنمای خودکار (Taiwan, CoaTest) کشیده شد. ضخامت غشاها ۱۵۰ μm و سرعت کشیده شدن روی شیشه در همه موارد ۱۰ mm/s در نظر گرفته شد. پس از آن، شیشه در حمام ضدحلال (آب) قرار داده شد تا عمل جدایی فاز روی دهد. حین فرایند تشکیل غشا، مقداری از حلال آن خارج می‌شود. برای خارج شدن حلال باقی‌مانده، غشاهای تهیه شده به مدت چهار شبانه‌روز در حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها عوض شد. غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک و بسته به نوع ارزیابی، آماده شدند. در این آزمون نسبت وزنی نانوذرات به پلیمر در شش سطح ۰، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ تغییر یافت و نسبت وزن جامد (نانوذرات به اضافه پلیمر) به حلال در تمام غشاها برابر ۱۷/۵٪ در نظر گرفته شد. همچنین، تمام غشاها در دمای ۲۴°C تهیه شدند.

### میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)

برای مطالعه کیفی ساختار غشاها، از میکروسکوپ الکترونی پویشی

مجهز به تفنگ الکترونی گسیل میدانی مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan استفاده شد. تمام نمونه‌ها با طلا پوشش‌دهی شده و برای مشاهده سطح مقطع غشاها، نمونه‌ها پیش از روکش طلا درون نیتروژن مایع شکسته شدند. برای جلوگیری از تخریب نمونه‌ها، ولتاژ تصویربرداری تمام نمونه‌ها در ۳ kV تنظیم شد.

### پراش انرژی پرتو X (EDX)

هم‌زمان با آزمون FE-SEM و برای تجزیه عنصری غشاهای ساخته شده و نیز اطمینان از وجود نانوذرات در ماتریس غشاها از طیف‌سنج پراش انرژی پرتو X MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan استفاده شد.

### اندازه زاویه تماس

برای مطالعه مقدار آبدوستی سطح غشاها، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل PGX ساخت شرکت Thwing-Albert Instrument به کار گرفته شد. نمونه‌ها پیش از اندازه‌گیری درون گرم‌خانه خشک شده و قطره‌های آب با حجم ۴ μL در تماس با حداقل سه نقطه مختلف در سطح هر یک از غشاها قرار گرفت و میانگین آن‌ها گزارش شد.

### شار آب خالص و شعاع متوسط حفره‌ها

مقدار شار آب خالص غشاها با استفاده از سامانه انتهاسته اندازه‌گیری شد. مشخصات کامل این سامانه به همراه طرحی از آن در مراجع ۲ و ۲۷ ذکر شده است. از هر غشا نمونه‌ای با قطر بیش از ۲/۵ cm بریده و

### فیلتر کردن محلول هیومیک اسید

برای ارزیابی عملکردی غشاهای ساخته شده، فیلتر کردن محلول ۱ g/L هیومیک اسید به عنوان محلول آبی محتوی آلاینده مدنظر قرار گرفت. محلول تهیه شده سپس داخل مخزنی مشابه به دستگاه اندازه گیری شار آب خالص ریخته شد. خروجی مخزن خوراک با یک شیر به مدول غشایی متصل می شد و محلول داخل آن در طول آزمون به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm همزده می شد تا از ته نشین شدن آن جلوگیری شود. پس از اندازه گیری شار آب خالص، مدول غشایی بلافاصله از سامانه گذردهی آب خالص جدا و پس از تخلیه آب موجود در آن به سامانه جداسازی پروتئین متصل شد. سپس، فشار مخزن خوراک تا ۱/۴ bar افزایش یافت و در حدود ۴ h عمل فیلتر کردن انجام شد. وزن محلول خروجی از غشا مرتب با ترازو اندازه گیری و مقدار شار محلول عبوری از غشا از معادله (۷) محاسبه شد:

$$J(t) = \frac{M(t)}{A \Delta t} \quad (7)$$

که در آن  $J(t)$  شار محلول عبوری از غشا ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ ) و  $M(t)$  جرم محلول عبوری از غشاست ( $\text{kg}$ ). در ادامه، مدول از سامانه جداسازی پروتئین جدا و به سامانه اندازه گیری شار آب خالص متصل شد تا مقدار شار آب خالص آن پس از گرفتگی اندازه گیری شود.  $J_1$  شار آب خالص پس از گرفتگی غشاست، که از معادله (۴) محاسبه می شود. پس از جداسازی غشا از مدول، ابتدا لایه پروتئین تشکیل شده بر سطح آن به آرامی و به وسیله اسفنج برداشته شد. پس از آن، سطح غشا با آب مقطر به مدت ۵ min شست و شو یافت و دوباره داخل مدول قرار داده شد. در نهایت، مقدار شار آب خالص غشا پس از شست و شو و براساس معادله (۴) محاسبه شد. شار پس از شست و شو  $J_2$  نامیده می شود.

### بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی

با داشتن مقادیر  $J_0$ ،  $J_1$  و  $J_2$  می توان اطلاعات ارزشمندی را در زمینه پدیده گرفتگی غشاها و مقدار مقاومت آن ها در برابر این پدیده به دست آورد. نسبت گرفتگی کل (TFR) غشا به شکل معادله (۸) تعریف می شود [۳۶]:

$$\text{TFR} = \left( \frac{J_0 - J_1}{J_0} \right) \times 100 \quad (8)$$

این کمیت مقدار کاهش شار عبوری از غشا در اثر پدیده گرفتگی را

به مدت ۵ min داخل اتانول قرار گرفت تا خیس شود. سپس، نمونه داخل مدول قرار گرفت و مخزن با آب مقطر پر شد. برای کمینه کردن آثار فشردگی، ابتدا فشار مخزن به طور تدریجی افزایش یافت و غشا به مدت ۳۰ min زیر فشار ۲ bar قرار گرفت. پس از آن، فشار مخزن تا ۱/۴ bar کاهش یافت و پس از رسیدن به حالت پایا، مقدار آب عبور داده شده از غشا به وسیله ترازو وزن شد. مقدار شار آب خالص از معادله (۴) محاسبه شد:

$$J_0 = \frac{M_0}{A \Delta t} \quad (4)$$

در این معادله،  $J_0$  شار آب خالص ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ )،  $m_0$  جرم آب عبوری از غشا ( $\text{kg}$ )،  $A$  سطح غشا ( $\text{m}^2$ ) و  $\Delta t$  زمان جمع آوری آب ( $\text{h}$ ) است. از هر غشا سه نمونه بررسی و مقدار متوسط نتایج گزارش شد. برای تعیین شعاع متوسط حفره های سطحی غشاها از روش ارائه شده مبتنی بر گذردهی آب خالص استفاده شد. در این روش، ابتدا حجم آب خالص عبور کرده از غشاها اندازه گیری شد. سپس براساس رابطه پیشنهادی Guerout-Elford-Ferry (GEF) مطابق معادله (۵) شعاع متوسط حفره ها محاسبه شد [۳۴-۳۶]:

$$r_m = \sqrt{\frac{8\eta l Q (2.9 - 1.75\varepsilon)}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (5)$$

در این معادله،  $r_m$  شعاع متوسط حفره ها،  $\eta$  گرانیوی آب خالص،  $l$  ضخامت غشا،  $Q$  حجم آب عبور داده شده از غشا،  $\varepsilon$  تخلخل کلی،  $A$  سطح غشا و  $\Delta P$  فشار اعمال شده روی غشاست. تخلخل کلی غشاها با استفاده از روش چگالی سنجی و براساس معادله (۶) محاسبه شد [۳۲]:

$$\varepsilon = \frac{\rho_m}{\rho_{\text{PVDF}}} \quad (6)$$

در این معادله،  $\varepsilon$  تخلخل کلی،  $\rho_m$  چگالی غشا و  $\rho_{\text{PVDF}}$  چگالی PVDF است. از هر غشا نمونه ای با طول و عرض مشخص بریده و پس از اندازه گیری ضخامت غشا، حجم آن معین شد. در ادامه، وزن غشا با استفاده از ترازوی چهار رقمی اندازه گیری و در نهایت تخلخل کلی محاسبه شد. حداقل سه نمونه از هر غشا انتخاب شد و از بخش های مختلف آن بریده و مقدار متوسط تخلخل به دست آمده گزارش شد. با توجه به مقدار کم نانوذرات، از اثر ناچیز آن در چگالی غشا صرف نظر شد.

### عملکرد غشاها

مقدار پس‌زنی هیومیک اسید (R) به‌وسیله غشاهای ساخته شده با اندازه‌گیری غلظت هیومیک اسید در فاز عبوری از غشاها و براساس روش جذب با طیف‌سنج Bio Quest مدل CE2501 و طبق معادله (۱۳) اندازه‌گیری و محاسبه شد:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}}\right) \times 100 \quad (13)$$

در این معادله،  $C_{\text{permeate}}$  و  $C_{\text{feed}}$  به ترتیب غلظت هیومیک اسید در فاز عبوری از غشاها و خوراک است.

### نتایج و بحث

#### ساختارشناسی غشاهای ساخته شده

تصاویر FE-SEM سطح بیرونی و سطح مقطع غشاها در شکل ۲ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد، همه غشاهای ساخته شده ساختار نامتقارن دارند و از یک لایه نازک چگال و یک لایه پهن با درشت‌حفره‌ها تشکیل یافته‌اند که مشابه نتایج به‌دست آمده در پژوهش‌های پیشین است [۲۰، ۳۹]. چنین ساختاری مشخصه اصلی غشاهای PVDF ساخته شده به روش جدایی فاز با القای ضدحلال (NIPS) است. وجود حفره‌های درشت، از برهم‌کنش سریع میان آب به‌عنوان حمام انعقاد و NMP به‌عنوان حلال در مرحله ساخت غشا ناشی می‌شود. با توجه به اینکه وجود نانوذرات TiO<sub>2</sub> در محلول اولیه باعث جذب بیشتر آب در مرحله انعقاد و تسریع نفوذ آن در محلول پلیمری می‌شود، مشاهده می‌شود، به‌جز غشای محتوی ۲٪ وزنی TiO<sub>2</sub>، اندازه حفره‌های انگشتی با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابد. تسریع تبادل حلال و ضدحلال در مرحله انعقاد ساخت غشاهای پلیمری به روش NIPS در اثر وجود نانوذرات معدنی در محلول پلیمری توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۹، ۳۶، ۴۰، ۴۱]. با وجود این، برخی از پژوهشگران معتقدند که وجود نانوذرات معدنی باعث کاهش تبادل حلال و ضدحلال می‌شود [۹، ۱۱]. اضافه‌کردن نانوذرات معدنی مانند TiO<sub>2</sub> به محلول‌های پلیمری باعث افزایش گرانش آن‌ها می‌شود که در نتیجه، تبادل حلال و ضدحلال دچار تأخیر شده و باعث جدایی فاز از نوع تأخیری می‌شود. جدایی تأخیری هنگام انعقاد مانع تشکیل حفره‌های انگشتی می‌شود [۷]. بنابراین به‌نظر می‌رسد، وجود نانوذرات معدنی در محلول‌های پلیمری از یک سو باعث افزایش سرعت تبادل حلال و ضدحلال

نشان می‌دهد و هر چه مقدار آن کمتر باشد، مقدار مقاومت غشا در برابر گرفتگی بیشتر است.

نسبت گرفتگی برگشت‌پذیر (RFR) غشا برابر است با [۳۷]:

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad (9)$$

مقادیر زیاد این کمیت نشان‌دهنده سهم بیشتر گرفتگی برگشت‌پذیر و سهولت بیشتر شست‌وشوی گرفتگی غشاست. نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر (IFR) نیز به شکل معادله (۱۰) تعریف می‌شود [۳۸]:

$$IFR = \left(\frac{J_0 - J_2}{J_0}\right) \times 100 \quad (10)$$

این کمیت سهم برگشت‌ناپذیر گرفتگی را نشان می‌دهد. بدیهی است که:

$$TFR = RFR + IFR \quad (11)$$

افزون بر موارد یادشده، کمیت بازیابی شار (FR) که شاخص دیگری از مقاومت غشا در برابر گرفتگی است، به شکل معادله (۱۲) تعریف می‌شود [۳۶]:

$$FR = \left(\frac{J_2}{J_0}\right) \times 100 \quad (12)$$

#### تحلیل پدیده گرفتگی غشاها

برای تحلیل دقیق رفتار زمانی شار عبوری از غشاها، از مدل‌های گرفتگی کلاسیک و مرکب استفاده شد. در مدل‌های کلاسیک، نتایج شار-زمان به‌دست آمده برای هر غشا در شکل خطی معادلات شار که در جدول ۱ خلاصه شده‌اند، قرار داده شد و مقدار k هر معادله براساس روش کمترین مربعات محاسبه شد. معادله‌ای که دارای بیشترین مقدار ضریب هم‌بستگی (R<sup>2</sup>) بود، به‌عنوان بهترین مدل کلاسیک برای تحلیل رفتار گرفتگی غشاها انتخاب شد. در مدل‌های مرکب، ابتدا براساس داده‌های شار-زمان، حجم عبور داده شده از هر غشا محاسبه و سپس با استفاده از روش برازش منحنی، پارامترهای هر یک از مدل‌ها برآورد شد. مدلی را که دارای کمترین مقدار مجموع مربعات باقی‌مانده‌ها (SSR) یا کمترین مقدار مجموع مربعات خطاها (SSE) بود، به‌عنوان بهترین مدل مرکب انتخاب شد.

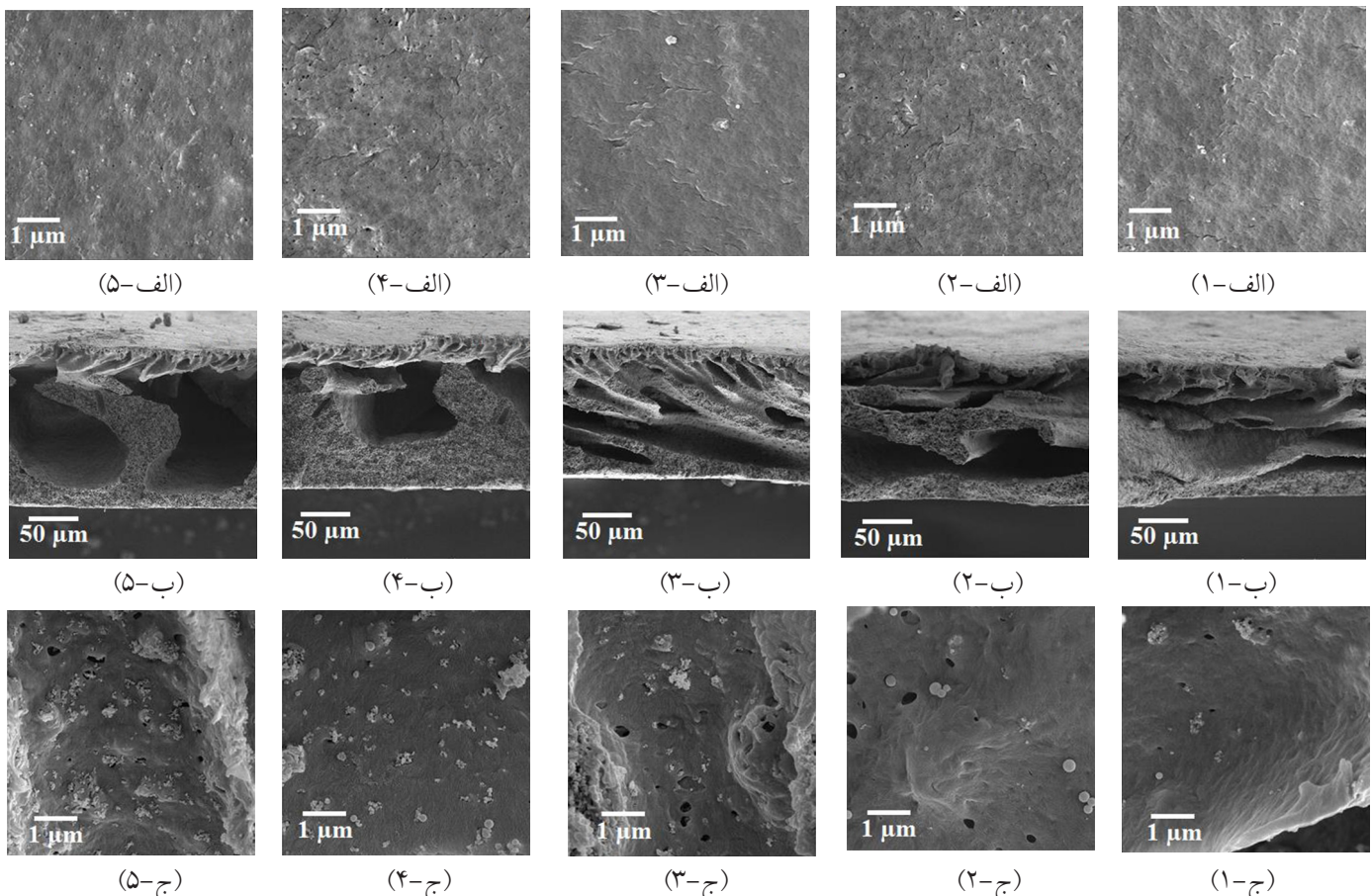


### شار آب خالص و زاویه تماس

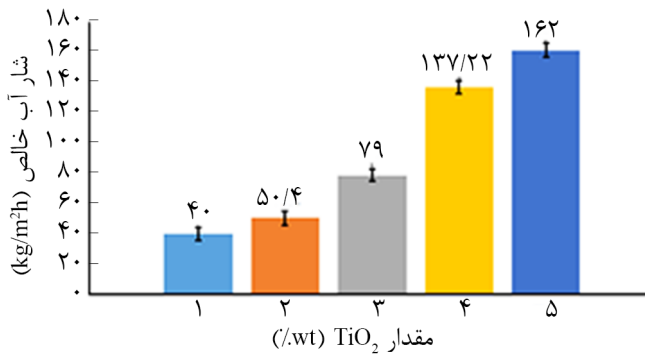
نتایج حاصل از آزمون گذردهی آب خالص غشاهای ساخته شده در **شکل ۴** نشان داده شده است. مطابق شکل، مقدار شار آب خالص عبوری از غشاها با افزایش مقدار نانوذرات  $TiO_2$  افزایش می‌یابد به طوری که مقدار آن از حدود  $41 \text{ kg/m}^2\text{h}$  برای غشای ۱٪ وزنی به  $162 \text{ kg/m}^2\text{h}$  برای غشای محتوی ۵٪ وزنی  $TiO_2$  افزایش یافت. این روند نشان‌دهنده اثر مثبت این ذرات روی گذردهی آب غشاهاست. سه عامل را در این موضوع می‌توان مؤثر دانست. عامل نخست مربوط به اثر نانوذرات معدنی در ترمودینامیک جدایی فاز محلول اولیه است. به طور کلی، مواد معدنی مانند  $TiO_2$  به عنوان جاذب آب عمل می‌کنند. وجود آن‌ها در محلول اولیه، باعث جذب آب بیشتر هنگام انعقاد در حمام (آب) شده و در نتیجه باعث تسریع جدایی فاز و ایجاد حفره‌های بزرگ‌تر می‌شود که این موضوع موجب افزایش اندازه حفره‌ها و گذردهی آب می‌شود [۷]. عامل دوم مربوط به اثر نانوذرات  $TiO_2$  موجود در ساختار غشای تشکیل شده است. جزء ذرات معدنی آبدوست به شمار می‌رود و وجود آن در ساختار

می‌شود و از سوی دیگر بنا به دلیل افزایش گرانی محلول باعث تأخیر در جدایی فاز می‌شود. با توجه به اینکه در این پژوهش آثار نانوذرات روی گرانی محلول پلیمری مطالعه نشد، به نظر می‌رسد، بزرگ‌تر بودن اندازه حفره‌های انگشتی در غشای محتوی ۲٪ وزنی  $TiO_2$  در مقایسه با سایر غشاها احتمالاً مربوط به اثر کمتر گرانی روی محلول اولیه این غشا باشد.

برای بررسی کیفیت پخش نانوذرات  $TiO_2$  در ماتریس غشاهای ساخته شده از روش EDX استفاده شد. نتیجه مربوط به غشای محتوی ۳٪ وزنی  $TiO_2$  در **شکل ۳** نشان داده شده است و همان‌طور که مشخص است، نانوذرات  $TiO_2$  به طور یکنواخت در شبکه این غشا پراکنده شده‌اند. نتایج مربوط به سایر غشاها نیز (که در اینجا آورده نشدند) نشان‌دهنده پراکندگی یکنواخت نانوذرات در شبکه غشاهاست. شایان ذکر است، در غشای محتوی ۵٪ وزنی تجمع ذرات تا حدودی مشهود بود که دلیل این موضوع مربوط به غلظت زیاد ذرات و دشواری پخش آن‌ها در حلال با استفاده از سامانه موجود در آزمایشگاه بود.



شکل ۲- تصاویر FE-SEM غشاهای ساخته شده: (الف) سطح بیرونی و سطح مقطع با بزرگ‌نمایی (ب) کم و (ج) زیاد در غشاهای با ترکیب درصد وزنی  $TiO_2$  در غشاها: (۱) ۱٪، (۲) ۲٪، (۳) ۳٪، (۴) ۴٪ و (۵) ۵٪.



شکل ۴- گذردهی آب خالص غشاهای PVDF محتوی  $TiO_2$ .

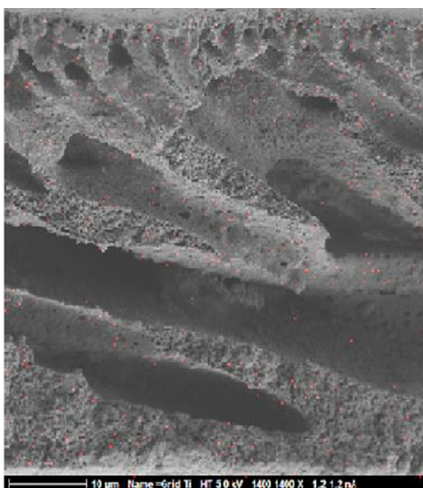
وزنی، شار نهایی تمام غشاهای تقریباً به مقداری ثابت می‌رسد و برخلاف انتظار، افزایش مقدار نانوذرات به ۴ و ۵٪ وزنی اثری بر مقدار نهایی شار عبوری نداشته است. این موضوع ممکن است، ناشی از گرفتگی حفره‌های غشاهای در اثر کلوخه‌شدن نانوذرات در درصد‌های زیاد باشد.

برای مطالعه دقیق‌تر پدیده گرفتگی غشاهای می‌توان از پارامترهای گرفتگی TFR، RFR، IFR و FR استفاده کرد. مقادیر این پارامترها برای غشاهای ساخته شده در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل مشاهده می‌شود، افزایش نانوذرات ابتدا باعث کاهش گرفتگی کلی می‌شود، در حالی که غشاهای ۴ و ۵٪ وزنی گرفتگی کلی افزایش یافته و در ۵٪ وزنی به بیشینه مقدار می‌رسد. رفتار مشاهده شده نشان می‌دهد، وجود نانوذرات  $TiO_2$  در درصد‌های وزنی کم (تا ۳٪ وزنی) باعث افزایش مقاومت غشاهای در برابر گرفتگی

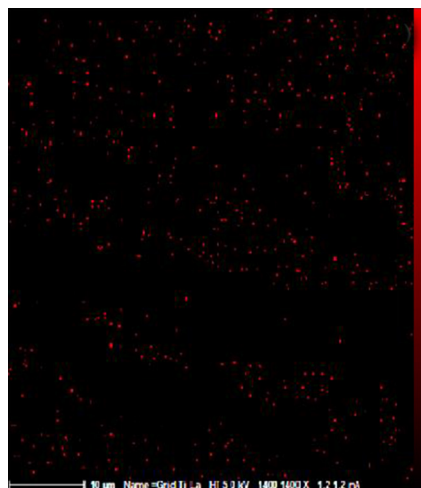
غشاهای هیبریدی باعث جذب بیشتر آب به ساختار غشا شده و مقدار شار عبوری از آن را افزایش می‌دهد. شکل ۵ نشان می‌دهد، اندازه زاویه تماس غشاهای از حدود  $100^\circ$  برای غشای ۱٪ وزنی به حدود  $69^\circ$  برای غشای محتوی ۵٪ وزنی  $TiO_2$  کاهش می‌یابد که نشانگر افزایش آبدوستی غشاهای با افزایش مقدار نانوذرات  $TiO_2$  است. اما، عامل سوم مربوط به افزایش متوسط شعاع حفره‌های سطحی غشاهای در اثر وجود نانوذرات  $TiO_2$  است. به‌طور کلی ثابت شده است، وجود نانوذرات معدنی در ساختار غشاهای پلیمری باعث افزایش شعاع متوسط حفره‌های سطحی غشاهای می‌شود [۱۴،۳۶] و نتایج حاصل از تخمین اندازه متوسط شعاع حفره‌های سطحی به روش Guerout-Elford-Ferry که در شکل ۶ نشان داده شده است، نیز مؤید این مطلب است.

#### فیلتر کردن محلول هیومیک اسید

برای مطالعه عملکرد غشاهای، فیلترکردن محلول ۱٪ هیومیک اسید مدنظر قرار گرفت و نتایج حاصل از آن به شکل منحنی شار-زمان برای غشاهای مختلف رسم و در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شار اولیه غشاهای با افزایش درصد نانوذرات  $TiO_2$  افزایش می‌یابد که دلیل این موضوع می‌تواند مربوط به افزایش شعاع متوسط حفره‌های سطحی و نیز افزایش آبدوستی غشاهای با افزایش مقدار نانوذرات باشد. افزون بر این، افزایش شار اولیه نشان‌دهنده این است که غشاهای در لحظات دیرتر فرایند دچار گرفتگی می‌شوند. با وجود این مشاهده می‌شود، به‌جز غشای ۳٪



(ج)

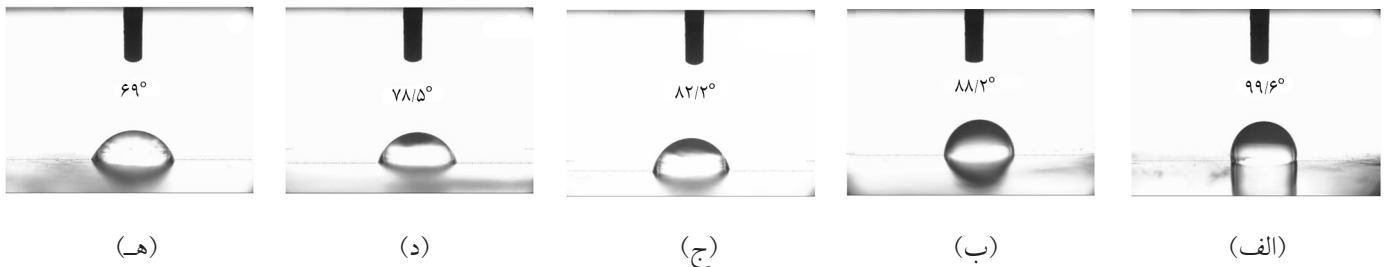


(ب)



(الف)

شکل ۳- پراکندگی نانوذرات  $TiO_2$  در سطح مقطع غشای PVDF محتوی ۳٪ وزنی نانوذرات: (الف) تصویر FE-SEM سطح مقطع، (ب) تصویر پس‌پراکنش به‌کمک آزمون EDX و (ج) تصویر FE-SEM به همراه پس‌پراکنش.



شکل ۵- زاویه تماس غشاهای PVDF محتوی مقادیر وزنی مختلف نانوذرات  $TiO_2$ : (الف) ۱٪، (ب) ۲٪، (ج) ۳٪، (د) ۴٪ و (ه) ۵٪.

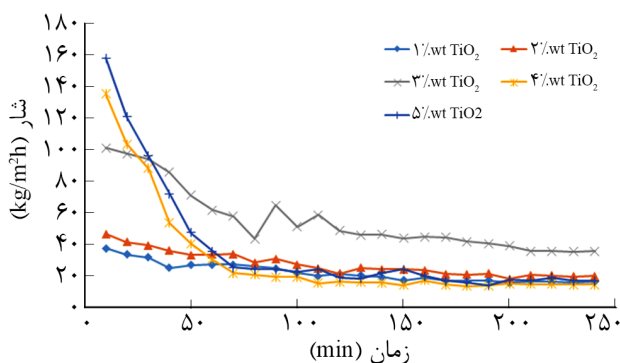
غشاها نیز قابل پیش‌بینی بود، زیرا غشاهای آبدوست در برابر گرفتگی مقاوم‌تر هستند.

### بررسی سازوکارهای گرفتگی

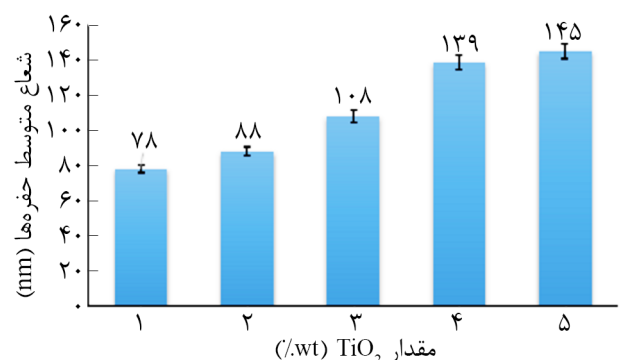
نتایج حاصل از برازش داده‌های شار-زمان غشاهای ساخته شده با استفاده از مدل‌های کلاسیک گرفتگی در شکل ۹ نشان داده شده است. در این شکل‌ها،  $m$  ثابتی است که مقدار آن نوع گرفتگی را مشخص می‌کند و همچنان که گفته شد، مقدار آن برای مدل‌های فیلترکردن کیک، گرفتگی متوسط، گرفتگی استاندارد و گرفتگی کامل به ترتیب برابر ۰، ۱، ۱/۵ و ۲ است. افزون بر این، مقادیر ثابت مقاومت در برابر گرفتگی ( $k$ ) و ضریب هم‌بستگی ( $R^2$ ) برای تمام محاسبات رگرسیونی در جدول ۳ خلاصه شده است. نتایج حاصل بیانگر آن است که غشاهای ساخته شده دارای سازوکارهای متفاوت گرفتگی هستند، به طوری که سازوکار گرفتگی غشای ۲٪ وزنی از نوع گرفتگی استاندارد ( $m=1/5$ ) و برای غشای محتوی ۵٪ وزنی از نوع گرفتگی متوسط ( $m=1$ ) هستند، در حالی که سازوکار غالب در سایر غشاها از نوع تشکیل کیک است.

گرفتگی از نوع متوسط حفره‌ها ناشی از چسبندگی بین هیومیک اسید و حفره‌های غشاست که می‌تواند موجب گرفتگی برگشت‌ناپذیر شود. از این‌رو، می‌توان تغییر سازوکار گرفتگی در نمونه‌های ۴ و

می‌شود، در حالی که در مقادیر بیشتر (۴ و ۵٪ وزنی) اثر عکس دارد. علت این موضوع احتمالاً ناشی از تجمع ذرات در درصدهای بیشتر و عدم پخش یکنواخت آن‌ها در ماتریس غشاهای مربوط است. تجمع نانوذرات و اثرهای آن بر رفتار گرفتگی غشاهای پلیمری محتوی این ذرات در سایر پژوهش‌ها نیز مشاهده شده است [۲۵، ۳۶]. از سوی دیگر با در نظر گرفتن پارامترهای RFR و IFR مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوذرات تا ۴٪ وزنی گرفتگی برگشت‌پذیر (RFR) غشاها در حال افزایش است و این پارامتر در نمونه ۵٪ وزنی نسبت به نمونه ۴٪ کاهش کمی دارد. در مقابل، گرفتگی برگشت‌ناپذیر تا مقدار ۴٪ وزنی کاهش و در غشای محتوی ۵٪ وزنی مجدداً افزایش می‌یابد. رفتار معکوس در دو پارامتر گفته شده در غشای محتوی ۵٪  $TiO_2$  را نیز می‌توان به تجمع نانوذرات مربوط دانست. با توجه به اینکه گرفتگی برگشت‌ناپذیر مهم‌ترین معضل در پدیده گرفتگی است و می‌توان گرفتگی برگشت‌پذیر را با شست‌وشوی غشاها رفع کرد، می‌توان اثر مثبت نانوذرات  $TiO_2$  را در غشاها نتیجه گرفت. افزون بر این مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات پارامتر بازیابی شار (RF) نیز افزایش می‌یابد. به‌عنوان قانون، هر چه مقادیر RF و RFR غشا بیشتر باشد، مقاومت آن در برابر گرفتگی بیشتر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، وجود نانوذرات  $TiO_2$  باعث افزایش مقاومت غشاها می‌شود. این نتیجه از روی نتایج آبدوستی



شکل ۷- نمودار شار-زمان غشاهای PVDF محتوی  $TiO_2$  در جداسازی محلول ۱٪ محلول هیومیک اسید.

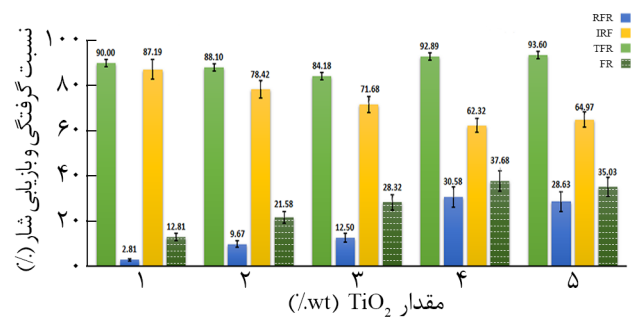


شکل ۶- شعاع متوسط حفره‌های غشاهای PVDF محتوی  $TiO_2$  محاسبه شده با استفاده از معادله پیشنهادی Guerout-Elford-Ferry.

۵٪ وزنی، اختلاف ضرایب رگرسیون مدل‌های حاکم (به ترتیب مدل انسداد استاندارد و انسداد متوسط) با ضرایب رگرسیون مدل گرفتگی کیک ۱٪ است، بنابراین با تقریب خوبی می‌توان گفت، در این دو نوع غشا نیز مدل گرفتگی کیک بر داده‌های تجربی منطبق است. بنابراین به عنوان نتیجه کلی می‌توان گفت، از بین مدل‌های کلاسیک گرفتگی، مدل کیک برای تمام غشاهای ساخته شده اعتبار دارد.

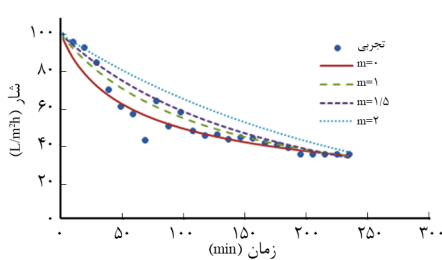
در ادامه، برای تحلیل دقیق پدیده گرفتگی در غشاهای ساخته شده از مدل‌های مرکب استفاده شد. تابع متغیر در چنین مدل‌هایی حجم تجمعی محلول عبوری از غشاست که با گذشت زمان افزایش یافته و معمولاً به مقدار ثابتی میل می‌کند. داده‌های حجم-زمان به دست آمده از جداسازی محلول ۱٪ هیومیک اسید به وسیله غشاها به همراه برازش آن‌ها با استفاده از مدل‌های ترکیبی ارائه شده در جدول ۲ در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این مدل‌ها عبارت از مدل فیلترکردن کیک-گرفتگی کامل (CFCBM)، مدل فیلترکردن کیک-گرفتگی متوسط (CFIBM) و مدل فیلترکردن کیک-گرفتگی استاندارد (CFSBM) است. پارامترهای برازش با مدل‌های مرکب با استفاده از روش کوچک‌ترین مجموع مربعات محاسبه و به همراه ضریب هم‌بستگی ( $R^2$ ) و مقدار خطای محاسبات (SSE) برای تمام غشاها در جدول ۴ خلاصه شده‌اند.

با توجه به نتایج حاصل مشاهده می‌شود، مدل CFIBM برای تمام

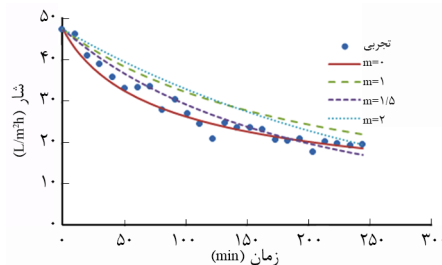


شکل ۸- پارامترهای گرفتگی غشاهای PVDF محتوی نانوذرات  $TiO_2$  در جداسازی محلول هیومیک اسید. IFR و RFR، TFR، و FR به ترتیب نسبت‌های گرفتگی کل، برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر و بازایی شار است..

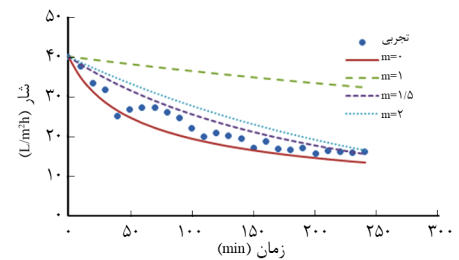
۵٪ وزنی از تشکیل کیک به گرفتگی متوسط را با کاهش گرفتگی برگشت‌پذیر و افزایش نسبی اندازه حفره‌ها در نمونه ۵٪ وزنی نسبت به نمونه ۴٪ وزنی توجیه کرد. با نتیجه‌گیری مشابه می‌توان دلیل افزایش گرفتگی برگشت‌پذیر در نمونه ۳٪ وزنی را نسبت به نمونه ۲٪ وزنی را به همان گونه دانست. افزون بر گرفتگی برگشت‌پذیر تعویق زمان رسیدن به شار ثابت نیز جزو مزایای غشاها به شمار می‌آیند که این موضوع در مسئله قابلیت بازیافت و استفاده مجدد غشاها اهمیت ویژه‌ای دارد. البته با توجه به اینکه در غشاهای ۲ و



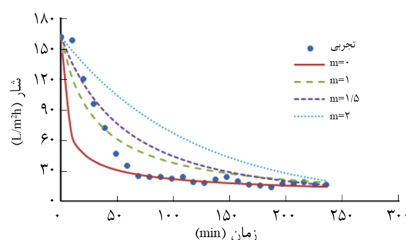
(ج)



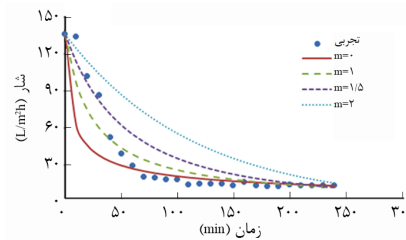
(ب)



(الف)



(ه)



(د)

شکل ۹- برازش داده‌های شار-زمان حاصل از جداسازی محلول ۱٪ هیومیک اسید با استفاده از مدل‌های کلاسیک گرفتگی به کمک غشاهای PVDF محتوی مقادیر وزنی مختلف نانوذرات  $TiO_2$ : (الف) ۱٪، (ب) ۲٪، (ج) ۳٪، (د) ۴٪ و (ه) ۵٪.

جدول ۳- مقادیر ثابت مقاومت در برابر گرفتگی (k) و ضریب هم‌بستگی (R<sup>2</sup>) به دست آمده از برازش نتایج جداسازی محلول ۱٪ هیومیک اسید به وسیله غشاهای PVDF محتوی TiO<sub>2</sub>.

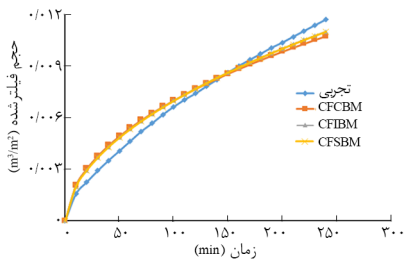
m=۲		m= ۱/۵		m=۱		m=۰		مقدار TiO <sub>2</sub> (%/wt)
R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	
۰/۹۲	۰/۰۰۳۷	۰/۹۴	۰/۰۰۰۴	۰/۸۱	۰/۰۰۰۰۲	۰/۹۶	۰/۰۰۰۰۲	۱
۰/۸۷	۰/۰۰۳۷	۰/۹۲	۰/۰۰۰۴	۰/۸۹	۰/۰۰۰۱	۰/۹۱	۰/۰۰۰۰۱	۲
۰/۸۶	۰/۰۰۴۲	۰/۸۹	۰/۰۰۰۳	۰/۹۱	۰/۰۰۰۰۸	۰/۹۳	۰/۰۰۰۰۰۳	۳
۰/۷۱	۰/۰۰۸۸	۰/۷۷	۰/۰۰۰۸	۰/۸۲	۰/۰۰۰۳	۰/۸۶	۰/۰۰۰۰۲	۴
۰/۷۲	۰/۰۰۸۷	۰/۷۹	۰/۰۰۰۷	۰/۸۳	۰/۰۰۰۰۲	۰/۸۲	۰/۰۰۰۰۲	۵

کلاسیک با افزایش درصد وزنی نانوذرات TiO<sub>2</sub> دقت خود را از دست می‌دادند.

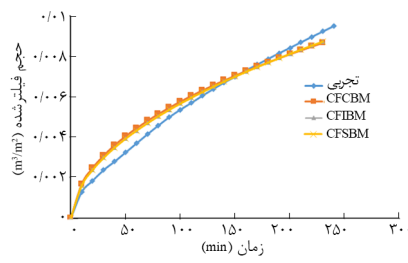
#### عملکرد غشاها

در شکل ۱۱ مقدار دفع هیومیک اسید از غشاهای ساخته شده نشان داده شده است. همچنین در این شکل نتیجه مربوط به غشای خالص که در پژوهش پیشین حاصل شده بود [۷]، برای مقایسه اضافه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن

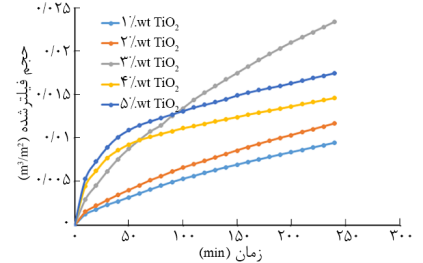
غشاها داده‌های حجم-زمان را با کمترین خطای ممکن نسبت به سایر مدل‌های مرکب برازش می‌کند. این مدل بدان معناست که گرفتگی به سبب تشکیل کیک و نیز گرفتگی به سبب گرفتگی متوسط حفره که ناشی از چسبندگی بین ذرات هیومیک اسید و حفره‌های غشاست، به‌طور موازی عملکرد غشا را مختل می‌کند. مدل‌های ترکیبی قابلیت دقت زیادی در مقایسه با روابط مدل‌های گرفتگی و داده‌های تجربی دارند، به‌طوری که حتی با افزایش درصد نانوذرات TiO<sub>2</sub> در ساختار غشا از دقت این مدل‌ها کم نمی‌شود. این در حالی است که مدل‌های



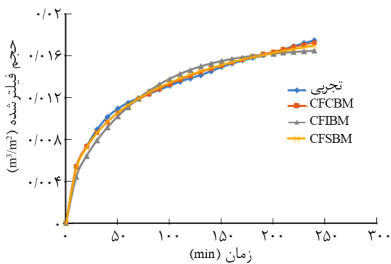
(ج)



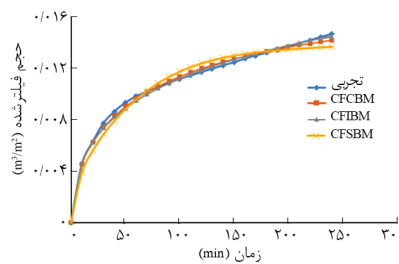
(ب)



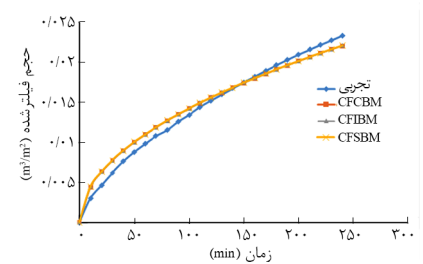
(الف)



(و)



(ه)



(د)

شکل ۱۰- برازش داده‌های حجم-زمان حاصل از جداسازی محلول ۱٪ هیومیک اسید با استفاده از مدل‌های ترکیبی گرفتگی به کمک غشاهای PVDF محتوی مقادیر وزنی مختلف نانوذرات TiO<sub>2</sub>: (الف) داده‌های حجم-زمان، (ب) ۱٪، (ج) ۲٪، (د) ۳٪، (ه) ۴٪ و (و) ۵٪.

جدول ۴- مقادیر پارامترهای برازش، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و خطای محاسبات (SSE) به دست آمده از برازش نتایج جداسازی محلول ۱٪ هیومیک اسید به وسیله غشاهای خالص PVDF محتوی  $TiO_2$ .

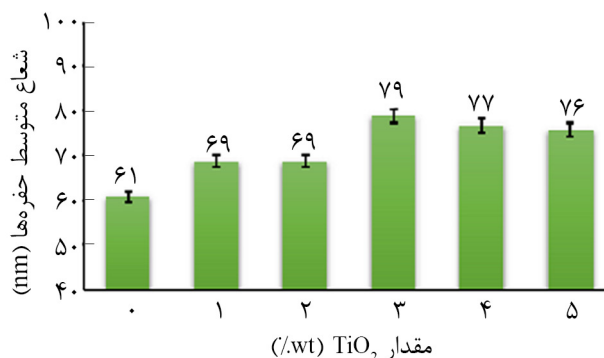
پارامترهای برازش شده	SSE	$R^2$	مدل	مقدار $TiO_2$ (%wt)
$K_c = 4/92 \times 10^6 \text{ min/m}^2$ , $K_b = 0/01008 \text{ min}^{-1}$	$6/14 \times 10^{-6}$	0/96	CFCBM	۱
$K_c = 5/65 \times 10^6 \text{ min/m}^2$ , $K_i = 0/4459 \text{ min}^{-1}$	$4/50 \times 10^{-6}$	0/97	CFIBM	
$K_c = 5/65 \times 10^6 \text{ min/m}^2$ , $K_s = 6/273 \text{ min}^{-1}$	$4/46 \times 10^{-6}$	0/97	CFSBM	
$K_c = 3/35 \times 10^6 \text{ min/m}^2$ , $K_b = 0/01036 \text{ min}^{-1}$	$8/83 \times 10^{-6}$	0/96	CFCBM	۲
$K_c = 3/33 \times 10^6 \text{ min/m}^2$ , $K_i = 0/01 \text{ min}^{-1}$	$6/34 \times 10^{-6}$	0/98	CFIBM	
$K_c = 3/74 \times 10^6 \text{ min/m}^2$ , $K_s = 9/12 \text{ min}^{-1}$	$6/34 \times 10^{-6}$	0/98	CFSBM	
$K_c = 9/79 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_b = 0/0003087 \text{ min}^{-1}$	$2/52 \times 10^{-5}$	0/98	CFCBM	۳
$K_c = 9/77 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_i = 9/08 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$	$2/52 \times 10^{-5}$	0/98	CFIBM	
$K_c = 9/74 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_s = 16/89 \text{ min}^{-1}$	$2/51 \times 10^{-5}$	0/98	CFSBM	
$K_c = 5/62 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_b = 12/72 \text{ min}^{-1}$	$6/50 \times 10^{-6}$	0/97	CFCBM	۴
$K_c = 4/28 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_i = 99/81 \text{ min}^{-1}$	$6/25 \times 10^{-6}$	0/97	CFIBM	
$K_c = 1/73 \times 10^6 \text{ min/m}^2$ , $K_s = 140/3 \text{ min}^{-1}$	$1/27 \times 10^{-6}$	0/95	CFSBM	
$K_c = 4/31 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_b = 0/1217 \text{ min}^{-1}$	$8/90 \times 10^{-6}$	0/97	CFCBM	۵
$K_c = 3/21 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_i = 80/84 \text{ min}^{-1}$	$8/31 \times 10^{-6}$	0/98	CFIBM	
$K_c = 7/84 \times 10^5 \text{ min/m}^2$ , $K_s = 115/9 \text{ min}^{-1}$	$1/76 \times 10^{-6}$	0/95	CFSBM	

شعاع متوسط حفره‌های سطحی می‌شود، اما وجود این ذرات درون دیواره حفره‌ها، باعث ایجاد نوعی سد در برابر عبور مولکول‌های هیومیک اسید و در نتیجه باعث افزایش پس‌زنی می‌شود.

### نتیجه‌گیری

غشاهای متخلخل PVDF محتوی نانوذرات  $TiO_2$  به روش جدایی فاز با القای ضدحلال ساخته شدند. نتایج به دست آمده نشان داد، تمام غشاهای ساختار نامتقارن همراه با درشت‌حفره‌ها را دارند که تشکیل و اندازه حفره‌ها متأثر از وجود نانوذرات  $TiO_2$  است. افزون بر این مشخص شد، مقدار شار آب و زاویه تماس غشاهای با افزایش مقدار نانوذرات  $TiO_2$  افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش آبدوستی غشاهاست. افزایش مقدار نانوذرات  $TiO_2$  در ماتریس غشاهای باعث افزایش مقاومت آن‌ها در برابر گرفتگی به وسیله مولکول‌های هیومیک اسید شد. از مدل‌های کلاسیک و ترکیبی برای تحلیل سازوکارهای گرفتگی غشاهای استفاده شد. نتایج مربوط به مدل‌سازی با استفاده از مدل‌های کلاسیک نشان داد، سازوکار گرفتگی غشاهای ۲ و ۵٪ وزنی

نانوذرات  $TiO_2$  تا ۳٪ وزنی باعث افزایش مقدار پس‌زنی می‌شود، اما در درصد‌های بیشتر عملکرد غشاهای تا حدودی کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه مقدار پس‌زنی غشاهای به‌طور مستقیم به اندازه حفره‌های سطحی بستگی دارد، می‌توان چنین نتیجه گرفت، اضافه کردن نانوذرات  $TiO_2$  به‌طور کلی باعث کاهش شعاع متوسط حفره‌ها در سطح غشاهای می‌شود که برخلاف نتیجه به دست آمده در شکل ۶ است. در توجیه این تناقض شاید بتوان گفت، هر چند وجود نانوذرات باعث افزایش



شکل ۱۱- مقدار دفع هیومیک اسید به کمک غشاهای PVDF ساخته شده خالص و محتوی مقادیر وزنی مختلف  $TiO_2$ .

نحوه برازش می‌کند. در نهایت مشاهده شد، مقدار پس‌زنی هیومیک اسید به وسیله غشاهای ساخته شده با افزایش مقدار نانوذرات تا ۳٪ وزنی افزایش و در درصدهای بیشتر به‌طور جزئی کاهش یافت.

TiO<sub>2</sub> از نوع گرفتگی متوسط است، در حالی که سازوکار غالب در سایر غشاهای از نوع تشکیل کیک است. افزون بر این، نتایج مدل‌سازی با استفاده از مدل‌های ترکیبی نشان داد، مدل فیلترکردن کیک-گرفتگی متوسط برای تمام غشاهای ساخته شده داده‌های تجربی را به بهترین

## مراجع

- Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, Wiley, Chichester, 25-32, 2004.
- Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer, Dordrecht, 285-398, 1996.
- Pabby A.K., Rizvi S.S.H., and Sastre A.M., *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC, New York, 3-5, 2009.
- Li N.L., Fane A.G., Ho W.S.W., and Matsuura T., *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley, New Jersey, 101-104, 2008.
- Ulbricht M., *Advanced Functional Polymer Membranes*, *Polymer*, **47**, 2217-2262, 2006.
- Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.R.M., and Li K., Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1-27, 2011.
- Sedaghat M., Yegani R., Jafarzadeh Y., and Tavakoli A., The Effect of LiCl and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 301-311, 2015.
- Nunes S.P. and Peinemann K.V., *Membranes for Water Treatment*, Wiley-VCH, Weinheim, 11-36, 2010.
- Balta S., Sotto A., Luis P., Benea L., Van der Bruggen B., and Kim J., A New Outlook on Membrane Enhancement with Nanoparticles: The Alternative of ZnO, *J. Membr. Sci.*, **389**, 155-161, 2012.
- Hilal N., Ogunbiyi O.O., Miles N.J., and Nigmatullin R., Methods Employed for Control of Fouling in MF and UF Membranes: A Comprehensive Review, *Separ. Sci. Technol.*, **40**, 1957-2005, 2005.
- Rahimpour A., Madaeni S.S., Taheri A.H., and Mansourpanah Y., Coupling TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with UV Irradiation for Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **313**, 158-169, 2008.
- Teli S.B., Molina S., Calvo E.G., Lozano A.E., and de Abajo J., Preparation, Characterization and Antifouling Property of Polyethersulfone/PANI/PMA Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **299**, 113-122, 2012.
- Hoek E.M.V., Ghosh A.K., Huang X., Liong M., and Zink J.I., Physical-Chemical Properties, Separation Performance, and Fouling Resistance of Mixed-Matrix Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **283**, 89-99, 2011.
- Cui A., Liu Z., Xiao C., and Zhang Y., Effect of Micro-Sized SiO<sub>2</sub>-Particle on the Performance of PVDF Blend Membranes via TIPS, *J. Membr. Sci.*, **360**, 259-264, 2010.
- Liu F., Abed M.R.M., and Li K., Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Based Ultrafiltration Membranes Using Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Membr. Sci.*, **366**, 97-103, 2011.
- Bottino A., Capannelli G., and Comite A., Preparation and Characterization of Novel Porous PVDF-ZrO<sub>2</sub> Composite Membranes, *Desalination*, **146**, 35-40, 2002.
- Anadao P., Sato L.F., Montes R.R., and De Santis H.S., Polysulphone/Montmorillonite Nanocomposite Membranes: Effect of Clay Addition and Polysulphone Molecular Weight on the Membrane Properties, *J. Membr. Sci.*, **455**, 187-199, 2014.
- Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Preparation, Characterization and Fouling Analysis of ZnO/Polyethylene Hybrid Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **94**, 417-427, 2015.
- Jafarzadeh Y. and Yegani R., Analysis of Fouling Mechanisms in TiO<sub>2</sub> Embedded High Density Polyethylene Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **93**, 684-695, 2015.
- Hamzah N. and Leo C.P., Fouling Prevention in the Membrane Distillation of Phenolic-Rich Solution using Superhydrophobic PVDF Membrane Incorporated with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.* **167**, 79-87, 2016.
- Diebold U., The Surface Science of Titanium Dioxide, *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 53-223, 2003.

22. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Effects of  $\text{TiO}_2$  and ZnO Nanoparticles on the Structure and Fouling Behavior of Polyethylene Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 477-493, 2016.
23. Shi F., Ma Y., Wang P., and Sun W., Preparation and Characterization of PVDF/ $\text{TiO}_2$  Hybrid Membranes with Different Dosage of Nano- $\text{TiO}_2$ , *J. Membr. Sci.*, **389**, 522-531, 2012.
24. Mericq J.-P., Mendret J., Brosillon S., and Faur C., High Performance Membranes for Water Treatment, *Chem. Eng. Sci.*, **123**, 283-291, 2015.
25. Tewo Y.H., Ooi B.S., and Ahmad A.S., Fouling Behavior of PVDF- $\text{TiO}_2$  Mixed Matrix Membranes Applied to Humic Acid Treatment, *J. Watre Proc. Eng.*, 2016, DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.03.005.
26. Hong S. and Elimelech M., Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **132**, 159-181, 1997.
27. Bolton G., LaCasse D., and Kuriyel R., Combined Models of Membrane Fouling: Development and Application to Microfiltration and Ultrafiltration of Biological Fluids, *J. Membr. Sci.*, **277**, 75-84, 2006.
28. Rezaei H., Ashtiani F.Z., and Fouladitajar A., Effects of Operating Parameters on Fouling Mechanism and Membrane Flux in Cross-Flow Microfiltration of Whey, *Desalination*, **274**, 262-271, 2011.
29. Charfi A., Ben Amar N., and Harmand J.R.M., Analysis of Fouling Mechanisms Inanaerobic Membrane Bioreactors, *Water Res.*, **46**, 2637-2650, 2012.
30. Hermans P.H. and Bredee H.L., Principles of the Mathematical Treatment of Constant Pressure Filtration, *J. Soc. Chem. Ind.*, **55T**, 1-4, 1936.
31. Ho C.C. and Zydny A.L., A Combined Pore Blockage and Cake Filtration Model for Protein Fouling during Microfiltration, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **232**, 389-399, 2000.
32. Grace H.P., Structure and Performance of Filter Media. I. The Internal Structure of Filter Media, *AICHE J.*, **2**, 307-315, 1956.
33. Hermia J., Constant Pressure Blocking Filtration Laws- Application to Power Law Non-Newtonian Fluids, *Trans IChemE*, **60**, 183-187, 1982.
34. Li J.F., Xu Z.L., Yang H., Yu L.Y., and Liu M., Effect of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles on the Surface Morphology and Performance of Microporous PES Membrane, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 4725-4732, 2009.
35. Hamid N.A.A., Ismail A.F., Matsuura T., Zularisam A.W., Lau W.J., and Yuliwati E., Abdullah M.S., Morphological and Separation Performance Study of Polysulfone/Titanium Dioxide ( $\text{PSF}/\text{TiO}_2$ ) Ultrafiltration Membranes for Humic Acid Removal, *Desalination*, **273**, 85-92, 2011.
36. Vatanpour V., Madaeni S.S., Khataee A.R., Salehi E., Zinadini S., and Monfared H.A.,  $\text{TiO}_2$  Embedded Mixed Matrix PES Nanocomposite Membranes: Influence of Different Sizes and Types of Nanoparticles on Antifouling and Performance, *Desalination*, **292**, 19-29, 2012.
37. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Antifouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, **375**, 284-294, 2011.
38. Peng J., Su Y., Shi Q., Chen W., and Jiang Z., Protein Fouling Resistant Membrane Prepared by Amphiphilic Pegylated Polyethersulfone, *Bioresource. Technol.*, **102**, 2289-2295, 2011.
39. Liu F., Mogareh Abed M.R., and Li K., Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Based Ultrafiltration Membranes Using Nano  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *J. Membr. Sci.*, **366**, 97-103, 2011.
40. Yang Y., Zhang H., Wang P., Zheng Q., and Li J., The Influence of Nano-Sized  $\text{TiO}_2$  Fillers on the Morphologies and Properties of PSF UF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **288**, 231-238, 2007.
41. Damodar R.A., You S.J., and Chou H.H., Study the Self-cleaning, Antibacterial and Photocatalytic Properties of  $\text{TiO}_2$  Entrapped PVDF Membranes, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1321-1328, 2009.