

## Effects of TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles on the Structure and Fouling Behavior of Polyethylene Membranes

Yoones Jafarzadeh<sup>1,2</sup>, Reza Yegani<sup>1,2\*</sup>, and Marzieh Sedaghat<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: 14 March 2015, accepted: 4 August 2015

### ABSTRACT

Incorporation of inorganic nanoparticles into polymer matrices is a method to increase the hydrophilicity and to reduce fouling in polymer membranes. Among different types of inorganic nanoparticles employed in mixed matrix membranes, TiO<sub>2</sub> and ZnO play significant role in their unique physical and chemical properties. In the present work, the effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on the structure and fouling behavior of polyethylene membranes was studied. High density polyethylene (HDPE) was used as polymer and TiO<sub>2</sub> and ZnO were of nanoparticle size. Thermally induced phase separation method was used to prepare membranes and different characterization methods including (field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy (AFM), contact angle, pure water flux and mean pore radius measurements were acquired to evaluate the structure and surface of the membranes. Moreover, the performance and fouling of the membranes were studied by separating 1 wt% collagen protein solution. The results of FESEM images showed that all the membranes had leafy structure, indicating solid-liquid phase separation during membrane preparation. The results of TEM and EDX confirmed the presence of nanoparticles in the membranes. Based on the Wenzel model, contact angle of the membranes was not reduced by increasing the content of hydrophilic nanoparticle due to increased surface roughness. However, pure water flux of the membranes increased as the content of nanoparticles increased. Finally, it was shown that the incorporation of nanoparticles increased reversible fouling, flux recovery and fouling resistance of the membranes in separation of collagen protein solution due to the antifouling properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles.

#### Keywords:

polyethylene membrane,  
TiO<sub>2</sub>,  
ZnO,  
microfiltration,  
membrane fouling

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryegani@sut.ac.ir

# آثار نانوذرات $\text{TiO}_2$ و $\text{ZnO}$ بر ساختار و رفتار گرفتگی غشاهای پلی اتیلنی

یونس جعفرزاده<sup>۱</sup>، رضا یگانی<sup>۲\*</sup>، مرضیه صداقت<sup>۲</sup>

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

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۳، پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۱۳

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و هشتم، شماره ۶،  
صفحه ۴۹۳-۴۷۷، ۱۳۹۴  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

از روش‌های مؤثر برای افزایش آبدوستی غشاهای پلیمری و کاهش گرفتگی آنها، گنجاندن نانوذرات معدنی در ماتریس غشاهای پلیمری است. از میان نانوذرات معدنی متعددی که در ساخت غشاهای پلیمری ماتریس آمیخته استفاده می‌شوند،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی خاص از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در پژوهش حاضر، اثر نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  بر ساختار و رفتار گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی پلی اتیلنی بررسی شد. از پلی اتیلن پرچگالی به عنوان پلیمر و از  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  به عنوان نانوذرات معدنی استفاده شد. غشاها با استفاده از روش جدایی فاز با القای گرمایی ساخته شدند و از روش‌های مختلف شامل EDX، TEM، FESEM، AFM، اندازه‌گیری زاویه تماس، اندازه‌گیری شار آب خالص و شعاع متوسط حفره‌ها برای تعیین مشخصات ساختاری و سطحی غشاها استفاده شد. افزون بر این، عملکرد غشاها در جداسازی محلول ۱٪ وزنی کلاژن بررسی و به طور هم‌زمان پدیده گرفتگی غشاها به کمک پروتئین کلاژن به طور کامل مطالعه شد. تصاویر FESEM نشان داد، تمام غشاهای ساخته شده دارای ساختار برگی شکل بوده و بنابراین سازوکار جدایی فاز در مرحله ساخت از نوع جامد-مایع است. وجود نانوذرات در ساختار غشاها با روش‌های TEM و EDX تأیید شد. مطابق با مدل Wenzel، مقدار زاویه تماس غشاهای هیبریدی به دلیل افزایش زبری سطح، کاهش چندان نیافت، اما شار آب خالص عبوری از غشاها با افزایش مقدار نانوذرات افزایش یافت. در نهایت مشخص شد، به دلیل خواص ضدگرفتگی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  مقدار گرفتگی برگشت‌پذیر، بازیابی شار و مقاومت در برابر گرفتگی به وسیله پروتئین کلاژن با افزایش مقدار نانوذرات افزایش یافت.

## واژه‌های کلیدی

غشای پلی اتیلنی،  
 $\text{TiO}_2$ ،  
 $\text{ZnO}$ ،  
میکروفیلتترکردن،  
گرفتگی غشا.

## مقدمه

پلی اتیلن به عنوان یکی از مهم ترین محصولات پتروشیمی شناخته شده، پلیمری گرمانرم است که به دلیل مقاومت شیمیایی عالی در برابر اسیدها و بازهای قوی، کاربرد فراوانی در صنایع مختلف پیدا کرده است. پلی اتیلن پلیمری نیمه بلوری است و خواص فیزیکی آن به مقدار بلورینگی، وزن مولکولی، چگالی و شاخه دار بودن زنجیر اصلی آن بستگی دارد [۱]. مقدار بلورینگی و در نتیجه مقدار مقاومت مکانیکی این ماده با کاهش شاخه های فرعی افزایش می یابد. پلی اتیلن براساس چگالی و تعداد شاخه های فرعی آن دسته بندی می شود. سه گروه اصلی پلی اتیلن عبارت از پلی اتیلن پرچگالی (HDPE)، پلی اتیلن کم چگالی (LDPE) و پلی اتیلن خطی کم چگالی (LLDPE) [۲] است. HDPE اساساً بدون شاخه فرعی است. بنابراین نیروهای بین زنجیری آن زیاد بوده و از استحکام مکانیکی زیادی برخوردار است. چگالی این پلیمر بین  $0.94 \text{ g/cm}^3$  و  $0.97 \text{ g/cm}^3$  و دمای ذوب آن بین  $108^\circ\text{C}$  تا  $129^\circ\text{C}$  گزارش شده است [۲]. همچنین، دمای انتقال شیشه ای آن حدود  $80^\circ\text{C}$  است [۳] بنابراین محدوده گسترده ای بین دماهای ذوب و انتقال شیشه ای آن کاربرد بیشتر این ماده را سبب شده است. این پلیمر در میان سایر پلی اتیلن ها از بلورینگی بیشتر و در نتیجه از استحکام مکانیکی بیشتری برخوردار است. با توجه به خواص شیمیایی و مکانیکی بیان شده، انتظار می رود، این ماده گزینه مناسبی برای ساخت غشاهای متخلخل باشد [۱].

غشاهای پلی اتیلنی معمولاً به روش جدایی فاز با القای گرمایی تهیه می شوند. بسته به نوع رقیق کننده، نوع جدایی فاز در این غشاهای می تواند جامد-مایع یا مایع-مایع باشد و بنابراین ساختار غشاهای حاصل با تغییر نوع رقیق کننده تغییر می کند. تعداد رقیق کننده های به کار رفته برای تهیه غشای پلی اتیلنی به روش جدایی فاز با القای گرمایی، بسیار محدود است که از جمله آنها می توان به پارافین مایع، فتالات ها و روغن سویا اشاره کرد [۴]. اندازه حفره ها در غشاهایی که از پلی اتیلن-فتالات ها و پلی اتیلن-روغن سویا ساخته می شوند، بزرگ تر از غشای حاصل از پلی اتیلن-پارافین مایع است. دلیل آن ناشی از رفتار فازی متفاوت رقیق کننده های مزبور است. سامانه پلی اتیلن-پارافین مایع در بیش از دمای تبلور پلیمر همواره همگن و پایدار بوده (برهم کنش مناسب) و نوع جدایی فاز آن جامد-مایع است، در حالی که جدایی فاز در سامانه های پلی اتیلن-فتالات ها و پلی اتیلن-روغن سویا از نوع مایع-مایع است [۴]. غشاهای پلی اتیلنی در صنایع مختلف جداسازی مانند میکروکروکرون، تقطیر غشایی، استخراج غشایی و تراوش تبخیری کاربرد شایان توجهی پیدا کرده اند [۵-۷]. با وجود این، تراوایی کم این غشا که ناشی از ساختار غیرقطبی و آبگریز آن

است، مانع اصلی توسعه هر چه بیشتر این غشا به ویژه در صنایع تصفیه آب و فاضلاب شده است. بنابراین امروزه مشاهده می شود، در مقایسه با غشاهای پرکاربرد مانند پلی سولفون و پلی اتر سولفون، حجم استفاده از غشاهای پلی اتیلنی در صنعت ناچیز است.

پدیده گرفتگی به عنوان مهم ترین چالش در صنایع غشایی و اصلی ترین مانع در توسعه آن برای فرایندهای مرتبط با فاز مایع شمرده می شود [۸]. گرفتگی غشا از دیدگاه های مختلفی دسته بندی شده است. از لحاظ مواد عامل گرفتگی، این پدیده به چهار دسته معدنی، آلی، میکروبی یا زیستی و ذره ای یا کلوئیدی دسته بندی می شود. از دیدگاه نوع سازوکار گرفتگی، این پدیده می تواند از نوع انسداد (blockage)، جذب یا رسوب (deposition) باشد. بر مبنای برگشت پذیری، گرفتگی غشا شامل دو نوع برگشت پذیر و برگشت ناپذیر یا تخریبی (destructive) بوده که نوع برگشت پذیر آن دارای دو نوع قابل شست و شو و غیر قابل شست و شو است. در نهایت، گرفتگی غشا را می توان براساس زمان به دو نوع آنی (prompt) و تجمعی (cumulative) دسته بندی کرد [۸-۱۰]. گرفتگی غشاهای را می توان با دو راهکار عمده کاهش داد. راهکار نخست، اصلاح و تغییر هیدرودینامیک محلول خوراک در اطراف سطح غشاست که باعث کاهش قطبش غلظتی و انتقال ذرات به فاصله ای دورتر از سطح غشا می شود. چنین تغییری را می توان با افزایش تنش برشی و ایجاد آشفتنگی و گردابه در نزدیک غشا انجام داد [۱۱]. راهکار دوم، اصلاح غشا به گونه ای است که چسبندگی عوامل گرفتگی روی سطح یا داخل حفره های غشا را کاهش دهد.

تلاش های زیادی برای افزایش مقاومت غشاهای پلیمری در برابر گرفتگی انجام شده است. به طور تجربی ثابت شده است، در فرایندهای فیلترکردن، غشاهای آبگریز به مراتب بیشتر از غشاهای آبدوست مستعد گرفتگی هستند [۱۲، ۱۳]. بنابراین هر عملی را که باعث افزایش مقدار آبدوستی غشاهای پلیمری شود، می توان به عنوان روشی برای کاهش گرفتگی و افزایش مقاومت در برابر آن در نظر گرفت. از این رو، اولین راهکاری که برای جلوگیری از گرفتگی غشا مدنظر قرار می گیرد، کاهش مقدار چسبندگی و جذب عوامل گرفتگی روی سطح تمیز غشاست، زیرا جذب اولیه این عوامل روی غشا شرایط را برای تجمع بیشتر آنها فراهم می سازد [۱۴]. بنابراین ساده ترین راه برای کاهش گرفتگی غشای پلیمری، اصلاح سطح بیرونی آن است. با وجود این، روش های اصلاح سطح بیرونی غشا با معایبی از جمله افزایش مراحل ساخت غشا و هزینه همراه است. افزون بر این، اصلاح آبدوستی غشا تنها در سطح غشا اتفاق می افتد و بنابراین حفره های داخلی همچنان در معرض گرفتگی باقی می ماند [۱۵]. به همین دلیل

پلیمری اثر زیادی بر دمای بلورینگی محلول مذاب و فرایند تبلور آن دارد [۲۲]. در این پژوهش مشخص شد، مقدار تخلخل، عبوردهی آب خالص و نیز استحکام مکانیکی غشاها با افزایش مقدار ذرات تیتانیوم دی اکسید ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. همچنین مشخص شد، پایداری ذرات معدنی در مواقعی که مقدار آن در محلول اولیه کم باشد، بیشتر است. وطن پور و همکاران [۲۳] نشان دادند، نوع و اندازه ذرات  $\text{TiO}_2$  در عملکرد غشاهای نانوفیلترکردن  $\text{PES/TiO}_2$  مؤثر است. استفاده از ذرات با اندازه بزرگتر با مشکل تجمع ذرات هنگام پخش آنها در محلول پلیمری همراه است و این موجب انسداد حفره‌ها غشای حاصل و کاهش شار عبوری از آن می‌شود. افزون بر این، هرچند تمام غشاها از آبدوستی بیشتری برخوردار بوده و مقاومت آنها در برابر گرفتگی افزایش پیدا کرده بود، اما مقدار گرفتگی غشاهای محتوی ذرات ریزتر بیشتر گزارش شده است.

نتایجی که Bae و Tak [۲۴] درباره عملکرد غشاهای  $\text{PSf/TiO}_2$  گزارش کردند، نشان داد، هم شار عبوری و هم مقدار دفع پلی اتیلن اکسید (به‌عنوان ماده آزمون دفع) غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  کمتر از غشای پلی سولفون خالص است. آنها ادعا کردند، انسداد برخی از حفره‌ها به وسیله ذرات  $\text{TiO}_2$  هنگام جدایی فاز باعث کاهش شاری عبوری می‌شود، در حین اینکه وجود برخی از حفره‌های بزرگتر نیز باعث عبور مولکول‌های پلی اتیلن اکسید شده است. با وجود این، بررسی گرفتگی غشاها نشان داد، وجود  $\text{TiO}_2$  باعث افزایش مقاومت غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  در برابر گرفتگی می‌شود که دلیل آن ناشی از اثر آبدوستی ذرات  $\text{TiO}_2$  بوده است. بنابراین به نظر می‌رسد، اضافه کردن ذرات معدنی به محلول اولیه پلیمری هر چند ممکن است، هم باعث ایجاد حفره‌های بزرگتر در سطح غشای حاصل شود و هم موجب انسداد حفره‌ها به وسیله ذرات معدنی شود، اما باعث کاهش گرفتگی غشاها نیز می‌شود.

Balta و همکاران [۱۸] اثر ذرات  $\text{ZnO}$  را روی ساختار و عملکرد غشاهای  $\text{PES}$  مطالعه کردند. آنها با مدنظر قراردادن خواص  $\text{ZnO}$  و مقایسه آن با  $\text{TiO}_2$ ، ادعا کردند، با توجه به قیمت کم  $\text{ZnO}$  نسبت به  $\text{TiO}_2$ ، افق جدیدی در غشاهای ماتریس آمیخته کاربردی در فرافیلترکردن پیش روی پژوهشگران غشایی باز شده است. غشاهای ماتریس آمیخته  $\text{PES/ZnO}$  ساخته شده نسبت به غشاهای  $\text{PES}$  از عبوردهی زیاد و کاهش کمتری در مقدار شار عبوری برخوردار بوده و مقدار دفع آنها حدود ۵۵٪ بیشتر از غشاهای  $\text{PES}$  گزارش شده است. Liang و همکاران [۱۹] نیز با مطالعه اثر ذرات  $\text{ZnO}$  روی غشاهای  $\text{PVDF}$  نشان دادند، آبدوستی غشاهای ماتریس آمیخته حاصل افزایش می‌یابد و موجب افزایش بازده بازیابی شار

می‌توان با اضافه کردن مونومرها یا پلیمرهای آبدوست به محلول اولیه پلیمری، آبدوستی توده غشا را نیز افزایش داد [۱۶،۱۷]. یکی دیگر از روش‌های مؤثر برای افزایش آبدوستی غشاهای پلیمری و کاهش گرفتگی آنها، گنجاندن نانوذرات معدنی در ماتریس غشاست که در سال‌های اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است. نانوذرات معدنی به دلیل خواص شیمی فیزیکی منحصر به فرد خود مانند خواص ضدباکتریایی، ضدعفونی‌کنندگی، کاتالیزوری و آبدوستی، کاربرد بسیار گسترده‌ای در ساخت نسل جدیدی از غشاها موسوم به غشاهای هیبریدی یا غشاهای ماتریس آمیخته پیدا کرده‌اند [۲۱-۱۵]. پژوهشگران مواد معدنی مختلفی را به‌عنوان پرکننده‌های اصلاح‌کننده آبدوستی غشاهای پلیمری استفاده کرده‌اند که از جمله آنها می‌توان به آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ )، سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ )، نانولوله کربن (CNT)، مس اکسید ( $\text{CuO}$ )، خاک رس، تیتانیوم دی‌اکسید ( $\text{TiO}_2$ )، روی اکسید ( $\text{ZnO}$ )، برخی از زئولیت‌ها مانند زئولیت نوع A و برخی از فلزات واسطه مانند نقره و آهن اشاره کرد. از میان نانوذرات معدنی متعددی که در ساخت غشاهای هیبریدی استفاده می‌شوند،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این مواد به‌عنوان دو اکسید از گروه فلزات واسطه به دلیل داشتن خاصیت نیمه‌رسانایی فلزات واسطه، قابلیت تجزیه مولکول‌های آلی به کمک نور را دارند [۱۲،۱۸].

مواد نیمه‌رسانا دو لایه الکترونی با نام‌های لایه ظرفیت و رسانش دارند. در مواد رسانا مانند آهن و مس، الکترون‌ها در لایه رسانش قرار دارند، بنابراین رسانای الکتریکی هستند. در نیمه‌رساناها الکترون‌ها در حالت عادی در لایه ظرفیت بوده و عایق هستند و برای انتقال به لایه رسانش و تبدیل به رسانا باید فاصله میان دو لایه را طی کنند. انتقال این فاصله مستلزم حدود ۶ eV انرژی است. بنابراین، اگر مواد نیمه‌رسانا در معرض نور خورشید قرار گیرند، انرژی مزبور تأمین شده و الکترون‌ها به لایه رسانش منتقل می‌شوند. انتقال الکترون به لایه رسانش موجب ایجاد حفره در لایه ظرفیت می‌شود. جفت الکترون-حفره ایجاد شده در اثر پرتودهی، می‌تواند در معرض نور خورشید جدا شود و حامل‌های بار ایجاد شده ممکن است، به سطح مهاجرت کرده و با آب و اکسیژن جذب شده واکنش دهند و گونه‌های رادیکال تولید کنند. این گونه‌ها با حمله به مولکول‌های آلی در نهایت آنها را به کربن دی‌اکسید و آب تجزیه می‌کنند [۱۲]. بنابراین  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  می‌توانند در غشاهای تصفیه آب و فاضلاب استفاده شوند و به همین دلیل مورد توجه بیشتر پژوهشگران غشایی قرار گرفته‌اند [۲۳-۱۸].

Shi و همکاران با ساخت غشای ماتریس آمیخته  $\text{PVDF/TiO}_2$  به روش TIPS نشان دادند، اضافه کردن ذرات تیتانیوم دی‌اکسید به محلول

محتوی  $0.25 \text{ g}$  نانوذرات تا  $79/00 \text{ g}$  برای غشای محتوی  $1/00 \text{ g}$  نانوذرات متغیر بود. پس از حصول محلول همگن، اجازه داده شد تا حباب‌های هوا از محلول خارج شود. سپس، مقداری از محلول همگن روی شیشه‌ای که تا دمای  $165^\circ\text{C}$  گرم شده بود، ریخته شده و با استفاده از تیغه راهنما با ضخامت  $500 \mu\text{m}$  روی شیشه کشیده شد. مجموعه شیشه و محلول پهن شده روی آن بلافاصله داخل حمام آب با دمای  $27 \pm 3^\circ\text{C}$  انداخته شد تا جدایی فاز رخ دهد. در ادامه، پس از اطمینان از جدایی فاز، غشا از روی شیشه کنده شده و به مدت  $24 \text{ h}$  داخل استون قرار داده شد تا پارافین مایع موجود در آن استخراج شود. در نهایت، غشا در هوای آزاد قرار داده شد تا استون موجود در آن خارج شود. برای ساخت غشای پلی اتیلنی خالص، مقدار  $20/00 \text{ g}$  از پلی اتیلن به همراه  $80/00 \text{ g}$  از پارافین مایع داخل بشر شیشه‌ای ریخته شد و در دمای  $165^\circ\text{C}$  به مدت  $90 \text{ min}$  همزده شد. پس از حصول محلول همگن، اجازه داده شد تا حباب‌های هوا از محلول خارج شود. سایر مراحل مشابه مراحل ساخت غشاهای محتوی نانوذرات بود.

#### میکروسکوپی الکترونی پوشی گسیل میدانی (FESEM)

برای مطالعه کیفی ساختار غشاها، از میکروسکوپ الکترونی پوشی مجهز به تفنگ الکترون گسیل میدانی مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan استفاده شد. تمام نمونه‌ها با طلا پوشش دهی و برای مشاهده سطح مقطع غشاها، نمونه‌ها پیش از پوشش طلا در نیتروژن مایع شکسته شد. برای جلوگیری از تخریب نمونه‌ها، ولتاژ تصویربرداری تمام نمونه‌ها در  $3 \text{ kV}$  تنظیم شد.

#### میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

برای بررسی دقیق تر ریزساختار برخی از غشاهای محتوی نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل CM30 ساخت شرکت Philips استفاده شد. نمونه‌های آزمون با استفاده از روش اولترامیکروتومی (ultramicrotomy) و به کمک چاقوی الماسی تهیه شد.

#### پراش انرژی پرتو X (EDX)

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

#### تجزیه گرماوزن سنجی (TGA)

برای اطمینان از پراکنش یکنواخت نانوذرات در ماتریس غشاها و نیز

از  $78\%$  برای غشاهای PVDF به  $100\%$  برای غشاهای PVDF/ZnO می‌شود. افزون بر این، این غشاها مقاومت بیشتری در برابر گرفتگی برگشت‌ناپذیر نشان داده و مقدار تراوایی آنها نیز به مقدار شایان توجهی افزایش یافته است.

با نگاهی به انبوه مقالات منتشر شده در زمینه غشاهای هیبریدی استفاده شده در صنایع فیلترکردن محلول‌ها، مشاهده می‌شود که درصد بسیار زیادی از پلیمرهایی که به عنوان ماتریس اصلی چنین غشاهایی استفاده می‌شوند، شامل سه پلیمر معروف پلی وینیلیدن فلوئورید، پلی سولفون، پلی اترسولفون و در برخی موارد سلولوز استات است. با وجود این، تاکنون هیچ پژوهشی درباره غشاهای هیبریدی با ماتریس پلی اتیلن که محتوی نانوذرات آبدوست باشد، گزارش نشده است. به همین منظور، در پژوهش حاضر غشاهای پلی اتیلنی محتوی نانوذرات  $\text{ZnO}$  و  $\text{TiO}_2$  مطالعه شدند.

## تجربی

### مواد

پلی اتیلن پرچگالی با وزن مولکولی تقریبی  $120000 \text{ g/mol}$  از شرکت پتروشیمی امیرکبیر عرضه شد. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با اندازه متوسط ذرات حدود  $21 \text{ nm}$  و  $\text{ZnO}$  با اندازه کوچک تر از  $100 \text{ nm}$  از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. پارافین مایع از شرکت Acros و هیومیک اسید از شرکت Merck تهیه شد. کلاژن پوست گاوی توسط مرکز تحقیقات مهندسی بافت دانشگاه صنعتی سهند عرضه شد و استون و آب مقطر با خلوص بیش از  $99\%$  از شرکت مجلی خریداری شد.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

#### ساخت غشاها

برای ساخت غشاهای پلی اتیلنی محتوی نانوذرات، ابتدا مقدار معینی ( $0.25 \text{ g}$ ،  $0.75 \text{ g}$  و  $1.00 \text{ g}$ ) از نانوذرات در مقدار مشخصی از پارافین مایع به کمک امواج فراصوت در دستگاه Sonopuls HD 3200 ساخت شرکت Bandelin پخش شد. هم‌زمان،  $20/00 \text{ g}$  پلی اتیلن با مقدار مشخصی از روغن معدنی مخلوط شده و در دمای  $165^\circ\text{C}$  محلول همگن پلیمری تهیه شد. در ادامه، تعلیق نانوذرات-پارافین مایع به محلول پلیمری افزوده شده و مجدداً در دمای  $165^\circ\text{C}$  همزده شد تا در نهایت محلول همگن پلیمر-پارافین مایع-نانوذرات به دست آمد. مقدار پارافین مایع در محلول بین  $79/75 \text{ g}$  برای غشای

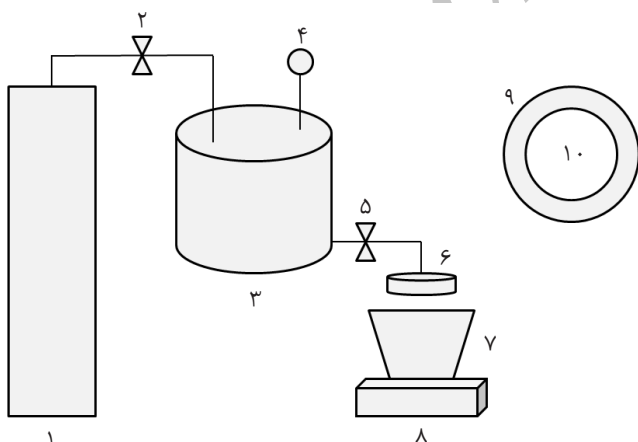
غشا (kg)،  $A$  سطح غشا ( $\text{m}^2$ ) و  $\Delta t$  مدت زمان جمع آوری آب (h) است. از هر غشا سه نمونه بررسی و مقدار متوسط نتایج گزارش شد. برای تعیین شعاع متوسط حفره‌های سطحی غشاها از روش ارائه شده مبتنی بر تراوایی آب خالص استفاده شد. در این روش، ابتدا حجم آب خالص عبور کرده از غشاها اندازه‌گیری شده و سپس براساس معادله پیشنهادی Guerout-Elford-Ferry (GEF) مطابق معادله (۲) شعاع متوسط حفره‌ها محاسبه می‌شود [۲۶]:

$$r_m = \sqrt{\frac{8\eta l Q (2.9 - 1.75\varepsilon)}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (2)$$

در این معادله،  $r_m$  شعاع متوسط حفره‌ها،  $\eta$  گرانروی 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 (۳) محاسبه شد [۲۶]:

$$\varepsilon = \frac{\rho_m}{\rho_{PE}} \quad (3)$$

در این معادله،  $\varepsilon$  تخلخل کلی،  $\rho_m$  چگالی غشا و  $\rho_{PE}$  چگالی پلی اتیلن است. از هر غشا نمونه‌ای با طول و عرض مشخص بریده شد و پس از اندازه‌گیری ضخامت آن، حجم آن معین شد. در ادامه، وزن غشا با استفاده از ترازوی چهاررقمی اندازه‌گیری و در نهایت تخلخل کلی محاسبه شد. حداقل سه نمونه از هر غشا و از بخش‌های 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.



شکل ۱- طرح کلی دستگاه تراوایی آب خالص: (۱) کپسول نیتروژن، (۲) و (۵) شیر، (۳) مخزن آب خالص، (۴) فشارسنج، (۶) مدول غشا، (۷) ظرف جمع آوری آب، (۸) ترازوی رقمی، (۹) تصویر دید از بالای مدول غشا و (۱۰) غشای داخل مدول.

تعیین مقدار نانوذرات وارد شده به روغن معدنی، از گراموزن‌سنج مدل Diamond TG/DTA ساخت شرکت Perkin Elmer بر مبنای روش گفته شده در مرجع [۲۵] استفاده شد. مقدار مشخصی از نمونه درون بوتله آلومینیمی قرار داده و به همراه بوتله مرجع داخل دستگاه قرار داده شد. سپس، دمای سامانه از  $30^\circ\text{C}$  تا  $600^\circ\text{C}$  با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  زیر جو نیتروژن افزایش داده شد. با افزایش دما، پلیمر غشا تخریب و تبخیر می‌شود و وزن باقی‌مانده مقدار نانوذرات موجود در نمونه را نشان می‌دهد. از هر غشا حداقل سه نمونه از مکان‌های مختلف بررسی شد.

### اندازه زاویه تماس

برای بررسی مقدار آبدوستی سطح غشاها از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل PGX ساخت شرکت Thwing-Albert Instrument استفاده شد. نمونه‌ها پیش از اندازه‌گیری داخل گرم‌خانه خشک شده و قطره‌های آب با حجم  $4 \mu\text{L}$  در تماس با حداقل سه نقطه مختلف در سطح هر کدام از غشاها قرار داده و میانگین آنها گزارش شد.

### میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

تصاویر شکل‌شناسی و مقدار زبری سطح غشاها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Nanosurf Mobile S ساخت شرکت Nanosurf مطالعه شد. در هر نمونه یک محدوده با ابعاد  $8 \times 8 \mu\text{m}$  تحت پویس قرار گرفت.

### شار آب خالص و شعاع متوسط حفره‌ها

مقدار شار آب خالص غشاها با استفاده از سامانه انتهابسته اندازه‌گیری شد. این سامانه شامل مخزن آب مجهز به فشارسنج و متصل به کپسول نیتروژن بود که از راه یک شیر به مدول غشایی متصل شده بود. طرحی از این سامانه در شکل ۱ نشان داده شده است. از هر غشا نمونه‌ای با قطر بیش از  $2.5 \text{ cm}$  بریده و به مدت  $5 \text{ min}$  داخل اتانول قرار داده شد تا خیس شود. پس از قراردادن نمونه داخل مدول، مخزن با آب مقطر پر شد. برای کمینه‌کردن آثار فشردگی، ابتدا فشار مخزن به طور تدریجی افزایش یافت و غشا به مدت  $30 \text{ min}$  زیر فشار  $2 \text{ bar}$  قرار گرفت. پس از آن، فشار مخزن تا  $1/4 \text{ bar}$  کاهش یافت و پس از رسیدن به حالت پایا، مقدار آب عبوری از غشا با ترازو وزن شد. مقدار شار آب خالص از معادله (۱) محاسبه شد:

$$J_0 = \frac{M_0}{A, \Delta t} \quad (1)$$

در این معادله،  $J_0$  شار آب خالص ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ )،  $M_0$  جرم آب عبوری از

## فیلتر کردن محلول کلاژن

برای ارزیابی عملکردی غشاهای ساخته شده، فیلترکردن محلول کلاژن به عنوان محلول پروتئینی مدنظر قرار گرفت. محلول خوراک از حل کردن ۱/۰۰ g پودر کلاژن در ۱ L از محلول استاندارد فسفات بافر نمکی (PBS) با غلظت ۰/۱ مولار و pH برابر ۷/۲ تهیه شد. سپس، محلول تهیه شده داخل مخزنی مشابه با دستگاه اندازه گیری شار آب خالص ریخته شد. این دستگاه از دو استوانه هم مرکز تشکیل شده که محفظه میانی به عنوان مخزن خوراک، مجهز به فشارسنج و همزن مغناطیسی بود. محفظه خارجی به عنوان ژاکت سرمایی عمل می کرد و در طول آزمون با یخ پر می شد تا از ژله ای شدن کلاژن در دمای بیش از ۴°C جلوگیری شود. خروجی مخزن خوراک با یک شیر به مدول غشایی متصل می شد و محلول داخل آن در طول آزمون با 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 تراوایی 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 داده شد و حدود ۳۰۰ min عمل فیلترکردن انجام شد. وزن محلول خروجی از غشا مرتب با ترازو اندازه گیری و مقدار شار محلول عبوری از غشا به کمک معادله (۴) محاسبه شد:

$$J(t) = \frac{M(t)}{A \cdot \Delta t} \quad (4)$$

که در آن  $J(t)$  شار محلول عبوری از غشا ( $\text{kg/m}^2\text{h}$ ) و  $M(t)$  جرم محلول عبوری از غشا ( $\text{kg}$ ) است. بدیهی است که  $M(t)$  و  $J(t)$  با گذشت زمان تغییر می کنند. در ادامه، مدول از سامانه جداسازی پروتئین جدا و به سامانه اندازه گیری شار آب خالص بسته شد تا مقدار شار آب خالص آن پس از گرفتگی اندازه گیری شود. شار آب خالص پس از گرفتگی غشا که از معادله (۱) محاسبه می شود،  $J_1$  نامیده می شود. غشا از مدول جدا شده و 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 داده شده و مجدداً داخل مدول قرار داده شد. در نهایت، مقدار شار آب خالص غشا پس از شست و شو براساس معادله (۱) 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 آنها در برابر این پدیده به دست

آورد. نسبت گرفتگی کل (total fouling ratio, TFR) غشا به شکل معادله (۵) تعریف می شود [۲۳]:

$$\text{TFR} = \left( \frac{J_0 - J_1}{J_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

این کمیت مقدار افت شار عبوری از غشا در اثر پدیده گرفتگی را نشان می دهد و هر چه مقدار آن کمتر باشد، مقدار مقاومت غشا در برابر گرفتگی بیشتر است.

نسبت گرفتگی برگشت پذیر (reversible fouling ratio, RFR) غشا برابر است با [۲۷]:

$$\text{RFR} = \left( \frac{J_2 - J_1}{J_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

مقادیر زیاد این کمیت نشان دهنده سهم بیشتر گرفتگی برگشت پذیر و سهولت بیشتر شست و شوی گرفتگی غشاست. نسبت گرفتگی برگشت ناپذیر (irreversible fouling ratio, IFR) نیز به شکل معادله (۷) تعریف می شود [۲۸]:

$$\text{IFR} = \left( \frac{J_0 - J_2}{J_0} \right) \times 100 \quad (7)$$

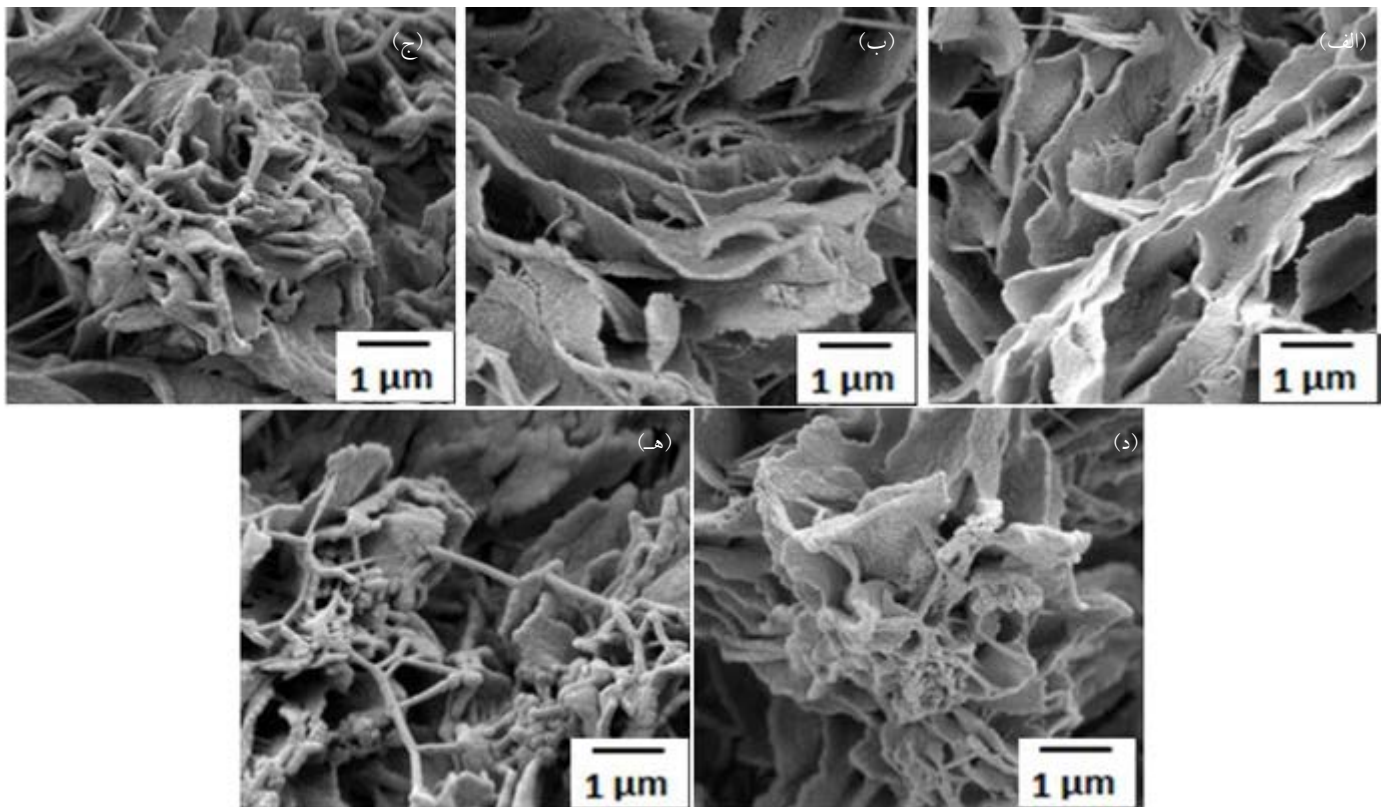
این کمیت سهم برگشت ناپذیر گرفتگی را نشان می دهد. افزون بر موارد گفته شده، کمیت بازیابی شار (flux recovery, FR) که شاخص دیگری از مقاومت غشا در برابر گرفتگی است، به شکل معادله (۸) تعریف می شود [۲۳]:

$$\text{FR} = \left( \frac{J_2}{J_0} \right) \times 100 \quad (8)$$

## نتایج و بحث

### میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی

تصاویر FESEM مربوط به سطح مقطع غشاهای هیبریدی پلی اتیلنی محتوی نانوذرات در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده است. مشخص است، 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 سازوکار جدایی فاز جامد-مایع در ترکیب درصدهای بین ۱۵ و ۵۰٪ پلی ایتلن در محلول اولیه است [۲۹]. با دقت در این تصاویر مشخص می شود، با افزایش مقدار نانوذرات در محلول اولیه، طول و پهنای لایه های پلی اتیلنی رفته رفته



شکل ۲- تصاویر FESEM سطح مقطع غشاهای پلی اتیلنی: (الف) غشای خالص و غشاهای محتوی مقادیر مختلف وزنی  $\text{TiO}_2$ ، (ب) ۰/۲۵٪، (ج) ۰/۵٪، (د) ۰/۷۵٪ و (ه) ۱٪.

در غشای محتوی ۱٪ وزنی  $\text{TiO}_2$  تجمع یافته‌اند. اندازه این دو نوع ذره تجاری خریداری شده نیز در این شکل تا حدودی قابل تشخیص است. طبق ادعای شرکت سازنده، اندازه نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  به ترتیب حدود ۲۱ و ۱۰۰ nm گزارش شده بود که نتایج TEM به ویژه اندازه نانوذرات  $\text{ZnO}$  را تأیید می‌کند. هرچند با کمی دقت بیشتر و صرف نظر از تجمع ذرات، مشاهده می‌شود که اندازه نانوذرات  $\text{TiO}_2$  نیز به عدد گفته شده نزدیک است.

### پراش انرژی پرتو X

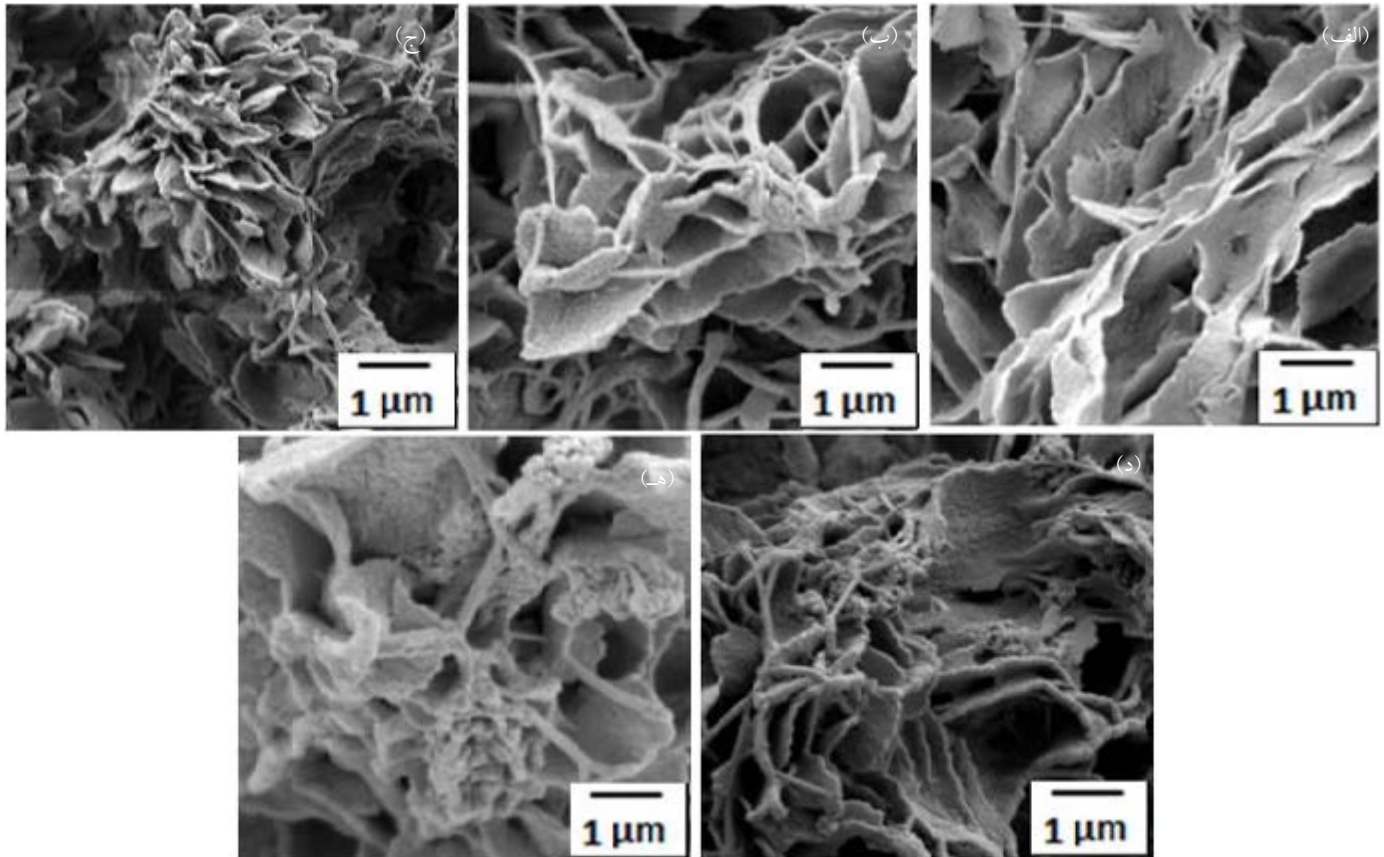
برای حصول اطمینان از وجود نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  در ماتریس غشاهای هیبریدی ساخته شده، از روش EDX استفاده شد. الگوی EDX مربوط به غشاهای پلی اتیلنی خالص و محتوی نانوذرات در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک اصلی مشاهده شده در انرژی ۰/۲۷ keV در طیف‌های هر سه غشا مربوط به عنصر کربن است [۲۴]. غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  در انرژی‌های تقریبی ۰/۵، ۴/۵ و ۵ keV سه پیک مجزا نشان می‌دهند که ناشی از وجود عنصر تیتانیوم است [۲۳] و غشاهای محتوی  $\text{ZnO}$  دارای سه پیک در انرژی‌های تقریبی ۱، ۸/۶ و ۹/۷ keV هستند که نشان‌دهنده عنصر روی است [۳۰]. تفاوت در

کاهش می‌یابد و گویچه‌های ریز کروی شکلی ظاهر می‌شوند که با میله‌هایی به هم متصل شده‌اند. تعداد این گویچه‌ها و میله‌ها با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابد. این پدیده، ناشی از اثر هسته‌زایی ناهمگن نانوذرات هنگام سرمایش محلول اولیه و تبلور زنجیرهای پلیمری است. در غیاب نانوذرات، هیچ عامل هسته‌زای ناهمگن وجود نداشته و بنابراین لایه‌های پلی اتیلنی متبلور شده در غشای پلی اتیلن خالص از یکنواختی بیشتری برخوردار هستند. در حالی که وجود نانوذرات باعث تشکیل گویچه‌ها در کنار لایه‌ها و در نتیجه به هم خوردن نظم گفته شده می‌شود.

### میکروسکوپ الکترونی عبوری

برای بررسی دقیق‌تر ریزساختار غشاها و نیز اطمینان از پخش یکنواخت نانوذرات در شبکه غشاها، از آزمون TEM استفاده شد. نتایج TEM دو نمونه از غشاهای محتوی نانوذرات شامل غشاهای محتوی ۱٪ وزنی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. اگرچه این تصاویر وجود ذرات گفته شده در ماتریس غشاها را به طور قطعی ثابت می‌کند، با وجود این مشاهده می‌شود، نانوذرات یکنواختی قابل قبولی در ماتریس غشاها ندارند و بخش شایان توجهی از آنها به ویژه





شکل ۳- تصاویر FESEM سطح مقطع غشاهای پلی اتیلنی: (الف) غشای خالص و غشاهای محتوی مقادیر مختلف وزنی  $\text{ZnO}$ ، (ب) ۰/۲۵٪، (ج) ۰/۵٪، (د) ۰/۷۵٪ و (ه) ۱٪.

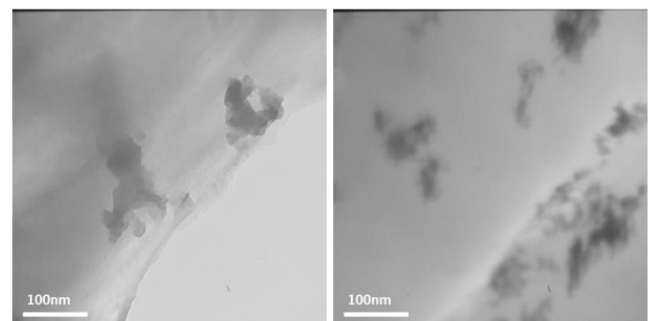
طیف‌های EDX مشاهده شده نشان‌دهنده وجود نانوذرات در ساختار غشاهای هیبریدی پلی اتیلنی است.

#### تجزیه گرمایزن سنجی

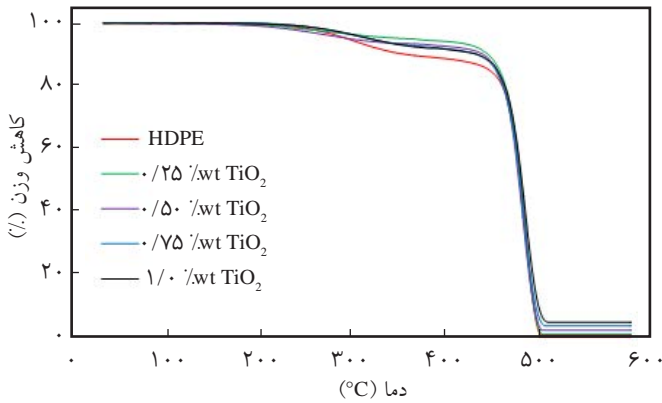
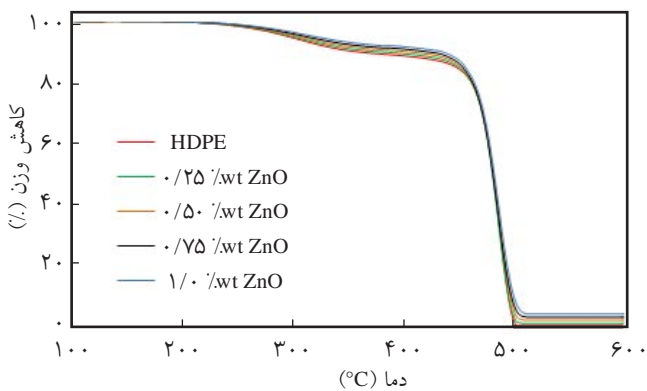
یکنواختی پخش نانوذرات در ماتریس غشاهای کامپوزیتی اهمیت ویژه‌ای دارد. زیرا پخش نشدن یکنواخت ذرات و تجمع آنها عملاً

کارایی مدنظر ذرات را کاهش می‌دهد. روش‌های کمی و کیفی متعددی برای حصول اطمینان از پراکنش یکنواخت ذرات در پلیمرها و غشاهای پلیمری وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به روش تجزیه گرمایزن سنجی TGA اشاره کرد. در این روش، از مکان‌های مختلف غشا نمونه‌هایی برداشته و مطابق روش توضیح داده شده در فصل سوم داخل دستگاه TGA قرار داده می‌شود. اگر وزن باقی مانده نمونه‌های یک غشا برابر باشد، در این حالت می‌توان نتیجه گرفت، نانوذرات در ماتریس آن غشا به‌طور یکنواخت پراکنده شده‌اند. نتایج حاصل از این روش که در آن از هر غشا حداقل سه نمونه از مکان‌های مختلف بررسی شد، در شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب برای غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  نشان داده شده است. افزون بر این، مقادیر مورد انتظار و مقادیر واقعی نانوذرات موجود در غشاها نیز در جدول‌های ۱ و ۲ گزارش شده است.

با توجه به این جداول مشاهده می‌شود، به‌عنوان مثال، برای غشای محتوی ۱٪ وزنی  $\text{TiO}_2$  مقدار باقی مانده در انتهای آزمون TGA برابر ۴/۳۳٪ است. با در نظر گرفتن اینکه محلول اولیه غشای مزبور شامل ۷۹ g روغن، ۲۰ g پلی اتیلن و ۱ g از  $\text{TiO}_2$  است، بنابراین با فرض



شکل ۴- تصاویر SEM از غشاهای محتوی نانوذرات: (الف) ۱٪ وزنی  $\text{TiO}_2$  و (ب) ۱٪ وزنی  $\text{ZnO}$

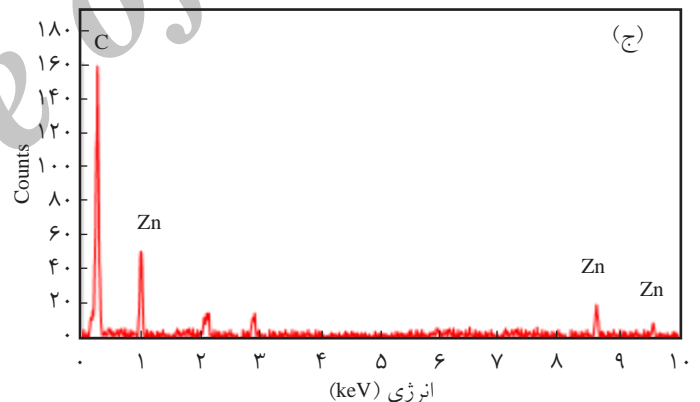
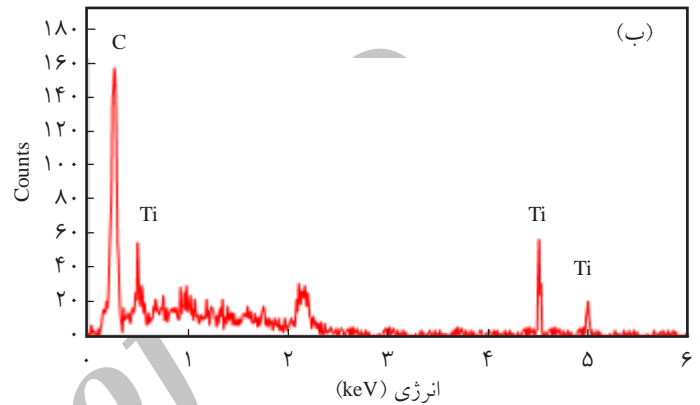
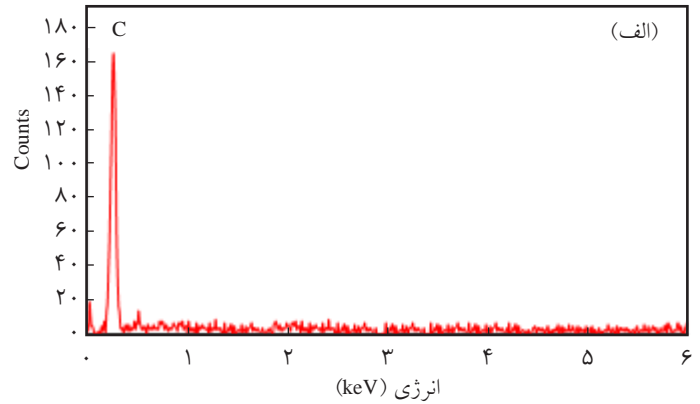
شکل ۶- دمانگاشت TGA غشاهای پلی اتیلنی خالص و محتوی  $TiO_2$ .شکل ۷- دمانگاشت TGA غشاهای پلی اتیلنی خالص و محتوی  $ZnO$ .

### زاویه تماس و میکروسکوپی نیروی اتمی

اثر نانوذرات در اندازه زاویه تماس سطح غشاهای هیبریدی ساخته شده در شکل ۸ نشان داده شده است. مقدار زاویه تماس غشای پلی اتیلنی خالص برابر  $118^\circ$  است که نشانگر آبریزبودن آن است. در حالی که زاویه تماس غشاهای هیبریدی محتوی ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵٪ وزنی تقریباً بدون تغییر بوده و تنها برای غشای محتوی ۱٪

جدول ۱- مقادیر واقعی و ایده آل نانوذرات  $TiO_2$  در غشاهای پلی اتیلنی خالص و محتوی  $TiO_2$ .

مقدار $TiO_2$ (wt.%)	مقدار $TiO_2$ موجود در غشا (wt.%)	مقدار باقی مانده از TGA (wt.%)
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۰/۲۵	۱/۲۴	۰/۵۰
۰/۵۰	۲/۴۴	۱/۷۴
۰/۷۵	۳/۶۱	۳/۱۷
۱/۰۰	۴/۷۶	۴/۳۳

شکل ۵- الگوی EDX غشاهای خالص و هیبریدی پلی اتیلنی: (الف) غشای پلی اتیلنی و غشای محتوی  $TiO_2$  (ب) و  $ZnO$  (ج)

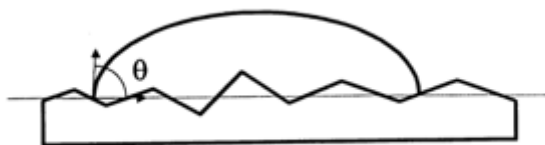
استخراج کامل روغن از غشای ساخته شده انتظار می رود، مقدار  $TiO_2$  در غشای نهایی معادل ۴/۷۶٪ وزنی باشد. بنابراین، مقدار واقعی با مقدار ایده آل اندکی متفاوت است که علت آن ناشی از شست و شو و خارج شدن ذرات از بدنه اولیه غشا در مراحل مختلف ساخت غشاست. با توجه به اینکه این نتایج از نمونه های مکانی مختلف غشا به دست آمده است، بنابراین می توان نتیجه گرفت، اولاً نانوذرات به طور یکنواخت در ماتریس غشا پخش شده اند، ثانیاً مقدار اتلاف ذرات حین مراحل مختلف ساخت غشا زیاد نیست. به شکل مشابه همین استدلال را می توان برای سایر غشاهای هیبریدی در نظر گرفت.

مایع با سطحی است که صاف، صلب، انحلال ناپذیر، واکنش ناپذیر و از لحاظ شیمیایی همگن باشد و براساس معادله Young به دست می آید. در نهایت،  $\bar{F}$  نسبت زبری متوسط بوده و به شکل نسبت سطح تماس واقعی بین جامد و مایع به سطح تصویر عمودی آن است، بنابراین مقدار آن همواره مساوی یا بزرگتر از واحد است.

واضح است، برای سطوح آبدوست  $0 \leq \theta_w \leq \frac{\pi}{2}$  و  $1 \leq \cos\theta_w \leq 0$  است. ایجاد زبری در چنین سطحی باعث ضرب یک عدد بزرگتر از واحد به  $\cos\theta_w$  و در نتیجه افزایش مقدار  $\cos\theta_w$  و کاهش مقدار  $\theta_w$  می شود. بنابراین، افزایش زبری سطوح آبدوست موجب کاهش زاویه تماس ظاهری و افزایش مقدار آبدوستی آن می شود. در مقابل، برای سطوح آبگریز  $\frac{\pi}{2} \leq \theta_w \leq \pi$  و  $0 \leq \cos\theta_w \leq -1$  است. ایجاد زبری در چنین سطحی باعث ضرب یک عدد بزرگتر از واحد به  $\cos\theta_w$  و در نتیجه افزایش مقدار  $\cos\theta_w$  در جهت منفی و افزایش مقدار  $\theta_w$  از  $\frac{\pi}{2}$  به سمت  $\pi$  می شود. بنابراین، افزایش زبری سطوح آبگریز موجب افزایش زاویه تماس ظاهری و افزایش مقدار آبگریزی آن می شود.

به طور عملی ثابت شده است، وجود نانوذرات معدنی در ماتریس غشاهای پلیمری باعث افزایش زبری سطح می شود [۳۳، ۳۴]. بنابراین انتظار می رود، افزودن نانوذرات به غشای پلی اتیلنی باعث افزایش زبری سطح شود و نتایج حاصل از روش AFM که در شکل های ۱۰ تا ۱۳ نشان داده شده است، مؤید این مطلب است. با دقت در این شکل ها مشاهده می شود، مقدار زبری سطح غشاهای هیبریدی با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می یابد. بنابراین، عدم تغییر محسوس زاویه تماس غشاهای هیبریدی را می توان براساس زبری سطح توضیح داد. وجود نانوذرات  $\text{TiO}_2$  از یک طرف باعث افزایش زبری سطح پلی اتیلن به عنوان ماده ای آبگریز می شود و در نتیجه بنا به مدل Wenzel باعث افزایش آبگریزی و زاویه تماس آن می شود. از طرف دیگر، بنا به خاصیت آبدوستی ذرات  $\text{TiO}_2$  انتظار می رود، مقدار آبدوستی غشاها افزایش یابد. بنابراین دو عامل آبدوستی و زبری به طور متقابل عمل کرده و نتیجه آن تغییر نه چندان محسوس زاویه تماس غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  است.

نتایج مربوط به زاویه تماس غشاهای هیبریدی محتوی نانوذرات  $\text{ZnO}$  نشان می دهد، مقدار زاویه تماس از  $118^\circ$  برای غشای خالص



شکل ۹- زاویه تماس ظاهری قطره مایع با سطح زبر [۳۱].

جدول ۲- مقادیر واقعی و ایده آل نانوذرات  $\text{ZnO}$  در غشاهای پلی اتیلنی خالص و محتوی  $\text{ZnO}$

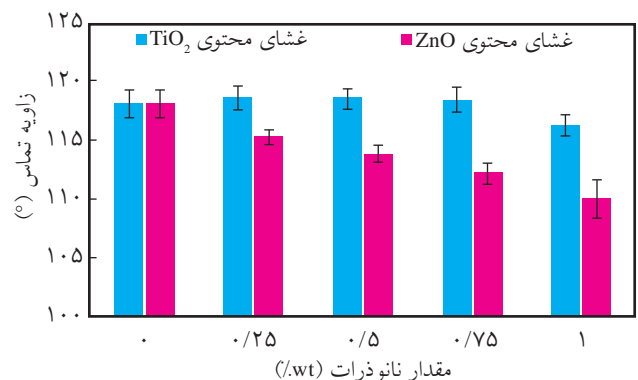
مقدار $\text{ZnO}$ (%wt)	مقدار $\text{ZnO}$ موجود در غشا (%wt)	مقدار باقی مانده از TGA (%wt)
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۰/۲۵	۱/۲۴	۱/۰۴
۰/۵۰	۲/۴۴	۲/۰۹
۰/۷۵	۳/۶۱	۳/۱۶
۱/۰۰	۴/۷۶	۴/۱۸

وزنی حدود  $2^\circ$  کاهش پیدا کرده است. بنابراین مشاهده می شود، وجود نانوذرات آبدوست  $\text{TiO}_2$  به ظاهر اثر شایان توجهی بر اندازه زاویه تماس غشاهای ساخته شده ندارد. با وجود این ثابت شده است، مقدار زاویه تماس فقط وابسته به شیمی سطح نبوده و تابع مقدار زبری سطح نیز است [۳۱].

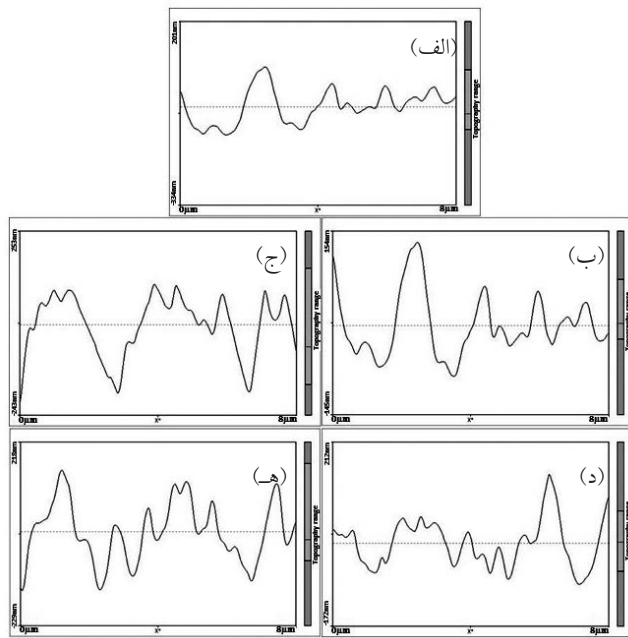
مطابق با مدل Wenzel [۳۲]، افزایش زبری سطح همواره باعث تقویت خاصیت ذاتی ترشدگی آن می شود. به عبارت دیگر، افزایش زبری سطح آبدوست همواره باعث افزایش آبدوستی آن می شود، در حالی که افزایش زبری سطوح آبگریز موجب افزایش آبگریزی آن می شود. معادله Wenzel اثر شیمی سطح و شکل شناسی آن بر اندازه زاویه تماس را به شکل زیر توصیف می کند [۳۱، ۳۲]:

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_y \quad (9)$$

در این معادله،  $\theta_w$  زاویه بین سطح ظاهری جامد زبر و صفحه تماس بر فصل مشترک مایع (آب) و سیال (هوا) است که زاویه تماس ظاهری نامیده می شود (شکل ۹).  $\theta_y$  زاویه تماس ذاتی یا زاویه قطره



شکل ۸- تغییرات زاویه تماس غشاهای هیبریدی با افزایش نانوذرات.



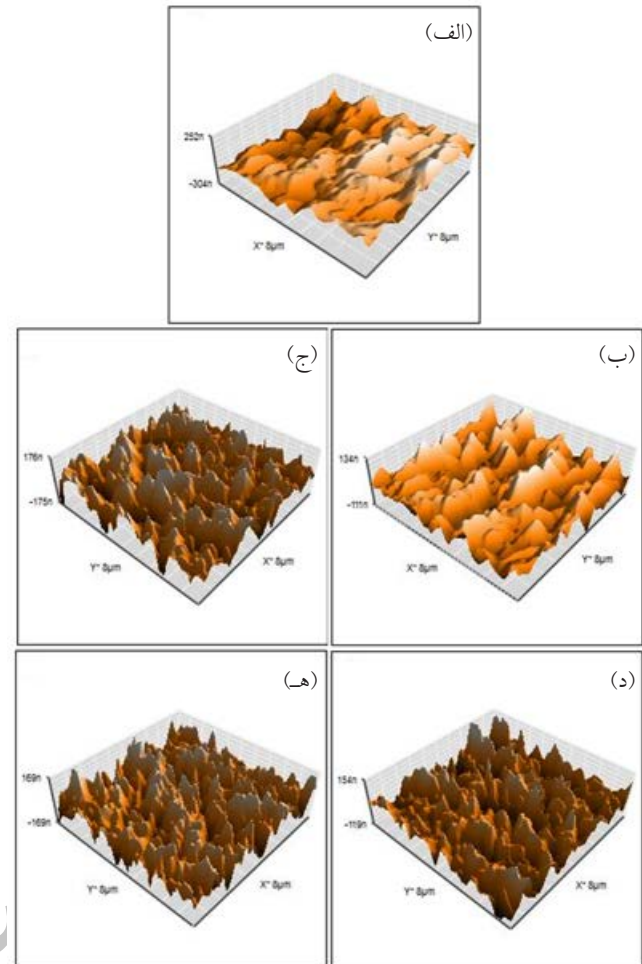
شکل ۱۱- نیم‌رخ خطی زبری سطح بیرونی غشای پلی اتیلنی: (الف) خالص و غشاهای محتوی مقادیر مختلف وزنی  $\text{TiO}_2$  (ب) ۰/۲۵٪، (ج) ۰/۵٪، (د) ۰/۷۵٪ و (ه) ۱٪.

آبدوست باعث افزایش آبدوستی غشاهای شود. بنابراین دو عامل زبری و آبدوستی به طور متقابل عمل کرده و همان طور که مشاهده شد، در غشاهای محتوی  $\text{ZnO}$  چنین به نظر می‌رسد، عامل آبدوستی از اهمیت اندکی بیشتر برخوردار بوده و باعث کاهش حدود  $8^\circ$  زاویه تماس شده است.

تفاوت در مقدار کاهش زاویه تماس غشاهای هیبریدی به وسیله ذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  را می‌توان براساس تفاوت در زبری سطوح توضیح داد. مقایسه تصاویر AFM هر دو دسته از غشاهای نشان می‌دهد، در مقداری مشخص از نانوذرات، غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  از زبری بیشتری نسبت به غشاهای محتوی  $\text{ZnO}$  برخوردار هستند. بنابراین با توجه به معادله Wenzel مقدار زبری نسبی،  $\bar{T}$ ، برای اولی بزرگ‌تر از دومی بوده و در نتیجه، زاویه تماس ظاهری،  $\theta_w$ ، غشای محتوی  $\text{TiO}_2$  بیشتر از غشای محتوی  $\text{ZnO}$  می‌شود.

#### شار آب خالص عبوری از غشاها

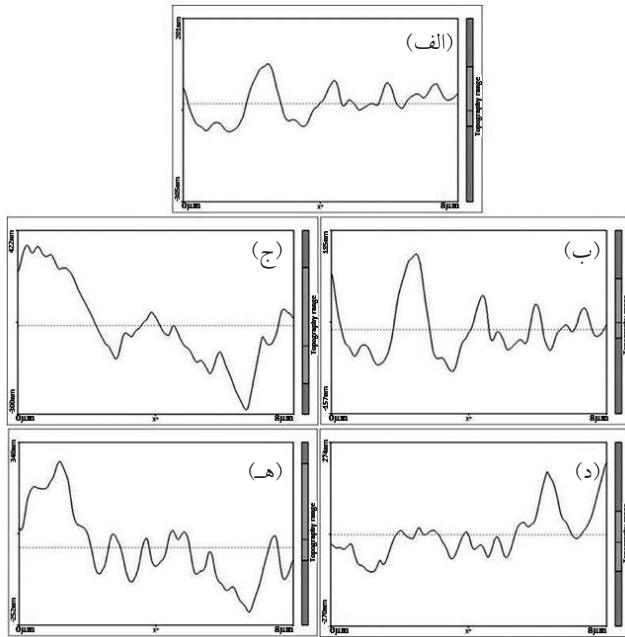
**شکل ۱۴** نشان می‌دهد، وجود نانوذرات باعث افزایش شار آب خالص عبوری از غشاهای هیبریدی می‌شود. بی‌شک  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  جزء ذرات معدنی آبدوست به‌شمار می‌روند و وجود آنها در ساختار غشاهای هیبریدی باعث جذب بیشتر آب به ساختار غشا می‌شود و مقدار شار عبوری از آن را افزایش می‌دهد. هر چند زاویه تماس



شکل ۱۰- تصاویر AFM سطح بیرونی غشای پلی اتیلنی: (الف) خالص و غشاهای محتوی مقادیر مختلف وزنی  $\text{TiO}_2$  (ب) ۰/۲۵٪، (ج) ۰/۵٪، (د) ۰/۷۵٪ و (ه) ۱٪.

پلی اتیلنی تا حدود  $110^\circ$  برای غشای محتوی ۱٪ از  $\text{ZnO}$  کاهش پیدا کرده است. بنابراین چنین به نظر می‌رسد، نانوذرات  $\text{ZnO}$  اثر نسبتاً بیشتری نسبت به نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در مقدار آبدوستی غشاهای پلی اتیلنی داشته است، هرچند مقدار کاهش زاویه کمتر از  $10^\circ$  است. اثر اندک  $\text{ZnO}$  بر زاویه تماس را می‌توان مشابه غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  و براساس زبری سطح غشاهای توضیح داد.

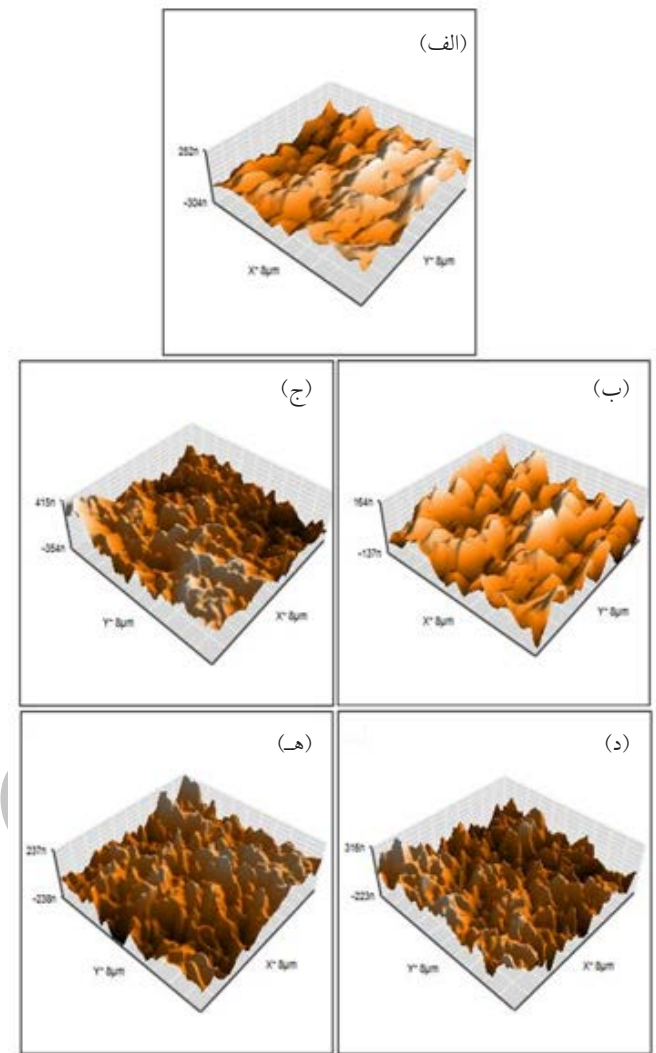
تصاویر AFM مربوط به سطح غشاهای هیبریدی محتوی نانوذرات  $\text{ZnO}$  نشان می‌دهد، وجود نانوذرات معدنی باعث ایجاد زبری در سطح غشاهای شده و مقدار زبری با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابد. بنابراین، با در نظر گرفتن پلی اتیلن به‌عنوان ماده‌ای آبگریز و بر اساس مدل Wenzel وجود  $\text{ZnO}$  به‌عنوان عامل ایجاد زبری، باعث تقویت خاصیت آبگریزی و افزایش زاویه تماس غشاهای هیبریدی می‌شود. از طرف دیگر انتظار می‌رود،  $\text{ZnO}$  به‌عنوان ماده معدنی



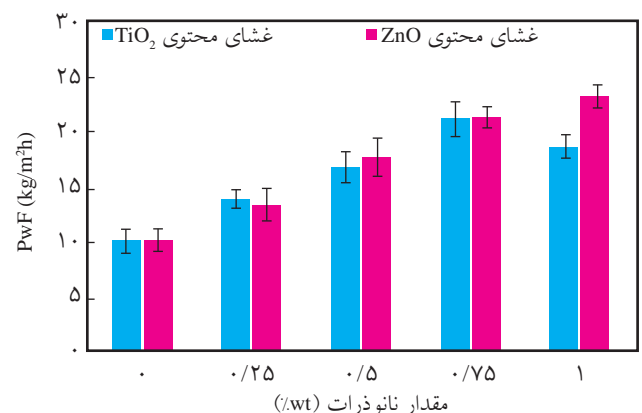
شکل ۱۳- نیم رخ خطی زبری سطح بیرونی غشاهای پلی اتیلنی: (الف) غشای خالص و غشاهای محتوی مقادیر مختلف وزنی  $\text{ZnO}$  (ب) ۰/۲۵٪، (ج) ۰/۵٪، (د) ۰/۷۵٪ و (ه) ۱٪.

غشاهای هیبریدی نشان می دهد، کاهش محسوسی مبنی بر افزایش آبدوستی غشاها مشاهده نمی شود. با وجود این، دلیل عدم تغییر محسوس در زاویه تماس به زبری ایجاد شده به وسیله نانوذرات مربوط می شود و براساس معادله Wenzel قابل توضیح است. اما آنچه بدیهی است اینکه، وجود ماده معدنی آبدوست در ساختار غشا باعث افزایش جذب و گذردهی آب از آن می شود. تنها استثنا در این باره، غشای محتوی ۱٪ وزنی  $\text{TiO}_2$  است. علت کاهش شار آب در این غشا احتمالاً مربوط به گرفتگی حفره های داخلی به وسیله کلوخه های  $\text{TiO}_2$  است. به طور کلی، با افزایش مقدار نانوذرات احتمال کلوخه شدن آنها نیز افزایش می یابد و این نتیجه در غشاهای  $\text{PVDF}/\text{TiO}_2$  نیز مشاهده شده است [۲۲].

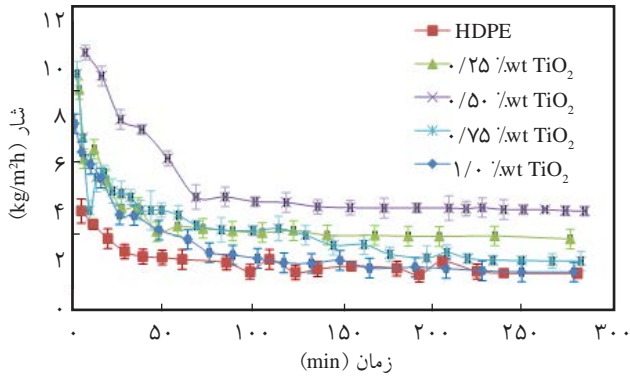
نتایج حاصل از تخمین اندازه متوسط شعاع حفره های سطحی به روش GEF برای غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  که در شکل های ۱۵ و ۱۶ نشان می دهد، با افزایش مقدار نانوذرات در غشاها، میانگین اندازه شعاع حفره های سطحی افزایش می یابد. همان طور که گفته شد، وجود نانوذرات در محلول اولیه باعث ایجاد عوامل هسته زا در زمان سرمایش شده و موجب تغییر ساختار غشا از صفحات برگی شکل یکنواخت برای پلی اتیلن خالص به ساختار برگی شکل همراه با گویچه های ریز کروی می شود. با توجه به اینکه غشاهای ساخته شده به روش TIPS دارای ساختار همسانگرد هستند، بنابراین



شکل ۱۲- تصاویر AFM سطح بیرونی غشای پلی اتیلنی: (الف) خالص و غشاهای محتوی مقادیر مختلف وزنی  $\text{ZnO}$  (ب) ۰/۲۵٪، (ج) ۰/۵٪، (د) ۰/۷۵٪ و (ه) ۱٪.



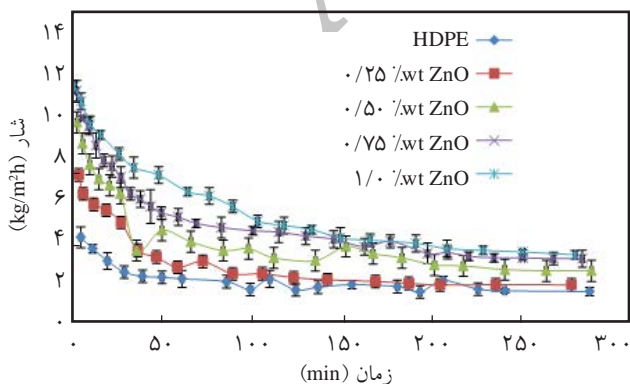
شکل ۱۴- تغییرات شار آب خالص غشاهای پلی اتیلنی محتوی نانوذرات.



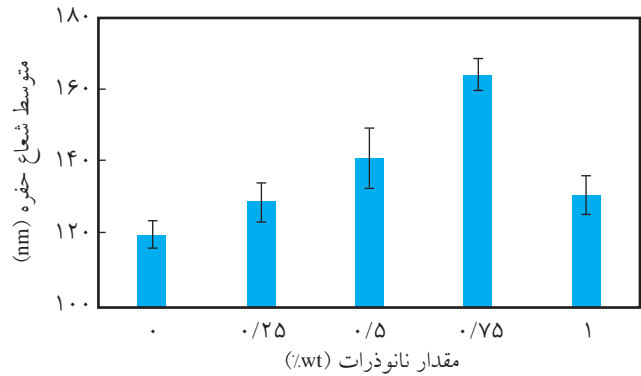
شکل ۱۷- تغییر شار-زمان غشاهای محتوی  $\text{TiO}_2$  در جداسازی محلول ۱٪ کلژن.

باعث بهبود نسبی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی می شود. داده های مربوط به غشای محتوی ۱٪ وزنی  $\text{TiO}_2$  جالب توجه است. همان طور که گفته شد، مقدار آب خالص عبوری از این غشا به دلیل کلوخه شدن نانوذرات کاهش یافته بود و انتظار می رفت، عملکرد این غشا نیز در اثر کلوخه شدن کاهش پیدا کند و نتایج فیلتر کردن محلول کلژن نیز مؤید این مطلب است.

اطلاعات بیشتر در زمینه گرفتگی غشاها را می توان براساس پارامترهای گرفتگی  $\text{RFR}$ ،  $\text{IFR}$ ،  $\text{TFR}$  و  $\text{FR}$  به دست آورد. مقادیر این پارامترها برای غشاهای ساخته شده در جدول های ۳ و ۴ خلاصه شده است. ملاحظه می شود، مقدار پارامتر  $\text{TFR}$  که معیاری از گرفتگی کلی غشاست، برای غشای خالص پلی اتیلنی بیشینه بوده و با افزایش مقدار نانوذرات کاهش می یابد. همچنین، با در نظر گرفتن هم زمان دو پارامتر  $\text{RFR}$  و  $\text{IFR}$  مشاهده می شود، سهم گرفتگی برگشت ناپذیر ( $\text{IFR}$ ) در غشاهای هیبریدی نسبت به غشای خالص کمتر بوده و مقدار آن با افزایش مقدار نانوذرات کاهش می یابد. با توجه به اینکه گرفتگی برگشت ناپذیر مهم ترین معضل در پدیده گرفتگی است، بنابراین می توان نتیجه گرفت، استفاده از نانوذرات



شکل ۱۸- تغییرات شار-زمان غشاهای محتوی  $\text{ZnO}$  در جداسازی محلول ۱٪ کلژن.

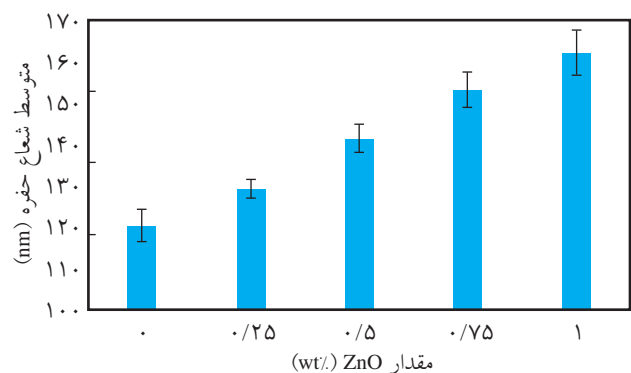


شکل ۱۵- متوسط شعاع حفره های سطحی غشاهای خالص و محتوی  $\text{TiO}_2$ .

انتظار می رود، گویچه های مزبور در طول سطح مقطع غشا و حتی نزدیک سطوح آن به طور یکنواخت وجود داشته باشند. وجود این گویچه ها باعث ایجاد تغییر در سطح غشا و در نهایت ایجاد حفره های بیشتر در آن شود. افزایش میانگین اندازه شعاع حفره های غشاهای پلیمری در اثر افزایش وجود نانوذرات در غشاهای  $\text{PES/TiO}_2$  نیز مشاهده شده است [۲۳،۳۵].

#### بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی با کلژن

رفتار شار-زمان غشاهای ساخته شده در جداسازی محلول کلژن در شکل های ۱۷ و ۱۸ نشان داده است. همان طور که مشاهده می شود، غشای خالص پلی اتیلنی در همان لحظات اولیه دچار گرفتگی شده که در نتیجه آن شار عبوری از آن به سرعت به مقداری ثابت میل می کند. این در حالی است که تقریباً در تمام غشاهای هیبریدی اولاً کاهش در مقدار شار در زمان های دیرتر اتفاق می افتد. ثانیاً مقدار نهایی شار در انتهای آزمون بیشتر از شار نهایی برای غشای خالص است. بنابراین می توان نتیجه گرفت، وجود نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  در ماتریس غشاها باعث ایجاد تأخیر در کاهش شار یا به بیان بهتر،



شکل ۱۶- متوسط شعاع حفره های سطحی غشاهای خالص و محتوی  $\text{ZnO}$ .

جدول ۴- پارامترهای گرفتگی غشاهای محتوی نانوذرات  $\text{ZnO}$  در جداسازی محلول کلاژن.

مقدار $\text{ZnO}$ (%wt)	TFR (%)	RFR (%)	IFR (%)	FR (%)
۰/۰۰	۸۸	۴۴/۸	۴۳/۲	۵۷/۸
۰/۲۵	۷۷	۴۵/۳	۳۱/۷	۶۲/۱
۰/۵۰	۶۷	۴۳/۵	۲۳/۵	۶۹/۷
۰/۷۵	۶۰	۴۷/۱	۱۲/۹	۷۴/۲
۱/۰۰	۵۴	۴۲/۰	۱۲/۰	۷۸/۳

بزرگ تر باشد، افزایش زبری نه تنها اثری بر شدت گرفتگی نخواهد داشت، بلکه شست و شو گرفتگی را نیز تسهیل می کند. با توجه به اینکه کلاژن پروتئینی با مولکول نسبتاً بزرگ به شمار می رود (حدود ۳۰۰ kDa)، بنابراین احتمال چسبندگی آن روی سطح صاف بیشتر از سطح زبر است، در نتیجه افزایش زبری سطح غشای پلی اتیلنی در اثر وجود نانوذرات مقدار گرفتگی آن با کلاژن را کاهش می دهد. به همین دلیل می توان افزایش مقدار پارامترهای RFR و FR در غشاهای محتوی نانوذرات را افزون بر خاصیت ضدگرفتگی نانوذرات، به زبری سطح غشاها مرتبط دانست. طریقی از اثر زبری سطح روی رسوب عوامل مختلف گرفتگی در شکل ۱۹ نشان داده شده است.

### نتیجه گیری

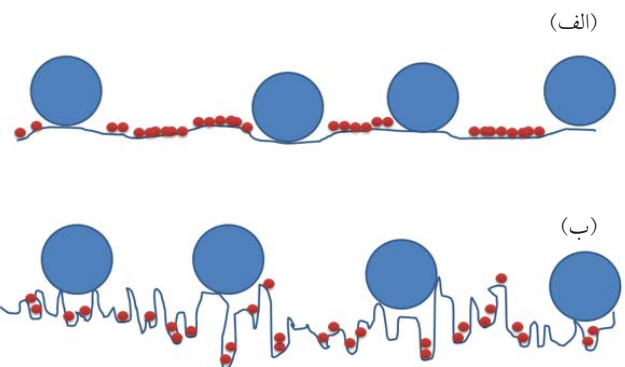
در پژوهش حاضر، غشاهای پلی اتیلنی محتوی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  با استفاده از روش جدایی فازی با القای گرمایی ساخته شدند. نتایج حاصل نشان داد، ساختار تمام غشاهای ساخته شده برگی شکل بوده و بنابراین سازوکار جدایی فاز در مرحله ساخت از نوع جامد-مایع است. وجود نانوذرات در ساختار غشاها به روش های TEM و EDX تأیید شد. هرچند انتظار می رفت، مقدار زاویه تماس غشاهای هیبریدی به دلیل وجود نانوذرات آبدوست افزایش یابد، اما نتایج به دست آمده نشان می دهد، به دلیل افزایش زبری سطحی، زاویه تماس غشاهای هیبریدی کاهش چندانی نمی یابد. افزون بر این مشاهده شد، مقدار گرفتگی برگشت پذیر و بازیابی شار غشاهای هیبریدی بیشتر از غشای پلی اتیلنی خالص بوده و مقاومت در برابر گرفتگی با کلاژن با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می یابد.

جدول ۳- پارامترهای گرفتگی غشاهای محتوی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در جداسازی محلول کلاژن.

مقدار $\text{TiO}_2$ (%wt)	TFR (%)	RFR (%)	IFR (%)	FR (%)
۰/۰۰	۸۸	۴۵/۸	۴۲/۲	۵۷/۸
۰/۲۵	۷۲	۳۷/۱	۳۴/۹	۶۴/۶
۰/۵۰	۶۹	۴۸/۵	۲۰/۵	۷۹/۷
۰/۷۵	۶۵	۴۸/۴	۱۶/۶	۸۳/۵
۱/۰۰	۶۸	۴۸/۷	۱۹/۳	۸۰/۹

می تواند عملکرد غشاهای پلی اتیلنی را در درازمدت بهبود بخشد. نتیجه یکسانی را می توان از مقایسه مقادیر پارامتر FR به دست آورد. بازیابی شار غشاهای محتوی نانوذرات بیشتر از غشای خالص است و مقدار آن با افزایش مقدار ذرات افزایش می یابد.

ممکن است، این سؤال مطرح شود که افزایش زبری سطح غشا در اثر وجود نانوذرات با کاهش گرفتگی آن منافات دارد، زیرا تجمع و رسوب عوامل گرفتگی در سطوح زبر بیشتر از سطوح صاف بوده و شست و شوی گرفتگی سطوح زبر نسبت به سطوح صاف راحت تر نیست. در پاسخ باید گفت، افزایش زبری سطح گرفتگی با عوامل با ابعاد کوچک تر و نه گرفتگی به وسیله عوامل گرفتگی با ابعاد بزرگ را تسریع می کند. به عبارت دیگر، اگر اندازه عوامل گرفتگی از زبری متوسط کوچک تر باشد، در این حالت شرایط برای تجمع و جذب بیشتر آنها در پستی های ایجاد شده روی سطح فراهم شده و شدت گرفتگی افزایش و شرایط شست و شو و رفع آن دشوارتر می شود. در حالی که اگر اندازه عوامل گرفتگی در مقایسه با زبری متوسط سطح



شکل ۱۹- اثر زبری سطح بر گرفتگی با عوامل گرفتگی بزرگ و کوچک: (الف) سطح صاف و (ب) سطح زبر.

## مراجع

1. Akbari A., *Study on the Affecting Parameters on The Micro-Structure of Fabricated Flat Plate and Hollow Fiber High Density Polyethylene Polymeric Membranes via TIPS Method*, MSc Thesis, Sahand University of Technology, Tabriz, 2011.
2. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd ed., Wiley, New York, 424-425, 2001.
3. Brandrup J., Immergut E.H., and Grulke E.A., *Polymer Handbook*, Part V, 4th ed., Wiley, New York, 126-127, 1999.
4. Park M.J. and Kim, C.K., Fabrication of Polyethylene Microporous Membranes Using Triethylolpropane Tris(2-ethylhexanoate) as a Novel Diluent by a Thermally Induced Phase Separation Process, *J. Membr. Sci.*, **449**, 127-135, 2014.
5. Petrychkovych R., Setnickova K., and Uchytel P., The Influence of Water on Butanol Isomers Pervaporation Transport Through Polyethylene Membrane, *Separat. Purificat. Technol.*, **107**, 85-90, 2013.
6. Zhan 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, 2010.
7. 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.
8. Li N.L., Fane A.G., Ho W.S.W., and Matsuura T., *Advanced Membrane Technology, and Applications*, Wiley, New Jersey, 101-104, 2008.
9. Nunes S.P. and Peinemann K.V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 11-36, 2001.
10. Noble R.D. and Stern S.A., *Membrane Separations Technology Principles and Application*, Elsevier, Amsterdam, 29-30, 2003.
11. Çulfaz P.Z., *Microstructure Hollow Fibers and Microsieves; Fabrication, Characterization and Filtration Applications*, PhD Dissertation, University of Twente, December 2010.
12. Rahimpour A., Madaeni S.S., Taheri A.H., and Mansourpanah Y., Coupling  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with UV Irradiation for Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **313**, 158-169, 2008.
13. 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.
14. Ulbricht M., *Advanced Functional Polymer Membranes*, *Polymer*, **47**, 2217-2262, 2006.
15. Hoek E.M.V., Ghosh A.K., Huang X., Liong M., and Zink J.J., Physical-chemical Properties, Separation Performance, and Fouling Resistance of Mixed-Matrix Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **283**, 89-99, 2011.
16. Rahimpour A., Madaeni S.S., Polyethersulfone (PES)/Cellulose Acetate Phthalate (CAP) Blend Ultrafiltration Membranes: Preparation, Morphology, Performance and Antifouling Properties, *J. Membr. Sci.*, **305**, 299-312, 2007.
17. Ulbricht, M., Riedel, M., Marx, U., Novel Photochemical Surface Functionalization of Polysulfone Ultrafiltration Membranes for Covalent Immobilization of Biomolecules, *J. Membr. Sci.*, **120**, 239-259, 1996.
18. Balta S., Sotto A., Luis P., Benea L., Bruggen B., and Van der, Kim J., A New Outlook on Membrane Enhancement with Nanoparticles: The Alternative of  $\text{ZnO}$ , *J. Membr. Sci.*, **389**, 155-161, 2012.
19. Liang S., Xiao K., Mo Y., and Huang X., A novel  $\text{ZnO}$  Nanoparticle Blended Polyvinylidene Fluoride Membrane for Anti-Irreversible Fouling, *J. Membr. Sci.*, **394-395**, 184-192, 2012.
20. Bottino A., Capannelli G., Comite A., Preparation and Characterization of Novel Porous PVDF- $\text{ZrO}_2$  Composite Membranes, *Desalination*, **146**, 35-40, 2002.
21. Kim J. and Bruggen B. Van der, The Use of Nanoparticles in Polymeric and Ceramic Membrane Structures: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for Water Treatment, *Env. Poll.*, **158**, 2335-2349, 2010.
22. Shi F., Ma Y., Ma J., 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.
23. 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.



24. Bae T.H. and Tak T.M., Effect of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles on Fouling Mitigation of Ultrafiltration Membranes for Activated Sludge Filtration, *J. Membr. Sci.*, **249**, 1-8, 2005.
25. Razmjou A., Mansouri J., and Chen V., The Effects of Mechanical and Chemical Modification of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles on the Surface Chemistry, Structure and Fouling Performance of PES Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **378**, 73-84, 2011.
26. Sedaghat M., Yegani R., Jafarzadeh Y., and Tavakoli A., Investigation of the Impact of the Addition of  $\text{LiCl}$  and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 301-311, 2015.
27. Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., and Astinchap B., Fabrication and Characterization of Novel Anti-fouling Nanofiltration Membrane Prepared from Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethersulfone Nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, **375**, 284-294, 2011.
28. 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.
29. 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.
30. Shen L., Bian X., Lu X., Shi L., Liu Z., Chen L., Hou Z., and Fan K., Preparation and Characterization of  $\text{ZnO}$ /Polyethersulfone (PES) Hybrid Membranes, *Desalination*, **293**, 21-29, 2012.
31. Wolansky G. and Marmur A., Apparent Contact Angles on Rough Surfaces: the Wenzel Equation Revisited, *Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.*, **156**, 381-388, 1999.
32. Wenzel R.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting By Water, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994, 1936.
33. Cui A., Liu Z., Xiao C., and Zhang Y., Effect of Micro-sized  $\text{SiO}_2$ -Particle on the Performance of PVDF Blend Membranes via TIPS, *J. Membr. Sci.*, **360**, 259-264, 2010.
34. Razmjou A., Arifin E., Dong G., Mansouri J., and Chen V., Superhydrophobic Modification of  $\text{TiO}_2$  Nanocomposite PVDF Membranes for Applications in Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **415-416**, 850-863, 2012.
35. Wu G., Gan S., Cui L., and Xu Y., Preparation and Characterization of  $\text{PES}/\text{TiO}_2$  Composite Membranes, *Appl. Surface Sci.*, **254**, 7080-7086, 2008.