



Research Article

Investigating the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Performance of Polyvinyl Chloride Membranes in the Separation of Humic Acid

Zeynab Askari¹, Parya Amirabedi^{2*}, Fatemeh Zeraatpisheh^{1*}

¹ Department of Chemistry, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

² Department of Chemical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

Received: 19 July 2023

Accepted: 27 Oct 2023

Abstract

Considering the water quality problems and the strict laws established for drinking water treatment, the need to use more effective and economical methods to remove water pollutants is felt. Meanwhile, the use of membrane processes is considered one of the most important methods to remove pollutants as best as possible. Based on this, in the current research, microporous polyvinyl chloride (PVC) membranes containing titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles were made using the nonsolvent induction phase separation method for use in humic acid separation as a model of polluted water. The obtained results showed that the membrane containing 3 wt% of nanoparticles has the highest pure water permeability with a value of 146.2 l/m²h. Also, the analysis of the results of humic acid rejection showed that the membrane with 2 wt% of nanoparticles with the smallest average radius of the surface pores had the highest separation efficiency with a value of 80%.

Keyword: Polyvinyl Chloride, Nonsolvent Induction Phase Separation, Titanium Dioxide, Water Pollutants, Humic Acid Rejection.

* p.amirabedi@bkatu.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Askari. Z, Amir Abedi. P, Zeraatpisheh. F, "Investigating the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Performance of Polyvinyl Chloride Membranes in the Separation of Humic Acid", Journal of Farayandno – Vol. 18 – No. 83, pp. 39-54, In Persian, (2023).

بررسی تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی اکسید بر عملکرد غشاهای پلی ونیل کلراید در جداسازی هیومیک اسید

زینب عسکری¹، پریا امیرعابدی²، فاطمه زراعت پیشه^{1*}

¹ گروه شیمی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، بهبهان، ایران

² گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، بهبهان، ایران

دریافت: 1402/04/28 پذیرش: 1402/08/05

چکیده

با توجه به مشکلات کیفیت آب و قوانین سخت گیرانه وضع شده برای تصفیه آب های آشامیدنی، نیاز به استفاده از روش های مؤثرتر و اقتصادی تر برای حذف آلاینده های آب حس می شود. در این بین استفاده از فرایندهای غشایی، یکی از مهم ترین روش ها برای حذف هر چه بهتر آلاینده ها محسوب می شود. بر این اساس در پژوهش حاضر، غشاهای میکرو متخلخل پلی ونیل کلراید (PVC) حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به روش جدایش فازی با القای ضدحلال جهت کاربرد در جداسازی هیومیک اسید به عنوان مدل آب آلوده ساخته شد. نتایج بدست آمده نشان داد که غشای حاوی 3 درصد وزنی از نانوذرات بیشترین میزان گذردهی آب خالص را با مقدار $146/2 \text{ l/m}^2\text{h}$ دارا می باشد. همچنین، تحلیل نتایج حاصل از مقدار پس زنی هیومیک اسید نشان داد، غشای دارای 2 درصد وزنی از نانوذرات دارای بیشترین بازده جداسازی با مقدار 80% بود.

کلمات کلیدی: پلی ونیل کلراید، القای ضدحلال، تیتانیوم دی اکسید، آلاینده های آب، پس زنی هیومیک اسید.

1- مقدمه

به طور کلی از بین مواد آلی طبیعی¹، مواد هیومیک نیمه از محتوای کربن آلی کل² موجود در آب را تشکیل می‌دهند [1]. با توجه به مشکلات کیفیت آب و قوانین سخت‌گیرانه وضع شده برای تصفیه آب‌های آشامیدنی، نیاز به استفاده از روش‌های مؤثرتر و اقتصادی‌تر برای حذف NOM حس می‌شود. در این بین استفاده از فرایند انعقاد در کنار فرایند غشایی، یکی از مهم‌ترین مراحل عمده برای حذف هر چه بهتر NOM محسوب می‌شود [2، 4].

باید توجه داشت که برای دستیابی به فرایند تصفیه‌ای با کیفیت بالا انتخاب ماده اولیه غشا بسیار مهم است. ماده پایه غشا در تعیین شار نفوذی، کیفیت جداسازی، شرایط عملیاتی و طول عمر غشا که از جمله مهم‌ترین عوامل عملکردی یک غشا هستند نقش عمده‌ای دارد [5]. در این میان غشاهای پلیمری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند و توجه زیادی را در ساخت غشاها به خود اختصاص داده‌اند. تخلخل بالا یکی از ویژگی‌های مهم و اصلی غشاهای پلیمری است. همچنین، قابلیت انتخاب‌پذیری و عبوردهی بالای این غشاها، از جمله مزایای اساسی این نوع غشاها به شمار می‌رود ولی بایستی توجه داشت که در کنار مزایای متعددی که غشاهای پلیمری دارند معایبی نیز برای این گونه از غشاها مطرح است. ضعیف بودن پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی از جمله مهم‌ترین این معایب است. بدین ترتیب به منظور انجام یک فرایند غشایی مطلوب با بازدهی بالا لازم است که مشکلات و معایبی که برای غشاهای پلیمری مطرح است برطرف گردد [6، 10].

با نگاه اجمالی به کارهای تحقیقاتی انجام گرفته در زمینه ساخت غشاهای پلیمری به‌منظور کاربرد در صنعت تصفیه آب، مشاهده می‌شود که درصد بالایی از پلیمرها و مواد اولیه مورد استفاده در این زمینه شامل موادی هستند که در داخل کشور تولید نمی‌شوند [11]. در کنار عدم تولید در داخل کشور و وارداتی بودن این مواد، قیمت بالای آن‌ها مشکلات مضاعفی را برای محققین ایرانی فراهم نموده است. بنابراین مهم‌ترین رویکرد مقاله پیش رو، استفاده از مواد اولیه پلیمری تولیدی در داخل کشور به‌منظور توسعه فناوری غشایی در زمینه تصفیه آب می‌باشد.

قسمت عمده‌ای از غشاهای پلیمری به شیوه کنترل جدایش فازي تهیه می‌شوند. برای ایجاد جدایش فازي در محلول پلیمری روش‌های مختلفی وجود دارد که از این میان می‌توان به چهار روش عمده اشاره کرد که عبارتند از: جدایش فازي ایجاد شده به واسطه حرارت³، جدایش فازي ایجاد شده به واسطه تماس با یک بخار غیرحلال⁴، جدایش فازي ایجاد شده به واسطه تبخیر حلال⁵، جدایش فازي ایجاد شده به واسطه تبادل حلال - ضدحلال⁶؛ که اختلاف موجود در میان روش‌های مذکور، از اختلاف در روش حذف حلال ناشی می‌شود. در این میان روش NIPS یکی از روش‌های مهم در فرایند ساخت غشا بشمار می‌رود. در این روش یک محلول پلیمری همگن که شامل پلیمر، حلال و در صورت نیاز انواع اضافه‌شونده و یا نانوذرات معدنی است در حمامی از ضدحلال فرو برده می‌شود. ضدحلال شروع به نفوذ به داخل محلول پلیمری و حلال شروع به نفوذ به داخل حمام می‌کند. به واسطه مبادله حلال و ضدحلال، جدایش فازي در داخل محلول پلیمری اتفاق می‌افتد و غشایی با ساختار متخلخل تشکیل می‌شود [12، 15].

¹ NOM, Natural organic matter

² TOC, Total organic carbon

³ TIPS, Thermally induced phase separation

⁴ VIPS, Vapor induced phase separation

⁵ EIPS, Evaporation induced phase separation

⁶ NIPS, Non solvent induced phase separation

لازم به ذکر است که یکی از مواد مهمی که معمولاً در تهیه محلول پلیمری استفاده می‌شوند اضافه‌شونده‌ها می‌باشند. اضافه‌شونده‌ها نقش مهمی در ساختار نهایی غشاها به ویژه در روش NIPS دارند. استفاده از آن‌ها در ویژگی‌های ساختاری مانند میزان تخلخل غشا و ویژگی‌های عملکردی آن مانند میزان عبوردهی و مقاومت مکانیکی تأثیر می‌گذارد. اضافه‌شونده‌های مختلفی در تهیه غشاها به کار می‌روند که از جمله آن‌ها می‌توان به اضافه‌شونده‌های غیرحلال، اضافه‌شونده‌های پلیمری و نمک‌ها اشاره کرد [19، 16]. در این میان، پلی اتیلن گلیکول⁷ از جمله مهم‌ترین اضافه‌شونده‌های پلیمری با وزن مولکولی بالا است که در ساخت غشاهای پلیمری بطور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به خاصیت آبدوستی این اضافه‌شونده، حضور آن در داخل محلول پلیمری باعث افزایش نفوذ غیرحلال در حمام انعقاد شده و این امر تسریع فرایند جدایش فازی را در پی خواهد داشت [20-21].

مطالعات نشان می‌دهد که احتمال گرفتگی غشاهای آبگریز بیشتر از غشاهای آبدوست در حین فرایند تصفیه می‌باشد. بدین ترتیب آبدوست کردن غشاهای پلیمری راهی برای کاهش گرفتگی این نوع غشاها محسوب می‌شود. در این میان، یکی از روش‌های موثر جهت افزایش قدرت آبدوستی غشاهای پلیمری افزودن نانوذرات معدنی آبدوست به ماتریس غشاها است [22-23].

از میان نانوذرات معدنی متعددی که در ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی استفاده می‌شود، تیتانیوم دی اکسید از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. 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 [24-25].

حقیقت و همکاران [15] غشاهای نانوکامپوزیتی PVC/TiO₂/Ag را تهیه کردند. نتایج حاصل از گذردهی آب خالص حاکی از افزایش شار از 41 L/m² h برای غشای خالص PVC به 58/6 L/m² h برای غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی 1 درصد وزنی از نانوذرات Ag/TiO₂ بود. همچنین غشاهای نانوکامپوزیتی خواص ضد رسوب و ضد باکتریایی بهتری نسبت به غشاهای خالص از خود نشان دادند. رشیدی و همکاران [26] غشاهای نانوکامپوزیتی PVC/GO-PEG را به روش جدایش فازی تهیه کردند. نتایج بدست آمده نشان داد مقاومت سایشی، خاصیت آبدوستی و خواص ضد رسوب غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشاهای خالص PVC افزایش یافت. Man و همکاران [27] با ساخت غشای نانوکامپوزیتی PVDF/TiO₂ به روش جدایش فازی به واسطه تبادل حرارتی TIPS نشان دادند که، اضافه کردن ذرات تیتانیوم دی‌اکسید به محلول پلیمری اثر زیادی بر دمای بلورینگی محلول مذاب و فرایند تبلور آن دارد. Liu و همکاران نیز [28] عملکرد غشاهای پلیمری PSf/TiO₂ را مورد بررسی قرار داده و مشاهده کردند که، هم شار عبوری و هم مقدار دفع پلی‌اتیلن‌اکسید (به‌عنوان ماده آزمون دفع) غشاهای محتوی TiO₂ کمتر از غشای پلی‌سولفون خالص است. آن‌ها ادعا کردند، انسداد برخی از حفره‌ها به‌وسیله ذرات TiO₂ هنگام جدایش فازی باعث کاهش شاری عبوری می‌شود، در حین اینکه وجود برخی از حفره‌های بزرگ‌تر نیز باعث عبور مولکول‌های پلی اتیلن اکسید شده است. همچنین در یک کار تحقیقی دیگر، Zou و همکاران [29] از نانوذرات TiO₂ در ساخت غشای پلیمری استفاده کردند. بررسی‌ها نشان داد، وجود نانوذرات TiO₂ در غشاهای نانوکامپوزیتی باعث افزایش مقاومت این نوع غشاها در برابر گرفتگی شده که دلیل آن ناشی از اثر آبدوستی نانوذرات TiO₂ بوده است. افزون بر این، جعفرزاده و همکاران [30]،

⁷ Polyethylene glycol, PEG

اثر نانوذرات TiO_2 و ZnO را بر ساختار و رفتار گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی پلی اتیلنی مورد بررسی قرار دادند. در این کار تحقیقی از پلی اتیلن با دانسیته بالا به عنوان ماده پلیمری و از TiO_2 و ZnO به عنوان نانوذرات معدنی استفاده شد. غشاهای با استفاده از روش جدایش فازي با القای حرارتی ساخته شدند و عملکرد غشاهای در جداسازی محلول یک درصد وزنی کلاژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که به دلیل خواص ضدگرفتگی نانوذرات TiO_2 و ZnO مقدار گرفتگی برگشت پذیر، بازیابی شار و مقاومت در برابر گرفتگی به وسیله پروتئین کلاژن با افزایش مقدار نانوذرات افزایش یافت.

مطالعات صورت گرفته نشان می دهد که علی رغم اهمیت زیاد غشاهای PVC در زمینه تصفیه آب، تحقیقات محدودی در مورد اصلاح سطح این نوع از غشاهای جهت فرایند مورد نظر در دسترس است. در این میان، مزایای متعدد غشاهای PVC از جمله قیمت بسیار پایین و تولید انبوه در داخل کشور و همچنین مقاومت شیمیایی و حرارتی مطلوب، جاذبه ای بود که تحقیق پیش رو را به استفاده از این نوع پلیمر در ساخت غشاهای سوق داد.

بدین ترتیب نوآوری اصلی این کار، ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی PVC حاوی نانوذرات TiO_2 و اضافه شونده پلی-اتیلن گلیکول با وزن مولکولی 6000 (PEG 6000) جهت کاربرد در جداسازی هیومیک اسید به عنوان مدل آب آلوده است. لازم به ذکر است که بر اساس بررسی های صورت گرفته تاکنون، مطالعه جامعی در زمینه ساخت غشای تخت $\text{TiO}_2/\text{PEG}/\text{PVC}$ جهت جداسازی هیومیک اسید به عنوان مدل آب آلوده صورت نگرفته است. حمام انعقاد در این تحقیق محلول 20 درصد وزنی اتانول در آب در نظر گرفته شد که سرعت جدایش فازي را تحت تأثیر قرار داد. برای ارزیابی ساختاری و عملکردی غشاهای از روش های مختلف، شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی، اندازه گیری زاویه تماس، تخلخل، شعاع متوسط حفرات، مقاومت کششی، شار آب خالص و جداسازی محلول هیومیک اسید استفاده شد.

2- مواد و روش ها

PVC به عنوان ماده به کار رفته در ساخت غشا، از شرکت پتروشیمی غدیر تهیه شد. دی متیل فرم آمید (DMF) به عنوان حلال و TiO_2 به عنوان نانوذرات از شرکت شیراز شیمی خریداری گردید. همچنین PEG 6000 به عنوان افزودنی، اتانول جهت استفاده در حمام انعقاد و ایزوبوتانول جهت انجام تست تخلخل از شرکت مرک خریداری شدند.

2-1- ساخت غشا

برای تهیه هر نمونه غشایی در ابتدا مقادیر مورد نیاز از PVC، PEG 6000، DMF و TiO_2 از طریق ترازو وزن شد. سپس بخشی از حلال (حدود 75% از آن) در یک ظرف شیشه ای ریخته شده و PVC و PEG 6000 مورد نیاز به آن اضافه گردید. به منظور همزدن مواد موجود در ظرف، از یک عدد مگنت استفاده شد. جهت افزایش سرعت همگن شدن، ظرف حاوی محلول در یک حمام روغن با دمای 50 درجه سانتیگراد قرار گرفت. حدود 24 ساعت زمان نیاز بود تا محلولی شفاف حاصل شود. پس از این مرحله نانوذرات TiO_2 در داخل حلال باقیمانده ریخته شده و حدود یک ساعت به کمک امواج فراصوت در آن پخش شدند. سپس محلول حاصل به صورت قطره قطره به محلول حاوی PVC و PEG 6000 اضافه شده و به مدت حدود یک ساعت در شرایط موجود همزده شد. سپس محلول بدست آمده در حدود یک ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا گازگیری کامل از آن صورت گیرد. پس از آن، بر روی صفحه شیشه ای ریخته شده و توسط تیغه مخصوصی روی آن شکل دهی شد. برای انجام فرایند جدایش فازي، محلول شکل دهی شده

مستقیماً وارد حمام انعقاد گردید که این حمام حاوی محلول 20 درصد وزنی اتانول در آب بود. به منظور خارج شدن حلال باقی مانده، غشاهای تهیه شده به مدت چهار شبانه روز در حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها تعویض شد. غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک شدند. در این کار تحقیقی نسبت وزنی نانوذرات به پلیمر در 4 سطح 0، 1، 2 و 3 تغییر یافت و نسبت وزن جامد (نانوذرات به اضافه پلیمر و اضافه شونده) به حلال در تمام غشاها برابر 15% در نظر گرفته شد.

2-2- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای ارزیابی ساختاری غشاهای تولید شده از دستگاه SEM با مدل ZEISS EVO18 استفاده شد. بدین منظور ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه‌ای نازک از طلا پوشش داده شده و سپس تصاویر SEM از سطح رویی و سطح مقطع غشاها تهیه گردید. لازم به ذکر است که جهت تهیه تصویر از سطح مقطع غشاها، ابتدا نمونه‌های غشایی در نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس عمل پوشش‌دهی آن‌ها با طلا صورت گرفت.

2-3- آزمون زاویه تماس (CA)

برای تعیین قدرت آبدوستی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی، آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس بکار گرفته شد. برای این منظور از دستگاهی با مدل CAG-20 Jikan استفاده گردید. برای افزایش دقت نتایج بدست آمده، برای هر نمونه سه بار آزمون انجام گرفته و میانگین آن‌ها گزارش گردید.

2-4- آزمون مقاومت کششی

میزان مقاومت کششی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی توسط دستگاه کشش مدل STM-1 بدست آمد. هر نمونه با طول هفت سانتی‌متر بریده شد. طول پنج سانتی‌متر از آن‌ها به عنوان طول موثر در نظر گرفته شد و یک سانتی‌متر از هر طرف برای محکم کردن دو طرف غشا در فک‌های دستگاه، مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تکمیل مشخصات مربوط به هر نمونه در قسمت نرم افزار دستگاه، ضخامت آن‌ها توسط ریزسنج بدست آمد. سرعت کشیده شدن در همه موارد 10(mm/s) بود. در مورد هر کدام از نمونه‌ها، آزمایش تعیین مقاومت کششی سه بار تکرار شد.

2-5- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

تصاویر شکل‌شناسی و زبری سطح غشاها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی مورد مطالعه قرار گرفت.

2-6- آزمون تعیین میزان تخلخل

این روش طبق روش استاندارد ارشمیدس برای اندازه‌گیری میزان تخلخل کلی غشاها به کار برده شد. در این روش، برای غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی، نمونه‌هایی در اندازه‌های مشخص بریده شد و سپس هر نمونه توسط ترازوی دیجیتالی وزن شد. بعد از بدست آوردن وزن خشک، نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در ایزوبوتانول قرار گرفتند تا تمام حفرات آن‌ها از ایزوبوتانول پر شود. برای هر کدام از غشاهای تهیه شده، سه عدد نمونه جهت انجام آنالیز تخلخل تهیه شد. میزان تخلخل غشاها به صورت حجم حفرات تقسیم بر حجم کل تعریف می‌شود که به صورت زیر آورده شده است [31]:

$$\varepsilon = \frac{(W_w - W_d) / \rho_w}{(W_w - W_d) / \rho_w + (W_d / \rho_p)} \times 100 \quad (1)$$

که در آن w_w جرم غشای مرطوب بر حسب g_r ، w_d جرم غشای خشک بر حسب g_r ، ρ_w دانسیته ایزوبوتانول بر حسب (g_r/cm^3) و ρ_p دانسیته PVC بر حسب (g_r/cm^3) می‌باشد. در این آزمایش فرض بر این است که همه حفرات غشا به طور کامل توسط ایزوبوتانول پر شده‌اند.

2-7- گذردهی آب خالص و شعاع متوسط حفرات

مقدار گذردهی آب خالص با استفاده از یک سامانه انتها بسته اندازه‌گیری شد. از هر غشا، نمونه‌ای با قطر 2/5 cm در داخل ماژول قرار گرفته و مخزن دستگاه با آب مقطر پر شد. پس از آن، به منظور کاهش دادن آثار فشردگی، فشار مخزن به طور تدریجی افزایش یافته تا اینکه در نهایت غشا به مدت 30 دقیقه زیر فشار 2 bar قرار گرفت. در ادامه، فشار مخزن تا 1/5 bar کاهش یافت. سرانجام گذردهی آب خالص در شرایط پایا از معادله (2) محاسبه گردید:

$$J_0 = \frac{V}{At} \quad (2)$$

که در این معادله، J_0 حجم آب عبوری در واحد زمان و V ، t و A به ترتیب حجم آب عبوری (l)، زمان گذردهی آب (h) و A مساحت سطح غشا (m^2) است.

برای تعیین شعاع متوسط حفره‌های سطحی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی از روش ارائه شده مبتنی بر گذردهی آب خالص استفاده شد. بر اساس این روش، حجم آب خالص عبور کرده از نمونه‌های غشایی اندازه‌گیری شد. سپس رابطه پیشنهادی Guerout-Elford-Ferry (GEF) مطابق معادله (3) برای محاسبه شعاع متوسط حفرات بکار گرفته شد [32-33]:

$$r_m = \sqrt{\frac{8 \ln Q (2.9 - 1.75 \epsilon)}{\epsilon A \Delta P}} \quad (3)$$

که در این معادله، r_m شعاع متوسط حفرات، ϵ ضخامت غشا، η ویسکوزیته آب خالص، Q حجم آب عبور داده شده از غشا، ϵ تخلخل کلی، A مساحت سطح غشا و ΔP فشار اعمال شده بر روی غشا است.

2-8- ارزیابی عملکردی غشاها

مقدار پس‌زنی هیومیک اسید ($R(\%)$) به وسیله غشاهای ساخته شده، با اندازه‌گیری غلظت هیومیک اسید در فاز عبوری از غشاها و بر اساس روش جذب با طیف‌سنج Bio Quest مدل CE2501، طبق معادله (4) اندازه‌گیری و محاسبه شد:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}}\right) \times 100 \quad (4)$$

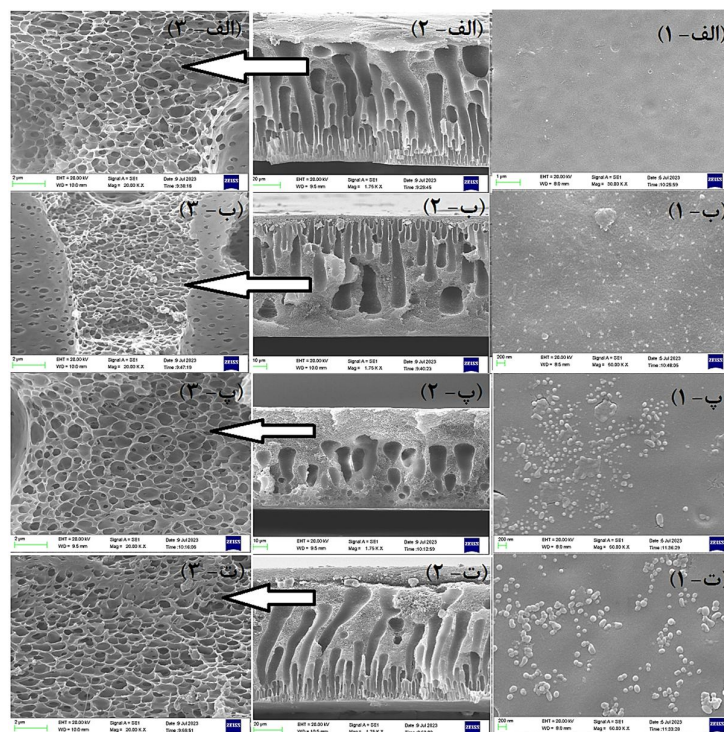
که در این معادله، C_{permeate} و C_{feed} به ترتیب غلظت هیومیک اسید در فاز عبوری از غشاها و خوراک است.

3- نتایج و بحث

3-1- نتایج آزمون SEM و تخلخل

تصاویر SEM سطح رویی و سطح مقطع نمونه‌های غشایی مختلف در شکل 1 نشان داده شده است. با دقت در نتایج می‌توان دریافت که همه غشاهای ساخته شده ساختار نامتقارن با ترکیبی از حفرات اسفنجی و حفرات انگشتی را

دارند. وجود حفرات انگشتی از برهمکنش سریع میان حلال و ضدحلال در مرحله انعقاد ناشی می‌شود. با توجه به اینکه وجود نانوذرات آبدوست TiO_2 در محلول اولیه باعث جذب بیشتر آب در مرحله انعقاد و تسریع نفوذ ضد حلال در محلول پلیمری می‌شود، انتظار می‌رود اندازه حفرات انگشتی با افزایش مقدار نانوذرات افزایش یابد. نتایج بدست آمده از کارهای پژوهشی پیشین نیز گویای تسریع فرایند تبادل حلال و ضدحلال در اثر وجود نانوذرات معدنی همچون TiO_2 در محلول پلیمری است [24, 30]. از سوی دیگر افزودن نانوذرات معدنی به محلول پلیمری باعث افزایش ویسکوزیته آن‌ها شده که این امر باعث ایجاد تأخیر در فرایند تبادل حلال و ضدحلال خواهد شد. ایجاد تأخیر در فرایند جدایش فازی از تشکیل شدن حفرات انگشتی جلوگیری به عمل خواهد آورد. بنابراین با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که وجود نانوذرات TiO_2 از یک سو باعث افزایش سرعت تبادل حلال و ضدحلال شده و از سوی دیگر بنا به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول باعث ایجاد تأخیر در فرایند جدایش فازی می‌گردد. بدین ترتیب با دقت در تصاویر SEM می‌توان دریافت که در غشای حاوی 3 درصد وزنی حضور نانوذرات باعث تسریع فرایند جدایش فازی شده که در نتیجه آن، اندازه حفرات انگشتی در ساختار غشا افزایش یافت. این در حالی بود که در غشای حاوی 1 و 2 درصد وزنی از نانوذرات افزایش ویسکوزیته، فرایند جدایش فازی را به تأخیر انداخته که در نتیجه آن اندازه حفرات انگشتی کاهش یافت. نتایج بدست آمده از آزمون تخلخل نیز گویایی این مطلب است.



شکل 1- تصاویر SEM مربوط به غشای PVC حاوی (الف) 0٪ وزنی از نانوذرات، (ب) 1٪ وزنی از نانوذرات، (پ) 2٪ وزنی از نانوذرات و (ت) 3٪ وزنی از نانوذرات؛ (1) سطح رومی و (2 و 3) سطح مقطع غشاها

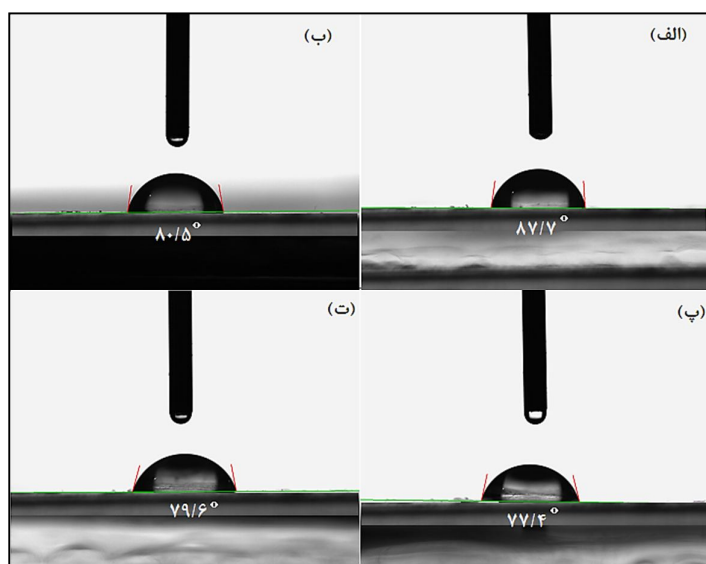
جدول 1- درصد تخلخل غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی

تخلخل (%)	غشا
84	PVC خالص
81	نانوکامپوزیتی حاوی 1٪ وزنی TiO_2
79	نانوکامپوزیتی حاوی 2٪ وزنی TiO_2
85	نانوکامپوزیتی حاوی 3٪ وزنی TiO_2

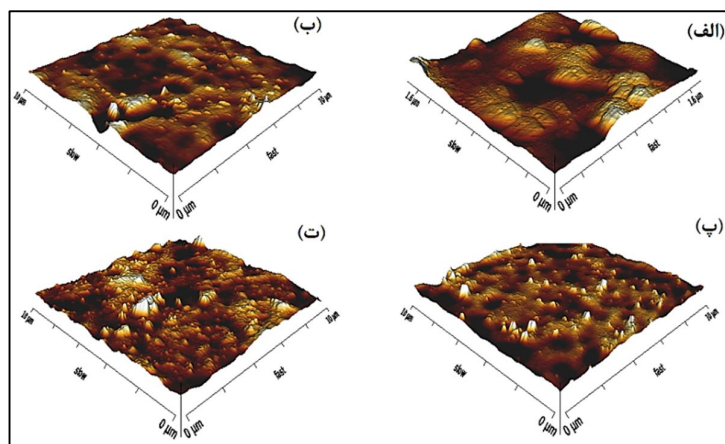
3-2- نتایج آزمون‌های CA و AFM

شکل 2 میانگین نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری زاویه تماس غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. همچنانکه از شکل برمی‌آید، اندازه زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیتی با ترکیب درصدهای مختلفی از نانوذرات TiO_2 در مقایسه با غشای خالص PVC کمتر است. یکی از دلایل اصلی کاهش اندازه زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیتی وجود نانوذرات TiO_2 و اضافه شونده PEG 6000 در سطح رویی این نوع غشاها است. نکته‌ای که در این میان حائز اهمیت می‌باشد این است که کاهش اندازه زاویه تماس در مورد غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای خالص زیاد نیست که دلیل این امر را می‌توان به افزایش زبری سطح غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت داد. به عبارت دیگر مطابق با مدل Wenzel، مقدار زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیتی به دلیل افزایش زبری سطحی، کاهش چندانی نیافت [34, 30, 24].

به منظور بررسی اثر زبری، از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده گردید. نتایج بدست آمده از آزمون AFM که در شکل 3 نشان داده شده است، حاکی از افزایش زبری سطح برای غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای خالص PVC است. در این مورد می‌توان گفت که حضور نانوذرات بر روی سطح غشاهای نانوکامپوزیتی موجب افزایش زبری سطح غشاها شده و با افزایش زبری سطح، اندازه زاویه تماس افزایش یافته است.


شکل 2- اندازه زاویه تماس مربوط به (الف) غشای خالص PVC، (ب) نانوکامپوزیتی حاوی 1٪ وزنی TiO_2 ، (پ)

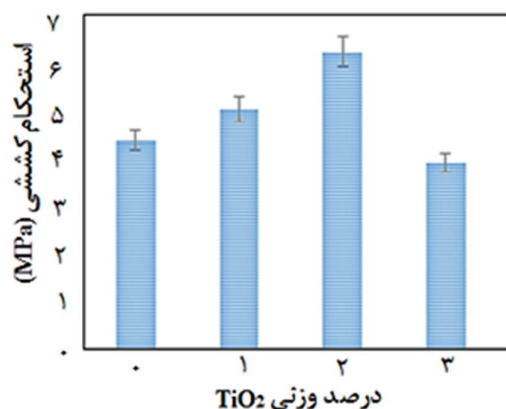
نانوکامپوزیتی حاوی 2٪ وزنی TiO_2 ، (ت) نانوکامپوزیتی حاوی 3٪ وزنی TiO_2



شکل 3- تصاویر AFM مربوط به (الف) غشای PVC خالص، (ب) نانوکامپوزیتی حاوی 1٪ TiO_2 ، (پ) نانوکامپوزیتی حاوی 2٪ TiO_2 ، (ت) نانوکامپوزیتی حاوی 3٪ TiO_2 .

3-3- بررسی استحکام مکانیکی غشاها

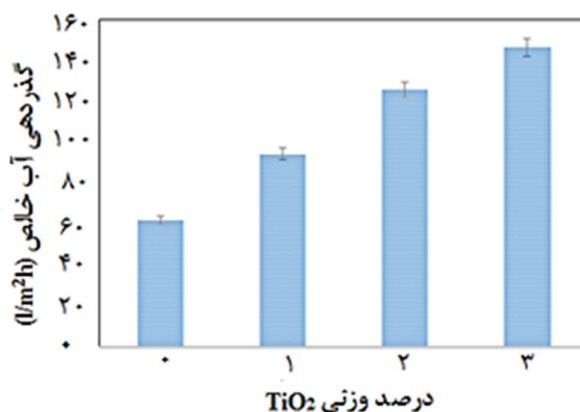
تأثیر نانوذرات TiO_2 با ترکیب درصدهای مختلف بر روی استحکام کششی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی PVC در شکل 4 نشان داده شده است. با توجه به نتایج می‌توان دریافت که وجود نانوذرات در ساختار غشاهای نانوکامپوزیتی بهبود محسوسی را در استحکام کششی این غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرده است. به طور کلی، می‌توان افزایش استحکام کششی غشاها را به اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات معدنی TiO_2 در شبکه پلیمری PVC نسبت داد. نکته حائز اهمیت در این میان اتصال خوب نانوذرات TiO_2 با غشای PVC است که افزایش مقاومت کششی غشاها را در پی داشته است. نتایج این پژوهش در زمینه بهبود استحکام کششی غشای PVC مشابه نتایج پژوهش امیرعابدی و همکاران برای غشاهای نانوکامپوزیتی PP حاوی نانوذرات سیلیکایی پیوندزنی شده با گروه عاملی متیل و گروه عاملی فلوئور است [35, 31]. نکته‌ای که باید به آن توجه داشت این است که با افزایش درصد وزنی نانوذرات از 1 تا 2، استحکام کششی غشاها افزایش یافته ولی با افزایش آن از 2 تا 3، کاهش جزئی در مقدار استحکام کششی مشاهده می‌شود. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که با افزایش غلظت نانوذرات از 2 تا 3 درصد وزنی، احتمال کلوخه شدن آن‌ها در شبکه پلیمری افزایش یافته و برهم‌کنش میان نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری ضعیف‌تر می‌گردد [36, 37].



شکل 4- نمودار اندازه استحکام کششی مربوط به غشاهای PVC حاوی درصدهای مختلفی از نانوذرات TiO_2

3-4- گذردهی آب خالص

نتایج حاصل از آزمون گذردهی آب خالص مربوط به غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی در شکل 5 نشان داده شده است. با دقت در شکل می توان دریافت که گذردهی آب خالص برای غشاهای نانوکامپوزیتی بیشتر از غشای خالص است که دلیل آن را می توان به حضور نانوذرات در سطح غشا نسبت داد که وجود آن ها موجب آبدوست شدن سطح غشا شده است. همچنین مقادیر نشان داده شده در شکل حاکی از افزایش گذردهی آب خالص با افزایش درصد وزنی نانوذرات در غشاهای نانوکامپوزیتی است. این روند بیانگر بهبود خواص غشاها به دلیل حضور نانوذرات در فرایند گذردهی آب خالص است. همانطوریکه قبلا نیز اشاره شد، مواد معدنی مانند TiO_2 به عنوان جاذب آب رفتار می کنند و وجود آن ها در محلول پلیمری می تواند باعث تسریع فرایند جدایش فازی گردد. با افزایش سرعت جدایش فازی نیز، درصد تخلخل افزایش یافته و در نتیجه این امر گذردهی آب خالص بیشتر می گردد [38]. در حقیقت غشای نانوکامپوزیتی حاوی 3 درصد وزنی از نانوذرات به دلیل داشتن تخلخل بالاتر نسبت به غشاهای نانوکامپوزیتی دیگر، از گذردهی آب بیشتری نیز برخوردار است. نکته ای که در این میان حائز اهمیت است افزایش گذردهی آب خالص برای غشای حاوی 2 درصد وزنی از نانوذرات نسبت به غشای حاوی 1 درصد وزنی از نانوذرات است، این درحالی است که درصد تخلخل غشای حاوی 1 درصد وزنی از نانوذرات نسبت به غشای حاوی 2 درصد وزنی از نانوذرات بیشتر است. دلیل این امر، افزایش خاصیت آبدوستی غشای حاوی 2 درصد وزنی از نانوذرات نسبت به گونه دیگر است که موجب افزایش گذردهی این نوع غشا شده است.

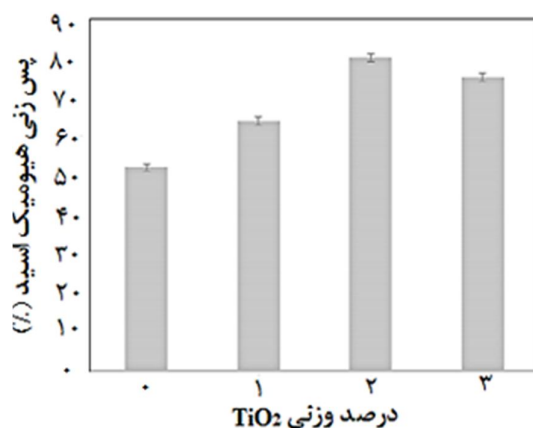


شکل 5- نمودار گذردهی آب خالص مربوط به غشاهای PVC حاوی درصدهای مختلفی از نانوذرات TiO_2 .

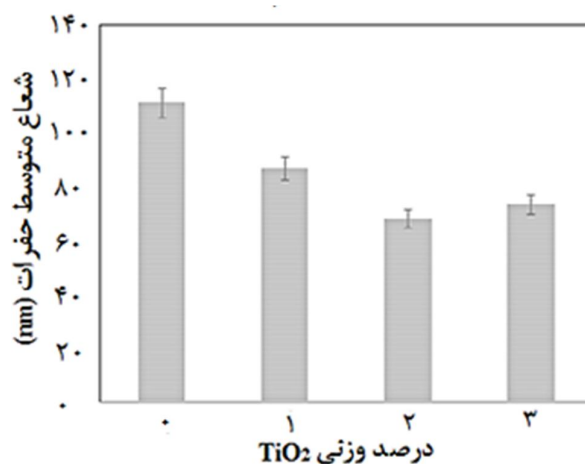
3-5- جداسازی محلول هیومیک اسید

ارزیابی عملکردی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی با جداسازی محلول هیومیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. هیومیک اسید از درشت مولکول هایی با وزن مولکولی کم تا متوسط تشکیل شده است که ساختار آن ها اجزای آلیفاتیک و آروماتیک با گروه های عاملی غالباً فنولی و کربوکسیلی هستند [39]. این مواد در گرفتگی غشاهای به کار رفته در فرایندهای فیلتراسیون غشایی نقش بسیار مهمی دارند. بدین ترتیب، بررسی مقدار حذف یا پس زنی این مواد توسط غشاهای ساخته شده معیار مناسبی برای ارزیابی عملکردی غشاها تلقی می گردد [40].

شکل 6 مقدار پس زنی هیومیک اسید را با نمونه های غشایی خالص و نانوکامپوزیتی نشان می دهد. با دقت در شکل می توان دریافت که با افزایش مقدار TiO_2 از 0 تا 2 درصد وزنی در داخل محلول پلیمری، مقدار پس زنی هیومیک اسید افزایش ولی با افزایش مقدار TiO_2 تا 3 درصد وزنی مقدار پس زنی هیومیک اسید کاهش می یابد. این پدیده را می توان بر اساس نتایج بدست آمده از شعاع متوسط حفرات سطحی توجیه کرد. شکل 7 شعاع متوسط حفرات سطحی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی را نشان می دهد. با دقت در این شکل می توان دریافت که شعاع متوسط حفرات سطحی با افزایش مقدار TiO_2 از 0 تا 2 درصد وزنی در داخل محلول پلیمری ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. مطالعات صورت گرفته نشان داد که با کاهش اندازه حفرات سطحی قابلیت عبور درشت مولکول های هیومیک اسید از غشاها کاهش یافته و در نتیجه مقدار حذف یا به عبارت دیگر، بازده جداسازی غشاها افزایش می یابد. بدین ترتیب می توان گفت که غشای دارای 2 درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 با داشتن کوچکترین شعاع متوسط حفرات سطحی دارای بیشترین بازده جداسازی با مقدار 80٪ است. جدول 2 مقایسه غشاهای مختلف در زمینه جداسازی هیومیک اسید را نشان می دهد. با مقایسه مقادیر موجود در جدول با کار پژوهشی حاضر می توان دریافت که غشای تولید شده در کنار هزینه تولید پایین و در دسترس بودن، از قابلیت جداسازی خوبی نیز برخوردار است.



شکل 6- نمودار مقدار پس زنی هیومیک اسید مربوط به غشاهای PVC حاوی درصدهای مختلفی از نانوذرات TiO_2



شکل 7- نمودار شعاع متوسط حفرات مربوط به غشاهای PVC حاوی درصدهای مختلفی از نانوذرات TiO_2

جدول 2- مقایسه غشاها در زمینه جداسازی هیومیک اسید

غشا	پس زنی هیومیک اسید (%)	مراجع
PES/GO	94/5	[1]
PEI/PEG	56	[41]
PPSU/PEI	79	[41]
HDPE	89/54	[42]
PVC/PEG/TiO ₂	80	کار حاضر

4- نتیجه گیری

غشاهای میکرو متخلخل PVC حاوی نانوذرات TiO₂ به روش جدایش فازی با روش NIPS ساخته شد. نتایج بدست آمده نشان داد، تمامی غشاها دارای ساختار نامتقارن با حفرات انگشتی بودند. همچنین وجود نانوذرات TiO₂ از یک سو باعث افزایش سرعت تبادل حلال و ضد حلال شده و از سوی دیگر بنا به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول باعث ایجاد تأخیر در فرایند جدایش فازی گردید. بطوریکه در غشاهای حاوی 3 درصد وزنی حضور نانوذرات باعث تسریع فرایند جدایش فازی شده که در نتیجه آن، اندازه حفرات انگشتی در ساختار غشا افزایش یافت. این در حالی بود که در غشای حاوی 1 و 2 درصد وزنی از نانوذرات افزایش ویسکوزیته، فرایند جدایش فازی را به تأخیر انداخته که در نتیجه آن اندازه حفرات انگشتی کاهش یافت. افزون بر این، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای نانوکامپوزیتی بهبود محسوسی را در استحکام کششی این غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرد. همچنین، نتایج بدست آمده حاکی از زیاده تر شدن گذردهی آب خالص برای غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای خالص بود که دلیل آن افزایش خاصیت آبدوستی غشاها به دلیل حضور نانوذرات TiO₂ بود. بعلاوه، تحلیل نتایج حاصل از مقدار پس زنی هیومیک اسید نشان داد، غشای دارای 2 درصد وزنی از نانوذرات TiO₂ با داشتن کوچکترین شعاع متوسط حفرات سطحی دارای بیشترین بازده جداسازی با مقدار 80٪ است.

5- منابع

- [1] M.S. Algamdi, I.H. Alsohaimi, J. Lawler, H.M. Ali, et al. "Fabrication of graphene oxide incorporated polyethersulfone hybrid ultrafiltration membranes for humic acid removal", *Separation and Purification Technology*, Vol. 223, pp. 2-17, 2019.
- [2] A.G. Fane, R. Wang, M.X. Hu, "Synthetic membranes for water purification: status and future", *Angewandte Chemie International*, 54th ed., pp. 3368-3386, 2015.
- [3] F. Senusi, M. Shahadat, S. Ismail, S.A. Hamid, "Recent advancement in membrane technology for water purification", *Modern Age Environmental Problems and their Remediation*, pp.16-147, 2018.
- [4] I. Jahan, L. Zhang, "Natural polymer-based electrospun nanofibrous membranes for wastewater treatment: A review", *Journal of Polymers and the Environment*, pp. 1-21, 2022.
- [5] M.F. Zoubeik, "Membrane Filtration System for Produced Water Treatment", *Experimental and Modeling Analyses*, The University of Regina (Canada), 2018.
- [6] J.A. Howell "Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse", *Desalination*, Vol.162, pp. 1-11, 2004.
- [7] D. Qadir, H. Mukhtar, L.K. Keong, "Mixed matrix membranes for water purification applications", *Separation & Purification Reviews*, Vol. 46, No.1, pp. 62-80, 2017.

- [8] Y. Wen, J. Yuan, X. Ma. S. Wang, Y. Liu, "Polymeric nanocomposite membranes for water treatment: a review", *Environmental Chemistry Letters*, Vol.17, pp. 1539-1551, 2019.
- [9] M. Zahid, A. Rashid, S. Akram, Z.A. Rehan, W. Razzaq, "A comprehensive review on polymeric nano-composite membranes for water treatment", *J. Member. Sci. Technolgy*, Vol. 8, No.1, pp. 1-20, 2018.
- [10] A. Giwa, M. Ahmed, S.W. Hasan, "Polymers for membrane filtration in water purification", *Polymeric Materials for Clean Wate*, pp. 167-190, 2019.
- [11] P. Pal, S. Chaurasia, S. Upadhyaya, R. Kumar, S. Sridhar, "Development of hydrogen selective microporous PVDF membrane", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 34, pp.16965-16975, 2020.
- [12] A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani, "Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment", *Journal of membrane science*, Vol. 534, pp. 18-24, 2017.
- [13] A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani, "Enhancement of antifouling and antibacterial properties of PVC hollow fiber ultrafiltration membranes using pristine and modified silver nanoparticles", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, No. 2, pp. 1764-1773, 2018.
- [14] D. Ghazanfari, D. Bastani, S. A. Mousavi, "Preparation and characterization of poly (vinyl chloride) (PVC) based membrane for wastewater treatment", *Journal of Water Process Engineering*, Vol.16, pp. 98-107, 2017.
- [15] N. Haghighat, V. Vatanpour, M. Sheydaei, Z. Nikjavan, "Preparation of a novel polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane modified with Ag/TiO₂ nanoparticle with enhanced hydrophilicity and antibacterial activities", *Separation and Purification Technology*, Vol. 237, pp. 116374, 2020.
- [16] H. Basri, A. F. Ismail, M. Aziz, " Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity", *Desalination*, Vol. 273, pp. 72-80, 2011.
- [17] Y. C. Lin, H.-H. Tseng, D.K. Wang, "Uncovering the effects of PEG porogen molecular weight and concentration on ultrafiltration membrane properties and protein purification performance", *Journal of Membrane Science*, Vol. 618, pp. 118- 729, 2021.
- [18] N. Nasrollahi, L. Ghalamchi, V. Vatanpour, "Novel polymeric additives in the preparation and modification of polymeric membranes: A comprehensive review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.109, pp. 100-124, 2022.
- [19] H. Younas, Z.U.R. Afridi, Y. Zhou, Z. Cui, "Progress and perspective of antifouling, pressure driven, flat-sheet nanocomposite, polymeric membranes in water treatment", *Journal of Membrane Science and Research*, Vol. 6, No.3, pp. 319-332, 2020.
- [20] J. Soni, N. Sahiba, A. Sethiya, "Polyethylene glycol: A promising approach for sustainable organic synthesis", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 315, pp. 113766, 2020.
- [21] W. Zhang, H. Yang, J. Wang, "Effects of inorganic nanoparticle/PEG600 composite additives on properties of chlorinated polyvinyl chloride ultrafiltration membranes", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 142, pp. 114-124, 2019.
- [22] V. Vatanpour, S. S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, B. Astinchap, "Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite", *Journal of membrane science*, vol. 375, No.1-2, pp. 284-29, 2011.
- [23] N. Ahmad, T. Mahmood, "Preparation and properties of 4-aminobenzoic acid-modified polyvinyl chloride/titanium dioxide and PVC/TiO₂ based nanocomposites membranes", *Polymers and Polymer Composites*, pp 30, 2022.
- [24] A. Behboudi, Y. Jafarzadeh, R. Yegani, "Preparation and characterization of TiO₂ embedded PVC ultrafiltration membranes", *Chemical engineering research and design*, Vol. 114, pp. 96-107, 2016.

- [25] A.T. Kuvarega, N. Khumalo, D. Dlamini, et al, "Polysulfone/N ,Pd co-doped TiO₂ composite membranes for photo catalytic dye degradation", *Separation and Purification Technology*, Vol. 191, pp. 122-133, 2018.
- [26] R. Rashidi, S. Khakpour, S. Masoumi, et al, "Effects of GO-PEG on the performance and structure of PVC ultrafiltration membranes", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 177, pp. 815-825, 2022.
- [27] H. C. Man, M. U. Abba, M. Abdulsalam, et al, "Utilization of Nano-TiO₂ as an influential additive for Complementing Separation Performance of a Hybrid PVDF-PVP Hollow Fiber: Boron removal from leachate", *Polymers*, Vol. 12, No. 11, pp. 2511, 2020.
- [28] E. Liu, W. Jing, X. Zhang, S. Du. Z. Zeng, et al, "Improved thin-film-composite forward-osmosis membrane for coal mine water purification", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 283, pp. 126011, 2022.
- [29] D. Zou, S. M. Jeon, H. W. Kim, J. Y. Bae, Y. M. Lee, "In-situ grown inorganic layer coated PVDF/PSF composite hollow fiber membranes with enhanced separation performance", *Journal of Membrane Science*, Vol. 637, pp. 119632, 2021.
- [30] Y. Jafarzadeh, R. Yegani, "Analysis of fouling mechanisms in TiO₂ embedded high density polyethylene membranes for collagen separation", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 93, pp. 684-695, 2015.
- [31] P. Amirabedi, A. Akbari, R. Yegani, S. Raveshiyan, "CO₂ Stripping from Monoethanolamine through a Polypropylene/CH₃SiO₂ Composite Hollow Fiber Membrane Contactor", *Chemical Engineering & Technology*, Vol.45, No.8, pp. 512-521, 2022.
- [32] J.-F. Li, Z.-L. Xu, H. Yang, L.-Y. Yu, M. Liu, "Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane", *Applied Surface Science*, Vol. 255, No.9, pp. 4725-4732, 2009.
- [33] V. Vatanpour, S. S. Madaeni, A. R. Khataee, et al, "TiO₂ embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: Influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance", *Desalination*, Vol. 292, pp. 19-29, 2012.
- [34] Y. Jafarzadeh, R. Yegani, M. Sedaghat, "Preparation, characterization and fouling analysis of ZnO/polyethylene hybrid membranes for collagen separation", *Chemical engineering research and design*, Vol. 94, pp. 417-427, 2015.
- [35] S. Raveshiyan, P. Amirabedi, R. Yegani, B. Pourabbas, "CO₂ absorption through PP/fSiO₂ nanocomposite hollow fiber membrane contactor", *Polyolefins Journal*, Vol. 9, No. 1, pp. 61-71, 2022.
- [36] D. Bikiaris, "Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites", *Materials*, Vol. 3, No.4, pp. 2884-2946, 2010.
- [37] T. Chang, L. R. Jensen, A. Kisliuk, R. Pipes, et al, "Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nanotube/polypropylene nanocomposite", *Polymer*, Vol. 46, No.2, pp. 439-44, 2005.
- [38] Y. Jafarzadeh, M. Mirzababaei, M. J. Shahbazi, et al, "Preparation, identification and analysis of deposition mechanisms of PVDF membranes embedded with TiO₂", *Journal of Polymer Science and Technology (Persian)*, Vol. 29, No.6, pp.558-543, 2017.
- [39] S. Hong, M. Elimelech, "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes", *Journal of membrane science*, Vol.132, No.2, pp. 159-181, 1997.
- [40] H. Song, J. Shao, J. Wang, X. Zhong, " The removal of natural organic matter with LiCl-TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis", *Desalination*, Vol. 344, pp. 412-421, 2014.



- [41] L.-L, Hwang, H. H. Tseng, J. C. Chen, "Fabrication of poly phenylsulfone/polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: The effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance", *Journal of membrane science*, Vol. 384, pp. 72-81, 2011.
- [42] A. Akbari, R. Yegani, B. Pourabbas, et al., "Fabrication and study of fouling characteristics of HDPE/PEG grafted silica nanoparticles composite membrane for filtration of Humic acid", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 109, pp. 282-296, 2016.