

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 4, pp: 144-162

An Overview of Recent Achievements in the Fabrication and Modification of Microfiltration Antifouling Membranes for Water Treatment

Sh. Pira¹, S. Nazari², A. Asadi³

1. Undergraduate Student, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran
2. PhD. Student, Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran
3. Assist. Prof., Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran
(Corresponding Author) azarasadi_88@yahoo.com & a.asadi@yu.ac.ir

(Received March. 16, 2022 Accepted June 29, 2022)

To cite this article:

Pira, Sh., Nazari, S., Asadi, A. 2022. "An overview of recent achievements in the fabrication and modification of microfiltration antifouling membranes for water treatment" Journal of Water and Wastewater, 33(4), 144-162. Doi:10.22093/wwj.2022.334359.3246. (In Persian)

Abstract

One of the most pressing challenges confronting modern civilization is the lack of enough clean water supplies. Membrane technology has emerged as a key technology for water treatment, including fresh water, salt water, and municipal or industrial wastewater treatment, owing to its energy savings, high performance efficiency, and cost-effectiveness. However, membrane fouling, resulting from a non-specific interaction between the membrane surface and fouling agents, significantly hinders the efficient utilization of membrane technology. The fabrication of antifouling membranes is a fundamental approach to dealing with fouling issues caused by various types of fouling agents. Significant progress has been made in membrane preparation techniques and modification strategies, notably in microfiltration membranes, in recent years. While outlining the key strategies for modifying antifouling microfiltration membranes, the present review highlights recent achievements in the mentioned field, which provides more details related to the fabrication and preparation techniques and enhances performance parameters of these membranes. Microfiltration nanocomposite membranes modified by blending method can be considered an emerging technology capable of converting laboratory/pilot scale to a reliable commercial technology due to their high performance efficiency and good antifouling properties among all modification methods covered in this study. While using modification techniques (blending, surface modification, interfacial polymerization, sol-gel, and electrospinning) to better manage fouling in microfiltration membranes has certain benefits in terms of boosting performance, it also has drawbacks. Therefore, further optimization of modifying methods with the aim of commercializing modified microfiltration membranes is essential.

Keywords: Water Treatment, Membrane Technology, Microfiltration, Antifouling Properties, Membrane Modification.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۴، صفحه: ۱۶۲-۱۴۴

مروری بر دستاوردهای اخیر در زمینه ساخت و اصلاح غشاهای ضد گرفتگی میکروفیلتراسیون در تصفیه آب

شکوفه پیرا^۱، صفورا نظری^۲، آذر اسدی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران،
دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران
۲- دانشجوی دکترا، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی،
دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
۳- استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران،
دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران
(نویسنده مسئول) azarasadi_88@yahoo.com

(دریافت ۱۴۰۰/۱۲/۲۵ پذیرش ۱۴۰۱/۴/۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

پیرا، ش.، نظری، ص.، اسدی، آ.، ۱۴۰۱، "مروری بر دستاوردهای اخیر در زمینه ساخت و اصلاح غشاهای ضد گرفتگی میکروفیلتراسیون در تصفیه آب" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۴)، ۱۶۲-۱۴۴. Doi:10.22093/wwj.2022.334359.3246

چکیده

یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی تمدن مدرن، کمبود منابع آب پاک کافی است. فناوری غشایی به دلیل صرفه‌جویی در مصرف انرژی، کارایی عملکردی بالا و مقرون به صرفه بودن، به عنوان یک فناوری کلیدی برای تصفیه آب از جمله آب شیرین، آب شور و همچنین تصفیه فاضلاب شهری یا صنعتی ایجاد شده است. با این حال، گرفتگی غشا که از برهم کنش غیراختصاصی بین سطح غشا و عوامل ایجادکننده گرفتگی نشأت می‌گیرد، به طور قابل توجهی مانع استفاده کارآمد از فناوری غشایی می‌شود. آماده‌سازی غشاهای ضد گرفتگی یک رویکرد اساسی برای مقابله با مشکلات گرفتگی ناشی از انواع گوناگون عوامل ایجادکننده گرفتگی است. پیشرفت قابل توجهی در تکنیک‌های آماده‌سازی غشا و استراتژی‌های اصلاح آن، به ویژه در غشاهای میکروفیلتراسیون، در سال‌های اخیر حاصل شده است. ضمن تشریح استراتژی‌های کلیدی برای اصلاح غشاهای ضد گرفتگی میکروفیلتراسیون، بررسی دستاوردهای اخیر در این زمینه را برجسته ساخته و جزئیات مرتبط با تکنیک‌های آماده‌سازی و پارامترهای عملکردی بهبود یافته غشاهای بیان شده را ارائه می‌دهد. غشاهای نانوکامپوزیتی میکروفیلتراسیون اصلاح شده با روش اختلاط را می‌توان به واسطه کارایی عملکردی بالا و خواص ضد گرفتگی مطلوب در میان تمامی روش‌های اصلاحی که در این پژوهش به آنها پرداخته شد، به عنوان یک فناوری نوظهور در نظر گرفت که قادر به تبدیل مقیاس آزمایشگاهی/پایلوت به یک فناوری تجاری قابل اعتماد است. در حالی که به کارگیری روش‌های اصلاحی (اختلاط، اصلاح سطح، پلیمریزاسیون پیوندی، سل-ژل و الکتروریسی) برای مدیریت بهتر گرفتگی در غشاهای میکروفیلتراسیون، مزایایی ویژه در بهبود عملکرد و اما معایبی را نیز دارد. بنابراین، بهینه‌سازی روش‌های اصلاحی با هدف تجاری‌سازی غشاهای میکروفیلتراسیون اصلاح شده، بسیار ضروری است.

واژه‌های کلیدی: تصفیه آب، فناوری غشایی، میکروفیلتراسیون، خاصیت ضد گرفتگی، اصلاح غشا



۱- مقدمه

به طور کلی، گرفتگی به دلیل اثرات کلی پلاریزاسیون غلظتی، جذب سطحی و رسوب لایه کیک مانند، شکل می‌گیرد. مکانیسم‌های اصلی گرفتگی عبارت‌اند از (Kim et al., 2006):

۱- جذب مواد پس زده شده به صورت جزئی در منافذ غشا (محدودیت منافذ)

۲- مسدود شدن منافذ تک توسط ذرات با اندازه‌ای مشابه اندازه منافذ (انسداد منافذ)

۳- تجمع ذرات کاملاً پس زده بر روی سطح غشا (تشکیل کیک) پدیده گرفتگی ناشی از برهم‌کنش بین سطح غشا و رسوبات است که شامل مواد مختلف معدنی، آلی و بیولوژیکی است (Alpatova et al., 2013). عوامل ایجادکننده گرفتگی نه تنها می‌توانند به صورت فیزیکی با سطح غشا پلیمری تعامل کنند، بلکه مواد غشا را نیز به صورت شیمیایی تحت تأثیر قرار خواهند داد. به عنوان مثال، ذرات کلئیدی، مانند مواد آلی طبیعی^۷، به عنوان دلیل اصلی گرفتگی غشایی در نظر گرفته می‌شوند که می‌توانند از راه ممانعت از نفوذ و دافعه دو لایه الکتریکی کنترل شوند. تشکیل بیوفیلم‌ها به واسطه مواد پلیمری خارج سلولی^۸ و ماتریس سلول‌های میکربی، نمونه‌ای از گرفتگی بیولوژیکی در این زمینه است (Seviour et al., 2019).

بیوفیلم‌ها از طریق چسبندگی سلول‌های میکربی و سپس کلون‌سازی روی سطوح غشایی از طریق EPS ایجاد می‌شوند که ممکن است ۵۰ تا ۹۰ درصد از کل سهم کربن آلی را تشکیل دهد. گرفتگی را می‌توان با شستشوی دوره‌ای با مواد شیمیایی مانند محلول هیپوکلریت سدیم به حداقل رساند، اما به صورت هم‌زمان، این کار منجر به تجزیه شیمیایی ماده غشایی و کاهش طول عمر آن می‌شود (Rana and Matsuura, 2010).

در فرایند MF، عملکرد جداسازی و گرفتگی غشایی هر دو به شدت تحت تأثیر ساختار منافذ لایه سطحی غشا (اندازه، شکل، طول و تخلخل) و شیمی (عملکرد، بار سطحی و آب‌دوستی) هستند (Peeva et al., 2012, Alpatova et al., 2013). لازم به ذکر است، به دلیل تفاوت‌های موجود در ترکیب پلیمر غشا و سایر ویژگی‌های سطحی غشا (به عنوان مثال آب‌گریزی، زبری، اندازه و هندسه منافذ و چگالی بار سطحی) که می‌تواند تعیین‌کننده میزان

فرایند جداسازی غشایی میکروفیلتراسیون^۱ در طیف وسیعی از کاربردها از جمله تصفیه آب و فاضلاب و بازیابی منابع، استفاده می‌شود. MF فرایند جداسازی ذرات معلق کوچک و ماکرومولکول‌های محلول (اندازه منافذ ۰/۱ تا ۱ میکرومتر) است که از غشا عبور می‌کنند (Kim et al., 2014).

پلیمرهای متعددی از جمله پلی‌اتر سولفون^۲، پلی‌سولفون^۳، پلی‌وینیلیدین دی‌فلوراید^۴ و پلی‌آکریلونیتریل^۵ به طور معمول در راستای کاربردهای MF استفاده می‌شوند (Kumar and Ismail, 2015). خواصی مانند استحکام مکانیکی مطلوب و پایداری فیزیکوشیمیایی، پایداری در محدوده وسیعی از pH و پایداری حرارتی این پلیمرها را به مواد غشایی مطلوبی تبدیل کرده است (Ahmad et al., 2011).

امروزه غشاهای MF به طور گسترده‌ای در استریل کردن سرد نوشیدنی‌ها و محصولات دارویی، جداسازی باکتری‌ها از آب (تصفیه بیولوژیکی فاضلاب)، جداسازی امولسیون‌های آب/روغن و همچنین به عنوان پیش تصفیه قبل از فرایندهای نانوفیلتراسیون یا اسمز معکوس^۶ و جداسازی جامد و مایع (صنایع دارویی و غذایی) کاربرد دارند.

علی‌رغم کاربرد گسترده غشاهای MF در زمینه‌های مختلف، به دلیل تجمع مواد جامد، ذرات معلق، مواد کلئیدی و باکتری‌ها در سطح و درون منافذ غشا، نفوذپذیری و گزینش‌پذیری آنها در طول زمان دچار زوال می‌شود. این مشکل به عنوان گرفتگی غشایی شناخته می‌شود. گرفتگی عبارت است از رسوب ذرات باقیمانده، مواد کلئیدی، درشت مولکول‌ها، نمک‌ها و مولکول‌های زیستی بر روی سطح غشا یا داخل منافذ موجود در دیواره. گرفتگی، شار غشا را به طور موقت یا دائم کاهش می‌دهد (Rana and Matsuura, 2010).

¹ Microfiltration (MF)

² Polyethersulfone (PES)

³ Polysulfone (PSF)

⁴ Polyvinylidene Difluoride (PVDF)

⁵ Polyacrylonitrile (PAN)

⁶ Reverse Osmosis (RO)

⁷ Natural Organic Matter (NOM)

⁸ Extra-Cellular Polymeric Substances (EPS)



سازد. همچنین، می‌تواند سطوح ذرات را پوشانده و بر تعامل آنها با یکدیگر یا با سطح غشا تأثیر گذارد. مهم‌ترین نکته به این مسئله اشاره دارد که گرفتگی با توجه به کاربرد غشای MF قطعاً متفاوت خواهد بود. در غشاهای MF (اندازه منافذ ۰/۱ تا ۱ میکرومتر)، ذرات معدنی و میکروارگانیسم‌ها به احتمال زیاد با تشکیل کیک در سطح خارجی غشا، گرفتگی را ایجاد می‌کنند. این گرفتگی با توجه به خواص کیک تشکیل شده (مانند اندازه ذرات، بار سطحی ذرات و تراکم پذیری) کم‌وبیش شدید خواهد بود (Kumar and Ismail, 2015).

۳- مکانیسم پدیده گرفتگی در غشای MF

به‌طور کلی، در غشاهای MF، دو نوع پدیده گرفتگی متمایز انجام می‌شود. اولین مکانیسم که از آن تحت عنوان "مکانیسم ماکرو حل‌شونده"^۱ یا "جذب سطحی ذرات" یاد می‌شود، به برهم‌کنش‌های بین مولکولی خاص بین ذرات و سطح غشا اشاره دارد که حتی در غیاب فیلتراسیون نیز رخ می‌دهد (Leos and Zydney, 2017). به‌طور معمول، این نوع گرفتگی به حدی چسبنده و برگشت‌ناپذیر بوده که با روش‌های هیدرودینامیکی قابل حذف نیست. گرفتگی برگشت‌ناپذیر ممکن است در اثر فعل و انفعالات آب‌گریز، پیوند هیدروژنی، جاذبه واندروالسی و برهم‌کنش‌های ماکرومولکولی خارج از سلولی بین عوامل ایجادکننده گرفتگی و سطوح غشایی ایجاد شود (Gac and Gradoń, 2013). به‌طور کلی، رسوب برگشت‌ناپذیر به دلیل مسدود شدن منافذ توسط رسوب‌های قوی چسبنده در طول فیلتراسیون ایجاد می‌شود. مکانیسم نوع دوم که با عنوان "ماکرو حل‌شونده القا شده توسط فیلتراسیون"^۲ یا "رسوب ذرات" شناخته می‌شود؛ اغلب شامل گرفتگی برگشت‌پذیر و غیرچسبنده است، به طوری که سلول‌ها، بقایای سلولی مرده و سایر ذرات پس‌زده شده در سطح فوقانی غشا تجمع می‌یابند (Hamilton, 1972).

این نوع گرفتگی با روش‌های هیدرودینامیکی مانند شستشوی معکوس و فلاشینگ متقاطع قابل حذف است. این مورد به‌طور کلی به صورت گرفتگی خارجی یا تشکیل کیک رخ می‌دهد. رسوب برگشت‌پذیر ناشی از تشکیل کیک تنها به میزان ضعیفی به شیمی

سرعت اتصال اولیه عامل ایجادکننده گرفتگی بر سطح غشا باشد، تمام غشاهای MF با سرعتی یکسان دچار گرفتگی نمی‌شوند (Wong et al., 2009, Elhadidy et al., 2013).

در این پژوهش، به‌طور معمول بر روی دستاوردهای اخیر در زمینه اصلاح غشاهای MF در راستای کنترل گرفتگی آنها تمرکز شد. از این رو، با ارائه مروری مقایسه‌ای از مهم‌ترین شاخصه‌های سنتز، اصلاح و عملکرد غشاها توسط روش‌های گوناگون، میزان تأثیرگذاری روش اصلاح به‌کار رفته در بهبود عملکرد غشا و کاهش گرفتگی آن بررسی شد.

۲- عوامل ایجادکننده گرفتگی در غشای MF

گرفتگی در غشاهای MF در سه دسته کلی گرفتگی معدنی، بیولوژیکی و آلی طبقه‌بندی می‌شود. مکانیسم گرفتگی ابتدا تجمع ذرات در سطح غشا و داخل منافذ و در نهایت تشکیل لایه کیک را شامل می‌شود (Tay and Song, 2005).

ارگانیسم‌های فعال بیولوژیکی، مانند باکتری‌ها، ویروس‌ها و جلبک‌ها، با چسبیدن به غشا و رشد برای تشکیل بیوفیلم، موجب گرفتگی بیولوژیکی غشا می‌شوند. اتصال باکتری به سطح غشا می‌تواند به سادگی با جذب غیراختصاصی (به‌عنوان مثال، از طریق تعامل آب‌گریز) آغاز شود. پس از اتصال، باکتری‌ها می‌توانند روی سطح غشا رشد کرده و آگزوپلی ساکاریدهای نامحلولی را سنتز کنند که باکتری‌های متصل شده را در یک ماتریس سه‌بعدی می‌پوشانند. همراه با تجمع آگزوپلی ساکاریدها و تولیدمثل باکتری‌ها، یک بیوفیلم بالغ که به راحتی با شستشو حذف نمی‌شود، روی سطح غشا ایجاد می‌شود (Costerton et al., 1987).

گرفتگی بیولوژیکی غشا اغلب برگشت‌ناپذیر محسوب شده و به دلیل ماهیت خود-تکثیری، کار با آن بسیار دشوار است (Kappachery et al., 2010).

NOM منبع اصلی گرفتگی آلی است (Iannelli et al., 2014). از سویی دیگر، NOM می‌تواند غشا را هم از نظر داخلی و هم خارجی دچار گرفتگی کند. از میان سه نوع عامل ایجادکننده پدیده گرفتگی، NOM به دلیل تعامل با بخش‌های بسیاری از سطوح و یا جذب سطحی بر روی آنها در محیطی آبی، نقش مهمی را در گرفتگی غشا ایفا می‌کند (Schafer, 2001). NOM می‌تواند بر روی یک ماده غشایی جذب شده و منافذ غشا را مسدود یا محدود

¹ Macrosolute

² Filtration-Induced Macrosolute



به منظور اصلاح غشای MF به عنوان یکی از راهکارهای کلیدی در رفع و کاهش مشکل گرفتگی آن، روش‌های اصلاحی گوناگونی توسعه یافته که در چهار دسته اصلی روش‌های فیزیکی، شیمیایی، فیزیکی-شیمیایی و بیولوژیکی جای می‌گیرند (Kumar and Ismail, 2015) از جمله روش‌های منتخب در این زمینه، می‌توان به تکنیک‌های اصلاحی اختلاط (Celik et al., 2011)، اصلاح سطح (Rana and Matsuura, 2010)، پلیمریزاسیون پیوندی^۱ سطح (Kochkodan and Sharma, 2012)، سُل-ژل (Lee et al., 2012) و الکترورسی (Wang et al., 2012) اشاره کرد (Hilal et al., 2019). لازم به ذکر است محوریت اصلی تمام روش‌های اصلاحی بر بهبود عملکرد غشا از یک یا چندین جنبه شامل بهبود آب‌دوستی، نفوذپذیری و گزینش‌پذیری، کاهش میزان گرفتگی و در نتیجه افزایش طول عمر غشا، بنا شده است (Sun et al., 2013). در ادامه به مروری مختصر از پژوهش‌های انجام شده در طول سال‌های ۲۰۰۷ تا ۲۰۲۱ بر مبنای پنج روش اصلی در زمینه اصلاح غشاهای ضدگرفتگی MF، پرداخته می‌شود.

۴-۱-۱- اختلاط^۲

یکی از روش‌های مؤثر و ثابت شده در بهبود آب‌دوستی غشای به‌کار رفته در فرایندهای میکروفیلتراسیون غشایی که توجه بسیاری را به سوی خود جلب کرده است، اختلاط نانوذرات آب‌دوست در ماتریس غشایی است (Kumar and Ismail, 2015). اصلاح غشا با روش اختلاط به دلیل سهولت فرایند، اطمینان‌پذیری بالایی عملکرد و هزینه نسبتاً کم به یکی از استراتژی‌های کارآمد برای اصلاح غشا تبدیل شده است (Wen et al., 2022). به علاوه، غشاهای مختلط (پلیمری-نانوکامپوزیتی) رویکردی مؤثر را در راستای بهبود خواص مکانیکی، فیزیکوشیمیایی، قابلیت جداسازی و ضدگرفتگی غشاهای پلیمری ارائه می‌دهند (Shivakumar et al., 2013, Yin and Deng, 2015). نانوذرات آب‌دوست معدنی به عنوان گروهی از اصلاح‌کننده‌های مهم در این روش به شمار می‌روند (Chung et al., 2007, Ng et al., 2013). به طور کلی، دو استراتژی برای اختلاط نانوذرات با ماتریس غشایی در طول فرایند آماده‌سازی غشا وجود دارد:

سطح غشا وابسته است (Bogati, 2014). در صنایع مبتنی بر غشا، انتخاب غشای MF مناسب برای کاربرد مورد نظر حیاتی است. به طور هم‌زمان، آگاهی نسبت به عوامل ایجادکننده گرفتگی موجود در خوراک نیز بسیار ضروری است. دلیل آن نیز این مسئله است که مکانیسم گرفتگی وابسته به عوامل ایجادکننده گرفتگی مختلف و در عین حال سطوح مختلف غشایی تغییر می‌کند. به طور کلی پذیرفته شده است که مواد پروتئین‌مانند، نقشی کلیدی را در فرایند گرفتگی غشا MF ایفا می‌کنند. لازم به ذکر است، عوامل ایجادکننده گرفتگی انواع مختلفی از برهم‌کنش‌ها را با سطح غشایی یکسان دارند (Kumar and Ismail, 2015).

۴-۲- روش‌های اصلاحی در راستای رفع گرفتگی و بهبود عملکرد غشای MF

رسوب و گرفتگی نامطلوب ایجاد شده توسط گونه‌های مختلف آلی، معدنی و بیولوژیکی می‌تواند منجر به انسداد منافذ، کاهش نفوذپذیری و گزینش‌پذیری غشا شود و در اغلب موارد نیز کاهش عمر غشا را در پی خواهد داشت (Shirzadi et al., 2015, Pasandideh Pour et al., 2022). بر این اساس و همچنین مطابق آمار به دست آمده از تعداد پژوهش‌های منتشر شده در سال‌های اخیر، گرفتگی غشا به سومین زمینه پژوهشی مهم و در عین حال گسترده در MF تبدیل شده است (Anis et al., 2019).

پژوهش‌های انجام شده در زمینه گرفتگی غشای MF در سال‌های اخیر چشم‌انداز وسیعی را در بر گرفته و چندین حوزه پژوهشی شامل به‌کارگیری انواع رویکردهای اصلاح غشا، تعیین شرایط بهینه عملکردی و درک مکانیسم‌های گرفتگی در غشاهای MF را پوشش می‌دهد. رویکردهای اصلی که می‌توان در فرایندهای فیلتراسیون غشایی MF برای رفع مشکل رسوب اجرا کرد، عبارت‌اند از (Van der Bruggen et al., 2003):

- ۱- پیش‌تصفیه خوراک (Arhin et al., 2016)
- ۲- اصلاح مواد/سطح غشا (Ayyavoo et al., 2016, Miller et al., 2017)
- ۳- روش‌های تمیز کردن و پارامترهای عملیاتی (Lin et al., 2010)

¹ Graft Polymerization

² Blending



تشکیل شده از ۰/۰۵ درصد وزنی نانوذرات ZnO، حداکثر شار آب خالص، حداقل زبری سطح و کمترین مقاومت شار را داشت. در نتیجه، عملکرد ضدگرفتگی غشای بیان شده در طول فرایند MF به میزان نسبتاً قابل قبولی بهبود یافت (Hong and He, 2012).

در پژوهش انجام شده توسط جو و همکاران، ترپلیمر پلی متیل متاکریلات ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات- اکریلیک اسید^۴ مستقیماً با PVDF مخلوط شد و در نهایت غشاهای MF از طریق فرایند وارونگی فاز سنتز شدند. در نتیجه این پژوهش، در غشاهای اصلاح شده، زاویه تماس آب کاهش و نسبت بازبایی شار^۵ افزایش یافت. با توجه به آب دوستی بهبود یافته، غشاها خاصیت ضدگرفتگی پروتئینی خوبی را از خود نشان دادند. در پژوهش‌های انجام شده، مشخص شد که غشاهای مخلوط اصلاح شده، قابلیت حساسیت به pH را نیز دارند (Ju et al., 2014).

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۹ انجام شد، یک غشای مختلط نوین از پلی اتیلن-کو-متیل اکریلات^۶ و PVDF با استفاده از فرایند اختلاط مذاب ایجاد شد. در این روش، یک ساختار ریز متخلخل با انحلال انتخابی PVDF از مخلوط‌های EMA/PVDF تهیه می‌شود که می‌تواند به عنوان فیلتر غشایی استفاده شود. غشای تهیه شده با ترکیبات مختلف از نسبت ۱۰/۹۰ تا ۴۰/۶۰، آزمایش شد. طی فرایند فیلتراسیون جریان متقاطع، غشا ۳۰/۷۰، شار آب زیادی را نشان داد. به علاوه، غشای منتخب با یک نانوکامپوزیت تهیه شده از مخلوط پلی اتیلن ایمین^۷ و اکسید گرافن احیا شده^۸ در غلظت‌های مختلف نیز، اصلاح شد تا خاصیت ضدگرفتگی غشا، طی فیلتراسیون آلبومین سرم گاوی^۹ به عنوان عامل ایجادکننده گرفتگی بررسی شود. غشای حاوی ۵ درصد وزنی از عامل اصلاح‌کننده، بیشترین میزان نسبت FRR و کمترین میزان مقاومت گرفتگی برگشت‌ناپذیر^{۱۰} را در مقایسه با غشای کنترل شده نشان داد. به طور کلی، سیستم غشایی توسعه یافته از مخلوط EMA/PVDF در این

۱- مخلوط کردن آنها در محلول قالب پلیمری

۲- مخلوط کردن آنها در حمام انعقاد

افزودن نانوذرات آب دوست و اصلاح‌کننده به ماتریس پلیمری غشا از طریق هر یک از دو روش بیان شده، منجر به تولید غشاهایی با ساختار منافذ و خواص سطحی متفاوت می‌شود. به طور کلی، خواص غشای ماتریس مخلوط به ماهیت نانوذرات و پلیمر و شرایط آماده‌سازی مربوطه بستگی دارد. لازم به ذکر است، یکی از بزرگترین معایب مربوط به اختلاط نانوذرات، پدیده تجمع است. تجمع باعث بی‌ثباتی محلول قالب غشا و عدم توزیع یکنواخت نانوذرات در ماتریس غشایی می‌شود (Jhaveri and Murthy, 2016). این امر موجب تغییر توپوگرافی غشا، ساختار، عملکرد و همچنین کاهش احتمالی توانایی ضدگرفتگی نانوذرات می‌شود (Kumar and Ismail, 2015).

در ادامه، مطابق جدول ۱، به بررسی پژوهش‌های انجام شده بر اصلاح غشاهای MF بر پایه روش اختلاط در دهه اخیر پرداخته می‌شود:

دانگ و همکاران، از اختلاط نانوذرات منیزیم هیدروکسید^۱ به همراه پلی اتیلن گلیکول^۲ به عنوان افزودنی برای اصلاح غشای MF پلیمری PVDF بهره بردند. وجود سهم زیاد گروه‌های عاملی الکلی در ماتریس غشای اصلاح شده، آب دوستی آن را بهبود بخشید. با توجه به نتایج به دست آمده، زمانی که میزان PEG زیاد است (۱۰ درصد وزنی)، غشای PVDF تخلخل نسبتاً زیادی دارد که منجر به به دام اندازی نانوذرات Mg(OH)₂ در این منافذ می‌شود و در نهایت کاهش نفوذپذیری غشا را در پی دارد. در حالی که، به ازای میزان PEG کمتر (۵ درصد وزنی)، نانوذرات Mg(OH)₂ در پلیمر پراکنده شده و بنابراین تخلخل به میزان زیادی کاهش نمی‌یابد. داده‌های عملکردی بهبود یافته حاصل از غشای اصلاح شده، برتری غشای اصلاح شده را در آب دوستی و نفوذپذیری، به اثبات می‌رساند (Dong et al., 2012).

در پژوهشی دیگر که با هدف اصلاح غشای MF، PVDF در سال ۲۰۱۲ انجام شد، به اختلاط نانوذرات زینک اکسید^۳ با ماتریس پلیمری پرداخته شد. بر اساس نتایج به دست آمده، غشای

⁴ Poly (Methyl Methacrylate-2-Hydroxyethyl Methacrylate-Acrylic Acid) (P(MMA-HEMA-AA))

⁵ Flux Recovery Ratio (FRR)

⁶ Poly (Ethylene-Co-Methyl Acrylate) (EMA)

⁷ Polyethylenimine (PEI)

⁸ Reduced Graphene Oxide (RGO)

⁹ Bovine Serum Albumin (BSA)

¹⁰ Irreversible Fouling Resistance (R_{ir})

¹ Magnesium Hydroxide (Mg(OH)₂)

² Polyethylene Glycol (PEG)

³ Zinc Oxide (ZnO)



جدول ۱- جزئیات سنتز و عملکرد غشاهای MF اصلاح شده توسط تکنیک اختلاط

Table 1. Details of the synthesis and performance of microfiltration membranes modified by blending technique

Rejection (%)	Flux recovery ratio (FRR, %)	Pure water flux (L/m ² .h)	Contact angle (°)	Operating pressure	Foulant	Modifier content (wt. %)	Modifier	Polymer content (wt. %)	Polymer type	Synthetic method	References
-	-	≈1600	79.4	50 kPa	BSA 0.3g/L E. Coli	10	Mg (OH) ₂	13%	PVDF (5% PEG)	Phase inversion	(Dong et al., 2012)
30	55	452.1	≈75	50 kPa	BSA	0.005	ZnO	13%	PVDF	Phase inversion	(Hong and He, 2012)
-	78.2	540.8 (pH=2) 159.2 (pH=11)	62	0.03 MPa	BSA (1 g/L)	1	P(MMA-HEMA-AA)	13%	PVDF	Phase inversion	(Ju et al., 2014)
-	70	≈500	34	10 psi	BSA (0.5 g/L)	70/30 (70=EMA 30=PVDF) 5 PEI/rGO	EMA (synthesized by selective etching method)	30%	PVDF	Phase inversion	(Remanan and Das, 2019)
99.4	94.1	4.59*10 ⁻⁴	74.5	0.025 kPa	100 ppm polystyrene (PS)	15	PVA	-	PVDF	Electrospinning	(Li et al., 2020)
-	80	1527.37	66.93	0 bar	Bioreactor effluent with turbidity: 11 NTU	0.3	TMU-5 (MOF)	12%	PVDF	Phase inversion	(Gholami et al., 2020)
96.6	90.76 (after 3 cycles)	124.73 kg/m ² .h	68.98	Beginning with 4 bar and then reduced to 3 bar	Oily wastewater: 300 mg/L & 500 mg/L	0.1	Organic metallic framework based on modified zirconium melamine (MOF)	12%	PES	Phase inversion	(Samari et al., 2020)

نانوالیاف PVA/PVDF بود که قابلیت دستیابی به شار آب زیادی را در فشار کم داشت. همچنین در این غشا، میزان شار نسبتاً بالایی را می‌توان با شستشوی ساده با آب خالص بدون نیاز به تمیز کردن شیمیایی بازیابی کرد که به افزایش عمر غشا و کاهش هزینه‌های عملیاتی منتهی می‌شود (Li et al., 2020).

در پژوهشی بر مبنای به‌کارگیری تکنیک اختلاط توسط غلامی و همکاران، مراحل تهیه، شناسایی و ارزیابی عملکرد غشاهای MF زمینه مخلوط با خاصیت ضد گرفتگی، بررسی شد. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر چارچوب‌های آلی-فلزی^۲ برای تولید غشاهای زمینه مخلوط از غشای PVDF بود. نتایج حاصل از تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی نشان داد که در غشای اصلاح شده، اندازه حفره‌ها و تخلخل افزایش یافته است. داده‌های عملکردی حاصل از غشای اصلاح شده، نشان‌دهنده بیشترین میزان آب‌دوستی با میزان زاویه تماس ۶۶/۹۳ درجه و کمترین میزان گرفتگی برگشت‌ناپذیر ۴/۵ درصد بود. همچنین،

پژوهش، پس از اصلاح با عوامل ضد گرفتگی، پتانسیل زیادی را در کاربردهای مختلف جداسازی از خود به نمایش گذاشت (Remanan and Das, 2019).

به‌عنوان مثالی دیگر در این زمینه می‌توان به پژوهش انجام شده توسط لی و همکاران در سال ۲۰۲۰ اشاره کرد که با استفاده از تکنیک الکتروریسی همراه با روش اتصال عرضی شیمیایی، به آماده‌سازی غشاهای نانوالیاف مخلوط PVA/PVDF پرداختند. در نتیجه اصلاح غشا از طریق اختلاط با پلی‌وینیل‌الکل^۱، خاصیت آب‌دوستی و ترشوندگی غشا افزایش یافت. داده‌های عملکردی حاصل از بررسی‌های انجام شده بر غشاهای اصلاح شده با ۱۵ درصد وزنی PVA نیز حاکی از این مسئله بودند. به‌طوری‌که در غشای اصلاح شده، قطره آب به‌طور کامل در عرض ۱/۴۴ ثانیه پخش شد. غشای حاصل در برابر پلی‌استایرن به‌عنوان عامل ایجادکننده گرفتگی، FRR و درصد پس‌زنی بسیار زیادی را از خود نشان داد. این پژوهش، شاهدهی بر مزایای پتانسیل زیاد غشای

² Metal-Organic Frameworks (MOFs)¹ Polyvinyl Alcohol (PVA)

به عنوان مثال در این زمینه می توان پژوهش انجام شده در سال ۲۰۱۴ توسط چانگ و همکاران را در نظر گرفت که منجر به سنتز غشای سرامیکی تجاری اصلاح شده با پوششی از نانوذرات تیتانیوم اکسید^۲ بر سطح آلومینا شد. در این فرایند، لایه جداسازی جدیدی ایجاد نشد اما ویژگی آب دوستی سطح غشا، شار آب خالص را افزایش داده و زاویه تماس آب را کاهش داد. لازم به ذکر است که پوشش آب دوست تشکیل شده با جلوگیری از چسبندگی یا نفوذ قطرات روغن، موجب کاهش گرفتگی غشا شده و عملکرد غشای اصلاح شده را بهبود بخشید (Chang et al., 2014).

با توجه به اهمیت به سزای حذف رنگ در منابع آبی و جلوگیری از توسعه مشکلات متعددی مانند ایجاد اختلال در فرایندهای بیولوژیکی از طریق کاهش انتقال نور، پژوهش انجام شده توسط هوم و همکاران در سال ۲۰۱۷ به ارزیابی اصلاح غشاهای MF و PES، با یک روش ساده و جدید، با استفاده از اکسید گرافن^۳، با هدف حذف متیلن بلو^۴ پرداخت. کاهش زاویه تماس آب و افزایش درصد پس زنی MB تا ۹۲/۱ درصد در غشای اصلاح شده حاکی از آن است که نانورقه های GO را می توان در اصلاح سطح غشاهای MF و PES برای بهبود عملکرد آنها به کار برد (Homem et al., 2017).

در پژوهشی که توسط لیو و همکاران در سال ۲۰۱۸ منتشر شد، غشاهای MF و PVDF تجاری، از طریق یک روش اصلاح سطح ساده به منظور بهبود آب دوستی و عملکرد ضد گرفتگی، اصلاح و بررسی شدند. بر اساس برهم کنش بین PEI، اسید تانن^۵ و (۳-کلروپروپیل) تری متوکسی سیلان^۶ چندین لایه پوششی بر روی سطح غشا ایجاد شده و آب دوستی قابل توجهی با زاویه تماس آب معادل ۱۶ درجه به دست آمد. به علاوه، شار آب خالص غشاهای کامپوزیتی اصلاح شده در این پژوهش به میزانی معادل ۱۰۷۸۲ L/m².h در فشار ۰/۱ مگاپاسکال رسید (Liu et al., 2018).

وو و همکاران در سال ۲۰۱۸، ذرات مغناطیسی مگنتیت را با

غشای MOF/PVDF خاصیت انتخاب پذیری و ضد گرفتگی قابل قبولی را در بررسی عملکرد بلندمدت از خود به نمایش گذاشت (Gholami et al., 2020).

در پژوهش دیگری، یک غشای MF، PES از طریق روش وارونگی فاز با استفاده از MOFs مبتنی بر زیرکونیوم اصلاح شده با ملامین ساخته شد. با توجه به بهبود زاویه تماس و شار آب خالص در غشای اصلاح شده نسبت به غشای اصلاح نشده، افزایش عملکرد غشای اصلاح شده در جداسازی مخلوط آب و روغن، دستیابی به FRR معادل ۹۰/۷۶ درصد و نیز درصد پس زنی ۹۶/۲ درصد بعد از ۳ سیکل، نتیجه حاصل شد که ترشوندگی و نفوذ پذیری غشا افزایش یافته و خاصیت ضد گرفتگی آن نیز به میزان قابل توجهی بهبود یافته است (Samari et al., 2020).

۴-۲- اصلاح سطح^۱

ماهیت آب گریز مواد به کار رفته در غشاهای MF (مانند پلیمرها)، از جمله عوامل بسیار مؤثر در وقوع پدیده گرفتگی و در نتیجه تضعیف عملکرد غشای مربوطه محسوب می شود (Gholami and Mahdavi, 2021).

یکی از راه حل های کلیدی رفع این چالش، ساخت غشایی با مقاومت در برابر اتصال عوامل ایجاد کننده گرفتگی به سطوح غشایی از طریق اصلاح سطح مربوطه است (Remanan et al., 2018). به طور معمول، عوامل اصلاح کننده سطح غشا ماهیتی آب دوست دارند و پس از ساخت غشا همچنان بر روی سطح باقی می ماند. تکنیک اصلاح سطح غشا می تواند به واسطه راه های گوناگونی مانند ایجاد پیوند پلیمری (Li et al., 2015)، پوشش دهی لایه ای (Da Silva et al., 2021) و تابش دهی (Deng et al., 2010) به وقوع بپیوندد. به طور کلی، اصلاح سطح همراه با بهبود خواصی از غشا مانند بار الکتریکی، آب دوستی و زبری سطح که از جمله عوامل مؤثر بر گرفتگی هستند، خواهد بود (Miller et al., 2017).

جدول ۲ خلاصه ای از شرایط و پارامترهای سنتزی و عملکردی تعدادی از غشاهای MF اصلاح شده با تکنیک اصلاح سطح را در اختیار قرار می دهد.

¹ Surface Modification

² Titanium Oxide (TiO₂)

³ Graphene Oxide (GO)

⁴ Methylene Blue (MB)

⁵ Tannin Acid (TA)

⁶ 3-Chloropropyl-Trimethoxysilan (CTS)



جدول ۲- جزئیات سنتز و عملکرد غشاهای MF اصلاح شده توسط تکنیک اصلاح سطح

Table 2. Details of the synthesis and performance of microfiltration membranes modified by surface modification technique

Rejection (%)	Flux recovery ratio (FRR, %)	Pure water flux (L/m ² .h)	Contact angle (°)	Operating pressure	Foulant	Modifier content (wt. %)	Modifier	Polymer content (wt. %)	Polymer type	Synthetic method	References
-	-	340	8	0.16 MPa	Water and oil (4g/L)	0.2 mol/L Ti(SO ₄) ₂	Nano TiO ₂ coating	-	Al ₂ O ₃	-	(Chang et al., 2014)
92.1	-	6.5 (reduced flux)	40.8± 2.1	0.02 bar	Methylene blue (MB) (7.5mg/L)	-	Graphene oxide nanosheets (GONS)	-	PES (commercial)	-	(Homem et al., 2017)
-	98%	10782 (Flux: 3480)	16	0.1MPa	Water and toluene emulsion (1:99 v/v)	T 1/10: 0.2 g/L CTS 0.8 g/L PEA 0.2 g/L TA	(PEI) TA (CTS)	-	PVDF (commercial)	-	(Liu et al., 2018)
-	75% (after 3 cycles)	-	90±1	0.2 bar	LUDOX SM-30 solution (500ppm silica nanoparticles)	-	MG@PEG-Mal	-	PTFE	-	(Woo et al., 2018)
97.8	84.6%	107.4	59.3± 4	3 bar	Bathroom real color sewage textile industry (1 g/L)	PES/ PEI 3.0 g/L+ GO, 0.025 g/L+ PEI, 1.5 g/L	GO & PEI	-	PES (commercial)	-	(Homem et al., 2019)
-	93.7%	1250≈	9.7- 10.2	0.1MPa	HA solution (50 mg/L)	8 ml Si/Al : (0.1 wt. %)	TEOS	-	Al ₂ O ₃	-	(Gu et al., 2020)
-	-	334.7± 10.4	Within 2 seconds reached zero	3.3 kPa	Sea water (salinity 38500± 320 mg/L)	1.5 wt. %	Graphene oxide nanosheets (GONS)	-	Cellulose membrane (commercial)	-	(Ibrahim et al., 2020)

از انجام یک مرحله ساده تمیز کردن هیدرولیکی، FRR بیش از ۸۰ درصد را ارائه می‌دهد. بنابراین، اصلاح سطح انجام شده در غشاهای MF و PES به منظور بهبود ویژگی‌های سطحی و ظرفیت فیلتراسیون آنها، پتانسیل زیاد غشاهای بیان شده را در به‌کارگیری برای حذف کارآمد رنگ‌های موجود فاضلاب صنایع نساجی را آشکار می‌سازد (Homem et al., 2019).

در پژوهشی دیگر، یک استراتژی رسوب شیمیایی به کمک انتشار سطحی در راستای تحقق به هدف اصلاح سطح غشاهای آلومینا توسعه داده شد. لایه نازک سیلیسیم اکسید^۳ به‌طور معمول بر روی دانه‌های آلومینا در سطح غشا قرار گرفت، در حالی که قسمت داخلی غشاهای سرامیکی بدون تغییر باقی ماند. غشاهای اصلاح شده با بهره‌گیری از سطح باردار منفی و آب‌دوست، FRR چشمگیر معادل ۹۳/۷ درصد پس از گرفتگی (با مکانیسم جذب استاتیک)

گروه‌های عاملی خاصی اصلاح کرده و از طریق واکنش دیلز آلد^۱، ذرات بیان شده را به سطح غشای MF پلی‌تترافلوئورو اتیلن^۲ اصلاح شده با فوران متصل کردند تا غشایی با خاصیت ضدگرفتگی را که به میدان مغناطیسی و دما حساس است، فراهم کنند. نتایج حاکی از بهبود خاصیت ضدگرفتگی و حصول FRR معادل ۷۵ درصد بود که بعد از ۳ سیکل گرفتگی نیز ثابت ماند (Woo et al., 2018).

هوم و همکاران در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۹، توسط روشی ساده و خلاقانه (خود مونتاژ لایه به لایه) به اصلاح سطح و بهبود کارایی غشاهای MF و PES، با هدف حذف رنگ‌های واکنشی از محلول‌های آبی پرداختند. پژوهش‌های انجام شده نشان داد که غشاهای اصلاح شده نسبت به غشاهای PES اصلاح نشده، میزان پس‌زنی رنگ بیشتری (بیش از ۹۰ درصد) داشته و نیز پس

³ Silicon Dioxide (SiO₂)

¹ Diels–Alder Reaction (DA)

² Polytetrafluoroethylene (PTFE)



اصلاح غشای پلیمری MF توسط تکنیک پلیمریزاسیون پیوندی استوارند، می‌پردازد.

در پژوهشی که توسط چانگ و همکاران انجام شد، با به‌کارگیری ازن زنی فعال و کوپلیمریزاسیون پیوند ناشی از حرارت، به اصلاح سطح غشاهای MF پلیمری PVDF توسط پلی‌اتیلن گلیکول متاکریلات^۲، پرداخته شد. در این پژوهش، چگالی پیوند PEGMA کوپلیمر شده و آب‌دوستی سطح غشاهای پلیمری MF با افزایش غلظت ماکرومونومر PEGMA در محلول واکنش، افزایش می‌یابد. توزیع پیوند PEGMA بر روی غشاهای بررسی شده به شکل یک لایه هیدروژل مانند پلیمری یکنواخت با محتوای بالای PEGMA در محلول واکنش خود را نشان داد، در حالی که به کاهش زبری سطح غشاهای حاصل نسبت به غشای اصلاح نشده منجر شد. پس از انجام آزمایش چسبندگی پلاکتی، سرکوب قابل توجهی از پلاکت‌های چسبیده به غشاهای PVDF پیوند داده شده با پلیمر PEGMA مشاهده شد. در آزمایش‌های شار آب، غشاهای PVDF آب‌دوست پیوند داده شده با PEGMA خواص ضد گرفتگی مطلوبی را از خود نشان داد و به کاهش قابل ملاحظه گرفتگی غشایی غیر قابل برگشت ناشی از چسبیدن پلاکت و جذب پروتئین پلاسما در مقایسه با غشاهای PVDF آب‌گریز، دست یافتند. نتایج نشان داد که روش آماده‌سازی اتخاذ شده، فرایندی مطلوب و قابل کنترل برای تهیه لایه یکنواخت پلیمری شبه‌هیدروژل PEGMA بر سطح غشای PVDF است (Chang et al., 2008).

در پژوهش انجام شده در سال ۲۰۱۰ در این زمینه، با استفاده از روش پلیمریزاسیون پیوندی تابشی، پودر PVDF توسط اسید آکریلیک^۳ یا اسید متاکریلیک^۴، اصلاح شد. غشاهای MF، PVDF و PVDF-g-PAAC یا PVDF-g-PMAA با درجات پیوندی مختلف با استفاده از روش وارونگی فاز، سنتز شدند. مطابق بررسی‌های انجام شده مشخص شد که آب‌دوستی غشاهای اصلاح شده همراه با افزایش درجات پیوندی افزایش یافته که منجر به افزایش جذب آب، کاهش زاویه تماس آب، بزرگ شدن اندازه منافذ، بهبود شار فیلتراسیون و خواص ضد گرفتگی شد. بر اساس

توسط محلول هیومیک اسید و زاویه تماس آبی معادل حدوداً ۱۰ درجه را نشان دادند (Gu et al., 2020).

RO که به منظور نمک‌زدایی آب دریا استفاده می‌شود، همچنان با چالش‌هایی مانند محدودیت طول عمر و عملکرد غشا و هزینه‌های زیاد مصرف انرژی مواجه است (Sarrafzadeh, 2017). در عین حال، به‌کارگیری فناوری‌های پیش تصفیه مانند غشاهای MF، تأثیر گرفتگی غشا را در کاهش عملکرد و طول عمر غشا و همچنین افزایش هزینه عملیاتی سیستم‌های RO را تا حد مطلوبی خنثی می‌سازد. از این رو، در پژوهش انجام شده توسط ابراهیم و همکاران، به اصلاح سطح غشاهای سلولزی تجاری با نانوصفحات اکسید گرافن^۱ با غلظت‌های مختلف پرداخته و از غشای مربوطه به عنوان پیش تصفیه‌ای مطلوب برای RO یاد می‌کند. مطابق نتایج حاصل از پژوهش‌ها، به دلیل پر شدن منافذ سطح غشای سلولزی با GONs با افزایش غلظت GONs، شار آب خالص روندی کاهشی را در پی داشت، اما این امر نتوانست بر آب‌دوستی غشای اصلاح شده، اثر منفی قابل توجهی داشته باشد زیرا زاویه تماس آب غشای اصلاح شده، در طی ۲ ثانیه به صفر درجه رسید (Namavar et al., 2013, Ibrahim et al., 2020).

۳-۴- پلیمریزاسیون پیوندی

پلیمریزاسیون پیوندی جایگزینی با آینده روشن به منظور افزایش آب‌دوستی غشای پلیمری است و مقاومت ضد گرفتگی غشا را از طریق اتصال زنجیره‌های پلیمری آب‌دوست بر روی سطح آن بهبود می‌بخشد (Pinem et al., 2019, Suresh et al., 2021). پلیمریزاسیون پیوندی منجر به تغییر دائمی در شیمی سطح غشا، اندازه منافذ، نفوذپذیری و خواص ضد گرفتگی می‌شود. این روش اصلاحی قادر است مزایایی مانند آب‌دوستی پایدار و شار آب بالا را ارائه داده و بر عملکرد کلی غشا و کیفیت آب نهایی نیز اثر گذارد (Kumar and Ismail, 2015, Suresh et al., 2021). از این رو، در میان روش‌های اصلاحی توسعه یافته برای بهبود آب‌دوستی غشای پلیمری، پلیمریزاسیون پیوندی امیدوارکننده‌ترین روش است. جدول ۳ به بررسی تعدادی از پژوهش‌های انجام شده که بر پایه

² Poly (Ethylene Glycol) Methacrylate (PEGMA)

³ Acrylic Acid (AAc)

⁴ Methacrylic Acid (MAA)

¹ Graphene Oxide Nanosheets (GONs)



جدول ۳- جزئیات سنتز و عملکرد غشاهای MF اصلاح شده توسط تکنیک پلیمریزاسیون پیوندی

Table 3. Details of the synthesis and performance of microfiltration membranes modified by interfacial polymerization technique

Rejection (%)	Flux recovery ratio (FRR, %)	Pure water flux (L/m ² .h)	Contact angle (°)	Operating pressure	Foulant	Modifier content (wt. %)	Modifier	Polymer content (wt. %)	Polymer type	Synthetic method	References
-	90	1500≈	≈65	0.2 MPa	Platelet rich plasma (PRP) (10 ⁵ cells/ml)	30	PEGMA	15	PVDF	Phase inversion	(Chang et al., 2008)
-	PVDF_g_ PAAC: 56→37 PVDF_g_ PMAA: 45→25 (after 3 cycles)	PVDF_g_ PAAC: ≈950 PVDF_g_ PMAA: ≈1050	PVDF_g_ PAAC: 42 PVDF_g_ PMAA: 42	50 kPa	BSA (0.5%wt BSA in 10mM PBS at PH=7.4)	PVDF_g_ PAAC: DG=24.5 PVDF_g_ PMAA: DG=20.9	AAc or MAA	-	PVDF	Phase inversion	(Deng et al., 2010)
-	85	200	62.65	0.1 MPa	BSA (1 g/L)	7 (DG=14.23) 25min	Monomer NVP polymer PVP	10	PVDF	Phase inversion	(Qin et al., 2013)
-	PolySBMA A: ≈40 PolyOEGMA A: ≈95	PolySBMA: 4956±458 PolyOEGMA: 4104±373	PolySBMA: 36.1±3.6 PolyOEGMA: 36.9±3.5	0.1 MPa	BSA (1g/L)	PolySBMA 0.4 mol/L : GD=1.5μmol/cm ² PolyOEGMA 0.25mol/L : GD=1.5μmol/cm ²		-	(PPMM) (commercial)	-	(Ren et al., 2015)
-	Molecules >1.5nm (CB-T): 99 And for (NaCl):12	117	-	2 bar	CB_T (50mg/L) NaCl (2g/L)	PDA: 1	COF LZU1: PDA (p-phe-nylenediamine)	-	PES (commercial)	-	(Su et al., 2021)

با افزایش دوز مونومر ($1/8$ کیلوگرم در ساعت) رابطه‌ای مستقیم دارد. لازم به ذکر است که آب‌دوستی غشاهای اصلاح شده با افزایش درجات پیوندی بهبود یافت که منجر به کاهش زاویه تماس، افزایش شار آب خالص و افزایش اندازه و مقدار منافذ شد (Qin et al., 2013).

پلی سولفوبتاین متاکریلات^۱ (Chiang et al., 2009, Yue et al., 2013, Wang et al., 2014, Zhou et al., 2014) پلی اولیگوآتیلن گلیکول متاکریلات^۲ (Ren et al., 2015, Wei et al., 2017, Chen et al., 2018) که معمولاً از نوع پلی‌زیترون و پلی‌اتر حاوی قابلیت ضدگرفتگی مطلوب محسوب می‌شوند، به‌طور گسترده‌ای در اصلاح سطح غشاهای پلیمری بررسی شدند.

پژوهش انجام شده توسط رن و همکاران اشاره کرد که از طریق

نتایج حاصل از فیلتراسیون محلول آلبومین در غشاهای MF، به دلیل افزایش آب‌دوستی سطح غشا و بروز نیروی الکترواستاتیک قوی‌تر بین مولکول‌های پروتئینی با بار منفی و زنجیره‌های پیوند حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید، خواص ضدگرفتگی بهبود یافت. درجات پیوندی بیشتر در پودر PVDF اصلاح شده به این معنا است که چگالی بیشتری از زنجیره پیوند PAAC یا PMAA در سطح غشا (از جمله سطح منافذ آن) وجود دارد که منجر به دستیابی به غشای MF با سطح آب‌دوست‌تر و نیروی الکترواستاتیک قوی‌تر می‌شود (Deng et al., 2010).

به‌عنوان پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۳ که بر پایه پلیمریزاسیون تابشی (توسط اشعه گاما) بنا شده، می‌توان به سنتز کوپلیمرهای PVDF-g-PVP به‌عنوان یک سیستم همگن اشاره کرد. نتایج بررسی انجام شده حاکی از آن بود که عملکرد پیوند با افزایش غلظت مونومر در شرایط تابشی ثابت افزایش می‌یابد. میزان پیوند

¹ Poly (Sulfobetaine Methacrylate) (polySBMA)

² Poly [Oligo (Ethylene Glycol) Merhyl Ether Methacrylate] (polyOEGMA)



عواملی مانند pH، نوع حلال، نسبت حلال به پیش‌ساز، زمان واکنش و درجه حرارت از عوامل محیطی مؤثر در فرایند سل-ژل محسوب می‌شوند (Wang et al., 2017). خلاصه‌ای از اطلاعات فرایندی تعدادی از پژوهش‌های مربوطه در زمینه اصلاح غشاهای MF با تکنیک سل-ژل در جدول ۴ قرار گرفته است.

در پژوهشی که توسط چانگ و همکاران در سال ۲۰۰۷ به منظور بهینه‌سازی عملکردهای MF از طریق به‌کارگیری تکنیک سل-ژل انجام شد، غشاهای الیاف توخالی PVDF با استفاده از فرایند جدایی فاز القا شده توسط حرارت اصلاح شده و ساختار آنها با افزودن حلال به غیرحلال در حمام انعقاد آماده شد. با ورود حلال به ماده منعقدکننده، جریان آب و میانگین اندازه حفرات به دلیل حذف لایه بالایی متراکم و رشد کریستال سرکوب شده افزایش یافته، در حالی که میزان پس‌زنی و قدرت مکانیکی غشا کاهش یافت (Chang et al., 2014).

در پژوهش پی و همکاران یک لایه میانی از پلی‌دوپامین/ پلی‌اتیلن ایمین (PDA/PEI) بر روی غشای MF پلی‌پروپیلن با تکنیک هم‌رسوبی^۴ تشکیل شد و سپس نانوذرات TiO₂ از طریق فرایند سل-ژل بر روی سطح غشا جای گرفتند. نانوذرات TiO₂ به‌طور مؤثری قابلیت ترشوندگی سطح و شار آب خالص را بهبود بخشیده و ثبات خوبی را برای غشا در محیط‌های قلیایی و اسیدی ضعیف به ارمغان آوردند. همچنین، غشاهای اصلاح شده FRR ویژه‌ای را در طی ۳ سایکل در برابر BSA و لیزوزیم نشان دادند. لازم به ذکر است که غشای اصلاح شده در برابر لیزوزیم در مقایسه با BSA، عملکرد بهتری داشت (Pi et al., 2016).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۸ با محوریت اصلاحی مشترک با دو پژوهش پیشین، از روش سل-ژل به منظور اصلاح غشای PVDF توسط ارگانو سیلیس زویترون استفاده شد. پژوهش‌های انجام شده نشان داد که پوششی یکنواخت و صاف بر روی غشا ایجاد شده که زبری سطح غشا را به‌طور قابل توجهی کاهش و آب‌دوستی آن را افزایش داده است. در این پژوهش، از BSA و سدیم آلجینات^۵ به‌عنوان عوامل ایجادکننده گرفتگی استفاده شد. لازم به ذکر است که FRR به دست آمده در برابر SA بعد از ۳ سایکل، ۲۵/۲۵ درصد

پلیمریزاسیون پیوند ناشی از اشعه ماورای بنفش، polySBMA و polyOEGMA را بر روی سطح پلی‌پروپیلن پیوند دادند. نتایج فرایندهای جذب و فیلتراسیون پروتئین آشکار کرد که هر دو غشای پیوندی polyOEGMA و polySBMA خاصیت آب‌دوستی و قابلیت ضدگرفتگی عالی دارند. به علاوه، مطابق نتایج به‌دست آمده، پیوند بر پایه PEG به شار آب خالص و FRR بیشتر در برابر BSA منجر شد و این پلیمر را به یک انتخاب مناسب در طراحی سطوح ضدگرفتگی برای غشاهای جداسازی MF تبدیل کرد (Ren et al., 2015).

در پژوهش اخیر انجام شده در زمینه به‌کارگیری موفقیت‌آمیز روش اصلاحی پلیمریزاسیون پیوندی در سال ۲۰۲۱، غشاهای کامپوزیتی COF-LZU1/PES توسط تکنیک پلیمریزاسیون سطحی به‌کار رفته بر بستر MF تحت شرایط ملایم، سنتز شدند. منافذ به خوبی سازماندهی شده در لایه فعال حاوی چارچوب آلی-کوالانسی^۱، کانال‌های انتقال بیشتری را برای مولکول‌های آب فراهم کرده، در حالی که منافذ در حد میکرون موجود در بستر باعث کاهش مقاومت در فرایند انتقال آب می‌شود. اثر هم‌افزایی این دو عامل، در نهایت غشای کامپوزیت COF-LZU1/PES آماده شده را قادر می‌سازد تا به نفوذ آبی معادل ۸۰ لیتر بر مترمربع بر ساعت دست یافته و میزان پس‌زنی چشمگیری (بیش از ۹۹ درصد) را برای رنگ‌هایی با اندازه بیش از ۱/۵ نانومتر فراهم سازد (Su et al., 2021).

۴-۴- سل-ژل^۲

تکنیک سل-ژل یا رسوب‌دهی شیمیایی^۳ روشی مؤثر، ارزان و با دمای کم و با هدف اصلاح غشا بوده که نیاز به شرایط عملیاتی آسانی دارد (Song et al., 2018, Sgreccia et al., 2021). فرایند سل-ژل شامل مجموعه‌ای از واکنش‌های برگشت‌ناپذیر بوده که باعث تبدیل مولکول‌های محلول همگن اولیه به‌عنوان سل، به یک محلول نامحدود، سنگین و سه‌بعدی پلیمری به‌عنوان ژل می‌شوند. از عوامل ذاتی مؤثر در روش سل-ژل می‌توان به طبیعت اتم فلز، گروه‌های آلیلی/آلکوکسیدی و ساختار پیش‌ساز فلز اشاره کرد.

⁴ Co-Deposition

⁵ Sodium Alginate (SA)

¹ Covalent Organic Frameworks (COFs)

² Sol-Gel

³ Chemical Solution Deposition



جدول ۴- جزئیات سنتز و عملکرد غشاهای MF اصلاح شده توسط تکنیک سل-ژل

Table 4. Details of the synthesis and performance of microfiltration membranes modified by sol-gel technique

Rejection (%)	Flux recovery ratio (FRR, %)	Pure water flux (L/m ² .h)	Contact angle (°)	Operating pressure	Foulant	Modifier content (wt. %)	Modifier	Polymer content (wt. %)	Polymer type	Synthetic method	References
20	-	4.5*10 ³	-	1 atm	Polystyrene (25ppm) particle: 200nm	DMAC: 40 EG:60	Solvent: (DMAC) Coagulant: (EG)	-	PVDF	TIPS	(Chang et al., 2014)
-	BSA: 82±5 Lysozyme: 86±3 (After 2 cycles)	5720±207	Within 0.5 second reached zero	0.1 MPa	BSA (1g/l) Lysozyme (1g/L)	Ti/C 0.05031±0.00118	TiO ₂	-	PP	co-precipitation PDA-PEI	(Pi et al., 2016)
-	BSA: 67.76 SA: 90.66 (After 3 cycles)	752 (Lower than the unmodified membrane: 783)	35	30 kPa	BSA (0.5g/L) SA (0.5g/L)	-	Monomer: pzBPGH	-	PVDF	Phase inversion	(Song et al., 2018)

مرادی و همکاران از پیشگامان بررسی تأثیر اصلاح غشای MF به روش الکتروریسی در تصفیه سوسپانسیون لجن فعال در سیستم MBR به شمار می‌روند. در پژوهش‌های انجام شده (Moradi et al., 2018, Moradi et al., 2019, Moradi and Zinadini, 2020, Sabouhi et al., 2020) که بر پایه به‌کارگیری تکنیک مشترک الکتروریسی بر روی غشای MF، PAN بنا شده، می‌توان با مقایسه‌ای بر عملکرد غشاهای اصلاح شده توسط سه نانوذره پارامین آمینو بنزوات آلوموکسان^۳، پلی‌سیترات-پارا-آمینو بنزوات آلوموکسان^۴ و GO، به نتایج جالبی دست یافت (جدول ۵). از میان پژوهش‌های انجام شده توسط مرادی و همکاران، غشای اصلاح شده توسط GO به بهترین داده‌های عملکردی انجامید. سنجش زاویه تماس آب در غشای اصلاح شده با GO نشان داد که آب دوستی غشا به واسطه حضور گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید و اپوکسید افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که غشای مربوطه، بیشترین شار آب خالص و خواص ضد گرفتگی را در مقایسه با دو غشای اصلاح شده دیگر از خود نشان داد و همچنین کمترین میزان افت جریان در طول فیلتراسیون جریان متقاطع را داشت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که غشای اصلاح شده توسط GO پتانسیل بالایی برای به‌کارگیری در کاربردهای عملی تصفیه آب مانند سیستم‌های MBR را دارد.

بیش از FRR مربوط به BSA بود (Song et al., 2018).

۴-۵- الکتروریسی

الکتروریسی^۱ روشی ساده و متداول به منظور تولید الیاف پلیمری پیوسته با قطر قابل تنظیم از نانومتر تا میکرومتر است که می‌تواند به‌طور مؤثر در ساخت و اصلاح غشا، استفاده شود. غشاهای میکروالیاف الکتروریسی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، قابلیت نفوذ بالایی برای کاربردهای MF دارند که شامل نفوذپذیری بالا، سطح ویژه قابل توجه و تخلخل قابل تنظیم است (Moradi et al., 2019, Moradi and Zinadini, 2020).

فرایند الکتروریسی به‌طور معمول شامل منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ بالا، درام چرخشی پوشیده شده از ورق آلومینیم به عنوان جمع‌کننده، سرنگ ۱ میلی‌لیتری به عنوان مخزن محلول پلیمر و سوزن به عنوان نازلی که به مخزن محلول پلیمری متصل شده است، می‌باشد (Moradi and Zinadini, 2020).

با توجه به اهمیت به‌سازی بیوراکتور غشایی^۲ به عنوان یک فناوری ترکیبی در راستای تصفیه فاضلاب و همچنین لزوم رفع ممانعت ایجاد شده توسط گرفتگی غشا در کاربرد گسترده این سیستم (Nahid et al., 2018, Johari et al., 2021)، مجموعه‌ای از پژوهش‌ها محوریت خود را بر رفع مشکل گرفتگی غشا به‌ویژه غشاهای MF در چنین سیستم‌هایی قرار داده‌اند.

³ Polycitrate-Para-Aminobenzoate Alumoxane (PABA)

⁴ Polycitrate-Para-Aminobenzoate Alumoxane (PC_PABA)

¹ Electrospinning

² Membrane Bioreactor (MBR)



جدول ۵- جزئیات سنتز و عملکرد غشاهای MF اصلاح شده توسط تکنیک الکتروریسی

Table 5. Details of the synthesis and performance of microfiltration membranes modified by electrospinning technique

Rejection (%)	Flux recovery ratio (FRR, %)	Pure water flux (L/m ² .h)	Contact angle (°)	Operating pressure	Foulant	Modifier content (wt. %)	Modifier	Polymer content (wt. %)	Polymer type	Synthetic method	References
-	95.94	2120±31	102.5	0.1 bar	(MLSS= 1g/L Turbidity= 400NTU)	3	PABA	13	PAN	Electro spinning	(Moradi et al., 2018)
-	98.1	1932	77.08	0.1 bar	(MLSS= 1g/L)	3	PC-PABA	12	PAN	Electro spinning	(Moradi et al., 2019)
-	96.6	2365	71.7± 1.2 (After 2 cycles)	Beginning with 3 bar and reduced to 1 bar	(MLSS= 1g/L Turbidity= 700NTU)	2	GO	12	PAN	Electro spinning	(Moradi and Zinadini, 2020)

۵- نتیجه گیری

ایجادکننده گرفتگی به سطوح غشایی شود. با این حال، تکنیک‌های اصلاح غشا هر یک معایب خاص خود را دارند. به‌عنوان مثال، دستیابی به پایداری طولانی‌مدت لایه‌های پوششی ایجاد شده طی روش اصلاح سطح غیرممکن بوده، مشکلات امتزاج‌پذیری بین مواد به کار رفته در روش اختلاط وجود دارد و کنترل اندازه منافذ و تخلخل لایه‌های پیوندی ایجاد شده در پلیمریازسیون پیوندی دشوار است. در نتیجه، بهینه‌سازی این فرایندها برای توسعه غشاهای MF اصلاح شده به‌عنوان غشاهای تجاری بسیار ضروری است. در میان تمامی روش‌های بیان شده در این پژوهش، غشاهای نانوکامپوزیتی MF اصلاح شده با روش اختلاط به واسطه کارایی عملکردی بالا و خواص ضدگرفتگی، می‌تواند به‌عنوان یک فناوری نوظهور که قابلیت تبدیل مقیاس آزمایشگاهی/پایلوت به یک فناوری تجاری قابل‌اعتماد را دارد، توصیه شود. با این حال، هزینه تولید نانوذرات اصلاح‌کننده هنوز به‌عنوان یک مسئله اصلی در جای خود باقی است.

۶- قدردانی

به این وسیله نویسندگان این پژوهش مراتب قدردانی خود را از حمایت‌های بنیاد ملی نخبگان در قالب پنجمین دوره طرح شهید احمدی روشن اعلام می‌کنند.

این پژوهش ضمن مقایسه عملکردی، بینشی جامع در مورد عوامل مؤثر بر گرفتگی و طیف گسترده‌ای از تکنیک‌های استفاده شده شامل اختلاط، اصلاح سطح، پلیمریازسیون پیوندی، سل-ژل و الکتروریسی برای کنترل گرفتگی در غشاهای MF را ارائه داد. با این حال، تمامی این تکنیک‌ها محدودیت‌های خاص خود را دارند. علی‌رغم کاربرد گسترده MF در زمینه‌های متعدد، پایداری طولانی مدت این غشاها به دلیل گرفتگی همچنان به‌عنوان یک معضل باقی مانده است.

کنترل گرفتگی یا کاهش آن از حوزه‌های کلیدی پژوهش در چند دهه گذشته بود. در راستای دستیابی به فیلتراسیون و جداسازی مؤثر، کنترل بسیار جدی گرفتگی، الزامی است. بنابراین، شایان ذکر است که آگاهی کافی در مورد عوامل ایجادکننده گرفتگی برای کنترل آن، حیاتی است. عوامل تعیین‌کننده گرفتگی، مانند مورفولوژی، آب‌دوستی و بار سطحی غشا به‌شدت به خواص پلیمر(ها) و مواد افزودنی استفاده شده، روش آماده‌سازی و شرایط اعمال شده وابسته هستند.

به‌منظور کنترل بهتر گرفتگی در غشاهای MF، ضمن انتخاب مناسب مواد غشایی، به‌کارگیری روش‌های اصلاحی (اختلاط، پیوندی یا پوشش‌دهی)، می‌تواند منجر به اتصال ضعیف‌تر عوامل

References

Ahmad, A., Majid, M. & Ooi, B. 2011. Functionalized PSf/SiO₂ nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation. *Desalination*, 268, 266-269.



- Alpatova, A., Kim, E. S., Sun, X., Hwang, G., Liu, Y. & El-Din, M. G. 2013. Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: effect of casting composition. *Journal of Membrane Science*, 444, 449-460.
- Anis, S. F., Hashaikh, R. & Hilal, N. 2019. Microfiltration membrane processes: a review of research trends over the past decade. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100941.
- Arhin, S. G., Banadda, N., Komakech, A. J., Kabenge, I. & Wanyama, J. 2016. Membrane fouling control in low pressure membranes: a review on pretreatment techniques for fouling abatement. *Environmental Engineering Research*, 21, 109-120.
- Ayyavoo, J., Nguyen, T. P. N., Jun, B. M., Kim, I. C. & Kwon, Y. N. 2016. Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 190-201.
- Bogati, R. C. 2014. Membrane fouling and its control in drinking water membrane filtration process. (Doctoral Dissertation). MSc., Thesis. Lakehead University. Canada.
- Celik, E., Park, H., Choi, H. & Choi, H. 2011. Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment. *Water Research*, 45, 274-282.
- Chang, Q., Zhou, J. E., Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Cerneaux, S., et al. 2014. Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 456, 128-133.
- Chang, Y., Shih, Y. J., Ruaan, R. C., Higuchi, A., Chen, W. Y. & Lai, J. Y. 2008. Preparation of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly (ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility. *Journal of Membrane Science*, 309, 165-174.
- Chen, G. E., Sun, W. G., Kong, Y. F., Wu, Q., Sun, L., Yu, J., et al. 2018. Hydrophilic modification of PVDF microfiltration membrane with poly (ethylene glycol) dimethacrylate through surface polymerization. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57, 108-117.
- Chiang, Y. C., Chang, Y., Higuchi, A., Chen, W. Y. & Ruaan, R. C. 2009. Sulfobetaine-grafted poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes exhibit excellent antifouling property. *Journal of Membrane Science*, 339, 151-159.
- Chung, T. S., Jiang, L. Y., Li, Y. & Kulprathipanja, S. 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 32, 483-507.
- Costerton, J. W., Cheng, K., Geesey, G. G., Ladd, T. I., Nickel, J. C., Dasgupta, M., et al. 1987. Bacterial biofilms in nature and disease. *Annual Reviews in Microbiology*, 41, 435-464.
- Da Silva, L. H. B. R., Paixão, R. M., Bergamasco, R., Vieira, A. M. S. & Vieira, M. F. 2021. Layer-by-layer self-assembly of polyethersulphone microfiltration membranes for dye removal and flux recovery improvement. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(8), 1920-1929.
- Deng, B., Yu, M., Yang, X., Zhang, B., Li, L., Xie, L., et al. 2010. Antifouling microfiltration membranes prepared from acrylic acid or methacrylic acid grafted poly (vinylidene fluoride) powder synthesized via pre-irradiation induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*, 350, 252-258.
- Dong, C., He, G., Li, H., Zhao, R., Han, Y. & Deng, Y. 2012. Antifouling enhancement of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane by adding Mg(OH)₂ nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 387, 40-47.



- Elhadidy, A. M., Peldszus, S. & Van Dyke, M. I. 2013. Development of a pore construction data analysis technique for investigating pore size distribution of ultrafiltration membranes by atomic force microscopy. *Journal of Membrane Science*, 429, 373-383.
- Gac, J. M. & Gradoń, L. 2013. Computational analysis of displacement of particles with given size on the nonstationary bulging membrane as a theoretical model of membrane fouling. *Chemical and Process Engineering*, 34(1), 109-119.
- Gholami, F., Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A. & Samari, M. 2020. Preparation and characterization of antifouling mixed matrix microfiltration membranes modified by metal-organic frameworks for usage in membrane bioreactor (MBR). *Environment and Water Engineering*, 6, 122-133. (In Persian)
- Gholami, N. & Mahdavi, H. 2021. A review of polysulfone and polyethersulfone based mixed matrix nanofiltration membranes/carbon nanoparticles. *Journal of Applied Research in Chemistry*, 14, 1-24. (In Persian)
- Gu, Q., Ng, T. C. A., Zhang, L., Lyu, Z., Zhang, Z., Ng, H. Y., et al. 2020. Interfacial diffusion assisted chemical deposition (ID-CD) for confined surface modification of alumina microfiltration membranes toward high-flux and anti-fouling. *Separation and Purification Technology*, 235, 116177.
- Hamilton, W. 1972. A technique for the characterization of hydrophilic solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40, 219-222.
- Hilal, N., Ogunbiyi, O. O., Miles, N. J. & Nigmatullin, R. 2005. Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: a comprehensive review. *Separation Science and Technology*, 40, 1957-2005.
- Homem, N., Yamaguchi, N., Vieira, M., Amorim, M. & Bergamasco, R. 2017. Surface modification of microfiltration membrane with GO nanosheets for dyes removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Transactions*, 60, 259-264.
- Homem, N. C., Beluci, N. D. C. L., Amorim, S., Reis, R., Vieira, A. M. S., Vieira, M. F., et al. 2019. Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. *Applied Surface Science*, 486, 499-507.
- Hong, J. & He, Y. 2012. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. *Desalination*, 302, 71-79.
- Iannelli, R., Ripari, S., Casini, B., Buzzigoli, A., Privitera, G., Verani, M., et al. 2014. Feasibility assessment of surface water disinfection by ultrafiltration. *Water Science and Technology: Water Supply*, 14, 522-531.
- Ibrahim, Y., Banat, F., Yousef, A. F., Bahamon, D., Vega, L. F. & Hasan, S. W. 2020. Surface modification of anti-fouling novel cellulose/graphene oxide (GO) nanosheets (NS) microfiltration membranes for seawater desalination applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95, 1915-1925.
- Jhaveri, J. H. & Murthy, Z. 2016. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination*, 379, 137-154.
- Johari, A., Mansourizadeh, A. & Emadzadeh, D. 2021. Modification and enhancement of hydrophilicity of hollow fiber polymer alloy membranes with sulfonated poly (ether ether ketone) for the treatment of oil effluents using the membrane bioreactor process. *Journal of Water and Wastewater*, 32(4), 1-20. (In Persian)
- Ju, J., Wang, C., Wang, T. & Wang, Q. 2014. Preparation and characterization of pH-sensitive and antifouling poly (vinylidene fluoride) microfiltration membranes blended with poly (methyl methacrylate-2-hydroxyethyl methacrylate-acrylic acid). *Journal of Colloid and Interface Science*, 434, 175-180.
- Kappachery, S., Paul, D., Yoon, J. & Kweon, J. H. 2010. Vanillin, a potential agent to prevent biofouling of reverse osmosis membrane. *Biofouling*, 26, 667-672.



- Kim, S., Marion, M., Jeong, B. H. & Hoek, E. M. 2006. Crossflow membrane filtration of interacting nanoparticle suspensions. *Journal of Membrane Science*, 284, 361-372.
- Kim, Y. J., Yun, T., Lee, S., Kim, D. & Kim, J. 2014. Accelerated testing for fouling of microfiltration membranes using model foulants. *Desalination*, 343, 113-119.
- Kochkodan, V. M. & Sharma, V. K. 2012. Graft polymerization and plasma treatment of polymer membranes for fouling reduction: a review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, 1713-1727.
- Kumar, R. & Ismail, A. 2015. Fouling control on microfiltration/ultrafiltration membranes: effects of morphology, hydrophilicity and charge. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(21), 1-20.
- Lee, J., Ha, J. H., Song, I. H. & Park, J. W. 2019. Effect of SiO₂ coating on alumina microfiltration membranes on flux performance in membrane fouling process. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 127, 35-43.
- Leos, J. Z. & Zydney, A. L. 2017. *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Routledge. New York. USA.
- Li, M., Li, J., Zhou, M., Xian, Y., Shui, Y., Wu, M., et al. 2020. Super-hydrophilic electrospun PVDF/PVA-blended nanofiber membrane for microfiltration with ultrahigh water flux. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48416.
- Li, Q., Imbrogno, J., Belfort, G. & Wang, X. L. 2015. Making polymeric membranes antifouling via "grafting from" polymerization of zwitterions. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(21), 1-12.
- Lin, J. C. T., Lee, D. J. & Huang, C. 2010. Membrane fouling mitigation: membrane cleaning. *Separation Science and Technology*, 45, 858-872.
- Liu, C., Wu, L., Zhang, C., Chen, W. & Luo, S. 2018. Surface hydrophilic modification of PVDF membranes by trace amounts of tannin and polyethyleneimine. *Applied Surface Science*, 457, 695-704.
- Miller, D. J., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., Paul, D. R. & Freeman, B. D. 2017. Surface modification of water purification membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 4662-4711.
- Moradi, G., Rajabi, L., Dabirian, F. & Zinadini, S. 2018. Biofouling alleviation and flux enhancement of electrospun PAN microfiltration membranes by embedding of para-aminobenzoate alumoxane nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(7), 45738.
- Moradi, G. & Zinadini, S. 2020. A high flux graphene oxide nanoparticle embedded in PAN nanofiber microfiltration membrane for water treatment applications with improved anti-fouling performance. *Iranian Polymer Journal*, 29(9), 827-840.
- Moradi, G., Zinadini, S., Dabirian, F. & Rajabi, L. 2019. Polycitrate-para-aminobenzoate alumoxane nanoparticles as a novel nanofiller for enhancement performance of electrospun PAN membranes. *Separation and Purification Technology*, 213, 224-234.
- Nahid, P., Kariminia, H., Banayan, E. & Khorasanizadeh, M. 2018. Factors influencing membrane fouling in the MBR process. *Journal of Water and Wastewater*, 28(6), 48-54. (In Persian)
- Namavar, S., Nasser, S., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R. & Dehghani, M. 2013. Fluoride removal from water by reverse osmosis membrane. *Journal of Water and Wastewater*, 24(3), 137-142. (In Persian)
- Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P. & Hilal, N. 2013. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination*, 308, 15-33.
- Pasandideh Pour, F., Gholami, F. & Asadi, A. 2022. A review on the performance of nanofiltration membranes modified with inorganic, carbon nanomaterials and their combinations. *Journal of Water and Wastewater Science and Engineering*, In Press. (In Persian)



- Peeva, P. D., Million, N. & Ulbricht, M. 2012. Factors affecting the sieving behavior of anti-fouling thin-layer cross-linked hydrogel polyethersulfone composite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 390, 99-112.
- Pi, J. K., Yang, H. C., Wan, L. S., Wu, J. & Xu, Z. K. 2016. Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO₂ nanoparticles for surface wettability and antifouling property. *Journal of Membrane Science*, 500, 8-15.
- Pinem, J., Wardani, A., Aryanti, P., Khoiruddin, K. & Wenten, I. G. 2019. Hydrophilic modification of polymeric membrane using graft polymerization method: a mini review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 547(1), 012054.
- Qin, Q., Hou, Z., Lu, X., Bian, X., Chen, L., Shen, L., et al. 2013. Microfiltration membranes prepared from poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) grafted poly (vinylidene fluoride) synthesized by simultaneous irradiation. *Journal of Membrane Science*, 427, 303-310.
- Rana, D. & Matsuura, T. 2010. Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical Reviews*, 110, 2448-2471.
- Remanan, S. & Das, N. C. 2019. A unique microfiltration membrane derived from the poly (ethylene-co-methyl acrylate)/Poly (vinylidene fluoride) (EMA/PVDF) biphasic blends and surface modification for antifouling application. *Polymer Testing*, 79, 106031.
- Remanan, S., Sharma, M., Bose, S. & Das, N. C. 2018. Recent advances in preparation of porous polymeric membranes by unique techniques and mitigation of fouling through surface modification. *ChemistrySelect*, 3(2), 609-633.
- Ren, P. F., Fang, Y., Wan, L. S., Ye, X. Y. & Xu, Z. K. 2015. Surface modification of polypropylene microfiltration membrane by grafting poly (sulfobetaine methacrylate) and poly (ethylene glycol): oxidative stability and antifouling capability. *Journal of Membrane Science*, 492, 249-256.
- Sabouhi, M., Torabian, A., Mehrdadi, N. & Bozorg, A. 2020. Membrane fouling reduction in a MBR process by combination of NaOCl oxidation and FeCl₃ flocculation agents. *Journal of Water and Wastewater*, 31(4), 71-86. (In Persian)
- Samari, M., Zinatini, S., Zinatizadeh, A. A., Jafarzadeh, M. & Gholami, F. 2020. Oily wastewater treatment using modified microfiltration membrane. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 7, 97-101.
- Sarrafzadeh, M. H. 2017. Technical and economic aspects of water desalination worldwide. *Journal of Water and Wastewater Science and Engineering*, 2(1), 28-37. (In Persian)
- Schafer, A. 2001. *Natural Organics Removal Using Membranes: Principles, Performance and Cost*, Crc Press. Boca Raton, USA.
- Seviour, T., Derlon, N., Dueholm, M. S., Flemming, H. C., Girbal-Neuhauser, E., Horn, H., et al. 2019. Extracellular polymeric substances of biofilms: suffering from an identity crisis. *Water Research*, 151, 1-7.
- Sgreccia, E., Narducci, R., Knauth, P. & Di Vona, M. L. 2021. Silica containing composite anion exchange membranes by sol-gel synthesis: a short review. *Polymers*, 13, 1874.
- Shirzadi, N., Hasani, A., Torabian, A. & Javid, A. 2015. Evaluation of the MF/UF performance for the reuse of sand filter backwash water from drinking water treatment plants. *Journal of Water and Wastewater*, 26(2), 95-103. (In Persian)
- Shivakumar, K. N., Panduranga, R. & Sharpe, M. 2013. Interleaved polymer matrix composites-a review. 54th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, 1903. Massachusetts, USA.



- Song, W., Li, Z., Li, Y., You, H., Qi, P., Liu, F., et al. 2018. Facile sol-gel coating process for anti-biofouling modification of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane based on novel zwitterionic organosilica. *Journal of Membrane Science*, 550, 266-277.
- Su, Y. Y., Yan, X., Chen, Y., Guo, X. J., Chen, X. F. & Lang, W. Z. 2021. Facile fabrication of COF-LZU1/PES composite membrane via interfacial polymerization on microfiltration substrate for dye/salt separation. *Journal of Membrane Science*, 618, 118706.
- Sun, W., Liu, J., Chu, H. & Dong, B. 2013. Pretreatment and membrane hydrophilic modification to reduce membrane fouling. *Membranes*, 3, 226-241.
- Suresh, D., Goh, P. S., Ismail, A. F. & Hilal, N. 2021. Surface design of liquid separation membrane through graft polymerization: a state of the art review. *Membranes*, 11, 832.
- Tay, K. G. & Song, L. 2005. A more effective method for fouling characterization in a full-scale reverse osmosis process. *Desalination*, 177, 95-107.
- Van Der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Van Gestel, T., Doyen, W. & Leysen, R. 2003. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, 22, 46-56.
- Wang, C., Ma, C., Mu, C. & Lin, W. 2014. A novel approach for synthesis of zwitterionic polyurethane coating with protein resistance. *Langmuir*, 30, 12860-12867.
- Wang, F., Lee, J., Ha, J. H. & Song, I. H. 2017. Surface modification of alumina membranes via a sol-gel process for antifouling properties. *Materials Letters*, 191, 200-202.
- Wang, R., Liu, Y., Li, B., Hsiao, B. S. & Chu, B. 2012. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 392, 167-174.
- Wei, W., Sun, M., Zhang, L., Zhao, S., Wu, J. & Wang, J. 2017. Underwater oleophobic PTFE membrane for efficient and reusable emulsion separation and the influence of surface wettability and pore size. *Separation and Purification Technology*, 189, 32-39.
- Wen, X., He, C., Hai, Y., Ma, R., Sun, J., Yang, X., et al. 2022. Fabrication of an antifouling PES ultrafiltration membrane via blending SPSF. *RSC Advances*, 12, 1460-1470.
- Wong, P. C. Y., Kwon, Y. N. & Criddle, C. S. 2009. Use of atomic force microscopy and fractal geometry to characterize the roughness of nano-, micro-, and ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 340, 117-132.
- Woo, S. T., Yun, T. & Kwak, S. Y. 2018. Fouling-resistant microfiltration membrane modified with magnetite nanoparticles by reversible conjunction. *Separation and Purification Technology*, 202, 299-306.
- Yin, J. & Deng, B. 2015. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 479, 256-275.
- Yue, W. W., Li, H. J., Xiang, T., Qin, H., Sun, S. D. & Zhao, C. S. 2013. Grafting of zwitterion from polysulfone membrane via surface-initiated ATRP with enhanced antifouling property and biocompatibility. *Journal of Membrane Science*, 446, 79-91.
- Zhou, R., Ren, P. F., Yang, H. C. & Xu, Z. K. 2014. Fabrication of antifouling membrane surface by poly (sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition. *Journal of Membrane Science*, 466, 18-25.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

