

## CuO Nanopartikül Katkı Maddesi ile PSf Ultrafiltrasyon Membrana Ait Geçiririmsizlik ve Ayırma Özelliklerinin Geliştirilmesi

Bahar Özbey-Ünal\*<sup>1,2</sup>, Çiğdem Balçık-Canbolat<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü KOCAELİ.

<sup>2</sup> Gebze Teknik Üniversitesi Yer ve Deniz Bilimleri Enstitüsü KOCAELİ.

(Alınış / Received: 21.10.2020, Kabul / Accepted: 19.08.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 31.08.2021)

### Anahtar Kelimeler

Ultrafiltrasyon,  
Nanopartikül,  
Membran prosesler,  
Akı,  
Rejeksiyon

**Öz:** Bu çalışmanın amacı, faz inversiyon yöntemi kullanılarak bakır oksit (CuO) nanopartikülü katkılı mikropözeneekli polisülfon (PSf) ultrafiltrasyon membran üretiminin gerçekleştirilmesi ve üretilen CuO nanopartiküllerinin hidrofilik yapısından faydalanarak PSf membranların özelliklerinin geliştirilmesidir. CuO nanopartikülleri tek adımlı bazik yöntem kullanılarak üretilmiştir. Sentezlenen CuO nanopartikülleri, X-Işınları Difraksiyonu (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR) cihazı ile üretilen membranlar ise Taramalı Elektro Mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. XRD ve FT-IR analizi sonucunda elde edilen şablon ve adsorpsiyon bandları ile istenen nanopartikül kristallerinin oluşumu doğrulanmıştır. Membran yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise, PSf membran dökme çözeltisine CuO ilave edildikçe, membran yüzeyinde CuO nanopartiküllerinin varlığının arttığı ve membran yüzeylerinde, ciddi miktarda CuO aglomerasyonu oluşumunun gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Membran dökme çözeltisine ilave edilen %0.5 CuO ilavesi ile membran yüzeyi hidrofilitesi arttığından dolayı saf su akısının 283 kg/m<sup>2</sup>.sa'den 452 kg/m<sup>2</sup>.sa'e, bovin serum albümin (BSA) protein çözeltisine ait süzüntü suyu akısının ise 65.44 kg/m<sup>2</sup>.sa'den 114.64 kg/m<sup>2</sup>.sa'e arttığı görülmüştür. Ayrıca membran dökme çözeltisinde CuO konsantrasyonu %0'dan %0.75'e arttığında BSA tutunum değerinin %87,9'dan %99,9'a arttığı tespit edilmiştir.

## Development of Permeability and Separation Properties of PSf Ultrafiltration Membrane with CuO Nanoparticle Additive

### Keywords

Ultrafiltration,  
Nanoparticle,  
Membrane processes,  
Flux,  
Rejection

**Abstract:** The aim of this study is to produce copper oxide (CuO) nanoparticles added microporous polysulfone (PSf) ultrafiltration membrane by using the phase inversion method and to improve the PSf membrane properties by utilizing the hydrophilic structure of the produced CuO nanoparticles. CuO nanoparticles were produced by using the one-step basic method. Synthesized CuO nanoparticles were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) technique and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) while the CuO/PSf membranes were characterized by Scanning Electro Microscope (SEM). Formation of the desired nanoparticle crystals was confirmed with the template and adsorption bands obtained as a result of XRD and FT-IR analysis. When the SEM images of the membrane surface morphologies were examined, it was found that as CuO was added to the PSf membrane dope solution, the presence of CuO nanoparticles on the membrane surface increased and there was no significant amount of CuO agglomeration on the membrane surfaces. Due to the increase in the hydrophilicity of the membrane surface with the addition of 0.5% CuO nanoparticle to the membrane dope solution, the pure water flux was increased from 283 kg/m<sup>2</sup>.h to 452 kg/m<sup>2</sup>.h, and the flux of bovine serum albumin (BSA) protein solution was enhanced from 65.44 kg/m<sup>2</sup>.h to 114.64 kg/m<sup>2</sup>.h. In addition, when the CuO concentration in the membrane dope solution was increased from 0% to 0.75%, it was determined that the BSA rejection value increased from 87.9% to 99.9%.

\*İlgili Yazar, email: bozbey@gtu.edu.tr

## 1. Giriş

Basınç sürücülü membran ayırma prosesleri ters osmoz (TO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) teknolojilerinden oluşmaktadır [1]. NF ve MF prosesleri arasında yer alan UF teknolojisi 1-100 nm gözenek çapına sahip virüs, protein, makromolekül, nanopartikül ve kolloid gibi bileşenleri gidermek amacıyla birçok farklı alanda kullanılmaktadır [1, 2]. UF membranları özellikle süt endüstrisinde proteinlerin konsantrasyonu edilmesi, meyve sularının saflaştırılması gibi gıda endüstrisine ait su ve atıksuların arıtımında oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir [3, 4].

UF membranların performansı ve yapısı, polisülfon (PSf), poliviniliden florür (PVDF), selüloz asetat (SA), polietilen (PE), poliamid, polipropilen ve polietersülfon (PES) gibi kullanılan polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine oldukça fazla bağlıdır [5, 6]. PES ve PVDF polimerleri termal ve kimyasal stabilitesi ve mekanik dayanımı gibi dikkat çekici özelliklere sahip olduğundan dolayı UF membran üretiminde oldukça fazla kullanılır iken PSf, yüksek termal stabilite, yeterli mekanik mukavemet, geniş bir pH aralığında yüksek kimyasal direnç ve UF uygulamaları için mükemmel film oluşturma yeteneği dahil dikkat çeken fizikokimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [7,8]. Bununla birlikte, PSf'nin önemli bir dezavantajı, çoklu aromatik halkaların ve polar grupların azlığının bir sonucu olarak sahip olduğu hidrofobik doğasıdır [9]. PSf'nin hidrofobikliği, membran yüzeyinde ve membran gözenekleri içinde istenmeyen bileşenlerin birikmesi olan membran kirlenmesine neden olup süzöntü suyu akışının azalmasına, membran performansının düşmesine ve membran ömrünün azalmasına sebep olmaktadır [10].

Kirlenmeye ve akı düşüşüne karşı membran performansının geliştirilmesi amacıyla PSf membranların yüzey hidrofobikliğinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hem membran akışının artırılması hem de membran kirliliğinin azaltılması amacıyla plazma uygulaması, graft polimerizasyonu, diğer polimerler ile karıştırma, kaplama, organik ve inorganik hidrofilik maddelerin ilavesi gibi modifikasyonlara başvurulabilmektedir [7, 11]. Yüzey modifikasyonu amacıyla bu doğrultuda, polivinilidenpirolidon (PVP), polietilen glikol (PEG) gibi organik bileşenler ile titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), çinko oksit (ZnO), bakır oksit (CuO), karbon nanotüpler gibi inorganik bileşenler ilave edilebilmektedir [7, 12]. Membran yüzeyinin nanopartiküller ile modifikasyonu membran performansını olumlu yönde oldukça fazla arttırabilmektedir [13].

CuO, geniş nanopartikül yelpazesi arasında membran özelliklerini iyileştirmek için uygun hidrofilik malzeme seçimlerden biri olabilmektedir. Uygun konsantrasyonda CuO nanopartikül ilavesi ile süzöntü suyu akışı iyileştirilebilmekte, CuO nanopartikül yüzeyindeki hidrofilik ve hidroksil grupları (-OH) gözenekliliğin artmasına neden olabilmektedir [5, 14]. CuO nanopartikülleri içme suyu arıtımında oldukça fazla kullanım alanına sahiptir [15].

PSf membranlarda karşılaşılan düşük akı problemlerine çözüm bulmak ve membran özelliklerini geliştirmek amacıyla yapılan bu çalışmada, faz inversiyon membran üretimi yöntemi ile metal nanopartikül ilaveli karışık matrisli CuO/PSf UF membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, farklı konsantrasyonlarda CuO ilavesinin süzöntü suyu akışı, tutunum performansı ve membran özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyaller

CuO nanopartikül sentezi için kullanılan CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve NaOH Merck'den (Almanya) temin edilmiştir. PSf membranı üretimi için kullanılan 99.8% saflıkta susuz N,N-Dimetilasetamid (DMAC) ve PSf (PSf, MA=22,000 g/mol), Fluka'dan, polietilenglikol (PEG, MA=6,000 g/mol) Sigma Aldrich'den satın alınmıştır. Filtrasyon deneylerinde kullanılan bovin serum albumin (MA~66,000 Da) ise Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.

### 2.2. CuO nanopartiküllerinin hazırlanması

CuO nanopartiküllerin hazırlanmasında, daha önceden kapalı bir cam numune hazırlama kabında 90 ml saf suya 1 g NaOH ilave edilerek hazırlanan çözeltiye 1 g CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ilave edilmiş ve ilk olarak 30 dk. boyunca karıştırıcıda karıştırılmış ve sonrasında karışım haline gelen çözelti 80 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Katı sediment elde edildikten sonra, katı faz en az üç kere saf su ile yıkanmış ve 80 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca kurutulmuştur [16, 17].

### 2.3. CuO/PSf ultrafiltrasyon membranların hazırlanması

PSf ultrafiltrasyon membranları hazırlamak için faz inversiyon yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak, farklı konsantrasyonlarda CuO nanopartikülleri (toplam çözelti miktarına bağlı olarak ağırlıkça %0, 0.1, 0.25, 0.75 ve 1) DMAC çözücüsü içerisinde çözünmüştür. Daha sonrasında, gözenek yapıcı olarak PEG 6000 (toplam çözelti miktarına bağlı olarak ağırlıkça %2) ilave edilmiştir. PEG 6000'nin çözelti içerisinde tamamen çözülmesinden sonra, ağırlıkça %18 konsantrasyonunda PSf ilavesi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membran dökme çözeltileri, 12 saat boyunca 600 rpm'de oda sıcaklığı altında karıştırılmıştır. Çözelti içerisinde meydana gelebilecek hava kabarcıklarının uzaklaştırılması amacıyla çözelti 50 °C'ye ayarlı etüv fırında bekletilmiştir. Membran dökme çözeltileri hazırlandıktan sonra, hazırlanan çözelti 250 µm kalınlığa membran dökme bıçağı kullanılarak cam levha üzerinde dökülmüş ve membran dökme bıçağı aracılığıyla cam levha üzerinde polimerik film elde edilmiştir. Sonrasında, elde edilen polimerik film hızlıca 25 °C sıcaklığa sahip saf su içerikli su koagülasyon banyosuna daldırılmıştır. Elde edilen membranlar, filtrasyon deneylerinde test edilene kadar saf su içerisinde bekletilmiştir. Üretilen membranlara ait kodlar ve deneyler esnasında kullanılan dökme çözeltisi kompozisyonu Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Üretilen membranların kodu ve dökme çözeltisi kompozisyonu

Membran Kodu	PSf (wt%)	CuO (wt%)	PEG (wt%)	DMAC (wt%)
MCu0	18	0	2	80
MCu0.1	18	0.1	2	80
MCu0.25	18	0.25	2	80
MCu0.5	18	0.5	2	80
MCu0.75	18	0.75	2	80

### 2.4. Üretilen CuO nanopartikülünün ve CuO/PSf ultrafiltrasyon membranların karakterizasyonu

Üretilen CuO nanopartiküllerinin kristal yapısı, Rigaku Rint 2200 marka Cu K $\alpha$  radyasyonlu ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) X-Işınları Difraksiyonu (XRD) cihazı ile oda sıcaklığı altında incelenmiştir. CuO nanopartiküllerinin fonksiyonel gruplarını incelemek için 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  bandı aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 marka Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR) analizi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen membranların yüzey morfolojisini ve kimyasal kompozisyonunu incelemek için Zeiss Supra 55 marka Taramalı Elektro Mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Membranlar, SEM analizi gerçekleştirilmeden önce 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

### 2.5. Membran filtrasyon deneyleri

Laboratuvar ölçekli membran filtrasyon deneyleri Sterlitech Corp. marka HP4750 model kapalı uçlu membran filtrasyon düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Etkin membran alanı 14.6  $\text{cm}^2$  olup çalışma hacmi 300 ml'dir. Deneyler süresince işletme basıncı, kapalı uçlu membran filtrasyon düzeneğine bağlı inert azot gazı ile sağlanmıştır. Her bir deney seti öncesi membranlar 30 dk. boyunca saf su ile 5 bar basınç altında sıkıştırılmıştır. Bütün deneylerde işletme basıncı ise 3 bar olarak ayarlanmış ve deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında tam karışımı sağlamak ve membranda konsantrasyon polarizasyon oluşumunu minimize etmek için filtrasyon düzeneği içerisinde yer alan besleme çözeltisi bir manyetik karıştırıcı aracılığıyla 400 rpm'de karıştırılmıştır. Her bir deney setinde 100 g besleme çözeltisi kullanılmış ve geri kazanım oranı %80 olarak ayarlanmıştır.

Toplanan süzüntü suyu miktarı bir hassas terazi aracılığıyla takip edilmiş ve elde edilen veriler 60 sn'de bir bilgisayara aktarılmıştır. Herbir membrana ait süzüntü suyu akısı aşağıda yer alan eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (1)$$

Burada, J süzüntü suyu akı değerini ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{sa}$ ), m toplanan Süzüntü suyu miktarını (kg), A etkin membran alanını ( $\text{m}^2$ ), t ise zamanı (sa) ifade etmektedir.

Filtrasyon deneyleri ise 500 mg/L konsantrasyona sahip BSA protein ile gerçekleştirilmiş ve her bir deney için hem süzüntü suyu akısı hem de protein tutunum değerleri takip edilmiştir. Besleme suyu ve süzüntü suyunda BSA analizi UV-Vis spektrofotometresi (Hach DR 2000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Protein tutunumunu hesaplamak için aşağıda yer alan eşitlikten faydalanılmıştır.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

Burada, R protein tutunum değerini (%), C süzüntü suyu protein değerini (mg/L), C<sub>0</sub> besleme suyu protein değerini (mg/L) ifade etmektedir.

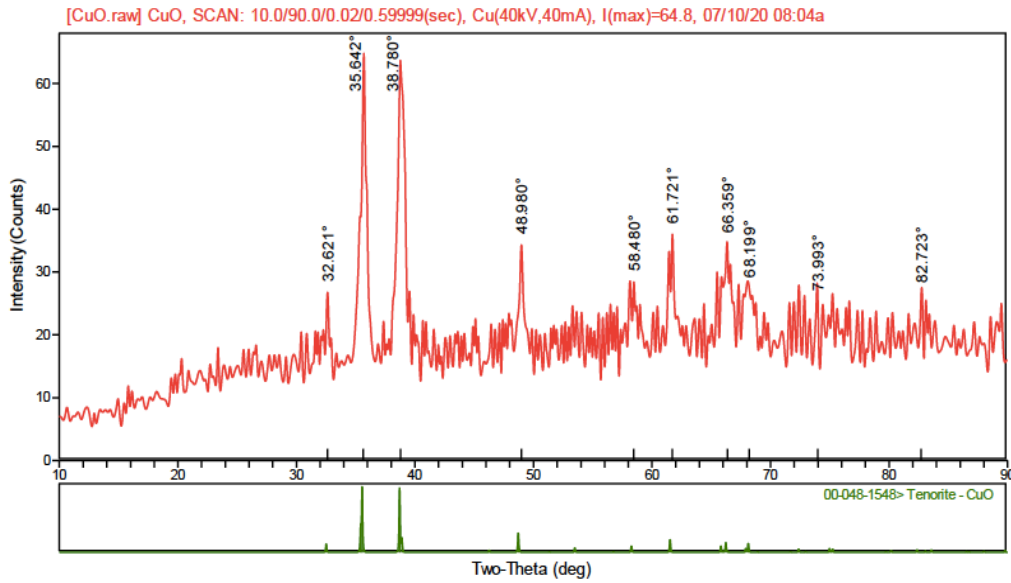
### 3. Bulgular

#### 3.1. CuO nanopartiküllerinin karakterizasyonu

Üretilen CuO nanopartiküllerin görüntüsü Şekil 1'de ve kristal yapısına ait sonuç Şekil 2'de verilmiştir. XRD analizine göre CuO nanopartiküllerin XRD şablonu, Tenorit-CuO standart şablonu ile uyumlu bulunmuştur (Şablon No:00-048-1548). CuO kristallerinin varlığını doğrulamak için bu model arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. XRD analizi sonucu elde edilen şablon ile istenen kristallerin oluşumu doğrulanmıştır.

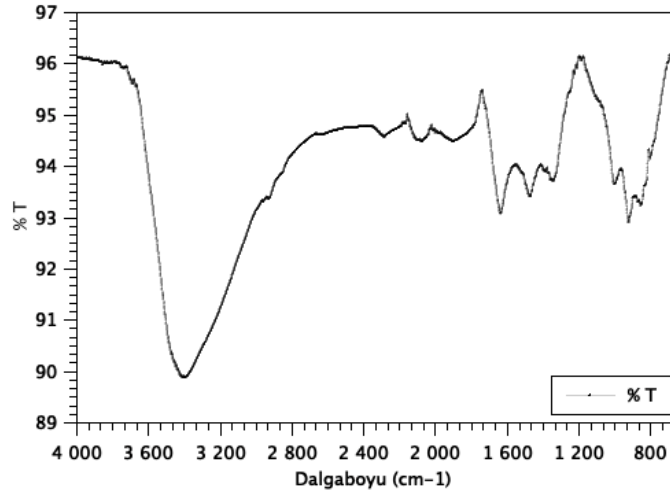


Şekil 1. CuO nanopartiküllerine ait fotoğraf.



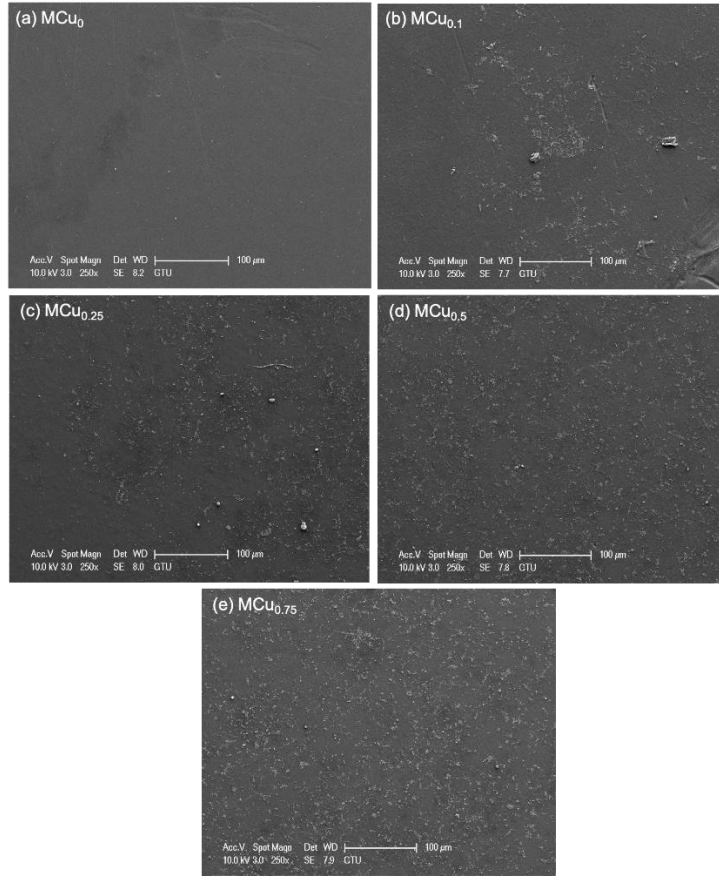
Şekil 2. CuO nanopartiküllerine ait XRD şablonu

CuO nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumu Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3. incelendiğinde 3450 cm<sup>-1</sup>'de görülen ana adsorpsiyon bandında O-H streçlenmesi görülmüştür. O-H bandındaki moleküler su, 1625 cm<sup>-1</sup> ve 1000 cm<sup>-1</sup> civarında görülen adsorpsiyon bandı ile ilişkilendirilmiştir [18].



Şekil 3. CuO nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumu

Üretilen membranlara ait SEM görüntüsü Şekil 4’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, PSf membran dökme çözeltisine CuO ilave edildikçe, membran yüzeyinde CuO nanopartiküllerinin varlığının arttığı tespit edilmiştir. Membran yüzeylerinde, ciddi miktarda CuO aglomerasyonu oluşumu tespit edilmemiştir.

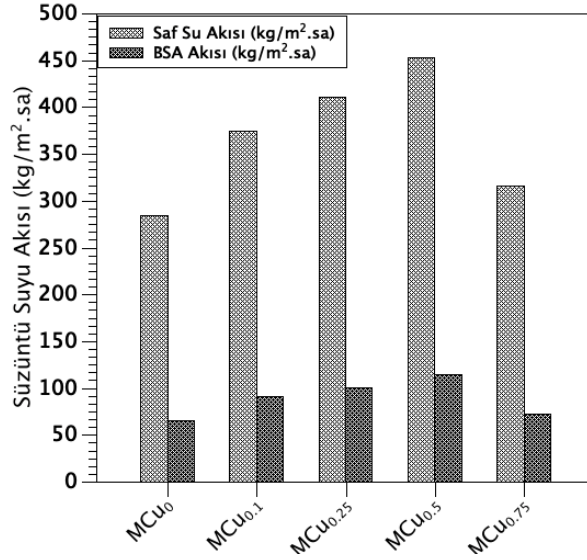


Şekil 4. Üretilen CuO/PSf membranlara ait SEM görüntüsü; (a) MCu<sub>0</sub>, (b) MCu<sub>0.1</sub>, (c) MCu<sub>0.25</sub>, (d) MCu<sub>0.5</sub>, (e) MCu<sub>0.75</sub>.

### 3.2. Membran filtrasyon deneyleri

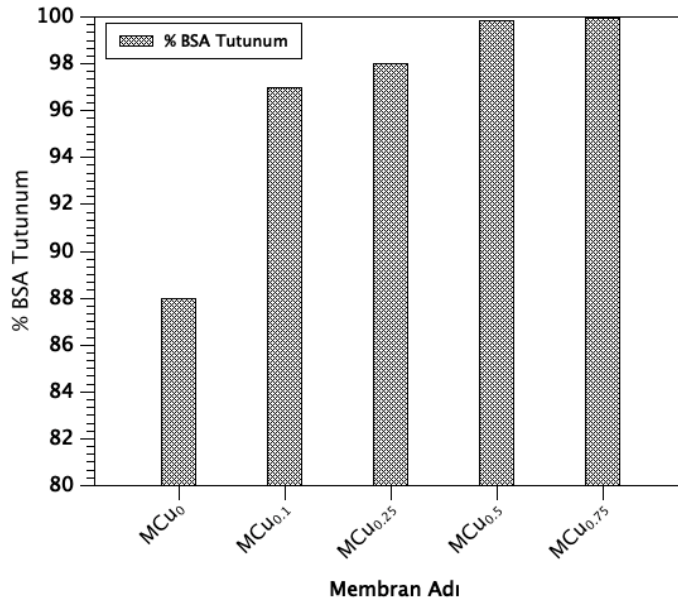
Üretilen CuO/PSf membranlara ait saf su ve BSA akı değerleri Şekil 4’de verilmiştir. Şekil 4’de de görüldüğü üzere membran dökme çözeltisi içerisinde CuO nanopartikül konsantrasyonu arttıkça hem saf su akısında hem de BSA akısında artış görülmüştür. Görülen bu akı artışının, CuO nanopartikülün yüzeyindeki hidroksil gruplarından (-OH) kaynaklı daha hidrofilik yapıda olması ve membran dökme çözeltisine CuO ilavesiyle PSf membran yapısının daha hidrofilik hale gelmesi ve temas açısının düşmesidir [19]. Nosrallahi et al. (2019) tarafından gerçekleştirilen

çalışma incelendiğinde üretilen PES membranlara ait membran dökme çözeltilerine CuO nanopartikülü ilave ettikçe temas açısı değerlerinin 69.8°'den 61.9°'ye düştüğü görülmüştür [20]. Temas açısı değerinin düşmesiyle su moleküllerinin membran matrisi içerisinde adsorpsiyonu kolaylaşmakta ve bu de su moleküllerinin membran yüzeyinden geçmesini kolaylaştırmaktadır. Şekil 4. incelendiğinde PSf dökme çözeltisine %0.5 CuO ilavesiyle saf su akısının yaklaşık olarak 283 kg/m<sup>2</sup>.sa'den 452 kg/m<sup>2</sup>.sa'e, BSA akısının ise 65.44 kg/m<sup>2</sup>.sa'den 114.64 kg/m<sup>2</sup>.sa'e arttığı görülmüştür. Süzüntü suyu akısında görülen bu artışın bir diğer nedeni, faz inversiyon prosesi sırasında, CuO nanopartiküllerinin hidrofilik doğasından dolayı çözücü/çözücü olmayan bileşenler arasında daha hızlı değişim olması sebebiyle gözenek yapısında görülen artıştır [21]. Membran dökme çözeltisinde CuO konsantrasyonu %0.5'den %0.75 arttığında, çözelti viskozitesinin artmasından ve bunun da daha yoğun membran yapısına neden olmasından dolayı saf su ve BSA akıları sırasıyla 452 kg/m<sup>2</sup>.sa'den 315 kg/m<sup>2</sup>.sa'e, 114 kg/m<sup>2</sup>.sa'den 71 kg/m<sup>2</sup>.sa'e düştüğü görülmüştür.



Şekil 4. CuO/PSf membranlara ait saf su ve BSA akısı

Üretilen CuO/PSf membranlara ait BSA tutunum değerleri Şekil 5'de verilmiştir. Membran dökme çözeltisinde CuO konsantrasyonu %0'dan %0.75'e arttığında BSA tutunum değerinin %87.9'dan %99.9'a arttığı görülmüştür. Membran dökme çözeltisine CuO ilavesiyle membran yüzeyinin daha hidrofilik hale geldiği bilinmektedir. Membran yüzeyi hidrofilitenin artmasından dolayı daha hidrofobik yapıdaki BSA proteinin tutunum değerinin arttığı düşünülmektedir. Ayrıca, membran yüzeyinde herhangi bir kirliliğin oluşmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon mekanizması olduğundan dolayı, membran yüzeyi hidrofilikliği artmasıyla hidrofobik ajanlara karşı membran kirliliği oluşumu azalmaktadır [22].



Şekil 5. CuO/PSf membranlara ait BSA tutunum değerleri

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Gerçekleştirilen çalışmada, membran dökme çözeltisine farklı konsantrasyonlarda CuO nanopartikülleri ilavesi ile modifiye edilmiş PSf membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Kompozit CuO/PSf membran üretimi faz inversiyon metodu kullanılarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen metal nanopartiküle ilişkin karakterizasyon sonuçları incelendiğinde CuO nanopartikül üretiminin başarıyla gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. PSf polimerinden oluşan membran dökme çözeltisine Hidrofilik CuO nanopartiküllerinin ilavesiyle üretilen membranlarda membran hidrofilitesinin artmasından kaynaklı daha yüksek süzüntü suyu akılarına ve BSA protein tutunum değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Sonuç olarak, nispeten daha yüksek hidrofobisiteye sahip PSf membranlara hidrofilik CuO nanopartikül ilavesiyle, membran geçirimsizlik ve rejeksiyon değerlerinin iyileştirilebileceği ve membran özelliklerinin geliştirilebileceği tespit edilmiştir.

#### Kaynakça

- [1] Mulder, M. 1991. Basic principles of membrane technology. Springer Science & Business Media, 520s.
- [2] Su, Y., Mu, C., Li, C., Jiang, Z. 2009. Antifouling property of a weak polyelectrolyte membrane based on poly (acrylonitrile) during protein ultrafiltration. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(6) (2009), 3136-3141.
- [3] Cancino-Madariaga, B., Ruby, R., Astudillo Castro, C., Saavedra Torrico, J., Lutz Riquelme, M. 2012. Analysis of the membrane fouling mechanisms involved in clarified grape juice ultrafiltration using statistical tools. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(10) (2012), 4017-4024.
- [4] Lu, H., Zou, W., Chai, P., Wang, J., Bazinet, L. 2016. Feasibility of antibiotic and sulfate ions separation from wastewater using electrodialysis with ultrafiltration membrane. *Journal of Cleaner Production*, 112 (2016), 3097-3105.
- [5] Nasrollahi, N., Aber, S., Vatanpour, V., Mahmoodi, N. M. 2018. The effect of amine functionalization of CuO and ZnO nanoparticles used as additives on the morphology and the permeation properties of polyethersulfone ultrafiltration nanocomposite membranes. *Composites Part B: Engineering*, 154 (2018), 388-409.
- [6] Arefi-Oskoui, S., Vatanpour, V., Khataee, A. 2016. Development of a novel high-flux PVDF-based ultrafiltration membrane by embedding Mg-Al nanolayered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41 (2016), 23-32.
- [7] Ganj, M., Asadollahi, M., Mousavi, S. A., Bastani, D., Aghaeifard, F. 2019. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes by free radical graft polymerization of acrylic acid using response surface methodology. *Journal of Polymer Research*, 26(9) (2019), 231.
- [8] Gokulakrishnan, S. A., Arthanareeswaran, G., Zsuzsanna, L., Veréb, G., Kertész, S., Kweon, J. 2021. Recent development of photocatalytic nanomaterials in mixed matrix membrane for emerging pollutants and fouling control, membrane cleaning process. *Chemosphere*, 130891.
- [9] Mokhtari, S., Rahimpour, A., Shamsabadi, A. A., Habibzadeh, S., Soroush, M. 2017. Enhancing performance and surface antifouling properties of polysulfone ultrafiltration membranes with salicylate-alumoxane nanoparticles. *Applied Surface Science*, 393 (2017), 93-102.
- [10] Shi, X., Tal, G., Hankins, N. P., Gitis, V. 2014. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 1 (2014), 121-138.
- [11] Fan, Z., Wang, Z., Sun, N., Wang, J., Wang, S. 2008. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2) (2008), 363-371.
- [12] Nasrollahi, N., Vatanpour, V., Aber, S. 2019. Improving the permeability and antifouling property of PES ultrafiltration membranes using the drying method and incorporating the CuO-ZnO nanocomposite. *Journal of Water Process Engineering*, 31 (2019), 100891.
- [13] Bhattacharya, P., Mukherjee, D., Deb, N., Swarnakar, S., Banerjee, S. 2021. Indigenously developed CuO/TiO<sub>2</sub> coated ceramic ultrafiltration membrane for removal of emerging contaminants like phthalates and parabens: Toxicity evaluation in PA-1 cell line. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123920.
- [14] Saraswathi, M. S. S. A., Rana, D., Divya, K., Gowrishankar, S., Sakthivel, A., Alwarappan, S., Nagendran, A. 2020. Highly permeable, antifouling and antibacterial poly (ether imide) membranes tailored with poly

(hexamethylenbiguanide) coated copper oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 240 (2020), 122224.

- [15] Bhattacharya, P., Swarnakar, S., Ghosh, S., Majumdar, S., Banerjee, S. 2019. Disinfection of drinking water via algae mediated green synthesized copper oxide nanoparticles and its toxicity evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102867.
- [16] Li, B., Wang, Y. 2010. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO–CuO nanocomposite. *Superlattices and Microstructures*, 47(5) (2010), 615-623.
- [17] Mahmoodi, N. M., Chamani, H., Kariminia, H. R. 2016. Functionalized copper oxide–zinc oxide nanocomposite: synthesis and genetic programming model of dye adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 57(40) (2016), 18755-18769.
- [18] Laokul, P., Amornkitbamrung, V., Seraphin, S., Maensiri, S. 2011. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by the Aloe vera extract solution. *Current Applied Physics*, 11(1) (2011), 101-108.
- [19] Hong, J., He, Y. 2012. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. *Desalination*, 302 (2012), 71-79.
- [20] Nasrollahi, N., Aber, S., Vatanpour, V., Mahmoodi, N. M. 2019. Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance. *Materials Chemistry and Physics*, 222 (2019), 338-350.
- [21] Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B. 2011. Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. *Journal of membrane science*, 375(1-2) (2011), 284-294.
- [22] Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B. 2012. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes. *Separation and purification technology*, 90 (2012), 69-82.