

Membran Sentezinde Koagülasyon Banyosunun ve Polivinil Prolidon Eklenmesinin Tıkanma Üzerine Etkileri

Evrım Çelik Madenli^{1*}, Özgür Çakmakçı^{1,2}, Kemal Aktaş^{1,3}, Ulaş Aygör¹

¹ Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta

² Muş Alparslan Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Muş

³ Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

* evrimcelik@sdu.edu.tr

(Geliş/Received: 16.05.2017 ; Kabul/Accepted: 06.07.2017)

Özet

Membran teknolojisi hızlı, enerji etkili ve faz değişimi gerektirmediği için ayırmada alternatif ve cazip bir metottur. Fakat, membran teknolojisindeki en büyük problem çok ciddi akı kaybının olduğu membran tıkanmasıdır. Polieter sülfon membranlar polivinil pirolidon gibi hidrofilik katkı maddeleriyle karıştırılarak hidrofilikliği artırılabilir. Ayrıca koagülasyon ortamının değiştirilmesi ile membranların gözeneklilikleri artırılabilir. Gözenekliliği artan membranlar daha yüksek akıda filtrasyon gerçekleştirerek arıtma maliyetini düşürür. Bu bilgiler ışığında farklı molekül ağırlıklarında polivinilden pirolidon katkılı mikrofiltrasyon membranları farklı tuz içerikli koagülasyon banyolarında sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre PVP360 katkılı membranlar PVP10 katkılı membranlara göre daha gözenekli ve hidrofiliktir. Tıkanma dirençleri karşılaştırıldığı zaman ise PVP360 katkılı membranlar PVP10 katkılı membranlara göre daha düşük tıkanma ve daha yüksek akı geri dönüşümü göstermiştir. Ayrıca, koagülasyon banyosunda NaCl veya Na₂CO₃ kullanılarak sentezlenen membranlar incelendiğinde hem PVP10 hem de PVP360 katkılı membranların tıkanma oranlarının azaldığı ve akı geri dönüşümlerinin arttığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Membran sentezi, Polietersülfon, Polivinil pirolidon, Tıkanma.

Fouling Effects of the Coagulation Bath and Polyvinylpyrrolidone Addition During Membrane Synthesis

Abstract

Membrane technology is an attractive and alternative method for separation due to its high speed, energy efficiency and phase change unnecessary. However, membrane fouling with high flux loss is the biggest problem of membrane technology. Hydrophilicity of polyethersulfone membranes can be increased by doping hydrophilic materials like polyvinylpyrrolidone. In addition, membrane porosity can be increased by changing the coagulation medium. Filtration cost might be reduced by more porous membranes due to their increased filtration flux. Taking in the consideration of these information, polyvinylpyrrolidone with different molecular weight doped polyethersulfone microfiltration membranes were synthesised in coagulation baths with different salt compositions. The results obtained showed that PVP360 doped membranes are more porous and hydrophilic than PVP10 doped membranes. According to the fouling resistance comparison PVP360 doped membranes has a lower fouling and higher flux recovery ratio than PVP10 doped membranes. In addition, synthesis of both PVP10 and PVP360 doped membranes in the coagulation medium of NaCl or Na₂CO₃ reduce the fouling and increases the flux recovery ratio.

Keywords: Fouling, Membrane synthesis, Polyethersulfone, Polyvinylpyrrolidone.

1. Giriş

Membran teknolojisi hızlı, enerji etkili ve faz değişimi gerektirmediği için ayırmada alternatif ve cazip bir metottur [1]. Membranlara

dayalı ayırma teknolojilerinde, filtrasyon sisteminin, kullanılan membranın vb. optimizasyonu iyi yapıldığı takdirde enerji ihtiyacı ve maliyet düşüktür. Küçük ve orta gözenekli membranlar, iyi termal, kimyasal ve

mekanik stabilitesi nedeni ile ilgi çekmektedir [2]. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi gözenekli membranlar daha az alan gerektirmesi, daha düşük basınç gereksinimi gibi işletimsel avantajlar sunmaktadır [3]. Membranların yüksek ayırma verimleri nedeni ile ayırma, konsantre hale getirme ve saflaştırma endüstriyel olarak uygulanabilir hale gelmiştir. Ek olarak, membranların küçük alan gereksinimleri, işlemin kolaylığı ayırma proseslerinde uygulanmalarını arttırmıştır [4]. Günümüzde, ultrafiltrasyon membranları ilaç, kağıt, yarı iletken ve süt ürünleri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

İyi film oluşturabilmeleri, esneklikleri, sertlikleri, ayırma özellikleri ve düşük maliyetleri nedeni ile polimerik membranlar membran uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Polieter sülfon, polisülfona göre mükemmel kimyasal direnci, termal istikrarı ve mekanik özellikleri nedeni ile membran malzemesi olarak kullanılmaktadır [1]. Makromoleküller polimerik membranların hidrofobik doğası nedeni ile kolayca tutunarak birikmektedir [6]. Membran hidrofiliği artırılarak bu birikme azaltılabilir [7]. Organik membranların hidrofiliğini artırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar üç ana başlığa ayrılabilir: (1) hidrofilik maddelerle karıştırılması, (2) hidrofilik polimer, monomer veya fonksiyonel gruplarla aşılması, (3) hidrofilik polimerlerle kaplanması [8].

Polieter sülfon membranlar polivinil pirolidon gibi hidrofilik katkı maddeleriyle karıştırılarak hidrofiliği artırılabilir. Ayrıca koagülasyon ortamının değiştirilmesi ile membranların gözeneklilikleri artırılabilir. Gözenekliliği artan membranlar daha yüksek akıda filtrasyon gerçekleştirerek arıtma maliyetini düşürür.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan polietersülfon (PES) Solvay Advanced Polymers (Belçika) firması tarafından sağlanmıştır. Polivinil pirolidon (PVP) (10 ve 360 kDa) ve 1-Methyl-2-pyrolidinone (NMP) Sigma Aldrich (ABD)

firmasından, sodyum klorür (NaCl) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) ise Merck (ABD) firmasından alınmıştır. Ayrıca molekül ağırlığı ~66 kDa olan Bovin serum albumin (BSA) Fluka (ABD) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Membran sentezi

Membran sentezinde % 15 PES, % 80 NMP içerisinde çözüldükten sonra %5 oranında PVP10 veya PVP360 eklenmiştir. Daha sonra hazırlanan membran çözeltisi hava kabarcıklarının çıkması için 3 gün boyunca bekletilmiştir. Hava kabarcıkları çıkartılan membran çözeltisi Sheen marka otomatik film aplikatör ile cam plaka üzerine 200 μm kalınlıkta dökülmüştür. Cam plakaya dökülen membranlar hızla su, %5 NaCl veya %5 Na_2CO_3 çözeltilerinden oluşturulan su banyolarına alınarak faz ayırma yöntemi ile membranlar hazırlanmıştır. Sentezlenen membranlar saf su ile yıkandıktan sonra kullanılmaya kadar saf su içerisinde 4°C'de saklanmıştır.

Membranların karşılaştırılmasında kolaylık olması için membran isimlerinde kısaltma yapılmıştır. Membranların hangi şartlarda, hangi koagülasyon ortamı içerisinde hazırlandığı ve yapılan kısıtlamaya göre isimlendirme Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Membran sentez şartları

Membranın adı	Katkı maddesi	Koagülasyon banyosu
PES-P10/S	PVP 10 kDa	H ₂ O
PES-P10/SK1	PVP 10 kDa	%5 NaCl
PES-P10/SKa	PVP 10 kDa	%5 Na ₂ CO ₃
PES-P360/S	PVP 360 kDa	H ₂ O
PES-P360/SK1	PVP 360 kDa	%5 NaCl
PES-P360/SKa	PVP 360 kDa	%5 Na ₂ CO ₃

2.3. Karakterizasyon

Sentezlenen membranların gözeneklilikleri, yaş ve kuru ağırlıkları tartılarak hesaplanmıştır. İlk olarak saf su içerisinde muhafaza edilen membranlar 2x2 cm² ebatlarında kesildikten sonra üzerindeki fazla su alınarak tartılmıştır. Daha sonra 80°C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutularak tekrar tartılmışlardır. Yaş ve kuru ağırlıkları tartılan membranların gözeneklilikleri denklem (1)'e göre hesaplanmıştır [9]. Formüle göre gözeneklilik (G), yaş membran ağırlığı

(A_y), kuru membran ağırlığı (A_k), membran yüzey alanı (YA) ve membran kalınlığı (k) ile ifade edilmiştir.

$$G = \frac{A_y - A_k}{YA \times k} \times 1000 \quad (1)$$

Sentezlenen membranlarının hidrofilik mi yoksa hidrofobik mi özellik gösterdiğini tespit etmek için temas açısı ölçüm cihazı (OneAttention, Theta Lite, İsveç) kullanılmıştır. Temas açısı ölçümünde membran yüzeyine bir damla saf su damlatılmış ve düşen su damlasının yüzeye yaptığı açıya bakılarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Anlamlı sonuçlar elde etmek için membran yüzeyinde 7 farklı noktada yapılan ölçümlerin ortalamaları verilmiştir.

Membranların yüzey fonksiyonel gruplarını belirleyebilmek için Fourier kızılötesi dönüşüm spektrometresi (FTIR) (Perkin Elmer-Spectrum Two, ABD) kullanılmıştır. FTIR analizlerinde genel seyreltilmiş toplam yansıma (UATR) aparatı ile doğrudan ölçümler yapılmıştır.

2.4. Membran filtrasyon

Membran filtrasyonu deneylerinde dik filtrasyon ünitesi (Sterlitech, HP4750, ABD) kullanılmıştır. Kullanılan membran ünitesinin membran alanı 18.86 cm^2 'dir. Filtrasyon deneylerinde membranlar ilk olarak 2 saat süre ile 2 bar basınç altında sıkıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Saf su filtrasyonu testleri sırasında membranların saf su akısı (J_{ss}), süzütünün belirli aralıklarla tartılması ile denklem (2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J = \frac{V}{A \Delta t} \quad (2)$$

Burada J akısı ($\text{L}/\text{m}^2\text{s}$), V süzülen suyun hacmini (L), A membran alanını (m^2) ve Δt ise filtrasyon süresini (s) göstermektedir.

Membranların sıkıştırılması işleminden sonra tıkanma testleri için 1 saat süre ile 1 mg/mL BSA filtrasyonu 0.5 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. BSA filtrasyonu başlangıcındaki akı (J_{bp}) ve 1 saat filtrasyon sonundaki akı (J_{sp}) belirlenmiştir. BSA giderim verimleri ise denklem (3) kullanılarak hesaplanmıştır

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (3)$$

Burada R BSA giderim verimini (%), C_p ve C_f (mg/L) sırası ile 280 nm dalga boyunda

spektrofotometre ile ölçülen süzüntü ve besleme çözeltilerinin konsantrasyonunu göstermektedir. Son olarak membranlardan yarım saat boyunca 2 bar basınç altında saf su süzülerek temizlenmiş membran akısı (J_{tm}) belirlenerek membranların akı geri kazanım oranları (FRR) Denklem (4) kullanılarak belirlenmiştir.

$$FRR = \frac{J_{tm}}{J_{ss}} \times 100 \quad (4)$$

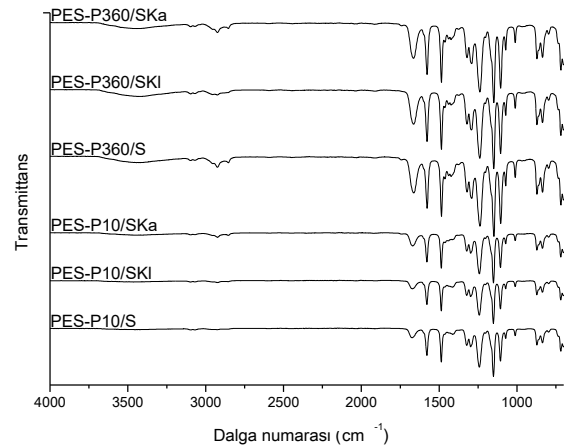
3. Bulgular ve Tartışma

Membranların genel görüntülerine örnek olması açısından saf su içerisinde sentezlenen PES-P10 ve PES-P360'nun fotoğrafları Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere beyaz renkli standart PES membranlar başarı ile sentezlenmiştir.



Şekil 1. Sentezlenen membranlara ait görüntüler: a) PES-P10/S, b) PES-P360/S

Sentezlenen membranların FTIR spektrumları Şekil 2'de gösterilmiştir.

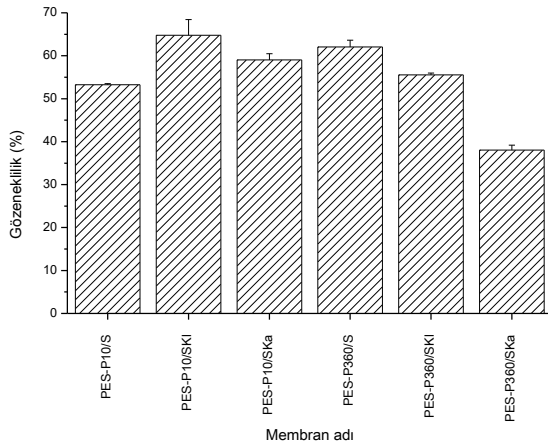


Şekil 2. Membranların FTIR spektrumları

Şekil 2'de gösterildiği gibi PVP10 katkılı membranların tamamı koagülasyon banyosu farkına bakmaksızın yaklaşık 1675 cm^{-1} dalga

numarasında, PVP360 katkıli membranların tamamı da koagülasyon banyosu farkına bakmaksızın yaklaşık 1665 cm⁻¹ dalga numarasında farklı birer pik göstermektedir. Bu yeni oluşan pikler PVP10 ve PVP360 katkıli membranların başarı ile sentezlenmiş olmasının göstergesidir. Ek olarak sentezlenen membranlarda koagülasyon banyosunun değiştirilmesi membranların FTIR spektrumlarında herhangi bir değişiklik göstermemiştir.

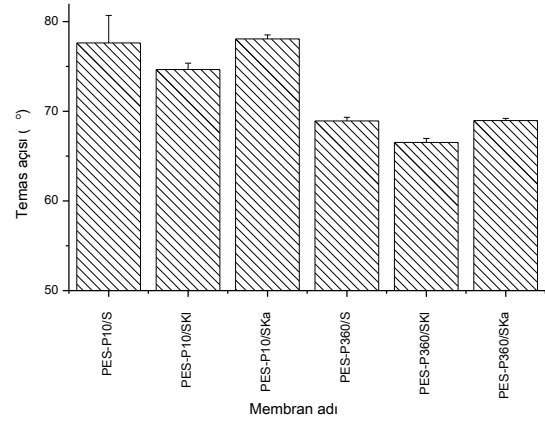
Sentezlenen membranların gözeneklilikleri yaş ve kuru ağırlıkları hesaplanarak membran gözeneklerinde bulunan suyun kütlesi dikkate alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere PVP360 eklenen membranların gözeneklilikleri PVP10 eklenen membranların gözenekliliklerinden daha büyüktür. Sadrzadeh ve Bhattacharjee [10] yaptıkları çalışmada membran sentezi sırasında eklenen PVP'nin molekül ağırlığının artırılmasının membran su tutma kapasitesini (membran gözenekliliği) arttırdığını göstermişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Sadrzadeh ve Bhattacharjee [10] yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. Fakat PVP10 eklenen membranlarda koagülasyon banyosu kompozisyonuna %5 tuz eklenmesi membran gözenekliliğini artırırken PVP 360 eklenen membranlarda koagülasyon banyosuna %5 tuz eklenmesi membran gözenekliliğini azaltmaktadır.



Şekil 3. Sentezlenen membranlara ait gözeneklilik değerleri

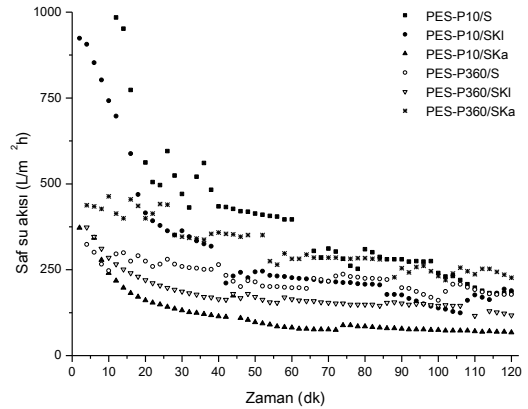
Kuru membranlar üzerinde su damlasının membran yüzeyi ile yaptığı açıyla hesaplanan

membranların su temas açıları Şekil 4'te verilmiştir. PVP360 eklenen membranların temas açısı PVP10 eklenen membranlara göre daha düşüktür. Temas açısındaki düşüş hidrofilitik göstergesi olduğu için PVP360 katkıli membranlar PVP10 katkıli membranlardan daha hidrofilitiktir. Sadrzadeh ve Bhattacharjee [10] yaptıkları çalışmada membran sentezi sırasında eklenen PVP'nin molekül ağırlığının artırılmasının membran hidrofilitliğini de arttırdığını göstermişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da Sadrzadeh ve Bhattacharjee'nin [10] elde ettiği sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Fakat koagülasyon banyosunun değiştirilmesi membran hidrofilitliğini etkilememektedir.



Şekil 4. Sentezlenen membranlara ait temas açısı değerleri

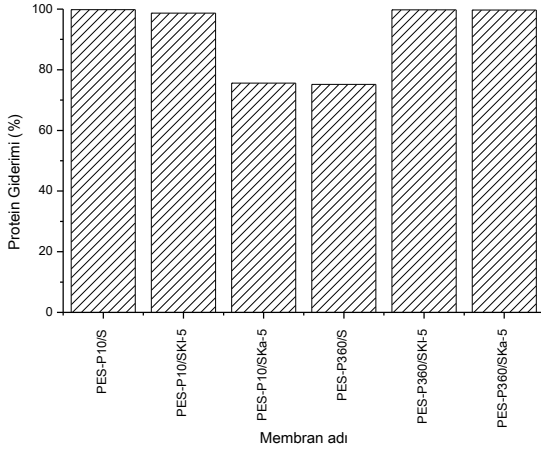
Membranların filtrasyon performanslarını incelemek için 2 saat süreyle saf su filtrasyonu yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Membranların saf su akıları

Şekil 5'te gösterildiği gibi PVP10 ve PVP360 katkılı membranlar birbirine çok yakın akılar göstermiştir. Fakat PVP10 katkılı membranlarda koagülasyon banyosunda sodyum karbonat kullanılması saf su akısını azaltırken PVP360 katkılı membranlarda koagülasyon banyosunda sodyum karbonat kullanılması saf su akısının azalmasına neden olmuştur.

Membranların tıkanma dirençlerini belirlemek için BSA filtrasyonu ile tıkanma testleri gerçekleştirilmiştir. 1 saat süreyle BSA filtrasyonu sonucunda elde edilen BSA giderim verimleri Şekil 6'da gösterilmiştir. PVP360/S ve PVP10/SKa membranları dışındaki bütün membranlar neredeyse %100 protein giderimi sağlamıştır. Bu sonuçlara göre PVP360/S ve PVP10/SKa membranları dışındaki membranların BSA'in molekül boyutu olan 66 kDa'dan daha küçük gözenek boyutuna sahip olduğu söylenebilir.

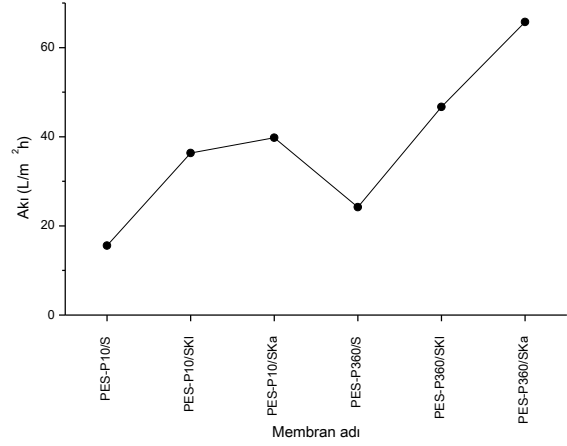


Şekil 6. Membranların protein giderim verimleri

Bir saatlik protein filtrasyonu sonunda elde edilen mutlak akılar Şekil 7'de verilmiştir. Bu verilere göre PVP360 katkılı membran PVP10 katkılı membrandan daha yüksek akı değerine sahiptir. Ayrıca, hem PVP360 katkılı hem de PVP10 katkılı membranlar için koagülasyon banyosuna tuz eklenmesinin protein filtrasyonu mutlak akısı üzerine pozitif bir etkisi mevcuttur.

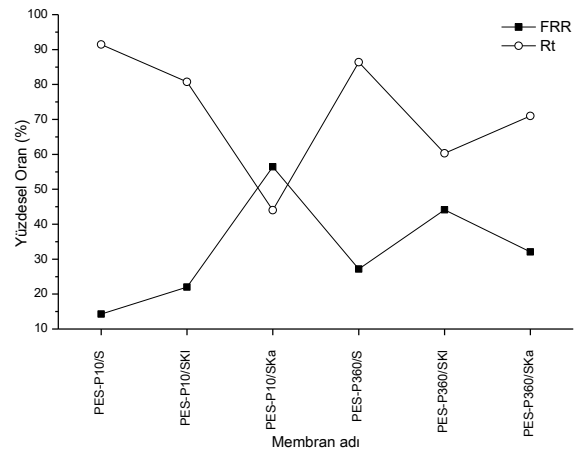
Toplam akı kaybı ve akı geri kazanım oranı Şekil 8'de verilmiştir. Toplam akı kaybı, toplam protein tıkanması olarak tanımlanabilir ve Denklem (5) kullanılarak hesaplanabilir [11];

$$R_t = \frac{J_{ss} - J_{sp}}{J_{ss}} \times 100 \quad (5)$$



Şekil 7. BSA filtrasyonu sırasında membranların mutlak akıları

PVP10 katkılı membranın toplam akı kaybı PVP360 katkılı membrandan daha yüksektir. Buna paralel olarak ta PVP10 katkılı membranların akı geri kazanım oranı PVP360 katkılı membrandan daha düşüktür. PVP10 katkılı membranlarda koagülasyon banyosuna tuz eklenmesi toplam akı kaybını azaltırken akı geri kazanım oranını da arttırmaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre PVP10 katkılı membranların tıkanma oranı çok yüksektir. Fakat bu tıkanma oranı membran sentezi sırasında koagülasyon banyosuna tuz eklenerek azaltılabilir. PVP10/SKa membranın protein giderim verimi de %75 civarında olduğu için (Şekil 6) bu membranın gözenek boyutu daha büyüktür. Dolayısı ile tıkanma oranının düşük olması beklenen bir sonuçtur.

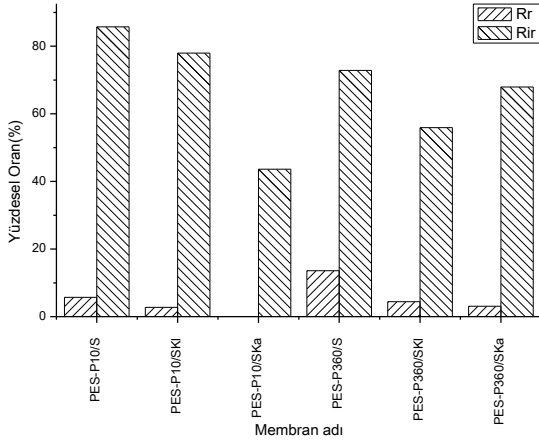


Şekil 8. BSA filtrasyonu sırasında akı değişimleri

Membranların tıkanma oranlarının daha kapsamlı araştırılabilmesi için membranların geri dönüşlü (R_r) ve geri dönüşsüz (R_{ir}) tıkanma oranları sırası ile Denklem (6) ve (7) kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 9’da gösterilmiştir.

$$R_r = \frac{J_{tm} - J_{sp}}{J_{ss}} \times 100 \quad (6)$$

$$R_{ir} = \frac{J_{ss} - J_{sp}}{J_{ss}} \times 100 \quad (7)$$



Şekil 9. Membranların tıkanma oranları

Şekil 9’a göre sentezlenen bütün membranlarda geri dönüşsüz tıkanma oranı geri dönüşümlü tıkanma oranına göre çok daha yüksektir. PVP10 katkıli membranın PVP360 katkıli membrana göre geri dönüşsüz tıkanma oranı daha yüksekken geri dönüşümlü tıkanma oranı daha düşüktür. Elde edilen bu sonuçlara göre PVP360 katkıli membranın PVP10 katkıli membrana göre daha az tıkanacak bir membran olduğunu söylemek mümkündür.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada polivinilden pirolidon katkısının ve koagülasyon banyosu kompozisyonunun polietersülfon membranlarının tıkanmaları üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu hedefle PVP10 ve PVP360 katkıli membranlar su, %5 NaCl ve %5 Na₂CO₃ çözeltilerinden oluşturulan koagülasyon banyolarında sentezlenmiştir. Bu membranların tıkanma dirençlerinin belirlenebilmesi için de BSA filtrasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

PVP10 ve PVP360 katkıli membranlar su, %5 NaCl ve %5 Na₂CO₃ çözeltilerinden

oluşturulan koagülasyon banyolarında başarı ile sentezlenmiştir.

PVP10 katkıli membranlar 1675 cm-1 civarında ve PVP360 katkıli membranlar 1665 cm-1 civarında yeni pikler oluşturmuştur.

PVP360 katkıli membranlar PVP10 katkıli membranlara göre daha gözenekli ve daha hidrofilitiktir.

PVP10 ve PVP360 katkıli membranlar benzer saf su akısı sağlamıştır. Ayrıca her iki membran da neredeyse %100 protein giderimi sağlamıştır.

PVP360 katkıli membranın PVP10 katkıli membrana göre mutlak protein filtrasyonu akısı daha yüksektir. Ayrıca, PVP360 katkıli membran daha az tıkanma ile birlikte daha yüksek akı geri dönüşümü sağlamıştır. Tıkanma oranları daha detaylı incelendiği zaman PVP360 katkıli membranın PVP10 katkıli membrana göre daha yüksek geri dönüşümlü ve daha düşük geri dönüşsüz tıkanma oranlarına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Koagülasyon banyosunda %5 NaCl veya %5 Na₂CO₃ kullanılarak sentezlenen membranlar incelendiğinde ise hem PVP10 hem de PVP360 katkıli membranların tıkanma oranlarının azaltıldığı ve akı geri dönüşümlerinin arttığı görülmüştür.

5. Teşekkür

Bu çalışma SDU-3785 proje numarası ile Süleyman Demirel Üniversitesi tarafından desteklenmiştir. Ayrıca TÜBİTAK tarafından 2209 programı kapsamında kısmi destek sağlanmıştır.

6. Kaynaklar

1. Idris, A., Zain, N.M. and Noordin, M.Y. (2007). Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. *Desalination*, **207**: 324-339.
2. Choi, J.H., Jegal, J. and Kim, W.N. (2006). Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes. *Journal of Membrane Science*, **284** (1-2): 406-415.
3. Choi, H., Zhang, K., Dionysiou, D.D., Oerther, D.B. and Sorial, G.A. (2005). Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for

wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **45**: 68–78.

4. Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., Srinivasan, K., Mohan, D. and Rajendran, M. (2004). Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal*, **40** (9): 2153-2159.

5. Peng, F.B., Hu, C.L. and Jiang, Z.Y. (2007). Novel poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures. *Journal of Membrane Science*, **297** (1-2): 236-242.

6. Blanco, J.F., Sublet, J., Nguyen, Q.T. and Schaetzel, P. (2006). Formation and morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process. *Journal of Membrane Science*, **283** (1-2): 27-37.

7. Wang, Y.Q., Su, Y.L., Sun, Q., Ma, X.L. and Jiang, Z.Y. (2006). Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone. *Journal of Membrane Science*, **286** (1-2): 228-236.

8. Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q. and Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, **288**: 231–238.

9. Zheng, Q.Z., Wang, P., Yang, Y.N. and Cui, D.J. (2006). The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, **286**: 7-11.

10. Sadrzadeh, M. and Bhattacharjee, S. (2013). Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives. *Journal of Membrane Science*, **441**, 31-44.

11. Celik, E., Liu, L. and Choi, H. (2011). Protein fouling behavior of carbon nanotube/polyethersulfone composite membranes during water filtration. *Water Research*, **45**: 5287-5294.