



Çinko Ferrit Nanopartikül ile Modifiye Edilmiş PSf Kompozit Membranların Hazırlanması ve Performanslarının Belirlenmesi

Abdullah Oğuz Can¹, Emine Özkan², Ahmet Özgür Saf^{3*}

¹ Milli Eğitim Bakanlığı, Fen Bilimleri Öğretmeni, Konya, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-1527-1335), oguzzcan42@gmail.com

² Necmettin Erbakan Üniversitesi, BİTAM, Konya, Türkiye, (ORCID: 0000-0001-7924-4304), 00emineozkan00@gmail.com

^{3*} Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Konya, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-6401-5434), aosaf42@gmail.com

(İlk Geliş Tarihi Aralık 2020 ve Kabul Tarihi Ocak 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.852822)

ATIF/REFERENCE: Can, A.O., Özkan, E. ve Saf, A.O. (2021). Çinko Ferrit Nanopartikül ile Modifiye Edilmiş PSf Kompozit Membranların Hazırlanması ve Performanslarının Belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (22), 159-166.

Öz

Bu çalışmada, hidrotermal sentez yöntemi ile çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) nanopartikül sentezlenerek XRD ve FTIR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Boş PSf ve farklı kütle oranlarında çinko ferrit içeren nanofiltrasyon membranlar faz değişim metodu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar FESEM ve AFM görüntülerinin incelenmesi, temas açısı, gözeneklilik ölçümleri, saf su akılarının belirlenmesi, kirlenme direnci ile tuz giderimi sonuçları ile morfoloji ve performans açısından karakterize edilmiştir. Çinko ferrit nanoparçacıklarının eklenmesi ile membranların gözenekliliği ve hidrofilikliğinde iyileşmeler gözlenmiş, bunun bir sonucu olarak saf su akısında önemli bir artış elde edilmiştir. Saf su akısı, PSf membran için $1.5 \text{ L/m}^2\text{h}$ olarak gerçekleşirken, %54.9 artışla %2.5 çinko ferrit içeren kompozit membran için $4.5 \text{ L/m}^2\text{h}$ olarak bulunmuştur. Membranların tuz giderme performansı $1000 \text{ ppm Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisi kullanılarak incelenmiş ve en iyi performans %40.6 tuz giderimi ile %2.5 çinko ferrit içeren kompozit membranda elde edilmiştir. Ayrıca, membran uygulamalarında önemli bir problem olarak kabul edilen membran kirlenmesi BSA çözeltisi kullanılarak araştırılmıştır. BSA çözeltisi kullanılmadan önce ve sonraki saf su akılarının değişimi incelenmiştir. $ZnFe_2O_4$ katkılı membranların FRR değerleri, PSf membranın %56 olan FRR değerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu, nanoparçacık eklenmesinin membranın kirlilik önleyici özelliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir. Ayrıca, membranların kirlenme direncini daha detaylı incelemek için tersinir kirlenme oranı (Rr), tersinmez kirlenme oranı (Rir) ve toplam kirlenme (Rt) değerleri hesaplanmıştır. Ağırlıkça %2.5 çinko ferrit içeren membranın toplam kirlenme ve tersinmez kirlenme oranının PSf membrana kıyasla daha düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca, en yüksek tersinir kirlenme oranı elde edilmiştir. Sonuç olarak, PSf membrana çinko ferrit nanoparçacıkların katılması performansının iyileşmesine katkı sağladığını görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kompozit membran, Polisülfon, Çinko ferrit, Saf su akısı, Kirlenme.

Preparation of PSf Composite Membranes Modified with Zinc Ferrite Nanoparticle and Determination of Their Performance

Abstract

In the study, zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) nanoparticles were synthesized by the hydrothermal synthesis method and characterized by FTIR and XRD techniques. Blank PSf and nanofiltration membranes containing different mass ratios of zinc ferrite were prepared by phase inversion process. The prepared membranes were characterized in terms of morphology and performance by examining FESEM and AFM images, contact angle, porosity measurements, determination of pure water fluxes, contamination resistance and desalination results. With the addition of zinc ferrite nanoparticles, improvements were observed in the porosity and hydrophilicity of the membranes,

* Sorumlu Yazar: aosaf42@gmail.com

as a result of which a significant increase in pure water flux was obtained. While the pure water flux was realized as 1.5 L/m²h for PSf membrane, it was found as 4.5 L/m²h for the composite membrane containing 2.5% zinc ferrite with an increase of 54.9%. The desalination performance of the membranes was examined by using 1000 ppm Na₂SO₄ solution and the best performance was obtained on the composite membrane containing 2.5% zinc ferrite with 40.6% desalination. In addition, membrane fouling, which is considered to be an important problem in membrane applications, has been investigated using BSA solution. The variation of pure water fluxes before and after using BSA solution was investigated. The blended membranes with ZnFe₂O₄ exhibited higher FRR values than the 56% FRR value of the PSf membrane. This indicates that the addition of nanoparticles significantly improves the antifouling property of the membrane. In addition, reversible fouling ratio (Rr), irreversible fouling ratio (Rir) and total fouling (Rt) values were calculated to examine the fouling resistance of the membranes in more detail. It was found that the total fouling and irreversible fouling ratio of the membrane containing 2.5% zinc ferrite by weight were lower compared to the PSf membrane. In addition, the highest reversible contamination ratio was obtained. As a result, it has been seen that the addition of zinc ferrite nanoparticles to PSf membrane contributes to the improvement of its performance.

Keywords: Composite membrane, Polysulfone, Zinc ferrite, Pure water flux, Antifouling

1. Giriş

İki ortamı birbirinden ayıran membranlar, basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farkı gibi yürütücü kuvvetler ile maddelerin seçici bir şekilde ayrılmasını sağlayan yarı geçirgen malzemelerdir. Membranlar, çeşitli ayırma işlemlerinde ve günlük yaşamımızda önemli rol oynamaktadırlar. Membranların hazırlanmasında polisülfon (PSf), polyetersülfon (PES), selüloz asetat (CA), poliimit (PI), poliviniliden florür (PVDF), polyamit (PA), polieterimit (PEI) ve poli(fenilen eter eter sülfon) (PEES) gibi birçok polimer maddesi kullanılmaktadır (Ansari vd., 2015). Termal ve mekanik kararlılığa, kolay işleme potansiyeline, çevresel etkilere karşı dayanıklı ve ısıyla bozunmaya karşı uygun dirence sahip olmaları nedeniyle PSf ve PES en yaygın olarak kullanılan polimerlerdir (Nasrollahi vd., 2018). Ancak bunların yanında PSf ve PES'in hidrofobik özellikte olması, membranları kirlenmeye yatkın hale getirmektedir (Luo vd., 2005). Membran kirlenmesi, kek oluşumu ve gözenek tıkanması da dâhil olmak üzere çeşitli mekanizmalarla akının azalmasına neden olmaktadır (Zhang vd., 2018). Kirlenme ayrıca membranı bozar, uygulama süresini ve seçiciliğini azaltır (Agenson ve Uruse, 2007). Kirleticilerin çoğu hidrofobik özellikte olduğundan, membran hidrofilitesindeki artış kirlenme direncinin artmasına (kirlenmenin azalmasına) neden olmaktadır (Safarpour vd., 2016).

Polimerik membranların hidrofilitmesini ve kirlenme önleyici özelliklerini geliştirmek için farklı prosedürleri içeren birçok yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar; nanotaneçiklerle polimerlerin karıştırılması (Zinadini vd., 2017), UV ışınlanması (Yu vd., 2006), plazma işlemi (Tyczkowski vd., 2007) ve kimyasal modifikasyon (Han vd., 2011) işlemleridir. Son zamanlarda birçok araştırmacı membrana Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃ gibi çeşitli metal oksit nanopartikülleri ekleyerek hidrofilitliği artırmaya ve membran kirlenmesini azaltmaya yönelik çalışmalara odaklanmıştır (Nasrollahi vd. 2018; Safarpour vd., 2016). Metal oksit nanopartiküllerden spinel ferrit (SF) manyetik malzemeler, demir iyonları içeren ve MFe₂O₄ (M = Mg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, vb) genel yapısal formülüne sahip önemli bir kompozit metal oksit sınıfıdır. SF'ler, mükemmel manyetik özellikler, geniş yüzey alanı ve yüzey aktif alanlar, yüksek kimyasal kararlılık, ayarlanabilir şekil ve boyut ile modifiye/işlevselleştirilme kolaylığı gibi benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahiptirler (Reddy ve Yun, 2016). Bu özelliklerinden yararlanılarak Spinel ferrit (SF) manyetik malzemeler içeren membran çalışmaları yapılmıştır. Zareei vd., (2019) yılında yaptıkları çalışmada CoFe₂O₄/CuO nanopartikülleri kullanarak hazırladıkları PES esaslı kompozit membranların, boş PES membrandan daha yüksek yüzey hidrofilitliğine sahip olduğunu bulmuşlardır. PES içerisinde

farklı oranlarda CoFe₂O₄/CuO karıştırılarak elde edilen membranların saf su akısında 12 L/m²h'dan 34.5 L/m²h'a varan bir artışa sebep olduğunu, tuz giderim performanslarının NaCl için %32'den %72'ye, Na₂SO₄ için %62'den %95'e yükseldiğini belirlemişlerdir. Ayrıca membranların kirlenmeye karşı performansının FRR %90 gibi yüksek bir değere ulaştığını ortaya koymuşlardır. Koulivand vd., (2019) yaptıkları çalışmada Fe₃O₄ manyetik nanopartikülleri sentezleyerek (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) ve/veya dendrimer amin (MDA) ile fonksiyonlandırmışlardır. Elde ettikleri nanokompozit malzemeler ile PES membranlar hazırlayarak membranların saf su geçirgenliği, tuz giderme ve kirlenme performanslarını incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda %0.5 PES-Fe₃O₄-MDA bileşimindeki kompozit membranın en yüksek hidrofilitlik, geçirgenlik, reddetme ve kirlenme önleyici özellikler gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Ba-Abbad vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada, demir oksit (α -Fe₂O₃) nanopartiküllerini sol-jel metoduyla sentezleyerek çeşitli tekniklerle karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri NP'leri kullanarak faz değişim metodu ile kompozit PSf membranlar elde etmişlerdir. Membranların geçirgenlik, gözeneklilik ve gözenek boyutu özelliklerindeki değişimleri incelemişlerdir. Aynı zamanda NP içeren membranların saf su geçirgenliğinin yaklaşık 3 kat arttığını, aynı şartlarda tuz giderim performansının da iyileştiğini söylemiştir.

Bu çalışmada, hidrofilit özellikteki ZnFe₂O₄ nanopartikül sentezlenerek faz değişim metoduyla kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların hidrofilitlik, gözeneklilik ve yüzey özellikleri sırasıyla temas açısı, FESEM ve AFM ile incelenerek ZnFe₂O₄'ün membran üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, hazırlanan kompozit membranların saf su geçirgenliği, tuz giderimi ve kirlenmeye karşı direnç performansları araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan polisülfon (Mw: 32,000 g/mol), dimetil-formamid (DMF), sıvı serumu albümini (BSA) (Mw: 66 kD), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), FeCl₃·6H₂O, ZnCl₂, Na₂SO₄ ve NaOH Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Membran hazırlanırken destek malzemesi olarak holiteks (Hollytex 3329) kullanılmıştır.

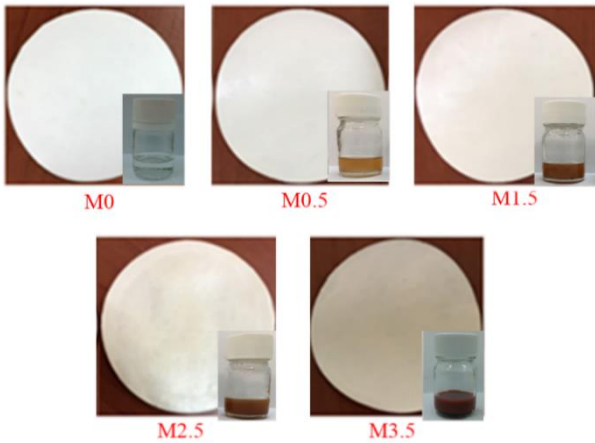
2.1. Çinko Ferrit Sentezi ve Karakterizasyonu

Çinko ferrit literatüre göre başarıyla sentezlenmiştir (Vural vd., 2016). İlk olarak 35 mL saf su ile 1 g setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) karıştırılmıştır. Karışımın üzerine 1 g FeCl₃·6H₂O çözeltisi ile stokiyometrik miktarda ZnCl₂ çözeltisi eklenmiştir. Saf su ile son hacim 40 mL ye tamamlandıktan sonra NaOH çözeltisi kullanılarak karışımın pH'sı 11'e ayarlanmıştır.

Sonrasında karışım teflon reaktöre alınarak 130 °C sıcaklıkta 15 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda ürün saf suyla yıkanarak etüvde kurutulmuştur. ZnFe₂O₄ nanopartikülün yapısal karakterizasyonu, X-Işını Kırınımı ve FTIR teknikleri kullanılarak yapılmıştır. FT-IR spektrumları ATR probu kullanılarak ölçülmüştür. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, 20° ila 70° arasında 2θ tarama aralığında 40 kV hızlanma voltajı ile monokromatik CuKα radyasyonu (λ = 0.154 nm) ile elde edilmiştir.

2.2. Kompozit membranların hazırlanması

0,8 gram PSf'ye 4,2 gram DMF eklenerek dökme çözeltisi hazırlandı. Çözelti, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Çözeltiden gaz kabarcıklarını çıkarmak için ultrasonikasyona tabi tutuldu. Sonikasyon işlemi esnasında PSf'ye göre ağırlıkça %0.5, %1.5, %2.5 ve %3.5 çinko ferrit eklenerek farklı bileşime sahip dökme çözeltileri hazırlandı. Sonrasında dönel kaplama (spin coating) cihazı kullanılarak holytex yüzeyi dökme çözeltileriyle kaplandı. Kaplanan holytex su banyosuna daldırılarak faz değişim işlemi gerçekleştirildi ve kompozit membranlar elde edildi. Membranlar, kurutulularak kullanıma hazır hale getirildi. Elde edilen membranlar ve dökme çözeltileri Şekil 1'de gösterildiği gibidir. Ayrıca, hazırlanan membranların içerikleri Tablo 1.'de verilmiştir.



Şekil 1. Farklı içeriğe sahip dökme çözeltileri ve elde edilen membranlar

Tablo 1. Hazırlanan membranların bileşimleri

Membran	PSf (%)	DMF (%)	ZnFe ₂ O ₄ (%)
M0	16	84	-
M0.5	16	84	0.5
M1.5	16	84	1.5
M2.5	16	84	2.5
M3.5	16	84	3.5

2.3. Membranların Karakterizasyonu

Hazırlanan membranların karakterizasyonunda Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılmış ayrıca, gözeneklilik ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Hazırlanan membranların performansları saf su geçirgenliği, tuz giderme ve kirlenme direnci deneyleri ile belirlenmiştir.

Hazırlanan membranların enine kesit görüntüleri FESEM (Zeiss Gemini SEM 500) ile 1.0 kV ve 10.0 k büyütmede elde edilmiştir. Görüntülenecek membranlar Au/Pt ile kaplanarak daha iletken olmaları sağlanmıştır.

AFM (Park Sistemleri-XE7 modeli) ölçümleri; membranların yüzey pürüzlülüklerinin belirlenmesi amacıyla 10 µm x 10 µm alanında, temasız modda (non contact mode) ve 1 Hz tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Membranların hidrofilik davranışlarını belirlemek amacıyla temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla 5 µL su membran yüzeyine damlatılarak statik temas açıları bilgisayarlı ortamda ölçülmüştür.

Membranların toplam gözenekliliği gravimetrik metotla aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Zinadini vd., 2014a)

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times l \times d_w} \quad (1)$$

Formülde; ε: Toplam porozite; ω₁: Islak membran kütlesi (g); ω₂: Kuru membran kütlesi (g); A: Aktif membran alanı (cm²); l: Membran kalınlığı (cm); d_w: Suyun yoğunluğu (g/cm³)'dur.

Saf su geçirgenliği, tuz giderimi ve kirlenme direnci ile ilgili çalışmaların tamamı 0,00146 m² yüzeyli Sterlitec HP4750 Dead-end (kör-uç) filtrasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda membranlar 30 dakika süreyle 5 barda sıkıştırılarak akının sabit değere ulaşması sağlanmıştır. Sonrasında basınç 3 bara düşürülerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Membranın saf su geçirgenliğinin belirlenmesi için 90 dakika boyunca her 5 dakikada bir toplanan su miktarı ölçülmüş ve aşağıdaki akı eşitliği kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

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

eşitlikte; J: Su akısını (kg/m²h), M: Su kütlesini (kg), A: Aktif membran alanını (m²), Δt: Ölçüm süresini (h) göstermektedir.

Membranların tuz giderme (reddetme) performanslarını belirlemek için 1000 ppm Na₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. 90 dakikalık süre sonunda süzütünün iletkenlik ölçümleri yapılarak aşağıdaki formülle tuz reddetme oranı hesaplanmıştır:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

Formülde; R: Reddetme yüzdesi; C_p: süzüntü derişimini; C_f: besleme derişimini ifade etmektedir.

Membranın kirlenmeye karşı gösterdiği dirençle ilgili çalışmalarda 60 dakika boyunca membrandan önce saf su, sonra kirlenme olarak 600 ppm BSA çözeltisi geçirilmiştir. Daha sonra membranlar temizlenerek ve aynı şartlarda 60 dakika saf su geçirilerek deney tamamlanmıştır. Bu işlemlerdeki J_{w,1} (kg/m²h), J_p (kg/m²h) ve J_{w,2} (kg/m²h) ile simgelenen akılar hesaplanarak akı geri kazanım oranı (flux recovery ratio, FRR), toplam kirlenme oranı (total fouling ratio, Rt), tersinir kirlenme (reversible fouling ratio, Rr) ve tersinmez kirlenme (irreversible fouling ratio, Rir) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak bulunmuştur.

$$FRR = \left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$R_t(\%) = 1 - \left(\frac{j_p}{j_{w,1}}\right) \times 100 \quad (5)$$

$$R_r(\%) = \left(\frac{j_{w,2} - j_p}{j_{w,1}} \right) \times 100 \quad (6)$$

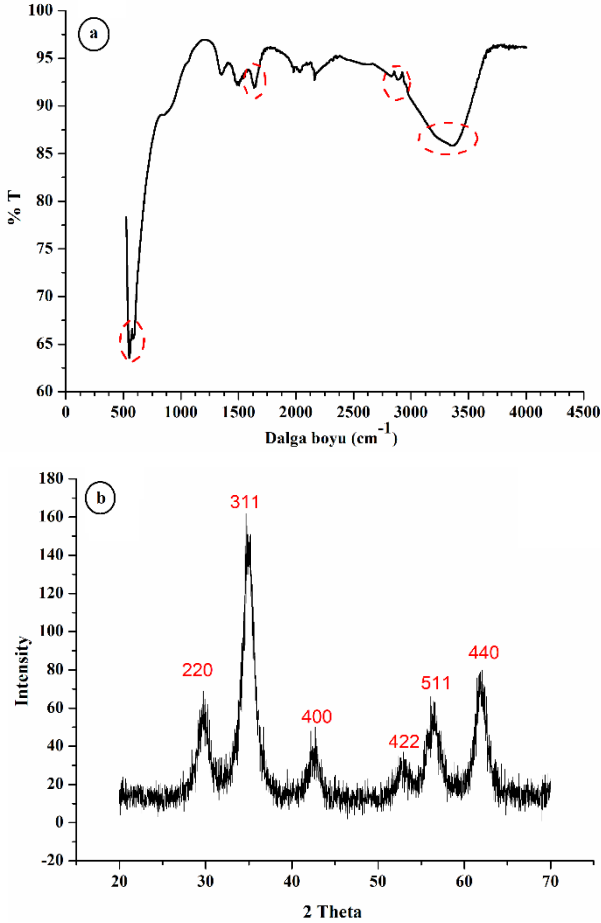
$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{j_{w,1} - j_{w,2}}{j_{w,1}} \right) \times 100 = R_t - R_r \quad (7)$$

eşiliklerde; j_p : BSA geçişi sırasındaki akıyı ($\text{kg/m}^2\text{h}$), $j_{w,1}$: İlk saf su akısını ($\text{kg/m}^2\text{h}$), $j_{w,2}$: BSA çözeltisi geçirildikten sonra temizlenmiş membranın saf su akısını ($\text{kg/m}^2\text{h}$) göstermektedir (Zinadini ve ark., 2014b).

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. FT-IR ve XRD Karakterizasyonu

Sentezlenen çinko ferrit nanoparçacığına ait FT-IR spektrumu Şekil 2a'da verilmiştir. Şekil 2a incelendiğinde 550 cm^{-1} görülen metal-oksjen piki ZnFe_2O_4 'e ait karakteristik piktir (Xie vd., 2013). 3450 cm^{-1} dolayında gözlemlenen geniş bant yüzey hidroksillerine ait $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Oliveira vd., 2009).



Şekil 2. ZnFe_2O_4 'ün a) FT-IR spektrumu, b) XRD spektrumu

Ayrıca, 2890 ve 2955 cm^{-1} 'de iki bant, ZnFe_2O_4 nanopartiküllerinin yüzeyindeki metal iyonları ile sürfaktandan kaynaklanan $-\text{CH}_2$ grubunun asimetric ve simetric germe modlarından meydana gelmektedir (Manohar vd., 2019). 1593 cm^{-1} 'deki pikin, COO^- 'nin simetric germe modundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

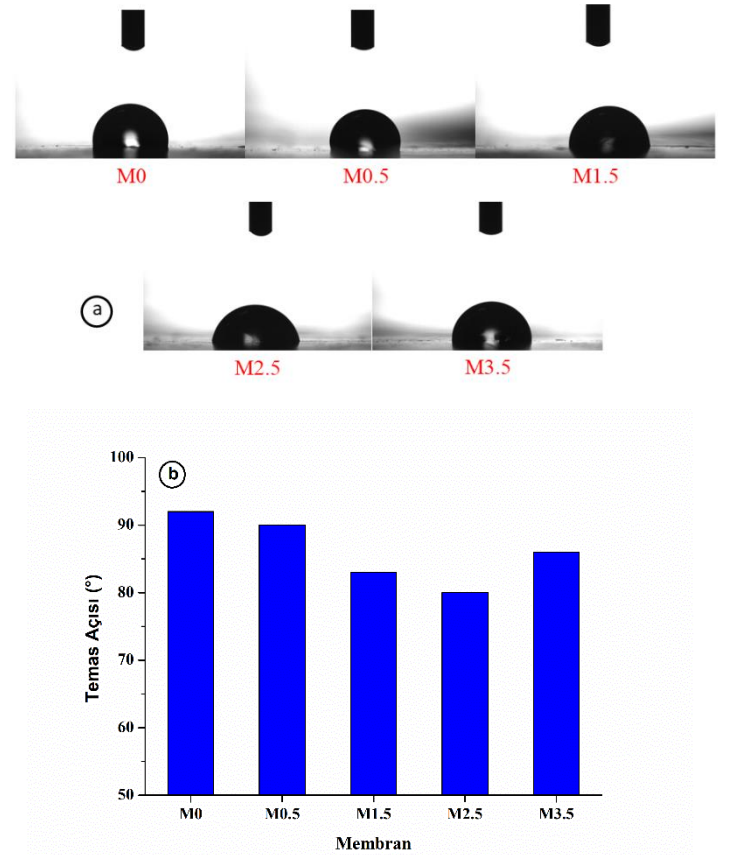
ZnFe_2O_4 nanopartiküllerinin XRD spektrumu Şekil 2b'de gösterilmiştir. Şekil 2b incelendiğinde ZnFe_2O_4 'ün kırınım piklerinin $2\theta = 29.9, 35.3, 42.8, 53.1, 56.6$ ve 62 şeklinde olduğu görülmektedir. Piklere ait düzlemsel değerler sırasıyla (220),

(311), (400), (422), (511) ve (440) şeklindedir. Elde edilen bu değerler (Yang vd., 2015) yaptığı çalışma ile uyumludur.

3.2. FT-IR ve XRD Karakterizasyonu

3.2.1. Temas açısı

Yüzey hidrofiliği; akı ve kirlenmeye karşı direnç gibi membran performansını etkileyen en önemli özelliklerinden biridir (Vatanpour vd. 2020). Farklı bileşimdeki membranların temas açıları Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'de görüldüğü gibi boş PSf membran (M0) en yüksek temas açısı (92°) değerine sahiptir. Membranlara ağırlıkça %0.5, %1.5 ve %2.5 çinko ferrit ilavesi ile membran yüzeylerinin temas açıları sırasıyla $90, 83$ ve 80° düşmüştür. Temas açısındaki bu düşüş, faz değişimi sırasında membran çözeltisi içerisinde bulunan ve yüksek yüzey serbest enerjisine sahip hidrofilik özellikteki çinko ferrit nanoparçacıkların membranın üst tabakasına göç etmesinden kaynaklanmaktadır (Arumugham vd., 2019).



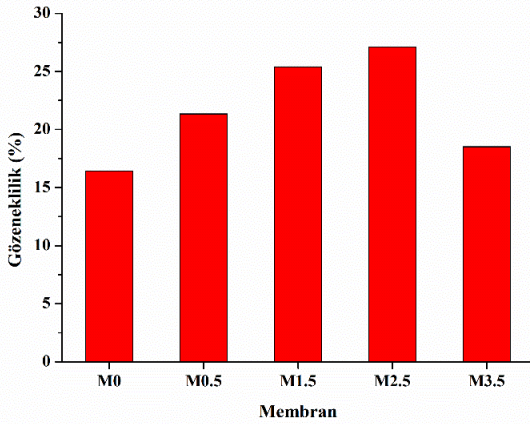
Şekil 3. Membranların; a) Temas açısı görüntüleri, b) Membranların temas açısı değişimi

Ayrıca, membran yüzeyinde hidrofilik nanokompozit malzemenin varlığı, membran yüzeyi ile su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşumuna neden olarak temas açısını azaltmaktadır (Seyyed Shahabi vd., 2020). Ancak membrana en yüksek madde miktarı olan %3.5 çinko ferrit ilave edilmesiyle temas açısının 86° 'ya yükseldiği görülmektedir. Bu durum nanopartiküllerin belirli bir değerden sonra bir araya toplanarak hidrofiliğe daha fazla katkıda bulunamadıkları şeklinde düşünülebilir.

3.2.2. Gözeneklilik

Kompozit membranların gözenekliliği eklenen çinko ferrit miktarına bağlı olarak PSf ve ağırlıkça %0.5, %1.5, %2.5 ve %3.5 çinko ferrit içeren membranlar için sırasıyla %16,4; % 21,3; %

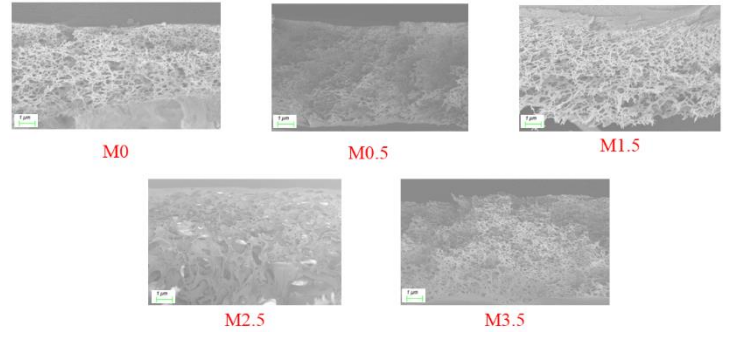
25,4; % 27,1 ve % 18,5 olarak bulunmuştur. Şekil 4’de membran bileşimine katılan çinko ferrit miktarı arttıkça gözenekliliğin arttığı, ağırlıkça %3.5 çinko ferrit eklenmesiyle gözenekliliğin azaldığı görülmektedir. Membran gözenekliliği, polimer çözeltisinin faz inversiyonu sırasında kütle transferine bağlıdır (Hong ve He, 2014). Hidrofilik nanopartiküllerin varlığı çözücü/çözücü olmayan madde değişimini daha hızlı hale getirir ve faz inversiyon işlemi sırasında gözenekliliğin artmasına neden olur (Chung vd., 2017). Diğer taraftan nanoparçacıkların belirli bir orandan fazla olması (%3.5 çinko ferrit eklenmesi) dökme çözeltisinin viskozitesini artırarak kütle değişim hızının azalmasına neden olur (Hosseini vd., 2018). Bu durumun nanopartiküllerin belirli bir miktardan sonra membranın gözenek yapısını bozmaya başlaması ya da farklı gözenek boyutlarının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Luo vd., 2012).



Şekil 4. PSf ve PSf/ZnFe₂O₄ membranların gözeneklilikleri

3.2.3. FESEM analizi

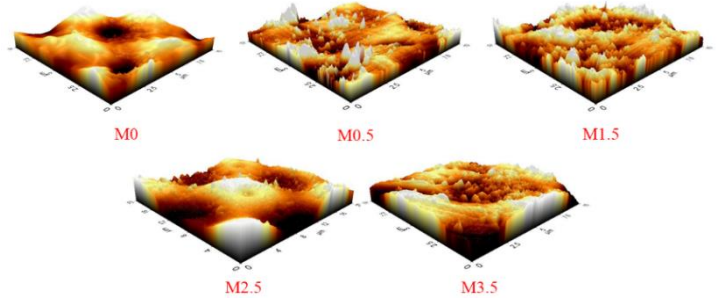
Farklı miktarda çinko ferrit ile hazırlanmış PSf/ZnFe₂O₄ membranların FESEM ile alınmış kesit görüntüleri Şekil 5’te verilmiştir. Çinko ferrit ile hazırlanan membranların yapıları birbirine benzerlik göstermektedir. Ancak %2.5 luk çinko ferrit içeren membran yapısının daha büyük gözenekli ve göz yaşı şeklinde makro boşluklu yapıdan oluştuğu görülmektedir. Bu yapının oluşmasında faz değişim kinetiği önemli bir etkiye sahiptir. Faz dönüşümü sırasında çinko ferrit nanopartikülleri PSf’ye göre su ile daha fazla etkileşimde olduğundan, membran içerisine hidrofilik nanopartikül eklenmesi suyun difüzyon hızını artırır. Difüzyon hızının gözenek boyutu ve membran gözenekliliğini iyileştirdiği bilinmektedir (Moradihamedani vd., 2014). Yüksek miktarda çinko ferrit içeren membranlarda (ağırlıkça %3.5 çinko ferrit) polimerik çözeltilerin viskozitesi de artar. Viskozite değerleri tam olarak ölçülmemesine rağmen, viskozitenin artması, çözücü ve çözücü olmayan maddenin değişim hızını düşüreceğinden gözeneklerin yapısının bozulmasına neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. Hazırlanan membranların kesitsel FESEM görüntüleri

3.2.4. AFM

Hazırlanan membranların üç boyutlu AFM görüntüleri alınarak ortalama pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. Şekil 6’daki üç boyutlu AFM görüntülerinde parlak alanlar yükseltileri, karanlık alanlar ise gözenekleri göstermektedir. Ağırlıkça %2.5’luk membranda hidrofilik nanokompozit malzemenin varlığı membranın sahip olduğu gözenekleri artırmıştır. Çinko ferrit miktarının artışıyla birlikte membranların üst yüzeyinin ortalama pürüzlülük değeri (Ra) artarak sırasıyla 17.1, 33, 42.8, 90.8 ve 102 şeklinde bulunmuştur. Bu artışın, membran oluşurken faz değişimi sırasında su ile DMF arasındaki hızlı yer değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

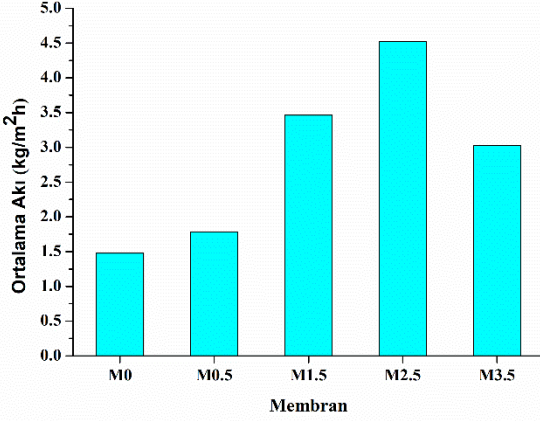


Şekil 6. Hazırlanan membranların AFM görüntüleri

3.3. Kompozit Membranların Performansları

3.3.1. Saf su akısı

Hazırlanan tüm membranlar için ortalama akı değerleri Şekil 7’de gösterilmiştir. Şekil 7’de çinko ferrit ile katılanmış membranların saf su akılarının boş PSf membranın saf su akısından daha yüksek olduğu görülmektedir. PSf membranın akı değeri 1,5 kg/m²h iken kütlece %2.5 çinko ferrit içeren membranın akısı en yüksek değer olan 4,5 kg/m²h’a yükselmiştir. Akıdaki bu artış membran hidrofilikliği ve membran gözenekliliği ile açıklanabilir (Hosseini vd., 2018). Membran yüzeyinin hidrofilikliğinin artması, membranın ıslanabilirliğini artırarak su moleküllerinin membran yüzeyine ve matrisine daha fazla geçmesine yol açar (Zareei ve Hosseini 2019).

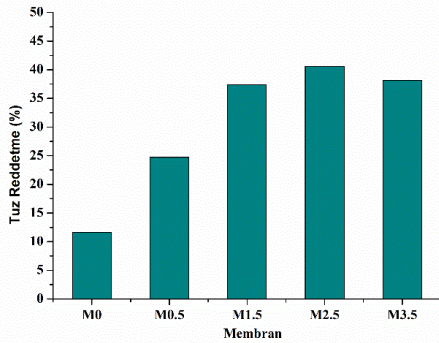


Şekil 7. Hazırlanan membranların ortalama akıları

Şekil 7’de görüldüğü gibi $ZnFe_2O_4$ miktarı %3.5 olduğunda akı değeri 3.30’a düşmüştür. Bu durum, ağırlıkça %3.5 $ZnFe_2O_4$ eklendiğinde membranın hidrofilitliğinin artmasına rağmen membran gözenekliliğindeki düşüşten kaynaklanmaktadır. Bu azalma daha yoğun ve daha az gözenekli membran yapısının oluşmasını sağlayarak akının düşmesine neden olmaktadır.

3.3.2. Tuz reddetme

Membranların ayırma performansları çeşitli tuz çözeltilerinin kullanılmasıyla belirlenebilir. Şekil 8’de farklı miktarda çinko ferrit içeren membranların Na_2SO_4 tuzunu reddetme değerleri verilmiştir. PSf membranın tuz reddetme oranı %11.6 iken, bu oran PSf/ $ZnFe_2O_4$ membranlarda artarak %40.6’ya ulaşmıştır. Nanopartikül miktarının artmasıyla ayırma verimliliğindeki artışın ana nedeni negatif yüklü membranlar tarafından tuz moleküllerinin Donnan dışlanmasından kaynaklanıyor olmasıdır. Ayrıca, nanopartikül katkılı hidrofilik yüzeye sahip membranlar, iyi tuz giderimi ile birlikte membran yüzeyinde kirletici birikiminin azalmasına yol açar. Bunun nedeni, hidrofilik yüzeydeki su tabakasının membran yüzeyine yaklaşan iyonları uzaklaştırarak membran tuz reddini iyileştirmesi ve konsantrasyon polarizasyonunu azaltması olarak ifade edilmiştir (Zareei ve Hosseini 2019).

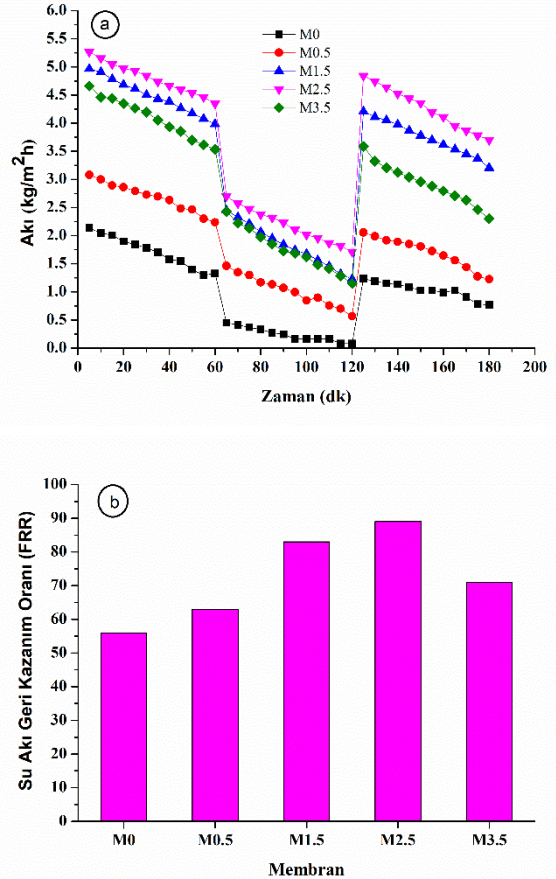
Şekil 8. Membranların Na_2SO_4 tuzunu reddetme oranları

3.3.3. Kirlenmeye karşı direnç

Membran kirlenmesi, membran uygulamalarını sınırlayan, akının azalmasına, bakım maliyetlerinin artmasına ve membran

yüzeyinin bozulmasına neden olan en önemli problem olarak kabul edilmektedir (Jalali vd., 2016).

PSf ve $ZnFe_2O_4$ katkılı membranların BSA çözeltilisi kullanılmadan önce ve sonraki saf su akılarının zamanla değişimi Şekil 9a’da verilmiştir. Başlangıçta saf su ile yapılan ölçümlerde akının yüksek olduğu, BSA filtrasyonundan sonra saf su akısında düşüşler olduğu görülmüştür. Akı düşüşü en fazla PSf membranda olurken, çinko ferrit içeren membranlardaki akı düşüşü daha az olmuştur. Buda nanopartiküllerin membran kirlenmesini önlemedeki etkisini açıkça göstermektedir. Bu etki hazırlanan membranların hidrofilitik özelliği ile ilişkilendirilebilir. Şekil 9b’de gösterilen akı geri kazanım oranının (FRR) sayısal değeri, membranın kirlenmeye karşı direnci ile orantılıdır. Çinko ferrit katkılı PSf membranların FRR değerleri, PSf membranın %56 olan FRR değerinden daha yüksektir. Bu durum nanopartikül eklenmesinin membranın kirlilik önleyici yapısını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir. En yüksek FRR değeri % 89 ile ağırlıkça %2.5 çinko ferrit katkılı membran için elde edilmiştir. Bunun sebebi su moleküllerinin hidrofilitik membran yüzeyi tarafından adsorbe edilmesi ve ince bir su tabakası oluşturularak proteinin tutulmasını önlemesidir (Zinadini vd., 2014a).

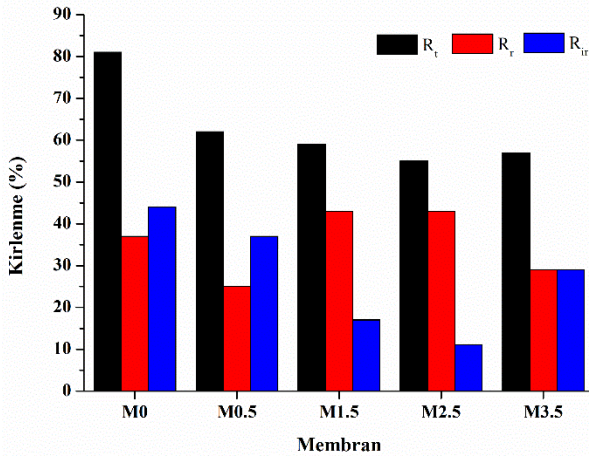


Şekil 9. a) Su-BSA-su ortamlarındaki akı değişim grafiği, b) Su akısı geri kazanım oranları

FRR değişiklikleri, hazırlanan membranların temas açısı ve hidrofilitliği ile tam olarak uyumludur (Koulivand vd., 2019). Daha fazla hidrofilitik yüzeye sahip olan membran, daha düşük

kirlenme ve daha yüksek geri kazanım oranı sunmaktadır (Daraei vd. 2013).

Membranın kirlenme direncini daha detaylı incelemek için tersinir kirlenme oranı (R_r), tersinmez kirlenme oranı (R_{ir}) ve ikisinin toplanmasıyla elde edilen toplam kirlenme (R_t) değerleri hesaplanmıştır. Çinko ferrit katkılı membranların toplam kirlenme oranı (R_t) ve tersinmez kirlenme oranları boş PSf membrana kıyasla daha düşüktür. Şekil 10'daki sonuçlar, toplam kirlenme (R_t) ve tersinmez kirlenmenin PSf ve %2.5 çinko ferrit içeren membran için sırasıyla %80 den %55 ve %45 den %15 e düştüğünü göstermektedir. Boş PSf ve %2.5 çinko ferrit için tersinir kirlenme sırasıyla %35 ve %45 olarak hesaplanmıştır. Tersinir kirlenme, membran yüzeyindeki konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanmaktadır ve kolayca giderilebilmektedir. Tersinmez kirlenme ise kirleticilerin membran yüzeyinde adsorpsiyon/desorpsiyonu şeklinde olur. Tersinmez kirlenme membranın hidrofobik yapısından kaynaklanır ve yüzey hidrofilitliğinin geliştirilmesiyle giderilebilir. Yani membran hidrofilitliğindeki artış membran kirliliğini azaltır.



Şekil 10. Hazırlanan membranların kirlenme direnci parametreleri

PSf/ $ZnFe_2O_4$ membranların PSf membrana kıyasla daha gelişmiş kirlenme önleyici özellikleri, çinko ferrit içeren membranların daha az temas açısı ve daha fazla hidrofilitliğinden kaynaklanmaktadır. %3.5 lik membranda pürüzlülük artarken hidrofilitlikteki azalma yüzey kirliliğinin artmasına neden olmuştur. Bidsorkhi vd., (2016) yılında yaptıkları çalışmada membranların yüksek pürüzlülük değerlerine rağmen, eklenen nanopartiküllerin hidrofilitliği artırarak yüzey pürüzlülüğüne baskın geldiğini belirtmiştir. Sonuç olarak eklenen çinko ferrit nanopartiküllerin PSf membranının özelliklerinin iyileştirilmesi ve membran performansı üzerinde büyük bir etkisi olduğu görülmektedir.

4. Sonuç

Çalışmada $ZnFe_2O_4$ nanopartikül sentezlenerek nanopartikülün membran uygulamalarına yaptığı katkı araştırılmıştır. Bu doğrultuda, faz değişim metoduyla farklı miktarda çinko ferrit içeren PSf kompozit membranlar

hazırlanarak saf su, tuz ve BSA çözeltileri ile membran performansları araştırılmıştır. Hazırlanan membranların AFM, FESEM, temas açısı ve gözeneklilik ölçümleri ile karakterizasyonları yapılarak şu sonuçlara ulaşılmıştır.

- $ZnFe_2O_4$ katkılı membranların saf su geçirgenliği PSf membrandan daha yüksek bulunmuştur. Özellikle ağırlıkça %2.5 nanopartikül içeren membranın PSf'ye göre saf su akısında yaklaşık 3 kat iyileşme gözlenmiştir. Bu durumun nanopartikül içeren membranın gösterdiği hidrofilitlikten ve gözeneklilikten kaynaklandığı belirlenmiştir.
- PSf/ $ZnFe_2O_4$ membranların Na_2SO_4 çözeltisi ile tuz reddetme performansları incelenmiştir. %2.5 bileşime sahip kompozit membranın en yüksek tuz reddetme oranı %40.6 olarak bulunmuştur.
- Membranların kirlenme direncinin belirlenmesi için su ve BSA kullanılarak yapılan çalışmalarda, sistemden BSA çözeltisi geçirildikten sonra çinko ferrit içeren membranlardaki saf su geçirgenliğinin PSf membrandan daha yüksek olduğu görülmüştür. Buda çinko ferrit içeren membranların daha az kirlendiğini ve nanopartiküllerin membran kirlenmesini önlemedeki rolünü açıkça göstermektedir.
- FRR değeri PSf membran için %56 iken ağırlıkça %2.5 nanopartikül içeren membran için %89 bulunmuştur. Bu sonuç %2.5'lük nanopartikül içeren membranın kirlenmeye karşı diğerlerinden daha dirençli olduğunu göstermiştir.
- Membranların kirlenme direncini daha detaylı belirlemek için R_r , R_{ir} ve R_t değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda toplam kirlenme (R_t) ve tersinmez kirlenme oranlarının (R_{ir}) boş PSf membrana kıyasla daha düşük olduğu, bunun yanında tersinir kirlenmenin diğerlerinden büyük olması nedeniyle kirlenmenin az olduğu ve membranın yıkanarak tekrar kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Kaynakça

- Agenson, K.O., & Urase, T. (2007). "Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications", *Separation and Purification Technology*, 55(2), 147–156.
- Ansari, S., Moghadassi, A.R., & Hosseini, S.M. (2015). "Fabrication of novel poly(phenylene ether ether sulfone) based nanocomposite membrane modified by Fe_2NiO_4 nanoparticles and ethanol as organic modifier", *Desalination*, 357, 189–196.
- Arumugham, T., Amimodu, R.G., Kaleekkal, N.J., & Rana, D. (2019). "Nano CuO/g- C_3N_4 sheets-based ultrafiltration membrane with enhanced interfacial affinity, antifouling and protein separation performances for water treatment application", *Journal of Environmental Sciences (China)*, 82, 57–69.
- Ba-Abbad, M.M., Mohammad, A.W., Takriff, M.S., Rohani, R., Mahmoudi, E., Faneer, K.A., & Benamo, A. (2017). "Synthesis of iron oxide nanoparticles to enhance polysulfone ultrafiltration membrane performance for salt rejection", *Chemical Engineering Transactions*, 56(1), 1699–1704.
- Bidsorkhi, H.C., Riazi, H., Emadzadeh, D., Ghanbari, M., Matsuura, T., Lau, W.J., & Ismail, A.F. (2016). "Preparation and characterization of a novel highly hydrophilic and antifouling polysulfone/nanoporous TiO_2 nanocomposite membrane", *Nanotechnology*, 27(41), 415706.

- Chung, Y.T., Mahmoudi, E., Mohammad, A.W., Benamor, A., Johnson, D., & Hilal, N. (2017). "Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control", *Desalination*, 402, 123–132.
- Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Khadivi, M. A., Astinchap, B., & Moradian, R. (2013). "Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: Study of magnetic field induced casting", *Separation and Purification Technology*, 109, 111–121.
- Han, M. J., Baroña, G. N. B., & Jung, B. (2011). "Effect of surface charge on hydrophilically modified poly(vinylidene fluoride) membrane for microfiltration", *Desalination*, 270(1–3), 76–83.
- Hong, J., & He, Y. (2014). "Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photocatalysis self-cleaning", *Desalination*, 332(1), 67–75.
- Hosseini, S. M., Amini, S. H., Khodabakhshi, A. R., Bagheripour, E., & Van der Bruggen, B. (2018). "Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyethersulfone based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 169–178.
- Jalali, A., Shockravi, A., Vatanpour, V., & Hajibeygi, M. (2016). "Preparation and characterization of novel microporous ultrafiltration PES membranes using synthesized hydrophilic polysulfide-amide copolymer as an additive in the casting solution", *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 1–13.
- Koulivand, H., Shahbazi, A., & Vatanpour, V. (2019). "Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles", *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 64–75.
- Luo, M. L., Zhao, J. Q., Tang, W., & Pu, C. S. (2005). "Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles", *Applied Surface Science*, 249(1–4), 76–84.
- Manohar, A., Krishnamoorthi, C., Naidu, K. C. B., & Pavithra, C. (2019). "Dielectric, magnetic hyperthermia, and photocatalytic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by solvothermal reflux method", *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 125(7), 477.
- Moradihamedani, P., Ibrahim, N. A., Ramimoghdam, D., Yunus, W. M. Z. W., & Yusof, N. A. (2014). "Polysulfone/zinc oxide nanoparticle mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation", *Journal of Applied Polymer Science*, 131(16).
- Nasrollahi, N., Vatanpour, V., Aber, S., & Mahmoodi, N.M. (2018). "Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties", *Separation and Purification Technology*, 192(October 2017), 369–382.
- Oliveira, F.C.C., Rossi, L.M., Jardim, R.F., & Rubim, J. C. (2009). "Magnetic fluids based on γ -Fe₂O₃ and CoFe₂O₄ nanoparticles dispersed in ionic liquids", *Journal of Physical Chemistry C*, 113(20), 8566–8572.
- Reddy, D.H.K., & Yun, Y.S. (2016). "Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification", *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 90–111.
- Safarpour, M., Vatanpour, V., & Khataee, A. (2016). "Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance", *Desalination*, 393, 65–78.
- Semblante, G.U., Tampubolon, S.D.R., You, S.J., Lin, Y.F., Chang, T.C., & Yen, F.C. (2013). "Fouling reduction in membrane reactor through magnetic particles", *Journal of Membrane Science*, 435, 62–70.
- Seyyed Shahabi, S., Azizi, N., Vatanpour, V., & Yousefimehr, N. (2020). "Novel functionalized graphitic carbon nitride incorporated thin film nanocomposite membranes for high-performance reverse osmosis desalination", *Separation and Purification Technology*, 235, 116134.
- Tyczkowski, J., Krawczyńska, M., & Kazimierski, P. (2007). "Modification of Poly(propylene) Membranes for Electrochemical Cells by Low-Temperature Plasma Treatment", *Plasma Processes and Polymers*, 4(S1), S1086–S1090.
- Vatanpour, V., Faghani, S., Keyikoglu, R., & Khataee, A. (2020). "Enhancing the permeability and antifouling properties of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO@graphitic carbon nitride nanocomposite", *Carbohydrate Polymers*, 11(7), 413.
- Xie, T., Xu, L., Liu, C., & Wang, Y. (2013). "Magnetic composite ZnFe₂O₄/SrFe₁₂O₁₉: Preparation, characterization, and photocatalytic activity under visible light", *Applied Surface Science*, 273, 684–691.
- Yang, Z., Wan, Y., Xiong, G., Li, D., Li, Q., Ma, C., Luo, H. (2015). "Facile synthesis of ZnFe₂O₄/reduced graphene oxide nanohybrids for enhanced microwave absorption properties", *Materials Research Bulletin*, 61, 292–297.
- Yu, H. Y., Xu, Z. K., Yang, Q., Hu, M. X., & Wang, S. Y. (2006). "Improvement of the antifouling characteristics for polypropylene microporous membranes by the sequential photoinduced graft polymerization of acrylic acid", *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 658–665.
- Zareei, F., & Hosseini, S.M. (2019). "A new type of polyethersulfone based composite nanofiltration membrane decorated by cobalt ferrite-copper oxide nanoparticles with enhanced performance and antifouling property", *Separation and Purification Technology*, 226, 48–58.
- Zhang, D., Karkooti, A., Liu, L., Sadzadeh, M., Thundat, T., Liu, Y., & Narain, R. (2018). "Fabrication of antifouling and antibacterial polyethersulfone (PES)/cellulose nanocrystals (CNC) nanocomposite membranes", *Journal of Membrane Science*, 549, 350–356.
- Zinadini, S., Rostami, S., Vatanpour, V., & Jalilian, E. (2017). "Preparation of antibiofouling polyethersulfone mixed matrix NF membrane using photocatalytic activity of ZnO/MWCNTs nanocomposite", *Journal of Membrane Science*, 529, 133–141.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Vatanpour, V., & Zangeneh, H. (2014a). "Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates", *Journal of Membrane Science*, 453, 292–301.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., & Zangeneh, H. (2014b). Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *Journal of Membrane Science*, 453, 292–301.