



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KARBON NANOTÜP VE ZnO KATKILI
KOMPOZİT MEMBRANLARIN FAZ
DÖNÜŞÜM YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE FİLTRASYON
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

Mustafa UMUTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

**Eylül-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Mustafa UMUTLU tarafından hazırlanan “Karbon nanotüp ve ZnO katkıli kompozit membranların faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanması, karakterizasyonu ve filtrasyon performanslarının incelenmesi” adlı tez çalışması 15/09/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN

Danışman

Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

Üye

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Mustafa UMUTLU

15.09.2017

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANOTÜP VE ZnO KATKILI KOMPOZİT MEMBRANLARIN FAZ DÖNÜŞÜM YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE FİLTREASYON PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Mustafa UMUTLU

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

2017, 74 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN

Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp çinko oksit nanopartiküller ile fonksiyonlandırıldı ve XRD ile karakterize edildi. Boş polisülfon (PSf) membran, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) içeren polisülfon esaslı kompozit membran ve çeşitli yüzdeli MWCNT/ZnO (kütlece %0,1, %0,5, %0,7, %1,0) içeren membranlar faz dönüşüm yöntemi ile hazırlandı. Hazırlanan membranların yüzey morfolojisi ve hidrofilikliği Raman spektroskopisi, TGA, SEM, AFM, gözeneklilik ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edildi. Hazırlanan membranların performansı, saf su akışı, tuz reddi ve kirlenmeye karşı direnci belirlenerek incelendi. Kompozit membranların saf su akışı, MWCNT/ZnO'nun eklenmesinden sonra yüksek hidrofiliklik ve gözeneklilik nedeniyle yüksek ölçüde iyileşti. Deney sonuçları optimum membran özellikleri için optimum miktarda MWCNT/ZnO'in kütlece %0,5 olduğunu göstermiştir.

Ayrıca membranların tuz reddetme performansı 1000 ppm NaCl, Na₂SO₄, ve MgSO₄ çözeltileri kullanılarak dead-end filtrasyon hücresiyle incelenmiştir. Kütlece %0,5 MWCNT/ZnO içeren kompozit membran %83,4'lük Na₂SO₄ tuzu giderimi ile en iyi performansı göstermiştir. %0,5 MWCNT/ZnO içeren polisülfon kompozit membran BSA çözeltisi ile en yüksek akı geri kazanım oranı (%88,4), en düşük toplam kirlilik oranı (%52,5) ve tersinmez kirlilik oranı (%11,6) göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit membran, MWCNT, su akışı, tuz reddetme, ZnO

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANES PREPARED BY PHASE SEPARATION METHOD DOPED CARBON NANOTUBE AND ZnO AND EVALUATION OF THEIR FILTRATION PERFORMANCE

Mustafa UMUTLU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

2017, 74 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN
Assoc. Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN
Assoc. Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF

In this study, multi-walled carbon nanotubes were functionalized with zinc oxide nanoparticles (MWCNT/ZnO) and characterized by XRD. Bare polysulfone (PSf) membrane, polysulfone based composite membranes with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and multi-walled carbon nanotubes/zinc oxide nanoparticles (MWCNT/ZnO) which has various percentage of MWCNT/ZnO (0.1, 0.5, 0.7, 1.0 wt%) were prepared via wet phase inversion technique. The surface morphology and hydrophilicity of the prepared membranes were characterized by Raman spectroscopy, TGA, SEM, AFM, porosity and contact angle measurements. The performances of the prepared membranes were examined by pure water flux, salt rejection and anti-fouling properties. The pure water flux of the composite membranes improved considerably after adding of MWCNT/ZnO owing to the higher hydrophilicity and porosity. The experimental results have showed that the optimum amounts of MWCNT/ZnO for optimum membrane properties were 0.5 wt%.

Also, the salt rejection performance of the membranes was investigated by dead-end filtration cell using 1000 ppm of NaCl, Na₂SO₄ and MgSO₄ solutions. The 0.5 wt% of MWCNT/ZnO composite membrane presented the best salt rejection performance, including 83.4% rejection of Na₂SO₄. The polysulfone composite membrane containing 0.5% MWCNT/ZnO showed the highest flux recovery ratio (88.4%) and the lowest total membrane resistance (52.5%) with a reduced irreversible fouling resistance (11.6%) with BSA solution.

Keywords: composite membrane, MWCNT, water flux, salt rejection, ZnO

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN danışmanlığında hazırlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmamın her aşamasında bilgi ve yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Sabri ALPAYDIN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin tüm aşamalarında yardım ve desteğini gördüğüm Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF hocama saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin bazı aşamalarında manevi desteğini gördüğüm Muhammed Esad SAĞLAM, Muhammed İhsan ÖZGÜN ve Ümmü VURAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak varlıklarını her daim yanımda hissettiğim sevgili aileme sonsuz sevgi sabır ve destekleri için teşekkür ederim.

Mustafa UMUTLU
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Membran Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi	4
1.2. Membran ve Taşıma Teorileri	7
1.3. Membran Türleri.....	8
1.3.1. İzotropik membranlar	10
1.3.2. Anizotropik membranlar	11
1.3.3. Seramik, metal ve sıvı membranlar	12
1.4. Membran Hazırlama Teknikleri	13
1.5. Membran Kirlenmesi (Fouling).....	17
1.5.1. Kabuk (Scale)	18
1.5.2. Tortu (Slit).....	18
1.5.3. Biyolojik kirlenme (Biofouling)	19
1.5.4. Organik kirlenme (Organic fouling)	19
1.6. Membranların Avantajları ve Dezavantajları.....	20
1.7. Membran Teknolojilerinin Uygulama Alanları.....	21
1.8. Su Arıtımında Kullanılan Membran Teknolojileri	22
1.8.1. Mikrofiltrasyon	24
1.8.2. Ultrafiltrasyon.....	24
1.8.3. Nanofiltrasyon	25
1.8.4. Ters osmoz.....	26
1.9. Su Arıtmada Kullanılan Nanomalzemeler	28
1.9.1. Karbon nanotüp.....	29
1.9.2. Çinko oksit nanopartikül	31
1.10. Su Arıtmada Kullanılan Nanokompozitler.....	32
1.11. Nanokompozit Membranlar.....	33
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	34
3. MATERYAL VE METOT	41
3.1. Kullanılan Cihazlar	41
3.2. Kullanılan Kimyasallar	41
3.3. MWCNT/ZnO Sentezi	42
3.4. Kompozit Membranın Hazırlanması	42
3.5. Membran Karakterizasyonu	45
3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	45
3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	45
3.5.3. Raman Spektroskopisi.....	45

3.5.4. Temas Açısı Ölçümü.....	46
3.5.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	46
3.5.7. Su akısı	46
3.5.8. Gözeneklilik.....	47
3.5.9. Tuz Reddetme Çalışması.....	47
3.5.10. Kirlenme Çalışmaları	48
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	49
4.1. Nanopartikül ve Membranların Karakterizasyonu	49
4.1.1 XRD analizleri	49
4.1.2. Raman analizleri	50
4.1.3. TGA analizi	51
4.1.4. SEM analizi	52
4.1.5. AFM analizi.....	53
4.1.6. Temas açısı ölçümleri	54
4.1.7. Gözeneklilik.....	55
4.2. Membranların Performansları	56
4.2.1. Su akısı	56
4.2.2. Tuz reddetme	58
4.2.3. Kirlenmeye karşı direnç	61
5. SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Δt	: Ölçüm zamanı
μm	: Mikrometre
A	: Aktif membran alanı
C_f	: Süzüntü fazının derişimi
C_p	: Besleme fazının derişimi
Da	: Dalton
d_w	: Suyun yoğunluğu
ε	: Toplam porozite
J	: Su akısı
J_p	: BSA geçişi sırasındaki akı
$J_{w,1}$: İlk saf su akısı
$J_{w,2}$: Çözelti geçirildikten sonra temizlenmiş membranın saf su akısı
L	: Membran kalınlığı
M	: Suyun kütlesi
nm	: Nanometre
R	: Reddetme yüzdesini
ω_2	: Kuru membran kütlesi
ω_1	: Islak membran kütlesi

Kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AgNP	: Gümüş nanopartikül
BSA	: Sığır serumu albümini
CNT	: Karbon nanotüp
DWCNT	: İki duvarlı karbon nanotüp
ED	: Elektrodializ
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GO	: Grafen oksit
MF	: Mikto filtrasyon
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
NF	: Nano filtrasyon
OSW	: ABD tuzlu su ofisi
PEG	: Polietilen glikol
PES	: Polieter sülfon
PSf	: Polisülfon
PVDF	: Poliviniliden florür
PVP	: Polivinil prolidon
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik
TO	: Ters osmoz
UF	: Ultra filtrasyon
XRD	: X-ışını difraktometresi

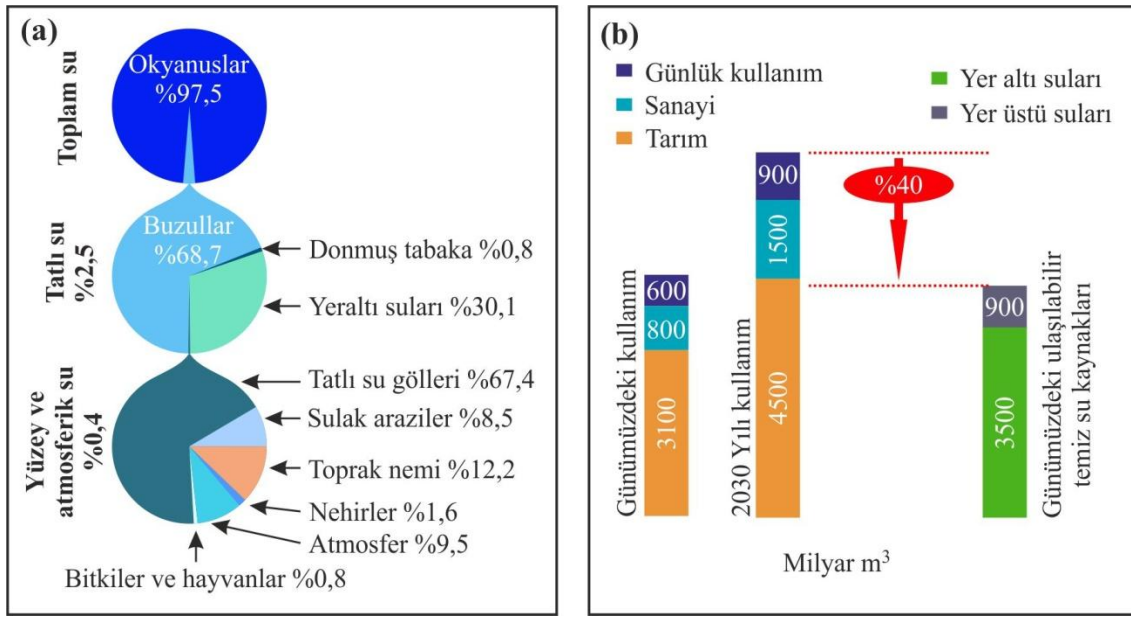
1. GİRİŞ

Yaşamın önemli bir parçası olan su dünyadaki en değerli ve yenilenebilir bir kaynaktır. Su dünyada bol ve yenilenebilir bir kaynak olmasına rağmen çok az miktarı sürdürülebilir insan yaşamı için uygundur (Şekil 1.1a). Dünya nüfusu yirminci yüzyılda üç kat artmış ve önümüzdeki 50 yıl içinde % 40 ile % 50 oranında artacağı tahmin edilmektedir (Basile ve ark., 2015). Bu nüfus artışı sanayileşme ve kentleşme ile birleşince mevcut tatlı su kaynaklarının kirliliğinin artmasına ve bunun sonucunda da tatlı su talebinin artmasına yol açmıştır. Ayrıca, bazı mevcut tatlı su kaynakları insani veya endüstriyel faaliyetler yüzünden giderek kirlenmektedir.

Dünyanın en büyük çevresel problemleri arasında olan su kıtlığı, insan ırkının karşı karşıya kaldığı en önemli sorunlardan biridir. Önümüzdeki on yıllarda, gelişmekte olan bölgelerdeki hızlı nüfus artışı nedeniyle, temiz su talebi ev, tarım, sanayi ve enerji açısından artarak devam edecektir (Pendergast and Hoek, 2011). 2025 yılına gelindiğinde, dünya nüfusunun %50'sinin su sıkıntısı çeken bölgelerde yaşayacağı tahmin edilmektedir (WHO, 2014). Dolayısıyla yüksek verimlilik ve düşük maliyet özellikli su arıtma teknolojisi acilen gereklidir. Günümüzde, su geri dönüşümü, tatlı su talebinin artması sonucu su kaynaklarının ve çevrenin korunması için sürdürülebilir bir seçenek olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, endüstriyel şirketler, ideal sıfır atık durumuna ulaşmak için atık suyun geri dönüşümü ile giderek daha fazla ilgilenmeye başlamışlardır.

Önümüzdeki on yıllarda, su kıtlığının, su zengini olarak kabul edilen bölgelerde bile, küresel olarak ortaya çıkması beklenmektedir. Günümüzde ulaşılabilir su kaynakları, su talebi ve 2030 yılındaki su talebi arasında çok büyük bir fark olacağı Şekil 1.1b'de gösterilmiştir. Bu nedenle, birçok araştırmacı gelecek nesilleri desteklemek için suyun arıtılması ve yeniden kullanılmasıyla temiz su elde etmek için uygun yöntemlere odaklanmıştır. Su arıtımı, tatmin edici bir su elde etmek için sudan kimyasallar, organik ve biyolojik kirleticiler ve asılı katı maddeler gibi istenmeyen maddeleri uzaklaştırma işlemidir. Düşük enerji tüketimi, düşük maliyet, yüksek verimlilik, sürekli ayırma, kolay ölçeklenebilirlik, modülerlik, uzaktan kontrol ve faz ayırımı olmaması nedeniyle, membran teknolojisi geleneksel su arıtma teknolojilerine egemen olmuştur. Membran ayırma teknolojileri, içme suyu ve atık su arıtımı ile doku

onarımı, enerji üretimi, gıda, içeceklerin işlenmesi, tedavi edici süreçler ve ilaç üretimi alanlarına kadar çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Membran teknolojisi; adsorpsiyon, ekstraksiyon, damıtma, iyon değiştiriciler ve kum filtreleri gibi uygulamalarıyla son yıllarda su arıtma alanında önemli bir ayırma teknolojisi haline gelmiştir. Bu teknoloji tuzlu suyun tuzdan arındırılması veya içme suyu elde edilmesinin yanı sıra yeraltı suları veya atık suların arıtılmasında da kullanılmaktadır (Basile ve ark., 2015).



Şekil 1.1. Dünyadaki su kaynakları (a) ve günümüzdeki ve 2030 yılındaki su kullanımı (b).

Membran imalatı ve modifikasyonu için kullanılan materyallerin artması, membran modüllerinde iyileştirmelerin olması ve farklı sistemlerin, tesislerin ve ekipmanların geliştirilmesinin sonucu küresel membran pazarı gün geçtikçe büyümektedir. Diğer membran türleriyle karşılaştırıldığında, polimerik membranlar ekonomik ve pratik olduklarından membran ayırma endüstrisine ve pazarlarına öncülük etmektedir. Kullanılan kimyasalların sınırlı olması yanında, mekanik ve ısıl dirençleri uygulamalarını kısıtlamıştır. Membran uygulamalarında hem akı hem de seçiciliği artırmak ve en önemli problem olan membran kirlenmesini azaltmak için büyük çaba harcanmaktadır. Engelleri gidermek ve membran kullanımındaki problemleri azaltmak için, polimerik membranların imalatı ve modifikasyonunda yeni malzemeler ve yöntemler geliştirmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır (Basile ve ark., 2015).

Polimerik membranlar, tuzdan arındırma, su yumuşatma, endüstriyel ve kentsel atık su arıtımı, ultra saf su üretimi ve gıda, kimya ve ilaç endüstrisi gibi su arıtma uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran prosesleri, sıcaklık, basınç ve pH gibi geniş çalışma koşulları altında işlemsel basitlik ve esneklik, maliyet etkinliği, güvenilirlik, düşük enerji tüketimi, iyi kararlılık, çevre uyumluluğu, kolay kontrol ve ölçeklendirme gibi önemli avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, daha zorlayıcı şartlar altında polimerik membranların kullanımı ile ilgili hala çözülmemiş problemler bulunmaktadır. Membran kirlenmesi, yetersiz ayırma ve reddetme, derişik maddelerin uygulaması, membran ömrü ve bazı kimyasallara karşı direnç polimerik membranlarla ilgili en önemli problemlerdir. Membran ayırma süreçlerinde ön işlem, temizleme, sınırlı geri kazanım ve kısa ömür en önemli problemlerden olan kirlenmenin olumsuz sonuçlarıdır. Ayrıca kirlenme, membran ömrü ve kimyasal direnç membranların kullanıldığı koşullarla da ilgilidir. Çoğu araştırmacı, membranların ömrünü ve kimyasal direncini uzatmak, membran morfolojisini geliştirmek, hidrofilitiği artırmak, yüzey pürüzlülüğünü azaltmak, polimerik üst tabakanın çapraz bağlanma derecesini artırmak, membranın kirlenmesini azaltmak için etkin çözümler ve stratejiler önermeye yoğunlaşmıştır.

Basınca dayalı membran sistemleri için bir başka doğal sorun da derişik madde akımıdır. Derişik madde genellikle membran teknolojilerini kullanarak su arıtmasının istenmeyen bir yan ürünüdür ve daha fazla işlem gerektirir. Bu işlem, yeniden kullanımı, kirleticilerin uzaklaştırılması ile daha ileri işlemleri ve yüzey suyuna veya yeraltı suyuna ve depolama alanlarına doğrudan veya dolaylı olarak boşaltmayı içerebilir.

Membran geliştirme süreçlerine bir başka yaklaşımda, araştırmacılar, geliştirilmiş mekanik ve fizikokimyasal özelliklere sahip nanokompozit membranların hazırlanmasıyla sonuçlanan inorganik nanopartiküllerin polimerik materyallere dahil edilmesine odaklanmışlardır. Kendilerine özgü ve benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan nanopartiküller, membran kirlenmesini büyük oranda kontrol etmek ve istenen yapıları üretebilme yeteneğini elde etmek için membran üretiminde büyük ilgi görmektedir. Karbon nanotüp (CNT), nano kil, nano gümüş ve nano boyutlu TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 ve ZrO_2 gibi çeşitli maddeler dolgu olarak kullanılmıştır. Çalışılan çeşitli nano malzemeler arasında yüksek hidrofilitiklik, iyi

kimyasal dayanıklılık ve yüksek yüzey alanı ile CNT, nanokompozit membranların yüksek antibakteriyel özelliğini ve gözenekliliğini artırmaya neden olduğundan büyük bir ilgi çekmiştir. Yüksek en/boy oranına ve yüksek eksen mukavemetine sahip oldukları için membranları güçlendirmek için idealdirler (Daraei ve ark., 2013). CNT'ler için mümkün olan geniş uygulama yelpazesi, CNT-polimer kompozitlerine dahil edilmesi için yüksek kaliteli tek duvarlı (SWCNT), çift duvarlı (DWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotülerin (MWCNT) üretimi için bir itici güç olmuştur (Vatanpour ve ark., 2012).

Choi ve ark. (2006), MWCNT ile katkılanmış polisülfon (PSf) mikrofiltrasyon membranlarının, boş PSf membrandan daha hidrofilik olduğunu, biraz daha yüksek akı ve reddetme oranı olduğunu göstermişlerdir. Diğer bir çalışmada, Qui ve ark. (2009), MWCNT ile katkılanmış PSf ultrafiltrasyon membranlarının, boş PSf membrana kıyasla daha yüksek akı ve daha düşük reddetme ve daha düşük protein adsorpsiyonu olduğunu göstermişlerdir.

ZnO nanopartiküllerin (Alhoshan, ve ark., 2013) ve MWCNT'nin (Yin, and Deng, 2015) polimerik membranlara inorganik dolgu maddesi olarak dahil edilmeleri, geçirgenliği, reddetme verimliliğini ve kirlilik direncini önemli ölçüde kontrol eden fiziksel/kimyasal özellikleri ayarlamak için kullanılmaktadır.

Araştırmanın amacı, nanopartikül katkılı yeni kompozit membranların performanslarını su geçirgenliği, tuz reddetme ve kirlenmeye karşı dirençleri ile araştırmaktır. Bu amaçla membran özelliklerinde ve performansında iyileştirme sağlanması düşüncesiyle MWCNT'ler ZnO nanopartiküller ile kaplanmasından sonra, MWCNT/ZnO katkılı ve katkısız PSf membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan yeni membranların karakterizasyonları XRD, SEM, AFM, Raman, TGA, temas açısı ve gözeneklilik sonuçlarıyla yapılmıştır. Membran performansını değerlendirmek amacıyla da su geçirgenliği, tuz reddetme ve kirlenmeye karşı direnç çalışmaları yapılmıştır.

1.1. Membran Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi

Membranlarla ilgili sistematik çalışmalara on sekizinci yüzyıl filozof bilim adamları tarafından başlanmıştır. Örneğin, Abb'e Nolet, 1748'de bir diyafram içinden su geçirgenliğini tanımlamak için "osmoz" kelimesini kullanmıştır. On dokuzuncu yüzyıldan yirminci yüzyılın başlarına kadar membranların endüstriyel ya da ticari

kullanımları olmamıştır ancak, fiziksel ve kimyasal teorileri geliştirmek için laboratuvar araçları olarak kullanılmışlardır. Örneğin, Traube ve Pfeffer tarafından membranlarla yapılan çözelti ozmotik basıncının ölçümleri, van't Hoff tarafından 1887'de, ideal sulandırılmış çözeltilerin davranışını açıklayan sınır yasasını geliştirmek için kullanılmıştır. Aynı zamanda mükemmel seçici yarı geçirgen bir membran kavramı Maxwell ve diğerleri tarafından gazların kinetik teorisini geliştirmede kullanılmıştır (Baker 2012).

İlk membran araştırmacıları, domuz, sığır veya balık mesanesi ve hayvan bağırsağı gibi mevcut olan her tür diyafram ile denemeler yapmıştır. Daha sonra, tekrarlanabilir şekilde üretilbildikleri için kollodyum (nitroselüloz) membranlar tercih edilmiştir. 1907'de, Bechhold, kabarcık testi ile belirlediği dereceli gözenek boyutundaki nitroselüloz membranları hazırlamak için bir teknik geliştirmiştir (Bechhold 1907). Diğer ilk çalışanlarda, özellikle Elford (1937), Zsigmondy ve Bachmann (1918) ve Feribot (1936) tarafından Bechhold'un tekniği geliştirildi ve 1930'ların başında mikrogözenekli kollodyum membranlar piyasaya sürüldü. Sonraki 20 yıl boyunca, bu mikrofiltrasyon membran teknolojisinde, diğer polimerler, özellikle de selüloz asetat kullanıldı.

II. Dünya Savaşı'nın sonunda, Almanya'da ve Avrupa'nın başka yerlerinde büyük topluluklara hizmet eden içme suyu kaynakları arızalandığından acilen su güvenliği testleri yapmak için filtreler gerekli oldu ve membranların ilk önemli uygulamaları bu içme sularının testinde kullanılmaları olmuştur.

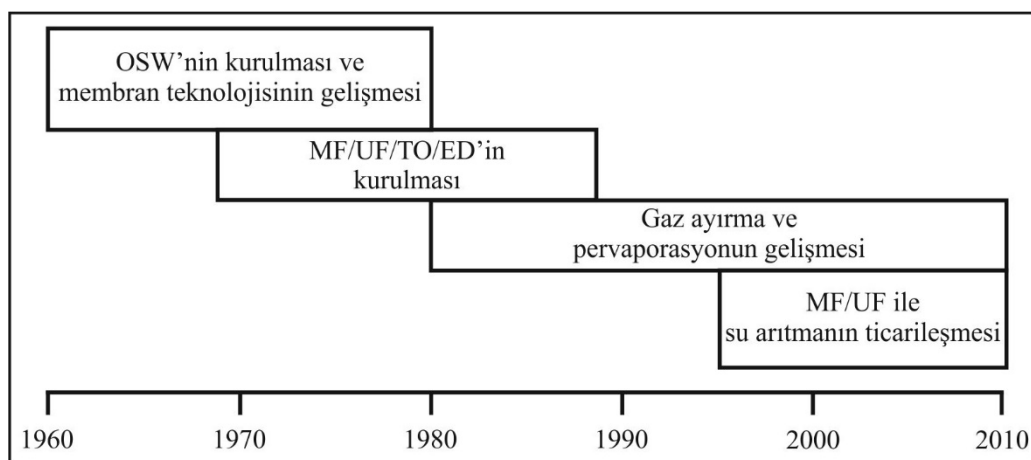
1960'a gelindiğinde, modern membran biliminin öğeleri geliştirildi, ancak membranlar sadece birkaç laboratuvar ve küçük uzmanlaşmış endüstriyel uygulamalarda kullanıldı. Çünkü membranların ayırma süreçlerinde yaygın olarak kullanılmasını engelleyen dört sorun vardı (çok güvenilmez, çok yavaş ve çok pahalı olmaları ve çok seçici olmamaları). Bu sorunların her birine yönelik çözümler sonraki 40 yılda geliştirildi ve membranlara dayalı ayırma süreçleri yaygınlaştı.

1960'lı yılların başında Loeb-Sourirajan'ın kusursuz, yüksek akılı ve anizotropik ters osmoz membranlarını geliştirmesi membran ayırma süreçlerinin laboratuvardan endüstriye aktarılmasını sağladı (Loeb ve Sourirajan, 1963). Bu membranlar, mekanik mukavemeti sağlayan çok daha kalın fakat çok daha geçirgen bir

mikro gözenekli destek üzerinde ultra ince ve seçici bir yüzey filmi içerecek şekilde yapılmıştı. İlk Loeb-Sourirajan ters osmoz membranının akısı, o zaman mevcut olan herhangi bir membraninkinden 10 kat daha yüksekti. Loeb ve Sourirajan'ın çalışmaları ve ABD Tuzlu Su Ofisi (Office of Saline Water, OSW) tarafından yapılan araştırmalar ters osmozun (TO) ticarileştirilmesine ve ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyonun (MF) kurulmasında ana faktör olmuştur. Ayrıca yine OSW'nin finansmanı ile elektrodializin (ED) kurulması sağlandı.

Membranların bu endüstriyel uygulamalarının geliştirilmesiyle eşzamanlı olarak tıbbi ayırma süreçleri, özellikle yapay böbrek (Kolf ve Berk, 1945) için membranlar bağımsız olarak geliştirildi. Büyük miktarda kullanım için teknolojiyi geliştirmek yaklaşık 20 yıl aldı ve 1960'ların başında tamamlandı. Membranların bir diğer önemli tıbbi uygulaması da kontrollü ilaç salınımı sistemleri olmuştur.

1960'lı yıllarda başlayan modern membran ayırma endüstrisinin oluşması, Şekil 1.2'de gösterilen dört ana aşamada gerçekleşmiştir (Baker, 2012). İlk aşamada, orijinal Loeb-Sourirajan tekniğini kullanarak, yüksek performanslı membranlar yapmak için ara yüz polimerizasyonu ve çok katmanlı kompozit dökme ve kaplama dahil olmak üzere diğer membran oluşturma prosesleri geliştirildi. Bu prosesleri kullanarak 0,1 µm veya daha ince katmanlara sahip membranlar birçok şirket tarafından üretildi. Membranların, büyük membran alanına sahip paketleme yöntemleri (spiral yara, içi boş ince elyaf, kılcal ve plaka ve çerçeve modülleri) geliştirilmiş ve membran dayanıklılığının artırılmasında ilerlemeler olmuştur.



Şekil 1.2. Membran ayırma endüstrisinin gelişimi.

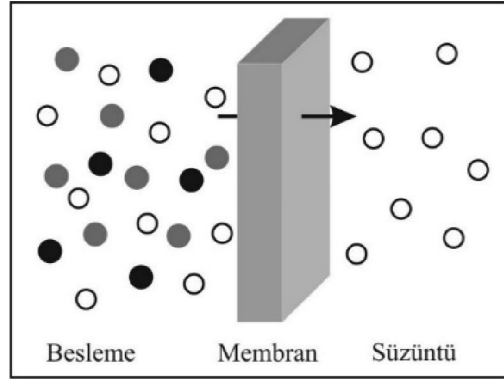
1970'lerin başında başlayan ikinci aşamada, OSW programından çıkan sonuçlarla ticari membran üniteleri yapılmaya başlanmış; 1980'ler ise, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ kurulan süreçlerdi. 1980'lerde başlayan üçüncü evre, endüstriyel membran gaz ayırma süreçlerinin ortaya çıkmasıydı. İlk önemli ürün, 1980 yılında piyasaya sürülen hidrojen ayırımı için Monsanto Prism® membrandır (Henis ve Tripodi, 1980). Birkaç yıl içinde, Dow, havadan azot ayırmak için sistemler ve Cynara ve Separex doğal gazdan karbondioksiti ayırmak için sistemler üretmeye başladı. 1980'lerin bir diğer gelişimi, küçük bir Alman mühendislik firması olan GFT tarafından, alkol ve diğer çözücülerin dehidrasyonu için ilk ticari pervaporasyon sistemlerinin tanıtılmasıydı. Bununla birlikte, biyokütleden biyoetanolün geliştirilmesi, gelecekteki büyümeye neden olabilecek çok büyük bir potansiyel pazar teknolojisi oluşturdu.

1990'ların ortasında başlayan dördüncü ve son gelişim aşaması, kentsel su kaynaklarının arıtılması ve atık su arıtma tesislerindeki membran biyoreaktörlerinde kullanılmak üzere güvenilir, ekonomik mikrofiltreleme ve ultrafiltrasyon sistemlerinin geliştirilmesiydi. 1990'lardan bu güne kentsel suyun arıtılması membran teknolojisinde en hızlı büyüyen alanlardan biri olmuştur. Membran sistemleri, fiyat ve maliyet bakımından geleneksel biyolojik arıtmayla rekabet etmektedir ve daha kaliteli arıtılmış su üretmektedir.

1.2. Membran ve Taşıma Teorileri

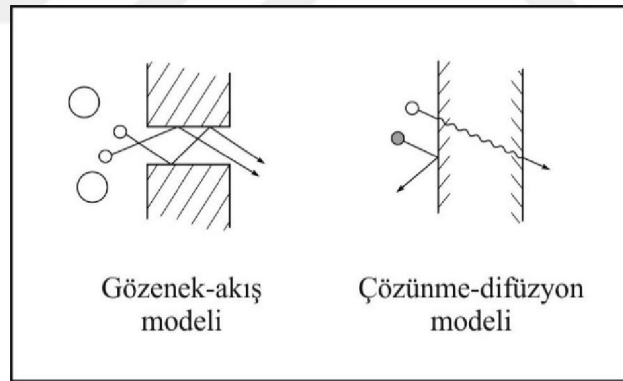
İlk kez Maxwell ve diğerleri tarafından kullanılan seçici yarı geçirgen membran kavramı genel anlamda; iki faz arasında seçici bir şekilde ayırmanın ve taşımının gerçekleştirildiği yarı geçirgen bariyer olarak tanımlanabilir. Membranların en önemli özelliği, farklı türlerin geçirgenlik oranlarını kontrol etme yetenekleridir. Ayırma uygulamalarında amaç, bir karışımın bileşenlerinden birinin membrandan geçişine izin verirken diğer bileşenlerin geçişini engellemektir (Şekil 1.3).

Ayırma işlemi, membranın hem kimyasal hem de fiziksel özelliklerine bağlıdır ve basınç farkı, derişim farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya bir kaçı ile oluşturulan yürütücü kuvvetle gerçekleşmektedir. Membran performansı akı ve türlere karşı seçicilik parametreleriyle belirlenir.



Şekil 1.3. Şematik olarak bir membranın gösterimi.

Membranlarda geçirgenlik mekanizmasını tanımlamak için kullanılan iki model Şekil 1.4'te gösterilmektedir. Birincisi, gözenek-akış modeli, içinde türlerin basınçla yönlendirilen konvektif akışla çok küçük gözeneklerden taşınmasıdır. Bu modelde ayırma, türlerden birinin membrandaki gözeneklerden geçememesi ve diğer türlerin geçmesiyle meydana gelir. Diğer model, bir türün membran materyalinde çözündüğü ve daha sonra membrandan bir derişim farkı altında difüzyona uğradığı çözünme-difüzyon modelidir. Türlerin ayrılması, membrandaki çözünürlük farkları ve membrandan difüzyon hızı farkları nedeniyle gerçekleşir.



Şekil 1.4. Membran taşıma teorilerinin şematik gösterimi.

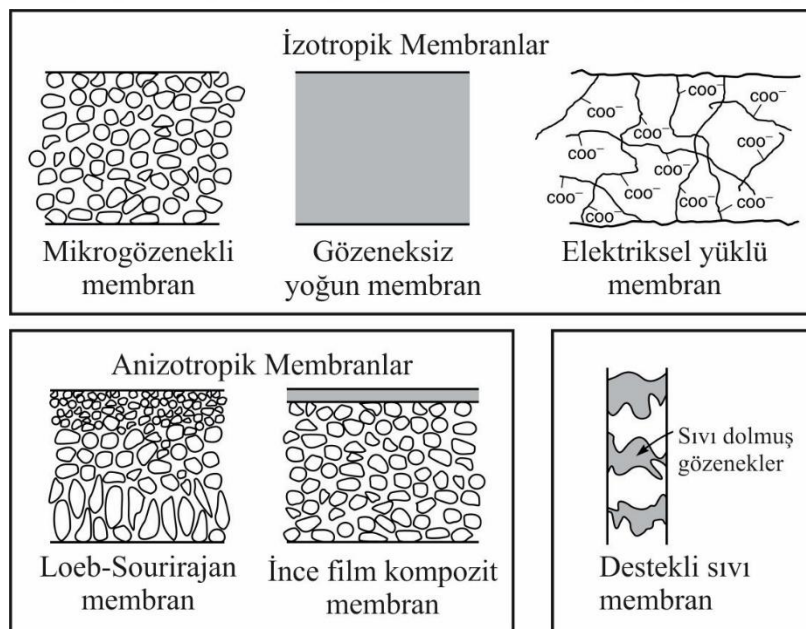
1.3. Membran Türleri

Membran türleri, farklı bakış açılarına göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma biyolojik veya sentetik olarak kaynağı, yapıları (gözenekli ve gözeneksiz), morfolojik özellikleri (katı ve sıvı membranlar), uygulama alanları (gaz-sıvı, sıvı-sıvı ayırma, vb.), taşıma mekanizmaları (adsorpsiyon ve difüzyon), destek maddesinin türü (doğal ve sentetik) gibi farklı özellikleri dikkate alınarak sınıflandırılabilir (Cheryan,

1998). Genel olarak membran yapısı ve ayırma mekanizması göz önünde bulundurulduğunda bu sınıflandırmalar birbiriyle ilişkilidir.

Membranın doğasına bağlı olarak biyolojik ve sentetik şeklinde sınılandırılan membranlar yapı ve işlev bakımından tamamen farklıdır. Biyolojik membranlar canlı ve cansız membranlar şeklinde iki gruba ayrılabilirler. Cansız biyolojik membranlar özellikle ilaç ve biyolaç alanında artan bir öneme sahiptirler. Sentetik membranlar da organik (polimerik veya sıvı) ve inorganik (seramik, metal) membranlar şeklinde iki gruba ayrılabilirler.

En yaygın olarak kullanılan sentetik membranlar çok farklı kimyasal yapılaraya sahip olmaları ve farklı özellik göstermelerine karşın genel olarak izotropik, anizotropik ve seramik, metal ve sıvı membranlar olmak üzere üç grup altında sınılandırılabilir (Şekil 1.5) (Baker, 2012). Özde, bir membran, onunla temas eden kimyasal türlerin geçişini yöneten, ince bir arayüzden başka bir şey değildir. Bu arayüz moleküler olarak homojen yani, bileşen ve yapı bakımından tamamen üniform (izotropik) veya delikler ve gözenekler içeren veya tabakalı yapılardan oluşmuş bir şekilde kimyasal veya fiziksel olarak heterojen (anizotropik) olabilir.



Şekil 1.5. Temel membran türleri.

1.3.1. İzotropik membranlar

İzotropik (simetrik) membranlar; mikrogözenekli membranlar, gözeneksiz yoğun membranlar ve elektriksel olarak yüklü membranlar olmak üzere üç gruba ayrılabilir.

1.3.1.1. Mikrogözenekli membranlar

Rastgele dağıtılmış hareketsiz, oldukça boşluklu ve birbiriyle bağlantılı gözeneklerden oluşan mikrogözenekli membranlar, yapı ve işlev bakımından geleneksel bir filtreye çok benzerler. Ancak bu gözenekler, 0,01-10 µm çapında oldukça küçük oldukları için geleneksel filtreden farklıdır.

En büyük gözeneklerden daha büyük olan tüm partiküller membran tarafından tamamen reddedilirken, en büyük gözeneklerden küçük ancak en küçük gözeneklerden daha büyük olan partiküller, membranın gözenek boyut dağılımına göre kısmen reddedilirler. En küçük gözeneklerden çok daha küçük partiküller membrandan geçecektir. Dolayısıyla, çözünen maddelerin mikrogözenekli membranlarla ayrılması temelde moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur. Genel olarak, büyük oranda farklı moleküller mikrogözenekli membranlarla, örneğin ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonla etkin şekilde ayrılabilir.

1.3.1.2. Gözeneksiz yoğun membranlar

Gözeneksiz bir film tabakası içeren bu membranlar homojen membranlar olarak da bilinmektedir. Bu membranlarda bir kimyasal tür basınç, derişim veya elektriksel yürütücü kuvvetin etkisi ile taşınır. Bir membranın geçirgenliğini membranın kalınlığı, türü ve kimyasal özelliği belirler (Pinto ve ark., 1999). Bir karışımdaki çeşitli bileşenlerin birbirinden ayrılması, membran materyalindeki çözünürlükleri ve difüzyonu ile belirlenen membran içindeki kendi bağıl taşınma hızlarına doğrudan bağlıdır. Bu nedenle, gözeneksiz yoğun membranlar membran materyalindeki bileşenlerin çözünürlükleri (yani derişimleri) önemli ölçüde farklıysa, benzer boyuttaki bileşenleri ayırırlar. Çoğu gaz ayırmada, pervaporasyonda ve ters osmozda ayrımı gerçekleştirmek için yoğun gözeneksiz membranlar kullanılır. Genellikle bu membranlar, akışı iyileştirmek için anizotropik bir yapıya sahiptir.

1.3.1.3. Elektriksel olarak yüklü membranlar

Elektriksel olarak yüklü membranlar iyon değiştirici membranlar olarak da bilinmektedir. Bu membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak en yaygın olanları çok ince olan mikrogözenek duvarlarında sabit pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşıyanlardır. Bir membran sabit pozitif yüklü iyonlara sahip ise, çevredeki sıvıdaki anyonları bağladığı için anyon değiştirici membran olarak adlandırılır. Benzer şekilde, sabit negatif yüklü iyonları içeren bir membrana katyon değiştirici membran denir. Yüklü membranlarla ayırma işlemleri, çoğunlukla, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüklü olan iyonların itmesiyle ve daha küçük ölçüde gözenek boyutuyla gerçekleşmektedir. Ayırma, çözeltideki iyonların yükü ve konsantrasyonundan etkilenir. Örneğin, tek değerli iyonlar, iki değerli iyonlardan daha az etkili şekilde itilir ve yüksek iyonik kuvvetli çözeltilerde seçicilik azalır. Elektrodializde elektrolitik çözeltiler için elektrik yüklü membranlar kullanılır.

1.3.2. Anizotropik membranlar

Anizotropik (asimetrik) membran terimi, enine kesiti boyunca değişim gösteren membranları temsil etmek için kullanılır. Bir türün bir membrandan taşınması, membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerle membran ayırma süreçlerinde yüksek taşıma hızları istendiğinden membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalatı teknolojisi, mekanik olarak güçlü, kusursuz filmlerin yaklaşık 20 µm kalınlıklarına kadar üretimini sınırlar. Anizotropik membran yapıları üretmek için yeni membran üretim tekniklerinin geliştirilmesi son 40 yılda membran teknolojisinin önemli buluşlarından biri olmuştur.

Bu membranlar, transfer hızı hızlanacak ve mekanik direnç önemli ölçüde artacak şekilde, oldukça gözenekli bir destek tabakası üzerinde mümkün olduğunca ince bir yüzey tabakasından (etkin membran) oluşur. Membranın ayırma özelliği ve akı hızı yalnızca yüzey tabakası tarafından belirlenirken, destek tabakası mekanik bir destek olarak işlev görür. Kompozit anizotropik membranlar ve entegre anizotropik membranlar olmak üzere iki tür anizotropik membran vardır.

Kompozit anizotropik membranlar yüzey ve destek tabakası iki farklı malzemeden (polimerden) ayrı ayrı üretilen membran yapılarıdır. En sık kullanılanları mikrogözenekli bir destek tabakası üzerine yayılan ince bir polimer tabakasından

oluşur. Bu şekilde, yüksek basınç kullanımına izin veren dirençli desteklerde, yüksek akış sağlayan 50 nm kadar küçük etkili membran kalınlığı elde etmek mümkündür. Bu tür membranlar genellikle ters osmozda kullanılır.

Entegre anizotropik membranlar yüzey ve destek tabakası tek bir işlemde oluşturulur. Faz değiştirme işlemi ile elde edilirler ve 0,1 ile 1 µm arasında olan çok ince bir etkin membran tabakasından oluşur ve toplam kalınlığı 100 veya 200 µm'ye kadar çıkar. Bu tür membranlarla elde edilebilen akılar, aynı özelliklere sahip izotropik membranlarla elde edilenlerden 10-100 kat daha fazladır. Anizotropik membranlar tarafından sağlanan daha yüksek akıların avantajları öylesine büyüktür ki hemen hemen tüm ticari süreçler bu membranları kullanmaktadır. Entegre asimetric membranların geliştirilmesi, ultrafiltrasyon ve ters osmoz uygulamalarında önemli bir gelişme sağlamıştır.

1.3.3. Seramik, metal ve sıvı membranlar

Yukarıda anlatılanlardan membran materyallerinin organik polimerler olduğu ve ticari olarak kullanılan membranların büyük çoğunluğunun polimer esaslı olduğu görülmektedir. Ancak, son yıllarda, daha az geleneksel materyalden oluşan membranlara olan ilgi artmıştır.

Mikrogözenekli membranların özel bir sınıfı olan seramik membranlar, çözücü direnci ve termal kararlılık gerektiren ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu mikro gözenekli membranlar alüminyum, titanyum veya silisyum oksitlerden imal edilmiştir. Seramik membranlar yüksek sıcaklıklarda, polimer membranların başarısız olduğu koşullarda kimyasal olarak inert ve kararlı olmanın avantajlarına sahiptir. Bu kararlılık, seramik mikrofiltrasyon/ultrafiltrasyon membranlarının tekrar tekrar buhar sterilizasyonu ve saldırgan çözücülerle temizlenmesi gerektiği gıda, biyoteknoloji ve eczacılık uygulamaları için özellikle uygun olmasını sağlamaktadır.

Metal membranlar, özellikle paladyum esaslı olanları, 1950'lerden beri hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması için kullanılmaktadır (McBride, 1965). Metal membran çalışmalarında, 1960'larda paladyum/gümüş alaşımı membranlarının oda sıcaklığında bile hidrojen gevrekliği göstermediği belirlendi (Hunter, 1960). Metal membranlardan gaz geçirgenliği üzerine yapılan çalışmaların çoğu hidrojene

odaklanmış olsa da, oksijen geçirgen metal membranlar da vardır, ancak geçirgenlikleri düşüktür.

Sıvı membranlar, kolaylaştırılmış taşıyıcılı taşıma için geliştirilmiş olup, yapılarına göre hacimli, destekli ve emülsiyon sıvı membranlar olmak üzere üç gruba ayrılmaktadırlar. Hacimli sıvı membranlar donör ve akseptör fazların su ile karışmayan organik bir faz ile ayrılmasıyla meydana gelmektedir. Fazlar sıvı membrandan donör ve akseptör fazları ayıran mikrogözenekli destek maddesi ile veya mikrogözenekli destek maddesi olmaksızın ayrılabilir. Emülsiyon sıvı membranlarda donör faz (dış faz), membran ve akseptör (iç faz) fazlardan meydana gelmektedir. Donör faz ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon kararlılığını sağlamak için yüzey aktif bir madde (sürfaktan) içermektedir. Mikrogözenekli polimer veya inorganik destek maddelerinin gözeneklerine membran fazı oluşturan ve içerisinde taşıyıcı bulunan sıvının kapiler kuvvetler ile emdirilmesiyle (veya sabitlenmesiyle) elde edilen membranlar destekli sıvı membranlar olarak tanımlanır. Sabitlenmiş sıvı, membran fazı oluşturur ve mikro gözenekli film ise membran faz için destek maddesi olarak görev yapar. Membran fazın emdirilmiş olduğu polimer destek maddesi donör ve akseptör fazlar arasına yerleştirilerek, bu fazların birbirine karışması önlenmiş olur. Bu membranlar seçiciliklerinin düşük olması nedeniyle sadece bazı özel uygulamalarda kullanılmaktadır (Baker, 2012).

1.4. Membran Hazırlama Teknikleri

Membran hazırlama teknikleri membranın yapısına göre; izotropik, anizotropik, metal, seramik, zeolit, karbon, cam ve sıvı membran hazırlama şeklinde sınıflandırılabilir. Bunların da kendi içerisinde farklı hazırlama teknikleri bulunmaktadır (Baker, 2012). Aşağıda verilenlerden de görüleceği gibi membran hazırlama teknikleri oldukça fazladır. Bu nedenle anizotropik membranların hazırlama tekniklerinden faz ayırma teknikleri ve bunlardan da sadece su ile çöktürme açıklanacaktır.

Anizotropik membranlar, gözeneklilik, gözenek boyutu hatta membran bileşiminin membranın üstten alt yüzeyine değiştiği katmanlı yapılardır. Genellikle anizotropik membranlar, çok daha kalın, oldukça geçirgen bir mikro gözenekli destek üzerine desteklenen ince, seçici bir tabakaya sahiptir. Seçici tabaka çok ince olduğu için

membran akıları yüksektir. Mikro gözenekli alt katman membranın dayanıklılığı ve taşınması için gereken kuvveti sağlar. Loeb-Sourirajan'ın 1960 yıllarında Loeb-Sourirajan tekniği olarak bilinen ilk yüksek akışlı anizotropik ters ozmoz membranları hazırlamasına kadar anizotropik membranların önemi bilinmiyordu. Loeb ve Sourirajan'ın keşfi membran teknolojisinde kritik bir gelişmeydi. Birkaç yıl boyunca anizotropik membranlar yapmak için tek yöntem Loeb-Sourirajan tekniğiydi, ancak anizotropik yapının gösterdiği faydalar diğer yöntemlerin geliştirilmesini teşvik etmiştir. Anizotropik membran hazırlama teknik ve özelliklerinde yapılan iyileştirmeler, elde edilen görüntüler sayesinde membran oluşum sürecindeki değişikliklerin membran yapısına etkisini kolayca görmeyi sağlayan taramalı elektron mikroskopunun (Scanning Electron Microscope, SEM) 1960'lı yıllardaki mevcudiyeti sayesinde hız kazanmıştır.

Loeb-Sourirajan tekniği ile üretilen membranlar tek bir membran malzemesinden oluşur, ancak gözeneklilik ve gözenek boyutu membranın farklı katmanlarında değişiklik gösterir. Diğer tekniklerle yapılan anizotropik membranlar genellikle farklı amaçlara hizmet eden farklı materyal tabakalarından oluşur. Anizotropik membran hazırlama teknikleri faz ayırma membranları, arayüz kompozit membranlar, çözelti kaplı kompozit membranlar ve diğer anizotropik membranlar olmak üzere dört grupta toplanabilir.

Loeb-Sourirajan tekniği, en iyi şekilde, faz ayırma olarak adlandırılan, ancak bazen de faz değiştirme ya da polimer çökeltme olarak adlandırılan daha genel bir sınıf membran hazırlama olarak kabul edilmektedir. Faz ayırma terimi, en açık şekilde, tek fazlı bir döküm çözeltisinin iki ayrı faza dönüştürülmesini tanımlar. Tüm faz ayırma işlemlerinde, sıvı bir polimer çözeltisi iki faz halinde çöktürülür (membranın matrisini oluşturan polimerce zengin katı bir faz ve membran gözeneklerini oluşturan polimerce zayıf sıvı bir faz). Anizotropik membranın oluşturulması için sıvı polimer çözeltisinin faz ayırma ile çöktürülmesi dört farklı şekilde sağlanabilir.

a) Su buharı absorpsiyonu ile çöktürme

Dökülen polimer çözeltisi nemli bir ortama bırakılır. Su buharının absorpsiyonu ile çökme meydana gelir ve membran oluşur.

b) Termal jelleşme

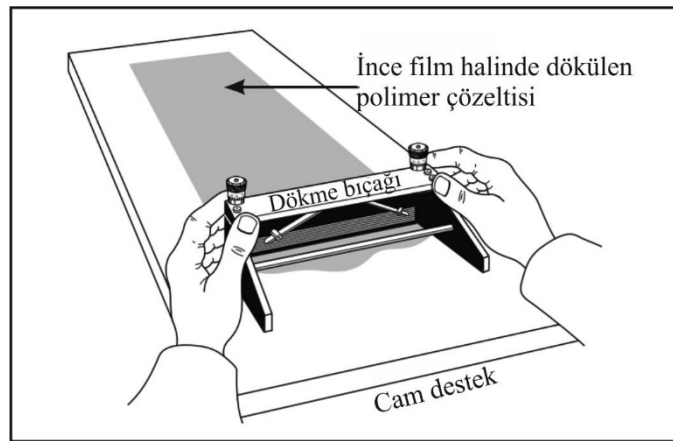
Sıcak bir şekilde dökülen polimer çözeltisi soğumaya bırakılır. Çözelti soğurken çökme meydana gelir ve membran oluşur.

c) Çözücü buharlaştırma

Bir çözücü karışımında polimer çözeltisi hazırlanır. Çözeltiyi döktükten sonra çözücülerden birisinin buharlaşmasıyla çözeltinin bileşiminin değişmesi çökmeye neden olur ve membran oluşur.

d) Su ile çöktürme (Loeb-Sourirajan süreci)

Loeb-Sourirajan süreci en yaygın membran hazırlama tekniği olarak kullanılmaktadır. Bu işlem hemen hemen tüm ters osmoz ve ultrafiltrasyon membranları için ve birçok gaz ayırma membranı için genel membran hazırlama sürecinin bir parçasıdır. Bu teknikte öncelikle ince bir film şeklinde cam üzerine dökme bıçağı (casting knife) ile dökülen polimer çözeltisi çözücü olmayan sıvı (genellikle su) banyosuna daldırılır (Şekil 1.6). Su ile polimer çözücüsünün yer değiştirmesiyle oluşan çözücü kaybı polimerin üstten alta doğru hızlı bir şekilde çökmesiyle membranın oluşmasını sağlar.



Şekil 1.6. Dökme bıçağı ile membran dökümü.

Su ile çöktürme membranları için polimer seçimi

İdeal polimer, beklenen kullanım sıcaklığının 50 °C üzerinde bir camsı geçiş sıcaklığına sahip, sert, amorf ancak gevrek olmayan bir termoplastiktir. Yüksek bir molekül ağırlığı önemlidir. Enjeksiyon kalıplama için üretilen ticari polimerler, 30000-

40000 Da aralığında moleküler ağırlıklara sahiptir, ancak çözelti çökeltmesi için, genellikle daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler tercih edilir. Polimer kristal veya sert bir cam ise, oluşan membran çok kırılabilir olabilir. Polimer aynı zamanda su ile karışabilir uygun bir çözücü içinde çözünür olmalıdır. Bu özellikleri sağlayan polimerler selüloz asetat, polisülfon, polivinilidin florür, polieterimid ve aromatik poliamidlerdir.

Su ile çöktürme membranları için polimer çözücüsü

Genellikle en iyi membran dökme çözeltisi çözücüleri, dimetil formamit (DMF), N-metil pirolidon (NMP) ve dimetil asetamid (DMAc) gibi aprotik çözücülerdir. Bu çözücüler polimerlerin büyük bir çoğunluğunu çözebilmekte ve gözenekli, anizotropik membranlar oluşturmak üzere suya daldırıldıklarında su ile yer değiştirerek polimerin hızla çökmesini sağlamaktadır. Düşük çözünürlük parametrelili çözücüler (tetrahidrofur, aseton, dioksan, etil format vb.) kullanıldığında polimer yavaş yavaş çöker ve nispeten gözeneksiz membranlar oluşturduklarından genellikle uygun değildir. Bununla birlikte, uygun çözücüye bu çözücülerin az miktarı katılarak elde edilen karışım ikili çözücü olarak kullanılabilir. Membran dökme çözeltisindeki polimer derişiminin artırılması membran gözenekliliğini ve akısını daima azaltır. Gözenekli ultrafiltrasyon membranları için tipik polimer derişimi ağırlıkça %15-20 aralığındadır. Ters osmoz veya gaz ayırma membranları için membran dökme çözeltisi derişimleri genellikle daha yüksektir.

Çöktürme ortamı

Membran dökme çözeltisi çöktürme ortamı olarak genellikle su banyosu kullanılır. Organik çözücülü çöktürme banyolarının kullanılması durumunda örneğin, metanol veya izopropanol gibi organik çözücüler, membran dökme çözeltisini her zaman sudan daha yavaş çöktürür ve elde edilen membranlar genellikle su ile çöktürülen membranlardan daha yoğun, daha az anizotropik ve daha düşük akılı olur.

Çöktürmek için kullanılan suyun sıcaklığı da önemlidir ve genellikle düşük sıcaklıkta çöktürme, daha düşük akılı membranlar oluşturur. Bu nedenle, selüloz asetat ters osmoz membranlarını hazırlamak için bazen soğutulmuş su kullanılır.

Membran dökme çözeltisi modifikatörleri

Membran özellikleri çoğunlukla, dökme çözeltisine az miktarda modifikatör ilavesi ile değiştirilebilir. Dökme çözeltileri iki ila dört bileşen içerebilir, ancak ticari dökme çözeltileri daha karmaşık olabilir. Bu modifikatörler membran performansını önemli ölçüde değiştirebilir. Aseton, tetrahidrofuran veya dioksan gibi düşük çözünürlük parametrelili çözücülerin eklenmesi normalde daha yoğun, daha tutucu membran oluşturur. Çinko klorür ve lityum klorür gibi tuzların ilavesi genellikle daha boşluklu membran oluşturur. Polivinil pirolidon veya polietilenglikol gibi polimerik katkı maddeleri de yaygın olarak kullanılabilir. Bunlar polimer dökme çözeltisini daha fazla viskoz hale getirerek, geniş parmak şeklindeki gözenekleri ortadan kaldırabilir. Ayrıca, suda çözünen bu polimerler ve tuzlar membran çökmesi ve yıkanması sırasında uzaklaşarlarda, bir miktarları polimer arasında sıkışmış olarak kalır ve membranın daha hidrofilik ve çoğu zaman daha kırılğan hale gelmesine neden olur. Ayrıca nanopartiküller de membranları mofiyeye etmek için kullanılmaktadırlar. Bu konu ileriki bölümlerde ayrı bir başlık altında incelenecektir.

1.5. Membran Kirlenmesi (Fouling)

Membran kirlenmesi, membranların geniş bir uygulama yelpazesinde kullanımını ekonomik veya teknik açıdan sınırlayan başlıca sorunlardandır. Nanopartiküller bu sorunu çözmek için bir çözüm sunabilirler. Kirlenme olayında, biyolojik kirlenme ve kabuklanma gibi diğer kirlenme türleri de oluşabileceği gibi organik bileşiklerin membran yüzeyi üzerinde adsorpsiyonuna da bağlıdır. Membran kirlenmesinin temel etkisi membran akısının belirgin bir şekilde azalmasıdır. Azaltılmış bir membran performansı aşırı işletme maliyetleri ile birlikte ortaya çıkar ve membran yüzeyinin daha yüksek hidrofobikliğinden kaynaklanan hedef bileşiklerin reddedilmesinde ve süzme özelliklerinde bir azalma meydana getirir. Bu sorun endüstriyel uygulamalarda membran kullanımlarını kısıtlamaktadır. Nanopartikülleri kullanarak membran uygulamasında büyük bir çaba sarf edilmekte, iyi bir performansa doğru ilerlenmekte ve kirlenme olayını anlamaya çalışılmaktadır (Balta ve ark., 2012).

Membran kirlenmesi, performansı etkileyen ve istenmeyen bir durumdur. Ayrıca karmaşık mekanizması ve kirliliğe yol açan çok fazla etken olduğundan su endüstrisinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biridir. Kirlenme, temiz suyun membrandan akmasını

engeller, besleme basıncında artışa neden olur ve membranın sık temizlenmesini gerektirir. Bunun dışında biyolojik gelişme, fiziksel gözenek tıkanması ve polimer bozulması nedeniyle membran ömrünü de azaltır. Kirliliğin bir kısmı, ters yıkama ve akış rahatlatma gibi akış yönetimi ile tersine çevrilebilir. Kirlenmeyi kontrol etmek için hava temizleme ve kimyasal temizleme gibi ilave temizleme protokolleri de uygulanmaktadır. Bunlar pratikte oldukça etkiliyken, membranın değiştirilmesini gerektiren geri dönüşümsüz bir duruma da neden olabilir. Bu geleneksel yöntemler yanında, kirlenmeyi geciktirmek ve performansı artırmak için membranlara nanopartiküller eklenmesi üzerine çalışmalar büyük ilgi görmektedir. Genel olarak, kirlenme kaynakları kabuk, tortu, biyolojik kirlenme ve organik kirlenme olmak üzere dört temel gruba ayrılabilir.

1.5.1. Kabuk (Scale)

Kabuk, besleme suyundaki çözülmüş metal tuzlarının membran yüzeyinde çökmesiyle oluşur. Tuzsuz su, membrandan süzülerek uzaklaştıkça, bazı noktalarda bazı bileşenlerin çözünürlük limiti aşıncaya kadar besleme fazındaki iyonların derişimi artar. Sonra tuz, membran yüzeyinde kabuk şeklinde çökler. Önem derecesine göre, en çok kabuk oluşturan tuzlar kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, silika kompleksleri, baryum sülfat, stronsiyum sülfat ve kalsiyum florür şeklinde sıralanabilir.

Kabuk kontrolü karmaşık ve uygulanacak işlem besleme suyunun bileşimine bağlıdır. En yaygın problem olan kalsiyum karbonat kabuğu, besleme asitlendirilerek veya bir iyon değıştirici su yumuşatıcısı kullanarak kolayca kontrol edilmektedir. Alternatif olarak, bir polikarboksilat, poliakrilat, polifosfonat veya polifosfat gibi bir kabuk önleyici kimyasallar ilave edilebilir. Kabuk önleyiciler çözünmez tuzun çökmesini engeller ve çözünürlük limiti aşıldığında bile tuzu çözeltide tutar (Shih ve ark., 2005). Polimerik kabuk önleyiciler, oluşan bir birikmeyi parçalamak için bazen bir dağıtıcı ile kombinasyon halinde kullanılabilir. Etkili bir kabuk önleyicisi veya dağıtıcısı olmadığından silika özellikle zahmetli bir kabuk oluşturunucudur. Bir kere oluştuktan sonra, silis kabuğunun çıkarılması zordur.

1.5.2. Tortu (Slit)

Tortu, membran yüzeyinde biriken her türlü asılı partiküllerden oluşur. Tipik tortu kaynakları organik kolloidler, demir korozyon ürünleri, çöktürülmüş demir

hidroksit, algler ve ince partiküler maddelerdir. Asılı katı maddeler ile kirlenmeyi önlemek için, besleme suyu filtrasyonu gereklidir. Bu nedenle tüm ters osmoz üniteleri, yüksek basınç pompasının önünde 0,45 µm'lik bir kartuş filtresi ile donatılmıştır.

1.5.3. Biyolojik kirlenme (Biofouling)

Biyolojik kirlenme membran yüzeyinde bakterilerin gelişmesidir. Membranların biyolojik kirlenmeye duyarlılığı membran bileşiminin güçlü bir fonksiyonudur. Selüloz asetat membranları bakteriler için ideal bir besindir ve birkaç hafta boyunca kontrolsüz bakteri hücumu ile tamamen tahrip edilebilir. Bu nedenle, selüloz asetat membranlar için besleme suyu daima sterilize edilmelidir. Poliamid hollow fiberler bakteriyel saldırılara karşı duyarlı olanlardan biridir, ancak ince film kompozit membranlar genellikle oldukça dayanıklıdır. Bu membranların bir bakterisit ile periyodik olarak muamele edilmesi genellikle biyolojik kirlenmeyi kontrol eder. Ultra saf su sistemlerinde su sterilitesi genellikle UV sterilizatörleri tarafından sağlanır. Parçacıkları ve tüm bakterileri uzaklaştıran düşük maliyetli ultrafiltrasyon/mikrofiltrasyon membranların geliştirilmesi, bu membranların yeni ters osmoz tesislerinde bir ön işlem basamağı olarak kullanılmasını sağlamıştır.

1.5.4. Organik kirlenme (Organic fouling)

Organik kirlenme, membran yüzeyi üzerine yağ veya gres gibi materyallerin tutunmasıdır. Bu kirlenme, bir süreç suyunu veya atık suyu arıtmak için kullanılan ters osmozun kullanıldığı endüstriyel uygulamalarda daha yaygınken kentsel içme suyu sistemlerinde kazayla meydana gelebilir. Filtreleme veya karbon adsorpsiyonu ile besleme suyundan organik materyalin uzaklaştırılması gereklidir.

Kirlenmeye, parçacıkların birikmesi, organik moleküllerin adsorpsiyonu, inorganik çökeltilerin yanı sıra mikrobiyal yapışma ve büyüme (Chen ve ark., 2006) olaylarından biri veya birkaçı birlikte neden olabilir. Bu dört tür kirlilikten, doğal organik moleküllerin neden olduğu kirlenme, bu moleküllerin karmaşıklığı ve farklı bileşimleri nedeniyle en zorlu kirlenme türüdür. Gerçek atık su örneklerinin haricinde sırasıyla organik kirlilik tip proteinlerini ve polisakkaritleri temsil eden sığır serum albümini (BSA) ve sodyum aljinat tarafından oluşturulan model kirletici çözeltileri, kirlenme testinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Contreras ve ark., 2011).

1.6. Membranların Avantajları ve Dezavantajları

Membranlar partikülleri moleküler ölçekte boyutuna göre ayırabildiğinden, ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılabilir. Genel olarak bir faz değişimine ihtiyaç duyulmadığından (pervaporasyon hariç), uygulanacak yürütücü kuvvet enerjileri geleneksel yöntemlere göre daha azdır. Kompresör ve pompa dışında fazla aksama sahip olmadıklarından çok basit bir akım şeması sunarlar ve işletme kontrolleri karmaşık değildir. Bu nedenle, düşük bakım onarım maliyetine sahiptirler. Membran üretiminde çok sayıda polimer ve inorganik madde kullanılabilir olduğundan, ayrılması istenen bileşenler için son derece yüksek seçiciliğe sahip özelliklerde üretilebilirler. Önemli miktarda enerji maliyeti olmaksızın ana akımdan küçük ama değerli bileşenler geri kazanılabilir. Nispeten basit ve zararsız malzemeler kullanıldığından daha çevreci bir yöntemdir. Bu açıklamalar doğrultusunda membran süreçlerinin aşağıdaki avantajlara sahip oldukları söylenebilir (Aslan, 2016).

- ✓ Kesiksiz ve otomatik işletme sağlayan sürekli süreç olması
- ✓ Enerji gereksiniminin az olması
- ✓ Belirli bir boyut sınırlandırması olmaması
- ✓ Modüler olarak tasarımının yapılabilmesi
- ✓ Kirlenici yapı ve kimyası üzerinde etki yapmaması
- ✓ Güvenilir ve oldukça kaliteli çıkış suyu sağlamaları
- ✓ Kimyasal katkı ihtiyacının olmaması
- ✓ Küçük alan ihtiyacı
- ✓ Yüksek derişimlerde uygulanabilmesi
- ✓ Taşınabilir olması
- ✓ Herhangi bir inşaat gerektirmemesi
- ✓ Maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilmesi
- ✓ Ürün bozulmasının azaltılması

Ancak bu avantajlarının yanısıra bazı dezavantajları membran teknolojisinin daha yaygın kullanımını sınırlamaktadır. Bu dezavantajlar aşağıda verilmiştir.

- ✓ Membran üretim ve pazarlama maliyetleri yüksektir.
- ✓ Genellikle iki saf ürün elde etmek yerine tek bir ürünü konsantre hale getirmek için kullanılabilir (Bu özellik ters osmoz için geçerlidir).

- ✓ Membran seçiciliği sınırsız olmadığından konsantre edilecek bileşen çeşitliliği sınırlıdır.
- ✓ Membran süreçleri distilasyon gibi süreçlerle kıyaslandığında, tek aşamada işletilmeleri zordur. Genellikle iki veya üç aşamalıdır ve aşama arttıkça seçicilik azalır.
- ✓ Membran materyali kullanılan çözeltiler ile kimyasal olarak uyumsuz olabilir. Bu da verimi düşürür ve maliyeti artırır.
- ✓ Polimerik membranların genellikle yüksek sıcaklıklarda, yapıları kısa sürede bozulduğundan, yüksek sıcaklıklarda kullanılmaları mümkün değildir.
- ✓ Membran süreçleri genellikle düşük akılarda kullanıldığından daha fazla modülün kullanılmasını gerektirir.
- ✓ Membranlar besleme akı ve konsantrasyonlarına bağlı olarak kısa sürede kirlenebilir ve gözenekleri tıkanabilir. Membranların kirlenmesi ve gözeneklerin tıkanması düşük akıya sebep olduğundan membranların kısa sürede değiştirilmesi veya temizlenmesi gerekir ve bu da maliyeti artırır.
- ✓ Besleme çözeltilerinin pH ayarlaması ve kirlenmeyi azaltmak için kimyasal ilavesini gerektirebilir.

1.7. Membran Teknolojilerinin Uygulama Alanları

Membran teknolojileri; düşük enerji tüketimi, düşük maliyet, yüksek verimlilik, sürekli ayırma, kolay ölçeklenebilirlik, modülerlik ve uzaktan kontrol edilebilme yanında faz ayırımı olmaması nedeniyle, geleneksel içme suyu ve atık su arıtımının yanı sıra doku onarımı, enerji üretimi, gıda ve içeceklerin işlenmesi, tedavi edici süreçler ve ilaç üretimi alanlarına kadar çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Membranların uygulama alanları aşağıdaki gibi verilebilir.

- ✓ Su ve atık su arıtımı
- ✓ Evsel ve endüstriyel atık suların arıtımı ve yeniden kullanımı
- ✓ Tuzlu ve acı sudan tuz ve metal giderimi ve içme suyu eldesi
- ✓ Deniz suyunun arıtılmasında ön arıtma süreçleri
- ✓ Deniz suyundan içme ve kullanma suyu eldesi
- ✓ Su, atık su ve sıvı çözeltilerden değerli metallerin geri kazanılması
- ✓ Biyoenerji üretimi
- ✓ Sertlik giderimi

- ✓ Organik maddelerin ayrılması ve giderilmesi
- ✓ Endüstriyel süreç suyu eldesi
- ✓ Meyve suyu elde edilmesi, yoğunlaştırılması ve berraklaştırılması
- ✓ Protein çözeltilerinin yoğunlaştırılması
- ✓ Protein, maya ve glikoz gibi bileşenlerin üretiminde filtrasyon, besiyeri ve primer hücre geri kazanımı
- ✓ Bakteri ayırma ve giderimi
- ✓ Azeotropik karışımların ayrılması
- ✓ Gaz ayırma
- ✓ Biogazların üretimi ve ayrılması

1.8. Su Arıtımında Kullanılan Membran Teknolojileri

İnsan yaşamı için çok önemli olan su, sürdürülebilir geleceğimiz için kritik bir kaynaktır. İklim değişikliğinin getirdiği kuraklıklar, artan şehirleşme ve nüfus artışı nedeniyle su kıtlığı yaşanmaya başlamaktadır. Su kıtlığını gidermek ve su güvenliğini sağlamak için, yeni kaynaklara (örneğin, deniz ve yer altı suyunun tuzdan arındırılması) ve bazı işletmelerde içilebilir su yerine geri dönüştürülmüş suyun kullanılmasına yönelik talep hızla artmaktadır. Yeni su kaynaklarına erişme konusunda membran teknolojisi önemli bir yer tutmaktadır (Strathmann, 2011).

En yaygın uygulamalar arasında, deniz suyu ve tuzlu sudan arıtılmış su üretilmesinin yanı sıra endüstriyel atık suların tuzdan arındırılması ve filtrelenmesi bulunmaktadır. Membran sistemleri, geleneksel su arıtma tesislerinde bulunan ikincil sedimentasyon, çöktürme, berraklaştırma tankları ve granüler filtrasyonu gibi süreçlerin yerini almak için kullanılır. Bir membran sisteminin kullanılmasının en önemli avantajlarından biri, işlem sürecinde kullanılan kimyasalların miktarının azalmasıdır. Membran sistemleri daha küçük alan kaplar ve sürekli yüksek kaliteli su üretir. Tuz, kirletici maddeler ve patojenleri hızlı ve sürekli olarak uzaklaştırabilme yeteneği, membran teknolojisini cazip hale getirmiştir (Lai ve ark., 2014).

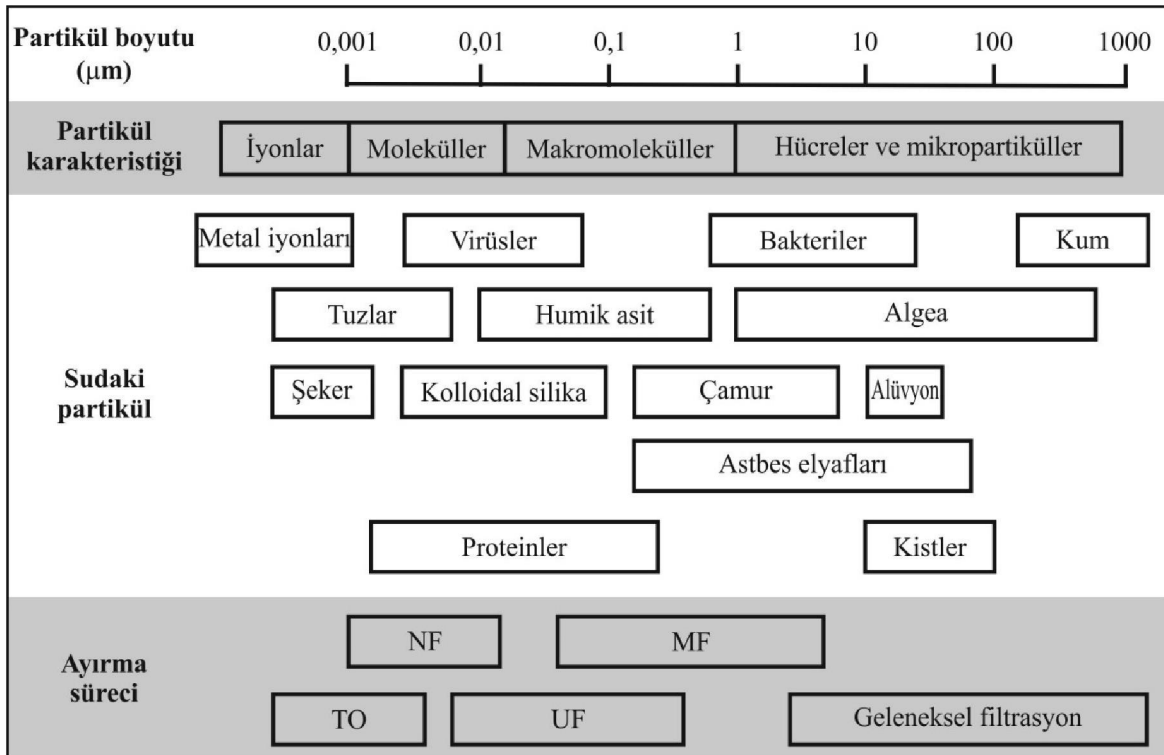
Membran esaslı süreçlerde ayırma işlemi arayüzey boyunca kimyasal türlerin taşınma hızlarındaki farklılıklar sonucunda gerçekleşir. Membran boyunca bir bileşenin taşınma hızı ise membranda o bileşenin geçirgenliği ve yürütücü kuvvet tarafından saptanır (Strathman, 2001). Membranlar bir yürütücü kuvvet uygulandığında fiziksel ve

kimyasal özellikleri sayesinde ortamdaki türleri birbirinden ayırır. Membran süreçleri uygulanan basınç, derişim, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkı olmak üzere dört termodinamik yürütücü kuvvetin türüne göre sınıflandırılabilirler (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Membranlara uygulanan başlıca yürütücü kuvvetler.

Basınç Farkı, ΔP	Derişim Farkı, ΔC	Sıcaklık Farkı, ΔT	Elektriksel Potansiyel Farkı, ΔE
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Termo osmoz	Elektrodializ
Ultrafiltrasyon	Gaz ayırma		Elektro osmoz
Nanofiltrasyon	Diyaliz		
Ters osmoz	Sıvı membran		

Su arıtmada basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran süreçleri kullanılmaktadır. Azalan gözenek boyutuna göre membran teknolojilerinin genel sınıflandırılması sırasıyla mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) şeklindedir. MF ve UF membranları, alüvyon ve patojenleri içeren partikülleri gidermek için gelişmiş bir su arıtma süreci olarak kullanılırken, TO ve NF tuzlu suyun (örneğin, deniz suyu) tuzdan arındırılması için kullanılır. Bu membran süreçlerinin uygulama aralığı Şekil 1.7’de verilmiştir (Strathmann, 2011). Bu süreçler arasındaki ana fark membran gözenek büyüklüğüdür.



Şekil 1.7. Membran süreçleri ve uygulama aralığı karakteristiği.

1.8.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF), çapları 0,1-10 µm arasında olan, ortamda asılı bulunan partikülleri, bakterileri ve büyük boyutlu kolloidleri ayırmak için gözenekli membranlar kullanan filtrasyon işlemlerine karşılık gelir. Buna göre, mikrofiltrasyon membranları ultrafiltrasyon membranları ile geleneksel filtreler arasında yer alır. MF, bir kum filtresinden veya kartuş filtresinden sonra yer altı suyuna ve yüzey sularına uygulanabilir. MF, genelde TO sistemlerinde arıtma tesisinin ön işlemlerinde kullanılır. Membran direnci düşük olduğundan, 1-2 bar basınç farkı ile çalıştırılan sistemlerdir (Mulder, 1996).

Mikrofiltrasyon piyasası, diğer membran ayırma yöntemlerinden önemli ölçüde farklıdır, çünkü membran ömrü genellikle saatlerle ölçülür. Steril hava menfezleri gibi birkaç pasif uygulamada membranların ömrü birkaç ay olabilir. Genel olarak piyasada, bir çözülden nispeten küçük parçacıkların filtrelenmesi için tasarlanan tek kullanımlık kartuşlar şeklinde bulunur.

Mikrofiltrasyon, ilaç endüstrisinde enjekte edilecek ilaç çözeltilerini üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyonda, parçacıkları ve daha da önemlisi, tüm canlı bakterileri temizleyen genellikle 0,22 µm'lik bir filtre kullanılır. Bu nedenle mikrofiltereler steril filtreler olarak düşünülürler. Mikrofiltrasyon bira ve şarabın sterilizasyonunda da kullanılır. Bira ve şarabın sterilizasyonunda amaç bakterileri uzaklaştırmanın yanında berrak ve parlak bir ürün elde etmek için oldukça büyük miktardaki maya hücrelerini de uzaklaştırmak olduğundan, bu sterilizasyon eczacılık sterilizasyonundan daha sıkıntılıdır. Mikrofiltrasyonun diğer bir kullanım alanı ise elektronik endüstrisidir. Elektronik endüstrisinde kullanılan tamamen parçacık ve tuzdan arındırılmış ultra saf su üretmek için son kullanım noktası filtreleri (gözenek çapı ≤0,1 µm) olarak kullanılır.

1.8.2. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF), gözenek boyutu 0,01-0,05 µm arasında olan, makromolekülleri ve kolloidleri ayırmak için gözenekli membranlar kullanan filtrasyon işlemlerine karşılık gelmektedir. MF ve UF aynı ayırma ilkesine sahip benzer membran süreçlerini içerir. Bununla birlikte, önemli bir fark UF membranının çok daha yoğun bir üst tabaka (daha küçük gözenek boyutu ve daha düşük yüzey gözenekliliği) ve

dolayısıyla çok daha yüksek hidrodinamik dirençli asimetrik bir yapıya sahip olmasıdır (Mulder, 1996).

Ultrafiltrasyon, yüksek moleküllü bileşenlerin düşük moleküllü bileşenlerden ayrılması gereken durumları içeren geniş bir uygulama alanında kullanılır. Bu uygulama alanları: fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesi, gıda ve süt endüstrisi, ilaç endüstrisi, biyoteknoloji, tekstil endüstrisi, kimya sanayi, metalurji, kağıt endüstrisi ve deri endüstrisidir. Gıda ve süt endüstrisindeki uygulamaları; sütün konsantre edilmesi ve peynir üretimi, peyniraltı suyu proteinlerinin geri kazanılması, patates nişastası ve proteinlerin geri kazanılması, yumurta ürünlerinin konsantre edilmesi ve meyve suları ve alkollü içeceklerin berraklaştırılmasıdır.

1.8.3. Nanofiltrasyon

Ters osmoz membranları ile ultrafiltrasyon membranları arasında bir geçiş bölgesine tekabül eden bu membranlar, zayıf ters osmoz, düşük basınçlı ters osmoz veya daha yaygın olarak nanofiltrasyon membranları olarak adlandırılır. Nanofiltrasyon (NF) membranları, TO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahiptirler. Nanofiltrasyon membranlar, molekül çapı 10–13 Å aralığında olan di- ve trisakkaritleri, sakkarozu ve rafinozu büyük oranda reddederken, molekül çapı yaklaşık 5–6 Å aralığında olan monosakkarit früktozu geçirebilir.

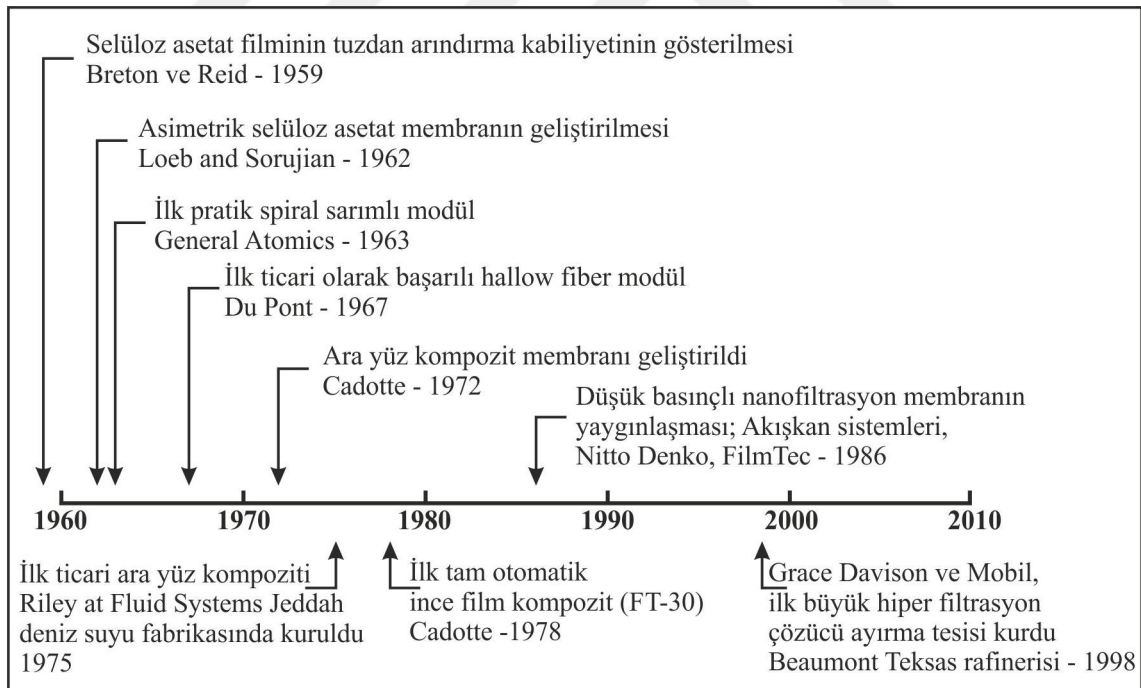
Nanofiltrasyon membranlarının çeşitli alanlarda uygulamaları vardır. Nanofiltrasyonun ana uygulamaları içme suyu üretiminde su arıtımının yanı sıra atıksu arıtımı ve ayrıca yeniden kullanımıdır. Nanofiltrasyon, yeraltı suları, yüzey suyu ve atık su dahil olmak üzere her türlü suyun arıtılmasında veya tuzdan arındırmada ön işlem için kullanılabilir.

Bir ön işlem olarak NF'nin uygulanması, tuzdan arındırma işleminde büyük bir buluş olarak kabul edilir. NF membranları, bulanıklığı, mikroorganizmaları ve sertliği giderme yeteneğinin yanısıra çözünmüş tuzların bir kısmını giderme yeteneğine de sahiptir. TO ile karşılaştırıldığında, çalışma basıncı önemli ölçüde daha düşük ve çok daha enerji verimli bir süreçtir (Hilal ve ark., 2004).

1.8.4. Ters osmoz

Ters osmoz (TO), suyu geçiren, ancak temel olarak tuzu geçirmeyen membranları kullanarak suyun tuzdan arındırılması işlemidir. Çözünmüş tuzları içeren basınçlı su membranın besleme tarafıyla temas eder; tuzdan arındırılmış su düşük basınçlı bir süzöntü olarak geri çekilir. Membranların küçük çözümleri sudan ayırma kabiliyeti çok uzun süredir bilinmektedir. Ters osmoz, neredeyse tamamen su arıtımı ile sınırlıdır, ancak önemli bir ilerleme, çözümleri organik çözümlerden ayırmak için benzer membran süreçlerinin geliştirilmesidir. Hiperfiltrasyon olarak da adlandırılan bu teknoloji halen büyük ölçüde laboratuvar ölçekli bir işlemdir ve sadece birkaç endüstriyel tesis kurulmuştur. Ters osmoz endüstrisinin gelişimindeki kilometre taşlarının bazıları Şekil 1.8’de özetlenmiştir (Baker, 2012).

Ters osmoz membranlarından tuz ve su geçişi çözünme-difüzyon taşıma mekanizmasına göre gerçekleşir. Su akışı, J_i , aşağıdaki eşitliğe göre membranın bir tarafından diğer tarafına basınç ve derişim farklarına bağlıdır.



Şekil 1.8. Ters osmozun gelişimindeki kilometre taşları.

$$J_i = A (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte, Δp membranın bir tarafından diğer tarafına basınç değişimidir, $\Delta \pi$ membranın bir tarafından diğer tarafına osmotik basınç değişimidir ve A ise sabittir.

Eşitlikten görüleceği gibi düşük uygulama basıncında ($\Delta p < \Delta \pi$) su, membranın seyreltik tarafından derişik tuz çözeltilisi tarafına akar ve bu olay normal osmoz olarak bilinir. Eğer $\Delta p = \Delta \pi$ olursa su akışı gerçekleşmez. Ama $\Delta p > \Delta \pi$ olması durumunda su, membranın derişik tuz çözeltilisi tarafından seyreltik tarafına akar ve bu olay da ters osmoz olarak bilinir.

Ters osmoz membranın bir tarafından diğer tarafına tuz akışı, J_j , aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$J_j = B (c_{j_0} - c_{j_\ell}) \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte, B tuz geçirgenlik sabiti, c_{j_0} ve c_{j_ℓ} sırasıyla, besleme ve süzöntü tarafındaki tuz derişimidir. Süzöntü çözeltilisindeki tuz derişimi besleme tarafındaki derişiminden çok daha küçük olduğundan bu eşitlik aşağıdaki gibi basitleştirilebilir.

$$J_j = B c_{j_0} \quad (1.3)$$

Yukarıdaki denklemlerden su akışının uygulanan basınçla orantılı olduğu görülmektedir, ancak tuz akışı basınçtan bağımsızdır. Bu da basınç arttıkça membranın daha seçici hale geldiği anlamına gelir. Seçicilik, çeşitli şekillerde ölçülebilir, ancak en yaygın olarak, tuz reddetme katsayısı, R , aşağıdaki eşitlikten ölçülür.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100 \quad (1.4)$$

Membranın süzöntü tarafındaki tuz derişimi, membran akışlarına bağılı olarak aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$c_{j_\ell} = \frac{J_j}{J_i} \cdot \rho_i \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte, ρ_i suyun yoğunluğudur (g/cm^3). 1.1 ve 1.3 eşitlikleri 1.5'te yerine yazılarak elde edilen c_{j_ℓ} / c_{j_0} oranı eşitlik 1.4'te yerine yazılırsa tuz reddetme katsayısı için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{\rho_i \cdot B}{A (\Delta p - \Delta \pi)}\right) \times 100 \quad (1.6)$$

Ters osmoz membranları uygulamalarına göre aşağıdaki üç grupta toplanabilir:

- ✓ Deniz suyunun ve acı suyun tuzdan arındırma membranları; 10-60 bar basınçta %0,5-%5 tuz çözeltileri için kullanılan
- ✓ Düşük basınç nanofiltrasyon membranları; 5-10 bar basınçta 200-5000 ppm tuz çözeltileri için kullanılan
- ✓ Hiperfiltrasyon membranları; organik çözücülerden çözünenleri ayırmak için kullanılan

1.9. Su Arıtmada Kullanılan Nanomalzemeler

Nanomalzemelerin ve nanoteknolojinin hızla gelişmesi ile çevresel nanoteknoloji son yıllarda artan bir ilgiye sahip olmuştur. Su arıtımı alanında, nanoteknoloji, su arıtma performansını ve verimliliğini artırmanın yanı sıra güvenli su tedariki için sürdürülebilir bir yaklaşım sağlayarak büyük bir potansiyel ortaya koymaktadır. Karbonlu nanomateryaller, metal ve metal oksit nanopartiküllerinin yanı sıra soy metal nanopartikülleri de dahil olmak üzere çeşitli nanomalzemelerin sentezi ve fizikokimyasal özellikleri üzerinde ve çeşitli kirleticilerin giderilmesine yönelik performansları ve mekanizmaları üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Su arıtımındaki büyük ölçekli uygulamalar düşünüldüğünde, nanopartiküllerin yığın halinde toplanmaları, zor ayırımı, temas suyuna sızıntısı gibi bazı doğal teknik sorunların yanı sıra ekosistem ve insan sağlığına potansiyel olumsuz etkilerini de dikkate almak gereklidir. Üretilen nanokompozit materyaller, işlevsel nanopartiküllerin özelliklerini gösterir ve büyük ölçekli uygulamalarda çok büyük avantajlar sağlar (Zhang ve ark., 2016).

Nanomalzemeler ile ilgili son gelişmeler, nanoteknolojinin su ve atıksu arıtımının kolaylaştırılmasını desteklemiştir. Geçtiğimiz on yıllarda, su nanoteknolojisi, geleneksel arıtma yöntemlerinin potansiyel bir tamamlayıcısı olarak büyük bir ilgi çekmiştir. Nanomalzemeler, yaygın olarak en az bir boyutun 100 nm'den küçük olan malzemeler olarak tanımlanır. Böyle bir ölçekte, malzemeler sıklıkla büyük boyutlu benzerlerine göre mükemmel fiziksel veya kimyasal özellikler sergilerler. Örneğin, nanomalzemeler, kendine özgü daha büyük yüzey alanları nedeniyle, genellikle birim kütle başına daha yüksek aktif alana sahiptir. Buna ek olarak, nanomalzemeler daha fazla yüzey serbest enerjisi sergilemekte ve bu da yüzey reaktifliğinin artmasını sağlamaktadır. Uygun büyüklükteki bazı malzemeler süperparamanyetizma, hatta kuantum sınırlayıcı etkisi gösterebilir (Qu ve ark., 2013). Bu boyuta bağlı etkilerin

avantajından yararlanan mevcut su ve atık su arıtma süreçleri, nanomalzemeleri sisteme dahil ederek büyük ölçüde iyileştirebilir. Su arıtmada nanoteknolojinin ilerlemesi, çeşitli nanomalzemelerin geliştirilmesine bağlıdır. Bu amaçla kullanılan çok sayıdaki nanomalzemeler üç ana grupta toplanabilir.

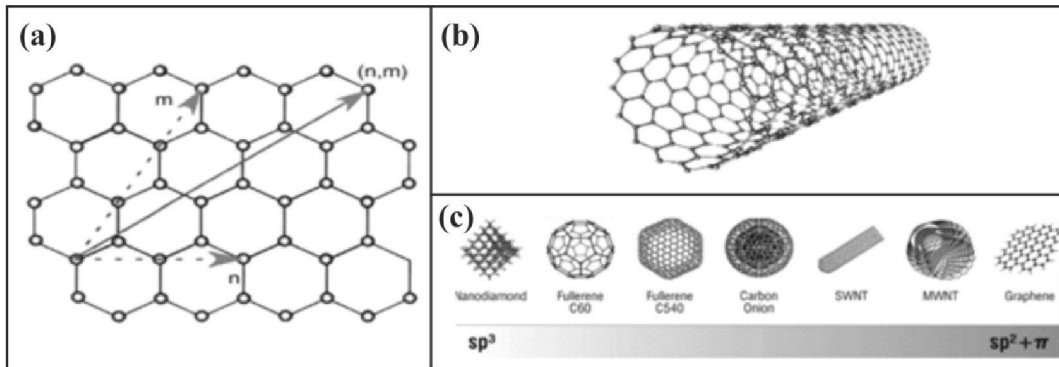
- ✓ Karbon temelli nanomalzemeler
 - Grafen temelli nanomalzemeler
 - Karbon nanotüpler
- ✓ Metal ve metal oksit nanopartiküller
 - Nano boyutlu sıfır değerlikli demir
 - Nano boyutlu demir oksitler
 - Nano boyutlu titanyum oksitler
 - Diğer metal oksitler
- ✓ Soy metal nanopartiküller

1.9.1. Karbon nanotüp

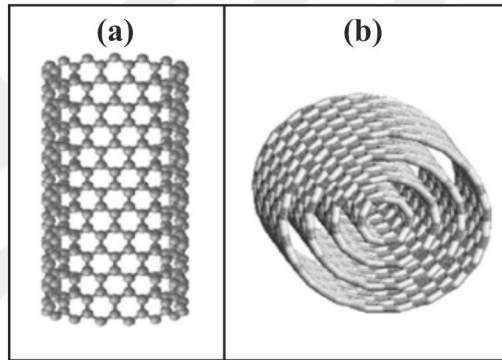
Yeni bir karbonlu malzeme sınıfı olan karbon nanotüpler (CNT), 1991’de keşfedilmesinden (Iijima, 1991) sonra geniş çapta çalışılmış ve çalışılmaya da devam edilmektedir. CNT’lerin, benzersiz yüksek elektronik, mekanik, katalitik, adsorpsiyon ve taşıma özelliklerinden dolayı iletken ve yüksek mukavemetli kompozitler, enerji depolama ve enerji dönüştürme cihazları, sensörler, alan emisyon görüntüleri ve radyasyon kaynakları, hidrojen depolaması, nanometre boyutlu yarı iletken cihazlar, probalar ve ara bağlantıları gibi materyal bilimi alanlarında büyük ilgi görmüştür. Örneğin, CNT-elektronik (Sharma ve Ahuja, 2008) olarak bilinen elektronik endüstrisinde, su arıtma amaçlı membran güçlendirici olarak su arıtma endüstrisinde (Pho ve ark., 2013) ve kontrollü ilaç salınımı için tıbbi alanda (Liu, 2014) kullanımları kapsamlı olarak çalışılmıştır.

Karbon nanotüp (CNT), silindirik karbon ağına sahip karbon allotropları ve sıfır boyutlu fulleren moleküllerinin tek boyutlu analoglarıdır. Bir nanotüp, nano ölçekli çapa sahip bir silindir şeklinde yuvarlanmış ve küresel bir fulleren ile kapatılmış mikrometre ölçekli grafen tabakası olarak düşünülebilir (Şekil 1.9). Grafen tabakaları, x-y düzleminde sp^2 hibrit bağlarıyla bağlı karbon atomlarının tek katmanından oluşur.

z-ekseninde delokalize durumdaki π -elektronlarının varlığı nedeniyle, CNT'lerin benzersiz elektriksel özellikleri vardır (Terrones, 2003).



Şekil 1.9. (a) Grafen tabakasının şematik gösterimi ve katlanma yönü, (b) tek duvarlı CNT ve (c) karbon temelli nanomateryallerin hibritleşme türü.



Şekil 1.10. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp ve (b) çok duvarlı karbon nanotüp

Çizelge 1.2. Karbon temelli malzemelerinin fiziksel özellikleri (Ma ve ark., 2010).

Özellik	Karbon Materyalleri				
	Grafit	Elmas	Fulleren	SWCNT	MWCNT
Özkütle (g/cm^3)	1,9-2,3	3,5	1,7	0,8	1,8
Elektrik iletkenliği (S/cm)	4000 ^p , 3,3 ^c	10^{-2} , 10^{-15}	10^{-5}	10^{-2} - 10^6	10^3 - 10^5
Elektron mobilite (cm^2/Vs)	$2,0 \times 10^4$	1800	0,5-6	$\sim 10^5$	10^4 - 10^5
Termal iletkenlik (W/mK)	298 ^p , 2,2 ^c	900-2320	0,4	6000	2000

p: düzlem, c: eksen

CNT, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 1.10). Tek bir grafen tabakasının bir silindiri olan SWCNT'ler, çift ve tek karbon-karbon bağına sahip altıgen halkalı benzen moleküllerinin düzlemsel bir dizisinden oluşur. MWCNT, çok katmanlı grafen tabakalarının iç içe silindir şeklinde katlanmasından oluşur. SWCNT, kiralitesi ve çapına göre metalik veya yarı iletken nanoteller olarak ifade edilebilir (Wildöer ve ark.,

1998; Odom ve ark., 1998). Çizelge 1.2'de karbon temelli malzemelerinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Komşu CNT'ler arasındaki güçlü π - π istiflenme etkileşimlerinden ötürü, demetler halinde bir araya toplanma eğilimi gösterirler ve bu da su ve organik çözücüler içerisinde dağılmalarını zorlaştırır. Nanotüplerin tek tek nanotüp seviyelerinde dağıtılması, çoğu uygulamada, özellikle CNT esaslı kompozitlerin hazırlanmasında, CNT'lerin daha iyi bir performansı için kritik önem taşır. Bu nedenle, çözücüler içindeki CNT'lerin dağılmasını (çözünürlüğünü) iyileştirmek için birçok strateji geliştirilmiştir. Bunlar başlıca iki tip olarak sınıflandırılabilir, biri yan duvar kovalent fonksiyonizasyonu, diğeri ise çözünürlüştürücüler olarak konuk molekülleri kullanarak kovalent olmayan modifikasyondur. Sülfürik ve nitrik asitlerin karışımları ile sonikasyon veya sülfürik asit ve hidrojen peroksit ile karbonil ve karboksilik gruplar nanotüplere katılabilir. Bu, en yaygın olarak kullanılan kovalent modifikasyon yöntemlerinden biridir. Bunun haricinde esterifikasyon, amidasyon, diazonyum reaksiyonu ve polimerlerin aşılınması gibi kovalent yöntemler de modifikasyonda kullanılır. Kovalent yöntemler karbon atomu hibridizasyonunu sp^2 'den sp^3 'e dönüştürerek, CNT'lerin elektronik yapısının bozulmasına neden olur. Polimer ve DNA sargısı, aromatik moleküller ve sürfaktan yardımlı dağıtma ile π - π istifleme etkileşimleri gibi kovalent olmayan modifikasyon yöntemleri, van der Waals veya CNT'ler ile çözücü molekülleri arasında π - π istifleme üzerine kuruludur. Kovalent olmayan strateji, nanotüplerin elektronik yapısını bozmadan CNT'lerin çözünürlüğünü belirgin bir şekilde artırma avantajını sunar. Bu nedenle, CNT'lerin bozulmamış yapısının ve özelliklerinin korunması için kovalent yöntemden daha caziptir (Hu ve Guo, 2011).

1.9.2. Çinko oksit nanopartikül

Tamamen hidrofiliteye sahip olan ZnO, endüstride en yaygın hammaddelerden biridir ve membranın hidrofilitesini artırmak için kullanılmaya uygundur. ZnO nanopartikül en önemli çok fonksiyonlu yarı iletken malzemelerden biridir ve ayrıca fotokataliz uygulaması ve antibakteriyel materyal üretimi için kullanılabilir. Nanopartiküllerin sudaki sistemlerde küçük parçacıklar olarak kalabileceği ve biyoyararlanımının büyük partiküllerinkinden önemli ölçüde daha büyük olabileceğinden toksisite, nanopartiküllerin uygulanmasını sınırlayabilecek bir faktördür. Toksikite, boyut dağılımı ve yüzey alanı ile ilgili olmadığından ZnO

nanopartiküllerin kullanımının toksisite artışını sağlamadığı yönünde olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Yuan ve ark., 2010; Berardis ve ark., 2010).

Hidrofilik, büyük yüzey alanı, antimikrobiyal, antimantar, kolay üretim gibi özelliklerinden dolayı, ZnO nanopartikülleri membran geçirgenliğini, mekanik özelliklerini, hidrofilikliğı, kirlenme direncini ve seçiciliğı artırma konusunda büyük bir yeteneğe sahiptir. ZnO nanopartikülleri katı bir matriste (membran) katıldığında, boyutla ilgili fiziksel özelliklerini ve kimyasal aktivitesini koruyarak kararlı bir sistem geliştirilebilir. Bu nedenle, membranların içine dahil edilen nano boyutlu ZnO'nun kullanımı, düşük maliyetli ve kirlenmeyi önleyici membran teknolojisinin geliştirilmesi için çözüm olabilecek umut verici ve yeni bir sistemdir (Balta ve ark., 2012).

1.10. Su Arıtmada Kullanılan Nanokompozitler

Bugüne kadar, çok sayıda çalışma, nanomalzemelerin su ve atıksu arıtımında geniş kapasite ve potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. Rapor edilen nanomalzemelerin çoğu henüz laboratuvar araştırması aşamasındadır. Nanomalzemelerin maliyeti azaldığından, su ve atıksu arıtımı için daha rekabetçi hale gelmiştir. Bununla birlikte, su ve atıksu arıtma işleminde serbest nanopartiküllerin doğrudan kullanımı için hala dezavantajlar vardır. İlk olarak, nanopartiküller akışkanlaştırılmış sistemde veya gözeneklerde toplanma eğilimindedir ve ciddi aktivite kaybına ve basınç düşüşüne neden olabilir. İkincisi, etkisi tükenmiş nanopartiküllerin çoğunu (manyetik nanopartiküller hariç), tekrar kullanılmak üzere arıtılmış sudan ayırmak zorlu bir iştir. Üçüncü olarak, nanomalzemelerin su ve atıksu arıtım sürecindeki davranışı ve kaderi tam olarak anlaşılammıştır ve nanomalzemelerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkisi nanoteknolojinin uygulanmasını engelleyebilecek önemli bir konudur. Nanoteknolojinin uygulanmasından kaynaklanan bu potansiyel olumsuz etkileri önlemek veya azaltmak için, yüksek reaktivitesini koruyarak nanomalzemelerin salınmasını veya mobilizasyonunu en aza indirebilecek bir malzeme veya bir cihaz geliştirmek arzu edilmektedir. Bu konuda nanokompozit malzemedeki gelişimin etkili ve umut vadeden bir yaklaşım olduğu kanıtlanmıştır. Nanokompozit genellikle polimer veya membranlar gibi çeşitli destek malzemeleri üzerine istenen nanopartiküller yüklenerek üretilen malzemelerdir (Zhang ve ark., 2016).

1.11. Nanokompozit Membranlar

Hem organik hem de inorganik materyallerin kendilerine özgü faydalarını elde etmek için polimer matrisine inorganik nanomalzemeler katılabilir. Bu nano dolgular, nanokompozit membranlar olarak bilinen yeni bir membran sınıfına dahil edilebilir. Bu membranlar su arıtma endüstrisi de dahil olmak üzere dünya çapında artan bir ilgi görmeye başlamıştır (Lai ve ark., 2014).

Nanokompozit membranlar, geleneksel nanokompozit, ince film nanokompozit ve yüzey kaplı nanokompozit olmak üzere genel olarak üç gruba ayrılabilir. Bunlardan birincisi, nanopartiküllerin membranın gözeneklerine ve alt tabakasına yüklendiği faz değiştirme yöntemi ile sentezlenmesidir. TO/NF membranda yaygın olarak kullanılan ince film nanokompozit membranlarda, ultra ince bir film, bir bariyer tabakası olarak alt tabaka üzerine kaplanır. Nanomalzemeler, faz değiştirme ve ara yüzey polimerizasyon işlemi sırasında ince film içine yüklenir. Üçüncü kategori için, fonksiyonel nanomalzemeler, kendi kendine montaj, in-situ çökeltme, adsorpsiyon veya kimyasal aşılama (grafting) yoluyla membran yüzeyine kaplanabilir (Zhang ve ark., 2016).

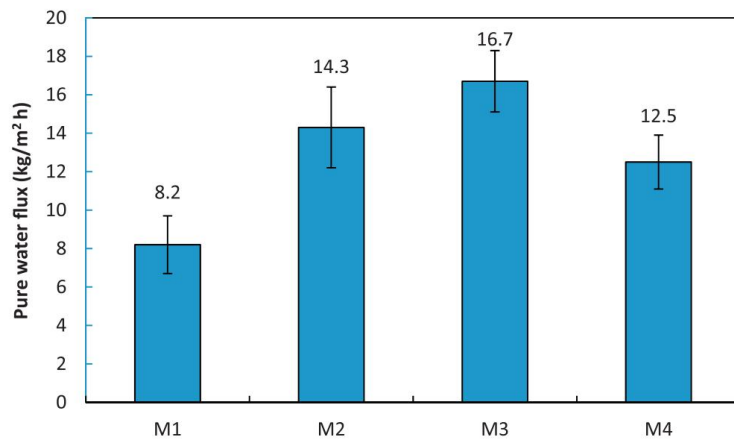
Su arıtma membranlarında kullanılacak polimerlerin membran dayanıklılığını iyileştirmesi yanında, membranın temel kullanılabilir yeteneğini kazandıran gözenekli yapıyı oluşturabilmesi gereklidir. Su endüstrisinde düşük basınçlı membranlar için polipropilen (PP), politetrafloroetilen (PTFE), polisülfon (PSf) ve poliviniliden florür (PVDF) kullanılan tipik polimerlerdir (Lai, ve ark., 2014).

Polimerlerin güçlendirilmesi için CNT'ler kullanarak hazırlanan nanokompozit membranlarla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Özellikle dar boyut dağılımı, tüplerin tekdüzeliği, atomik ölçekte pürüzsüzlük, kimyasal olarak inert iç duvarlar ve olağanüstü biyolojik kirlilik direnci, CNT'leri, polimerik membranların su akışı, tuz reddetme ve biyolojik bozunma özelliklerini artırmak için uygun bir katkı maddesi yapmıştır. Son derece yüksek en/boy oranı, moleküler pürüzsüz hidrofobik grafit duvarlar ve nanometre çapı, nanotüpler vasıtasıyla su moleküllerinin verimli bir şekilde taşınması CNT'lerin en önemli özelliklerinden biridir. Su moleküllerinin nanotüp içerisinden hareketi benzer boyuttaki diğer gözenek yapılarından daha hızlıdır. Genellikle, karbon bazlı nanomalzemeler bakteri ve virüsleri etkisiz hale getirebilir. CNT'ler membran yüzeyindeki mikrobik bağlanmayı ve biyofilm oluşumunu engelleyebilir (Kar ve ark., 2012; Baghbanzadeh ve ark., 2016).

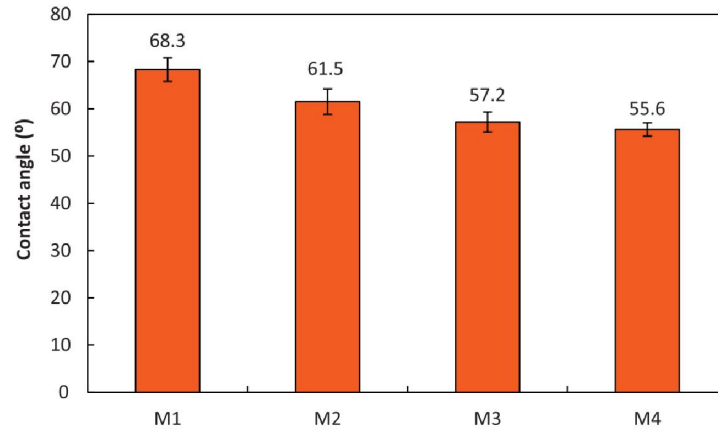
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzün en önemli problemlerinden birisi de su sıkıntısıdır. Hızlı şehirleşme ve nüfusun artması sonucu dünyanın her yerinde temiz suya olan ihtiyaç artmakla beraber mevcut miktar ilerki dönemler için yetersiz olduğunu göstermiştir. Su miktarının yetersiz olması su arıtımı ve deniz suyunun tuzunun giderilmesi için etkili yöntemlerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Su kaynaklarına insan kökenli birçok kirletici nüfuz etmiştir. Alışıl gelmiş ağır metaller ve petrol destilatları dışında mikro boyuttaki kirleticiler ve antibiyotikler de su kaynaklarını tehdit etmektedir (Shannon ve ark., 2008).

Zinadini ve ark., (2017) ZnO ile kaplanmış çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs), polivinil prolidon ve polietersülfon kullanarak bir membran hazırlamışlardır. Membrana gömülü nanokompozitlerin performansa ve morfolojiye etkisini belirlemek için temas açısı ölçümü, saf su akışı, süt tozu ve aktif çamur çözeltisi filtrasyonu yapmışlar, SEM ve AFM görüntüleri almışlardır. MWCNTs/ZnO eklendikten sonra membranın saf su akışında gözle görülür şekilde iyileşme belirlenmiştir. Ayrıca membranın hidrofilik özelliği de artmıştır. Şekil 2.1.'de 4 bar basınçta 60 dakika sonundaki saf su akışı ve Şekil 2.2.'de temas açısı ölçümleri görülmektedir. Şekillerde boş membran, %0,1 MWCNTs/ZnO katkılı membran, %0,5 MWCNTs/ZnO katkılı membran, %1,0 MWCNTs/ZnO katkılı membran sırasıyla M1, M2, M3 ve M4 olarak gösterilmiştir.

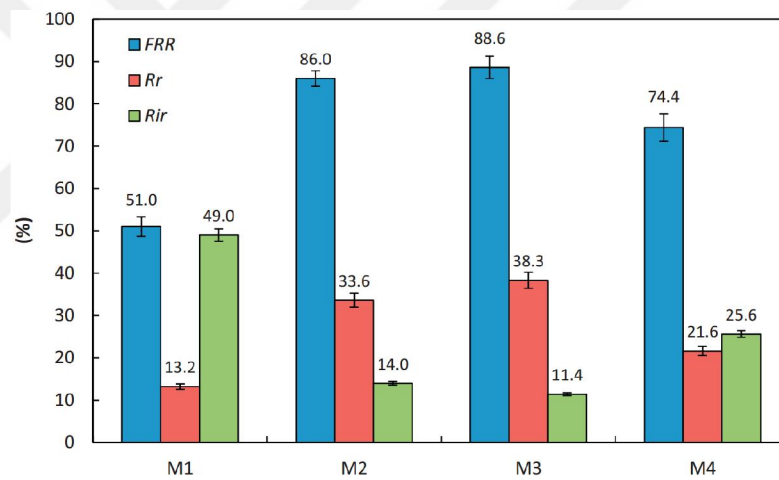


Şekil 2.1. 4 bar basınçta 60 dakika sonundaki saf su akıları (Zinadini ve ark., 2017).



Şekil 2.2. Temas açısı ölçümleri (Zinadini ve ark., 2017).

Kirlenmeye karşı %0,5 MWCNTs/ZnO katkılı membranın en dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.3). Bunun sebebi olarak da membranın hidrofiliğinin yüksek, pürüzlülüğünün az olduğunu söylemişlerdir.



Şekil 2.3. Süt tozu geçirildikten sonraki kirlenme parametreleri (FRR: Akı iyileştirme oranı, Rr: Tersinir kirlilik, Rir: Tersinmez kirlilik) (Zinadini ve ark., 2017).

Chung ve ark., (2017) sol jel metodu ile hazırladıkları ZnO ve ZnO-GO nanopartikülleri faz değiştirme yöntemi ile hazırladıkları membranlarda kullanmışlardır. İyi bilindiği üzere çinko oksit nanopartikülleri hem antibakteriyel özellik kazandırmakta hem de membran kirliliğini önlemekte önemli rol oynamaktadır. Membranları kütlece %1, 2, 3 ZnO ve %0,1, 0,3, 0,6 ZnO-GO içerecek şekilde hazırlamışlardır. Nano parçacık ilave edilmiş tüm membranlar boş Psf membranla karşılaştırıldığında membran özelliklerinin arttığını gözlemişlerdir. En iyi performansı ağırlıkça %2 ZnO ve %0,6 ZnO-GO membranlarında elde etmişlerdir. Bu iki membranın da hidrofilik özelliği artmış olmakla birlikte yüksek geçirgenliğe ve yüksek gözenekliliğe sahip olduğunu

gözlemlemiştir. Bunun yanında bu membranlar %96–99 oranında hümik asit giderimi yapmışlardır. Ayrıca ZnO'nin antibakteriyel özelliğinden dolayı anti bakteriyel çalışmalar da yapmışlardır.

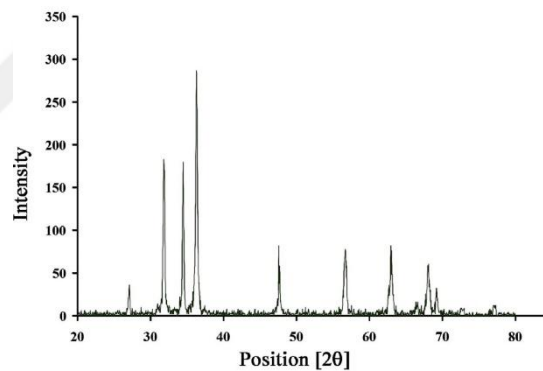
Choi ve ark., (2006) çok duvarlı karbon nanotüp, polisülfon ve N-metil-2-pirolidon (NMP) kullanarak membran hazırlamışlardır. Bu membranı hazırlarken önce çok duvarlı karbon nanotüpleri güçlü asit ile muamele ederek organik çözücüde iyi dağılmasını ve homojen bir dökme çözeltisi hazırlamayı amaçlamışlardır. Ayrıca güçlü asitlerle muamele ederek çok duvarlı karbon nanotüpte karboksilik asit grupları oluşturmuşlardır. Çok duvarlı karbon nanotüp ile hazırlanan membranların boş polisülfon membrana göre daha hidrofilik olduğunu görmüşlerdir. Gözenek boyutunun eklenen çok duvarlı karbon nanotüp miktarına göre kütlece %1,5'e kadar arttığı sonra %4,0'a kadar azaldığını gözlemlemiştir. Kütlece %4'lük membranda gözenek boyutunun boş polisülfon membrana göre daha küçük olduğunu belirlemiştir. Buna rağmen kütlece %4 çok duvarlı karbon nanotüp içeren membranın boş polisülfon membrana göre daha yüksek geçirgenliğe ve daha yüksek polietilen oksit reddetme oranına sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Nair ve ark., (2013) kalsiyum karbonat nanopartikülleri, polisülfon ve polietilen glikol kullanarak ultrafiltrasyon membranı hazırlamışlardır. Kalsiyum karbonat nanopartiküllerini kimyasal çöktürme yöntemiyle elde etmişlerdir. 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içeren bir çözelti hazırlayıp, 0,1 M Na_2CO_3 , 0,2 M NaOH ve 0,18 M NaNO_3 içeren başka bir çözeltinin üzerine yaklaşık 30 dakikada yavaş yavaş ilave etmişlerdir. İlave sırasında çözelti 300 rpm ile 40 °C'de karıştırılmış, 40 °C sıcaklıkta 24 saat kurutmuşlardır. Hazırladıkları membranlarda kütlece %20 Psf, %5 PEG (gözenek yapıcı olarak), %1-10 CaCO_3 nanopartikülleri kullanmışlardır. Kalsiyum karbonat nanopartiküllerinin miktarının artmasıyla membranın hidrofilikliğinde artma gözlemlemiştir. En fazla saf su akısını ve BSA reddetme oranını kütlece %10'luk kalsiyum karbonat nanopartikül eklenen membranda görmüşlerdir.

Wang ve ark., (2008) çinko oksit ile çok duvarlı karbon nano tüpleri modifiye etmişlerdir. Ticari olarak alınan çok duvarlı karbon nano tüpleri 80 °C'de nitrik asit ile 4 saat muamele etmişler, sonra saf su ile birkaç kez yıkamışlardır. Belirli oranda ZnCl_2 saf suda çözülüp bir taraftan karışırken bir taraftan da üzerine yavaş yavaş NH_4OH çözeltisi ilave etmişlerdir. Sonra çözeltiliye çok duvarlı karbon nano tüpler ilave edilerek

48 saat oda sıcaklığında karıştırmışlardır. Karışımdaki çinko klorürün çok duvarlı karbon nano tüplere oranı 1:2'dir. Çok duvarlı karbon nano tüpleri santrifüj ile ayırarak 70 °C'de vakum altında kurutmuşlar ve son olarak 300 °C'de 4 saat azot atmosferinde kalsine etmişlerdir. Hazırlanan MWCNTs/ZnO'nun karakterizasyonunu SEM, TEM, FTIR ve XRD ile yapmışlardır.

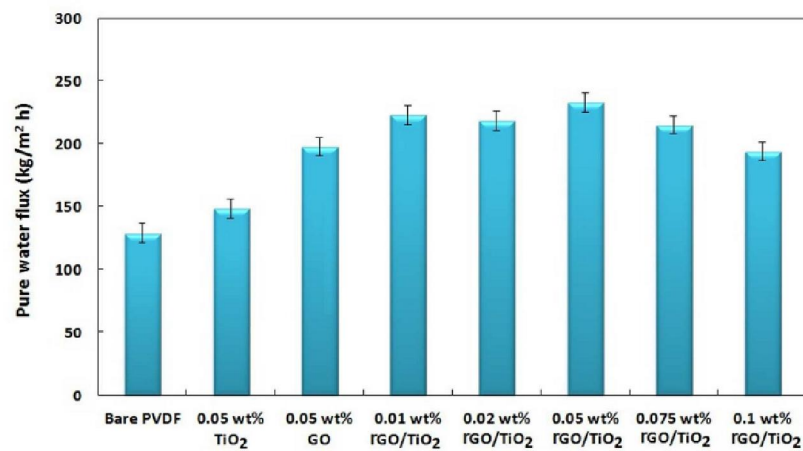
Najafi ve ark., (2014) ticari olarak satın aldıkları 5-15 nm çapında çok duvarlı karbon nano tüpleri (-COOH grupları içeren) ile ZnO/MWCNTs nano kompoziti hazırlamışlardır. 50 mL 3 g MWCNTs ve 0,5 M NaOH içeren karışımı 30 dakika ultrasonikasyona tabi tutarak dağıtmışlardır. Daha sonra 3,2 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 100 mL suda çözülerek 50 °C'de karışmakta olan MWCNTs karışımı üzerine damla damla ilave etmişlerdir. Çökme tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra süzülerek saf su ile yıkanıp 120 °C'de kurutulmuştur. Son olarak 300 °C'de 2 saat kalsine etmişlerdir. Hazırlanan MWCNTs/ZnO'nun karakterizasyonunu TEM ve XRD (Şekil 2.4) ile yapmışlardır.



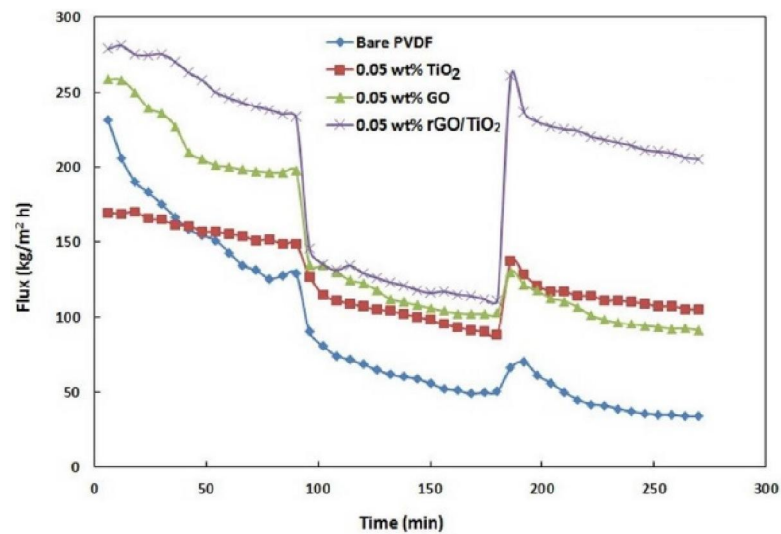
Şekil 2.4. Sentezlenen MWCNTs/ZnO'nun XRD'si (Najafi ve ark., 2014).

Saraya ve ark., (2014) karboksil ve hidroksil grupları ile fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler, polieter sülfon (PES) kullanarak membran hazırlamış ve bu membranla kağıt fabrikası atık suyunun arıtımını çalışmışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüplerdeki karboksil ve hidroksil gruplarından dolayı membranın hidrofiliği artmıştır. Temas açısı ölçümlerinde boş PES membrana göre PES/MWCNTs membranda %18,7 daha az açı ölçmüşlerdir. Saf su akısı kütlice %0,5 MWCNTs katılmasıyla $24,28 \text{ L m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 'den $53,91 \text{ L m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 'e yükselmiştir. Ayrıca reddetme oranı boş PES membranda %15 civarında iken %0,5 MWCNTs katılmasıyla %30 civarına gelmiştir.

Safarpour ve ark., (2014) polivinilidin florit (PVDF), indirgenmiş grafen oksit (rGO), titanyum dioksit (TiO_2) kullanarak faz inversiyon metodu ile ultrafiltrasyon membran hazırlamışlardır. Hazırlanan membranları AFM, SEM, temas açısı ölçümü, porozite, tuz reddetme ve geçirgenlik testleriyle karakterize etmişlerdir. rGO/ TiO_2 'in hidrofilikliğinden dolayı rGO/ TiO_2 /PVDF membran boş PVDF membrana göre daha hidrofilik olmuştur. Kütlece %0,05 rGO/ TiO_2 eklenen membranın saf su akışı boş PVDF membrana göre %54,9 daha fazla olmuştur (Şekil 2.5). Katkılı olan membranın kirlenmeye karşı direnci de boş olan membrana göre daha iyi olduğu bulunmuştur (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. Membranlara göre değişen saf su akışı.



Şekil 2.6. Membranların kirlenme direnci.

Zinadini ve ark., (2014) PES, Polivinil prolidon (PVP) ve Grafen oksit (GO) nanopartikülleri kullanarak kütlece %0,1, 0,5, 0,1 GO içeren membranı faz değiştirme yöntemi ile hazırlamış, bu membranın boya reddetme ve kirlenme özelliğini incelemişlerdir. GO ilavesi ile membranın hidrofilikliği artmıştır. GO katkılı membran %99 seviyesinde boyayı reddetmiştir. Kütlece %0,5 GO içeren membranın hem kirlenmeye karşı direnci hem de boya reddetmesi en iyi sonuçları vermiştir. Ayrıca kirlenmemesi sayesinde membranın tekrardan kullanılabilirliğini belirtmişlerdir.

Xu ve ark., (2014) kütlece %0,0 dan 0,6'ya değişen oranda oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (o-MWCNT) kullanarak PVDF ultrafiltrasyon membran hazırlamışlar. Buldukları sonuçlara göre membran yoğunluğu ve saf su akısı eklenen o-MWCNT miktarıyla artmıştır. Ayrıca membranda sığır serum albümini (BSA) reddetme çalışmaları da yapılmış ve katkılı membranda %90 oranında BSA reddetme görülmüştür.

Vatanpour ve ark., (2014) amin grubu ile fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüplerle (NH₂-MWCNTs) faz değiştirme yöntemi ile PES tabanlı membran hazırlamışlardır. Membran karakterizasyonunu SEM, AFM, temas açısı ve zeta potansiyeli ölçümü ile gerçekleştirmişlerdir. Membranın hidrofilikliği ve saf su akısı ilave edilen NH₂-MWCNTs miktarı ile artmıştır. Kütlece %0'dan %0,045'e saf su akısı 13,6 L/m²s'den 23,7 L/m²s'ye kadar artmıştır. SEM görüntülerine göre membranlar asimetric ve parmak şeklinde yapıya sahiptir. Kütlece %0,045'lik membranda tuz reddetme miktarları: Na₂SO₄ %65, MgSO₄ %45 ve NaCl %20 şeklinde olmuştur. NH₂-MWCNTs ilavesiyle membranda pürüzlülük azalmış, daha fazla negatif yüklü ve daha hidrofilik bir yüzey elde edilmiştir.

Chan ve ark., (2014) fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (f-MWCNTs), polietilen glikol (PEG), ve PVDF kullanarak nano hibrit diyaliz membran hazırlamışlar ve bu membranla üre ve kreatinin giderimi çalışmışlardır. PEG gözenek oluşturucu olarak kullanılmıştır. Bunun yanında PEG f-MWCNTs'nin dökme çözeltisi içerisinde dağılmasını kolaylaştırmıştır. Elde edilen membranlarla %50 civarında üre giderimi ve %20 civarı kreatinin giderimi yapılmıştır. PEG ve f-MWCNTs'nin ilavesi membranın hidrofilikliğini artırmıştır.

Koseoglu-Imer ve ark., (2013) kütlece %0-1 gümüş nanopartikül (AgNP) ve polisülfon kullanarak membran hazırlamışlardır. AgNP ilavesi ile membran pürüzlülüğü azalmış ancak AgNP miktarının artmasıyla pürüzlülükte artma meydana gelmiştir. AgNP ilavesi ile membran daha hidrofilik hale gelmiş fakat AgNP miktarı arttıkça membranın geçirgenliği azalmıştır. Protein ve karbonhidrat ile yapılan filtrasyon deneylerinde %1,0'lik membran protein filtrasyonunda en iyi sonucu verirken, karbonhidrat filtrasyonunda en iyi sonucu % 0,25'lik membran vermiştir. Ayrıca AgNP eklenmesiyle boş membrana göre membrandaki kirlilikte de önemli ölçüde azalma olmuştur.

Alam ve ark., (2013) polieter sülfon (PES) ve Fe₃O₄ nanopartikül kullanarak membran hazırlamış, saf su akısında ve tuz gideriminde boş PES membrana göre iyileşmeleri incelemişlerdir. Farklı derişimlerde Fe₃O₄ nano parçacık içeren membranlar hazırlamışlar kütlece %15 Fe₃O₄ nano parçacık içeren membranın saf su akısı bakımından, kütlece %10 Fe₃O₄ nano parçacık içeren membranın ise tuz giderimi açısından daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Kütlece %10 Fe₃O₄ nano parçacık içeren membran %68 NaCl ve %82 MgSO₄ giderimi yapmıştır. Ayrıca Fe₃O₄ nanopartikül ilavesi membranın daha hidrofilik olmasını sağlamıştır.

Ma ve ark., (2013) karboksil ve hidroksil grupları ile fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler ve PVDF kullanarak faz değiştirme yöntemiyle ultrafiltrasyon membranlar hazırlamıştır. MWCNTs oranı kütlece %0,2 ile %2 arasında değişen oranlarda hazırladıkları membranlarda saf su akısında ve BSA reddetmede yüksek oranda iyileşme görmüşlerdir. MWCNTs eklenen membranların daha fazla gözeneğe, hidrofiliğe ve pürüzlülüğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. %1'lik MWCNTs eklenmesiyle saf su akısında boş PVDF membrana göre 11 kat artış görülmüştür. Yine %1'lik membranda BSA reddetmede %22,2'lik bir artış gözlemlenmiştir.

Kumar ve ark., (2013) farklı oranlarda titanyum dioksit nanotüp (TiO₂NT) ile katkılanmış kitosan (CS), polisülfon (Psf) membran hazırlamışlardır. Psf/CS/TiO₂NT membran hem Psf/CS hem de Psf membrana göre daha iyi özellikler göstermiştir. Eklenen kitosan hem bir gözenek yapıcı olarak davranmış hem de hidrofiliği artırmıştır. Psf/CS/TiO₂NT membran boş Psf membrana göre 2-3 kat daha fazla su akısına sahip olduğunu gözlemlemişler.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Sentez, karakterizasyon ve performans çalışmalarında kullanılan cihazların listesi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar.

Kullanılan Cihazlar	Temin Edildiği Firma
Manyetik karıştırıcı	Clifton Cerastr
Vakumlu etüv	Wisd
Mikropipet	Brand
Hassas terazi	Denver Instrument
Dead-End filtrasyon hücresi	Sterlitec
Homojenizatör	Bandelin
Sonikatör	Bandelin
Kül fırını	Nabertherm
Casting knife	MTI Corporation
Dijital mikrometre	Mitutoyo
Dijital termometre	Testo
Kronometre	Casio
Kondüktometre	Orion Star
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Hitachi
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	Park Systems
Raman spektroskopisi	Renishaw
Yüzey temas açısı ölçüm cihazı	Biolin Scientific
X-ışını difraktometresi	GNR Analytical Instruments
Termal gravimetrik analiz	Seteram
Saf su cihazı	Millipore

3.2. Kullanılan Kimyasallar

MWCNT/ZnO sentezinde kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2’de verilmiştir. Membran hazırlanmasında ve membran filtrasyon çalışmalarında kullanılan kimyasallar ise Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.2. MWCNT/ZnO sentezinde kullanılan kimyasallar.

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edildiği Firma
Çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)	Merck
Amonyak çözeltisi (NH_4OH)	Merck
COOH ile fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)	US Research Nanomaterials
Polivinil prolidon (PVP)	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.3. Membran hazırlanmasında ve performans çalışmalarında kullanılan kimyasallar.

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edildiği Firma
Polisülfon (PSf)	Sigma-Aldrich
N-metil-2-pirolidon (NMP)	Merck
Sığır serumu albümini (BSA)	Sigma-Aldrich
Sodyum klorür ($NaCl$)	Merck
Sodyum sülfat (Na_2SO_4)	Merck
Magnezyum sülfat ($MgSO_4$)	Merck

3.3. MWCNT/ZnO Sentezi

100 mL'lik behere 0,3212 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ alınıp saf su içerisinde çözülmüştür. Oda sıcaklığında karıştırılırken üzerine standard çözeltisinin 4 kat seyreltilmesiyle hazırlanan amonyak çözeltisinden damla damla ilave edilmiştir. İlave sırasında pH sürekli kontrol edilmiştir. pH değeri 9 civarına geldiğinde üzerine 0,1000 g -COOH ile fonksiyonlandırılmış MWCNT (dış çapı 20-30 nm, uzunluğu 10-30 μm) ve 0,05 g PVP (10000 Da) ilave edilmiştir (Guo ve ark., 2007). 1 saat homojenizatör ile ultrasonikasyona tabi tutulduktan sonra 50 °C'de 2 saat ve oda sıcaklığında da 3 saat karıştırılmıştır. Sonra süzülüp 55 °C'de vakumda kurutulmuştur. Kül fırınında 300 °C'de 2 saat kalsinasyon yapılmıştır. Başlangıç maddelerinden ortamda kalan olmaması için soğutulup bol su ile yıkanarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen MWCNT/ZnO nanopartikülleri tekrar 55 °C'de vakumda kurutulmuş ve X-ışını difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir.

3.4. Kompozit Membranın Hazırlanması

İçerisinde MWCNT/ZnO olmayan PSf membran hazırlanırken öncelikle 8,2 g NMP 50 mL'lik şişeye tartılarak konulmuştur. Üzerine daha önceden tartılıp hazırlanan

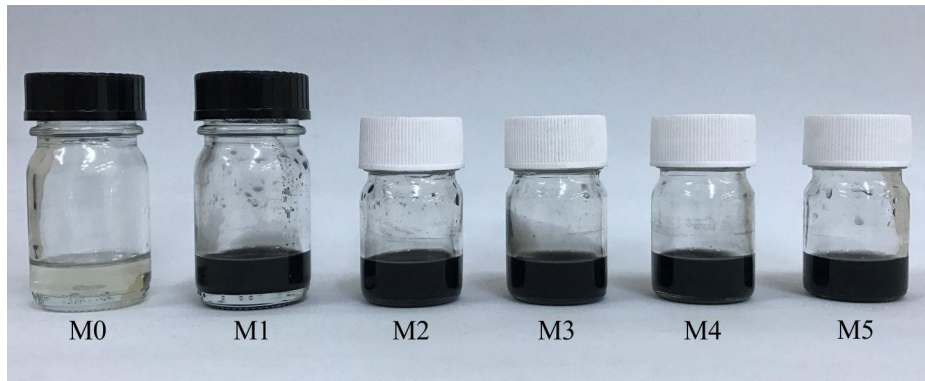
1,8 g PSf eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda karışım sonikasyon banyosuna konularak hava kabarcıklarının çıkması için 20 dk bekletilmiştir. Daha sonra karışım dökmek için dinlenmek üzere 48 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

İçerisinde MWCNT/ZnO olan membran hazırlanırken öncelikle 8,2 g NMP ve 0,0116 g MWCNT/ZnO eklenmiştir. MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin çözücü içerisinde dağılması için 10 dakika homojenizatör ile ultrasonikasyona tabi tutulmuştur. Üzerine 1,8 g PSf eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Miktarlar %0,5 MWCNT/ZnO içeren membranlar için verilmiştir. MWCNT/ZnO yüzdesi polimer miktarına göre hesaplanmıştır. Karıştırma sonunda karışım sonikasyon banyosuna konularak hava kabarcıklarının çıkması için 20 dk bekletilmiştir. Daha sonra karışım dökmek için dinlenmek üzere 48 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir (Kumar ve Ulbricht, 2013). Dökme çözeltileri şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Hazırlanan dökme çözeltileri içerisine konulan malzemelerin kütlece yüzde derişimleri ve hazırlanan membranlar Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Hazırlanan membranların bileşimleri.

Membran	PSf	NMP	MWCNT/ZnO	MWCNT
M0	%18	%82	-	-
M1	%18	%82	-	%0,5
M2	%18	%82	%0,1	-
M3	%18	%82	%0,5	-
M4	%18	%82	%0,7	-
M5	%18	%82	%1,0	-



Şekil 3.1. Hazırlanan dökme çözeltileri.

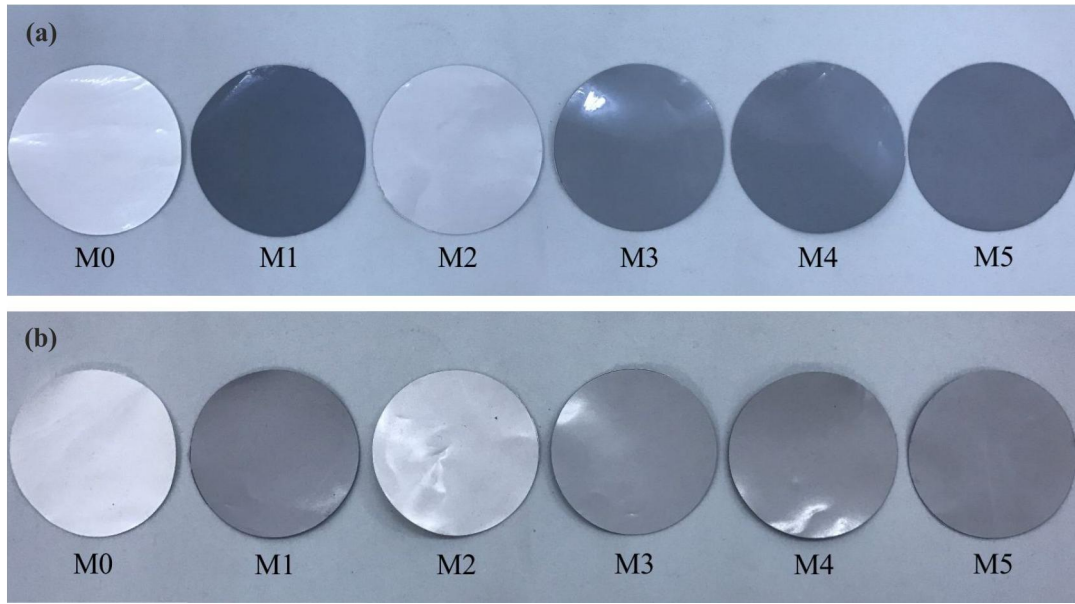


Şekil 3.2. Membranın cam üzerine dökülmesi.

Membranları hazırlamak için faz değiştirme yöntemi kullanılmıştır. Yukarıda belirtildiği şekilde önceden hazırlanan dökme çözeltisi temiz bir cam üzerine dökülmüştür. Dökme çözeltisinin kalınlığı 200 μm olacak şekilde casting-knife ile cam üzerinde çekilmiştir (Şekil 3.2). Sonra 30 saniye beklenip 20 °C'deki çöktürme (su) banyosuna daldırılmıştır (Şekil 3.3). 10 dakika birinci su banyosunda faz değişiminin gerçekleşmesi için bekletilmiştir. Daha sonra membran birinci su banyosundan çıkartılarak oda sıcaklığında olan ikinci bir su banyosuna konulmuş, burada faz değişiminin tamamlanması için 24 saat bekletilmiştir. İkinci saf su banyosundan çıkartılan membran kurutulmak üzere oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Membranlar karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere Şekil 3.4'te görüldüğü gibi uygun şekilde kesilmiştir.



Şekil 3.3. Çöktürme (su) banyosuna daldırılan membran.



Şekil 3.4. Kesilmiş membranların (a) üst ve (b) alt tarafının görüntüsü.

3.5. Membran Karakterizasyonu

Hazırlanan membranların karakterizasyonunu yapmak için aşağıda belirtilen çalışmalar yapılmıştır.

3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan membranlardan enine kesit alınarak membran morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Membranlardan daha iyi görüntü alabilmek için membranlar Pt ile kaplanmıştır.

3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Hazırlanan membranların yüzey görüntüleri ve ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) AFM kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri farklı bölgelerden ölçülerek ortalama değer alınmıştır.

3.5.3. Raman Spektroskopisi

Hazırlanan kompozit membranlarda MWCNT ve MWCNT/ZnO'nun varlığını göstermek için Raman Spektroskopisi ile Raman kaymaları belirlenmiştir. Membranların rastgele farklı bölgelerinden ölçüm yapılmıştır.

3.5.4. Temas Açısı Ölçümü

Hazırlanan membranların hidrofilik karakterlerini belirlemek için kuru membran yüzeyine bir damla (5µl) su damlatılarak 10 saniye boyunca temas açıları ölçülmüştür. Ölçümler en az üç defa yapılarak ortalama değer hesaplanmıştır.

3.5.6. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan membranların termal gravimetrik analizleri için 8-9 mg numuneler alınarak oda sıcaklığından başlanarak dakikada 10 °C'lik artışla 800 °C'ye kadar çökülmüş ve sıcaklığa karşı kütle kaybı belirlenmiştir.

3.5.7. Su akısı

Saf su akısı ölçümleri ve tuz reddetme çalışmalarında aktif membran alanı 0,00146 m² olan Sterlitec HP4750 markalı dead-end filtrasyon hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.5). Membranların performansını belirlemek için saf su akısı ölçümleri yapılmıştır. Membranlar öncelikle 6 bar basınçla 30 dk sıkıştırılmıştır. Daha sonra 3 bar basınçla çalışmalara devam edilmiştir. 60 dakika boyunca süzöntü olarak toplanan saf suyun miktarı kütle olarak ölçülüp, akı hesapları için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Zinadini ve ark., 2014):

$$J = \frac{M}{A \Delta t}$$

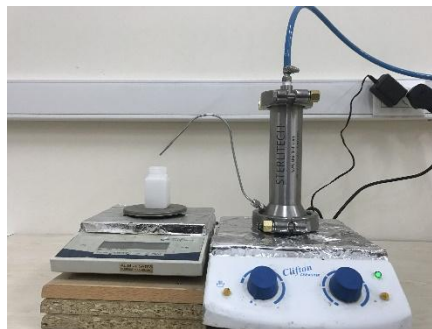
Bu formülde;

J: Su akısını (kg/m²sa)

M: Suyun kütlesini (kg)

A: Aktif membran alanını (m²)

Δt :ölçüm zamanını (sa) ifade etmektedir.



Şekil 3.5. Çalışmalarda kullanılan dead-end filtrasyon hücresi.

3.5.8. Gözeneklilik

Toplam porozite hesaplaması gravimetrik yöntem kullanılarak yapılmıştır. Porozitenin hesaplaması için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Zinadini ve ark., 2014):

$$\varepsilon = \frac{\omega_1 - \omega_2}{A \times l \times d_w}$$

Bu formülde;

ε : Toplam poroziteyi

ω_1 : Islak membran kütesini (g)

ω_2 : Kuru membran kütesini (g)

A : Aktif membran alanını (cm²) ifade etmektedir.

l : Membran kalınlığını (cm)

d_w : Suyun yoğunluğunu (g/cm³) ifade etmektedir.

Ölçümler üçer kez yapılarak ortalama değer hesaplanmıştır.

3.5.9. Tuz Reddetme Çalışması

Membranların tuz reddetme performansını belirlemek için NaCl, Na₂SO₄ ve MgSO₄ tuzlarının 1000 pmm'lik çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerle çalışmalar yapılmıştır. Membranlar öncelikle 6 bar basınçla 30 dk sıkıştırılmıştır. Daha sonra 3 bar basınçla çalışmalara devam edilmiştir. 60 dakika boyunca süzüntü olarak toplanan süzüntü miktarı kütle olarak ölçülerek akı hesaplanmış, süzüntü içerisindeki tuz miktarları da iletkenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. İletkenliğe karşı derişim ile çizilen kalibrasyon grafiğinden derişimler bulunarak aşağıdaki formülle tuz reddetme oranı hesaplanmıştır (Zinadini ve ark., 2014):

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

Bu formülde;

R : Reddetme yüzdesini

C_p : Besleme fazının derişimini

C_f : Süzüntü fazının derişimini ifade etmektedir.

Ölçümler üçer kez yapılarak ortalama değer hesaplanmıştır.

3.5.10. Kirlenme Çalışmaları

Kirlenme çalışmalarında membrandan 60 dk saf su geçirildikten sonra kirletici materyal olarak 60 dk 500 ppm derişiminde sığır serumu albümini (BSA) geçirilmiştir. Daha sonra membranlar 20 dk saf su ile yıkanarak ve 60 dakika saf su geçirilerek çalışma tamamlanmıştır. Bu işlemlerdeki akı hesaplamaları yapılarak akı geri kazanım oranı (flux recovery ratio, FRR), toplam kirlenme oranı (total fouling ratio, R_t), tersinir kirlenme oranı (reversible fouling ratio, R_r) ve tersinmez kirlenme oranı (irreversible fouling ratio, R_{ir}) aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır (Zinadini ve ark., 2014).

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

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

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

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

Bu formüllerde;

J_p : BSA geçişi sırasındaki akıyı ($\text{kg/m}^2\text{sa}$)

$J_{w,1}$: İlk saf su akısını ($\text{kg/m}^2\text{sa}$)

$J_{w,2}$: BSA çözeltisi geçirildikten sonra temizlenmiş membranın saf su akısını ($\text{kg/m}^2\text{sa}$) ifade etmektedir.

Ölçümler üçer kez yapılarak ortalama değer hesaplanmıştır.

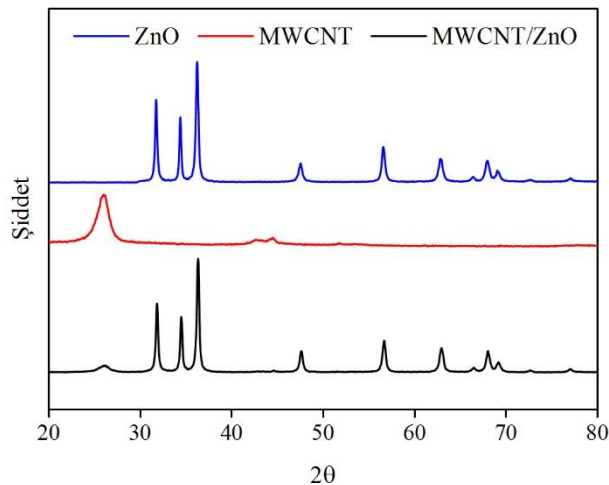
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Nanopartikül ve Membranların Karakterizasyonu

Çalışmada sentezlenen MWCNT/ZnO nanopartiküllerin karakterizasyonu XRD ile yapılmıştır. Bu nanopartiküller kullanılarak faz değiştirme yöntemi ile hazırlanan, Çizelge 3.4'te verilen membranların karakterizasyonları Raman, TGA, SEM, AFM, temas açısı ve gözeneklilik ölçümleri ile yapılmıştır.

4.1.1 XRD analizleri

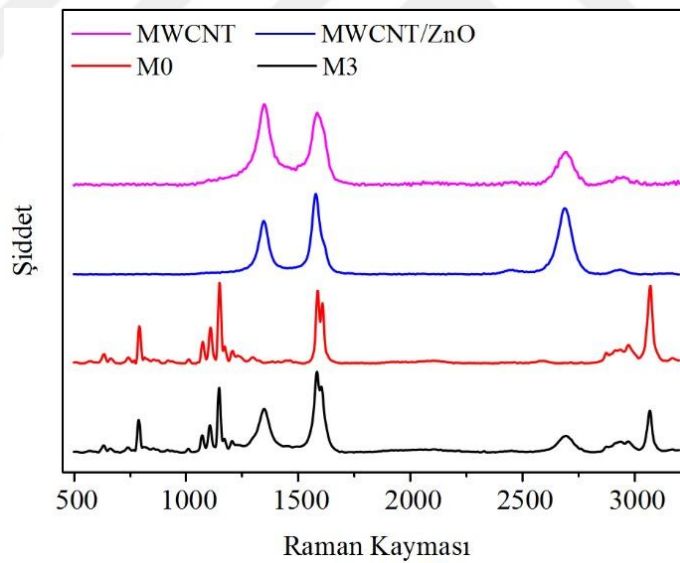
Sentezlenen MWCNT/ZnO nanopartikülleri Şekil 4.1'de verilen XRD sonuçlarıyla karakterize edilmiştir. MWCNT üzerinde kaplı ZnO için (2θ): 31,8; 34,5; 36,4; 47,7; 56,7; 63,0; 66,4; 68,0; 69,2; 72,7 ve 77,1 olarak görünen kırılma açıları ZnO nanopartiküllerin sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) ve (202) düzlemlerine atfedilebilir. 26,5'teki pik, MWCNT'lerin (002) düzlemine atfedilebilir. Şekil 4.1'de ZnO nanopartikül spektrumundaki piklerin ve MWCNT'ye ait 26,5'teki pikin MWCNT/ZnO spektrumunda korunması, MWCNT ve ZnO nanopartikülleri arasındaki bütünleşmeyi kanıtlamaktadır. Elde edilen bu sonuçlar Yari ve Gravand (2015) ve Najafia ve ark., (2014) tarafından bulunan sonuçlarla uyum içerisindedir.



Şekil 4.1. ZnO, MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartiküllerine ait XRD spektrumları.

4.1.2. Raman analizleri

Raman saçılımı, CNT'lerin yüzey ve yapısındaki değişiklikleri belirlemek için güçlü bir tekniktir. MWCNT'lerin Raman spektrumlarında iki grafit piki gözlemlenebilir. Birincisi yaklaşık 1350 cm^{-1} 'de görünen D-bandı piki olup, düzensiz grafit yapıya veya nanotüplerin sp^3 hibritleşmesi yapmış grafitik karbon atomlarına atfedilebilir. Diğeri ise yaklaşık 1600 cm^{-1} 'de görünen G-bandı olup, yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafitin karakteristiği olan zıt yönlerde iki komşu karbon atomunun hareketine atfedilen ve grafitin E_{2g} germe modunun yarılmasına karşılık gelen piktir. Genellikle nanotüplerdeki göreceli derecedeki fonksiyonellik veya kusurlar, D- ve G-bandının şiddet oranı (D/G) ile değerlendirilebilir. MWCNT'lerin D/G şiddet oranının büyük olması oksidize MWCNT'lerin kristal yapısında kusurun ham MWCNT'lerinkinden daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu kusurlara fonksiyonlandırma sırasında konsantre asitin nanotüp yapılarına saldırmasıyla oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşması neden olabilir (Yin ve ark. 2013).



Şekil 4.2. MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin, boş PSf (M0) ve PSf/MWCNT/ZnO (M3) membranlarının Raman spektrumları.

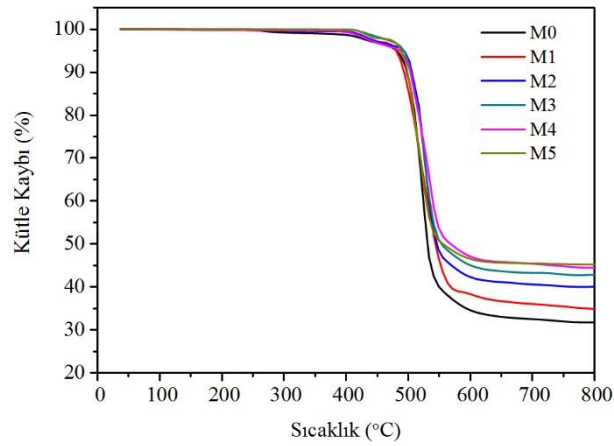
Polimer matriksinde MWCNT/ZnO'nun varlığını kanıtlamak için MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin, boş PSf (M0) ve PSf/MWCNT/ZnO (M3) membranlarının Şekil 4.2'de verilen Raman spektrumları alınmıştır. M3 membranının Raman spektrumu, yukarıda da belirtildiği gibi, karakteristik iki pike sahiptir. Birincisi 1350 cm^{-1} 'de D-bandı ve diğeri 1588 cm^{-1} 'deki PSf'nin G-bandıdır ki bu iki band MWCNT için de karakteristik piklerdir. Yaklaşık 790 , 1151 , 1588 ve 3071 cm^{-1} 'de tipik

PSf pikleri MWCNT/ZnO katkılı membranda da bulunmaktadır (Ionita ve ark., 2014). M3 kompozit membranın Raman spektrumunda hem PSf hem de MWCNT'e ait bantların bulunması kompozit membranda MWCNT/ZnO varlığını açıkça göstermektedir.

Aynı membranın yüzeyindeki farklı yerler için hemen hemen aynı şiddette D-bandı ve G-bandı içeren spektrumlar elde edilmiştir. Bu nedenle, MWCNT/ZnO'ların membranın dış yüzeyi üzerinde var olduğunu ve MWCNT/ZnO dağılımının hemen hemen düzgün olduğunu söyleyebiliriz.

4.1.3. TGA analizi

Polisülfon matrisindeki MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin etkisini gösteren boş PSf ve kompozit membranların termal davranışı Şekil 4.3'te verilmiştir. Membranların termal kararlılığı, numunelerin %3'nun (T_3) bozunma sıcaklığı ve 800 °C'deki malzeme kaybı dikkate alınarak değerlendirilmiştir. MWCNT/ZnO içermeyen PSf membranında, bozunma yaklaşık 441 °C'de başlarken, kompozit membranlarda bozunma sıcaklığı, MWCNT/ZnO içeriği arttıkça yaklaşık 479 °C'ye yükselmiştir. Polimer zincirlerinin parçalanmasına atfedilebilecek bozunma ise 519 °C'den 535 °C'ye yükselmiştir. Yüksek mekanik ve ısı direncine bağlı olarak MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartiküller artan ısı toleransına sahip olduklarından MWCNT/ZnO miktarı arttıkça (%0-1,0) bozunma yüksek sıcaklıklarda meydana gelmiştir. Ayrıca boş PSf membran, analiz sıcaklığı 800 °C'ye ulaştığında kompozit membranlara kıyasla en yüksek malzeme kaybını (%65'ten fazla ağırlık azalması) göstermiştir. Bu nedenlerle, nanotüpler ve polisülfon arasındaki uyumluluk, nanotüplere ZnO katılmasıyla artırıldığından, MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin PSf membranlarının termal stabilitesini artırdığı, bozunma miktarını azalttığı söylenebilir. Bu sonuçlar benzer çalışmalarla uyum içindedir (Shah ve Murthy, 2013; Mallakpour ve Zadehnazari, 2014; Mahlambi ve ark., 2014).



Şekil 4.3. Membranlar için termogravimetrik eğriler.

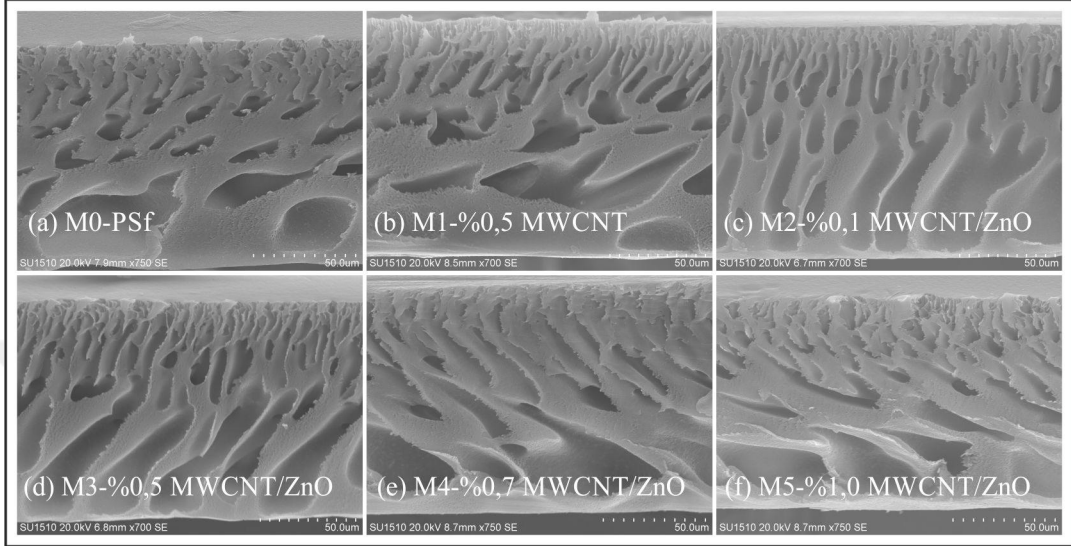
4.1.4. SEM analizi

Boş PSf ve kompozit membranların kesitsel morfolojileri SEM görüntüleme ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi membranlar yoğun üst katman ve makro boşluklu alt tabakadan oluşan anizotropik veya asimetric yapıdadır. Benzer çalışmalarda (Sianipar ve ark., 2016; Zinadini ve ark., 2017) olduğu gibi, gözenekli alt tabaka, seçici üst tabakanın hemen altından membranın alt yüzeyine uzanan büyük parmak benzeri boşluklar veya makro boşluklar içermektedir. Membranların üst tabakası akışı sınırlamakta ve reddetmeyi belirlemektedir (Shen ve ark., 2012).

Faz değiştirme yöntemiyle hazırlanan asimetric membranların morfolojileri, sistemin kinetik ve termodinamik özelliklerinden büyük ölçüde etkilenir ve MWCNT/ZnO nanopartikül ilavesi bu iki faktörü de etkiler. ZnO'nun hidrofilikliği, polimerin çökmesi sürecinde çözücü (DMF) ve çözücü olmayan (su) madde arasındaki değişim hızını artırabilir, bu nedenle daha büyük boşluklu kanalların oluşturulmasına yol açar (Alhoshan ve ark., 2013). Makro boşluklar, polimer çözeltisinin polimerce nispeten fakir olan veya çözücü bakımından zengin olan bölümünü temsil eder (Mulder, 1996).

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin eklenmesiyle, kompozit membranlardaki gözenek miktarı artmaktadır. Ayrıca, alt katmanda, modifiye membranlardaki makro boşluk hacmi özellikle de ağırlıkça % 0,5 MWCNT/ZnO içeren membrana kadar daha büyük gibi görünmektedir ve bundan sonra azalmaktadır. Bu olgunun nedeni yüksek MWCNT/ZnO içeriğine sahip membranlarda MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin bir araya toplanarak yığılmaya daha eğilimli olması olabilir. Ayrıca,

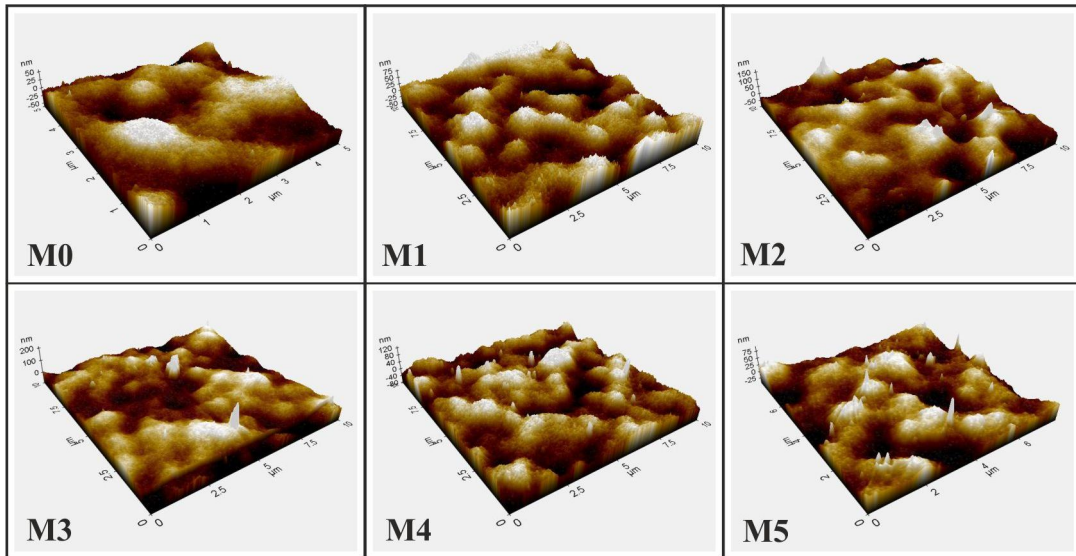
MWCNT/ZnO miktarı arttığında, polimerik çözeltinin viskozitesi de artar. Viskozite değerleri tam olarak ölçülmemesine rağmen, nanopartiküllerin eklenmesiyle polimerik çözeltinin viskozitesindeki artış görsel olarak tespit edilebileceği benzer çalışmalarda rapor edilmiştir (Vatanpour ve ark., 2012).



Şekil 4.4. Membranların SEM görüntüleri.

4.1.5. AFM analizi

Şekil 4.5'te verilen membranların AFM görüntüleri ve Çizelge 4.1'de verilen membranların üst yüzeyinin ortalama pürüzlülük (R_a) değerlerinden de görüldüğü gibi membrana MWCNT ilavesi ve MWCNT/ZnO ilavesindeki artış pürüzlülük artışına neden olmuştur. Bu sonuçlar benzer başka çalışmalarla uyum içindedir (Li ve ark., 2007). Yüzey pürüzlülüğündeki artışın, adsorpsiyon bölgelerindeki artma ile membranın kirlenme önleyici özelliklerini azaltabileceği yaygın olarak bildirilmesine rağmen (Rana ve Matsuura, 2010; Razmjou ve ark., 2011) diğer taraftan PSf'ye hidrofilik MWCNT/ZnO'nun eklenmesi, membranın hidrofilikliğini ve kirlenme önleyici özelliğini artıracaktır. Hidrofilikliğin artması daha baskın olduğunda, kirlenme önleyici özellikleri artar ancak pürüzlülük hidrofilikliğe baskın gelince azalır (Bidsorkhi ve ark., 2016).



Şekil 4.5. Membranların AFM görüntüleri.

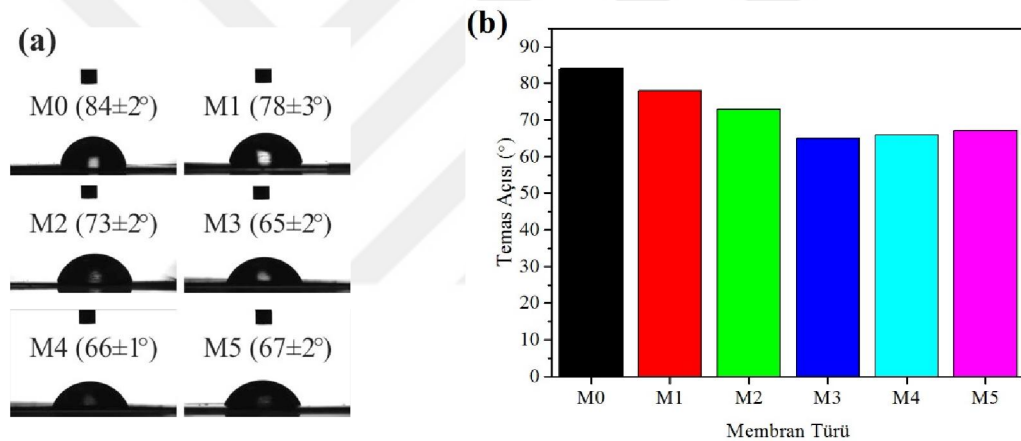
Çizelge 4.1. Membranların ortalama pürüzlülük değerleri.

Membran	Pürüzlülük, Ra(nm)
M0 (PSf)	7,97
M1 (PSf/MWCNT %0,5)	8,93
M2 (PSf/MWCNT/ZnO %0,1)	11,02
M3 (PSf/MWCNT/ZnO %0,5)	12,05
M4 (PSf/MWCNT/ZnO %0,7)	15,25
M5 (PSf/MWCNT/ZnO %1,0)	17,57

4.1.6. Temas açısı ölçümleri

Membranın performansı ve kirlenmeye karşı kabiliyetini önemli derecede etkileyen özelliklerden biri de yüzey hidrofiliğidir. Azalan temas açısı, membrana katılan nanopartiküllerin yüksek hidrofilik özelliklerinden kaynaklanan hidrofilitedeki artışı gösterir (Zinadini ve ark., 2017). Faz inversiyon sürecinde, kompozit membranların üretimi sırasında hidrofik nanopartiküller, arayüz enerjisini azaltmak için dökme çözeltisinde bulunur ve kendiliğinden membranın üst tabakasına doğru hareket eder. Bu göç MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartiküllerinin membranın üst yüzeyini düzenleyerek membranın hidrofilitesinin artmasına neden olmaktadır (Vatanpour ve ark., 2011).

Şekil 4.6'dan görülebileceği gibi, MWCNT ve ZnO kaplı MWCNT'lerin membranlara katılmasıyla hazırlanmış membranların suyla temas açısı, polimer matrisinde artan nanopartikül miktarı ile azalmıştır. Boş PSf (M0) membranda 84° olan temas açısı membrana %0,5 MWCNT ilavesiyle (M1) 78° 'e düşmüş, aynı miktarda MWCNT/ZnO ilavesiyle 65° 'e düşmüştür. Bu sonuç, Zinadini ve ark. (2017) ve Shah ve Murthy (2013) tarafından yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir. MWCNT/ZnO ilavesinin %0,5'in üzerine çıkmasıyla temas açısında dolayısıyla hidrofilitikte önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum nanopartikül miktarının belirli bir değerinden sonra, bir araya toplanmasıyla yüzeye yeterince göç edemedikleri ve dolayısıyla hidrofilitiğe daha fazla katkıda bulunamadıkları şeklinde yorumlanabilir. Sonuç olarak, MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartikülleri membran yüzeylerinin hidrofilitikliğini arttırmada önemli bir rol oynamaktadır.

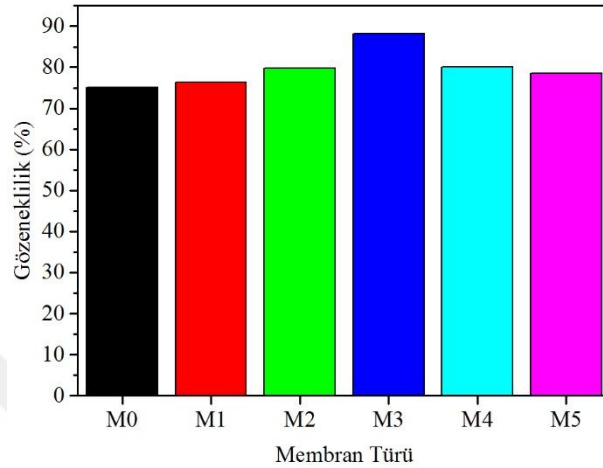


Şekil 4.6. Membranların; (a) temas açısı görüntüleri ve (b) nanopartikül miktarıyla temas açısı değişimi.

4.1.7. Gözeneklilik

Kompozit membranların gözenekliliği M0, M1, M2, M3, M4 ve M5 membranları için sırasıyla %75,1; %76,3; %79,7; %88,2; %80,1 ve %78,5 olarak bulunmuştur (Şekil 4.7). Bu sonuçlar, polimer matrisine katılan nanomalzeme miktarı arttıkça gözenekliliğin arttığı ve MWCNT/ZnO miktarının %0,5'in (M3) üzerine çıkmasıyla yeniden azalmaya başladığını göstermiştir. Genellikle, membran gözenekliliği, faz inversiyon işlemi sırasında polimer çözeltisinin kütle transferine bağlıdır (Hong ve He, 2014). Membran porozitesi nanopartiküllerden gelen hidrofilitik fonksiyonel gruplar, çözücü ve çözücü olmayan madde arasındaki değişim hızını artırarak membran oluşum sürecini hızlandırarak membranların gözenekliliğinin

artmasına neden olacaktır (Chung ve ark., 2017). Nanomalzemelerin miktarının artması, dökme çözeltisinin viskozitesinin artmasını, nanomalzemelerin bir araya toplanarak yığılmaya daha eğilimli olmasını sağladığından membranın gözeneklerinin tıkanmasına dolayısıyla daha yoğun ve daha az gözenekli bir membran yapısının oluşmasına neden olmaktadır (Hoşda ve Vankelecom 2015).



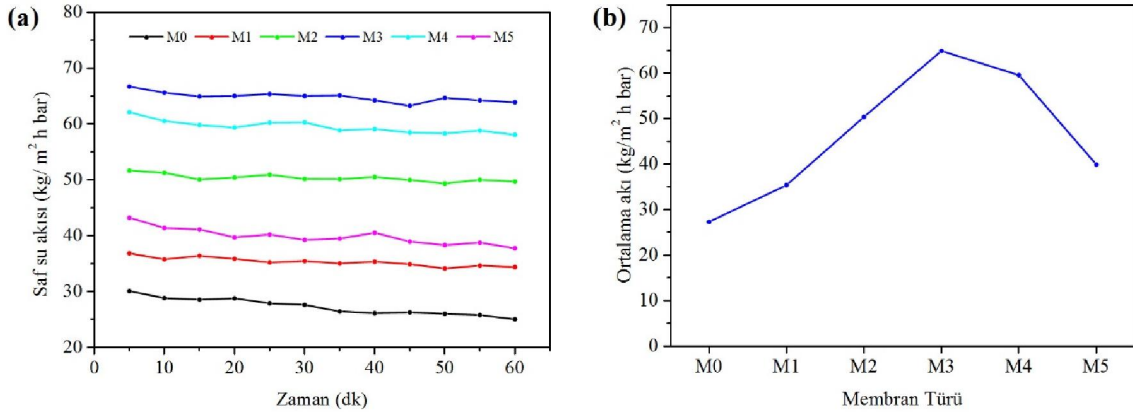
Şekil 4.7. Membranların gözeneklilik sonuçları.

4.2. Membranların Performansları

ZnO (Alhoshan, ve ark., 2013) ve MWCNT (Yin, and Deng, 2015) nanopartiküllerinin polimerik membranlara inorganik dolgu maddesi olarak dahil edilmeleri geçirgenliğini, tuz reddetmesini ve kirlenmeye karşı direncini önemli ölçüde kontrol eden fiziksel/kimyasal özellikleri ayarlamak için kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu özellikleri iyileştireceği düşüncesiyle MWCNT'ler ZnO nanopartiküller ile dekore edilerek hazırlanan kompozit membranların bu özelliklerinde aşağıda açıklandığı gibi iyileşme sağlanmıştır.

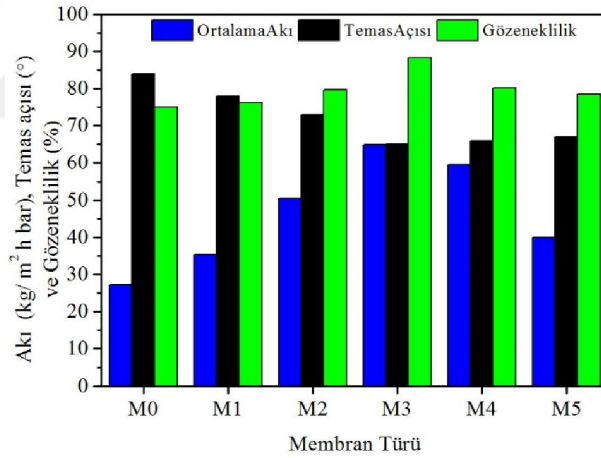
4.2.1. Su akısı

Membranların su akısının zamanla değişimi ve ortalama akının membran bileşimine bağlı olarak değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu sonuçlar MWCNT katkılı membranın su akısının boş PSf membrandan ve MWCNT/ZnO katkılı membranların su akısının da MWCNT katkılı membrandan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca MWCNT/ZnO miktarının artmasıyla akı %0,5'e (M3) kadar artarken bu miktardan sonra azalmaya başlamıştır.



Şekil 4.8. Membranların 3 bar'da (a) saf su akılarının zamanla değişim ve (b) ortalama akının membran bileşimiyle değişimi.

Membranların akısı temel alınarak değerlendirilen su geçirgenliğindeki değişim, temas açısı ve gözeneklilik göz önünde bulundurularak açıklanmaya çalışılmıştır. Temas açısı membran hidrofobikliği veya hidrofilikliği için önemli bir göstergedir. Ayrıca gözeneklilikteki artış da akıyı artırmaktadır. Her üç sonuç arasındaki ilişki Şekil 4.9'da görsel olarak verilmiştir.



Şekil 4.9. Membranların 3 bar'da saf su akılarının temas açısı ve gözenekliliğe bağlı olarak değişimi.

Membranların saf su akısı yüzeyin hidrofilikliğine bağlı olarak değişmektedir. Su akısı ve membran yüzey hidrofilikliği arasında yakın bir ilişki olduğu bilinmektedir (Zinadini ve ark., 2017). Genelde, yüzeyin güçlü hidrofilik yapısı iyi geçirgenliğe neden olmaktadır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, MWCNT ve ZnO/MWCNT katkılı membranların saf su akısı, boş PSf (M0) membrana kıyasla iyileşmiştir. Ayrıca, ZnO/MWCNT katkılı membranların saf su akısının, MWCNT (M1) katkılı membrana kıyasla daha yüksek olması, geçirgenliğine katkıda bulunan hidrofilik nanopartiküllerin membrandaki rolünü ortaya çıkaran önemli bir sonuçtur.

Sonuçlar, MWCNT/ZnO miktarının %0,5 olduğunda saf su akısının maksimum hıza (64,9 kg/m²h) sahip olduğunu göstermiştir. Bu değerden sonra temas açısı yani hidrofilitiği hemen hemen aynı kalmasına rağmen saf su akısında düşme meydana gelmiştir. Bu, membran performansını artırmada MWCNT/ZnO partiküllerinin önemini belirten ilginç bir sonuçtur. Bu davranış, azalan gözenekliliğe veya nanopartiküllerin kuvvetli van der Waals etkileşimi nedeniyle bir araya toplanarak yığılması sonucu oluşabilecek membran gözeneklerinin tıkanmasına atfedilebilir. Bu sonuçlar Zinadini ve ark. (2017), Khalid ve ark. (2016) ve Vatanpour ve ark. (2011) tarafından bulunan sonuçlarla uyum içerisindedir. Ayrıca, MWCNT/ZnO miktarı %0,5'ten yüksek olduğunda, dökme çözeltisinin viskozite artışı, ortalama gözenek yarıçapının ve membranın gözenekliliğinin düşmesine ve saf su akısında bir azalmaya neden olduğu düşünülebilir (Qiu ve ark., 2009).

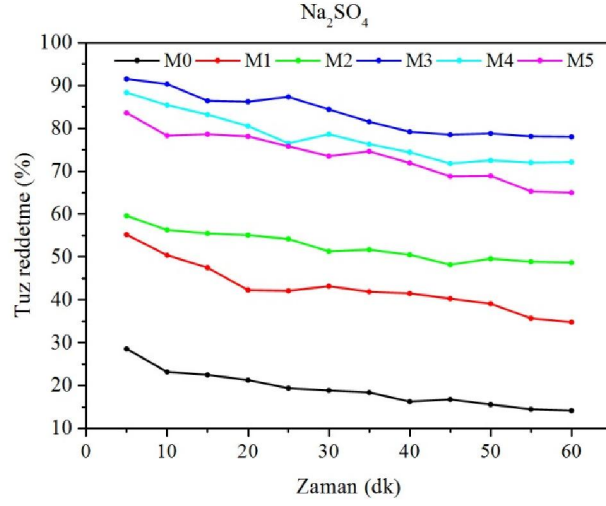
4.2.2. Tuz reddetme

Nanofiltrasyon membranlarının ayırma kabiliyetini test etmek için kullanılan klasik metot, gerçek ayırma işlemi ile uyum içerisinde olan, tuz reddetme testleridir. Çeşitli bileşimlerdeki model tuz çözeltileriyle reddetme testleri, membran ayırma özelliklerinin genel bir eğilimini vermektedir (Vatanpour ve ark., 2012).

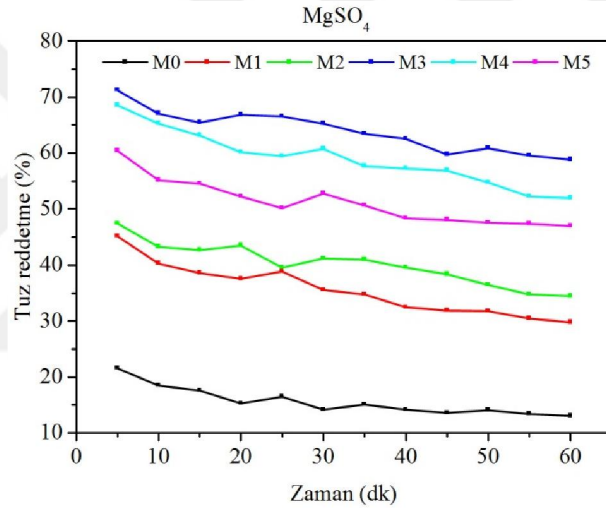
1000 ppm NaCl, Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltileri ile 1 saat süreyle gerçekleştirilen tuz reddetme ölçüm sonuçları Çizelge 4.2 ve Şekil 4.10-12'de verilmiştir. Kompozit membranların reddetme yetenekleri, boş PSf (M0) membrana göre yüksek olmakla beraber MWCNT/ZnO nanopartikül miktarının artmasıyla %0,5'e (M3) kadar atarken bu miktardan sonra azalmıştır.

Çizelge 4.2. Membranların saf su akısı ve tuz reddetme ölçüm sonuçları.

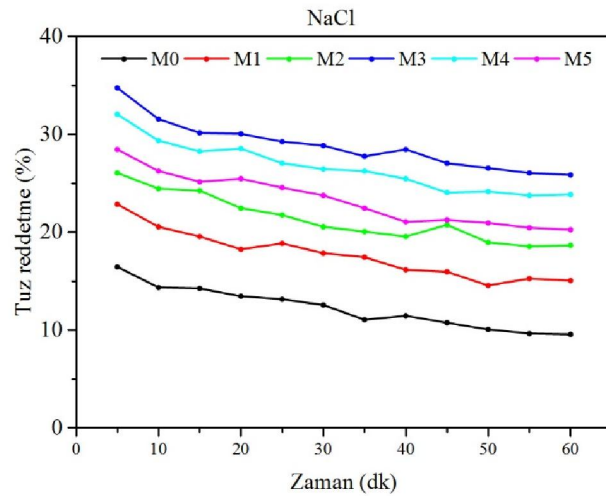
Membran	Saf su akısı (kg/m ² sa bar)	Tuz reddetme oranları (%)		
		Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	NaCl
M0 (PSf)	27,3	19,1	15,6	12,3
M1 (PSf/MWCNT %0,5)	35,4	42,8	35,6	17,7
M2 (PSf/MWCNT/ZnO %0,1)	50,4	52,5	40,2	21,4
M3 (PSf/MWCNT/ZnO %0,5)	64,9	83,4	64,0	28,9
M4 (PSf/MWCNT/ZnO %0,7)	59,6	77,6	59,1	26,6
M5 (PSf/MWCNT/ZnO %1,0)	39,9	73,5	51,2	23,4



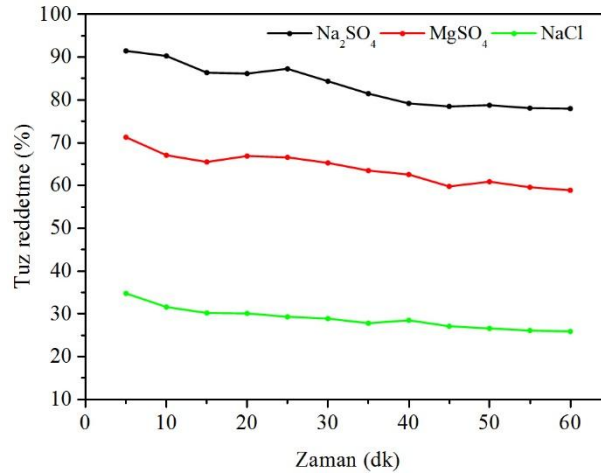
Şekil 4.10. Membranların Na_2SO_4 reddetme oranlarının zamanla değişimi.



Şekil 4.11. Membranların MgSO_4 reddetme oranlarının zamanla değişimi.



Şekil 4.12. Membranların NaCl reddetme oranlarının zamanla değişimi.



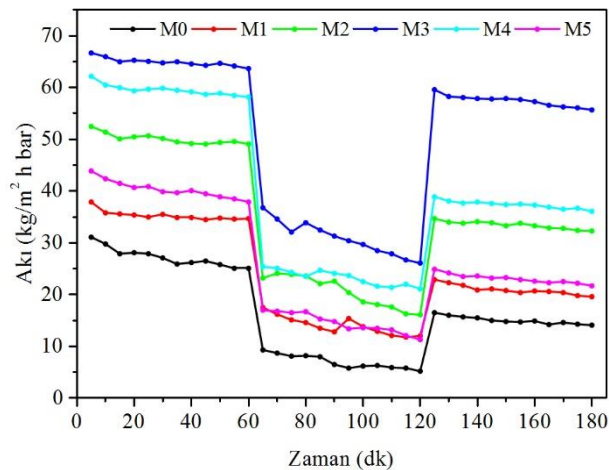
Şekil 4.13. %0,5 MWCNT/ZnO içeren M3 membranı için üç tuzun reddetme oranının zamanla değişimi.

Çalışmada hazırlanan tüm membranlar için tuz reddetme oranının $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl}$ sırasında olduğu belirlenmiştir. En yüksek reddetmeye sahip %0,5 MWCNT/ZnO içeren M3 membranı için üç tuzun reddetme oranı karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13'te verilmiştir. İki değerlikli anyon olan SO_4^{2-} için reddetme oranı en yüksek bulunurken, iki değerlikli katyonun (Mg^{2+}) varlığı, sülfat anyonunun reddedilmesini azaltmıştır. Tek değerlikli iyon çifti içeren NaCl için en düşük reddetme elde edilmiştir. MWCNT'deki karboksil gruplarının varlığı ve ZnO'nun yüksek hidrofilikliği çökme sırasında MWCNT'lerin (M1 için) MWCNT/ZnO'ların (M2-M5 için) membranın yüzeyine göç etmesinden dolayı membran yüzeyine yerleşme eğilimi yüksek olacağından, Donnan dışlama mekanizmasının geliştirilmesi ile iyon reddini artırabilir (Vatanpour ve ark., 2011). Sulu bir çözeltiyle temas eden membranlar, yüklü çözünen maddelerin elektrostatik iticiliğine neden olan, yüzey fonksiyonel grupların ayrışması veya çözeltilerden iyonların adsorpsiyonu yoluyla elektrik yükü elde ederler (Elimelech ve ark., 1994). İyonların yük dışlaması, membranın yüküne, iyonik kuvvetine ve iyonların değerliğine bağlıdır (Nilsson ve ark., 2008). Asitle muamele edilmiş MWCNT'ler yüksek negatif Zeta potansiyeline sahiptir (Choi ve ark., 2007). Hazırlanan MWCNT/ZnO membranlarının negatif yüklü olduğu varsayılırsa, Na_2SO_4 için yüksek reddetme ve NaCl için daha düşük reddetme sonucunun elde edilmesi Donnan dışlama modelini kabul etmiş oluruz. Bu bilgiler ışığında, tuz reddetme sonuçları, MWCNT/ZnO nanopartikülleri içeren membranların davranışının negatif yüklü Donnan dışlama mekanizması olarak sınıflandırılabilirliğini göstermiştir. Bu sonuçların benzer çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Vatanpour ve ark., 2012; Daraei ve ark., 2013; Vatanpour ve ark., 2014; Saranya ve ark., 2014).

4.2.3. Kirlenmeye karşı direnç

Kirlenme çok kompleks bir olay olup, moleküller ve membran yüzeyi, çözelti ve polimerin iyonik kuvveti, pH ve membran morfolojisi arasındaki etkileşimlerden etkilenir (Kang ve ark., 2007). Bu parametrelerin ayarlanması, membran kirlenmesini çözmek için önemlidir. Kirlenme, membran yüzeyinde bir kek/jel tabakası oluşumu ve/veya membran yüzeyinde veya membran gözenekleri içinde adsorpsiyon nedeniyle oluşabilir. Ayrıca membran yüzey davranışı, kirlenmede önemli bir rol oynamaktadır. Membran kirlenmesi esas olarak membran yüzeylerinin hidrofobik davranışı yanında yüzey pürüzlülüğünden de kaynaklanır.

Boş PSf (M0) ve nanopartiküllerle modifiye edilmiş (M1-M5) nanofiltrasyon membranlarının kirlenmeye karşı (antifouling) performansı, 500 ppm BSA çözeltisi ile kirlenme sonrasında akı geri kazanım oranı (flux recovery ratio, FRR) ve direnç parametreleri hesaplanarak analiz edilmiştir. Direnç parametreleri toplam kirlenme oranı (total fouling ratio, R_t), tersinir kirlenme oranı (reversible fouling ratio, R_r) ve tersinmez kirlenme oranı (irreversible fouling ratio, R_{ir}) olmak üzere üç parametreden oluşur. Filtrasyon işlemi sırasında oluşan direnç membranın kirlenmesine atfedilebilir (Vatanpour ve ark., 2012).



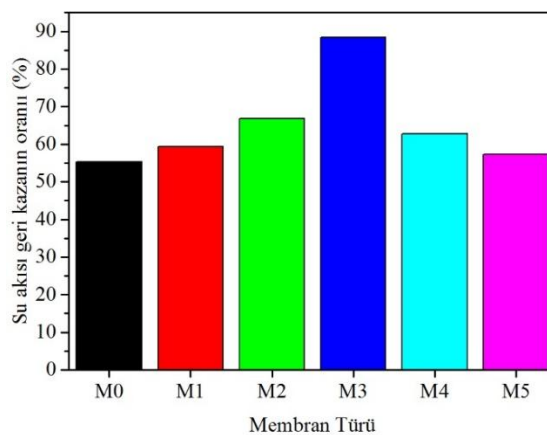
Şekil 4.14. Üç aşamada gerçekleştirilen kirlenme çalışmasının zamana karşı akı değişimi.

BSA çözeltisi filtrasyonundaki ile bundan önceki ve sonraki saf su akılarının zamanla değişimi Şekil 4.14'de verilmiştir. Akı düşüşü, modifiye edilmemiş PSf (M0) membranı için en yüksek değerde elde edilmiştir. BSA çözeltisinin saf su ile değiştirilmesinden sonraki sonuçlar, PSf membranının saf su akısının ciddi ölçüde azaldığını göstermiştir. Bu da membranların kirlenmesi anlamına gelmektedir.

MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartikülleri katkılı membranlar için akıdaki bu azalma daha düşük oranda gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar nanopartiküllerin kirlenmeyi önlemedeki rolünü açıkça ortaya koymaktadır.

BSA filtrasyonundaki akı düşüşüne, konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi olmak üzere iki ana faktör etki edebilir. Konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyi üzerinde yüksek karıştırma hızı ile azaltılabilir. BSA çözeltisi, deneylerde 300 devir/dakika hızında karıştırıldığından, konsantrasyon polarizasyonu ihmal edilebilir. Bu nedenle, membran yüzeyindeki veya gözeneklerdeki protein moleküllerinin adsorpsiyonu veya biriktirilmesinden kaynaklanan membran kirlenmesi akı düşüşünde en önemli faktör olacaktır.

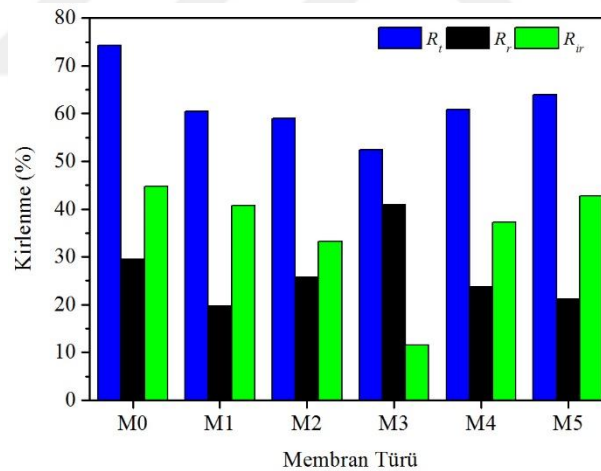
FRR'nin yüksek olması membran için kirlenmeye karşı direncinin büyük olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.15'te verilen akı geri kazanım oranları, modifiye membranların geri kazanım özelliklerinin arttığını açıkça göstermektedir. Boş PSf (M0) membranının *FRR*'sinin (%55,2) kompozit membranlar için elde edilen *FRR*'lerden (%57'den fazla) daha düşük olarak bulunmuştur. Bu sonuç modifiye membranların kirlenmeye karşı dirençlerinin boş PSf membrandan daha yüksek olduğunu göstermektedir. En yüksek *FRR* (%88,4) değeri, MWCNT/ZnO miktarı %0,5 olan M3 membranı için elde edilmiştir. Hazırlanan membranların *FRR*'sinin, %0,5 MWCNT (M1) ve %0,5 MWCNT/ZnO (M3) karıştırılması ile, MWCNT'lerinin yüzeyinin ZnO nanopartikülleri ile kaplanması, hazırlanan yeni nanokompozit membranın kirlenmeye karşı direnç özelliklerinin geliştirilmesine neden olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte, membran bileşimindeki MWCNT/ZnO içeriğinin %0,5'ten sonra artması, *FRR*'nin azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.15. Membranların BSA kirlenmesinden sonra su akısı geri kazanım oranları.

Membran kirliliği, tersinir kirlenme ve tersinmez kirliliklerden oluşur. Tersinir protein adsorpsiyonu, basit su ile temizlemeyle giderilebilen tersinir kirliliğe neden olurken, tersinmez kirlenme membran yüzeyi üzerinde protein moleküllerinin kuvvetli adsorpsiyonundan veya gözeneklerde hapsedilmesinden kaynaklanmaktadır (Peng ve ark., 2011).

Nanopartiküller ile hazırlanan membranların R_r ve R_{ir} 'nin toplamı olan toplam kirlenme direnci R_t , boş PSf (M0) membranına kıyasla daha düşüktür (Şekil 4.16). Bununla birlikte, nanopartiküllerin katılmasıyla, kompozit membranların tersinmez kirlenme oranları nanopartikül miktarının artmasıyla %0,5 MWCNT/ZnO miktarına kadar belirgin bir şekilde azalırken, bundan sonra tekrar artış göstermiştir. Tersinir kirlenme oranları ise buna ters yönde bir değişim göstermiştir. Bu sonuç %0,5 MWCNT/ZnO katkılı membranın (M3) kirlenmeye karşı en yüksek direnci göstermesi yanında tersinmez kirlenmesinin diğerlerinden küçük ve tersinir kirlenmesinin diğerlerinden büyük olması nedeniyle su ile yıkanarak tekrar kullanılabilceğini açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.16. Membranların kirlenme direnci parametreleri.

Membranların kirlenmeye karşı direnci hidrofilitte, yüzey pürüzlülüğü, gözenek boyutu ve yüzey yükü gibi çeşitli karakteristik parametrelerden etkilenebilir. Protein moleküllerinin yüzeylere yapışmasını engelleyen güçlü bir şekilde bağlı su moleküllerinden dolayı, proteinlere dirençli yüzeylerin hidrofilik yapıda olduğu yaygın bir şekilde kabul görmüştür (Yune ve ark., 2011). Buna ek olarak, daha düşük pürüzlülük ve yüzey enerjisine sahip membranlar, kirlenmeye karşı daha güçlü dirence sahiptir (Rana ve Matsuura, 2010).

Membrana MWCNT ilavesi ve MWCNT/ZnO ilavesindeki artış pürüzlülük artmasının yanında membranın hidrofilikliğini de arttırmıştır. Membranın hidrofilikliğinin artması kirlenme önleyici özelliğini artıracaktır. Hidrofilikliğin artması daha baskın olduğunda, kirlenme önleyici özellikleri artar ancak pürüzlülük hidrofilikliğe baskın gelince ise azalır (Bidsorkhi ve ark., 2016). M0, M1, M2, M3 membranlarında sırasıyla hidrofilik özellik büyük ölçüde artmakta ve pürüzlülüğe baskın gelmektedir.

Boş PSf membran MWCNT/ZnO nanokompozit membranlara göre daha hidrofobik olduğundan (Şekil 4.6), kirleticiler membran yüzeyinde veya membran gözenekleri içinde kolaylıkla adsorbe olabilirler ve basit suyla yıkama ile temizlenemezler (Krishnamurthy ve ark., 2016; Azmi ve ark., 2015). MWCNT ve MWCNT/ZnO nanopartikülleri membranların hidrofilik özelliğinin artmasına neden olmuş ve böylece membranların kirlenmeye karşı dirençleri boş PSf membrana göre daha yüksek bulunmuştur. Bu bilgilere göre membrandaki MWCNT/ZnO miktarının artmasıyla hidrofilikliğin artması sonucu kirlenmeye karşı direncin artması beklenirken %0,5 MWCNT/ZnO içeren membrandan (M3) sonra artan MWCNT/ZnO miktarıyla kirlenmeye karşı direnç azalmıştır. Bu ters davranış, nanopartiküllerin kuvvetli van der Waals etkileşimi nedeniyle bir araya toplanmasına atfedilebilir (Khalid ve ark., 2016; Leo ve ark., 2012).

5. SONUÇLAR

Günümüzde yaşanan ve ileride daha da artacağı tahmin edilen küresel su sıkıntısı nedeniyle dünyanın artan temiz su talebini karşılamak için mevcut temiz su kaynaklarının korunmasına ve yeni su kaynaklarının bulunmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum daha iyi su arıtma teknolojisinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Membran ayırma teknolojileri, su güvenliğini sağlamaya ve doğal kaynaklarımızı korumaya yönelik bir çözüm olarak görülmektedir. Günümüzde, membran teknolojisi alanındaki araştırmalar deniz suyu, tuzlu su ve atık su gibi alternatif su kaynaklarının, su sıkıntısını azaltmak için içme suyu standartlarına göre arındırılmasında membrana dayalı yöntemler üzerinde devam etmektedir. Membran ayırma teknolojileri prensip olarak hiçbir kimyasal katkı, termal girdi veya harcanmış malzeme imhası gerektirmediğinden diğer birçok arıtma seçeneğinden daha çok tercih edilmektedir. Bu nedenle çalışmanın amacı, nanoparçacık katkılı kompozit membran tasarlayarak düşük basınçlı membran prosesleri alanına katkı sağlamaktır. Bu amaçla model tuz (1000 ppm NaCl, Na₂SO₄ ve MgSO₄) ve kirletici (500 ppm BSA) çözeltileri kullanılarak hazırlanan suyun arıtılmasında yeni kompozit membranların performansı araştırılmıştır.

İki aşamalı olarak gerçekleştirilen çalışmanın birinci aşamasında MWCNT/ZnO nano parçacık sentezlenerek XRD tekniği ile karakterizasyonu yapılmıştır. Devamında MWCNT ve farklı MWCNT/ZnO bileşime sahip polimerik membranlar hazırlanarak membranların Raman, AFM, SEM, TGA, gözeneklilik ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise farklı MWCNT/ZnO yüzdesine sahip PSf/MWCNT/ZnO kompozit membranlar ile boş PSf ve MWCNT katkılı membranların performansını belirlemek için su akısı, tuz reddetme ve kirlenmeye karşı gösterilen direnç çalışmaları yapılmıştır ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- MWCNT/ZnO katkılı membranların su akısının hem boş PSf membranının hem de MWCNT katkılı membranının su akısından daha yüksek olduğu görülmüştür. Farklı miktarlarda MWCNT/ZnO içeren membranlar içerisinde en iyi su akısı %0,5 MWCNT/ZnO içeren membran göstermiştir. MWCNT/ZnO miktarı %0,5'ten daha fazla olduğunda saf su akısında bir azalma görülmüştür. Bu durumun farklı

bileşimdeki membranların sahip olduğu hidrofilitikten ve gözeneklilikten kaynaklandığı bulunmuştur.

- Boş PSf, MWCNT katkılı membran ve farklı yüzde bileşimine sahip PSf/MWCNT/ZnO kompozit membranlar ile 3 bar basınçta ve başlangıç derişimleri 1000 ppm olan NaCl, Na₂SO₄ ve MgSO₄ çözeltileri ile tuz reddetme performansları incelenmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde %0,5 bileşime sahip PSf/MWCNT/ZnO kompozit membran, Na₂SO₄ çözeltilisinde en yüksek tuz reddetme oranı olan %83,4 değerini göstermiştir. Bu durumun membran yüzeyinin yüksek negatif zeta potansiyeline sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca kompozit membrandaki MWCNT/ZnO miktarının artmasıyla tuz reddetme oranının azalması faz değişimi sırasında yüzeyde meydana gelen topaklanmadan ve buna bağlı olarakda yüzey yükünün azalmasından kaynaklanmaktadır.
- Boş PSf, MWCNT katkılı membran ve %0,1; %0,5; %0,7 ve %1,0 MWCNT/ZnO bileşimine sahip kompozit membranlar ile 500 ppm BSA çözeltilisi kullanılarak membranların kirlenmeye karşı gösterdikleri direnç çalışmalarında akı geri kazanım oranlarının (FRR) sırasıyla %55,2; %59,3; %66,7; %88,4; %62,7; %57,2 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar %0,5 MWCNT/ZnO içeren membranın kirlenmeye karşı diğer membranlardan daha fazla direnç gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum membranların, %0,5 MWCNT/ZnO içeren membrana kadar membranın hidrofilitik karakterinin, %0,5 MWCNT/ZnO içeren membrandan sonra pürüzlülüğün daha baskın özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden %0,7 ve %1,0 MWCNT/ZnO bileşimine sahip membranlarda pürüzlülük artışıyla beraber kirlenmeye karşı gösterdikleri dirençde azalmıştır. Benzer şekilde akı geri kazanım oranını olumsuz yönde etkileyen tersinmez kirlilik %0,5 MWCNT/ZnO içeren membranda en düşük seviyede olduğundan dolayı membranın yıkanarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Guo, G., Guo, J., Tao, D., Choy, Zhao, L., Qian, W. and Wang, Z., 2007, W.C.H., A Simple method to prepare multi-walled carbon nanotube/ZnO nanoparticle composites, *Appl. Phys. A*, 89, 525–528.
- Alam, J., Dass, L. A., Ghasemi, M., and Alhoshan M., 2013, Synthesis and Optimization of PES-Fe₃O₄ Mixed Matrix Nanocomposite Membrane: Application Studies in Water Purification, *Polym. Composite.*, 34, 1870-1877.
- Alhoshan, M., Alam, J., Dass, L.A. and Al-Homaidi, N., 2013, Fabrication of Polysulfone/ZnO Membrane: Influence of ZnO Nanoparticles on Membrane Characteristics, *Adv. Polym. Tech.*, 32, 21369.
- Aslan, M., 2016, Membran Teknolojileri, *Türkiye Çevre Koruma Vakfı*, Ankara
- Azmi, N.A., Ng, Q.H. and Low, S.C., 2015, Ultrafiltration of aquatic humic substances through magnetically responsive polysulfone membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 41874.
- Baghbanzadeh, M., Rana, D., Lan, C.Q and Matsuura, T., 2016, Effects of Inorganic Nano-Additives on Properties and Performance of Polymeric Membranes in Water Treatment, *Sep. Purif. Technol. Reviews*, 45, 141-167.
- Baker, R.W., 2012, Membrane Technology and Applications, *John Wiley and Sons Ltd.*, 3rd ed. West Sussex.
- Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, L., Van der Bruggen, B., and Kim, J., 2012, A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO, *J. Membr. Sci.*, 389, 155-161.
- Basile A., Cassano A. and Rastogi N.K., 2015, Advances in Membrane Technologies for Water Treatment Materials, Processes and Applications, *Elsevier Ltd.*, Cambridge
- Bechhold, H., 1907, Kolloid studien mit der Filtrationsmethode, *Z. Phys. Chem.*, 60, 257.
- Berardis, B., Civitelli, G., Condello, M., Lista, P., Pozzi, R., Arancia, G., and Meschini S., 2010, Exposure to ZnO nanoparticles induces oxidative stress and cytotoxicity in human colon carcinoma cells, *Toxicol. Appl. Pharm.* 246, 116-127.
- Bidsorkhi, H.C., Riazi, H., Emadzadeh, D., Ghanbari, M., Matsuura, T., Lau, W.J. and Ismail, A.F., 2016, Preparation and characterization of a novel highly hydrophilic and antifouling polysulfone/nanoporous TiO₂ nanocomposite membrane, *Nanotechnology*, 27, 415706.
- Chan, K.H., Wong, E.T., Khan, M.I., Idris, A., and Yusof, N.M., 2014, Fabrication of polyvinylidene difluoride nano-hybrid dialysis membranes using functionalized multiwall carbon nanotube for polyethylene glycol (hydrophilic additive) retention, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 3744-3753.

- Chen, J.P., Mou, H., Wang, L.K. and Matsuura, T., 2006, Membrane Filtration. In Advanced Physicochemical Treatment Processes, *Humana Press Inc.*, Totowa.
- Cheryan, M., 1998, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, 2nd ed. *CRC press*, Lancaster, PA, U.S.A.
- Choi, J. H., Jegal, J., and Kim, W. N., 2006, Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes, *J. Membr. Sci.*, 284, 406-415.
- Choi, J.H., Jegal, J. and Kim, W.N., 2007, Modification of performances of various membranes using MWCNTs as a modifier, *Macromol. Symp.*, 249-250, 610-617.
- Chung, Y. T., Mahmoudi, E., Mohammad, A. W., Benamor, A., Johnson, D., and Hilal, N., 2017, Development of polysulfone-nanohybrid membranes using ZnO-GO composite for enhanced antifouling and antibacterial control, *Desalination*, 402, 123-132.
- Contreras, A.E., Steiner, Z., Miao, J., Kasher, and R. Li, Q., 2011, Studying the role of common membrane surface functionalities on adsorption and cleaning of organic foulants using QCM-D, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 6309-6315.
- Daraei, P., Madaeni, S.S., Salehi, E., Ghaemi, N., Sadeghi Ghari, H., Khadivi, M.A., and Rostami, E., 2013, Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: Preparation, characterization and performance in dye removal, *J. Membr. Sci.*, 436, 97-108.
- Daraei, P., Madaeni, S.S., Negin Ghaemi, N., Monfared, H.A. and Khadivi, M.A., 2013, Fabrication of PES nanofiltration membrane by simultaneous use of multi-walled carbon nanotube and surface graft polymerization method: Comparison of MWCNT and PAA modified MWCNT, *Sep. Purif. Technol.*, 104, 32-44.
- Elford, W.J., 1937, Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of 'Gradocol' membranes as ultrafilters, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1094.
- Elimelech, M., Chen, W.H. and Waypa, J.J., 1994, Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination*, 95, 269-286.
- Ferry, J.D., 1936, Ultrafilter membranes and ultrafiltration, *Chem. Rev.*, 18, 373.
- Henis, J.M.S. and Tripodi, M.K., 1980, A novel approach to gas separation using composite hollow fiber membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 15, 1059.
- Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A., Mohammad, A. W., and Abu Arabi, M., 2004, A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination*, 170, 281-308.
- Hołda, A.K. and Vankelecom, I.F.J., 2015, Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42130.

- Hong, J. and He, Y., 2014, Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photo-catalysis self-cleaning, *Desalination*, 332, 67-75.
- Hu, Y. and Guo, C., 2011, Carbon Nanotubes and Carbon Nanotubes/Metal Oxide Heterostructures: Synthesis, Characterization and Electrochemical Property, *Carbon Nanotubes - Growth And Applications*, Naraghi, M. (Ed.), InTech Books and Journals, Rijeka, Croatia.
- Hunter, J.B., 1960, A new hydrogen purification process, *Platinum Met. Rev.*, 4, 130.
- Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58.
- Ionita, M., Pandele, A.M. and Pilan, L., 2014, Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide, *Composites: Part B*, 59, 133-139.
- Kang, S., Asatekin, A., Elimelech, M. and Mayes, A.M., 2007, Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive, *J. Membr. Sci.*, 296, 42-50.
- Kar, S., Bindal, R.C. and Tewari, P.K. 2012, Carbon nanotube membranes for desalination and water purification: Challenges and opportunities, *Nano Today*, 7, 385-389.
- Khalid, A., Ibrahim, A, Al-Hamouz, O.C.S., Laoui, T., Benamor, A. and Atieh, M.A., 2016, Fabrication of polysulfone nanocomposite membranes with silver-doped carbon nanotubes and their antifouling performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134, 44688.
- Kolf, W.J. and Berk, H.T., 1944, The artificial kidney: a dialyzer with great area, *Acta. Med. Scand.*, 117, 121.
- Koseoglu-Imer, D. Y., Kose, B., Altinbas, M., and Koyuncu, I., 2013, The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes, *J. Membr. Sci.*, 428, 620-628.
- Krishnamurthy, P.H., Yogarathinam, L.T., Gangasalam, A. and Ismail, A.F., 2016, Influence of copper oxide nanomaterials in a poly(ether sulfone) membrane for improved humic acid and oil-water separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 43873.
- Kumar, R., Isloor, A. M., Ismail, A. F., Rashid S. A., and Ahmed, A. A., 2013, Permeation, antifouling and desalination performance of TiO₂ nanotube incorporated PSf/CS blend membranes, *Desalination*, 316, 76-84.
- Lai, C.Y., Groth, A., Gray, S. and Duke, M., 2014, Nanocomposites for Improved Physical Durability of Porous PVDF Membranes, *Membranes*, 4, 55-78.
- Lee, J., Jeong, S., and Liu, Z., 2016, Progress and challenges of carbon nanotube membrane in water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 46:11-12, 999-1046.

- Leo, C.P., Lee, W.P.C., Ahmad, A.L. and Mohammad, A.W., 2012, Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid, *Sep. Purif. Technol.*, 89, 51-56.
- Li, J.B., Zhu, J.W. and Zheng, M.S., 2007, Morphologies and properties of poly(phthalazinone ether sulfone ketone) matrix ultrafiltration membranes with entrapped TiO₂ nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 3623-3629.
- Liu, C., 2014, Advances in membrane technologies for drinking water purification, *Comprehensive Water Quality and Purification*, Ahuja, S. (Ed.), *Elsevier*, Waltham.
- Loeb, S. and Sourirajan, S., 1963, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, in *Saline Water Conversion II*, Advances in Chemistry Series Number, Vol.38, *American Chemical Society*, Washington, DC, 117-132.
- Ma, J., Zhao, Y., Xu, Z., Min, C., Zhou, B., Li, Y., Li, B., and Niu, J., 2013, Role of oxygen-containing groups on MWCNTs in enhanced separation and permeability performance for PVDF hybrid ultrafiltration membranes, *Desalination*, 320, 1-9.
- Ma, P.-C., Siddiqui, N.A., Marom, G. and Kim, J.K., 2010, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites Part A*, 41, 1345-1367.
- Mallakpour, S. and Zadehnazari, A., 2014, The effect of carboxylated multi-walled carbon nanotubes on reinforcement efficiency of thiazole-bearing poly(amide-imide) composites, *Designed Monomers and Polymers*, 17, 275-285.
- McBride, R.B. and McKinley, D.L., 1965, A new hydrogen recovery route, *Chem. Eng. Prog.*, 61, 81.
- Mulder, M., 1996, Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht.
- Nair, A. K., Isloor, A. M., Kumar, R., and Ismail, A. F., 2013, Antifouling and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membranes using CaCO₃ nanoparticles, *Desalination*, 322, 69-75.
- Najafi, M., Khalilzadeh, M. A., and Karimi-Maleh, H., 2014, A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples, *Food Chem.*, 158, 125-131.
- Nilsson, M., Trägårdh, G. and Östergren, K., 2008, The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance, *J. Membr. Sci.*, 312, 97-106.
- Odom, T.W., J.L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber, 1998, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 391, 62-64.
- Pendergast, M.M. and Hoek, E.M.V., 2011, A review of water treatment membrane nanotechnology. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1946-1971.

- Peng, J., Su, Y., Shi, Q., Chen, W. and Jiang, Z., 2011, Protein fouling resistant membrane prepared by amphiphilic pegylated polyethersulfone, *Bioresour. Technol.*, 102, 2289-2295.
- Phao, N., Nxumalo, E. N., Mamba, B.B. and Mhlanga, S.D., 2013, A nitrogen-doped carbon nanotube enhanced polyethersulfone membrane system for water treatment, *Phys Chem Earth, Pt., A/B/C* 66, 148-156.
- Pinto, C.G., Laespada, E.D., Pavon, J.L.P. and Cordero, B.M., 1999, Analytical Applications of Separation Techniques Through Membranes, *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.
- Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H. and Gao, C., 2009, Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 342, 165-172.
- Qu, X.L., Alvarez, P.J.J. and Li, Q.L., 2013, Applications of nanotechnology in water and waste-water treatment, *Water Res.*, 47, 3931-3946.
- Rana, D. and Matsuura, T., 2010, Surface modifications for antifouling membranes, *Chem. Rev.*, 110, 2448-2471.
- Razmjou, A., Mansouri, J., Chen, V., Lim, M. and Amal, R., 2011, Titania nanocomposite polyethersulfone ultrafiltration membranes fabricated using a low temperature hydrothermal coating process, *J. Membr. Sci.*, 380, 98-113.
- Safarpour, M., Khataee, A., and Vatanpour, V., 2014, Preparation of a novel PVDF ultrafiltration membrane modified with reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (34), 13370–13382.
- Saranya, R., Arthanareeswaran G. and Dionysiou, D.D., 2014, Treatment of paper mill effluent using Polyethersulfone/functionalised multiwalled carbon nanotubes based nanocomposite membranes, *Chem. Eng. J.* 236, 369-377.
- Saranya, R., Arthanareeswaran, G., and Dionysiou, D. D., 2014, Treatment of paper mill effluent using Polyethersulfone/functionalised multiwalled carbon nanotubes based nanocomposite membranes, *Chem. Eng. J.*, 236, 369-377.
- Shah, P. and Murthy, C.N., 2013, Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal, *J. Membr. Sci.*, 437, 90-98.
- Sharma, P., and Ahuja, P., 2008, Recent advances in carbon nanotube-based electronics, *Mater. Res. Bull.*, 43, 2517-2526.
- Shen, L., Bian, X., Lu, X., Shi, L., Liu, Z., Chen, L., Hou, Z. and Fan, K., 2012, Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes, *Desalination*, 293, 21-29.

- Shih, W.Y., Rahardianto, A., Lee, R.W., and Cohen, Y., 2005, Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale of reverse osmosis, *J. Membr. Sci.*, 252, 253.
- Sianipar, M., Kim, S.H., Mina, C., Tijing, L.D. and Shon, H.K., 2016, Potential and performance of a polydopamine-coated multiwalled carbon nanotube/polysulfone nanocomposite membrane for ultrafiltration application, *J. Ind. Eng. Chem.*, 34, 364-373.
- Strathmann, H., Giorno, L. and Drioli, E., 2011, An Introduction to Membrane Science and Technology, *Wiley*, Rome.
- Terrones, M., 2003, Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, *Ann., Rev., Mater., Res.*, 419-501.
- Vatanpour, V., Esmaeili, M. and Farahani, M.H.D.A., 2014, Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *J. Membr. Sci.*, 466, 70-81.
- Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., and Astinchap, B., 2012, Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes, *Sep., Purif., Technol.*, 90, 69-82.
- Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S., and Astinchap, B., 2011, Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, 375, 284-294.
- Wang, X., Xia, B., Zhu, X., Chen, J., Qiu, S., and Li, J., 2008, Controlled modification of multiwalled carbon nanotubes with ZnO nanostructures, *J. Solid State Chem.*, 181, 822-827.
- Wildöer, J.W.G., Venema, L.C., Rinzler, A.G., Smalley, R.E. and Dekker, C., 1998, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature*, 391, 59-62.
- World Health Organization, 2014, Progress on Drinking Water and Sanitation, *WHO*
- Xu, H.-P., Lang, W.-Z., Yan, X., Zhang, X., and Guo, Y.-J., 2014, Preparation and characterizations of poly(vinylidene fluoride)/oxidized multi-wall carbon nanotube membranes with bi-continuous structure by thermally induced phase separation method, *J. Membr. Sci.*, 467, 142-152.
- Yari, A. and Gravand, E., 2015, ZnO-nanoparticle Coated Multiwall Carbon Nanotube as a New Sensing Element for Highly Sensitive Potentiometric Determination of Thiosulfate, *J. Nanomater., Mol., Nanotechnol.*, 4 (2).
- Yin, J., and Deng, B., 2015, Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment, *J. Membr. Sci.*, 479, 256-275.

- Yin, J., Zhu, G. and Deng, B., 2013, Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/polysulfone (PSU) mixed matrix hollow fiber membranes for enhanced water treatment, *J. Membr. Sci.*, 437, 237-248.
- Yuan, J.H., Chen, Y., Zha, H.X., Song, L.J., Li, C.Y., Li, J.Q., and Xia, X.H., 2010, Determination, characterization and cytotoxicity on HELF cells of ZnO nanoparticles, *Colloids Surf. B*, 76, 145-150.
- Yune, P.S., Kilduff, J.E., and Belfort, G., 2011, Fouling-resistant properties of a surface-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane grafted with poly(ethylene glycol)-amide binary monomers, *J. Membr. Sci.*, 377, 159-166.
- Zhang, Y., Wu, B., Xu, H., Liu, H., Wang, M., He, Y. and Pan, B., 2016, Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment, *NanoImpact*, 3-4, 22-39.
- Zinadini, S., Rostami, S., Vatanpour, V. and Jalilian, E., 2017, Preparation of antibiofouling polyethersulfone mixed matrix NF membrane using photocatalytic activity of ZnO/MWCNTs nanocomposite, *J. Membr. Sci.*, 529, 133-141.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour V. and Zangeneh, H., 2014, Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates, *J. Membr. Sci.*, 453, 292-301.
- Zsigmondy, R. and Bachmann, W., 1918, Uber neue filter, *Z. Anorg. Chem.*, 103, 119.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa UMUTLU
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Karatay, 1990
Telefon : (505) 212 15 26
Faks :
e-mail : mustafaumutlu@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Adil Karaağaç Anadolu Teknik Lisesi, Selçuklu, Konya	2008
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2013
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2017
Doktora	:	

UZMANLIK ALANI

Fizikokimya, Polimer Membran Teknolojileri, Nanoteknoloji

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Poster bildiri

Mustafa Umutlu, Ahmet Özgür Saf, Sabri Alpaydın, 2017, Faz Değişirme Metoduyla Hazırlanan Polisülfon Membranın Filtrasyon Performansına MWCNT/ZnO Nanokompozitinin Etkisi, 29. Ulusal Kimya Kongresi, ODTÜ, Ankara.