İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELENYUM NANOPARÇACIKLARI İÇEREN MEMBRANLARIN SENTEZİ VE ATIKSU ARITIMINDA KULLANIM POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nuri Akar

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cumali KINACI

Ocak 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELENYUM NANOPARÇACIKLARI İÇEREN MEMBRANLARIN SENTEZİ VE ATIKSU ARITIMINDA KULLANIM POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nuri AKAR
(501091750)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cumali KINACI

Ocak 2012

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve bana vermiş olduğu şans ile kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum Sayın Hocam Prof. Dr. Cumali KINACI'ya ve Prof. Dr. İsmail KOYUNCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Çalışmalarım boyunca verdiği her türlü bilimsel destek ve yardımlarından dolayı Sayın Dr. Nadir DİZGE'ye, Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi (MEM-TEK) araştırmacı kadrosuna ve tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.
Yaşamım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan annem Hayriye AKAR ve babam Ali AKAR'a teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2012

Nuri Akar
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amaç ve Kapsamı 2
1.2 Literatür Araştırması 3
1.2.1 Nanoteknolojinin tanımı 3
1.2.2 Nanoteknolojinin gelişimi 5
1.3 Nano Malzemelerin Özellikleri ve Etkileri 7
1.3.1 Yüzey alanı 7
1.3.2 Optik özellikler 7
1.3.3 Manyetik özellikler 8
1.3.4 Mekanik özellikler 8
1.4 Nano Malzemeler 8
1.4.1 Nanoparçaçıklar 8
1.4.2 İnce filmler ve yüzeyler 9
1.4.3 Nanobiyoteknoloji 9
1.5 Nanoyapılı Malzemelerin Sınıflandırılması 9
1.6 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları 10
1.7 Nano Teknolojinin Geleceği 11
1.8 Nanoteknolojinin Olumsuz Etkileri 12
1.8.1 Nano parçacıkların vücuda giriş yolları 12
1.8.1.1 Temas yoluyla maruz kalma 12
1.8.1.2 Soluma 12
1.8.1.3 Yeme 13
2. NANOSELENYUM **15**
2.1 Selenyumun Doğal Kaynakları 15
2.2 Selenyumun Etkileri 16
2.3 Nanoselenyum Sentez Yöntemleri 16
3. MEMBRAN PROSESLER **19**
3.1 Membranların Yapısı 19
3.2 Mikrofiltrasyon (MF) 21
3.3 Ultrafiltrasyon (UF) 22
3.4 Nanofiltrasyon (NF) 22
3.5 Ters Osmoz (RO) 22
3.6 Membran Modül Geometrisi 23
3.7 Faz İnversiyon Yöntemi İle Düz Tabaka Membran Üretimi 27
3.8 Nanoparçacık İçeren Membranlar İle Yapılmış Çalışmalar 27

4. MATERYAL ve METOT 29
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 29
4.2 Selenyum Nanoparçacıkların Sentezi 29
4.2.1 Selenyum nanoparçacıkların karakterizasyonu 29
4.3 PES Membran Sentezi 29
4.3.1 Saf PES membran sentezi 29
4.3.2 Selenyum nanoparçacıklı PES membran sentezi 31
4.3.3 Membran karakterizasyonu 32
4.4 Membranların Biyokirlenme Özelliklerinin İncelenmesi 35
4.4.1 Kirlenmiş membranın karakterizasyonu 36
5. DENEYSEL ÇALIÇMA SONUÇLARI 37
5.1 Sentezlenen Nanoparçacıkların Karakterize Edilmesi 37
5.2 Selenyum Nanoparçacıkları İçeren Membranların Karakterize Edilmesi 41
5.3 Membranların Biyokirlenme Özelliklerinin İncelenmesi 43
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 47
KAYNAKLAR 49
ÖZGEÇMİŞ 57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Makro Ölçekli Teknolojilerle Nano Ölçekli Teknolojilerin Karşılaştırılması 5
Çizelge 3.1 : Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması. 21
Çizelge 3.2 : Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri. 23
Çizelge 4.1 : Sentetik atıksuyun bileşimi 35
Çizelge 5.1 : Sıcaklığın partikül boyutuna etkisi (Reaksiyon süresi: 8 saat, karıştırma hızı: 750 rpm) 40
Çizelge 5.2 : Saf PES membranında farklı polimer konsantrasyonlarına ait saf su geçirgenliği (solvent buharlaştırma süresi: 0 sn) 42
Çizelge 5.3 : Saf PES membranında farklı solvent buharlaştırma sürelerine ait saf su geçirgenliği (polimer konsantrasyonu: %18) 42
Çizelge 5.4 : Selenyum nanoparçacıkları içeren PES membranında farklı selenyum konsantrasyonlarına ait saf su geçirgenliği (polimer konsantrasyonu: %18; solvent buharlaştırma süresi: 0 sn) 43
Çizelge 5.5 : Membranların temas açısı analizleri 43
Çizelge 5.6 : Selenyum nanoparçacıkların başlangıç ve denge akısı üzerine etkileri 44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Nanometre boyutunu anlatan örnekler 4
Şekil 1.2 : Bilim ve teknolojideki temel gelişmeler. 6
Şekil 3.1 : Basit bir membran ayırma diyagramı 19
Şekil 3.2 : Membran malzeme kesitlerinin şematik gösterimi. 20
Şekil 3.3 : Plaka ve çerçeve membran modülünün şeması. 24
Şekil 3.4 : Spiral sargılı membran modülünün şeması 25
Şekil 3.5 : Tübüler membran modülünün şeması 25
Şekil 3.6 : Boşluklu elyaf membran modülünün şeması 26
Şekil 3.7 : Membran modüllerinin fotografları 26
Şekil 4.1 : Membran dökümü … 30
Şekil 4.2 : Laboratuar ölçekli otomatik film aplikatörü 30
Şekil 4.3 : Membranın koagülasyon banyosundaki görünümü 31
Şekil 4.4 : Elde edilen PES membran … 31
Şekil 4.5 : Temas açısı ölçer 32
Şekil 4.6 : Klasik filtrasyon sisteminin genel görüntüsü. 33
Şekil 4.7 : Membranlarda akı analizinin on-line takip edilmesi. 34
Şekil 4.8 : Basınca karşı akı grafiği 34
Şekil 4.9 : FTIR cihazı (ATR kütüphanesi ile birlikte) 36
Şekil 5.1 : Sürenin partikül boyutuna etkisi (Reaksiyon sıcaklığı: 85 ^{0}C, karıştırma hızı: 750 rpm) 38
Şekil 5.2 : Reaksiyon sıcaklığının, süresinin, karıştırma hızının partikül boyut dağılımına etkisi 39
Şekil 5.3 : Karıştırma hızının partikül boyutuna etkisi (Reaksiyon sıcaklığı: 85 ^{0}C, reaksiyon süresi: 8 saat) 39
Şekil 5.4 : Selenyum nanoparçacıklarına ait XRD analizi. 40
Şekil 5.5 : Selenyum nanoparçacıklarına ait TEM analizi 41
Şekil 5.6 : Akı-zaman grafiği 44
Şekil 5.7 : 0,03 Se/PES membranına ait SEM görüntüsü. 45
Şekil 5.8 : 0,03 Se/PES içeren membranına ait SEM-EDS görüntüsü 45

SELENYUM NANOPARÇACIKLARI İÇEREN MEMBRANLARIN SENTEZİ VE ATIKSU ARITIMINDA KULLANIM POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Artan nüfus ve azalan kullanlabilir su kaynkaları sebebiyle, evsel ve endüstriyel kullanımlar için temiz su kaynaklarını bulmakta zorluklar yaşanmaktadırlar. Bu zorluk nedeni ile kullanıma elverişli olmayan su kaynaklarının da kullanıma kazandırılması için birtakım çalışmalar ve araştırmalarda bulunulmuştur. Son zamanlarda içme ve kullanma suyu elde etmek için en çok ve yaygın olarak kullanılan teknoloji membran prosesleri teknolojisidir. Membran prosesleri ile su kaynaklarının kullanılabilir su üretimi konusunda nasıl yarar sağlayabileceği anlaşılmıştır.

Membran üretim araştırmalarında günümüzdeki en önemli uygulamaların başında membranların yapılarına veya yüzeylerine nanopartiküllerin ilave edilmesi ile katalitik ve kendini temizleyen membranların üretilmeleri gelmektedir. Biyolojik içerik muhteva eden atıksuların filtrasyonu esnasında mikroorganizmalar ve mikroorganizmaların sentezlediği bileşikler tarafından membran yüzeyinde bir biyofilm tabakası oluşmakta ve bu tabaka membran yüzeyinde birikerek zamanla tıkanmalara sebep olmaktadır. Tıkanma ile birlikte filtrasyon akısında düşüş meydana gelmekte ve ilk tasarım akısına tekrardan ulaşabilmek için basıncın yükseltilmesi gerekmektedir. Basıncın yükseltilmesi ile birlikte enerji masraflarının artması, tıkanan ve eskiyen membranların değiştirilmesi maliyetleri ise biyolojik tıkanmaların yol açtığı problemlerin başında gelmektedir.

Nanoteknoloji, var olan bilimlerin genellikle 1–100 nanometre aralığındaki boyutlarda uygulanması ve bu sayede var olan bilimlerin yeniden düzenlenmesidir. Dünya çapında gelişmiş ve gelişmekte olan birçok ülkede çeşitli alanlarda uygulamaları bulunan nanobilim ve nanoteknoloji konusunda süratle insan gücü ve maddi yatırım yapılmaktadır. Nanoteknoloji Çevre Mühendisliği alanında kirlilik önleme çalışmaları, arıtma ve remidasyon uygulamaları, kirlenme sensörleri ve ölçümleri, temiz üretim teknolojileri gibi alanlar başta olmak üzere geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Nanoteknolojinin uygulandığı bir diğer alan ise membran proseslerdir. Son zamanlarda membran üretim teknolojisi nanoteknolojinin en önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Membran teknolojisinin de kendine özgü bazı zor yanları vardır. Bilim insanları ve araştırmacılar mevcut olan zorlukların minimuma indirilmesi için ulusal ve uluslararası çalışmalarda bulunmaktadırlar. Özellikle son 10 yılda nanoparçacıkların kullanıldığı membranlar sentezlenmiş ve membran kirlenmesini önlemeye yönelik bilimsel çalışmalar gittikçe önem kazanmıştır. Bilindiği gibi membran kirlenmesi oldukça kompleks bir olay olup atıksudaki kirleticilerin partikül boyutu, kolloidler ve çözünen maddeler membran filtrasyon sistemlerinde kirlenme mekanizmasını güçlü bir şekilde etkilemektedir. Membranların daha uzun süreli ve efektif bir biçimde kullanılabilmesi için membran kirlenmesinin önlenmesi konusunda değişik

yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin başında adsorbent/koagülant ilavesi, membran modifikasyonu (UV, kimyasal, enzimatik vb.) ve nanoparçacık içeren membranların sentezlenmesi sayılabilir.

Bu çalışmada selenyum nanoparçacıkları glikoz indirgeme yöntemiyle sentezlenmiş ve elde edilen nanparçacıklar, X-ray difraksiyon (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Saf ve selenyum nanoparçacıklı polietersülfon (PES) membranlar evre ayrışma (phase inversion) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Solvent olarak 1-N-metil-2-pirolidin (NMP) kullanılmıştır. Polimer ve solvent optimizasyonu sonucunda optimum polimer oranı %18 (w/w) ve solvent oranı da %82 (w/w) olarak bulunmuştur. Selenyum nanoparçacık için dört farklı oran belirlenmiş ve belirlenen oranlar ise %0.002, %0.01, %0.03, %0.05 olarak seçilmiştir. Saf polimerin hazırlanmasında ilk olarak PES polimeri NMP solventinin içerisinde 60 ^{o}C sıcaklıkta 6 saat karıştırılarak çözünür hale getirilmiştir. Selenyum nanoparçacıklı membran sentezinde ise nanoselenyum NMP içerisinde ilave edilmiş ve homojen karışımın sağlanması için 3 saat sonikasyon banyosunda sonike edilmiştir. Ardından bu karışıma PES polimer ilave edilmiş ve 60 ^{o}C sıcaklıkta 6 saat karıştırılarak çözünür hale getirilmiştir. Polimer filmler cam levhalar üzerine alüminyum bıçak sistemi kullanılarak 100 μm ince tabaka halinde dökülmüştür. Polimer miktarının optimizasyonu için %14, %16, %18 PES içeren polimer filmler hazırlanmıştır.Optimizasyon sonucunda %18 PES membranları seçilmiştir. Solvent buharlaştırma süresinin optimizasyonu için %18 PES içeren saf polimer filmler 0, 15, 30, 45, 60 sn süre ile solvent buharlaştırılmasına tabi tutulmuştur. İnce tabaka halinde dökülen membran su banyosuna sokulduğunda su ile polimer yer değiştirerek gözenekli membran yapısı elde edilmektedir. Koagülasyon banyosuna daldırılmadan önce polimerin buharlaşmasına izin verildiğinde su ile yer değiştirecek polimer daha az olduğu için daha küçük gözenek yapılarına sahip membranlar elde edilmiş olur. Eğer polimerin buharlaşmasına izin verilmeden hemen koagülasyon banyosuna daldırıldığı zaman su ile yer değiştirecek polimer miktarı fazla olduğu için daha gözenekli ve gözeneklerinde büyük olduğu membranlar elde edilir. Polimer filmler saf su banyolarına koagülasyon prosesi için daldırılmış ve yaklaşık 5 dakika bekletildikten sonra oluşan membranlar saf su ortamına alınarak reaksiyona girmeyen ürünlerin uzaklaştırılması için 1 gün +4 ^{o}C'de bekletilmişlerdir.

Membranların yüzey yapılarının görüntüleri ve nanoselenyum parçacıklarının membran içinde nasıl dağılım gösterdiğini görmek ve aynı zamanda membranın selenyumlu noktalarında mikroorganizma inhibisyonunu görebilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Membran yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için temas açısı cihazı kullanılmıştır. Membranların filtrasyon deneyleri klasik filtrasyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak üretilen tüm membranlarda kullanılmadan önce membranın üç farklı bölgesinden kesilen örneklere 5 bar basınç altında saf su ile sıkıştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Geçirgenlik deneyleri için 0.5–1.5 bar arasındaki basınçlarda saf su akıları bulunmuştur. Sıkıştırma ve geçirgenlik deneyi her bir çalışma sistemi için 3 farklı bölgeden kesilmiş membranlarda gerçekleştirilmiş ve standart sapma hesaplanmıştır. Geçirgenlik deneyinden sonra aktif çamur numunesi ile biyokirlenme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hem saf hem de selenyum nanoparçacıkları içeren membranlardan aktif çamur filtre edilmiş ve akı değerleri karşılaştırılmıştır. Deneyler 1 bar basınç altında oda sıcaklığında klasik filtrasyon sisteminde karıştırıcı aparatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Süzülecek olan hacim her zaman deneyde 250 mL olarak sabitlenmiştir. Çamur filtrasyonunda, filtrasyon zamanı 2 saat olarak

ayarlanmış ve çamur filtre edildikten sonra membran yüzeyi sünger ile temizlendikten sonra tekrar saf su filtre edilerek akı kayıpları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, saf ve nanoparçacıklı membranların filtrasyon süresinin arttıkça elde edilen süzüntü hacmininde arttığını göstermiştir. Selenyumun bakterilere karşı toksik olması nedeni ile membranların yüzeyinde mikroorganizma büyümesini engellemiş ve membran kirlenmesinde yüzeydeki biyolojik tabakanın etkisini azaltmaktadır. Deneysel çalışmalarımız laboratuar ölçekte gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarımızı gerçek ölçekli membran arıtma sistemlerinde geçekleştirilirse selenyum nanoparçacıklı membranların mikroorganizmalar üzerindeki gerçek etkisi anlaşılabilir. Membranlardaki biofouling modellerini gerçek ölçeklerde görmüş oluruz.

MEMBRANE SYNTHESIS CONTAINING SELENIUM NANOPARTICULES AND INVESTIGATION OF POTENTIAL USAGE FOR WASTEWATER TREATMENT

SUMMARY

Due to the increasing population and decreasing resources usable water, clean water resources finding for domestic and industrial usage is difficult. Because of this difficulty, not convenient to use of water resources, for use in some studies and researches have been made to gain. Recently, to obtain potable water and the most widely used technology of membrane processes and technology. Membrane processes in the production of potable water and water resources is understood to be beneficial. Membranes production researchs at the beginning of today's most important applications of membrane structures , or the surfaces of nanoparticles is to manufacture, with the addition of catalytic and self-cleaning of the membranes. Biological filtration of waste water during which contain the content of microorganisms synthesize compounds by micro-organisms and a biofilm layer on the membrane surface layer on the membrane surface are formed and accumulate over time, this leads to blockages. Filtration flux decrease with clogging and flux of the first design to be raised again, the pressure to achieve. With increasing pressure to increase energy costs, the costs ageing of membranes and blockages of membranes is one of the problems caused by biological congestion.

Nanotechnology existing sciences usually in the range 1-100 nm scales implementation, and thus the of existing sciences rearrangement. In many countries around the world in developed and developing applications present in various fields of nanoscience and nanotechnology in the manpower and financial investment made rapidly. Environmental Engineering in the field of nanotechnology, pollution prevention, treatment and remidasyon practices, pollution sensors and measurements, especially in areas such as clean production technologies have a wide range of application areas. Another area applied of nanotechnology is the membrane processes. Recently, membrane production technology of nanotechnology has become one of the most important areas of research. There are some difficult aspects of membrane technology of its own. Scientists and researchers to minimize the difficulties that exist are located in national and international studies. Especially in the last 10 years using nanoparticles synthesized membranes and membrane to contamination prevent became increasingly important in scientific studies. As is known, is a complex event of membrane fouling and particle size of contaminants in wastewater, colloids, and soluble substances in membrane filtration systems, a strong effect on fouling the mechanism. Membranes in the longer term, and an effective membrane for use in various methods have been developed for the prevention of pollution. At the beginning of these methods adsorbent / coagulant addition, modification of the membrane (UV, chemical, enzymatic, etc.). and synthesizing nanoparticles containing membranes. In this study, selenium nanoparticles synthesized the glucose reduction method and nanparticles obtained, X-ray

diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) and have been characterized. Pure and selenium nanoparticles polietersülfon (PES) membranes phase separation (phase inversion) method using was prepared. As a solvent for 1-N-methyl-2-pyrrolidine (NMP) was used. As a result of polymer and solvent, optimum polymer ratio found 18% (w / w) and the solvent ratio of 82% (w / w), respectively. Determined for four different ratios of selenium nanoparticles and the rates of 0.002%, 0.01%, 0.03%, 0.05% was chosen. The preparation of the pure polymer firstly at 60 ° C within the 6 hours of PES polymer mixing solvent soluble in NMP has been made. NMP was added in the synthesis of with nanoparticles selenium membrane and sonication bath for 3 hours in order to ensure a homogeneous mixture was sonicated. After then this mixture was added to the PES and the polymer was made soluble with stirring for 6 hours at 60 ° C temperature. Polymer films on glass plates using an aluminum blade system poured a thin layer of 100 μm. Optimization of the amount of polymer containing to 14%, 16%, 18% respectively PES was prepared the polymer films. 18% PES membranes were selected as a result of optimization. To optimize the solvent evaporation of 18% pure PES polymer films containing 0, 15, 30, 45, 60 second and subjected Evaporation of the solvent. Pouring a thin layer of the membrane is pushed into the water bath and the polymer with water by changing is obtained the porous membrane structure. Before submerged coagulation bath is allowed to evaporate the polymer is replaced with water to polymer is less than is obtained with membranes having a smaller pore structure. If the polymer is not allowed to evaporate immediately immersed in the coagulation bath when the water is replaced by a more porous and the pores of the polymer is greater than the amount of membranes are obtained. Polymer films were immersed in distilled water bath for about 5 minutes, after waiting for the process of coagulation of the membranes, pure water based medium for the removal of unreacted products was waited +4 oC for 1 hour. Images of the surface structures of selenium nanoparticles on membranes and how the distribution of membrane particles see and at the same time location with selenium of membrane inhibition of microbial acitivites to view points scanning electron microscope (SEM) was used. The membrane surfaces of the hydrophilic / hydrophobic properties of the device used for determining the contact angle. Membrane filtration experiments were made classic membrane filtration system. First of all membranes produced in three different regions of the membrane prior to use samples cut from compression experiments were done with distilled water at 5 bar pressure. Pure water flux for permeation experiments were found at pressures between 0.5-1.5 bar. Compression and transmission experiments to the operation of each experiment carried out three different membranes cut from the different region and standard deviation were calculated. Permeation experiments were done after biofouling experimenting with activated sludge samples. Membranes containing both pure and selenium nanoparticles were filtered, and the flux values were compared with. The experiments at room temperature under 1 bar pressure was carried out using conventional filtration system with mixer apparatus. Filtered experiment, the volume is always fixed at 250 mL. In sludge filtration, filtration time is set to 2 hours and sludge cleaning with a sponge after filtered after the membrane surface of pure water was filtered again, compared with losses of flux. The results shows that obtained pure and nanoparticles membrane the more filtrate time the more filitrate volume. Due to Selenium are toxic to bacteria, prevent the growth of microorganisms on the surface of the membranes and in membrane production, biological layer of membrane surface reduces the effect of biological pollution on the surface layer of

membranes. Experimental work was carried out laboratory scale. If experimental works execute real-scale membrane treatment systems, understood the real effect of selenium on microorganisms membranes with nanoparticles. The actual scale models of biofouling membranes can be seen.

1. GİRİŞ

İnsanın yaşam sürecinin her döneminde beslenme, dolaşım, solunum, boşaltım, üreme gibi hayatsal faaliyetlerin gerçekleşebilmesi için su, gerekli bir maddedir. Öte yandan su, yaşam ortamının oluşmasında temel öğelerden biri olduğu gibi aynı zamanda suyun kendisi de bir yaşam ortamıdır. Yaşam için olmazsa olmaz ön koşullardan biri olması nedeniyle, suyun yaşam ortamında bulunması ve kalitesi son derece önem taşımaktadır. Suyun bu derece hayati fonksiyonları olmasına rağmen dünyadaki içilebilir su kaynakları giderek azalmaktadır. Dünyamızın büyük bölümü su kaynaklarıyla çevrili olsa bile bu kaynakların ancak %0.74'ü içilebilir özelliklere sahiptir. Düzensiz kentleşme, aşırı nüfus artışı, sera gazlarındaki artış ve aşırı sanayileşme dünyayı giderek daha "susuz" hale getirmektedir.

Yapılan araştırmalar neticesinde ortaya atılan tahminler, artan su ihtiyacı ile giderek azalan temiz su kaynağı eğrilerinin 2030 yılında kesişeceğini göstermektedir. Bu durum doğal olarak evrensel bir kriz olacağı anlamına gelmektedir (Özgüler, 1997).

Artan su talebine karşılık sürdürülebilir su kaynakları sağlayabilmek için yeni teknolojilere ve pratik çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunu gerçekleştirebilmek amacıyla son yıllarda arıtılmış atıksuların geri kazanımı ve kullanımı için birçok araştırmacı tarafından yoğun çalışmalar ve uygulamalar yapılmaktadır. Atıksuların geri kazanımı ve kullanımı ile tatlı su kaynaklarının tüketiminin azaltılmasının yanı sıra deşarj edilen arıtılmış atıksuların çevresel etkileri de en aza indirilebilmektedir. Bu bağlamda arıtılmış atık suların geri kullanılabilecek nitelikte, güvenilir arıtılmış su üretebilecek, ilk yatırım ve işletme maliyeti açısından konvansiyonel sistemlerle rekabet edebilecek ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknolojiye verilebilecek en iyi örneklerden bir tanesi membran filtrasyon sistemleridir.

Membran kirlenmesine/tıkanmasına neden olan faktörler konusunda özellikle son on yıl içinde çok yoğun araştırmalar yapılmıştır. Gümüş nanopartikülleri gibi nanopartiküller üzerinde çok yoğun araştırmalar yapılmıştır. Ancak, antibakteriyel özelliği bilinen, selenyum nanopartikülü üzerinde ise bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada, bu konu üzerinde çalışılmıştır.

1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, selenyum nanoparçacıkların antibakteriyel özelliklerinden faydalanarak membranların sentezlenmesinde kullanılması ve membran kirlenmesinin azaltılmasının yanı sıra, membranda meydana gelen kirlenmelerin analiz edilerek akı azalması üzerindeki etkileri ve kirlenme mekanizmalarının açıklanması amaçlanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, selenyum nanoparçacıklı membranlar sentezlenerek selenyumun denge şartlarına ulaşmış biyolojik süspansiyonun filtrasyonunda saf membran ve selenyum nanoparçacık içeren membranın kirlenmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Membran sentezi ve kirlenme mekanizmasını belirleme çalışmaları temelde 3 aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. aşamada, selenyum nanoparçacıkları glikoz indirgeme metoduyla sentezlenmiş ve sentez koşulları reaksiyon sıcaklığı, süresi, karıştırma hızı incelenerek optimize edilmiştir. Sentezlenen selenyum nanoparçacıklarının karakterizasyonu partikül boyut dağılımı, X-Işını Difraksiyon spektroskopisi (XRD) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

2. aşamada, saf PES membran ve selenyum nanoparçacıklarını içeren PES membranın sentezi gerçekleştirilmiştir. Membranların yüzey yapılarındaki değişimleri görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve membranların yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için temas açısı ölçer cihazı kullanılmıştır.

3. aşamada, saf PES membran ve selenyum nanoparçacıklarını içeren PES membranlardan aktif çamurun filtre edilebilirliği ve selenyumun filtrasyon akısı ve membran kürlenmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasının ana amacı, selenyum nanoparçacıklarının sentezlenmesi ve membran yapımında kullanılmasıdır. Bu aşamadaki ana hedef, en küçük partikül boyutuna sahip olan selenyum nanoparçacıklarının sentezlenmesi ve sentezleme koşullarının optimize edilmesidir. Bu nedenle reaksiyon kinetiği için önemli olan 3 parametre (sıcaklık, süre, karıştırma hızı) seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 65, 75, 85, 95 ^{o}C, reaksiyon süresi 2, 4, 6, 8, 24 saat, karıştırma hızı ise 250, 500, 750, 1000 rpm olarak test edilmiştir. Sentezlenen selenyum nanoparçacıkları partikül boyut dağılımı, X-Işını Difraksiyon spektroskopisi (XRD) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) cihazları ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasının ana amacı, sentezlenen selenyum nanoparçacıklarının membran üretiminde kullanılmasıdır. Bu aşamadaki ana hedef, selenyum nanoparçacıklarının antibakteriyel özelliklerinden faydalanmak ve membran kirlenmesinin azaltmaktır. Bu nedenle membran sentezi için önemli olan selenyum nanoparçacık miktarı optimize edilmiştir. Çalışmada dört farklı selenyum miktarı 0.002 Se/PES, 0.01 Se/PES, 0.03 Se/PES, 0.05 Se/PES seçilmiştir. Sentezlenen selenyum nanoparçacıklı membranların membran yüzeyinde meydana getirdikleri değişiklikler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve temas açısı ölçer cihazları ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasının ana amacı, selenyum nanoparçacık içeren membranların atıksu arıtımında kullanım potansiyelinin ve membran biyokirlenme özelliklerinin incelenmesidir. Bu aşamadaki ana hedef, aktif çamur filtrasyonunda membranın tıkanma özelliklerinin değişik selenyum nanoparçacık içeren membranlar için araştırılması ve selenyumun etkisinin aydınlatılmasıdır. Aktif çamur filtrasyonunda kullanılan membranların yüzeyinde meydana gelen değişiklikler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve temas açısı ölçer cihazları ile karakterize edilmiştir.

1.2 Literatür Araştırması

1.2.1 Nanoteknolojinin tanımı

Nano kelimesi Yunanca'dan alınmış bir sözcük olup son derece küçük ve ufak anlamına gelmektedir. Ölçü birimi olarak 1 nanometre (nm) metrenin milyarda biridir. Bu ölçü oldukça küçük bir uzunluk olup atomlar, moleküller dünyasına uzanmaktadır. Nanoteknoloji ve nanobilim nanometre boyutuna sahip maddelerin özelliklerini, dinamiklerini inceleyen bir bilim dalıdır. Bir başka ifadeyle nanoteknoloji, boyutu 100 nm'den az olan madde ve sistemleri inceleyen bir disiplin ve bilim dalıdır. Nanoteknoloji 100 nm ve daha küçük boyutta tane yapılarıyla ilgilenir. Nanotanecikler uzunluk olarak 10-100 atoma sahip taneciklerdir. Boyutun küçüklüğü konusunda birkaç örnek verecek olursak, örneğin bir DNA molekülü 2 nm, kandaki alyuvar hücresi 7000 nm, su molekülü 0,3 nm ve insan saç teli 100.000 nm çapındadır. 1 nm hidrojen atomunun çapının 10 katıdır. 100-1000 adet atomun bir araya getirilmesi ile nanoyapılar meydan getirilir (Özdoğan ve ark. 2006; Balcı 2006).



Şekil 1.1. Nanometre boyutunu anlatan örnekler (Cireli ve ark. 2006; Bozkaya 2006)

Tanecik boyutları bu seviyelere kadar küçüldüğünde fiziksel davranışlarında da farklı özellikler göstermektedirler. Nanometre ölçeğinde fizik kuralları farklı işlemekte olup maddeyle enerji bu ölçekte farklı özellikler taşımaktadır. Parçacık nanoyapılar halinde ise mekanik özellikleri değişir. Nanoyapılı malzemeler, malzemenin moleküler halindeki özelliklerinden farklı yeni özellikler gösterirler. 3-5 nanometre boyuta sahip taneciklerin yüzey atomları üçte birini oluşturur. Bu sebepten dolayı gaz fazı özelliği gösterirler. Yüzeylerinin çok fazla olması sebebi ile birbirleriyle oluşan etkileşimleri değişir. Örneğin nanoparçacıkların kullanıldığı kompozit malzemelerin sertliği artar, termal dayanıklılığı artar ve ağırlığı azalır.

Bir tanecik 50 nm tane boyutunun altında olduğundan kuantum fiziği etkindir. Bu da sertliğinde, elastisitesinde, sıcaklığa ve basınca dayanımında farklılık gösterir. Maddenin atomik-moleküler boyutta çalışmaları yapılarak, çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi ile yeni malzeme özelliklerinin ortaya çıkarılması hedeflenir. Nanoteknoloji hemen hemen tüm bilim dallarıyla ilişkilidir, örneğin malzeme bilimi, su arıtım sistemleri, tıp, elektronik, kimya, biyoloji tıp, enerji üretimi, tekstil, savunma, demiryolu, otomotiv, eczacılık, petrokimya gibi birçok bilim dalında nanoteknoloji çalışmaları yapılmaktadır.

Nanoteknoloji ile atomik ve moleküler boyuttaki nano yapıların mühendislik uygulamaları ile çeşitli ihtiyaçlara cevap verecek en uygun malzemenin üretilmesi amaç edinilir. Çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde

oluşturulması işlenmesi olarak tanımlanmaktadır. Bir başka tanımlamaya göre ise nanoteknoloji; nanometre ölçekli yapıların analizi, imalatı ve nano hassasiyette cihazların geliştirilmesi olarak özetlenebilir. Diğer bir tanımlamaya göre nanoteknoloji; en az bir boyutu nanometre ölçeğinde olan materyal ve aletlerin tasarımı, sentezi, karakterize edilmesi ve uygulamasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalıdır (Kut ve Güneşoğlu 2005; Erkan ve ark. 2005; Şenol ve ark. 2005). Makro ölçekli teknolojiler ile nano ölçekli teknolojiler Çizelge 1.1'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.1. Makro Ölçekli Teknolojilerle Nano Ölçekli Teknolojilerin Karşılaştırılması **(**Bachman, G. 1994 ve Luther, W. 2004).

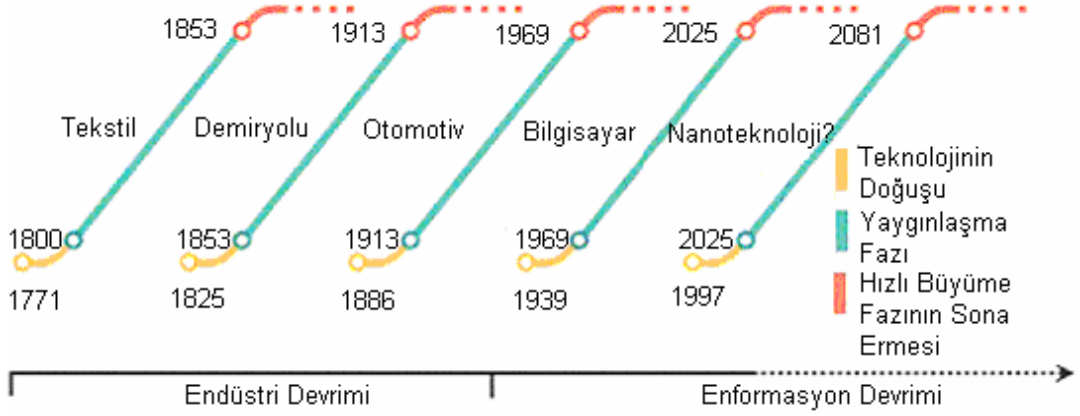
Makro-Ölçekli Teknolojiler	**Nano-Ölçekli Teknolojiler**
Klasik Sürekli Fizik	Kuantum Fiziği
Katı Faz Özellikleri	Bağlama Özellikleri
Egemen Kütlesel Özellikler	Egemen Yüzeysel Özellikler
Geleneksel Malzemeler/Karışımlar	Yeni Bileşikler ve Karışımlar
Klasik, Yukardan-Aşağıya Yaklaşımı	Kendiliğinden Düzenlenerek Birleşme
İstatistikî Topluluklar	Tek Tek Parçacıklar
Elverişli Yüksek Enerji Aralıkları	Termal Dalgalanmalı Enerji Aralıkları

K. Eric Drexler bir çalışmasında, kendi kendini kopyalayan bir 'derleyicinin' oluşturulmasıyla, aygıtları ve yapıları karmaşık atomik çeşitlilikler şeklinde üretmenin olası yöntemlerini tarif etmiştir (Drexler 1986). Moleküllerin yerlerini belirleyerek kimyasal tepkimeleri hızlandıracak olan bu araç, moleküler imalat için uygun bir araç olacaktır. Evrensel 'derleyici' görüşü her ne kadar tartışmalı olsa da, nanomalzemelerin üretimi için aşağıdan yukarıya teknolojilerin kullanımını ele alan bu bakış açısı, nanoteknoloji alanında oldukça önemlidir (Sharifzadeh, M. 2006).

1.2.2 Nanoteknolojinin gelişimi

Nanoteknolojinin ortaya çıkışı, 1959 yılında fizikçi Dr. Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine

yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandırabiliriz. Dr. Feynman bu konuşmasında minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiş, elektronlarla, toplu iğnenin başına Britannica Ansiklopedisi'nin yazılabileceğini, bunun için fiziksel bir sınır olmadığını belirtmiştir (Drexler 1986). Fakat nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmeler hemen başlamamıştır. Bunun en önemli nedeni maddeyi nano boyutlarda görecek, inceleyecek mikroskopların olmamasıydı. O tarihlerde mevcut olan elektron mikroskop yeterli değildi. 1981 yılında taramalı tünelleme mikroskobu ve dört yıl sonra atomik kuvvet mikroskobunun geliştirilmesiyle nanobilim hızla gelişmeye başladı. Bu mikroskoplarla nm boyutundaki madde, atom ve moleküller incelenebiliyordu. 1981'de "taramalı tünelleme mikroskobununun" icat edilmesi, bilim insanlarına yapıları nanoölçekte müdahale etme ve bunların görüntülerini alma olanağı sağlamıştır. Bundan sonra, nanoteknoloji ile geleneksel üretim tarzından nanoteknoloji ile üretim yöntemlerine geçilmiştir. Bununla birlikte hem toplumsal hem de endüstriyel ürün kullanımlarında yeni çizgiler ortaya çıkmaya başlamıştır. Nanoteknolojik ürünlerin yüksek standartlara üstün kabiliyetleri sahip olmaları, daha önce mümkün olmayan faaliyetlerin nanoyapılarla gerçekleştirilebilir olması ise onların geleneksel ürünlerden daha fazla tercih edilmelerine sebep olmuştur. Nanoteknoloji tüm disiplinlerde uygulanabildiği gibi bu disiplinlerde birbirleriyle doğrudan veya dolaylı olarak ilişkilidir. Örneğin su arıtımında nanopartiküllü selenyum taneciklerinin memranlarda kullanılması atıksu arıtımına yeni bir uygulama getirmiştir. Nanobiyoteknoloji ise tıp ve eczacılık alanında birçok yeniliğin önünü açmıştır. Şekil 1.2'de yıllara göre bilim ve teknoloji alanındanki gelişmeler gösterilmektedir.



Şekil 1.2: Bilim ve teknolojideki temel gelişmeler (Çıracı 2007).

1.3 Nano Malzemelerin Özellikleri ve Etkileri

1.3.1 Yüzey alanı

Bir taneciğin boyutları azaldıkça yüzeyinin hacmine oranı o oranda artar. Aynı zamanda metallerin sinterleme sıcaklığı yüzey oranı artışıyla düşer. Silikat nanoparçacıklarında, bunların tabaka halindeki yapılarına sahip olmaları ve polimerik malzemeye göre düşük miktarda silikat eklenmesine rağmen oldukça büyük özgül alan elde edilmesini sağlayabilmeleri, camlar için bariyer (düşük cam geçirgenliği) görevi gören fiziksel bir yapı oluşturabilir. Bu özellik, otomotiv yakıt sistemlerinde ve filmlerde, gıda ve kimyasal ambalajlama gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Ayrıca, alev geciktirici uygulamalar için de uygundur. Nanaoparçacıklar, nispeten küçük bir yüzey alanı için oldukça yüksek alev geciktiriciliğine sahiptirler, bu özellik de onları, halojene dayalı alev geciktiricilerin yerine geçmek için uygun adaylar haline getirir (Willems and van der Willenberg 2005).

1.3.2 Optik özellikler

Dalga boyu, boyut seçimiyle, ligandlar ve harici pertürbasyonla soğurma ve emilimi kontrol eder. Saydamlık nanoparçacık boyutu ışığın kritik dalga boyundan daha küçükse elde edilebilir. Film ve kaplama uygulamaları için nano malzemelerin (örneğin metaller, silikatlar ya da metal oksit seramikler) saydamlık ve diğer özellikleri (UV, IR-soğurma, iletkenlik, mekaniksel güç vb.) birleştirerek uygun hale getirmektedir. Biyolojik numunelerin görüntülenmesinde ve sensörlerde metal nanoparçacıklar hassasiyeti arttıran kullanımlara imkan tanır. Örneğin makro boyutlarında altın sarı renkte iken nano boyutlarında kırmızı ve mavi renktedir.

Yüksek bant aralığına sahip malzemeler metal oksit seramik nanoyapıları aracılığı ile dop edilebilir. Yayıcılarla dop edilmiş nadir toprak elementleri, matriksin optik özelliklerini dopantın optik özerlilikleriyle ayrıştırmak amacıyla araştırılmaktadır. Kovalent yarı iletkenlikler ile geniş gap matrislerinin elde edilmesi sağlanamaz. Dizin eşleme için kullanılan, çizilmeye dayanıklı, zirkonyum dioksit (ZrO_2) ya da transparan, aşınmaya ve UV'ye dayanıklı kaplamalar olarak kullanılan seryum dioksit (CeO_2) nanoparçacıkları optik uygulama örnekleridir (Willems and van der Willenberg 2005).

1.3.3 Manyetik özellikler

Tanecik boyutu nanometre seviyesine ulaştıkça manyetik alanında genişlemeye neden olur. Metalik manyetik nanoparçacıklar tıbbi görüntüleme cihazlarında kontrast reaktifi olarak kullanılabilir. Biyoyakıtlar için nanoyapılı metal parçacıkları akışkanlaştırıcı olarak kullanılır. Taneciğin nanobuyutlarına inildikçe seramiklerde işlenebilme özelliğinde artış ve metallerde sertliğinde artma gözlenir (Willems and van der Willenberg 2005).

1.3.4 Mekanik özellikler

Metal oksit nanoparçacıklarla malzemelerin mukavemeti arttırılabilir ve aynı zamanda ağırlığında da önemli derecede azaltma sağlanmış olur. Bu özelliğinden dolayı nano yapılar hemen hemen her bilim dalında uygulanma imkanı bulmuştur.

1.4 Nano Malzemeler

Erozyon, rüzgar aşınımı gibi süreçler nanoparçacık üreten çoğunluğu da doğada var olan süreçlerdir. Dayanıklı kompozit malzemelerle üretilen uçak, bisiklet, yüksek hızlı tren malzemeleri nano malzemelerden üretilen hafif malzemelerdir. Kimyasal imalatında nanoyapılar kullanıldığında enerji tüketimi ve atık üretimi düşürmektedir. Transistörlerde, hızlı bağlantı elemanlarında ve bilgisayar donanımlarındaki elektronik parçalarda nanomalzemeler kullanılmaktadır. Nanoteknoloji enerji, ulaşım ve barınmada enerji verimliğini sağlayan yakıt hücrelerinin yapımında, güneş pillerinin üretiminde, içme ve atıksu arıtımında, katı ve tehlikeli atık bertarafı nanomalzemelerin sıklıkla kullanıldığı bilim alanlarından bazılarıdır. Nano parçacıklarının boyutlarına göre yansıtılan ışığın dalga boyları da değişmektedir. Buna örnek olarak cam içerisindeki nano boyuttaki çinko ve kadmiyum sülfatlar, bakır oksit, kobalt, krom, altın ve demir gibi nanoparçacıklardan vitray camları oluşturulmaktadır.

1.4.1 Nanoparçaçıklar

Nanoparçacıkları doğal olarak var olan veya özel olarak üretilen nanoparçacıklar olarak ikiye ayırabiliriz. Doğal olarak var olanlara örnek olarak mineraller verilebilir. Nanoteknolojik uygulamalarda kullanılan metal oksitleri verilebilir.

1.4.2 İnce filmler ve yüzeyler

Nanoboyuttaki inceliğe sahip filmler ve geliştirilmiş yüzeyler bir geleneksel olarak kullanılmaktadır. Silisyum tümleşik devrelerde birçok cihazın çalışması ince filmlerin varlığına bağlıdır ve kalınlığı atomik boyutlara kadar inmektedir. Geniş yüzey alanı ve üstün aktiviteye sahip olmaları bakımından nano malzemeler yakıt hücrelerinde ve katalizörlerde kullanılmaktadır. Arabalarda kullanılan katalitik konverterde katalizör olarak nano boyuttaki platin, palladyum, rodyum kullanılmaktadır.

1.4.3 Nanobiyoteknoloji

Nanoteknoloji organizmalar tarafından üretilen nanoyapıların taklit edilerek üretilmesi ile de ilgilenmektedir. Bu alan ise nanobiyoteknoloji olarak sınıflandırılmaktadır. Nanobilimin, hücrelerdeki atom ve molekülleri gözetleme ve kontrol etme olanağıyla moleküler biyoloji ve gen çalışmalarındaki araştırmalar hızlanmış durumdadır. Nano bilim ve nano teknolojinin en yaygın ve umut verici uygulama alanlarından birini biyoloji oluşturmaktadır. Hayatın en küçük parçacıkları olan bakteriler, hücreler ve hücrelerin çeşitli bileşenleri nano boyutlarındadır. Öyle ki modern moleküler biyoloji alanında derinlemesine araştırma yapılmasında en büyük yardımcı nano bilim olacaktır. Nano bilimde halen kavram safhasında olan atomik düzeyde kendi kendini tekrarlayan ve yapan makineler biyolojide DNA tarafından yapılmaktadır. Enzimler, özel molekülleri (protein) yapmaktadırlar. Hücreler moleküler motorlarla doludur. Retinadaki çubuklar ve koniler, bazı bakterilerde görülen nano boyuttaki manyetik minerallerin anlaşılması nanobilim sayesinde olacaktır (Kayır ve ark. 2010).

1.5 Nanoyapılı Malzemelerin Sınıflandırılması

Nanoyapılar tek veya çok fazlı polikristallerdir, kristal boyutu en az tek boyutta 1-100 nanometredir. Böylece uzunluk birimi nanometre olan boyutlara dayanarak nanopartiküller tabakalı veya lamelli yapılar, telsi yapılar, kütlesel nanoyapılı malzemeler olarak sınıflandırılabilir: Nanopartiküller aslında atom salkımları halindedir ve doğada sıfır-boyutlu (0-D) olarak adlandırılırlar. Tabakalı veya lamelli yapılar bir-boyutlu (1-D) nanoyapılı malzemelerdir, uzunluk ve genişlik büyüklükleri

kalınlık büyüklüğünden çok daha fazladır. İki-boyutlu nanoyapılı malzemelerin, telsi olarak da adlandırılırlar, uzunlukları genişlikleri ve çaplarına oranla çok daha büyüktür. En sık rastlanan nanoyapılar, nanoyapılı kristalitler olarak da adlandırılan üç-boyutlu (3-D) nanoyapılardır. Nanoyapılı malzemeler kristal ve amorf fazlar içerebilirler ve metal, seramik, polimer veya kompozit olabilirler. Eğer taneler kristallerden oluşmuş ise malzeme nanokristalli olarak adlandırılır (Suryanarayana ve Koch, 1999).

1.6 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknolojinin, nano boyutlu elektronik ve optikten nanobiyolojik sistemler, nano ilaçlar ve yeni malzemeler uygulamalarını da içine alan çok geniş potansiyel uygulama alanları vardır. Bundan dolayı, nano boyutlu malzemelerin prosesleri ve üretimi, nano boyutta fiziksel özellikleri anlama, nano cihazların nanomalzemelerle yapılan cihazların tasarımı ve üretimi, nano boyutlu malzemelerin karakterizasyonu için yeni cihazların tasarımı ve üretimi için nanoteknoloji, fizikçiler, kimyacılar, malzeme bilimcileri, moleküler biyolojistler, farmakolojistler ve diğer bilim dallarıyla ortak çalışılması gereken çok disiplinli (disiplinler arası) bir konudur (Guozhong, 2004).

Maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur. Örneğin, tarama tünelleme ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkündür. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir ve dünyada birçok grubun aktif çalışmaları ile geliştirilmektedir.
Nanobilim ve nano teknolojinin diğer odak noktaları ise, düşük boyutlarda baskın hale geçen boyut, sınır ve kuantum etkileri gibi temel fizik konularının yanında, atomik boyutlarda görüntülemede deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, angstrom altı boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda eş tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızılaltı ve morötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir (TÜBİTAK, 1994).

Güneş kremleri ve kozmetikler: Nano yapıların optik özelliklerinden yararlanarak güneş ışığının kırılması sağlanır ve böylelikle cilt güneş ışınlarının zararlı etkilerinden korunmuş olur.

Kompozitler: Geniş yüzey alanlarına sahip nano parçacıklarla üretilen kompozit malzemeler geleneksel malzemelerle üretilenlere kıyasla çok daha fazla mukavemet özelliği gösterirler ve aynı zamanda çok daha hafiftirler. Bu özelliklerinden dolayı güvenlik ve enerji tasarrufu sunarlar ki bu sebepten günümüz ulaştırma araçları nano yapılardan oluşturulmuş kompozitlerden üretilmektedir.

Tekstil: Kumaş ve benzeri tekstil ürünleri yüzey alanları çok büyük olan nano parçacıklarla kaplandığında kirlilik unsurlarının kumaş ile teması o oranda azalmakta ve böylelikle su ile temasında kirletici unsur tamamen sürüklenip ortamdan yıkanmaktadır. Aynı zamanda tekstil ürünleri titanyum oksit gibi nano parçacıklarla kaplandıysa kirlilik unsuru oksitlenerek karbondioksit halinde havaya karışmaktadır.

Yüzey kaplamaları: Kendi kendini temizleme özelliğine sahip nano parçacık kaplı boyalar bir çok uygulama alanına sahipken, taşıtlarda nano parçacıklı boyaların son kat olarak kullanılması çizilmelere ve aşınmalara karşı yüksek direnç göstermesi ve parlaklık sağlaması açısından sık kullanılmaktadırlar.

1.7 Nano Teknolojinin Geleceği

Nano teknoloji çalışmaları ile bu gün karşı karşıya olduğumuz sorunların çoğunun bertaraf edilebileceğini söyleyebiliriz. Nano teknoloji çalışmaları ile yeni nano yapılı malzemeler üretilecek, bu malzemeler yıllar içerisinde insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulan ve hedef dokuya giderek tedavi eden ilaçlar ve ameliyat yapabilen nanorobotlar geliştirilecek, kirliliği önleyebilen nano parçacıklar sayesinde çeşitli ölçekteki endüstriyel tesislerin atıkları çevreyi çok daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında nano tanecikler kullanılacaktır. Daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecektir. Günlük yaşamımızda kullandığımız birçok malzeme değişebilecektir. Özellikle uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır (Kayır ve ark. 2010).

1.8 Nanoteknolojinin Olumsuz Etkileri

Nano teknoloji özellikle sağlık, çevre ve etik konularında riskler taşımaktadır. Nano teknoloji ile üretilen ses ve görüntü alma cihazları insan mahremiyetin yok sayılması yönündedir. Örneğin karbon nano tüp gibi bazı nano taneciklerin insan vücudunda akciğer zarı tahribatına neden olabileceği belirtilmektedir (Yalçın 2010).

1.8.1 Nano parçacıkların vücuda giriş yolları

1.8.1.1 Temas yoluyla maruz kalma

Nano parçacıklar dermisin içine nüfuz ettikten sonra lenf aracılığıyla bölgesel lenf boğumuna doğru yol alır. Kreilgaard (20 nm) çok küçük titanyum dioksit parçacıkların deri içine nüfuz edebileceğini ve sindirim sistemiyle etkileşim içerisinde olabilmektedir (Yalçın 2010). Hatta oksit köklere sahip nano-maddeler (titanyum oksit, çinko oksit) tarafından foto oluşumu, deride oksidatif zarara yol açabilir. Günümüze kadar nano-maddelerin deri üzerindeki zararları konusunda çok az bilgi mevcut olup tartışmalar daha çok etkileşim mekanizması ve muhtemel sağlıksal sonuçları üzerine yoğunlaşmış durumdadır (Chau ve ark. 2007).

1.8.1.2 Soluma

Küçük boyutlu katı maddeler aerodinamik çapları 10 mikrometreden ufakken burun boşluğundan akciğere geçebilirler. 4 nm'den küçük parçacıkların %50 oranında diş ara bölgelerinden nüfuz etme olasılığı vardır. Parçacıklar ne kadar küçük ise akciğerde o kadar derine gidebilirler. Parçacığın boyutu, kütlesi, kimyasal oluşumu, örnek tipleri, birikim oranı ve solunan maddelerin temizliği, onların akciğer zehirliliğini ve patojenik etkisini belirler. Düşük çözünürlüğe sahip çok küçük parçacıklar kütle temeli için kütle üzerinde büyük olanlardan daha zehirlidir. Küçük boyutundan dolayı parçacıklar akciğerin derinliklerine inebilir. Bazı nanoparçacıklar (titanyum dioksit, karbon nano tüp vb.) solunduğunda akciğerde birikebilir ve akciğer iltihabı, akciğer uru, oksidatif stres gibi bazı kronik hastalıklar oluşturabilirler. Farklı metabolik yol ve mekanizma sayesinde nanoparçacıklar özel savunma mekanizmasını istila edebilir ve solunum sisteminin dışına doğru yerleşebilirler (Chau ve ark. 2007).

1.8.1.3 Yeme

Parçacık boyutu ve yüzey alanı toksikoloji açısından önemli özelliklerdir. Bağırsakların iç yüzeyinin mikro viluslar ile örtülü olması 200 m^2'ye kadar hacim genişlemesine neden olmaktadır. Yeme yoluyla vücuda giren nano-maddelerin güvenlik değerlendirilmesini nano-madde içeren besinlerin emilimi yönlendirmektedir. Nanoparçacıklar barsak temizleme mekanizmasının etkinliğini azaltarak bileşenlerin sindirim sistemi bölgesindeki durma süresini uzatabilir, etkileşim için deriyi daha ulaşılabilir yaparak kılcal damarlar ile dokulara derin nüfuz imkanı sağlamaktadır. Bu da vücudun, bölgelerini hedef olması için bileşenlerinin etkili bir şekilde emme yapmasında ve taşıma gerçekleştirmesinde yardımcı olmaktadır. Bir mikrometreden daha büyük parçacıkların bağırsakta balgam engelinden geçemedikleri bildirilmektedir (Chau ve ark. 2007).

2. NANOSELENYUM

Selenyum simgesi "Se", atom numarası 34, kütle numarası 78.96 olan, periyodik cetvelin 4. periyodunda 6a grubunda bulunan ametaldir. Oda sıcaklığında katı olup erime noktası 221 °C ve kaynama noktası 684.9 °C'dir. Yoğunluğu 5.72 g/mL'dir. Alberts Magna tarafından 1250 yılında keşfedilmiştir. Atom çapı 1.33 angstrom ve elektronegatifliği 2.18'dir.

Bakır selenyum mineralinin sodyum karbonat varlığında oksidasyonu sonucunda Na_2SeO_3 bileşiği elde edilir. Bu bileşiğe ait reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.

$$Cu_2Se + Na_2CO_3 + 2\ O_2 \rightarrow 2\ CuO + Na_2SeO_3 + CO_2$$

Elde edilen bileşiğin sülfürik asit ile asitlendirilmesi sonucunda H_2SeO_3 oluşur. H_2SeO_3'in SO_2 ile reaksiyonu sonucunda Se elde edilir.

$$H_2SeO_3 + 2\ SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2\ H_2SO_4$$

Vücudumuzun gerek duyduğu mineralerdendir. Deniz ürünleri, yumurta, karaciğerin yapısında bulunur. Uçak malzemesi, cam, plastik ve ilaç üretimi gibi pek çok alanda kullanılan selenyum, patlayıcı madde malzemesine dönüşebilir.
Selenyum eksikliği toprağın selenyum açısından zenginliği ile doğrudan bağlantılıdır. Selenyum açısından fakir topraklarda yaşayan ailelerin çocuklarının diğer çocuklara oranla daha yavaş büyümekte oldukları gözlemlenmiştir. Toprakları bu mineral açısından fakir yörelerde selenyumdan zengin yörelere oranla bazı kanser çeşitlerinin sık görülmesi söz konusudur. Eksikliğinde kas yapısında şiddetli bir zayıflık belirir, kalp ve damarlardaki esneme kabiliyeti azalır (Yalçın 2010).

2.1 Selenyumun Doğal Kaynakları

Bitkiler selenyumu topraktan alırlar ve bununla beslenen hayvanlarda selenyumu temin etmiş olurlar. Toprakta bulunması ve yağışlar ile yüzey ve yer altı sularına geçtikleri için içme sularında da bulunur. Gıdalarda bulunan selenyum miktarları hakkında yeterli bilgi henüz mevcut olmayıp yapılan çalışmalar bu konuda açıklık getirecektir. Anne sütü inek sütünden çok daha fazla selenyum içerir. Selenyum

şampuan ve cilt toniklerinde de kullanılır. Vücut yüzeyine tatbiki ile uygulanan selenyum içerikli ürünlerdeki selenyumun deriden de emilmesi mümkündür. Bira mayası, tahıllar, karaciğer, tereyağı, balık, kırmızı et, sebzeler, selenyumdan zengin topraklardan elde edilmişlerse yeterlidirler (http://tr.wikipedia.org/wiki/Selenyum).

2.2 Selenyumun Etkileri

Selenyumun etkileri yapılan araştırmalarla her geçen gün daha iyi anlaşılmaktadır. Bu etkilerden en önemlisi antioksidan özelliğidir. Diğer özellikler ise aşağıda maddeler halinde verilmiştir (http://tr.wikipedia.org/wiki/Selenyum).

- Glutatyon peroksidaz enziminin yapısına girer.
- Besin antioksidan sisteminde hücre zarlarını ve hücrelerin bir arada tutulmasını sağlayan sistemi yağ peroksidasyon etkisinin zararlarından korur.
- Özellikle kan hücrelerinin kromozomlarının zarar görmesini önler.
- Hücrelerin dolayısı ile dokuların yaşlanma olarak adlandırılan süreci yavaşlatıcı etkisi vardır.
- Araştırmalar Selenyum ve E Vitamini ile birlikte aşılarla oluşturulması istenilen antikor yapımını 20 - 30 kat arttırmaktadır.
- Kalp krizlerini önleme de antioksidan özelliğinin yanında bilinmeyen başka bir etkisi daha olduğu düşünülmektedir.
- Kanser oluşmasını engelleyici etkisi bulunmaktadır. Bu etkisini nasıl gösterdiği üzerine teoriler vardır fakat bilimsel olarak ispatlanmış değildir.
- Ağır metaller ve diğer zararlı maddelerden vücudu korur. Sigara, alkol, okside yağlar, civa, kadmiyum gibi insanlara zararlı maddelerin etkilerini azaltır.
- Protein sentezine, büyüme ve gelişmeye yararlıdır.

2.3 Nanoselenyum Sentez Yöntemleri

Günümüze kadar selenyum nanoparçacıklarının üretimi için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin başında elektrokimyasal metotlar (Xu ve ark., 2000; Hu ve ark., 2000), mikro akış reaktör (Edel ve ark., 2002; Wang ve ark., 2002; Nakamura ve ark., 2002), mikro dalga metodu (Zhu ve ark., 2000; Wang ve ark., 2004), sonokimyasal yöntemler (Han ve ark., 2006), mikrodalga ışınları (Palchik ve ark., 2000; Zhu ve ark., 2000), kimyasal banyoda buharlaştırma (Zhong ve ark.,

2004; Yamamoto ve ark., 1998) ve fotokimyasal metotlar (Zhao ve ark., 2003) gelmektedir.

Shahverdi ve ark. (2010) yapmış oldukları çalışmada biyojenik selenyum nanoparçacıkları *Klebsiella pneumoniae* tarafından üretilmiş ve antifungal etkileri en öenmli iki klinik fungus türü olan *Malassezia* ve *Aspergillus* üzerinde test edilmiştir. Biyojenik selenyum nanoparçacıklarının minumum inhibitör konsantrasyonları tüm test edilen fungal türler için 10–260 μg/mL aralığında değişim göstermiştir.

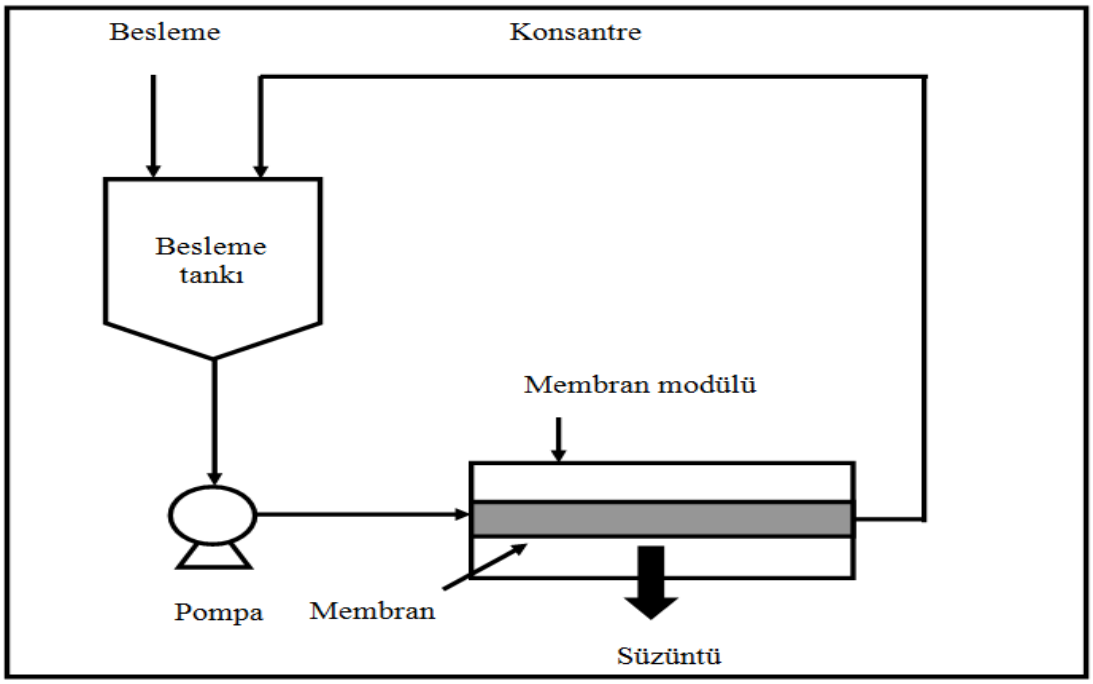
Ingole ve ark. (2010) selenyum nanoparçacıkları sentezi için ıslak kimyasal metot geşiltirmişlerdir. Selenyum nanoparçacıkları glikoz çözeltisi ile sulu sodyum selenyumsülfat çözeltisinin indirgenmesiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen selenyum nanoparçacıklarının boyutu 20–80 nm olarak ölçülmüş olup UV-visible optik absorpsiyon spetroskopi, X-ışını difraksiyonu ve geçirmeli elektron mikroskop (TEM) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Zhang ve ark. (2004) tarafından yapılmış çalışmada selenyum nanoparçacıkları gluteraldehit ile çapraz bağlanmış doğal bir biyopolimer olan kitosanın kombinasyonuyla sentezlenmiştir. Üretilen selenyum nanoparçacıkları horseradish peroxidase enziminin tutuklanmasında yeni bir immobilizasyon matriksi olarak kullanılmış ve hidrojen peroksit (H_2O_2) biyosensörü hazırlanmıştır.

Liu ve ark. (2004) mikroemülsiyon prosesi ile selenyum nanoparçacıkları sentezlemişlerdir. Selenyum kaynağı olarak sodyum selenyumsülfat kullanılmıştır. Sonuçlar hidroklorik asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının nanoparçacıkların morfolojisi üzerine büyük etkisinin olduğunu göstermiştir. Çalışmada mikroemülsiyon A ve mikroemülsiyon B olmak üzere iki farklı çözelti hazırlanmıştır. 10 mL cyclohexane, 0.5 mL Na_2SeO_3, 0.3 g SDS ve 0.3 mL n-butanol ile mikroemülsiyon A karışımı elde edilmiştir. Mikroemülsiyon B'de ise mikroemülsiyon A'da kullanılan Na_2SeO_3 yerine 0.2 mol/L HCl çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen mikroemülsiyon A ve mikroemülsiyon B ultrasonik banyoda 20 ^oC'de 20 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 5 mL su ile 5mL aseton (hacimce 1:1) karışımıyla çözeltiyi yıkamaya işlemine tabi tutulmuş ve 40 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra çökelti 60 mL saf su ve 20 mL etanol ile yıkanmıştır.

3. MEMBRAN PROSESLER

Membran, seçici geçirgen bir tabaka ile iki farklı fazı veya ortamı birbirinden ayıran bir tabakadır. Şekil 3.1'de basit bir membran ayırma diyagramı gösterilmiştir. Genel olarak membranlarla ayırma teknolojilerinde iki prensip vardır. Birincisi, membran yönünde akışı sağlamak için itici bir kuvvet uygulanması ve ikincisi, bazı maddelerin membrandan geçişini engelleyen ayırma faktörünün olmasıdır. Membrandan seçici maddelerin taşınımı veya kütle transferi; konsantrasyon farkı, sıcaklık farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetler yardımıyla gerçekleşmektedir. Basınç farkı, membran proseslerde uygulanan en yaygın itici kuvvettir (Koyuncu, 2009).



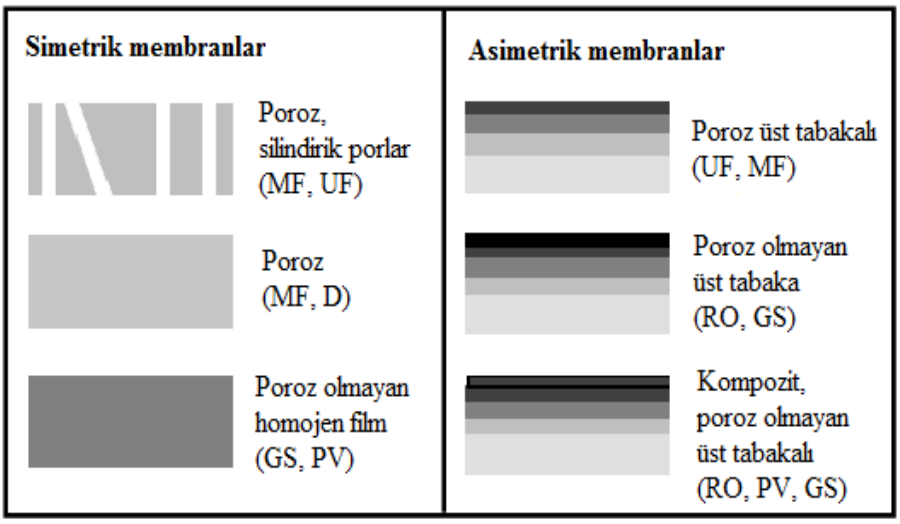
Şekil 3.1 : Basit bir membran ayırma diyagramı (Koyuncu, 2009)

3.1 Membranların Yapısı

Membran proseslerin başarılı bir şekilde kullanımı uygun membran malzemesi seçimine bağlıdır. Su ve atıksu arıtımında katı ve sıvı membranlar olmak üzere iki tip

membran kullanılmaktadır. Uygulamalarda üç ayrı tip membran söz konusu olup bunlar, poroz (gözenekli), poroz olmayan (gözeneksiz) ve sıvı membranlardır. Genellikle poroz ve sıvı membran türleri çevre mühendisliği uygulamalarında su ve atıksu arıtımında kullanılırken poroz olmayan membranlar gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Poroz membranlar, membranların süzebilecekleri maddeden daha büyük gözeneklere sahip olmaları durumunu ifade eder. Poroz olmayan membranlarda birbirine baglı gözenekler mevcut degildir. Membranı oluşturan polimer zincirleri arasında çok küçük serbest boşluklar mevcuttur. Genel olarak sıvı membranlar ise önce birbiriyle karışmayan bir emülsiyonun hazırlanması ve daha sonra da bu emülsiyonu üçüncü bir faz içerisinde karıştırarak dağıtmak suretiyle uygulanırlar (Dizge, 2011).

Membran proseslerin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisine bağlıdır. Membranlar yapılarına ve morfolojilerine göre, simetrik veya asimetrik, gözenekli veya gözeneksiz, organik veya inorganik, doğal veya sentetik olarak gruplandırılabilirler. Kullanılan membran türüne göre gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir. Membran malzemelerin kesitleri Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir (Mulder, 1991).



Şekil 3.2 : Membran malzeme kesitlerinin şematik gösterimi (Mulder, 1991).

Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Membran proseslerin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması (Mulder, 1991)

Basınç farkına göre	Konsantrasyon farkına göre	Sıcaklık farkına göre	Elektrik potansiyel farkına göre
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Sıcaklığa dayalı osmoz membran distilasyonu	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon	Gaz ayrımı		
Nanofiltrasyon	Diyaliz		
Ters osmoz	Sıvı membranlar		

Günümüzde en yaygın kullanılan membran ayırma proseslerinin başında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) gelmektedir. Bu yöntemlerde ayırma, molekül boyutuna veya molekül kütlesine göre olmaktadır (Dizge, 2011).

3.2 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon genel bir ifadeyle 0.6 μm'den daha büyük partikülleri bulundukları ortamdan ayırmak amacıyla kullanılır. MF uygulamaları düşük basınç farkı ile (0/2 bar) işletilir ve akış yönü membran yüzeyine paralel olarak uygulanır. MF virüsler için bariyer oluşturmaz. Mikrofiltrasyonda, işletme sırasında konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmanın etkisini azaltmak için vorteksli akımlar, ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar vb. çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (Dizge, 2011). Son yıllarda suyun geri kazanımı, azalan su kaynakları nedeniyle güncellik kazandığından MF membranlarının atıksu arıtımında en yaygın uygulama alanı NF ve RO membranları öncesinde bir ön arıtma amacıyla kullanımıdır (Koyuncu, 2001). Ayrıca MF membranları endüstride meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımı, saf su üretimi, fermentasyon, yağ/su karışımlarının arıtımı, değerli ürünlerin geri kazanımı için süspansiyonların konsantre edilmesi içinde kullanılmaktadır (Zaidi et al. 1992). MF prosesi bilinen en eski membran teknolojisi olup uygulanabilirliği ilk olarak 1906 yılında Bechold tarafından ortaya konmuştur (Ripperger and Altmann, 2002).

3.3 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon 0.1 ile 0.01 μm aralığındaki partikülleri ayırmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi maddenin partikül boyutuna bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membranın yapısı, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. Mikrofiltrasyona göre uygulanan basınç daha yüksek olup 1–7 bar aralığında değişir. Maddelerin tutulma seviyeleri moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) ile ifade edilir. Belirli bir MWCO değerinin altındaki maddeler membranda tutulamaz. UF membranlar tarafından, moleküler ağırlıkları 1.000–100.000 Da (Dalton) arasında değişen maddeler tutulur (Rautenbach, 1997).
Ultrafiltrasyon membranları, tekstil endüstrisinde haşıl maddelerinin ve indigo boyar maddelerinin geri kazanımı, kağıt endüstrisinde ağartma atık sularının konsantre edilmesi, metal endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Dizge, 2011).

3.4 Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon, son zamanlarda kullanılmaya başlanmış olup moleküler ağırlık engelleme sınırı (200–2.000 Da) UF ile RO arasında olan bir membran ayırma prosesidir. NF membranlar daha yoğun ve ince olmasına rağmen daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu dirençten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarla işletilirler (10–20 bar). Genellikle bakterilerin, virüslerin, organik kalıntıların ve sertliğin uzaklaştırılmasında kullanılır (Akdağlı ve Arslan, 2008).NF membranları, çok değerli anyonların tutulması (proses ve içme sularının yumuşatılması, iyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak vb.), organik bileşiklerin tutulması (tekstil ve kağıt endüstrisi atık sularının renk giderimi, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması vb.), sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması (şaraptan alkol uzaklaştırılması, biyolojik arıtmadan önce atık sudaki zor parçalanan maddelerin ayrılması vb.) amacıyla kullanılmaktadır (Barlas, 2002).

3.5 Ters Osmoz (RO)

Ters osmoz, konsantre çözeltiye çözeltinin osmotik basıncından daha yüksek bir basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su, konsantre

çözeltiden ayrılıp saf su tarafına akar ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz meydana gelmiş olur. Eğer uygulanan basınç osmotik basınçtan düşük olursa su, seyreltik taraftan derişik tarafa doğru akar (Kural, 2000). Ters osmoz olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözündüğü ve difüze olduğu çözünme/difüzyon modeline dayandırılmaktadır. RO membranlar, 20–100 bar aralığında değişen yüksek basınçlarda işletilmektedirler. Bu sayede uygulanan basınç, besleme suyunun özelliklerine bağlı olarak 7 bar'a kadar düşürülebilmektedir (Dizge, 2011).

Ters osmozlar genel olarak tuz giderimi ile proses suyu elde edilmesinde, deniz suyundan içme suyu eldesinde ve atıksulardan istenmeyen iyonların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. RO özellikle seri olarak uygulandığında çok daha etkin bir arıtma sağlar (Mulder, 1996). Çizelge 3.4 membran proseslerin işletme koşullarını göstermektedir.

Çizelge 3.2 : Basınç sürücülü membran proseslerin özellikleri (Wang et al. 2004)

Parametre	**MF**	**UF**	**NF**	**RO**
Membran	Poroz, izotropik	Poroz, asimetrik	Asimetrik	Poroz olmayan, asimetrik
Uygulanan basınç türü	Hidrostatik basınç (< 2 bar)	Hidrostatik basınç (1–5 bar)	Hidrostatik basınç (10–30 bar)	Hidrostatik basınç (20–100 bar)
Arıtılan madde tipi	Katı partiküller	Kolloidler veya makro moleküller	Küçük organik bileşikler ve seçilmiş tuzlar	İyonlar ve küçük moleküller
Geçirgenlik aralığı	10–100 m^3/m^2 bar gün	1 m^3/m^2 bar gün	0.1 m^3/m^2 bar gün	0.01 m^3/m^2 bar gün
Transfer mekanizması	Elek mekanizması	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Elek ve öncelikli adsorpsiyon	Difüzyon yasası
Transfer kanunu	Darcy	Darcy	Darcy	Fick

3.6 Membran Modül Geometrisi

Günümüze kadar su ve atıksu arıtımı için değişik tipte ticari membran geometrileri geliştirilmiştir. Bunların arasında en çok kullanılan membran modülleri:

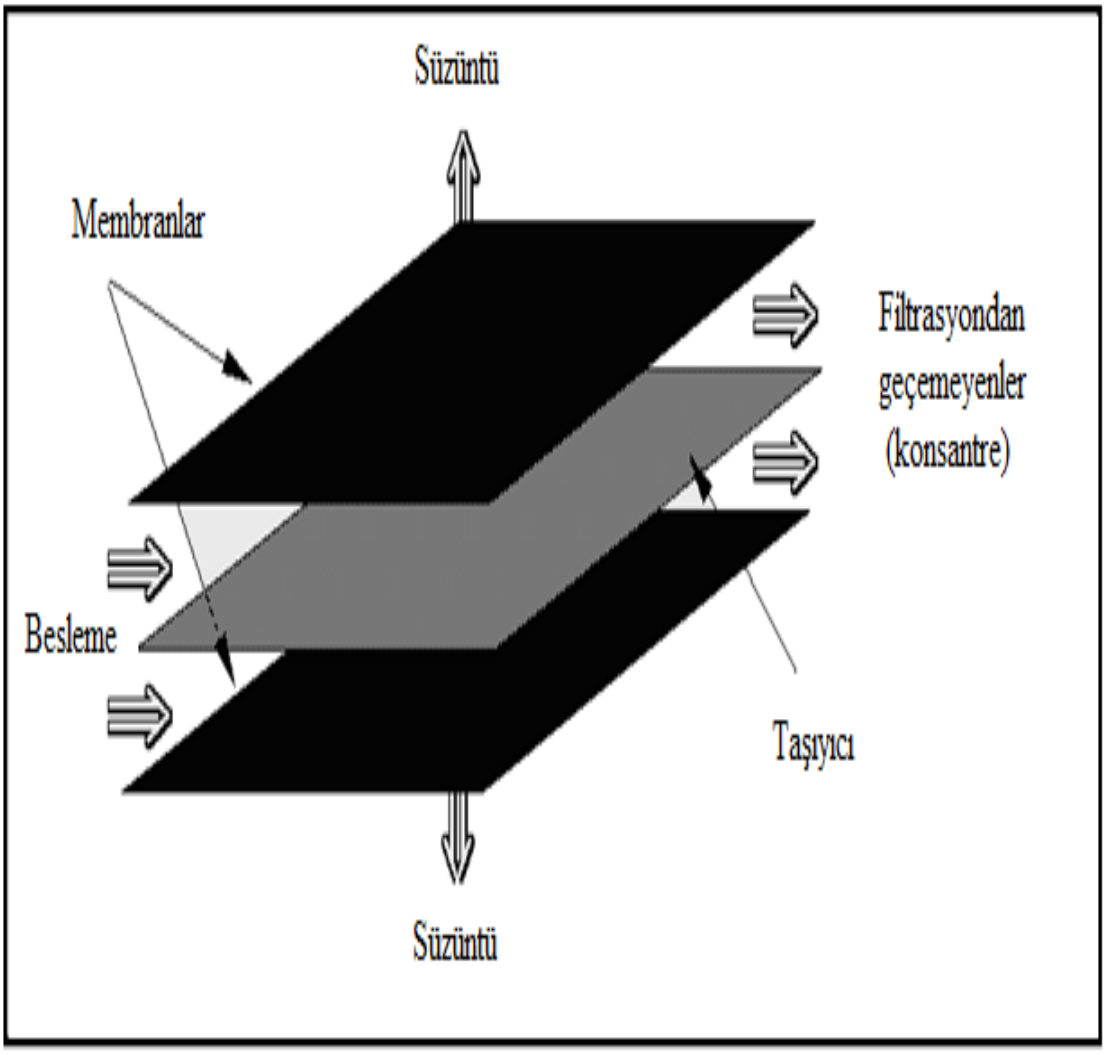
• Plaka ve çerçeve (Plate and frame)

• Spiral sargılı (Spiral wound)

• Tübüler (Tubular)

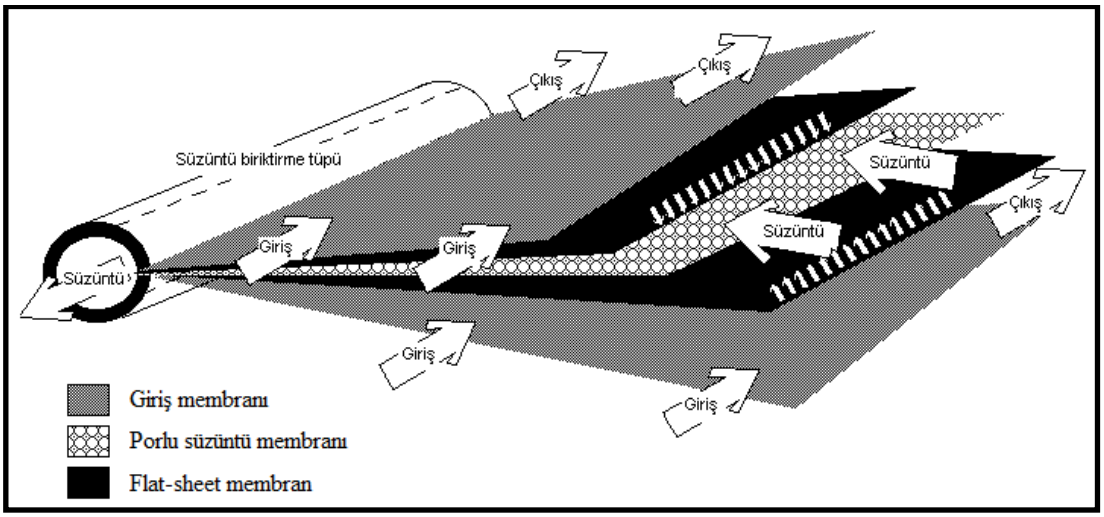
• Boşluklu elyaf (Hollow fiber)

Plaka ve çerçeve tasarımı, flat/sheet membranlarda kullanılır. Çok yönlü kullanıma sahip olmasına rağmen pahalıdırlar. Yaygın uygulama alanları elektrodiyaliz, pervoparasyon ve bazı durumlarda ters osmozdur. Modüller üst üste dizilerek membran yapılır (Şekil 3.3).



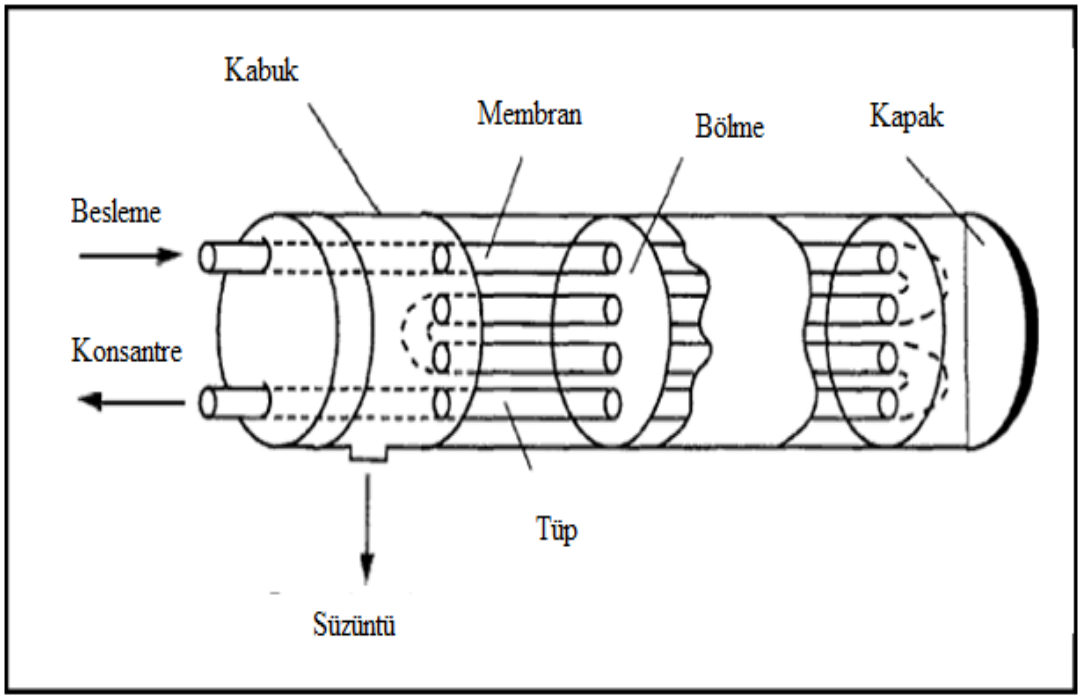
Şekil 3.3 : Plaka ve çerçeve membran modülünün şeması (EPA, 2005).

Spiral sargılı membran modülü plaka ve çerçevelerde kullanılır. Tabaka halindeki membranlar silindir oluşturacak şekilde sarılır. Bu geometri membrana birim hacim başına daha fazla yüzey alanı sağlar ve toplam maliyeti daha düşüktür (Şekil 3.4).



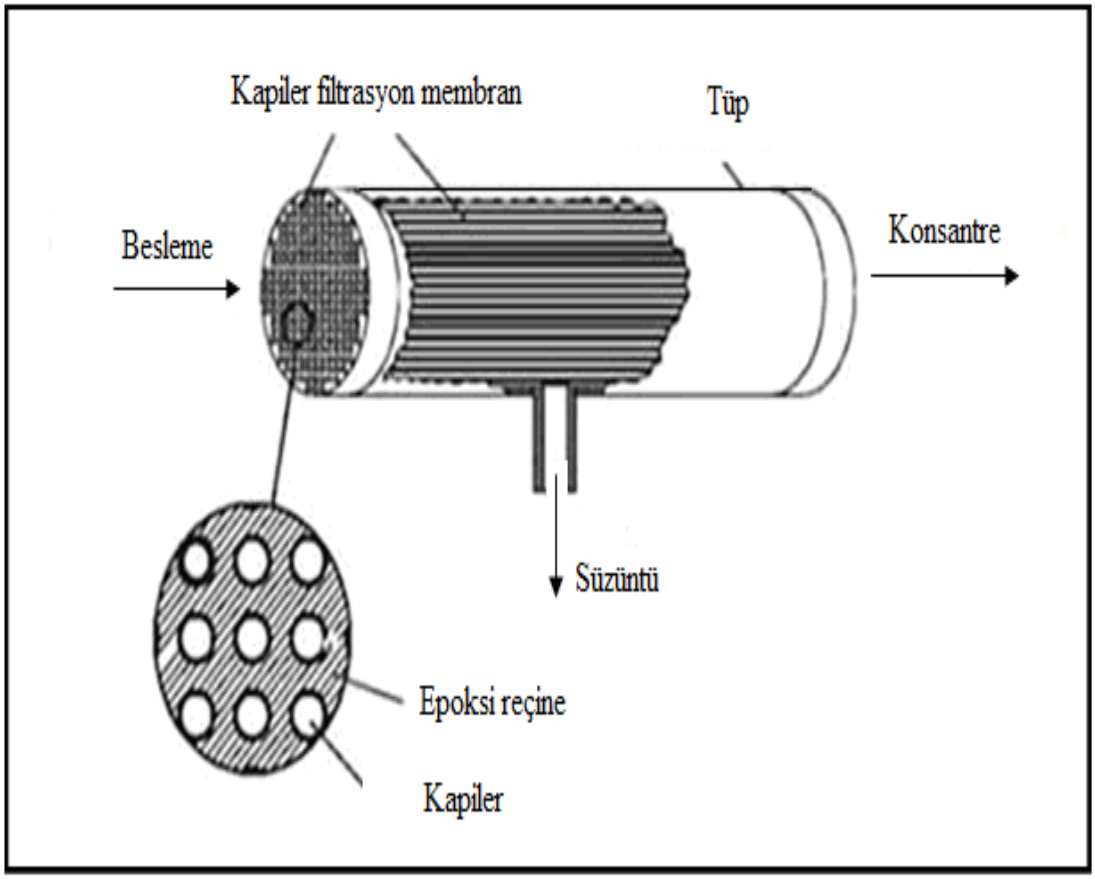
Şekil 3.4 : Spiral sargılı membran modülünün şeması (EPA, 2005).

Membran malzemeleri tübüler membranlarda geniş bir uygulama alanı bulurlar. Şekil 3.5'te gösterilen sadece seramik tübüler membranlara verilen örnektir. Boşluklu elyaflara kıyasla daha geniş çapa, daha düşük kütle transferi alanına sahiptirler. Üretim şekilleri ve yapıları benzerdir.

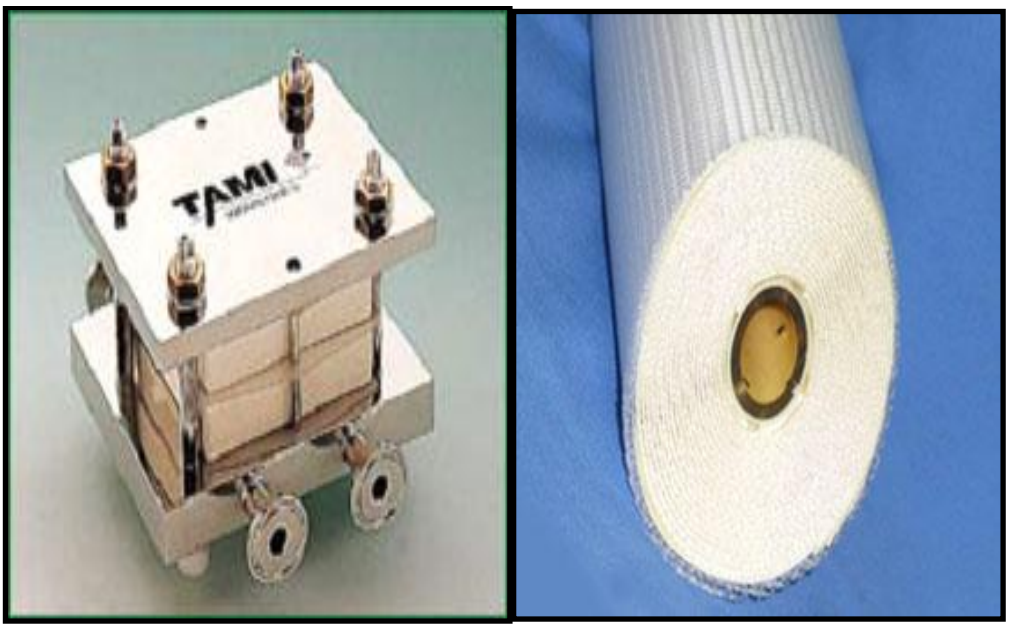


Şekil 3.5 : Tübüler membran modülünün şeması (EPA, 2005).

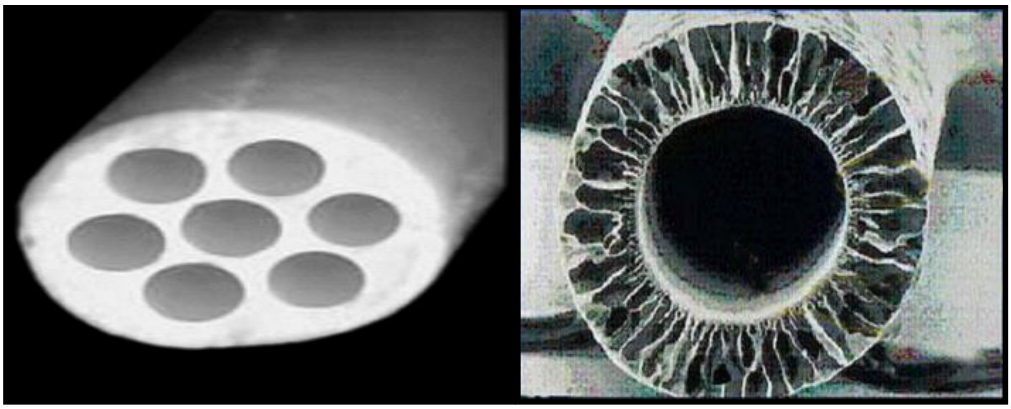
Boşluklu elyaf membranlar birbirine paralel fiber kanalların bir araya gelmesinden oluşur. Yüksek kütle transferi alanına sahiptir (Şekil 3.6). Şekil 3.7'de gerçek kesitli membran modüllerinin fotoğrafları gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : Boşluklu elyaf membran modülünün şeması (www.lanluwater.com)



(a) **(b)**



(c) **(d)**

Şekil 3.7 : Membran modüllerinin fotografları (**a.** Plaka ve çerçeve, **b.** Spiral sargılı, **c.** Tübüler, **d.** Boşluklu elyaf) (www.hydrotech.cn/English/mofenli.asp)

3.7 Faz İnversiyon Yöntemi İle Düz Tabaka Membran Üretimi

Gözenekli polimerik düz tabaka (flat sheet) membran üretmek için farklı yöntemler mevcuttur. Sinterleme, germe, iz gravür, faz inversiyon, sol-jel işlemi örnek olarak verilebilir. Düz tabaka membran üretiminde bir çok yöntem olmasına rağmen en çok tercih edileni faz inversiyon yöntemidir.

Bir polimer sıvı fazlı inversiyon yöntemi ile homojen bir polimer çözeltisine uygun bir çözücü ile destek sağlayıp (çözücü ve polimer karışımı) sonrasında ise çözücü içermeyen koagülasyon banyosuna daldırılması. Kütle transferi ve faz inversiyonu tem işlemleri ile çözücü ve çözü olmayanın yer değiştirmesi sonucu poroz yapılı flat sheet membranı üretilmiş olur.

Flat sheet membranlarda farklı porozitelerin eldesi için sıcaklık ve basınç koşulları değiştirilebilir, farklı polimer konsantrasyonları uygulanabilir. Faz ayrılması yönteminde karbondioksit uygulanarak selüloz asetat, naylon, polisitiren üretilmiştir. Flat sheet membranların üretilmesinde karbondioksit gibi süperkritik sıvıların uygulanmasında bazı nedenler vardır. Örneğin; kolay temin edilir ve yüksek saflıkta bulunabilir.

3.8. Nanoparçacık İçeren Membranlar İle Yapılmış Çalışmalar

Günümüze kadar bir çok araştırmacı silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zirkonyum (ZrO_2) ve titanyum (TiO_2) gibi çeşitli inorganik parçacıklar kullanarak organik-inorganik hibrit membranlar geliştirmişlerdir (Z. Pinnau et al., 2001; S. Liu and R.

Highes, 2003; L. Yan et al., 2006; G. Bottino et al., 2001; Y. Yang et al., 2007). Elde edilen hibrit membranların mekanik dirençleri gibi akılarının da inorganik parçacıkların konsantrasyon artışına bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir. Örneğin silika, zirkonyum dioksit (ZrO_2), Al_2O_3 ve lityum tuzları gibi bazı düşük molekül ağırlığına sahip inorganik tuzlar polivinilidenflorid (PVDF) polimere karıştırılmıştır. Son yıllarda TiO_2 nanoparçacıkları da membran teknolojisi ile su arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. Molinari ve ark. iki farklı yöntemle düz tabaka polimerik ultrafiltrasyon membrana TiO_2 nanoparçacıklarını immobilize etmişler ve toksik organik madde giderimi için fotokatalitik membran reaktörlerde kullanmışlardır (R. Molinari et al, 2000; R. Molinari et al., 2001; R. Molinari et al., 2002). TiO_2/ince film kompozit (TFC) ters osmoz membran ile ultraviyole (UV) radyasyon altında fotobakterisit özelliğin biyokirlenme üzerine olan etkisi araştırılmıştır (S.Y. Kwak et al., 2000; Kim et al., 2003). Bae ve Tak tarafından yapılan çalışmada aktif çamur filtrasyonunda TiO_2 immobilize edilmiş UF membranların kirlenmeye etkisi incelenmiştir. Ayrıca, nanoparçacıklı membran çalışmaları gaz ayrımı (J.M. Duval et al., 1993; M. Moaddeb ve W.J. Koros et al., 1997) ve pervaporasyon membranlar (I.F.J. Vankelecom et al., 1997; J.P. Boom et al., 1998; X. Chen et al., 1998) üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bottino ve ark. yapmış oldukları çalışmada PVDF içerisine farklı miktarlarda ZrO_2 parçacıkları ilave etmişler ve ZrO_2 konsantrasyonu arttıkça akıda artış olduğunu göstermişlerdir (A. Bottino et al., 2002). Genne ve ark. polisülfon (PSf)/ZrO_2 kompozit membranı hazırlamışlar ve ZrO_2 miktarının artmasıyla hem süzüntü akısında bir artmanın meydana geldiğini hemde dekstran rejeksiyonunda bir azalmanın meydana geldiğini rapor etmişlerdir (I. Genne et al., 1996). Doyen ve ark. PSf/polivinilpirolidin, zirkonyum ve zirkonyum/PSf hibrit membranların özelliklerini karşılaştırmışlar ve organo-mineral kompozisyonuna sahip membranların performanslarının iyileştiğini göstermişlerdir (Doyen ve ark., 1996).

Wara ve ark. tarafından yapılmış bir başka çalışmada alümina parçacıkların selüloz asetat (CA)/Al_2O_3 membranın mikroyapısı üzerine etkileri çalışılmıştır (N.M. Wara et al., 1995). Arthanareeswaran ve ark. CA/SiO2 hibrit membran sentezlemişler ve SiO2 içeriğinin arttıkça membranın kirlenme direncinin de arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca çalışma kapsamında nanoparçacık ilavesinin CA/SiO_2 hibrit membranlar üzerine olan etkisi de incelenmiştir (G. Arthanareeswaran et al., 2008; G. Arthanareeswaran et al., 2009).

4. MATERYAL ve METOT

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallardan glikoz Merck'ten, sodyum selenit Fluka'dan, polietersülfon BASF'den ve 1-N-metil-2-pirolidin Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

4.2 Selenyum Nanoparçacıkların Sentezi

10.3 g Na_2SeO_3 ve 30 g glikoz 1000 mL saf suda çözünmüş ve 750 rpm devirde 85 ^oC'de 4 saat karıştırılmıştır. Selenyum nanoparçacıkları AKM filtresinden süzülmüş ve reaksiyona girmeyen glikozun uzaklaştırılması için 4 litre saf su ile yıkanmıştır. Filtrenin üzerindeki tanecikler bir behere aktarılmış ve 40 ^oC'de etüvde kurutulmuştur.

4.2.1 Selenyum nanoparçacıkların karakterizasyonu

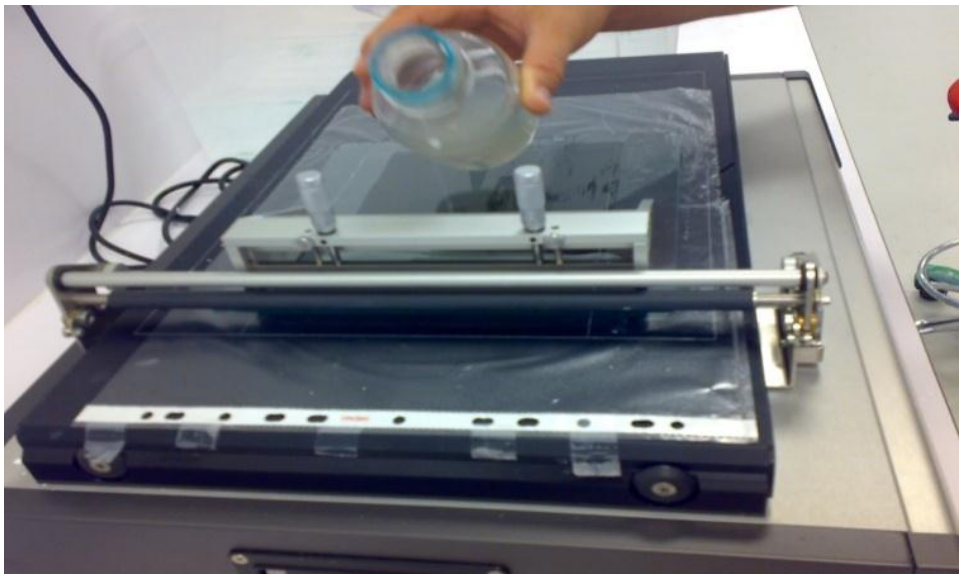
Glikoz indirgeme yöntemiyle sentezlenen selenyum nanoparçacıklarının karakterizasyonu partikül boyut dağılımı, X-Işını Difraksiyon spektroskopisi (XRD) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3 PES Membran Sentezi

4.3.1 Saf PES membran sentezi

Bu çalışmada saf ve selenyum nanoparçacıklı polietersülfon (PES) membranlar (BASF, Mw=50.000 Da) faz dönüşüm (phase inversion) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Solvent olarak 1-N-metil-2-pirolidin (NMP, Aldrich) kullanılmıştır. Polimer konsantrasyonunun optimizasyonu için polimer oranı %14, %16, %18 (w/w) ve solvent oranı da %86, %84, %82 (w/w) olarak seçilmiştir. Polimerin hazırlanmasında ilk olarak PES polimeri NMP solventinin içerisinde 25^oC sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak çözünür hale getirilmiştir. Polimer filmler cam levhalar üzerine

alüminyum bıçak sistemi (Sheen marka) kullanılarak 100 μm kalınlıkta ince tabaka halinde dökülmüştür. Solvent buharlaştırma süresinin membranın saf su geçirgenlik akısını nasıl etkilediğini belirlemek amacıyla solvent 0, 15, 30, 45, 60 sn süre ile buharlaştırıldıktan sonra koagülasyon prosesi için polimer filmler saf su banyolarına daldırılmış ve yaklaşık 5 dakika bekletildikten sonra oluşan membranlar temiz bir su ortamına alınarak reaksiyona girmeyen ürünlerin uzaklaştırılması için 1 gün +4 ^{o}C'de bekletilmişlerdir. Şekil 4.1-Şekil- 4.4'te membran sentezine ait fotoğraflar gösterilmektedir.



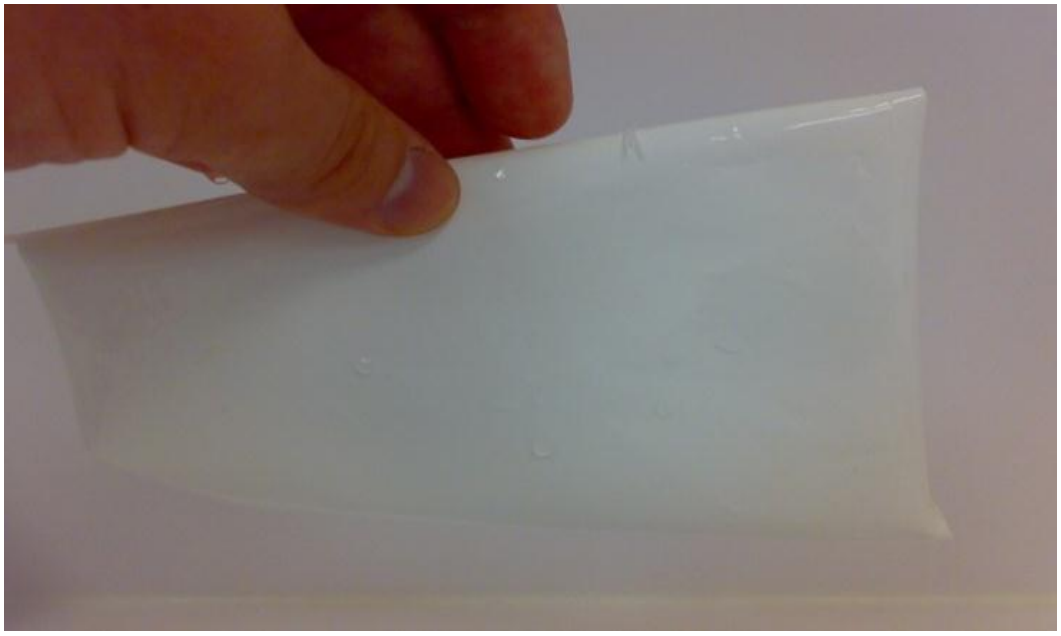
Şekil 4.1 : Membran dökümü



Şekil 4.2 : Laboratuar ölçekli otomatik film aplikatörü



Şekil 4.3 : Membranın koagülasyon banyosundaki görünümü



Şekil 4.4 : Elde edilen PES membran

4.3.2 Selenyum nanoparçacıklı PES membran sentezi

Atıksu arıtımında kullanmak için selenyumun anti-mikrobiyal özelliğinden yararlanılarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Nano selenyum (<100 nm) oranı 0.002; 0.01; 0.03; 0.05 Se/PES olarak seçilmiştir. Polimerin hazırlanmasında ilk

olarak 0.01; 0.045; 0.135; 0.225 g selenyum nanoparçacıkları 20.5 g NMP ile karıştırılarak 3 saat ultrasonikasyon banyosunda sonike edilmiştir. Ardından 4.5 g PES polimeri bu karışım içerisinde 25^{o}C sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak çözünür hale getirilmiştir. Polimer filmler cam levhalar üzerine alüminyum bıçak sistemi kullanılarak 100 μm ince tabaka halinde dökülmüştür. Polimer konsantrasyonu %18 ve solvent buharlaştırma süresi 0 sn olarak seçilmiştir. Polimer filmler saf su banyolarına koagülasyon prosesi için daldırılmış ve yaklaşık 5 dakika bekletildikten sonra selenyum nanoparçacıklarını içeren membranlar temiz bir su ortamına alınarak reaksiyona girmeyen ürünlerin uzaklaştırılması için 1 gün +4 ^{o}C'de bekletilmişlerdir.

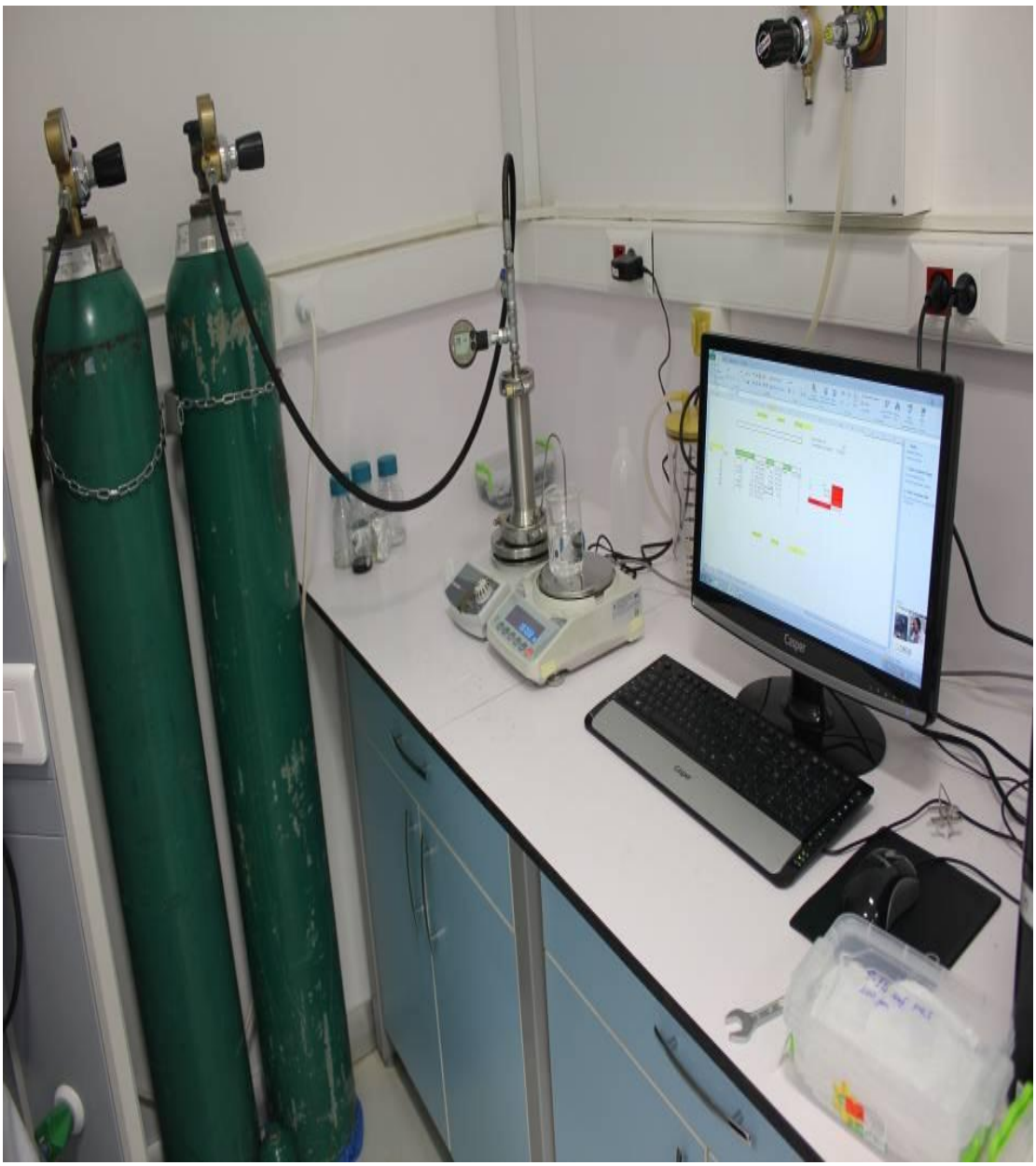
4.3.3 Membran karakterizasyonu

Membranların yüzey yapılarının görüntüleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips marka XL30 SFEG model) ve membranların yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi içinde temas açısı (KSV marka) cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.5'te temas açısı analizlerinde kullanılan cihaz gösterilmiştir.

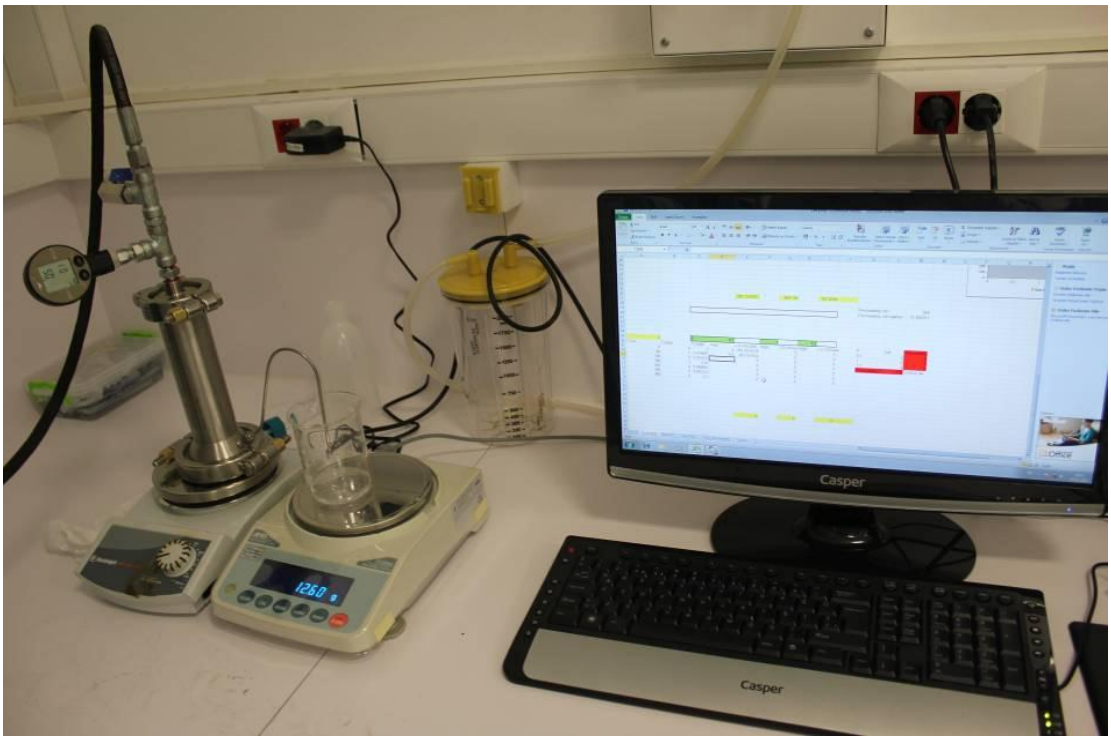


Şekil 4.5 : Temas açısı ölçer

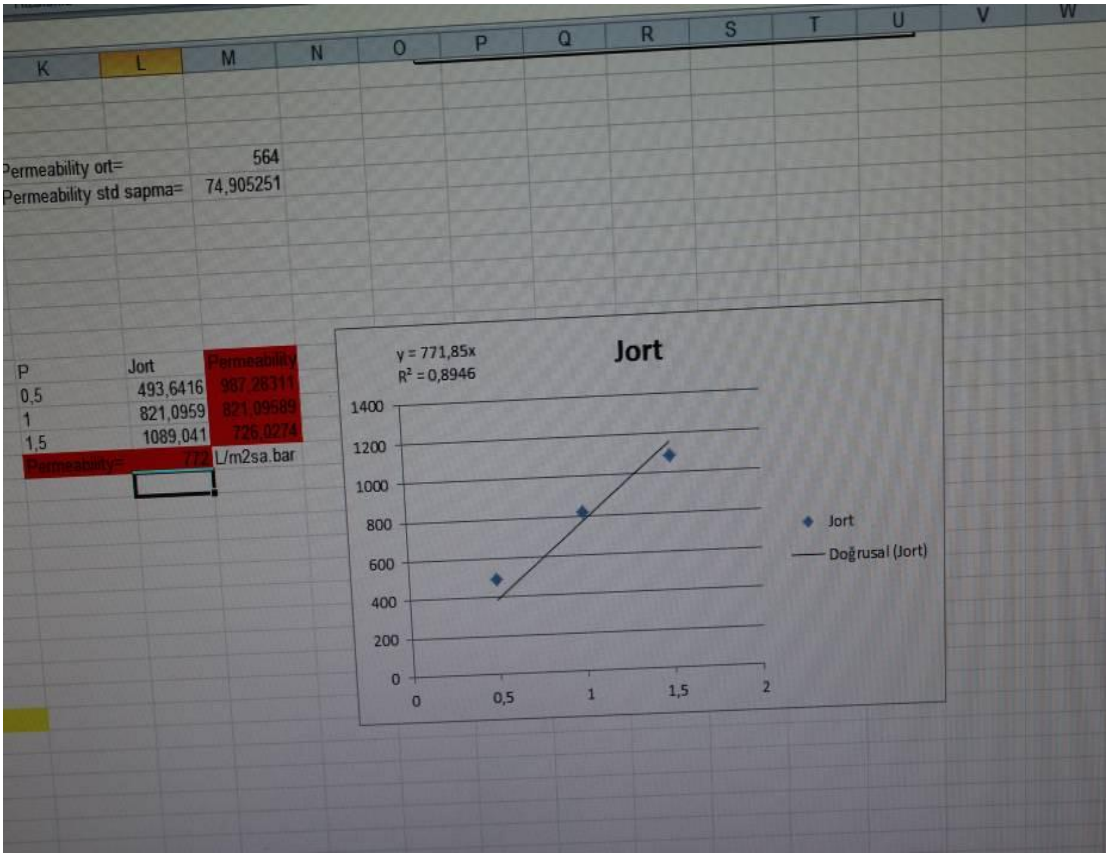
Membranların filtrasyon deneyleri klasik filtrasyon sisteminde (Sterlitech, Model No.HP4750) gerçekleştirilmiştir. Sistemin toplam çalışma hacmi 300 mL ve efektif membran yüzeyi 14.6 cm^2'dir. İlk olarak üretilen bütün membranların kullanılmadan önce 5 bar basınç altında saf su ile sıkıştırma deneyleri yapılmıştır. Geçirgenlik deneyleri için 0.5–1.5 bar arasındaki basınçlarda saf su akıları bulunmuştur. Sıkıştırma ve geçirgenlik deneyi her bir çalışma sistemi için 3 farklı bölgeden kesilmiş membranlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6 : Klasik filtrasyon sisteminin genel görüntüsü



Şekil 4.7 : Membranlarda akı analizinin on-line takip edilmesi



Şekil 4.8 : Basınca karşı akı grafiği

4.4 Membranların Biyokirlenme Özelliklerinin İncelenmesi

Membranların biyokirlenme özelliklerini test etmek amacıyla hem saf membrandan hem de selenyum nanoparçacıkları içeren membranlardan aktif çamur karışık kültürü filtre edilmiştir. Aktif çamur İstanbul'da faaliyet gösteren evsel biyolojik arıtma prosesine sahip bir tesisin havalandırma havuzundan temin edilmiştir. Kullanılan sentetik atıksuyun içeriği Çizelge 4.1'de verilmiştir. Karbon, azot ve fosfor kaynağı olarak kullanılanlar sırasıyla glikoz, üre/amonyum sülfat ve potasyumdihidrojenfosfat/dipotasyumhidrojenfosfat kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 : Sentetik atıksuyun bileşimi

Madde	**KOİ konsantrasyonu (mg/L)**
Glikoz	650
Pepton	50
Üre	100
KH_2PO_4	50
K_2HPO_4	5
$(NH_4)_2SO_4$	50
$MgSO_4.7H_2O$	50
$NaHCO_3$	250
$CaCI_2.2\ H_2O$	10
NaCl	50
KCl	10
$CuSO_4.5H_2O$	0.1
$MnSO_4.7H_2O$	7
$ZnCl_2$	0.25
$CoCl_2.6H_2O$	0.45
$FeCl_3.6\ H_2O$	10

4.4.1 Kirlenmiş membranın karakterizasyonu

Membranlardan aktif çamur filtre edildikten sonra membranı kirleten temel kirleticiyi belirlemek için FTIR-ATR ve SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9'da FTIR analizlerinde kullanılan cihaz gösterilmiştir.



Şekil 4.9 : FTIR cihazı (ATR kütüphanesi ile birlikte)

5. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

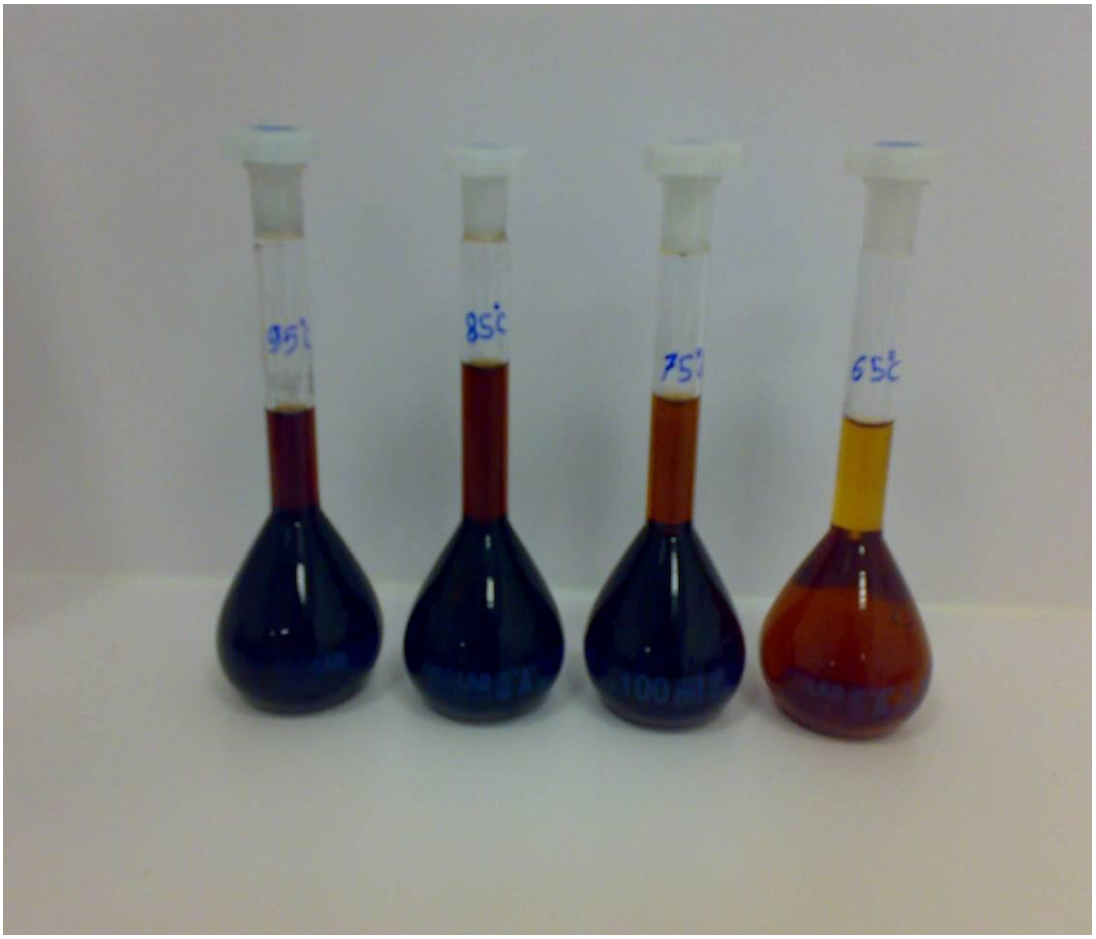
5.1 Sentezlenen Selenyum Nanoparçacıkların Karakterize Edilmesi

Selenyum antimikrobiyal bir madde olarak bir yüzey üzerinde bakteriyel biyofilm gelişmini inhibe etmektedir (1, 2). Selenyum reaktif oksijen gruplarını içeren redoks reaksiyonları için bir katalist olarak davranarak bakteriyel biyofilmin gelişimini inhibe eder. Selenyum glutatiyon peroksidaz üretiminde ökaryotik hücreler için bir mikronutrient olarak gereklidir (3). Glutatiyon peroksidaz hücre komponentlerini hidrojen peroksidin (H_2O_2) suya (H_2O) indirgenmesiyle hidrojen peroksitten korur (1). H_2O_2 indirgenmesi boyunca glutatiyon bir elektron vericisi olarak davranır ve okside edilir. Selenyum bileşikleri oksijen varlığında elektron alıcısı olarak davranarak glutatiyonu katalitik olarak okside edebilir (4). Çözünmüş oksijen serbest bir radikal olan süperokside (O^{2-}) dönüştürülür veya hidrojen peroksit veya hidroksil radikali (•OH) gibi diğer reaktif oksijen türlerini oluşturabilir. Tüm bu reaktif oksijen türleri bakterinin dış hücre zarında bulunan çeşitli bileşiklere ulaşma kabiliyetindedir. Selenyum bakterinin dış hücre zarına zarar vererek hücrenin parçalanmasına neden olur. Bu nedenle, selenyum içeren bir yüzeye sürekli süperoksit üretilirse yüzeydeki bakteriyel bağlanmayı önler ve biyofilm gelişimini inhibe eder.

Bu tez çalışması kapsamında, selenyumun antimikrobiyal özelliğinden faydalanarak membran kirlenmesinin önlenebilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle çalışma 3 ana başlık altında gerçekleştirilmiştir. Birinci çalışmada, selenyum nano ölçekte sentezlenmiş ve sentez reaksiyonu optimize edilmiştir. İkinci çalışmada, değişik konsantrasyonlarda selenyum nanoparçacıkları içeren kompozit membranlar sentezlenmiştir. Üçüncü çalışmada ise selenyum nanoparçacıkları içeren membranların kirlenme mekanizması incelenmiştir.

Nanoselenyum parçacıklarının üretim optimizasyonunda reaksiyon için önemli olan 3 değişken seçilmiştir. Bunlar süre, sıcaklık, karıştırma hızıdır. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde sıcaklığın reaksiyon üzerinde önemli bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle çalışmada 65, 75, 85, 95 ^{o}C olmak üzere dört farklı

reaksiyon sıcaklığı seçilmiştir. Şekil 5.1'den reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözelti renginin koyu kahverengiye döndüğü görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe partikül boyutunun düştüğü görülmüştür (Çizelge 5.1). Sıcaklık 65 ^{o}C'den 85 ^{o}C'ye artınca partikül boyutu 766 nm'den 166 nm'ye azalmıştır. Bu nedenle 85 ^{o}C optimum sıcaklık olarak seçilmiştir.



Şekil 5.1 : Sıcaklığın partikül boyutuna etkisi (Reaksiyon süresi : 8 saat, karıştırma hızı : 750 rpm)

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde reaksiyon süresinin de önemli bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle çalışmada 2, 4, 6, 8, 24 saat olmak üzere beş farklı reaksiyon süresi seçilmiştir. Şekil 5.2'den reaksiyon süresi arttıkça çözelti renginin açık sarıdan kahverengiye döndüğü görülmektedir. Sürenin arttıkça partikül boyutunun azaldığı görülmüştür (Çizelge 5.1). Süre 2 saatten 8 saate artınca partikül boyutu 332 nm'den 160 nm'ye azalmıştır. Bu nedenle 8 saat optimum süre olarak seçilmiştir.



Şekil 5.2 : Sürenin partikül boyutuna etkisi (Reaksiyon sıcaklığı :85 ^{o}C, karıştırma hızı : 750 rpm)

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde karıştırma hızı bir diğer önemli parametredir. Bu nedenle çalışmada 250, 500, 750, 1000 rpm olmak üzere dört farklı karıştırma hızı seçilmiştir. Karıştırma hızının arttıkça partikül boyutunun azaldığı görülmüştür (Çizelge 5.1). Karıştırma hızı 250 rpm'den 1000 rpm'e artınca partikül boyutu 724 nm'den 202 nm'ye azalmıştır. 750 rpm'de en küçük partikül boyutu elde edildiği için optimum karıştırma hızı olarak seçilmiştir.

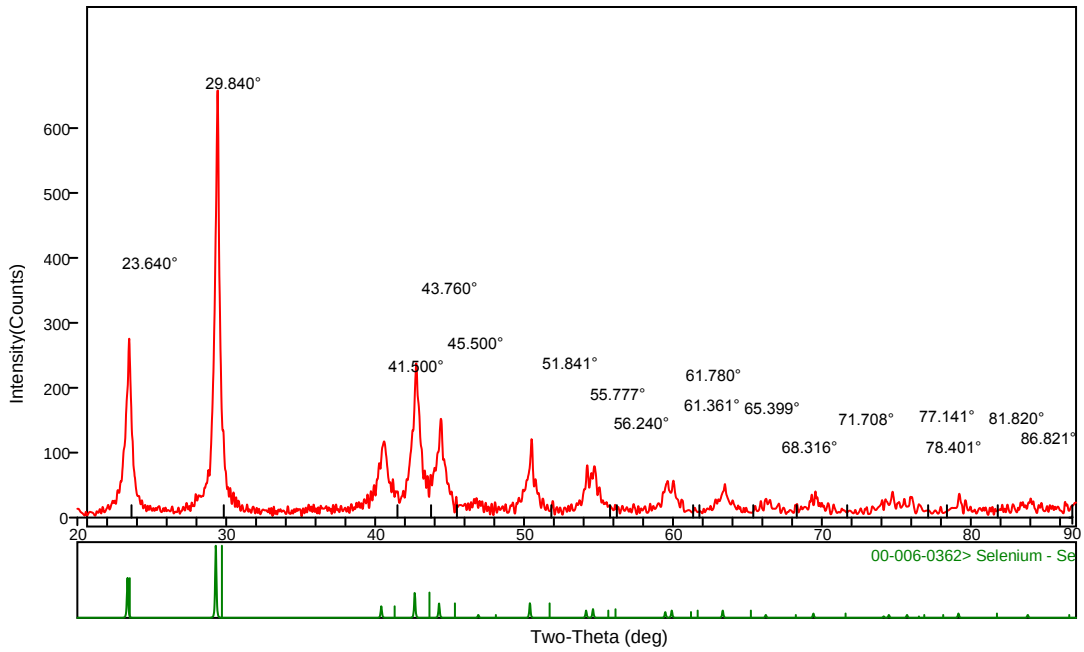


Şekil 5.3 : Karıştırma hızının partikül boyutuna etkisi (Reaksiyon sıcaklığı : 85 ^{o}C, reaksiyon süresi : 8 saat)

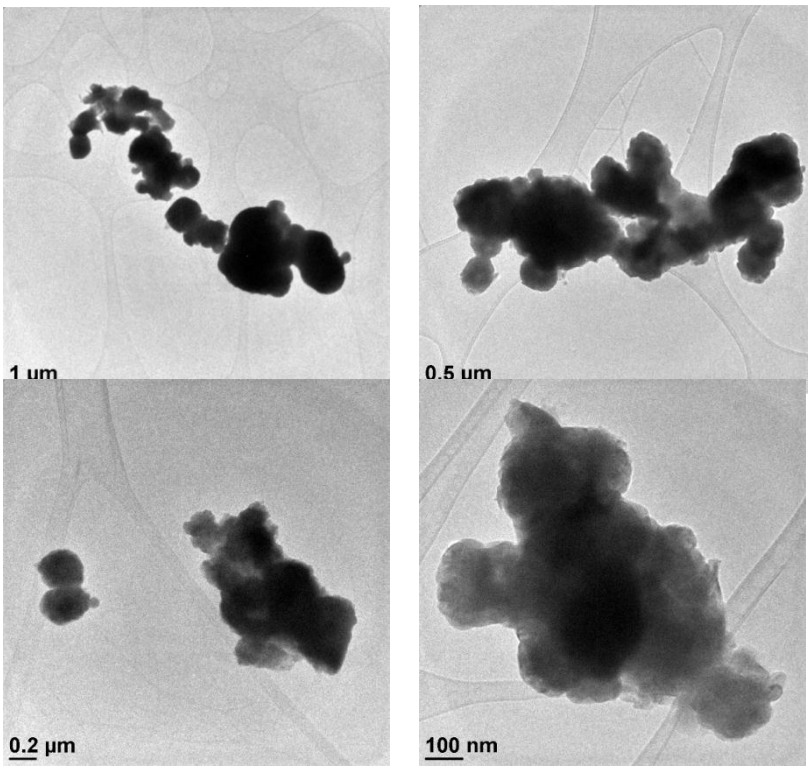
Çizelge 5.1 : Reaksiyon sıcaklığının, süresinin, karıştırma hızının partikül boyut dağılımına etkisi

Sıcaklık (^oC)	**Partikül boyutu (nm)**	**Zaman (h)**	**Partikül boyutu (nm)**	**Karıştırma hızı (rpm)**	**Partikül boyutu (nm)**
65	766	2	332	250	724
75	654	4	166	500	477
85	**166**	6	179	**750**	**166**
95	272	**8**	**160**	1000	202

Sentezlenen selenyum nanoparçacıklarının XRD ve TEM analizleri sırasıyla Şekil 5.4. ve 5.5'te gösterilmektedir. XRD analizinden selenyum nanoparçacıklarının yüksek saflıkta sentezlendiği tespit edilmiştir (Şekil 5.4). TEM analizinden ise naoparçacıklarının yaklaşık 100 nm boyutunda olduğu görülmüştür (Şekil 5.5).



Şekil 5.4 : Selenyum nanoparçacıklarına ait XRD analizi



Şekil 5.5 : Selenyum nanoparçacıklarına ait TEM analizi

5.2. Selenyum Nanoparçacıkları İçeren Membranların Karakterize Edilmesi

Membran karakterizasyonunda saf su geçirgenlik testi temel testlerin başında gelmekte olup polimer konsantrasyonu, solvent buharlaştırma süresi, nanopaçacık miktarına göre değişkenlik göstermektedir. Çalışmanın birinci aşamasında ilk olarak polimer konsantrasyonunun akı üzerine olan etkisi belirlenmiştir. Bu nedenle üç farklı polimer konsantrasyonuna sahip (%14, %16, %18 w/w) PES membran sentezlenerek akı analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranların sentezi sırasında solvent buharlaştırma süresi 0 sn olarak seçilmiştir. Çizelge 5.2'den görüldüğü gibi polimer konsantrasyonu %14'ten %16'ya arttırılınca membranların saf su geçirgenliği 606 L/m^2.h.bar'dan 231 L/m^2.h.bar'a düşmüştür (yaklaşık 2.5 kat azalmıştır). Polimer konsantrasyonu arttırılınca daha yoğun bir çözelti elde edildiği için çözeltinin viskozitesinde önemli bir artış gözlenmiştir. Polimer konsantrasyonu %14'ten %16'ya arttırılınca çözeltinin viskozitesi 398 cP'den 1,300 cP'ye artmıştır (yaklaşık 3 kat artmıştır). Polimer konsantrasyonunun artmasından dolayı daha küçük gözenek boyutuna sahip membranlar elde edilmiş ve buna bağlı olarak membranların saf su geçirgenlik akıları azalmıştır.

Çizelge 5.2 : Saf PES membranında farklı polimer konsantrasyonlarına ait saf su geçirgenliği (solvent buharlaştırma süresi : 0 sn)

Polimer konsantrasyonu (%w/w)	J (L/m^2.h.bar)	Viskozite (cP)
14	606 ± (19.7)	398
16	320 ± (6.6)	688
18	231 ± (7.8)	1,300

Çalışmanın ikinci aşamasında ultrafiltrasyon (UF) membran seviyesinde olan %18 polimer konsantrasyonuna sahip membran seçilerek solvent buharlaştırma süresi optimize edilmiştir. 15, 30, 60, 90 sn olmak üzere dört farklı solvent buharlaştırma süresi seçilmiş ve membranların saf su geçirgenlik akısı tespit edilmiştir. Çizelge 5.3'ten görüldüğü gibi solventin buharlaşma süresi arttıkça membanların saf su akısı azalmıştır. Bunun nedeni solvent buharlaştığı için polimerce daha zengin bir membran elde edilmesi ve gözenek boyutunun daha küçük olmasıdır.

Çizelge 5.3 : Saf PES membranında farklı solvent buharlaştırma sürelerine ait saf su geçirgenliği (polimer konsantrasyonu : %18)

Buharlaştırma süresi (sn)	J (L/m^2.h.bar)
0	231 ± (7.8)
15	173 ± (13.1)
30	85 ± (1.6)
60	64 ± (2.3)
90	46 ± (1.1)

Çizelge 5.2 ve 5.3'teki verilerden optimum polimer konsantrasyonu %18 ve solvent buharlaştırma süresi 0 sn olarak seçildikten sonra bu şartlarda hazırlanan polimer çözeltisine üç farklı konsantrasyonda hazırlanan selenyum nanoparçacıkları eklenmiştir. Selenyum nanoparçacık konsantrasyonları 0.002, 0.010, 0.030, 0.050 Se/PES olarak seçilmiştir. Çizelge 5.4'te selenyum nanoparçacık konsantrasyonu ile membranların saf su geçirgenlikleri arasındaki ilişki görülmektedir. Çizelgedan da görüldüğü gibi selenyum nanoparçacık konsantrasyonu 0.002 Se/PES'ten 0.050 Se/PES'e arttırıldığında membranların saf su akıları 121 L/m^2.h.bar'dan 58

$L/m^2.h.bar$'a düşmüştür (2 kat azalmıştır). Bunun nedeni selenyum nanoparçacıkların membran oluşumu sırasında gözeneklere girerek membranların gözenek boyutunu küçültmesi olabilir.

Çizelge 5.4 : Selenyum nanoparçacıkları içeren PES membranında farklı selenyum konsantrasyonlarına ait saf su geçirgenliği (polimer konsantrasyonu : %18; solvent buharlaştırma süresi : 0 sn)

Nanoselenyum konsantrasyonu (Se/PES)	J ($L/m^2.h.bar$)
0.000	231 ± (7.8)
0.002	121 ± (17.1)
0.010	85 ± (7.8)
0.030	72 ± (4.2)
0.050	58 ± (11.0)

Temas açısı, membranın suya karşı olan ilgisini belirlemede kulllanılan önemli analizlerden biridir. Çizelge 5.5'de saf PES ve selenyum nanoparçacıklı PES membranın temas açısı analiz sonuçları gösterilmektedir. Selenyum nanoparçacık miktarının artmasıyla birlikte temas açısında çok az bir artış olduğu görülmesine rağmen selenyumun membranın temas açısında önemli bir değişikliğe neden olmadığı sonucuna varılabilir.

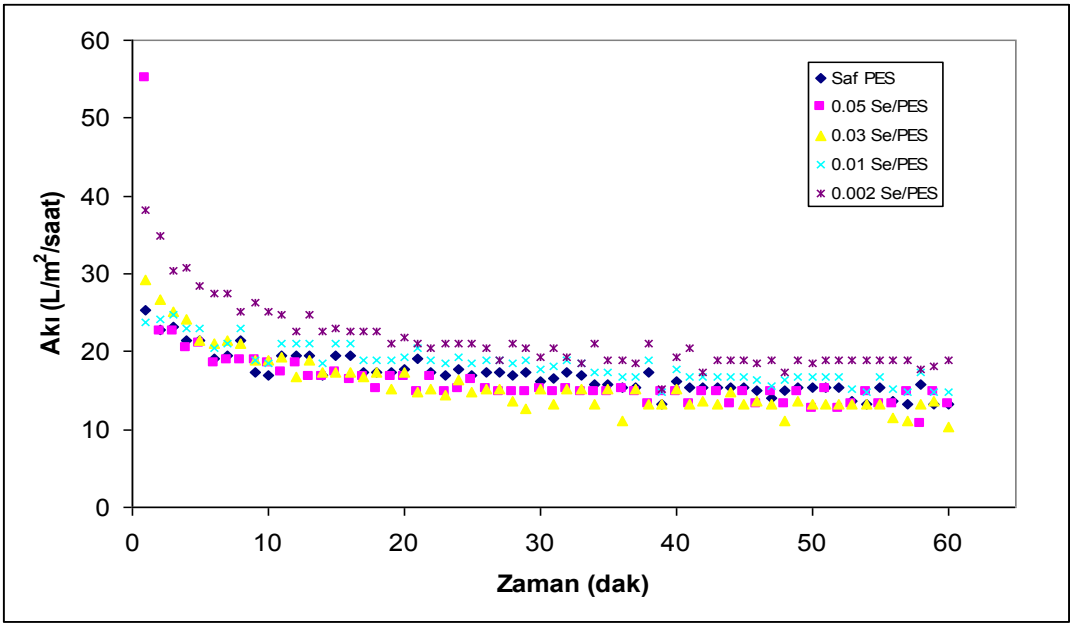
Çizelge 5.5 : Membranların temas açısı analizleri

Membran	Temas açısı
Saf PES	65.7 ± (3.5)
0.002 Se/PES	68.6 ± (0.7)
0.010 Se/PES	62.5 ± (1.9)
0.030 Se/PES	67.5 ± (2.9)
0.050 Se/PES	69.2 ± (2.6)

5.3. Membranların Biyokirlenme Özelliklerinin İncelenmesi

Aktif çamurun filtre edilebilirliği, zamana karşı akının grafiği çizilerek Şekil 5.6'da gösterilmektedir. Saf membrandan 60 dak. sonunda 13 g süzüntü elde edilirken 0.002 Se/PES, 0.01 Se/PES, 0.03 Se/PES ve 0.05 Se/PES membranlardan sırasıyla 19 g, 15

g, 10 g ve 13 g süzüntü elde edilmiştir. Selenyum nanoparçacık miktarının artmasıyla birlikte akının düşmesinin nedeni selenyumun membran gözeneklerini küçültmüş olabileceği tahmin edilmektedir. Grafikten de görülebileceği gibi düşük miktarlarda selenyum nanoparçacıkları içeren membranların daha geç kirlendiği ve selenyumun nanoparçacıkların membran kirlenmesinde etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 5.6'da saf membranın ve selenyum nanoparçacık içeren membranların başlangıç ve denge akıları gösterilmektedir. Çizelgedan da görüldüğü gibi selenyum nanoparçacıkları hem başlangıç akısının hemde denge akısının artışına neden olmuştur.



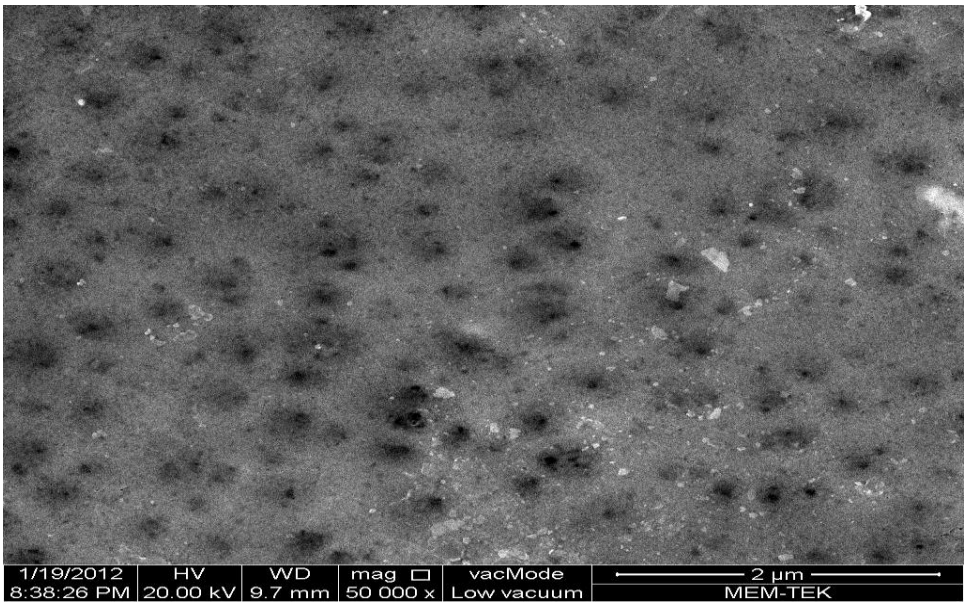
Şekil 5.6 : Akı-zaman grafiği

Çizelge 5.6 : Selenyum nanoparçacıkların başlangıç ve denge akısı üzerine etkileri

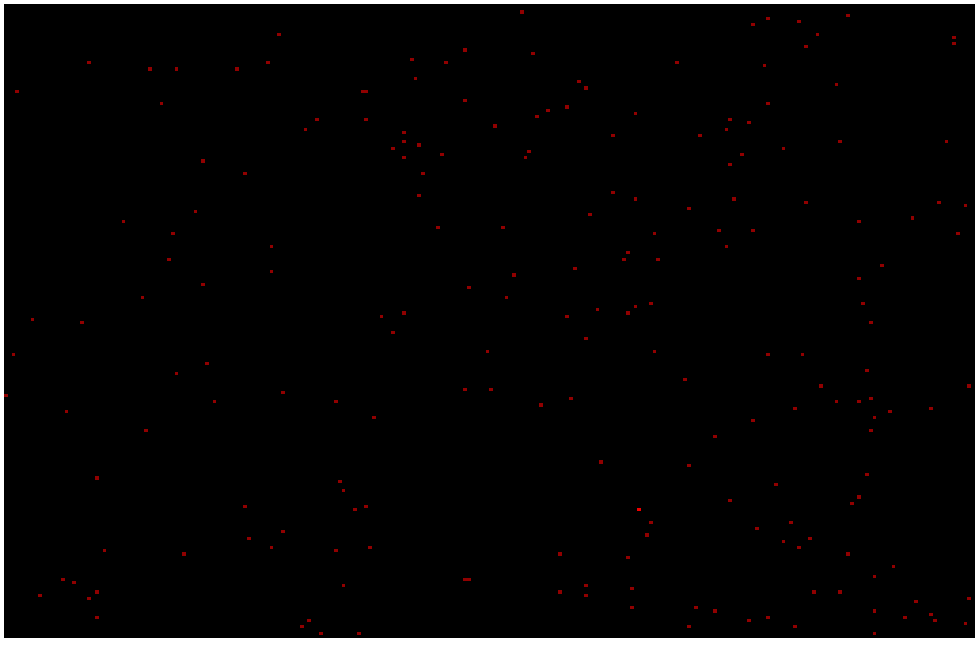
Membran tipi	Başlangıç akısı (J_o) (L/m^2/saat)	Denge akısı (J) (L/m^2/saat)
Saf PES	25	13
0.002 Se/PES	55	19
0.010 Se/PES	29	15
0.030 Se/PES	27	10
0.050 Se/PES	43	13

SEM/EDS sistemlerinin kullanılmasıyla birlikte, membranların gözeneklerin incelenmesi, üzerinde biriken minerallerin tanımlanması ve bu minerallerin gözenek içindeki dağılımlarının saptanmasında büyük kolaylıklar sağlanmıştır. SEM/EDS

diğer sistemlerle birlikte kullanıldığında membran kirlenmesinin karakterize edilmesine yardımcı olur ve önemli yeni bilgiler temin eder. Membranlar 0.5×0.5 cm boyutlarda kesilerek Au-Pd ile kaplanmış ve analiz edilmiştir. Şekil 5.7 ve 5.8'de 0.03 Se/PES içeren membranların SEM ve SEM-EDS görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.7'de membranın gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5.8'de ise kırmızı noktalar selenyum nanoparçacıkların membran yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 5.7 : 0.03 Se/PES membranına ait SEM görüntüsü



Şekil 5.8 : 0.03 Se/PES içeren membranına ait SEM-EDS görüntüsü

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması sonunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Membran literatüründe, Ultrafiltrasyon seviyesinde ilk defa selenyum nanopartiküllerinin kullanıldığı membran üretim çalışması gerçekleştirilmiştir. Selenyum nanopartiküllerinin kullanıldığı membranların performansında belirgin bir iyileşme görülmüştür.

Membran karakterizasyonunda için yapılan saf su geçirgenlik testlerinde, polimer konsantrasyonunun artmasından dolayı daha küçük gözenek boyutuna sahip membranlar elde edilmiş ve buna bağlı olarak membranların saf su geçirgenlik akıları azalmıştır.

Solventin buharlaşma süresi arttıkça membanların saf su akısı azalmıştır. Bunun nedeni solvent buharlaştığı için polimerce daha zengin bir membran elde edilmesi ve gözenek boyutunun daha küçük olmasıdır.

Selenyum nanoparçacık konsantrasyonu 0.002 Se/PES'ten 0.050 Se/PES'e arttırıldığında membranların saf su akıları 121 $L/m^2.h.bar$'dan 58 $L/m^2.h.bar$'a düşmüştür (2 kat azalmıştır). Bunun nedeni selenyum nanoparçacıkların membran oluşumu sırasında gözeneklere girerek membranların gözenek boyutunu küçültmesi olarak yorumlanmıştır.

Se/PES membranları ile aktif çamurun filtre edilebilirlik deneyleri de yapılmıştır. Düşük miktarlarda selenyum nanoparçacıkları içeren membranların daha geç kirlendiği ve selenyumun nanoparçacıkların membran kirlenmesinde etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Selenyum etkilerinin ve kirlenme mekanızmalarının daha iyi anlaşılması için deneysel çalışmaların daha uzun süreli uygulanması gerektiği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Akdağlı, M., and Arslan, S., (2008). Ters osmoz ileri arıtma sistemleri ile çok amaçlı su arıtımında proses tasarımı, İÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi.

Aktas, E. S., Imre, S. and Ersoy, L., (2001). Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. Water Research 35, 2336-2340.

Al-Mallah, K., Azzam, O. J., Abu Lail, N. I., (2000). Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatmentusing activated clay. Separation and Purification Technology 20, 225-234.

Atul, R., Ingole, Sanjay, R., Thakare, N.T., Khati, Atul, V., Wankhade, D. K., Burghate, (2010). Green synthesis of selenium nanoparticles under ambient condition, Chalcogenide Letters, 7 (7), 485 – 489

Bachmann, G., Nanotechnology, Technology Analysis 1994, 5, VDI-TZ.

Bae, T. H., Tak, T. M., (2005). Effect of TiO2 nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, J. Membr. Sci. 249, 1–8.

Barlas, H., (2002). Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları, İ.Ü Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul

Boom, J. P., Pünt, I. J. M., Zwijnenberg, H., de Boer, R., Bargeman, D., Smolders, C.A., Strathmann, H., (1998). Transport through zeolite filled polymeric membranes, J. Membr. Sci. 138, 237–258.

Bottino, A., Capanelli, G., Comite, A., (2002). Preparation and characterization of novel porous PVDF–ZrO2 composite membranes, Desalination 146, 35.

Bottino, A., Capannelli, G., V. D'Asti, et al., (2001). Preparation and properties of novel organic–inorganic porous membranes, J. Sep. Purif. Technol. 22–23, 269–275.

Bottino, A., Capannelli,G., Comite, A., (2002). Preparation and characterization of novel porous PVDF–ZrO2 composite membranes, J. Desalination 146, 35–40.

Bottino, G., Capanelli, V., Asti, D., Piaggio, P., (2001). Preparation, and properties of novel organic-inorganic porous membranes, Sep. Purif. Technol. 22, 269.

Chau, C., Wu, S. H. and Yen, G. C., (2007). The development of regulations for food nanotechnology. Trends in Food Science & Technology, 18:269-280.

Chen, X., Ping, Z. H., Long, Y. C., (1998). Separation properties of alcohol–water mixture through silicalite-I-filled silicone rubber membranes by pervaporation, J. Appl. Polym. Sci. 67, 629–636.

Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N. and Erkan, G., (2006). Tekstilde İleri Teknolojiler. Tekstil ve Mühendis, 13:7-20.

Çıracı, S., (2007). 21. Yüzyılda Yeni Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji. Bilim ve Ütopya,4-11, http://nano.bilkent.edu.tr/docs/Nanoteknoloji_Devrimi.pdf (2010).

Doyen, W., Adriansens, W., Molenberghs, B., Leysen, R., (1996). A comparison between polysulfone, zirconia, and organo-mineral membranes for use in ultrafiltration, J. Membr. Sci. 113 247.

Drexler, K. E., (1986).Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology, Doubleday, NewYork

Drexler, K. E., Forrest, D., Freitas Jr., R. A., Hall, J. S., Jacobstein, N., McKendree, T., Merkle,R., Peterson, C., (2001). On physics Fundamentals and Nanorobots: ARebuttal to Smalley's Assertion that Self-Replicating Mechanical Nanorobots are Simply not Possible, Institute for Molecular Manufacturing.

Duval, J. M., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G., Smolders, C. A., (1993). Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents, J. Membr. Sci. 80 189–198.

Edel, J. B., Fortt, R., Demello, J. C. And Demello, A. (2002) J., Chem. Commun., , ll36. European Commission: Geleceke Needs and Challenges for Materials and Nanotechnology

Genne, I., Kuypers, S., Leysen, R., (1996). Effect of the addition of ZrO_2 to polysulfone based UF membranes, J. Membr. Sci. 113 343.

Guozhong, C., (2004). "Nanostructures and Nanomaterials", February 13, 2006, World Scientific Publishing Company Inc., Singapore,

Han, H. Y., Sheng Z. H. and Liang J. G., (2006). Mater. Lett., 60, 3782.

Hu, J. Z., Koltypin, Y. and Gedanken, A., (2000). Chem. Mater., , 12, 73.

Interagency Working Group on Nanotechnology (IWGN), Nanostructure Science and Technology – A Worldwide Study, NSTC-WTEC, Loyola College of Maryland, August 1999.

Karaoglu, M. H. and Ugurlu, M., (2009). Studies on UV/NaOCl/TiO2/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. Journal of Hazardous Materials 174, 864-871.

Kayır, Y. Z., Etem, G., BAÇÇIL KOSGEB Sincan İşletme Geliştirme Merkezi, Ankara, 15. Metalurji ve Malzeme Kongresi

Kim, S.H., Kwak, S.Y., Sohn, B. H., Park, T. H., (2003). Design of TiO_2 nanoparticle selfassembled aromatic polyamide thin-film-composite

(TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem, J. Membr. Sci. 211 157–165.

Koyuncu, İ, (2009). Çevre mühendisliğinde mebran prosesler ders notları, İ.T.Ü

Koyuncu, İ., (2001). Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kural, E., (2000). Tekstil boyahane atıksularının nanofiltrasyon membranları ile geri kazanımı ve renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kut, D., Güneşoğlu, C., (2005). Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları. Tekstil&Teknik, Şubat: 224-230.

Kwak, S. Y., Kim, S. H., Kim, S. S., (2001). Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and Characterization of TiO2 nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin film composite (TFC) membrane, Environ. Sci. Technol. 35, 2388–2394.

Lin, D. J., Chang, C. L., Huang, F. M., Cheng, L. P., (2003). Effect of salt additiveonthe formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO4/water/DMF/PVDF system, Polymer 44, 413–422.

Liu, M. Z., Zhang, S. Y., Shen, Y. H. and Zhang, M. L., (2004) Selenium Nanoparticles Prepared from Reverse Microemulsion Process, Chinese Chemical Letters Vol. 15, No. 10, pp 1249-1252,

Liu, S., Highes, R., (2003). Preparation of porous aluminum oxide hallow fibre membranes by a combined phase-inversion and sintering method, Ceramic Int. 29 875.

Luther, W., International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology,March 2004.

Moadden, M., Koros, W. J., (1997). Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles, J. Membr. Sci. 125 143–163.

Molinari, R., Grande, C., Drioli, E., Palmisano, L., Schiavello, M., (2001). Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water, Catal. Today 67, 273–279.

Molinari, R., Mungari, M., Drioli, E., Paola, A.D., Loddo, V., Palmisano, L., Schiavello, M., (2000). Study on a photocatalyticmembrane reactor forwater purification, Catal. Today 55, 71–78.

Molinari, R., Palmisano, L., Drioli, E., Schiavello, M., (2002). Studies on various reactors configurations for coupling photocatalysis and membrane process in water purification, J. Membr. Sci. 206, 399–415.

Mulder, M., (1991). Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Mulder, M., (1996). Basic principles of menbrane technology, Kluver Academic Publishers, The NetherLands, ISBN 0–923–9248–8

Nakamura, H., Yamaguchi, Y., Miyazaki, M., Maeda, H., Uehara, M. and Mulvaney, P., (2002). Chem. Commun., 2844.

Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, TÜBİTAK Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu, Ağustos 2004

Kahraman Alper Yalçın, (2010). Nanoteknoloji ve Gıda Sanayiinde Uygulama Alanları Yüksek Lisans Tezi

New Materials International, The Oldest Known Nanotechnology dates back to the ninth century, March 2004. Adres: http://www.newmaterials.com/news/680.asp

Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil ve Konfeksiyon, 16:159-163.

Özgüler, H. (1997). "Su, su kaynakları ve çevresel konular" Meteoroloji Mühendisliği. TMMOB Meteoroloji Mühendisleri Odası Yayın Organı Sayı 2: 57-63.

Özgüler, H., (1997). "Su, su kaynakları ve çevresel konular" Meteoroloji Mühendisliği. TMMOB Meteoroloji Mühendisleri Odası Yayın Organı Sayı 2: 57-63.

Palchik, O., Kerner, R., Gedanken, A., Weiss, A. M., Slifkinb, M. A. And **Palchik, V., (**2001) J. Mater. Chem., 11, 874.

Pinnau, Z., He Morisato, A., (2001). Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation, Polym. Mater. Sci. Eng. 85- 299.

Rautenbach, R., 1997. Membran verfahren Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung, Springer, Germany, 3, 540–615. Research, Report of the DGRTD/3 European Commission, October 2001.

Ripperger, S. and Altmann, J., (2002). Crossflow microfiltration state of art, Sep. Purif. Technol., 26, 19–31.

Roco, M., (2002) Converging Technologies for Improving Human Performance, National Science Foundation Report.

Shahverdi, A. R., Fakhimi, A., Mosavat, G., Jafari-Fesharaki, P., Rezaie, S. and Rezayat, S. M., (2010) Antifungal activity of biogenic selenium nanoparticles, World Applied Sciences Journal 10 (8) 918-922.

Sharifzadeh, M., Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markets, 1st Quarter 2006.

Shong, C. W., Haur, S. C. A., Wee, T. S., (2010). Science at the Nanoscale, Pan Stanford Publishing, Singapore,

Suryanarayana, C., Koch, C.C., (1999). "Non-Equilibrium Processing of Materials", January 20, 2006, Elsevier Science, New York, USA,

Ugurlu, M., Karaoglu, M. H. and Kula, I., UV/H_2O_2/TiO_2/Sep. Nanopartikül Kullanılarak Zeytin Karasuyunda Fotokatalitik Bozunma ve Renk Giderimi

Vankelecom, I. F. J., DeBeukelaer, S., Uytterhoeven, J. B., (1997). Sorption and pervaporation of aromacompounds using zeolite-filledPDMSmembranes, J. Phys. Chem.B101, 5186–5190.

Wang, H., Nakamura, H.,Uehara, M., Miyazaki, M. and Maeda, H., (2002). Chem. Commun., 1462.

Wang, L. K., Hung, Y. T., Shammes, N. K., 2004. Physicochemical treatment processes, Vol 3. Adres: www.lanluwater.com and www.hydrotech.cn/English/mofenli.asp

Wang, Y., Tang, Z., Correa-Duarte, M. A., Pastorizanto, I., Giersig, M., Kotov, N. A., and Liz-Marzan, L. M., J., (2004). Phys. Chem. B,108,15461.

Willems and van der Willenberg (W & W), NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, November 2005.

Xu, D. S., Srn, X. S., Guo, G. L., Gui, L. and Tang, Y. Q., (2000). J. Phys. Chem. B, 104, 5061.

Yamamoto, O., Sasamoto, T., and Inagaki, M., (1998). Mater. Res., 13,3394.

Yan, L., La, Y. S., Xiang, C. B., Xianda, S., (2006). Effect of nano-sized alumina particle addition of PVDF ultrafiltration membrane performance, J. Membr. Sci. 276 ,162.

Yan, L., Li, Y. S., Xiang, C. B., Xianda, S., (2006). Effect of nano-sized Al2O3-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance, J. Membr. Sci. 276, 162–167.

Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zhang, Q., Li, J., (2007). The influence of nano-sized TiO2 fillers on the morphologies and properties of polysulfone UF membranes, J. Membr. Sci. 288, 231.

Yiğit, Z., İnan, H., Selçuk, H., Su Arıtımında Nanopor Titanyum Dioksitin Fotokatalitik/Fotoelektrokatalitik proseslerinde Kullanılması

Zaidi, A., Simms, K. and Kok, S., (1992). The use of micrifiltration and ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oil field brine, Water Science Technology, 25, 163–176.

Zhang, J., Zhang, S. Y., Xu, J. J. and Chen, H. Y., (2004). A New Method for the Synthesis of Selenium Nanoparticles and the Application to Construction of H2O2 Biosensor, Chinese Chemical Letters Vol. 15, No. 11, pp 1345-1348

Zhao, W. B., Zhu, J. J. and Chen H. Y., (2003). J. Cryst. Growth, 252, 587.

Zhong, X., Liu, S., Zhang, Z., Li, L., Wei, Z. And Knoll, W., (2004). J. Mater. Chem., 14, 2790.

Zhu, J. J., Palchik, O., Chen S. G. And Gedanken, A., (2000) J. Phys. Chem. B, 104,7334.

Zhu, J., Palchik, O., Chen, S. and Gedanken, A., (2000). J. Phys. Chem. B, 104, 7344.

Zimmerman, C. M., Singh, A., Koros, W. J.**,** (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, J. Membr. Sci. 137, 145–154.

Url-1 <*http://www.imm.org/SciAmDebate2/smalley.html*>

Url-2 <*http://site.ebrary.com/lib/deulibrary/Doc?id=10088361&ppg=7*>

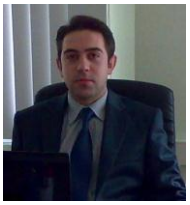
Url-3 <*http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology*>

Url-4 <*http://www.nanotechnologydevelopment.com*>

Url-5 <*http://site.ebrary.com/lib/deulibrary/Doc?id=10041463&page=313-343*>

Url-6 <*http://tr.wikipedia.org/wiki/Selenyum*>

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Nuri AKAR

Doğum Yeri ve Tarihi: 30.10.1984 BURSA

Adres: Hürriyet Mahallesi TOKİ konutları No:66/6 BARTIN/Merkez

E-Posta: nuriakar@bartin.edu.tr

Lisans: Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller: 2008 Bölüm birinciliği derece ödülü