



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ KOMPOZİT MEMBRAN HAZIRLAMA VE UYGULAMA ALANLARI

İlker AKIN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ KOMPOZİT MEMBRAN HAZIRLAMA ve UYGULAMA ALANLARI

İlker AKIN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2015, 137 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Levent YILMAZ
Prof. Dr. Tevfik ATALAY
Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada yüksek su geçirgenliği-reddetme oranı, nanogözenekli, yüksek porozite yapısına sahip ve hidrofilik özellikte nanopartikül içerikli polimerik kompozit membranların hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda önce çinko oksit (ZnO) ve grafen oksit (GO) tabanlı nanopartiküller sentezlenerek sırasıyla 3-(aminopropil)trietoksisilan (APTES) ve polianilin (PANI) ile modifiye edilmiş ve membran hazırlanmasında kullanılmıştır. Grafen tabanlı nanopartiküllerin eldesi oldukça ilgi çekmektedir. Oksijen ihtiva eden fonksiyonel grupların grafitizasyon sonucunda daha yüksek termal kararlılık gösterebilen ve oksijen uzaklaştırma işlemi ile tabakalar arasında daha gelişmiş Van der Waals kuvvetlerine sahip indirgenmiş grafen oksit (rGO) formuna grafen oksit (GO) büyük ölçüde dönüştürülmüştür. Glikoz mevcudiyetinde glikoz oksidaz (Gox) enzimi GO indirgenmesi için katalizör olarak kullanılmıştır. Çevre dostu enzimatik reaksiyona dayalı bir yaklaşım ile elde edilen rGO içeren nanokompozit membran hazırlanmıştır. rGO/PANI elde etmek için oksidatif yoluyla rGO ile polianilinin (PANI) konjugasyonu polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin FT-IR, TGA ve Partikül boyutu dağılımı analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Selüloz triasetat (CTA) ve Polisülfon (PSf) tabanlı kompozit membranlar hazırlanmış ve AFM, SEM, Yüzey temas açısı, ışık mikroskobu kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen iki farklı tipteki kompozit membranlar kullanılarak geçirgenlik ve taşıma performansları araştırılmıştır. Selüloz triasetat (CTA) tabanlı kompozit membranlar ile yapılan taşıma çalışmalarında çevre kirliliği açısından büyük önem taşıyan Rodamin B boyar maddesinin taşınımında; besleme çözeltisinin pH'sı, besleme çözeltisindeki Rhodamin B konsantrasyonu, alıcı faz türü ve konsantrasyonu, taşıyıcı (nanopartiküller) konsantrasyonu, taşıma süresi ve karıştırma hızı gibi paremetrelerin etkisi araştırılmıştır. Polisülfon (PSf) tabanlı kompozit membranlar kullanılarak yapılan geçirgenlik çalışmalarında saf su akısı ve NaCl reddetmesinin basınç ile değişimi araştırılmıştır. Nanopartiküllerin modifiye edilmesiyle hazırlanan kompozit membranların transport performanslarının daha iyi olduğu görülmüştür. Sonuç olarak optimum koşullarda CTA-rGO/PANI ve CTA/m-ZnO kompozit membranlar ile Rhodamin B taşınımında sırasıyla %92 ve %98 oranında taşıma sağlanmıştır. Geçirgenlik çalışmalarında ise PSf-rGO/PANI ve PSf/ZnO kompozit membranların NaCl reddi oranı sırasıyla %82 ve %58 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, Green sentez, Kompozit membran, Nanopartikül, Polimer içerikli membran (PIM), ZnO nanopartikül.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

NANOPARTICLE CONTAINING COMPOSITE MEMBRANE PREPARATION AND APPLICATION AREAS

ILKER AKIN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSOZ

2015, 137 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa ERSOZ
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Levent YILMAZ
Prof. Dr. Tevfik ATALAY
Assoc. Prof. Dr. Gulsin ARSLAN

In this study, the preparation of polymeric composite membranes containing nanoparticles with properties of high water permeability-rejection rate, nanoporous, high porosity structure and hydrophilic has been aimed. In this respect, Zinc Oxide (ZnO) and graphene oxide-based (GO) nanoparticles has been synthesized and then modified with (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and polyaniline, respectively and used for preparation of the membrane. The preparation of graphene-based nanoparticles have received considerable attention. Graphene oxide (GO) has been converted to reduced graphene oxide (rGO), which can show higher thermal stability, as a result of the graphitazition of substantially oxygen-containing functional groups and thus oxygen removal process results in improved van der Waals forces between layers. Glucose oxidase enzyme (Gox) has been used as catalyst to reduce of GO in the presence of glucose. The rGO-containing nanocomposite membranes have been prepared by an aproach based on eco-friendly enzymatic reaction. rGO/PANI has been obtained by the oxidative polymerization of aniline in the presence of rGO.The obtained nanoparticles was characterized by FT-IR, TGA and particle size distribution analysis. Cellulose triacetate (CTA) and polysulfone (PSf) based composite membranes were prepared and characterised with AFM, SEM, Surface Contact Angle and light microscopy.

Permeability and transport performance of these two different types of composite membranes were investigated. In the transport studies conducted with CTA-based composite membranes, the effects of feed solution pH, Rhodamine B concentration in the feed solution, permeate phase type and concentration, carrier (nanoparticles) concentration, transport time and stirring rate on the transport of Rhodamine B, a dying stuff with great environmental concern, were investigated. In permeability studies carried out with polysulfone (PSf) based composite membranes, the changes in pure water permeate flux and NaCl rejection by pressure were studied. A better transport performance was observed for the composite membranes produced by modification of nanoparticles. In conclusion, for the transport of Rhodamine B with CTA-rGO/PANI ve CTA/m-ZnO in optimum conditions, 92 and 98% transport rates were achieved, respectively. In permeability study, NaCl rejection rates of PSf-rGO/PANI and PSf/ZnO composite membranes were determined to be 82 and 58%, respectively.

Keywords: Graphene oxide, Green synthesis, Composite Membrane, Nanoparticle, Polymer inclusion membrane (PIM), ZnO nanoparticle.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ yönetiminde gerçekleştirilmiştir. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulan bu çalışma, S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 12101026 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Çalışmam boyunca her konuda, yardımlarını benden esirgemeyen, bilgi ve tavsiyeleri ile beni yönlendiren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez konumun belirlenmesinde yardımcı olan, deneylerin yürütülmesinde ve geliştirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm S.Ü. Fen Fakültesi Biyokimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Gülşin ARSLAN'a en içten duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda kullanılan nanopartiküllerin bir kısmını sentezleyerek çalışmamın geliştirilmesini sağlayan, sabrını, bilgilerini ve vaktini benden esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Haluk BİNGÖL'e ve Arş. Gör. Erhan ZOR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca manevi desteğini ve yardımlarını esirgemeyen S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. İmren HATAY PATIR'a ve Doktora öğrencisi Emre ASLAN'a çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden bir an bile destek ve teşviklerini esirgemeyen, çok sevdiğim aileme sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İlker AKIN
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Membran 2
1.2. Membran Tipleri 3
1.2.1. Mikrogözenekli Membranlar 3
1.2.2. Homojen Membranlar 4
1.2.3. İyon Değiştirici Membranlar 4
1.2.4. Asimetrik Membranlar 5
1.2.5. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar 6
1.2.6. Nanomalzeme İlavesiyle Hazırlanan Membranlar 6
1.3. Membranların Kullanım Alanları 7
1.4. Membran Teknolojileri ve Prosesleri 8
1.5. Membran Ayırma Teknikleri 11
1.6. Membran Modülleri 12
1.6.1. Spiral Sarımlı Modüller 13
1.6.2. Tabaka ve Çerçeve Modülü 15
1.6.3. Tüp Şeklinde Membran Modülleri 15
1.6.4. Hollow Lif Membran Modülü 16
1.7. Membran Kirliliği 17
1.7.1. Kabuk Oluşumu 18
1.7.2. Silt 18
1.7.3. Biyolojik Kirlenme 19
1.7.4. Organik Kirlenme 19
1.8. Membran Kirleticileri İçin Ön Muamele Metotları 19
1.8.1. Askıda Kalan Maddeler 20
1.8.2. Kolloidler 20
1.8.3. Kabuk Bağlayıcı Tuzlar 21
1.8.4. Metal Oksitler 21
1.8.5. Biyolojik Kirleticiler 22
1.8.6. Organik Kirleticiler 22
1.9. Membran Temizlenmesi 22
1.10. Membran Hazırlama Teknikleri 23
1.10.1. Solüsyon Halinde Döküm Tekniği 24
1.10.2. Parça Aşındırma Tekniği 24
1.10.3. Şablon Liç Etme Tekniği 25
1.10.4. Genişletilmiş Film Tekniği 25
1.10.5. Dinamik Olarak Oluşturulan Membranlar 26

1.10.6. Plazma Polimerizasyon Tekniği 27
1.10.7. Eritilip Ekstrüzyonlanan Filmler 27
1.10.8. Faz Ayırma Membranları 28
1.10.8.1. Su İle Polimer Çöktürme 28
1.10.8.2. Soğutma İle Polimer Çöktürme 29
1.10.8.3. Çözücü Buharlaştırma Yoluyla Polimer Çöktürme 30
1.10.8.4. Su Buharının Adsorpsiyonu ile Polimer Çöktürme 31
1.10.8.5. Ara yüzey Polimerizasyonu 32
1.10.8.6. Çözelti Kaplı Kompozit Membran 33
1.11. Yaygın Olarak Kullanılan Membran Malzemeleri 34

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 39

3. MATERYAL VE YÖNTEM 59

3.1. Kullanılan Kimyasallar 59
3.2. Kullanılan Cihazlar 60
3.3. Nanopartiküllerin Elde Edilmesi 61
3.3.1. ZnO Nanopartikülün Elde Edilmesi 61
3.3.1.1. ZnO Nanopartiküllerin Fonksiyonlandırılması 61
3.3.2. Grafen Oksitin Elde Edilmesi 62
3.3.2.1. Grafen Oksitin Fonksiyonlandırılması 64
3.4. Kompozit Membran Hazırlanması 65
3.4.1. CTA/ZnO ve CTA/m-ZnO Kompozit Membran Hazırlanması 65
3.4.2. CTA/rGO ve CTA/rGO-PANI Kompozit Membran Hazırlanması 67
3.4.3. PSf-rGO ve PSf-rGO/PANI Kompozit Membran Hazırlanması 68
3.4.4. PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO Kompozit Membran Hazırlanması 69
3.5. Optik ve Yapısal Analiz Yöntemleri 69
3.5.1. UV-görünür Bölge Absorpsiyon Tekniği 69
3.5.2. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) Tekniği 70
3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 70
3.5.4. Yüzey Temas Açısı Ölçüm Tekniği 71
3.5.5. Termal Gravimetrik Analiz 72
3.5.6. FT-IR Spektroskopisi Tekniği 72
3.5.7. Partikül Boyutu Analizi 73
3.5.8. Işık Mikroskobu Tekniği 73
3.5.9. Atomik Absorpsiyon Spekrometresi (AAS) 74
3.6. Kompozit Membran Uygulamaları 74
3.6.1. Taşıma Çalışmaları 74
3.6.2. Geçirgenlik Çalışmaları 75
3.7. Gözeneklilik ve Gözenek Boyutu 78

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 79

4.1. Nanopartiküllerin ve Kompozit Membranların Karakterizasyonu 79
4.1.1. FT-IR Analizleri 79
4.1.2. TGA Analizleri 81
4.1.3. Partikül Boyut Analizi 83
4.1.4. AFM Analizleri 84
4.1.5. SEM Analizleri 89
4.1.6. Yüzey Temas Ölçümleri 93

4.2. Taşıma Çalışmaları 96
4.2.1. Besleme Çözeltisinin Başlangıç pH'sını Etkisi 96
4.2.2. Alıcı Faz Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi 96
4.2.3. Besleme Fazında RB Konsantrasyonunun Etkisi 98
4.2.4. Taşıyıcı Madde Miktarının Etkisi 100
4.2.5. Taşıma Süresi ve Karıştırma Hızının Etkisi 100
4.3. Geçirgenlik Çalışmaları 102
4.4. Gözeneklilik ve Gözenek Boyutu 104

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 106

KAYNAKLAR 110

ÖZGEÇMİŞ 122

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
ΔP_i	Kısmi basınç değişimi
ΔC_i	Konsantrasyon değişimi
α	Ayırma faktörü
J_i	Membran debisi
C_i'	Besleme fazındaki i bileşeni konsantrasyonu
C_i''	Alıcı fazındaki i bileşeni konsantrasyonu
Co,C_f	Başlangıçtaki besleme çözeltisindeki taşıyıcı konsantrasyonu
Ct,C_p	*t* (dk) anındaki besleme çözeltisindeki taşıyıcı konsantrasyonu
A	Etkin membran yüzey alanı
ε	Gözeneklilik
ω_1	Islak membranın ağırlığı
ω_2	Kuru membranın ağırlığı
d_w	Suyun yoğunluğu
l	Membran kalınlığı
r_m	Gözenek boyutu
η	Suyun viskozitesi
Q	Akış hızı
ΔP	Uygulanan basınç
°C	Santigrat derece

Kısaltmalar	Açıklamalar
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
APTES	3-(aminopropil)trietoksisilan
BSA	Sığır serum albümini
CA	Selüloz asetat
CAB	Selüloz asetat bütirat
CAP	Selüloz asetet propiyonat
CNT	Karbon nanotüp
CON_2H_4	Üre
CTA	Selüloz triasetat
CTB	Selüloz tribütirat
D2EHPA	Di(etil-hekzil) fosforik asit
DMAA	Dimetilamilamin
DBBP	Dibütil bütil fosfanat
DBP	Dezenfeksiyon yan ürünleri
DCM	Di-klorometan
DD	Difüzyondializ
DMF	Di-metilformamid
ED	Elektrodializ
EDX	Enerji dağılımı X ışınları spekroskopisi
FESEM	Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
GO	Grafen oksiti

GOT	Grafin oksit türevleri
GS	Gaz ayırma
HA	Humik asit
ICIC	5-izosiyanat-izofithalalkol klorid
IEMs	İyon değişim membranları
LIX 63	5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim
LIX 84-I	2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim
LIX 860-I	5- dodesilsalisilaldoksim
MC	Membran iletkenler
MD	Membran destilasyon
ME	Membran elektroliz
MF	Mikrofiltrasyon
MMMs	Karışım matriksli membranlar
MWNT	Çok katmanlı karbon nanotüpleri
NF	Nanofiltrasyon
NMP	N-metilprolidin
NPOE	2-nitrofeniloktil eter
PA	Poliamid
PAMAM	Poliamidoamin
PANI	Polianilin
PDMS	Poli dimetilsiloksan
PEG	Poli etilen glikol
POSS	Polihedral oligomerik silseskuioksan
PP	Polipropilen
PSf	Polisülfon
PV	Pervaporasyon
PVC	Polivinil klorür
PVDF	Poliviniliden diflorid
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
RO	Ters osmoz
SDI	Silt yoğunluk indeksi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
sGO	Sülfonat grafen oksit
SPES	Sülfonlanmış polietersülfon
TBP	Tri-n-butil fosfat
TBPO	Tri-n-bütilfosfin oksit
TEHP	Tris(etil-hekzil) fosfat
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
THF	Tetra hidrofuran
TOA	Tri-n-oktilamin
TOPO	Tri-n-oktil fosfin oksit
UF	Ultrafiltrasyon
uGNM	Ultra ince grafen nanofiltrasyon membran
UV-vis	Ultraviyole görünür
VP	Buhar geçirgenlik
VRFB	Vanadyum redoks akışlı bataryaya
β-diketonlar	Benzolaseton

1. GİRİŞ

Günümüzde ve yakın gelecekte en çok konuşulacak konuların su sorunu ve enerji olacağı bilinmektedir. Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artması, ülkelerin gelişim çabaları, enerji tüketimini ve doğal kaynaklarının tüketimini çok hızlı bir şekilde artırmaktadır. Enerji kaynaklarına alternatif çözümler üretilebilmekte, ancak artan nüfus ile birlikte dünyadaki temiz su kaynakları azalmakta, endüstriyelleşmenin artmasıyla da sınırlı sayıdaki kaynaklar kirlenmektedir ve suya olan talep de günden güne artmaktadır. Hem tüketimin hem de kirliliğin artması sebebiyle, bu kaynakların geri kazanımı ve çevresel kirliliklerin tespit edilip temizlenmesi gelecek yılların en önemli sorunu olarak görülmekte ve bu sorunun daha ciddi boyutlara ulaşmadan çözümünün araştırılması gerekmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmaları iki ana başlıkta toplayabiliriz: (i) temiz su kaynaklarının kullanılabilirliğinin arttırılması ve (ii) atık suların tekrar kullanıma sunulması. Bu sorunların çözümü için yapılan çalışmalarda membran teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

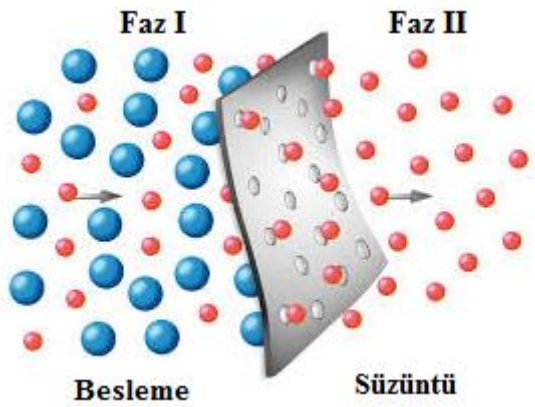
Membranlar filtrasyonda kullanılan pek çok geleneksel tekniklere göre yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, kirlilik önleyici, enerji tasarrufu ve modülerlik gibi birçok avantajlara sahiptirler. Günümüzde membran teknolojisi; membranların bu avantajlarından faydalanılarak yeni pek çok malzeme ve sistem ile birleştirilerek seçicilik, geçirgenlik ve kirlilik önleyici özelliklerini geliştirerek her geçen gün yeni gelişmeler meydana gelmektedir. Membranlarda gözenek boyutunun nanometrelere kadar azaldığında, seçiciliği artarken süzme kapasitelerinin düştüğü bilinmektedir. Bu alanda membranların süzme kapasitesini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar ise sınırlı kalmıştır. Bu çalışmalarda, membranın filtrasyon esnasında tıkanmasını önlemeye yönelik çalışmalar güncelliğini korumakta, genelde süzülen su veya süzücü ortam özelliklerinin geliştirilmesi araştırılmaktadır. Ayrıca membran filtrasyon işleminde en büyük sorun ise membran kirlenmesidir. Kirliliğin seçiciliği olumsuz yönde etkilemesi işlemin işletme maliyetini de arttırmaktadır (Pinelo ve ark., 2012). Membran kirliliğini, filtre edilecek sıvı içinde parçacıkların, kolloidal makro moleküllerin ve tuzlarının varlığı nedeniyle filtrasyon işleminin istenmeyen bir sonucu olarak tanımlanabilir (Rana ve Matsuura, 2010). Kirlenen membranlar kimyasal ve fiziksel yöntemlerle temizlenebilmekte ancak bu yöntemler membranın yapısına zarar vermekte ve uygulamada maliyeti arttırmaktadır (Köseoğlu-İmer ve ark., 2013; Eren, 2014). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, membran etkinliğini artırmak için başlıca membran

polimerleri ile diğer polimerler ve nanopartikülleri birleştirerek kompozit membran üretimi üzerine odaklanmışdır (Kim ve Van der Bruggen, 2010; Kim ve ark., 2012). Membran uygulamalarında kullanılan nanopartiküller; yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle ve membranların hidrofilikliğini geliştirdiği için daha da önem kazanmaktadır (Hua ve ark., 2008; Huang ve ark., 2012; Maheswari ve ark., 2013; Zodrow ve ark., 2009). Bu nedenle de nanopartikül içerikli kompozit membranlar yüksek su geçirgenliği ve yüksek reddetme oranına sahiptir (Maheswari ve ark., 2013).

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenecek olan çinko oksit (ZnO) ve indergenmiş grafen oksit (rGO) nanopartikülleri ve modifiye halleri kullanarak yüksek su geçirgenliği-reddetme oranı, nanogözenekli, yüksek porozite yapısına sahip ve hidrofilik özellikte polimerik kompozit membranların üretimi amaçlanmıştır. Üretilecek membranların, su içerisindeki tuz reddetme miktarı ve boyar maddelerin taşınımında yüksek performans göstermeleri amaçlanmaktadır.

1.1. Membran

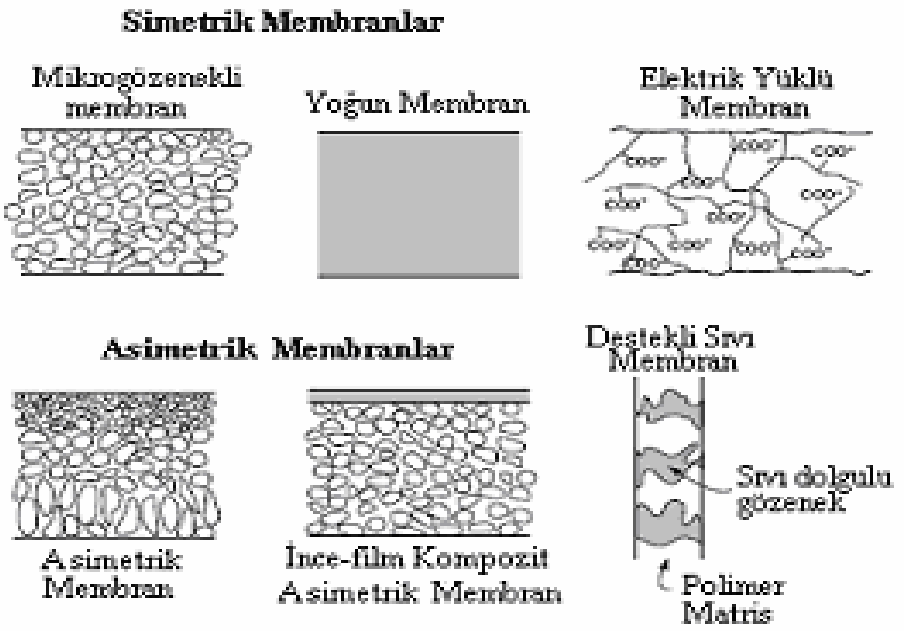
Membran genel anlamda; *iki faz arasındaki seçici bariyer* olarak tanımlanmaktadır. Seçici terimi membran veya membran prosesine ait bir terimdir (Mulder 1996). En genel anlamıyla membran iki faz arasındaki devamsızlık rejimi veya yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan fakat bir veya daha fazla türün kısıtlı veya düzenli geçişine izin veren fazdır. Membran ayırmalarının spesifik bir gösterimi Şekil 1.1.'de verilmiştir. Faz I genellikle Besleme (Feed) veya üst akış kısmı, faz II de Süzüntü (Permeate) ya da alt akış kısmı olarak ifade edilmektedir. Membran, besleme karışımındaki bir bileşeni kolay taşıma yeteneğine sahiptir. Böylece diğer bileşen veya bileşenlerden ayırma kolaylıkla gerçekleştirilir.



Şekil 1.1. Bir membran tarafından ayrılmış iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi

1.2. Membran Tipleri

Membranlar çok farklı kimyasal doğaya sahip olabilmelerine rağmen mikrogözenekli, homojen, iyon değiştirici ve asimetrik olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Başlıca membran tipleri Şekil 1.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Başlıca membran tipleri (Salt ve Dinçer, 2006)

1.2.1. Mikrogözenekli Membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzerler. Bununla beraber, 0.01-10 μm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004). Elde ediliş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır (Pinto ve ark., 1999). Membranlar sahip oldukları gözenek boyutlarına göre moleküler boyutta ayırma yapabilmektedir. Genel olarak mikrogözenekli bir membrandan çözünen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur (Cardew ve Le, 1998; Pinto ve ark., 1999).

Çizelge 1.1. Mikro veya ultra gözenekli membran hazırlamak için kullanılan yöntemler (Fried, 2003).

Yöntem	Açıklama
Ekstraksiyon	Katı gözenek yapılandırıcılarının ekstraksiyonu
Faz dönüşümü	Polimer, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlerden oluşan üçlü karışımın faz ayrımı.
Sinterleme	Yarı kristalin polimer tozunun eritilmesi.
Çekme(germe)	Ekstrüde edilmiş yarı kristalin filmin gerdirilmesi.
Isıl katkılı faz ayrımı	Çözücü ve polimer karışımının ısıl ayrılma noktasına soğutulması ve çözücü fazının ekstraksiyonu.
Radyasyon ve asitle aşındırma	Polimer filmlerin radyasyona tabi tutulmasını takiben kostikle aşındırılması.

1.2.2. Homojen Membranlar

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır (Pinto ve ark., 1999). Yoğun membranlar, süzüntülerin basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmden oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzivite ve çözünürlükleriyle belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır (Cardew ve Le, 1998; Fried, 2003). Yoğun membranlar film hazırlama için kullanılan; eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümü yöntemlerinden herhangi biriyle hazırlanmaktadır. Çoğunlukla polimer çözeltisinin cam tabaka veya sıvı yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu membranların makroskopik tipi düz bir film şeklinde, ince duvarlı ama geniş çaplı tüp şeklinde olmaktadır (Fried, 2003).

1.2.3. İyon Değiştirici Membranlar

Bu tip membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikro gözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik, ya da katyonik olarak adlandırılırlar

(Runge ve ark., 2005; Durmaz ve ark., 2005). Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $–SO_3^-$, $–COO^-$, $–PO_3^{-4}$, $–PO_3H^{-3}$, $–C_6H_4O^-$ gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerir. Anyon değiştirici membranlar ise, anyonları geçirip, $–NH_3^+$, $–NRH_2^+$, $–NR_3^+$, $–PR_3^+$, $–SR_2^+$ gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir (Xu, 2005). Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır (Pinto ve ark., 1999; Salt ve Dinçer, 2006).

1.2.4. Asimetrik Membranlar

Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir ve integral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki türde hazırlanmaktadır. Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılı olup ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membranın mümkün olduğunca ince olması gerekmektedir. İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır (Pinto ve ark., 1999) ve yaklaşık 20 μm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirmektedir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşmaktadır. Ayırma özellikleri ve akı hızları yüzey tabakasında belirlenirken alt tabaka mekanik destek işlevi görmektedir. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Salt ve Dinçer, 2006). Bu membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanmaktadır. Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği; kuru, yaş, ısıl ve polimer katkılı olmak üzere dört yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçiminde olmaktadır. Bu küçük kümelerden çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makrogözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirmektedir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısıl katkı) sağlanmaktadır (Fried, 2003).

1.2.5. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Fried, 2003; Salt ve Dinçer, 2006). İnorganik membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikro gözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Mikro gözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler (Xu, 2005). Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısıl kararlılığın gerekli olduğu UF ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir (Cardew ve Le, 1998; Fried, 2003; Salt ve Dinçer, 2006). Sıvı membranlar iki gruba ayrılabilir: emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar. Emülsiyonlar surfaktan sıvı membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sıvı membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır (Pinto ve ark., 1999). Sıvı membranlar daha çok kolaylaştırılmış taşıyıcı taşınım için geliştirilmişlerdir (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Salt ve Dinçer, 2006; Ryi ve ark., 2006; Lin, 2001). Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikro gözenekli polimer yapıyı sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikro gözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, sıvıyla dolmuş gözenekler ise seçici bir ayırma engeli gibi davranır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sıvı membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulurlar (Lin, 2001).

1.2.6. Nanomalzeme İlavesiyle Hazırlanan Membranlar

Günümüzde, teknolojik gelişmeler ile nano boyuttaki malzemelerin pek çok eşsiz özelliği ortaya çıkmıştır. Malzemelerin şekil ve boyutları nanometre ölçeğinde oluşturulmakta ve nanomalzemelerin ortaya çıkan özellikleri büyük ölçektekinden önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Dowling, 2004). Nanometre ölçeğinde çapa sahip 1 mm uzunluğundaki karbon nano tüpler (CNT) çok iyi derecede yapısal ve iletkenlik özelliklerine sahiptir. CNT'lerle takviye edilmiş iletken lifler yüksek yüzey alanına sahip membranlarda kullanılabilmekte ve kimyasal ve biyolojik maddelerin

tanımlanması ve filtrasyonu için sensor sistemleri olarak değerlendirilebilmektedir. Nano boyutlu polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS) hibrid bir inorganik organik bileşim teşkil ederler. Polyester, poliamid ve selülozik polimerleri kuvvetlendirir ve camsı geçiş sıcaklıklarını arttırırlar. Biyomedikal uygulamalara yönelik olarak yüksek oksijen geçirgenliği ve yeterli mekanik ve taşınım özellikleri elde etmek üzere; okta fonksiyonel silseskuioksan (POSS) türeviyle takviye edilen ve çapraz bağlanan hidrofobik poli dimetilsiloksan (PDMS) ve hidrofilik polietilen glikol (PEG) içeren üç bileşenli membranlar üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Hazırlanan membranlar tipik amfifilik çapraz bağlı membranların özelliklerini göstermiştir (Borchardt, 2003). Nanoteknolojik uygulamalar kullanılarak biyolojik molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılabilecek filtreler geliştirilmiştir. Bu tip filtreler 10 nm'den daha küçük boyutlarda son derece küçük gözeneklere sahip polikarbonat membrandan oluşturulmuştur. Membranın her iki tarafındaki pH değiştirilerek gözenekler benzer boyutlu olsalar bile farklı proteinlere karşı "açık" veya "kapalı" olması sağlanabilmektedir (Stroeve, 2002). Gözenekli bir poliviniliden diflorid (PVDF) yapı üzerine desteklenen 300 nm kadar kalınlıkta seçici bir tabakaya sahip 2-6 μm kalınlıkta polianilin membranlar (Gupta ve ark., 2006) veya nanoboyutlu nikel parçacık dolgulu karbon membranlar kullanılarak gazların ayrılması (Zhang ve ark., 2006), Nafion-sDDS (N-sDDS) nano kompozit membranlar kullanılarak doğrudan metanol yakıt pili uygulamaları (Li ve ark., 2006), mikrogözenekli poliakrilonitril substrat membran üzerine polietilenimin ve poliakrilik asitin elektrostatik birikimiyle hazırlanan nanoboyutlu polielektrolit kompozit membranlar kullanılarak pervaporasyonla izopropanol dehidrasyonu (Zhu ve ark., 2006) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1.3. Membranların Kullanım Alanları

Membran teknolojisindeki gelişmeler son zamanlarda oldukça hızlı ilerlemiş ve günlük yaşantımızda kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmıştır. Diğer ayırma işlemleriyle kıyaslandıklarında, ayırmalarda oldukça fazla uygulama alanı bulmakta, ekonomikliği ve uygulama kolaylığıyla tercih edilmektedir. Son yıllarda, ekonomik avantajlarının ve verimlerinin yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, toksik ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim, sanayi ve teknolojide önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır. Genel olarak membran proseslerin kullanım alanları;

Süt endüstrisinde membranlar, yoğunlaştırma, standart hale getirme, ayırma, yağ giderimi, tuzsuzlaştırma ve arıtım işlemlerinde; peynir altı suyunun yoğunlaştırılması, peynir üretme, peynir üretiminde sütün standart hale getirilmesi ve kısmen yoğunlaştırılması, proteinlerin ayrıştırılması, yağ ve mikroorganizma azaltımı, peynir altı suyunun demineralizasyonu ve deasidifikasyonu, salamura suyunun filtrasyonunda kullanılmaktadır.

Gıda sektöründe membranlar, ham madde geri kazanımı ve üretiminde, proteinlerin yoğunlaştırılması, yumurta beyazının ve tüm yumurtanın yoğunlaştırılmasında, jelâtinin klarifikasyonu ve yoğunlaştırılmasında, şeker çözeltilerinin klarifikasyonunda, nişastanın yoğunlaştırılmasında ve soya proteinlerinin konsantrasyonu işlemlerinde, yağ ve su karışımından yağın süzülmesinde, meyve sularında ve şaraplarda protein stabilizasyonunun sağlanmasında, meyve ve sebze sularının besin değeri, aroma kaybı olmaksızın konsantre edilmelerinde, hayvan kanından çeşitli fraksiyonlarda protein eldesinde kullanılmaktadır.

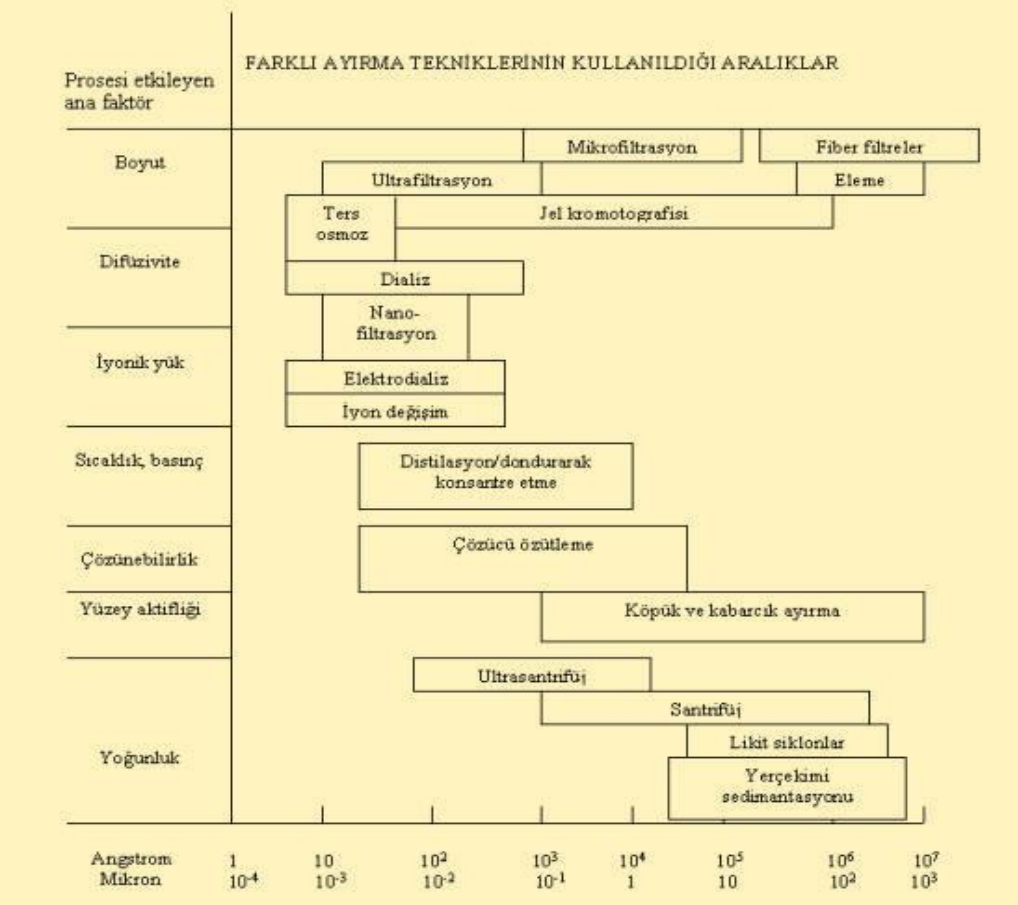
Kimya, ilaç ve biyoteknolojik üretim proseslerinde membranlar, yoğunlaştırma ve proses verimlerinin artırılmasında, analitik ve farmakolojik kimya endüstrisinde ve tıpta, çözeltilerden makro moleküllerin ayrıştırılmasında, çözeltilerin fraksiyonlarına ayrılmasında, yüzey sularının arıtılması, su geri kazanımı, suyun yumuşatılması, nitrat giderimi, renk, TOC, dezenfeksiyon yan ürünleri (DBP), reaktif ara ürünleri giderimi, saf su üretiminde, değerli maddelerin yoğunlaştırılmasında ve filtrasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Tekstilde; boya sanayiinde daldırma metodunda kullanılan yıkama suyundan boya maddelerinin ayrıştırılarak değerlendirilmesinde, tekstil artık sularından polialkol eldesin de, yün yıkama işleminde yıkama suyunda kalan lanolinin yeniden kazanılmasında kullanılmaktadır. Bunun dışında; otomotiv, ambalaj üretimi sektörlerinin çeşitli proseslerinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1.4. Membran Teknolojileri ve Prosesleri

Membran teknolojisi son 20 yıl boyunca çok hızlı ilerlemiş, sanayide kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmıştır. Membran prosesleri farklı endüstri alanlarına adapte edilmişlerdir. Diğer ayırma işlemleriyle kıyaslandıklarında, ayırmalarda oldukça fazla uygulama alanı bulmakta, ekonomikliği ve uygulama kolaylığıyla tercih edilmektedir. Ayrılacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayalı bazı ayırma prosesleri genel olarak aşağıda verilen Şekil 1.3.'deki gibi sınıflandırılabilir. Hangi ayırmanın

seçileceğini etkileyen kriterler vardır. Ayırma prosesi seçimini etkileyen en önemli faktörler, ayırmanın genel olarak uygulanabilir olması ve ayırmanın ekonomik olmasıdır. Bu iki kriter tüm ayırma prosesleri için uygulanır. İki veya daha fazla ayırma prosesinin kombinasyonunu kullanmak ayırma prosesinde istenen ayırmayı başarabilmek ve kaliteli ürüne ulaşmak için gerekebilmektedir. Ekonomik olarak uygulanabilir olması ürün miktarına da bağlıdır.

Son yıllarda, ekonomik avantajlarının ve verimlerinin yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknolojide önemli olan alanlarda getirdiği avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır.



Şekil 1.3. Farklı ayırma tekniklerinin kullanıldığı aralıklar (Akın, 2010)

Membran teknolojisinin faydaları aşağıda belirtildiği gibidir:

- ✓ Ayırma sürekli olarak gerçekleştirilebilir,
- ✓ Enerji tüketimi genellikle düşüktür,
- ✓ Membran prosesi diğer ayırma prosesleri ile kolayca birleştirilebilir (karma proses),
- ✓ Ayırma ılımlı şartlar altında uygulanabilir,

- ✓ Ölçekleme / kademelendirme kolaydır,
- ✓ Membran özellikleri değişkendir ve ayarlanabilir,
- ✓ Katkı (ilave kimyasal) gerektirmez.

Dezavantajları ise;

- ✓ Konsantrasyon polarizasyon / membran kirlenmesi,
- ✓ Düşük membran ömrü,
- ✓ Düşük seçicilik veya akış,
- ✓ Ölçekleme faktörünün daha çok veya daha az lineer olmasıdır.

Bir membran prosesinde membran, iki faz arasında bir ara fazdır ve iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Membran prosesi bir bileşenin membran tarafından ayrılan bir fazdan diğer faza seçici ve kontrollü olarak taşınması demektir. Membran üzerinden harekete yürütücü kuvvetler sebeb olur. Bunlardan biri konsantrasyon veya basınç değişimi ya da her ikisinden de kaynaklanabilen kimyasal potansiyel değişimidir. Birim yürütücü kuvvet için herhangi bir türün trans membran debisi, türün geçirgenliği ile doğru orantılıdır. Eğer bir türün yürütücü kuvveti kısmi basınç değişimi (ΔP_i) veya konsantrasyon değişimi (ΔC_i) cinsinden tanımlanacak olursa, i bileşeni için transmembran debisi;

J_i=*(i türünün geçirgenliği)/(Etkin Membran kalınlığı)* (ΔP_i veya ΔC_i)

Bir membranın iki bileşen arasındaki seçiciliği birkaç şekilde tanımlanabilir. Yaygın olanı i ve j bileşenleri için bir ayırma faktörü olan $\alpha_{i,j}$ dir.

$\alpha_{i,j=}$ (C_i''/ C_j'')/(C_i'/ C_j')

C_i' :besi fazındaki i bileşeni konsantrasyonu
C_i'' :ürün fazındaki i bileşeni konsantrasyonu

Bir membranın performansı veya verimi *seçicilik* ve *membrandan akış* olmak üzere iki parametre ile tayin edilir. Akış ya da geçirgenlik oranı olarak da belirtilen ikinci parametre, birim alan ve zamanda membrandan akan hacim şeklinde tarif edilir (Mulder, 1996).

Bir karışıma karşı membranın seçiciliği genellikle tutulma (R) veya ayırma faktörü (α) şeklindeki bu iki parametreden biri ile gösterilir. Gaz karışımları ve organik

sıvıların karışımlarına karşı membran seçiciliği ayırma faktörü terimi (α) ile ifade edilir. Bir çözücü (çoğunlukla su) ve bir çözünenden oluşan seyreltik sulu karışımlarda seçicilik terimi yerine daha uygun olan çözünene karşı tutulma olarak ifade edilir. Çözünen, çözücü (su) molekülleri membrandan serbestce geçerken kısmen veya tamamen tutulur.

Günümüzde membran prosesi geniş çapta uygulamalarda kullanılmakta ve bazı uygulamaların sayısı giderek artmaktadır. Ekonomik açıdan bakıldığında gelişmekte olan mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), elektrodializ (ED), membran elektroliz (ME), difüzyondializ (DD) ve dializ gibi birinci nesil membranlar ile gaz ayırma (GS), buhar geçirgenlik (VP), pervaporasyon (PV), membran destilasyon (MD), membran iletkenler (MC) ve taşıyıcı ortam prosesleri gibi ikinci nesil membran prosesleri arasında orta bir yerdedir. Farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına dayanan membran prosesleri Çizelge 1.2.'de özetlenmiştir.

Çizelge 1. 2. Membran proseslerinin özellikleri (Akın, 2010)

Proses	**İtici güç**	**Süzüntü**	**Tutulan**
Osmoz	Kimyasal potansiyel	Çözünenler, Su	Su
Dializ	Konsantrasyon farkı	Büyük moleküller, Su	Küçük moleküller, su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Asılı parçacıklar, Su	Çözünmüş sıvılar, Su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Büyük parçacıklar, Su	Küçük möleküller,Su
Nanofiltrasyon	Basınç	Küçük parçacıklar, Divalent tuzlar, Çözünmüş asitler, Su	Monovalent iyonlar, Çözünmemiş asitler, Su
Ters osmoz	Basınç	Tüm çözünenler, Su	Su
Elektrodializ	Voltaj/akım	İyonik olmayan çözünenler, Su	İyonik çözünenler, Su
Pervaporasyon	Buhar basınç farkı	Uçucu olmayan moleküller, Su	Uçucu küçük moleküller, Su

1.5. Membran Ayırma Teknikleri

Su veya atık sularda yaygın olarak kullanılan membran teknikleri; Elekrodializ (ED), Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters osmoz (RO)'dur. Bu prosesler vasıtası ile çözünmemiş maddeler veya tanecikler sıvı fazdan ayrılabilmektedir. Membran ayırma tekniklerinde yürütücü kuvvetler ve bu ayırma tekniklerinin performansı üzerine etkili olan faktörler Çizelge 1.3.'de verilmiştir (Cheremisinoff, 2002). Membran yapılarının karşılaştırılması Çizelge 1.4. ve genel membran materyalleri ve özellikleri Çizelge 1.5.'de verilmiştir.

Çizelge 1. 3. Membran ayırma proseslerinde yürütücü kuvvet ve ayırma işleminde etkili olan faktörler.

Teknoloji	Yürütücü kuvvet	Etkili faktörler			
		Boyut	Difüzivite	İyonik yük	Çözünürlük
Mikrofiltrasyon	Basınç	+ + +	-	-	-
Ultrafiltrasyon	Basınç	+ + +	-	+	-
Nanofiltrasyon	Basınç	+ + +	+	+	-
Ters ozmoz	Basınç	+	+ + +	+	+ + +
Elektrodializ	Elektrik	+	+	+ + +	-

Çizelge 1.4. Membran yapılarının karşılaştırılması

Teknoloji	Yapı	Yürütücü Kuvvet	Mekanizma
Mikrofiltrasyon	Simetrik mikro gözenekli (0,02-10 μm)	Basınç, 1–5 atm	Süzme
Ultrafiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (1-20 nm)	Basınç, 2–10 atm	Süzme
Nanofiltrasyon	Asimetrik mikro gözenekli (0,01-5 nm)	Basınç, 5–50 atm	Süzme
Ters ozmoz	Homojen yüzeyli asimetrik ve mikro gözenekli destek	Basınç, 10–100 atm	Çözünme difüzyon
Elektrodializ	Elektriksel olarak yüklü membranlar (anyonik ve katyonik)	Elektriksel potansiyel	Elektrostatik difüzyon

Çizelge 1.5. Genel membran materyalleri ve özellikleri

Teknoloji	Membran Materyalleri	Polar karakter
Mikrofiltrasyon	Poli etilen, Poli propilen, Poli karbonat,	Apolar
	Seramik	Apolar
Ultrafiltrasyon	Polisülfon, Selüloz Asetat	Apolar
Nanofiltrasyon	Polivinildien Florid	Polar
Ters osmoz	Selüloz asetat, Poliamid, Naylon	Polar
Elektrodializ	Stiren/vinilpridin, Divinil benzen	Polar

1.6. Membran Modülleri

İlk membran modülü tabaka-çerçeve (plate and frame) modülü olup hala bazı özel uygulamalar için ticari olarak kullanılmaktadır. Ancak membran teknolojisinin ilerlemesiyle spiral sarımlı ve hollow lif gibi daha iyi bir performans gösteren ve daha

ekonomik olan modüller geliştirilmiştir. Tek geçişte deniz suyundan tuzların uzaklaştırılmasını sağlaması bu tür membranların en önemli avantajlarından birisidir. Membran üreticileri ekonomik ve performans gerekliliklerini sağlamak için aşağıdaki maddeleri göz önüne almaktadır (Ho ve ark., 2001; Baker, 2002; Noble, 1999).

Mekanik özellikleri: Membran modülü 1200 psi basıncın üzerindeki basınçlara ve membranın temizlenmesine karşı dayanıklı olmalıdır. Ancak bu mekanik özellik membranlarda ayrımı gerçekleştiren tabakanın nispeten kırılgan olması nedeniyle zordur. Ayrıca modül dizaynında besleme ürün akışında basınç azalmasını en aza indirgemesi de önem taşımaktadır.

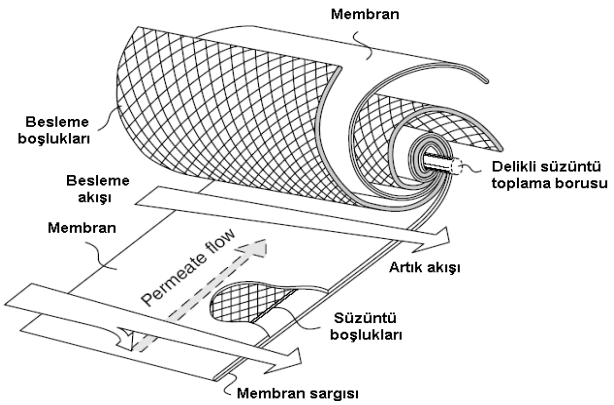
Hidrodinamik özellikleri: Modül dizaynı membran kirlenmesini ve konsantrasyon polarizasyonunu en aza indirgemelidir. Eğer bir modül kirlenmeye karşı hassas olursa hem ön muamele zorlaşır hem de işletim maliyetlerinin artmasına yol açar.

Ekonomik özellikleri: Ekonomik, uzun ömürlü olmalı ve bir membran başka bir membranın yerine kolaylıkla kullanılabilmelidir.

Ticari olarak mevcut olan membran modülleri 4'e ayrılmaktadır. Bunlar spiral sarımlı, fiber sistemler, boru şeklinde, tabaka-çerçeve modülleridir.

1.6.1. Spiral Sarımlı Modüller

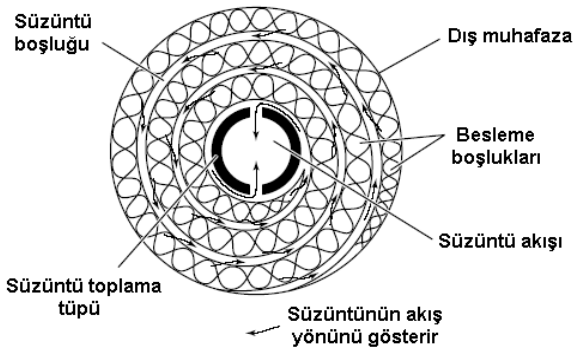
Spiral sarımlı modüller uygun silindirik yapıdaki bir düz-çerçeve (flat-sheet) membranın verimli bir şekilde paketlenme olanağını sağlamaktadır. Şekil 1.4.'de tek yapraklı spiral sarımlı bir modülün sistematik gösterilişidir.



Şekil 1. 4. Spiral sarımlı membran modülünün gösterimi

Bu modül türünde sandwich şeklindeki bir membran ürün su toplama tüpü etrafında döndürülmektedir. Bu sandwich şeklindeki membran iki tane düz çerçeve membranın arasında yer alan besleme kanalı boşluğu (spacer) ile ürün su kanalı boşluğu meydana gelmektedir. Bu membranın 3 kenarı birlikte yapıştırılır ve 4. kenarı ise ürün su toplama tüpü üzerine sarılmaktadır (Ho ve ark., 2001). Üretimi kolaylaştırmak ve basınçtaki büyük düşüşün uzun olan membran kanalları ile ilişkisini önlemek amacıyla çoğu ticari spiral sarımlı modüller çok yapraklı halinde bulunmaktadır. Şekil 1.5.'de çok yaprak sarımlı bir spiral sarımlı membran modülünün kesitini göstermektedir.

Spiral sarımlı membran modülleri bir basınç derleyici tankı içermektedir. Bu basınç derleyici tankı modüller için silindirik bir yapı, seri halindeki modüllerin bir birbirleriyle bağlantısı için bir arabirim, besleme girişi bağlantısı için bir ara birim, su tahliyesi kısmı ve ters osmoz sistemleri için tuzlu su tahliye kısmından oluşmaktadır. Çizelge 1.6.'de spiral sarımlı membranlar için tipik çalışma şartları ve sınırlar verilmiştir (Ho ve ark., 2001).



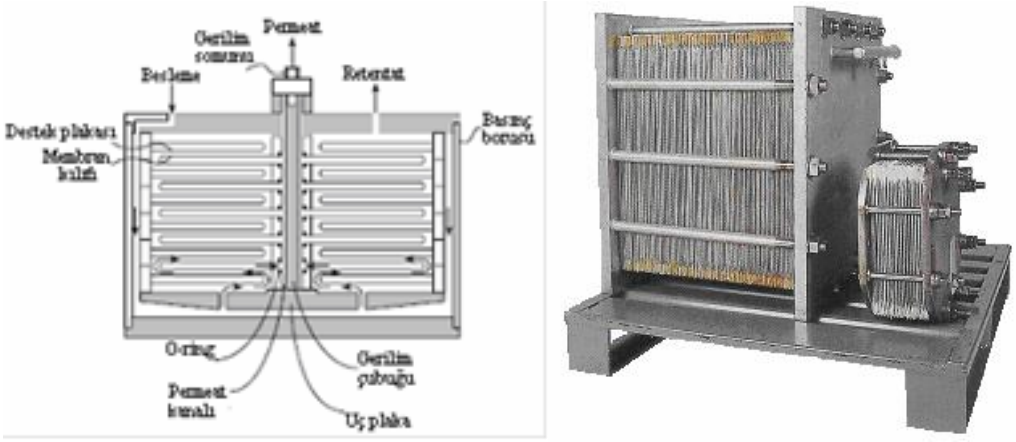
Şekil 1. 5. Spiral sarımlı membran modülünün üst kesitten gösterimi

Çizelge 1.6. Spiral sarımlı modüllerin çeşitli uygulama alanlarındaki çalışma şartları

Uygulama	Membran Türü	Maksimum beslenme sıcaklığı(°C)	pH Aralığı	Klor (ppm)	Basınç (psi)
Deniz suyundan tuzun arındırılması	Selüloz asetat	45	4-7	0.2-2	800
	İnce film kompozit	45	2-11	<0.1	800
Tuzlu suyun muamelesi	Selüloz asetat	40	3-7	0.2-2	400
	İnce film kompozit	45	2-11	<0.1	400
LPRO/MS uygulamaları	Selüloz asetat	40	3-7	0.2-2	200
	İnce film kompozit	40	3-10	<1.0	150

1.6.2. Tabaka ve Çerçeve Modülü

Tabaka ve çerçeve membran modüllerinde tıpkı spiral sarımlı membran modüllerinde olduğu gibi düz tabakalı membranlar kullanılmaktadır. Spiral sarımlı membran modüllerinde olduğu gibi düz çerçeve modülünde de sandwich membranlar kullanılmaktadır ki bu 2 tane düz tabakalı membranlar sanki ürün su kanalı gibi davranan destek bir tabaka ile ayrılmaktadır. Bazı dizaynlarda membran sandwichler disk yapısındadır.



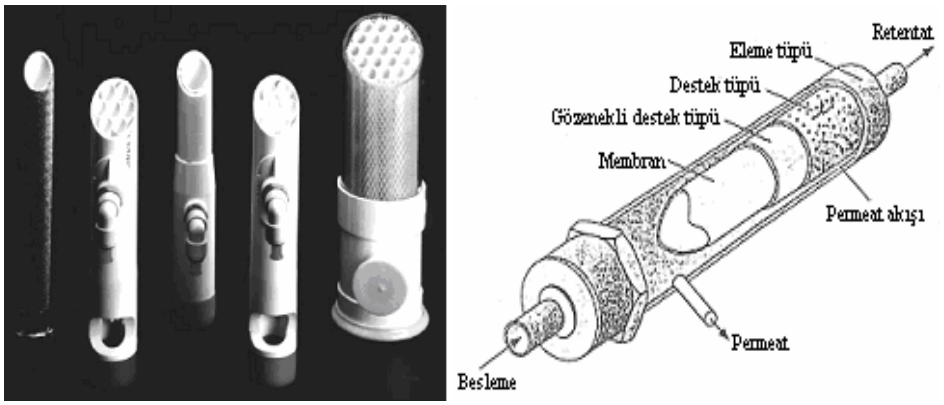
Şekil 1. 6. a) Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi, b) Endüstriyel ve pilot ölçekte Levha çerçeve modülü (Judd ve ark., 2003)

Şekil 1.6.'de bu membran diskler, besleme çözeltisinin membran diskin bir kenarı üzerine içeri doğru veya diğer kenarın üzerine radyal olarak dışarı doğru akmasını sağlayan pulları ayırmaktadır. Bu modülün dizaynı ile geri kazanımı mümkün olduğunca arttıran uzun besleme kanalları meydana gelmektedir. Bu tür modüller düşük paketleme yoğunluğuna sahip olup buna göre de pahalıdır. Tabaka - çerçeve membran modülleri kirlenmeye yatkındır ve genelde besleme akışının muamelesinde ve küçük ölçekli içilebilir suların üretiminde kullanılmaktadır.

1.6.3. Tüp Şeklinde Membran Modülleri

Beslemenin ön muameleye tabi tutulamadığı veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği bazı durumlarda borusal modüller kullanılır. Bu tip üniteler kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir; bununla beraber içi boş lif ve

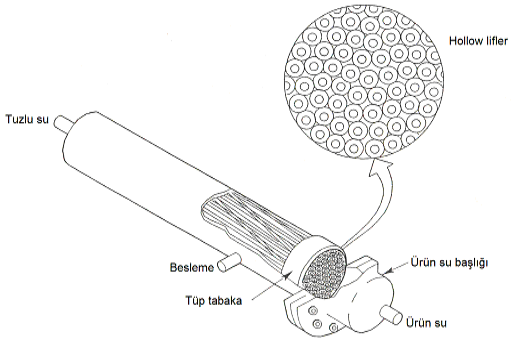
spiral-sargı modülleriyle karşılaştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür.



Şekil 1. 7. a) Borusal modül ve b) Ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları

1.6.4. Hollow Lif Membran Modülü

Hollow lif membran modülü Şekil 1.8.'de gösterildiği gibi membran modülü doğası gereği spiral sarımlı modüllerde asimetrik membranlardan yâda ince film kompozit membranlardan daha az geçirgendir. Ancak hollow lif membran modülleri daha yüksek oranda tuz reddetme, daha yüksek basınçta çalıştırılabilme ve daha yüksek paketleme yoğunluğu gibi avantajlara da sahiptir. Hollow lif modül konfigürasyonunda lifler dışarıdan baskılanır ve ürün olan su bu liflerin içersinden geçmektedir. Ürün olan su bir tüp tabaka boyunca lümenden aşağı akmaktadır. Dışarıdan baskılanan lifler içerden baskılanan liflere göre daha az mekanik kuvvetle kullanılabilmektedir. Lif lümenindeki basınç düşmesi, süzüntü akışının besleme akışından daha küçük olması nedeniyle azaltılmaktadır (Ho ve ark., 2001).



Şekil 1. 8. Hollow lif membran modül konfigürasyonunun bir kesiti

1.7. Membran Kirliliği

Membranlar performansını etkileyen en büyük ve istenmeyen sorun kirlilik problemdir. Kirlenmeyi oluşturan materyaller membran yüzeyinde ve bazen içerisinde birikerek ürün akışında azalmaya neden olmaktadır. Akış hızındaki uzun süreli düşüş prosese büyük ölçüde zarar verir ve daha sert bir temizleme işlemi gerektireceğinden membranın ömrünü azaltmaktadır. Çizelge 1.7.'de membran modüllerinin kirlenme eğilimlerinin sebepleri ve alınacak önlemler gösterilmiştir. Proses öncesinde kolloidlerin ve partiküllerin çözeltiden uzaklaştırılması çok önemli bir önlemdir ve her zaman yapılmalıdır. Kirlenmeyi en çok etkilediği görülen en önemli özellikler membranın fizikokimyasal yapısı ile yüzeyin gözenekliliği ve morfolojisidir. Membran kirliliğinin nedenleri ve önlenmesi çoğunlukla muamele edilecek olan besleme suyuna ve her bir tesis için gözden geçirilmesi zorunlu olan uygun kontrol prosedürlerine bağlıdır. Membranlarda kirliliği; kek tabakası oluşumu, gözenek blokajı ve gözenek içi kirlenme olarak sınıflandırılmaktadır. Kek tabakası oluşumu ve gözenek blokajı membran yüzeyindeki kirlenmeyi ifade etmektedir. Kek tabakası oluşumunda biriken moleküller membran yüzeyine yığılırken, gözenek blokajında geri çevrilen moleküller por açıklıklarını tıkamaktadır. Gözenek içi kirlenme moleküllerin porların içerisinde birikmesiyle oluşmaktadır. Genellikle kirliliğe neden olan kirleticilerin türünü dört kategoride toplamak mümkündür. Bunlar; kabuk oluşumu, silt, bakteriler ve organik bileşiklerdir.

Çizelge 1. 7. Membran modüllerindeki kirleticiler için ön muamele metotları (Akın, 2010)

Kirletici Türü	**Ön Muamele Metotları**
Askıda kalan maddeler	Hidrosiklon kullanımı
Kolloidler	Filtrasyonu takiben koagülasyon/pıhtılaştırma işleminin kullanımı, Ultra filtrasyon
Kabuk bağlayıcı tuzlar	Asitlendirme, kireç ve kireç soda kullanımı ile su yumuşatılması
Metal oksitler	Asit ile temizleme
Biyolojik kirleticiler	Klorlama, ozonlama, konsantre sodyum bi sülfit kullanımı
Organik kirleticiler	Filtrasyonu takiben koagülasyon, aktif karbon, kimyasal oksidasyon, UF ve MF

1.7.1. Kabuk Oluşumu

Kabuk membran yüzeyinde besleme suyundaki çözünmemiş metal tuzların çökelmesiyle meydana gelir. Genellikle kabuk bağlayıcılığı yapan tuzlar; kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, silika kompleksleri, baryum sülfat, stransiyum sülfattır. Suda bulunan tuzlar süzüntüde uzaklaştırıldığından besleme çözeltisinde bulunan iyonların konsantrasyonu çözünürlük sınırını aşıncaya dek artmaktadır. Daha sonra ise tuzlar membran yüzeyinde bir kabuk gibi çökelmektedir. Bir besleme suyunun kabuk meydana getirebilme eğilimi besleme suyunun bir analizinin yapılmasıyla ve tuzlu sudaki konsantrasyon faktörünün hesaplanması ile belirlenebilmektedir. Ürünün akış hızının besleme çözeltisinin akış hızına oranı geri kazanım oranı olarak adlandırılmaktadır (Baker, 2002).

Konsantrasyon faktörünün 2'nin altında, geri kazanım oranının %50 olduğu ters osmoz tesislerinde kabuklaşma bir problem teşkil etmez. Ancak tuzlu su ters osmoz tesisleri %80-%90 geri kazanım oranında işletilmektedir. Membranın tuzlu su tarafındaki tuz konsantrasyonu daha sonra çözünürlük sınırından uzaklaşabilir.

1.7.2. Silt

Silt membran yüzeyinde askıda kalan maddelerin toplanmasıyla meydana gelir. Silt oluşumunu meydana getiren başlıca kaynaklar; organik kolloidler, demirin korozyonu ile meydana gelen ürünler, demir hidroksit çökelmesi, algler ve daha küçük tanecikli maddelerdir. Silt ile besleme sularında meydana gelebilecek kirlenme olasılığını tahmin edebilmek için besleme suyunun silt yoğunluk indeksi (SDI) kullanılmaktadır. SDI değerinin 1 den küçük olması membran sisteminin kolloidal kirlenme meydana gelmeksizin birkaç yıl boyunca çalıştırılabileceği anlamına gelmektedir. SDI değerinin 3 den küçük olması ise membran sisteminin birkaç aylık temizlenme ile çalıştırılabileceği anlamına gelmektedir. SDI değerinin 3-5 arasında olması tanecik kirliliğinin bir problem olabileceğini ve temizleme işleminin düzenli, sıklıkla yapılması gerektiğine işaret eder. SDI değerinin 5 den büyük olması ise kabul edilemez ve besleme suyuna ilave bir ön muamele metodunun gerekli olduğunu göstermektedir. Maksimum kabul edilebilecek SDI değeri ayrıca membran modülü ile de değişmektedir. Örneğin Spiral sarımlı modüllerde genellikle SDI değerinin 5 den

küçük olması gerekir oysa hollow lif modüller kirlenmeye karşı hassas olup SDI değerinin 3 den küçük olması gerekmektedir (Ho ve ark., 2001; Baker, 2002).

1.7.3. Biyolojik Kirlenme

Biyolojik kirlenme membran yüzeyinde bakterilerin büyümesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin; selüloz asetat membranları bakteriler için iyi bir besin kaynağı olmakla beraber kontrolsüz bakteri saldırılarıyla membran birkaç hafta içersinde tamamen tahrip edilmektedir. Bu yüzden besleme suyu bu tür membranlar için mutlaka sterilize edilmelidir. Ayrıca poliamid hollow lifler bakteri saldırılarına karşı bir nebze olsun duyarlıdır, ama ince film kompozit membranlar genellikle çok dirençlidir. Bir bakteri yok edici ile bu tür membranların periyodik muamelesi genellikle biyolojik kirlenme ile kontrol edilebilinmektedir. Bu yüzden bakterilerin kontrolü selüloz asetat membranları, poliamid ve kompozit membranlar için gereklidir (Baker, 2002).

1.7.4. Organik Kirlenme

Organik kirlenme membran yüzeyine yağ ya da gres gibi materyallerin bağlanmasıdır. Bu tür kirleticiler ile membranların kirlenmesi kentsel içme su sistemlerinde kazayla meydana gelir. Bu yüzden filtrasyon ya da karbon adsorpsiyon vasıtasıyla besleme sularından organik materyallerin uzaklaştırılması gereklidir. Besleme suyu ilk önce klor ile sterilize edilir ve pH'ı 5-6 ya getirilir. Bir polielektrolid madde askıda kalan maddeleri pıhtılaştırmak için ilave edilir ve daha sonra askıda kalan maddeler iki tane çok tabakalı filtreler kullanılarak uzaklaştırılır. Bundan sonra bir aktif karbon yatağını takiben sodyum bisülfat ilavesiyle sudan klorlar uzaklaştırılır. İkinci ve son kez pH kontrolü yapılır ve 1-5 μm lik kartuş filtreler kullanılarak su filtre edilir. Kesinlikle böyle bir ön muamele işlemi pahalı ve tesisin işletim ve sermaye maliyetinin üçte birini oluşturur (Baker, 2002).

1.8. Membran Kirleticileri İçin Ön Muamele Metotları

Besleme suları bileşenleri membranların ömrünü ve performansını ters bir şekilde etkileyebilecek şekildedir. Membranın yaşam ömrünü uzatmak, membranın kirlenmesini engellemek ve membranın performansını korumak için her membran

sistemi için dizayn edilmiş besleme ön muamelesi içermelidir. Besleme suları membranın akısını azaltan bazı kirletici maddeler içermektedir. Bir membranın kirlilik boyutu modül konfigürasyonu ile türüne ve besleme suyundaki kirletici maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin spiral sarımlı membranlar ve hollow lif membranlar kolaylıkla kirlenebilmekteyken tüp şeklinde membranlar ise kirlenmeye karşı oldukça dirençlidir. Bu yüzden tüp şeklinde membran modüllerinde minumum düzeyde ön muamele işlemi gerekir. Membranlarda kirleticilerin türünü 6 kategoriye ayırabiliriz (Ho ve Li, 2001). Bunlar Çizelge 1.7.'de görüldüğü gibi; askıda kalan maddeler, kolloidler, kabuk bağlayıcı tuzlar, metal oksitler, biyolojik kirleticiler, organik kirleticilerdir.

1.8.1. Askıda Kalan Maddeler

Askıda kalan maddeler ve büyük tanecikli yapılar membran yüzeylerinde birikerek kirliliğe sebep olmaktadır. Askıda kalan maddeler genellikle bir seri filtreleme işlemi yapılarak uzaklaştırılmaktadır. Büyük taneciklerin uzaklaştırılması için kaba eleme (Coarse screening) ve hidrosiklonlar kullanılmaktadır ve daha sonra kum, lal taşı ve antrasit içeren kartuş filtreler kullanılarak daha küçük tanecikler uzaklaştırılmaktadır. Genellikle spiral sarımlı modüllerde besleme suyu 20-50 μm filtre ile muamele edilirken hollow lif modüllerde 5μm lik filtreler gerekmektedir (Ho ve Li, 2001).

1.8.2. Kolloidler

Kolloidler genellikle 1μm çapından daha küçük yüklü taneciklerdir. Kolloidler çoğunlukla yüzey sularında mevcut olup eğer besleme sularından uzaklaştırılmazlar ise membranın verimliliğini keskin bir şekilde azaltmaktadırlar. Kolloidleri uzaklaştırmak için bir kaç teknik kullanılmaktadır. Bunların en geneli ise, geleneksel filtrasyondan sonra koagülasyon/pıhtılaşma işlemidir. Genel koagülantlar ise $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve polimer ile polielektrolitik materyallerdir. Askıda kalan maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan filtrenin benzer türleri, burada besleme suyunu muamele etmek için kullanılan koagülantları uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Diğer bir ön muamele metotlarından biri ise ultra saf su üretimi için kullanılan Ultrafiltrasyon tekniğidir. UF membranları burada oldukça ince bir filtre gibi davranmaktadır (küçük kolloidleri uzaklaştırmak için yeterli olan). UF oldukça yüksek kalitede besleme suyu üretiminde

kullanılırken bu membranlar kendiliğinden kirlenebilir. Bu yüzden UF membranları ile ön muamele sistemleri UF membranlarının performansını korumak için düzenli bir temizle döngüsüne sahip olacak şekilde dizayn edilmelidir (Ho ve Li, 2001).

1.8.3. Kabuk Bağlayıcı Tuzlar

Yüksek geri kazanımın gerekli olduğu membran sistemlerinde, bir çok tuzun veya diğer materyallerin çözünürlüklerini aşması durumunda membran yüzeyinde çökelmelere neden olurlar. En sık karşılaşılan bileşikler ise $CaCO_3$, kalsiyum baryum, stronsiyumun sülfat tuzları, kalsiyum florit ve silikadır. Bu kabuk bağlama olayını en aza indirgemek için birkaç metot kullanılmaktadır. Birincisi asit ilavesiyle asitlendirme işlemidir. Asit ilavesiyle bi karbonatlar karbondioksite dönüşür. İkinci metot ise kireç ya da kireç soda kullanarak suyun yumuşatılmasıdır. Bu prosesde hidrate edilen kireç ya da soda külü yumuşatılmış suya ilave edilir. Böylece kalsiyum ve magnezyum hidroksitler bir çökelti oluşturarak uzaklaştırılabilmektedir. Bu proses ile ayrıca magnezyum hidroksitin çökelmesiyle oluşan silikanın bir kısmını da uzaklaştırmak mümkündür. Koagülantlar çöken maddelerin uzaklaştırılmasına yardım etmek için muamele edilen suya sıklıkla ilave edilmektedir. Üçüncü metot ise kabuk bağlamayı önleyen maddelerin (antiscale agent) ilavesidir. Bu bileşikler çözünürlük sınırının üzerindeki konsantrasyonlarda çalışmamıza neden olan kabuksu yapıların azalma meydana getirmektedir. Kalsiyum sülfat yapısı için en çok kullanılan kabuk bağlamayı önleyen madde sodyum hekza meta fosfattır (Ho ve Li, 2001).

1.8.4. Metal Oksitler

Metal oksitler membran sistemlerindeki besleme sularında sistem ve borulardaki korozyon nedeniyle sıklıkla bulunmaktadır. Membran yüzeyindeki bu tür maddelerin birikmesi doğal olarak akıda bir azalma meydana getirmektedir. Eğer bunlar erken fark edilirse asit kullanarak membran yüzeyinden temizlenebilir. Ancak metal oksit nedeniyle meydana gelen kirlenmeyi engellemek için en iyi metot sistemde korozyon meydana getirmeyecek uygun materyallerin seçilmesidir (Ho ve Li, 2001).

1.8.5. Biyolojik Kirleticiler

Biyolojik kirleticilerin ve jelimsi yapıların membran yüzeyindeki mevcudiyeti istenilmeyen durumların en önemli olanlarından biridir. Çünkü bu tür maddeler membranın akısında ve reddetme oranında azalma meydana getirmektedir. Jel oluşumunu önlemek için besleme suyu sisteme girmeden önce dezenfekte edilmelidir. En yaygın olarak kullanılan metot ise hipoklorit veya klor gazının ilavesiyle 0.5 ppm'e kadar klorlaştırma işlemidir. Ancak çoğu membranlar klordan zarar görmektedir. Bu yüzden besleme çözeltisi yine sisteme girmeden önce genellikle sodyum bi sülfit kullanarak klorlar uzaklaştırılmalıdır. Diğer dezenfektanlar; ozon, UV ışınları, formaldehit, konsantre sodyum bi sülfit ve bakır sülfattır (Ho ve Li, 2001).

1.8.6. Organik Kirleticiler

Besleme suları çok miktarda kirletici içerdiğinde membranın performansını azaltan organik materyaller membranın üzerinde birikebilir. Koagülasyon, filtrasyon, karbon absorpsiyon, kimyasal oksidasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi bazı metotlar bu organik materyalleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Çoğu ön muamele sistemleri her bir uygulama için özel olarak dizayn edilmesine ve besleme suları bölgeden bölgeye değişmesine rağmen genellikle membran sistemleri ön muamele planları yıllar geçtikçe geliştirilmektedir. Bu genel planla membran sisteminde istenilen performansı besleme suyunun doğasına bağlı olarak her bir membran sistemi için modifiye edilmelidir. Düzenli bir şekilde dizayn edilmiş ön muamele sistemi ile birkaç yıllık bir membran sisteminin yaşam ömrü normal çalışma şartları altında beklenebilir (Ho ve Li, 2001).

1.9. Membran Temizlenmesi

Membran kirliliğinin bertaraf edilmesi ve membran ömrünün uzaltılması için iyi bir ön muamele sistemi ve bu sistemin uygun bir temizleme programıyla desteklenerek yılda birkaç kez yapılması gerekmektedir. Tipik bir temizleme işlemi, modülün yüksek hızdaki temizleme çözeltisinin yeniden sirkülasyonu vasıtasıyla membranın basınçlı su ile temizlenmesi ve ikinci bir basınçlı su ile yıkama işlemlerinden oluşmaktadır. Kimyasal temizlemede kullanılan maddeler asit, alkali, şelatlaştırıcı maddeler,

deterjanlar ve sterilizasyon işleminde kullanılan maddelerdir. Hidroklorik asit, fosforik asit ve sitrik asit gibi kimyasal temizlemede kullanılan asitler kabuk bağlayıcı bileşikleri etkili bir şekilde uzaklaştırmaktadır. Selüloz asetat membranların temizleme işleminde temizleme çözeltisinin pH'sı 2'nin altında olmamalıdır çünkü bu pH'da membran hidroliz olmaktadır. Okzalik asit ise demir bileşiklerinin uzaklaştırılmasında etkili olmaktadır. Sitrik asit gibi asitler kalsiyum, magnezyum ve baryum sülfat gibi bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili değildir ve bu durumda EDTA kullanılmaktadır (Baker, 2002). Membrandan bakterileri, silt ya da çökeltileri uzaklaştırmak için yüzey aktif madde temizleyicileri ile alkaliler kullanılmaktadır. Ayrıca enzim katkı maddesi içeren deterjanlarda biyo kirleticilerin ve bazı organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında faydalıdır. Büyük membran modülü üreticileri şimdilerde bu tür maddelerin uzaklaştırılması için özel temizleme ürünleri geliştirmektedir. Bu tür ürünler değişik türdeki besleme suları için dizayn edilmektedir (Baker, 2002). Membran sistemini sterilazyonu bakteri büyümesini kontrol etmek için gereklidir. Selüloz asetat membranları için besleme suyunun klorlanması bakteri büyümesinin kontrol edilmesinde yeterlidir. Poliamid ve ara yüzlü kompozit membranlarda besleme suyu sterilize edilmez çünkü bu membranlar genellikle biyolojik kirlenmeye karşı dayanıklıdır. Düzenli bir temizleme programın bir parçası olarak formaldehit, peroksit ya da perasetik asit çözeltilerini kullanarak periyodik dezenfeksiyonu biyo kirlenmeyi engellemek için gereklidir (Baker, 2002).

1.10. Membran Hazırlama Teknikleri

Membranın yüksek seçiciliği, geçirgenliği, kirlilik önleyici ve uzun ömürlü olması için, kullanılan membran materyalleri, membrandaki gözenek boyutu, membran yüzeyindeki gözenek boyutunun dağılımı ve membran kalınlığı membranın üretiminde göz önünde bulundurulan en önemli parametrelerdir (Matsuura, 1993). Membranın ayırma miktarı; sıvı ile temas eden membran yüzeyindeki gözenek boyutu dağılımı ve gözenek boyutuna bağlıdır. Membran geçirgenlik hızını yeterince elde etmek için membran kalınlığı mümkün oldukça küçük olmalıdır (Matsuura, 1993; Eren, 2014). Membran üretiminde kullanılan çeşitli teknikler vardır.

1.10.1. Solüsyon Halinde Döküm Tekniği

Solüsyon halinde döküm tekniği; polimer çözeltisinin dökümü için sabit plakalar ile çevrilmiş düz bir tabla ve el veya dijital olarak ayarlanabilinen döküm bıçağından oluşan bir sistem kullanılarak genellikle laboratuvar deneyleri için membran üretiminde tercih edilen bir tekniktir. Kullanılan bu sistem genelde Doctor-Blade olarak bilinmektedir ve Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Bu sistemde; bir polimer çözeltisi hazırlanarak döküm bıçağı ile düz bir plaka üzerinde yayılarak döküm işlemi gerçekleştirilir ve kalınlık ayarlaması yapıldıktan sonra bir polimer filmin oluşması için çözücü buharlaşmaya bırakılmaktadır. Polimer çözeltisinin hazırlanmasında kolay uçabilen aseton, DMF, DCM, etil asetat ve siklohekzan gibi çözücüler tercih edilmektedir. Çözücünün tamamen buharlaştırılmasından sonra, kuru film düz yüzeyden kaldırılabilir. Plakayı su veya alkol içerisine daldırılarak, çözücünün uzaklaştırılması sırasında düzensiz buharlaşma sonucunda filmin plakaya yapışması gibi bir sorun önlenmiştir (Baker, 2004).

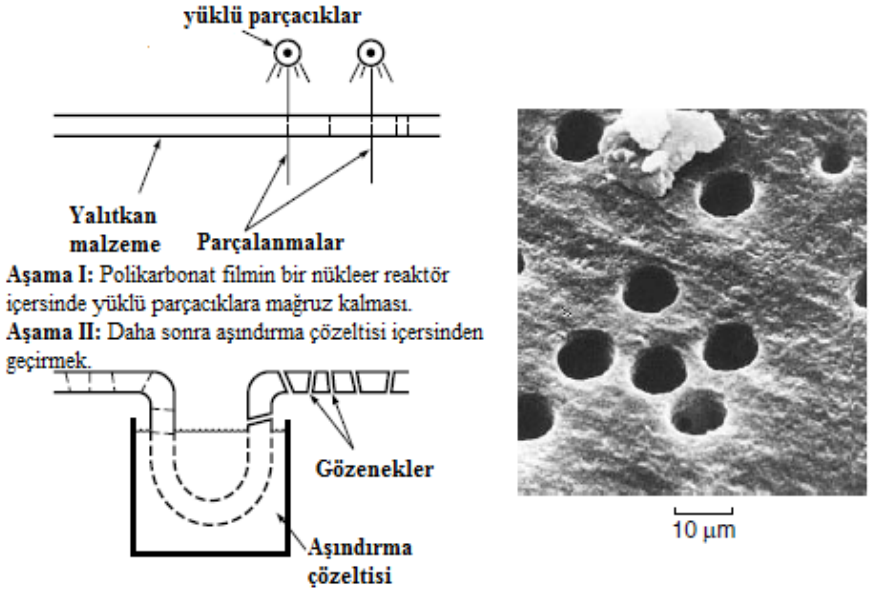


Şekil 1.9. Tipik bir Doctor-Blade sistemi

1.10.2. Parça Aşındırma Tekniği

Parça aşındırma tekniği ile membran üretimi iki aşamadan oluşmaktadır. İşlemin ilk aşaması, bir radyasyon kaynağından fizyon parçacıkları ile polimer film tahriş etmektir. Bu parçacıklar ince film zarından geçerken filmde polimer zincirlerini kırar ve hasarlı polimer molekülleri bırakır ve hassaslaşmış parçaları oluşturur. Bu parçalar kimyasal saldırılara karşı çok daha savunmasızdır. Film oluşturucu polimer bir aşındırma çözeltisi içinden geçtikten sonra, gözeneklerde duyarlı parçalar oluşturulacaktır. Oluşan parçacıklar ile elde edilen iki aşamalı sistem Şekil 1.10.'da

gösterilmiştir. Membrandaki gözenek sayısı ve gözenek çapı filmin maruz kaldığı aşındırma süresine ilgilidir. Bu gözenekler, membran içerisinde düzgün olarak dağılmış silindir görünümündedir. Bu membranlar genel olarak hava veya su içinde asılı duran parçacıkların ayrılması için kullanılır. Membran ana malzemesi olarak polikarbonat ve polyester kullanılır. Oluşan film membranların aşındırılması işleminde çözelti olarak sodyum hidroksit kullanılmaktadır (Baker, 2004).



Şekil 1.10. Parça aşındırma tekniği

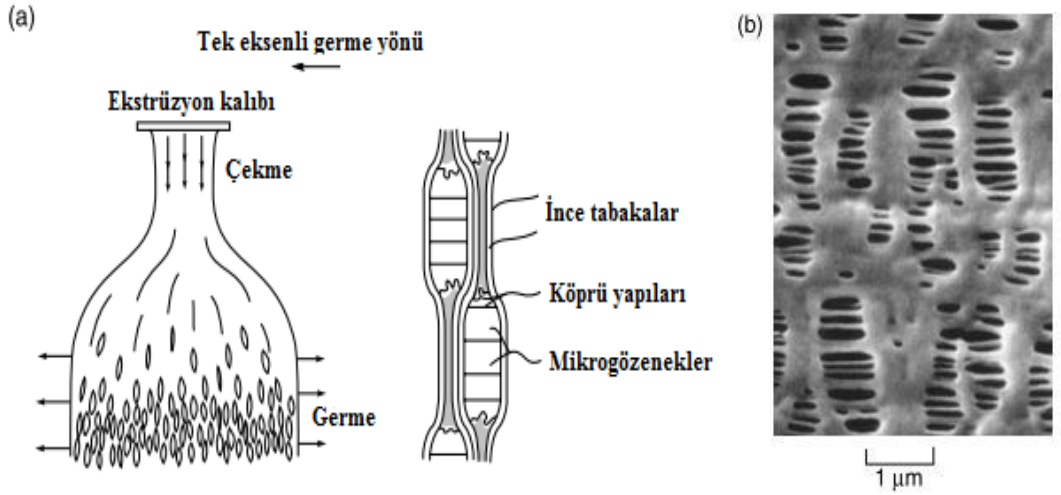
1.10.3. Şablon Liç Etme Tekniği

Bu yöntemde membranlar; polietilen ve polipropilen benzeri polimerlerden imal edilebilir. Homojen eriyik; polimerik membran karışımı ve eriyebilen bir bileşen kullanarak hazırlanır. İnce bir film olarak kalıptan çekme öncesinde, polimer matriksi iyice dağıtılarak tamamen homojenize edilmiştir. İnce film döküm sonrası süzülebilen bileşeni, mikro gözenekli bir membran meydana getirmek üzere uygun bir çözücü ile uzaklaştırılır. Süzülebilen bileşen olarak katı halde düşük molekül ağırlıklı parafin veya polistiren gibi malzemeler olabilir (Baker, 2004).

1.10.4. Genişletilmiş Film Tekniği

Genişletilmiş film membranlar; polietilen ve poliester gibi polimerlerin kristalinden yapılır. İlk olarak, polipropilen erime noktasına kadar ısıtılır ve hızlı bir

şekilde çok yönlü bir film oluşturmak için ekstrüzyona tabi tutulmaktadır. Filmin soğutulması ve tavlanmasında sonra gerginlik % 300 olmaktadır. Bu süreçte, 200-2500 A° aralığında bir dizi deforme ve silt şeklinde amorf bölgeler oluşur. Oluşan gözenek boyutu, ekstrüzyon süreci ile ilgilidir. Şekil 1.11.'de bu hazırlama yöntemi ile hazırlanmış membranın ve gerilmiş bir filmin SEM görüntüsü görülebilir (Baker, 2004).



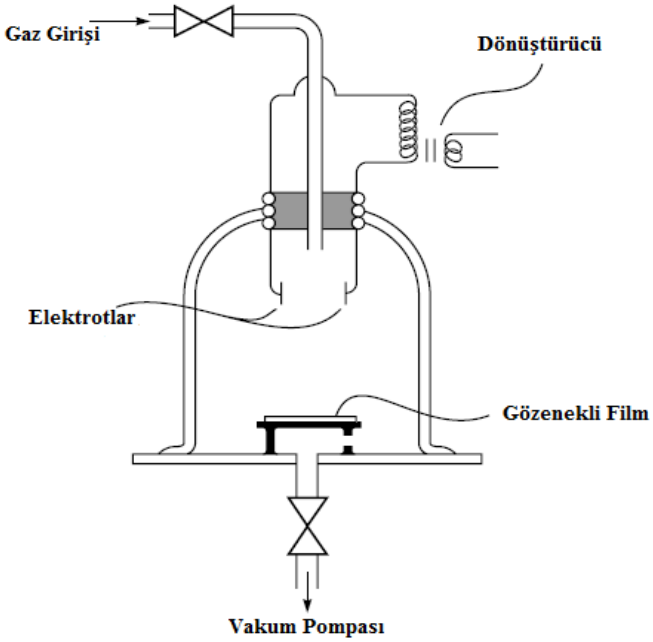
Şekil 1.11. Genişletilmiş film hazırlama yöntemi(a), Genişletilmiş ve gerilmiş membranın SEM görüntüsü(b)

1.10.5. Dinamik Olarak Oluşturulan Membranlar

Bu tekniğin genel prosedürü; bir mikro-gözenekli destek zar yüzeyi üzerinde inorganik ya da polimerik bir koloid tabaka oluşturmak için destek zarından süspansiyon halde kolloid içeren bir çözelti filtre edilir. Yarı geçirgen bir membran olarak işlev gören ince bir koloidal tabaka destek yüzeyi üzerinde oluşturulmuş. Zamanla bu tabaka kaybolur ve böylece membran performansı azalır. Membran bu aşamasından sonra temizlenir ve üzerinde yeni bir katman oluşturulur. Bu aşama membran temizliği ve sonra yeni bir katman biriktirilmektedir. Çoğunlukla, mikro-gözenekli seramik membranlarda ya da gözenekli karbon borular için bu teknik kullanılır. Seçici bir membran yüzeyi olarak; polivinil metil eter gibi, akrilik asit kopolimerleri veya sulu metal oksitler de kullanılabilir (Baker, 2004; Eren, 2014).

1.10.6. Plazma Polimerizasyon Tekniği

Bu teknikte; helyum, argon ya da bazı inert gaz türleri kullanılır. Bu gazlar ile plazma başlatmak için 50-100 mTorr'luk basınç oluşturulur. Sonra, 200-300 mTorr basınç ile bir monomer buharı sisteme dahil edilir. Sistem bu durumda yaklaşık 10 dakika sabit tutulur. Bu süre boyunca plazma alanında membran yüzeyinde sisteme yollanan monomerler polimerleşerek ince bir tabaka oluşturur. Plazma polimerizasyonu; yüksek düzeyde çapraz bağlanmış olan ve radikallerin yavaş yavaş reaksiyona girerek polimer filmleri oluşturdukları bir yöntemdir. Plazma sırasında filmin polimerizasyon işlemi moleküllerin parçalanma stokiyometrisi ve orijinal monomer stokiyometrisine bağlı olarak farlılık gösterebilir. Polimerizasyon işlemi; monomer türüne, monomer buhar basıncına, reaksiyonda kullanılan voltaja ve alt tabakanın sıcaklığına bağlıdır (Baker, 2004).

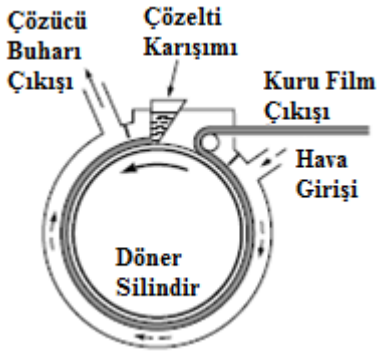


Şekil 1.12. Plazma polimerizasyonunun şematik görünümü

1.10.7. Eritilip Ekstrüzyonlanan Filmler

Solüsyon halinde dökme tekniğinde kullanılan polietilen, polipropilen gibi polimerler, oda sıcaklığında çözünmedikleri için ve çözünürlüklerinden dolayı pek kullanılmaz. Bu tür polimerlerin filmlerinin hazırlanması için laboratuvarda pres gerçekleşmesi gereklidir. Bu teknikte, polimer 2000-5000 psi'lık bir basınç ile ısıtılmış

plakaları içinde 1-5 dakika sıkıştırılır ve burada ortam polimerin erime noktasının altında bir sıcaklığa sahiptir.



Şekil 1.13. Erimiş polimer çözeltinin preslenerek film halde eldesi

1.10.8. Faz Ayırma Membranları

Faz ayırma işleminde, ince film membran dökümü için bir sıvı polimer karışımı hazırlanmıştır. Faz ayırmada döküm çözeltisi faz içinde iki kısma ayrılır. Birincisi katı olan; membran karışımında polimerce zengin olan ve diğer faz ise sıvı; gözenekli membran biçiminde polimerce fakir olan kısımdır. Faz ayrımı için çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Baker, 2004).

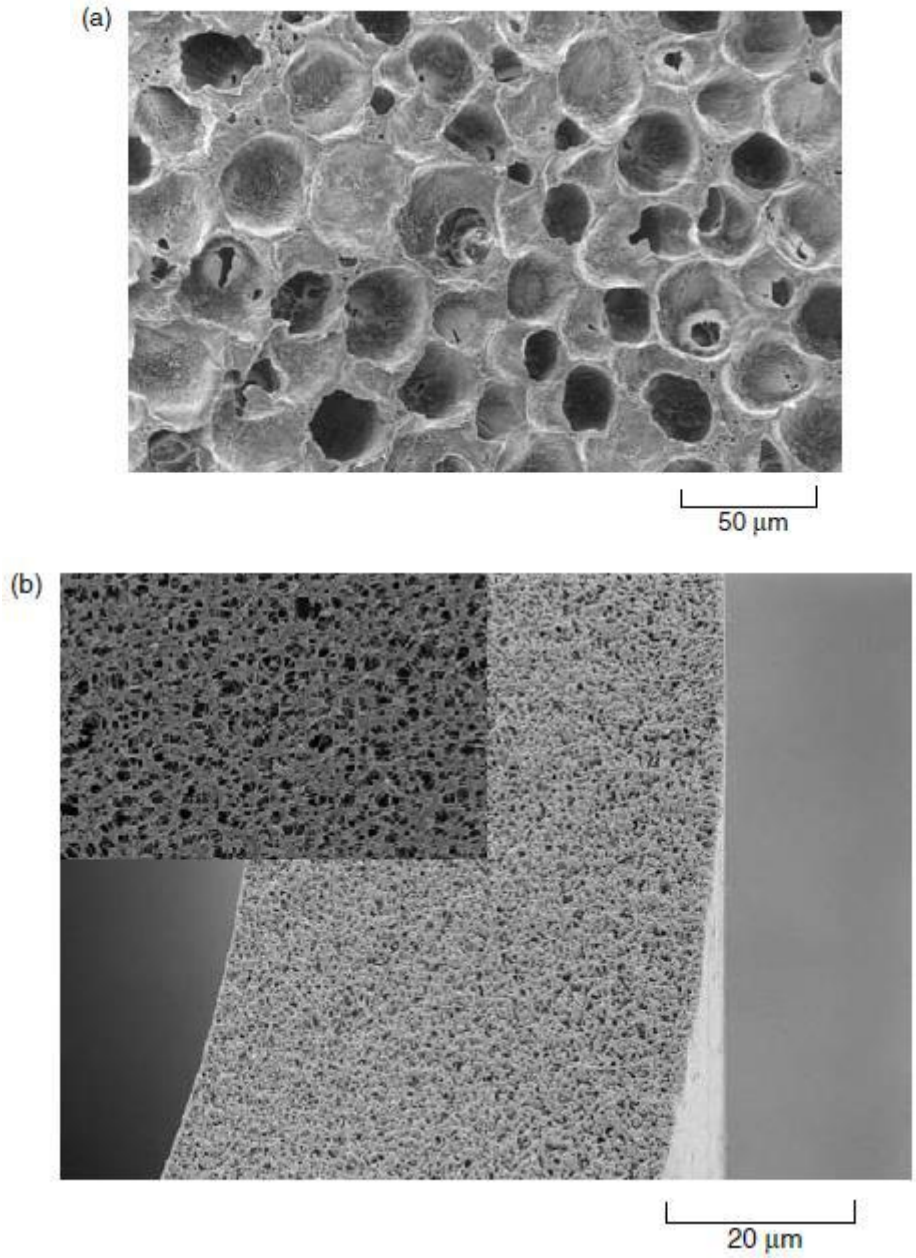
1.10.8.1. Su İle Polimer Çöktürme

Bu teknikte; polimer çözeltisi istenen konsantrasyon da ve çözücüde hazırlanır bir cam plaka üzerine ince bir film şeklinde dökülür. Daha sonra oluşan filmin çözücüsünün buharlaşması için bir süre beklenir. Sonra polimerin çökeltilmesi için ve zar oluşturmak üzere bir su banyosu içine daldırılır. Bu prosedür ters osmoz, ultrafiltrasyon ve gaz ayırım membranlarının üretiminde kullanılan en yaygın prosedürdür. Bu teknikte membranların dökümü için ideal polimer sert amorf yapıda yüksek molekül ağırlığına sahip ve kolay çözünebilir olmalıdır. Bu tür polimerlere örnek olarak selüloz asetat, polisülfon, poliviniliden fluorür, polieterimidin ve aromatik poliamidler bulunmaktadır. İdeal çözücüler olarak; DMF, NMP ve DMAA gibi çözücüler örnek gösterilebilir. Bu çözücüler çeşitli polimerleri çözebilmektedir ve membran oluştururken, su içerisinde hızlı bir şekilde çökerler. THF, aseton ve dioksan gibi çözücüler polimerin yavaş çökelmesini sağladığı ve gözeneksiz membran formunda

ürün sağladığı için pek uygun değillerdir. Ancak bu çözücüler düzenleyici (modifier) olarak kullanılabilir (Eren, 2014). Döküm çözeltisinin artan konsantrasyonu porozite ve akış hızını azaltmaktadır. Membran oluşumunda polimerin çökeltme işlemi genellikle su ile sağlanmaktadır. Bununla beraber başka organik çözücüler çöktürme ortamı olarak kullanılabilir. Organik çözücüler kullanıldığı zaman oluşan ana problem suya göre daha yavaş çökmenin olmasıdır ve ortaya çıkan membran yoğundur ve akış hızı düşüktür. Çökeltme banyosunun sıcaklığı önemli bir parametredir. Düşük sıcaklıklarda oluşan membranın akısı düşük ama reddetme oranı(retentive) yüksek olur. Polimer çözeltisinin özelliklerini değiştirici kullanarak oluşan membranın özellikleri değiştirilir. Daha önce bahsettiğimiz; THF, aseton ve dioksan gibi çözücülere ilaveten $ZnCl_2$ gibi tuzları da ekleyebiliriz. Bu maddelerin polimer çözeltisine ilave edilmesi membranın akı ve reddetme oranında değişikliklere neden olacaktır (Baker, 2004).

1.10.8.2. Soğutma İle Polimer Çöktürme

Çöktürme ile membran üretiminde en kolay yollardan biride termal jelleşmedir. Bu teknikte; membran film sıcak bir polimer çözeltisinin dökümü ile elde edilir. Oluşan membran filmi kendiliğinden soğurken polimer çöker ve çözücü uçarak polimer matriksinden kendini ayırır sonuçta dağınık gözenekli farklı gözenek boyutlarına sahip bir membran oluşur. Oluşan membranların gözenek boyutu genellikle 0,1-10 μm' dir. Elde edilen membranın gözenek boyutu ve miktarı; başlangıçta kullanılan polimer çözeltisi, çözücüsü, polimerin çöktürme hızı ve çöktürme banyosunun sıcaklığına bağlıdır. Bu yöntem için çeşitli polimerler örneğin polietilen ve polipropilen en yaygın olarak kullanılanlardır. Şekil 1.14.'de farklı soğutma hızlarında elde edilen polipropilenin SEM görüntüleri görülmektedir. Burada hızlı soğutma ve çöktürme sonucu daha ince farklı ve büyük gözenek boyutuna sahip membran oluşurken yavaş soğutma ve çöktürmede daha açık homojen bir membran oluştuğu görülmektedir (Eren, 2014).

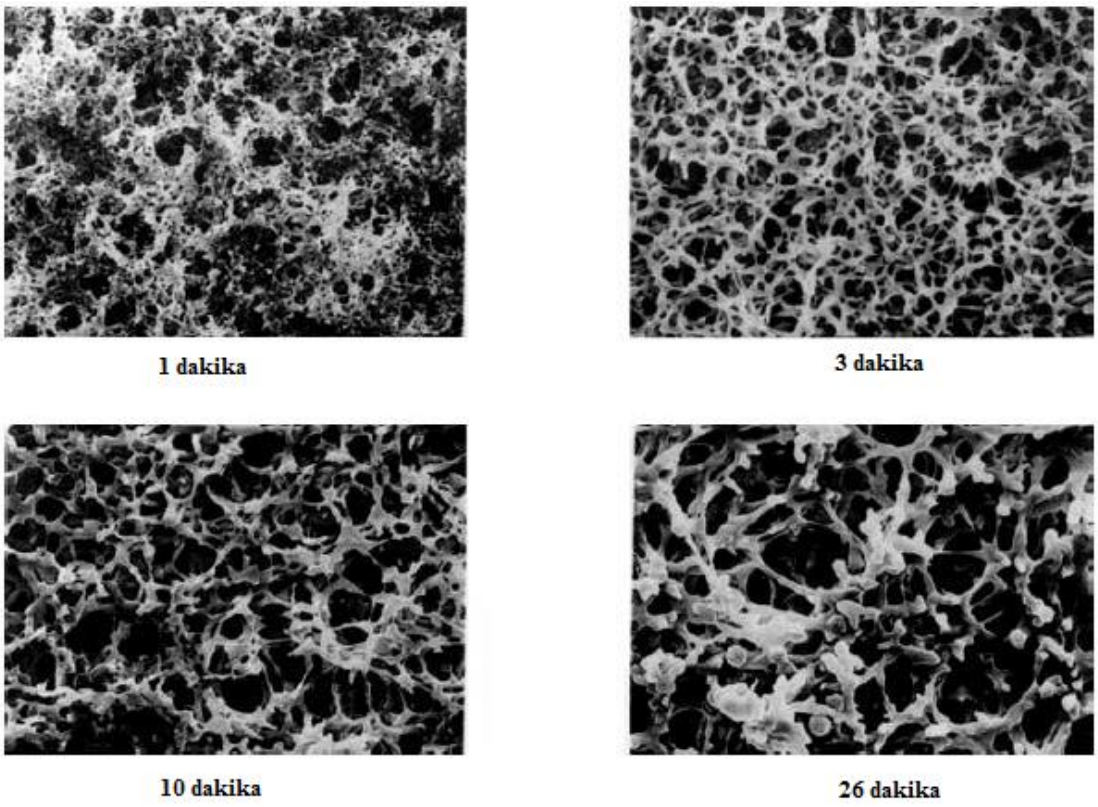


Şekil 1.14. Polipropilenin hızlı soğutma ve çöktürme(a), yavaş soğutma ve çöktürme(b) ile oluşan membranın SEM görüntüleri

1.10.8.3. Çözücü Buharlaştırma Yoluyla Polimer Çöktürme

Bu yöntemde; polimer iki bileşen bir karışım içinde çözüldü ve polimer çözeltisi elde edilir. Çözeltinin hazırlanmasından sonra, bir cam plaka üzerine polimer dökülür ve çözücünün buharlaştırılması için bırakılır. Çökeltme işlemi tamamlandığında membran yapısı oluşacaktır. Çökeltme için gerekli süre, bir su banyosu içinde çökeltme ile elde edilen membrana göre daha uzundur. Membran kısa süre bekledikten sonra bir nonsolvent (polimerin çözücüsü olmayan) batırılır ise elde edilen membran ince mikro

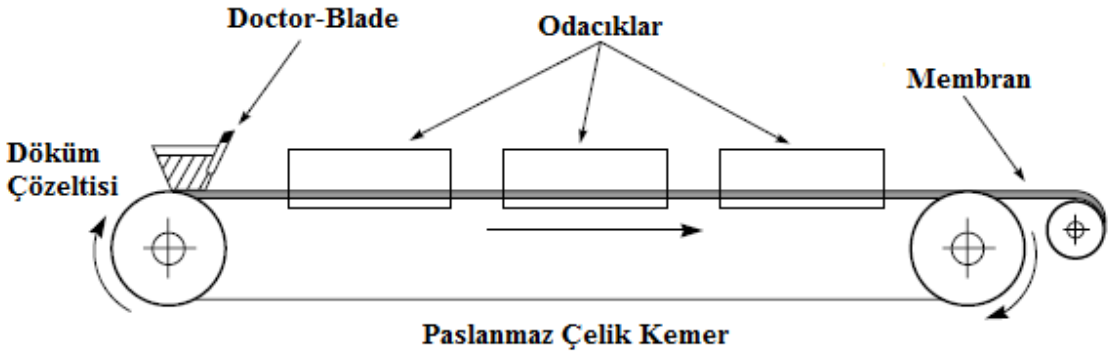
gözenekli olacaktır. Poroziteyi arttırmak için, polimer çözeltisine polimerin çözücüsü olmayan madde içeriğini arttırabiliriz veya polimer konsantrasyonu azaltılabilir. Şekil 1.15.'de değişik buharlaştırma zamanlarında gözenek boyutu farkları görülmektedir. Bu yöntemde en önemli nokta polimer ile tamamen uyumsuz çözücü olmayan madde seçmektir. Aksi takdirde membran oluşumunda yoğun ve bozuk gözenekli oluşumlar gözlenecektir (Baker, 2004).



Şekil 1.15. Selüloz asetatın aseton (uçucu bir çözücü) ve 2-metil-2,4-pentandiol (uçucu olmayan bir çözücü) çözeltisindeki farklı buharlaşma sürelerinde oluşan membranın SEM görüntüleri

1.10.8.4. Su Buharının Adsorpsiyonu ile Polimer Çöktürme

Bu yöntem çoğunlukla mikrofiltrasyon membranların üretimi için kullanılır. Bu membranlar yaklaşık 5-10 bileşen ihtiva eden çözelti karışımının dökümü ile elde edilir. Literatürde bu amaç için kullanılan bileşenler; selüloz nitrat, selüloz asetat, selüloz triasetat, aseton, etanol, n-bütanol, su, Triton X-100 ve gliserin benzeri yüzey aktif madde, polimer ve plastikleştiricilerden oluşmaktadır.



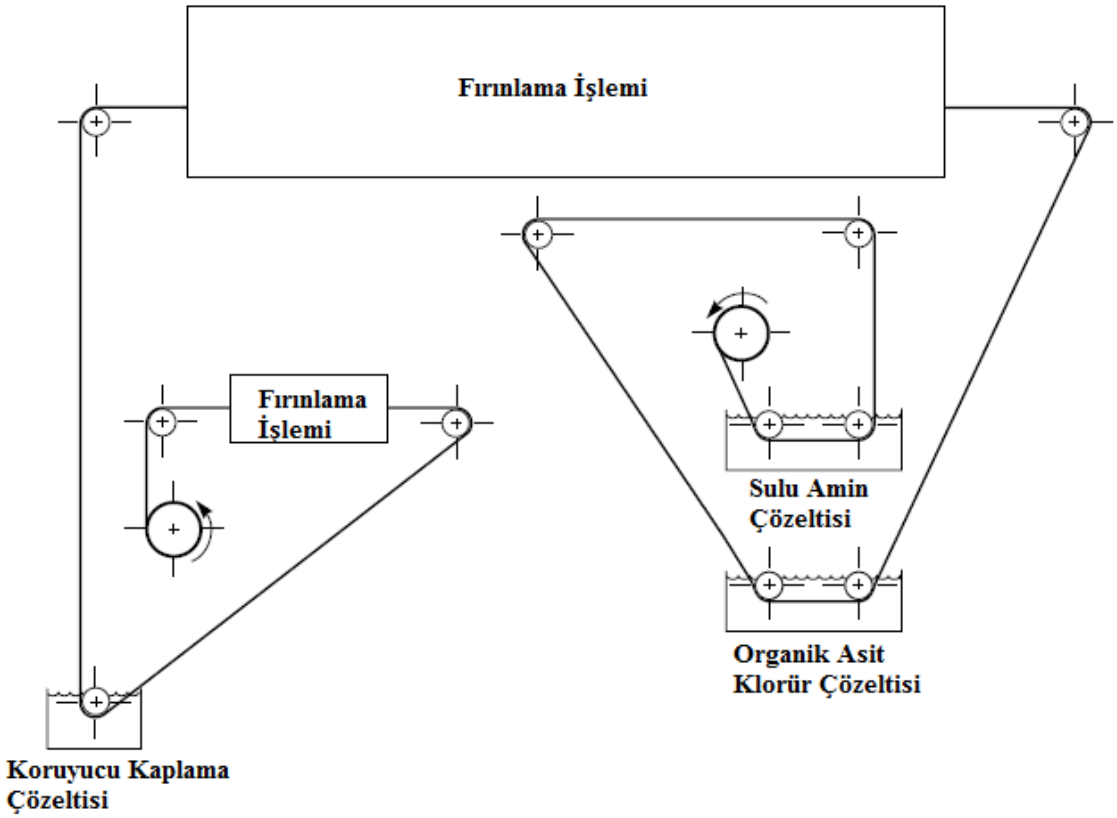
Şekil 1.16. Su buharı adsorpsiyonu ile polimer çökelmesi için kullanılan döküm makinesinin şematik gösterimi

Şekil 1.16.'da görüldüğü gibi membran döküm işleminde döküm çözeltisi hareket eden bir paslanmaz çelik kayış üzerine dökülür ve çözelti bir dizi odacık içinden geçer. İlk odasında genellikle sıcak nemli hava sirküle edilir. Bölmelerin amacı uçucu çözücünün buharlaşması ve bu arada su buharı emen membran polimerinin çökeltme işleminin tamamlanmasıdır. İşlemin sonunda mikro-gözenekli bir membranın oluşur. Toplam çöktürme işlemi döküm hızı genellikle yaklaşık 1-5 ft/dk olacak şekilde 10-30 dakika biter. Bu yöntem ile üretilen membranlar suya daldırılarak çöken membranlara göre daha mikro-gözenekli yapıda bulunmaktadır.

1.10.8.5. Ara yüzey Polimerizasyonu

Bu yöntem izotropik olmayan membranları üretimi için John Cadotte tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemle üretilen ters osmoz membranları ile tuz reddetme ve su akılarında büyük gelişmeler sağlanmıştır. Bu yöntem, örneğin polisülfon UF membranda sulu çözeltilerde destek bir ön-polimer reaktivi örneğin poliamin ile birlikte kullanılır. İlk olarak, poliamin polisülfon UF membran üzerinde biriktirilmektedir. Daha sonra bu destek malzeme hekzan içerisinde bir çapraz bağlayıcı yardımıyla suda çözünebilen poliamin çözeltilerine batırılarak üzerine yükleme yapılmıştır. Bu işlemin ortaya çıkan membran; yoğun bir yapıda, çapraz bağlı ve ince bir zar tabakası halinde bulunur. Bu teknik ile döküm membranlar destek zarın yüzeyinde yoğun, yüksek düzeyde çapraz bağlanmış polimer tabakası ve söz konusu yüzey tabakasının altında daha geçirgen, daha az çapraz bağlanmış bir hidrojel tabakası vardır. Tabakalar halinde bulunmasından dolayı geçirgenlik ve seçicilikte farklılık yaratmaktadır. Bu teknik ile üretilen membranların laboratuvar şartlarında yapımı kolaydır ancak büyük ölçekli

üretimde ara yüzey filminin kırılganlığı gibi bazı sorunlar oluşmaktadır. Şekil 1.17.'de görüldüğü gibi ilk olarak destek malzemesi sulu amin çözeltisine oradan da organik asit klorür içerisine daldırılmıştır. Daha sonra kurutma işlemi için fırınlanır ve yüzeyin bozulmaması için de koruyucu bir çözelti ile örneğin polivinil alkol ile kaplanır ve tekrar fırınlanır. Membran kullanılacağı zaman ilk önce polivinil alkolden kurtulmak için su ile yıkama işlemi veya su içerisinde bekletilme işlemi yapılır (Baker, 2004; Akın, 2010).

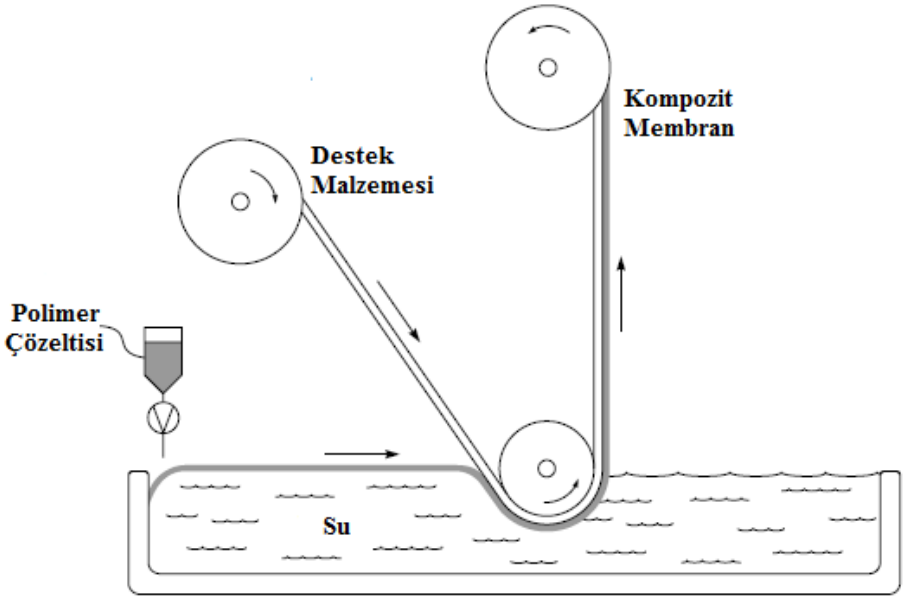


Şekil 1.17. Ara yüzey polimerizasyon tekniği ile membran üretiminin şematik gösterimi

1.10.8.6. Çözelti Kaplı Kompozit Membran

Çözelti kaplanmış kompozit membranlar asimetrik membran türlerinden biridir. Bu teknikte; uçucu olup suda çözünmeyen bir çözücü içinde seyreltilmiş polimer çözeltisinin su dolu bir banyonun yüzeyi üzerine dökülmesiyle membran elde edilir. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 1.18.'de görülmektedir. Polimer çözeltisinin döküldüğü iki tane teflon çubuk bulunmaktadır. Daha sonra bu çubuklar filmi yaymak için birbirinden ayrılmaktadır. Su yüzeyinde oluşturulmuş film, mikro-gözenekli bir destek üzerinde toplanır ve bu süreçte en sıkıntılı olan kısım burasıdır. Bu sorunun

çözümü de filmin altında destek malzemesinin kaydırılması ile çözülmektedir. Bu teknik ile elde edilen membranlar 0.1- 0.2 µm kadar ince yapılabilir. Bu tür membranlar gaz ayırma uygulamaları için, polikarbonat-silikon kopolimer kompozit membranlar küçük hava ayırma birimlerinin oluşturulması için, tıbbi kullanımda oksijen ile zenginleştirilmiş hava üretmek için kullanılır.



Şekil 1.18. Çözelti kaplanmış kompozit membranların üretiminin şematik gösterimi

Bu teknik için diğer bir yöntem, mikro-gözenekli bir destek üzerine doğrudan polimer çözeltisi dökülmesidir. Gözeneklerde kaplama çözeltisinin nüfuz etmesini önlemek için destek, temiz ve ince mikro-gözenekli olmalıdır. Kaplanmamış destek malzemesinin akısı, iç seçicilik elde etmek için kaplı destek malzemesinden en az 10 kat daha fazla olmalıdır ve gözeneklerin yüksek basınç altında kaplanmış seçici tabakanın desteklenmesi için yeterince küçük olmalıdır (Eren, 2014; Baker, 2004).

1.11. Yaygın Olarak Kullanılan Membran Malzemeleri

Geçmişten günümüze uygulanan membran sistemlerinde maksimum kararlılıkta ve seçicilikte membranlar elde edilmek istenmiştir. Membran üretiminde kullanılan malzemeleri polimer çeşitleri ve sonradan katkılanan malzemeler (taşıyıcı veya aktif grup içerikli malzemeler) olarak iki guruba ayırabiliriz. Membran üretiminde en önemli olan kullanılan polimerin amaçlanan özellikteki membranların üretimine uygun olmasıdır. Polimer destek maddesi membrana dayanıklılık sağlamada hayati bir öneme

sahiptir. Membranın mekaniksel dayanıklılığı polimer ve diğer moleküller arasındaki kuvvetlerinin birleşimi ile belirlenebilir. Bu kuvvetlerden en etkilisi olanı polar etkileşimlerdir ve kararlı polimer yapıları oluştururlar. Bunun için de yüksek kararlılık ve seçiciliğe sahip olan polimer içerikli membranlar (PIM) geliştirilmiş (Sugiura ve ark., 1989) ve birçok çalışmada kullanılmıştır (Nghiem ve ark., 2006).

PIM araştırmalarının büyük bölümünde polivinil klorür (PVC) ve selüloz triasetat (CTA) destek maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca destek maddesi olarak selüloz asetet propiyonat (CAP), selüloz asetat bütirat (CAB) ve selüloz tribütirat (CTB) gibi birkaç selüloz türevi çalışılmıştır (Gardner ve ark., 2004). Ancak, bunların pek çoğu uygulanabilirlik açısından yetersiz kalmıştır.

Bunların dışında tercih edilen diğer polimelerin özelliklerinden bahsedecek olursak; selüloz asetat ticari membran malzemeleri arasında en hidrofilik membran malzemesidir. Bu malzeme yüksek akı değerini korur, kirlenmeyi en aza indirger, üretimi kolaydır ve istenilen seçimlilik kriterine göre gözenek büyüklüğü kolaylıkla ayarlanabilir. Selüloz asetat tabanlı membran filtrelerinde biyolojik kirlenme, yüksek tuz miktarında ve kimyasal madde içeriği performans düşüşüne sebep olmaktadır.

Membran filtrasyonunda orta hidrofobik doğası, kimyasal malzeme toleransı, biyolojik madde direnci, 200 mg/L'lik serbest klor toleransı, kısa sürede temizlenme, 75 C° sıcaklık dayanımı ve geniş pH (1-13) aralığında çalışma imkanından dolayı polisülfon (PSF) ve polietersülfon (PES) en çok kullanılan malzemedir. Polivinil florür (PVDF); orta hidrofobik doğası, kimyasal malzeme toleransı, biyolojik madde direnci, yüksek serbest klor toleransı, kısa sürede temizlenme, 75 C° sıcaklık dayanımı ve geniş pH (2-10) aralığında çalışma imkanından dolayı kullanılan bir malzemedir. Polipropilen (PP); ticari membran malzemelerin en hidrofobik olanıdır. Suyun UF membranların küçük gözenekli boşluklarının içinden geçmesine izin vermek için çok fazla hidrofobik olduğu için sadece MF membranlarda PP kullanılabilir. Kimyasal ve biyolojik dayanıklılığı son derece yüksek ve geniş pH (1-13) aralığında çalışma imkanı sağlar. Seramik membranlar yüksek pürüzlülük, hidrofilik yapıya sahiptir. Ayrıca yüksek işletme basıncı ve sıcaklığı dayanabilmektedir. Seramik membranların mükemmel bir kimyasal ve pH tolerans vardır. Yukarıda bahsedilen tüm malzemelerden elde edilen membranların temizlenmesi mümkün ve kolaydır (Crittenden ve ark., 2005).

Membran yapısına katkılanan malzemeler; fonksiyonel gruplarına göre asidik, bazik, nötral, makrosiklik, makromoleküler ve nanopartiküller (vb. kompozit yapılar) taşıyıcılar olmak üzere beş sınıfta incelenebilir.

Asidik taşıyıcılar; genel olarak şelatlaştırıcılar ve fosfoalkil bileşiklerdir. Serbest elektron çiftine ve yanında protonu kolayca verebilen bir gruba sahip bileşikler metal şelatlaştırıcı sistemler olarak adlandırılırlar (Van de Voorde, 2008). Şelatlaştırıcı taşıyıcılara; 5,8-dietil-7-hidroksi-6-dodesan oksim (LIX 63), 5- dodesilsalisilaldoksim (LIX 860-I), 2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim (LIX 84-I) ve benzolaseton (β-diketonlar) örnek olarak verilebilir (Saf, 2010).

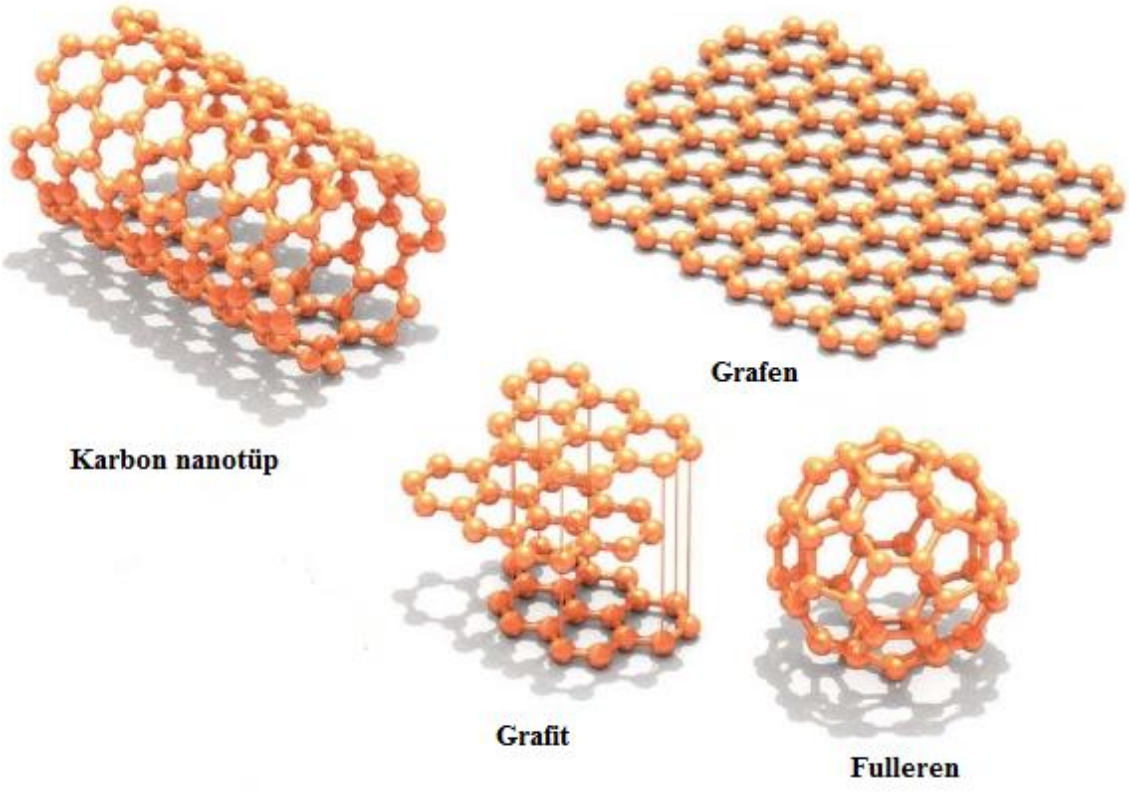
Bazik taşıyıcılar; tri-n-oktilamin (TOA) gibi yüksek molekül kütleli aminleri içerirler. Bununla birlikte piridin N oksit'in alkil türevleri gibi bazik yapılar da bu gruba dahil edilmektedir. Sulu çözeltilerde birçok metal iyonu sülfat, siyanat, tiyosiyanat, siyanit, klorür vb. anyonik türlerle çeşitli anyonik kompleksler oluştururlar. Bazik taşıyıcılarla gerçekleştirilen taşıma işlemi iyonların eşleşmesine dayanır. Buna 8- 10 karbon zincirine sahip alkil grubu içeren Alamin 336 ve TOA gibi tersiyer aminler yada 8-10 karbon zincirine sahip alkil grubu içeren Aliquat 336 (TOMAC olarakta gösterilen) gibi kuarterner amonyum bileşikleri örnek olarak verilebilir (Ho ve Sirkar, 1992; Saf, 2010).

Nötral taşıyıcılar ; genellikle yüksüz metal komplekslerini ya da membran faz içerisindeki elektriksel nötralliği koruyabilmek için hem katyonları hemde anyonları birlikte transport ederler (Van de Voorde, 2008). Anyon ve katyonların transportunda, nötr taşıyıcılar katyonlarla birleşerek pozitif yüklü katyon-taşıyıcı kompleksini oluştururlar. Oluşan bu kompleks elektriksel nötraliteyi sağlamak için besleme fazdaki anyonlarla eşleşir. Diğer bir ifadeyle taşınacak tür katyon-taşıyıcı-anyon kompleksi şeklinde taşınır. En yaygın kullanılan nötral taşıyıcılar tri-n-butil fosfat (TBP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO), dibütil bütil fosfanat (DBBP) ve tri-n-bütilfosfin oksit (TBPO) dir.

Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar; Supramoleküler kimyasında birinci ve ikinci kuşak olarak anılan krown eterler ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak olarak da kaliksarenler tanımlanmıştır. Kaliksarenler glukoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve etilen birimlerinden oluşan krown etere benzer olarak fenol ve metilen birimlerinden oluşan metasiklofan sınıfına ait bileşiklerdir. Sabit halka yapıları nedeniyle metal iyonlarını ve nötral molekülleri seçici olarak tutma özelliğine sahiptirler. Supramoleküler kimyasında yer alan bu moleküller hidrojen bağı, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek host-guest türü kompleksler oluşturabilirler (Saf, 2010; Vögtle, 1993).

Nanopartiküller ve kompozit yapılar; yüksek kararlılık, kimyasal ve biyolojik dayanımları, eşsiz fizikokimyasal özellikleri, geniş pH aralığında çalışma imkanı, kolay fonksiyonelleştirilebilme özelliği, bazı malzemeler için fotokatalitik, antibakteriyel, kirlilik önleme vb. özelliklerinden faydalanmak ve özellikle membranın hidrofobik polimer yapısından dolayı ortaya çıkan dezavantajı ortan kaldırmak için membran yapısına nanopartikül ve kompozit bazı malzemeler eklenmektedir. Literatürde bulunan membran yapısına katkılanmış bazı nanopartiküllere örnek verecek olursak; Pt, Pd, Au, Ag (Sun ve ark., 2004), Ag_2S (Rollins ve ark., 2000), CdS(Smotkin ve ark.,1990), FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 (Jian ve ark., 2006), TiO_2 (Liu ve ark., 2002), SiO_2, ZrO_2 (Jalani ve ark., 2005), Al_2O_3 (Yan ve ark., 2005), ZnO (Shen ve ark., 2012; Wang ve ark., 2009) ve fonksiyonelleştirilmiş nanopartiküller görülmektedir (Kim ve Van der Bruggen, 2010). Bu nanopartiküllerin membran yapısına katılması ile geçirgenliği, seçicilik, mekanik mukavemeti, ısıl direnci ve akıları gibi membran özelliklerinde önemli değişikliklere neden olduğu görülmüştür.

Ayrıca son yıllarda nanomalzemelerin üretimindeki gelişmeler sayesinde Şekil 1.19'da görüldüğü gibi karbon nanotüp (CNT), fulleren ve grafen gibi karbon bazlı nanopartiküllerin membran teknolojisine dahil edilmesini sağlamıştır.



Şekil 1.19. Karbon tabanlı malzemeler

Grafen; karbon atomlarının tek düzlemde altıgen yapıda dizilmesiyle oluşan iki boyutlu (bal peteği görünümünde), sp^2 hibritleşmesi yapan, bir atom kalınlığında karbon allotropu bir yapıdır. Grafen 2004 yılında Andre Geim ve Konstin Novoselov'un çalışmaları sonucu bulunmuştur ve bu buluş nobel ödülüne layık görülmüştür. Bir grafen tabakası küresel halde yuvarlandığında fulleren, silindir şekli verildiğinde ise karbon nanotüp oluşmaktadır. Grafenin bu yapısı sayesinde olağanüstü özelliklere sahiptir, bunlardan bazıları; elektronlar bu tek atom kalınlığındaki karbon tabakasında sanki kütleleri yokmuş gibi hareket ederler, elektronların grafen içindeki hızı silikondaki hızından 100 kat daha fazladır. Grafen bilinen en ince malzeme olmasına rağmen mekanik özellikleri ve ısı iletimi en iyi olan malzemedir, çelikten 100 kat daha güçlüdür. Grafen, son bir kaç yılda membran uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır (Jin ve ark., 2013; Han ve ark., 2013; Zinadini ve ark., 2014; Akın ve ark., 2014). Fulleren ise küre, silindir veya elipsoit şekillerinde bulunabilir ve membran uygulamaları oldukça sınırlıdır. Genellikle yakıt hücresi membranı olarak kullanılmıştır (Tasaki ve ark., 2007). Karbon nanotüpler ise lifsi geometriye sahip olmasından dolayı ve tek veya çok katmanlı tüpler halinde bulunabilmektedir ve çeşitli modifikasyonlar yapılarak membran uygulamalarında kullanımı grafene göre daha yaygındır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda dünyada hızlı nüfus artışı, küresel ısınma ve endüstriyel gelişmeler nedeniyle temiz su teminin neredeyse imkansız hale geldiği rapor edilmiş ve yüksek verimli su arıtım sistemlerinin geliştirilmesi yönündeki çalışmalar artmıştır (Ma ve ark., 2012). Membran teknolojisindeki gelişmeler; deniz suyu ve tuzlu suyun arıtılması denizlerin, okyanusların ve acı rezervuarlardan taze su üretmek gibi yaklaşımlar ve araştırmalar temiz su temini konusunda umut vermiştir (Tanugi ve ark., 2014).

Membran filtrasyonu; esneklik, düşük enerji gereksinimi ve maliyeti düşük gibi avantajlarından dolayı en yaygın kullanılan saflaştırma tekniklerinden biri olarak ifade edilebilir (Sun ve ark., 2014). Ancak, ticari membranların geliştirilmesinde akının azalması ve süzüntü kalitesinin düşmesi membranın kirlenmesi gibi sorunlar oluşmuştur. Bu sorunların üstesinden gelmek için ideal bir membranda; kimyasal ve biyolojik dayanıma sahip, kırılgan olmayan, yüksek tuz reddetme oranı koruyan, akının stabil olması, geçirgenlik ve seçiciliğin en üst seviyede olması, mümkün oldukça ince ve homojen bir gözenek dağılımına sahip olması gerekmektedir (Kou ve ark., 2014).

Polisülfon (PSf) düşük maliyeti, yaygın kullanımı, iyi bir ısı direnci, kimyasal uyumluluk, geniş bir pH aralığında çalışma imkanı ve kolay işlenebilirliği olmasından dolayı membran uygulamalarında çokça tercih edilen bir polimerdir. Tuzluluk giderimin de üretilen membranlarda karşılaşılan en büyük sorun kullanılan polimerin hidrofobik karakterde olmasıdır. Membran yüzeyinin hidrofilikliğini artırmak için en yaygın olarak kullanılan yöntem, bazı inorganik nano malzemelerle polimer matrisinin uyumunu sağlayarak kompozit yapı oluşturmaktır. Literatürde bu amaçla kullanılan malzemeler daha öncede bahsettiğimiz; metal oksitler, organik malzemeler, fonksiyonel polimerler, karbon tabanlı nanopartiküler ve bunların çeşitli yapılar ile modifiye edilmiş halleridir.

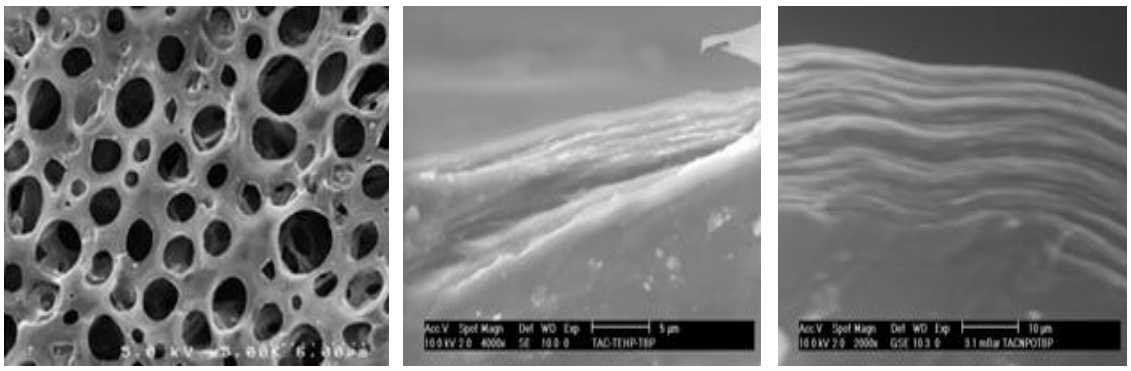
Salima ve ark., (2012) polimer içerikli membran hazırlayarak sulu çözeltilerden boyar madde uzaklaştırmasını incelemişlerdir. Membran yapımında destek polimeri selüloz triasetat, taşıyıcı malzeme olarak da di(etil-hekzil) fosforik asit(D2EHPA) kullanmıştır. Çalışmanın sonuçları gösteriyor ki bazik karakterde seçilen boyayı (metil mavisi) %93 oranında taşıdığı görülmüştür.

Polimer içerikli membranlar da yapılan çalışmalar genellikle metal ayrımıdır. Çizelge 2.1.'de literatürde olan bazı PIM çalışmaları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatürde bulun bazı PIM çalışmaları

Taşıyıcı	Taşınan tür	Literatür
Aliquat 336 aminler	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), amino asitler, boyar madde	Wang ve ark.,(2000); Kolev ve ark., (2000); Yu ve ark., (2010)
D2EHPA,DEHPA Kelex 100	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II), metilen mavisi	Kolev ve ark., (2009); Aguilar ve ark., (2001); Salima ve ark., (2012); Ochromowicz ve Apostoluk (2010)
TBP, Cyanex türleri	Pb(II), Zn(II), As(III-V),	Wodzki ve ark., (2002); Yılmaz ve ark., (2011); Kozlowska ve ark., (2007); Arslan ve ark., (2009)
Crown eter ve kaliksarenler	Na+, K+, Li+, Cs+, Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat	Kozlowski ve Kozlowska (2009); Kim ve ark., (2002); Benosmane ve ark., (2009); Saf ve ark., (2006); Yaftian ve ark., (1998); Izatt ve ark., (1983)
Piridin ve türevleri	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)	Kozlowski ve Walkowiak (2004)

Arous ve ark., (2010) tribütilfosfat (TBP) taşıyıcılığında polimer içerikli membran hazırlayarak iki farklı plastikleştirici kullanarak Pb^{+2}'nin transportunu karşılaştırmışlardır. Kullanılan plastikleştiriciler 2-nitrofeniloktil eter (NPOE) ve tris(etil-hekzil) fosfat (TEHP) ile Pb^{+2}'nin transportunda sırasıyla %40.82 ve %35.69 sonuçlarını bulmuştur. Bu çalışmada Şekil 2.1.'de sırasıyla CTA, CTA-TBP-TEHP, CTA-TBP-NPOE membranlarının SEM görüntülerinde görüldüğü gibi plastikleştiricilerin etkisiyle membran yüzeyinin, kalınlığının ve gözenek yapısının değiştiği göze çarpmaktadır.



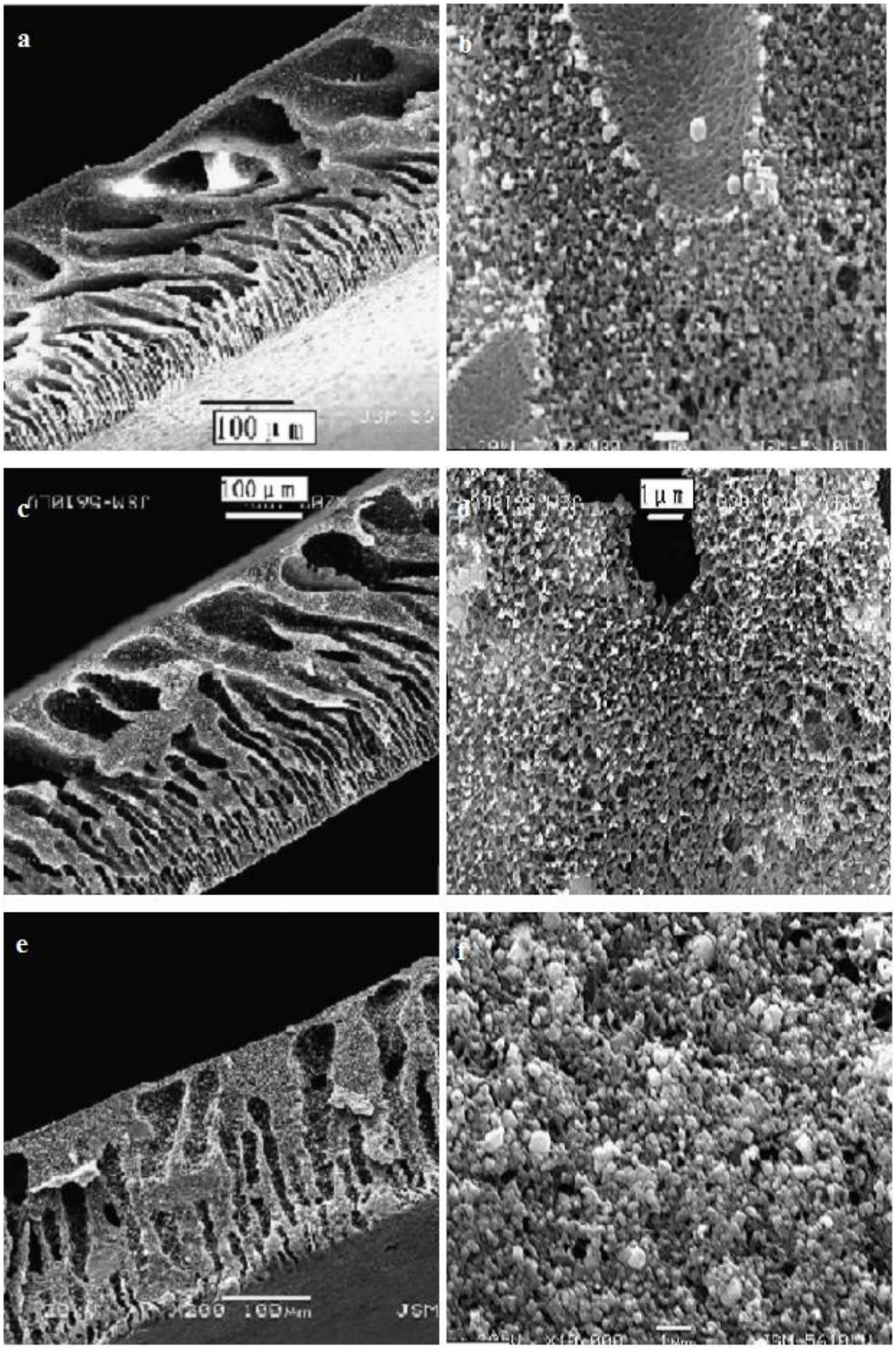
Şekil 2.1. Polimer içerikli membranların SEM görüntüleri (Arous ve ark., 2010)

Yu ve ark. (2010) farklı iki tip nanofiltrasyon membran kullanarak boya tuz karışımından boya uzaklaştırmak amacıyla benzer gözenek boyutunda poliamid (PA) ve selüloz asetat (CA) membran hazırlamıştır. Her iki membranıda black 5 boyasında ve NaCl varlığında performanslarını karşılaştırmıştır. Elde ettiği sonuçlarda PA-NF ve CA-NF membranları için sırasıyla tuz reddetme; %66.4 -%58.2, akış hızlarını ise 65.6- 38.7 (l/m^2h) olarak bulmuştur. Boya giderimin de ise her iki membranda akış hızına, uygulanan basınca ve gözenek boyutuna bağlı olarak yaklaşık %98'lik bir sonuç elde etmiştir.

Jin ve ark. (2012) PSf ultrafiltrasyon membran üzerinde ara yüzey polimerizasyonu ile SiO_2 nanopartikülleri ile yeni bir nanofiltrasyon membran elde etmişlerdir. Kullanılan silika nanopartiküllerin boyutu yaklaşık 15 nm olup poliamidoamin (PAMAM) içerisinde homojen bir şekilde dağıtıldıktan sonra yerinde poliamid filmle birlikle membran yüzeyinde bağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre PA membrana göre PA-SiO_2 membranda geçirgenlikte %50'lik bir artış gözlenmiştir. Tuz reddetmesinde SiO_2 ilavesi ile membranların performansı Na_2SO_4 > $MgSO_4$ > $MgCl_2$ > NaCl şeklinde olduğu ve membran yüzeyinin negatif yükle yüklendiğini gösterir ve zeta potansiyel testi ile de negatif yük miktarının arttığını göstermiştir.

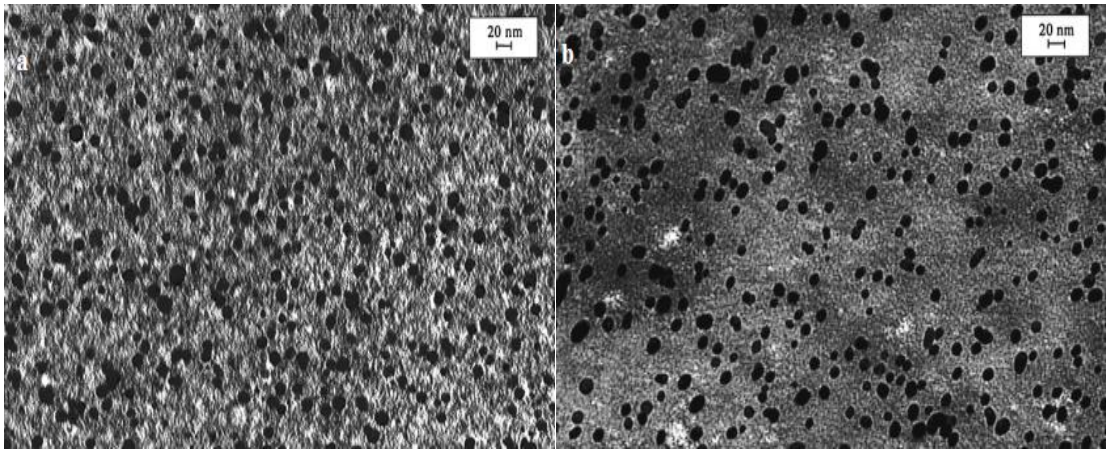
γ-Al_2O_3 nanopartiküllerin PVDF polimeri içerisinde çok güzel dağılması sağlanarak PVDF tabanlı ultrafiltrasyon membran hazırlamışlardır. Hazırlanan membranın mekanik dayanımını, akış hızı, geçirgenlik, dinamik ve statik kirlenme direncini BSA'ya karşı incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre γ-Al_2O_3 nanopartikül katkılı PVDF membran boş PVDF membrana göre daha iyi performans göstermiştir (Liu ve ark., 2011).

Huang ve ark., (2008) farklı miktarlarda Fe_3O_4 nanopartikül içeren PSf/Fe_3O_4 ultrafiltrasyon membranlarını faz inversiyon yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre saf su akıları Fe_3O_4 artan konsantrasyonları ile birlikte artmaktadır. Ağırlıkça %47.4 Fe_3O_4 nanopartikül içeren membrana kadar bu artış çok küçük iken %47.4'den daha fazla miktarlarda Fe_3O_4 içeren membranlarda ani bir artış gözlenmektedir. BSA ile kirlilik denemelerinde ağırlıkça %58.3 Fe_3O_4 nanopartikül içeren membrana kadar artış gözlenirken daha fazla miktarlarda azalma gözlenmiştir. Saf su akışını ve BSA kirlenme direncindeki değişimlerin SEM görüntüleri ile açıklamışlardır. Şekil 2.2.'de SEM görüntülerine bakıldığında Fe_3O_4 nanopartikül içeriği arttıkça gözenek boyutu, membran morfolojisinde bozulmaların ve Fe_3O_4 nanopartiküllerin yüzeyde biriktiğini gözlemlemişlerdir.



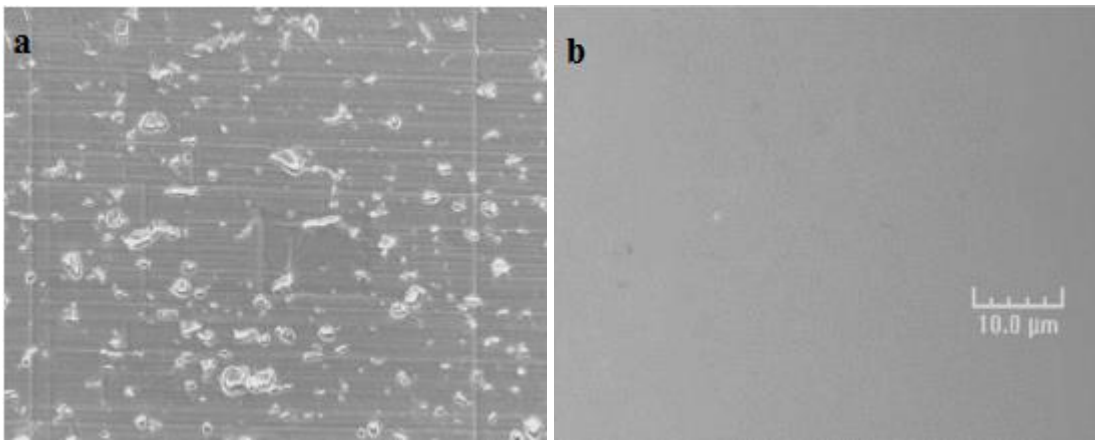
Şekil 2.2. PSf/Fe_3O_4 membranlarının SEM görüntüleri; sırası ile %47.4 Fe_3O_4 (a,b), %58.3 Fe_3O_4 (c,d) , % 84.4 Fe_3O_4 (e,f) (Huang ve ark., 2008)

Rollins ve ark. (2000) nano AgS_2 ve Ag partiküllerinin Nafion'a katılmasıyla perflorinlenmiş sülfonimid iyonomer membrane hazırlamışlar ve karakterizasyonu rapor etmişlerdir. Sonuçlar gösteriyor ki nanopartiküllerin membrane yapısında barındığını ve kanallar oluşturduğunu, membranda iyon kümeleri şeklinde izole halde bulunduğu görülmüştür. Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi söz konusu rastgele dağılmış nanopartiküllerin nafion membrane içersinde misel-benzeri hidrofilik boşlukları literatürde bulunan nafion membranlardan daha fazla olduğu görülmüştür.



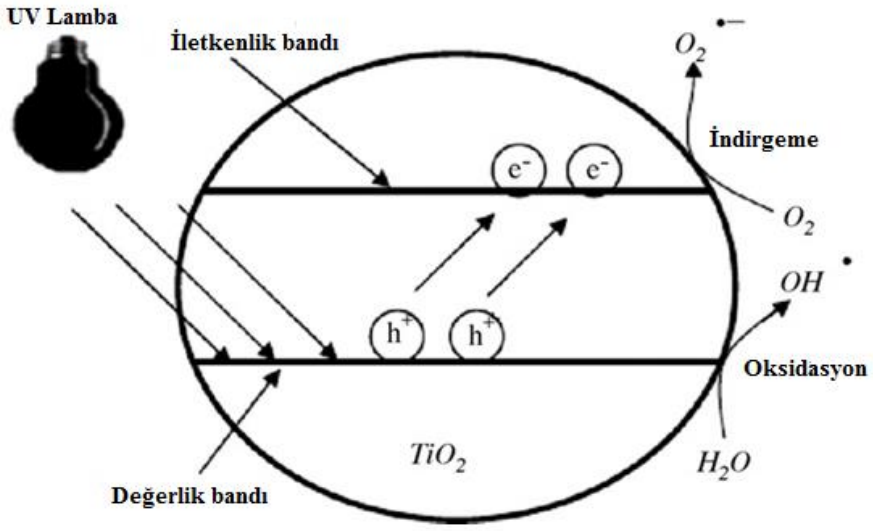
Şekil 2.3. TEM görüntüleri (kesit); Ag nanopartikül doplanmış boşluk yapılı nafion membran(a), sülfoimid iyonomer kaplı membran (b) (Rollins ve ark., 2000)

Jalani ve ark. (2005) sol-jel metodu ile Nafion/ZrO_2, Nafion/SiO_2 ve Nafion/TiO_2 membranlarını oluşturarak boş Nafion membran ile bağıl nem tutma miktarı, proton iletkenliği, yakıt hücresi performansı ve iyon değişim ölçümlerini karşılaştırmışlardır. Özellikle Nafion/ZrO_2 sol-jel membranı boş Nafion membrana göre daha yüksek su tutulumu ve iletkenlik göstermiştir. Nafion/MO_2 (M=Si, Ti ve Zr) termal kararlılıkları, termal bozunma ve Tg (camsı geçiş sıcaklığı) daha da geliştirilmiştir. Bu membranların 120°C'nin üzerindeki sıcaklığa dayanıklı olduğunu görülmektedir. Böylece bu çalışma sayesinde kimyasal ve fiziksel özellikleri daha iyi, su tutumu daha yüksek, termal kararlıkta nano boyuta sahip inorganik katkı maddelerinin birleştirilmesiyle modifiye edilmiş membranlar üretilmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi sol-jel metoduna göre yapılan membranların daha homojen yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.4.).

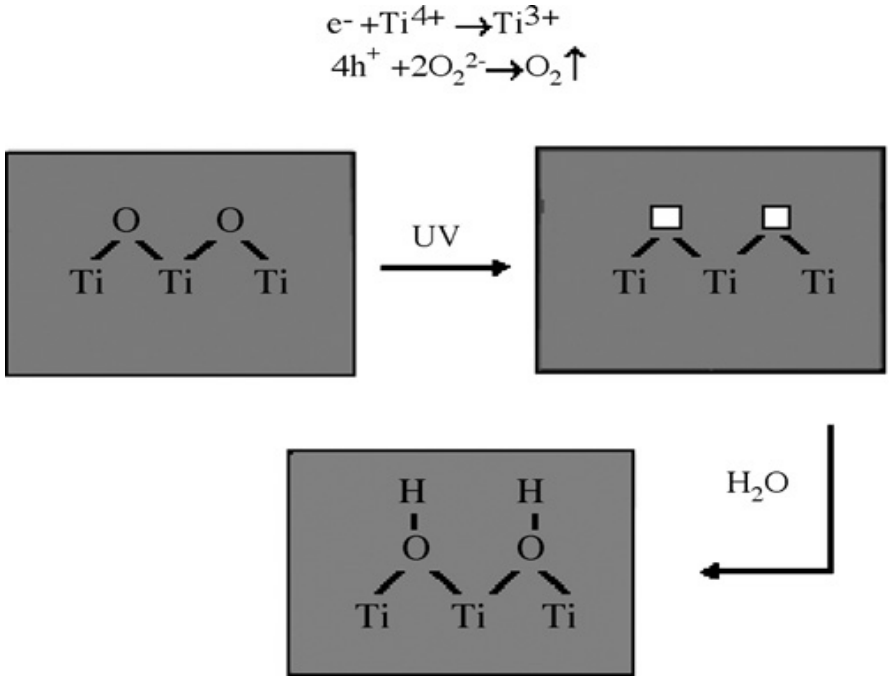


Şekil 2.4. SEM görüntüleri (a) ZrO_2 katkılı Nafion/ZrO_2 membran (b) Sol-jel metodu ile elde edilen Nafion/ZrO_2 membran (Jalani ve ark., 2005).

Hamid ve ark., (2011) PSf membrana TiO_2 nanopartikülleri ilave ederek humik asit uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Membranın kirlenme oranının ve kek tabakasının oluşumunun artan TiO_2 ilavesiyle azaldığını bulmuşlardır. Diğer bir çalışmada (Rahimpour ve ark., 2008); daldırma çökeltme ile hazırlanmış PES ultrafiltrasyon membranları TiO_2 nanopartikülleri ile UV ışıması kullanarak modifiye edilmiştir. TiO_2 katkılanmış membran, UV ışınlamasıyla TiO_2 katkılanmış membranlar ve UV ışınlaması ile yüzeyde TiO_2 biriktirilerek oluşturan üç farklı tipte membran hazırlamışlardır. TiO_2 nanopartiküllerin membran yüzeyinde oluşturulmasında kullanılan UV ışınları sayesinde membrana süper bir hidrofilik özellik kazandırmışlardır. Şekil 2.5. ve 2.6 de mekanizmaları görülmektedir. Bu membranlar ile fotokatalitik özelliklerini, saf su geçirgenlikleri ve süt ile membranın kirlenebilirlik özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.5. Fotokatalitik mekanizması (Rahimpour ve ark., 2008)

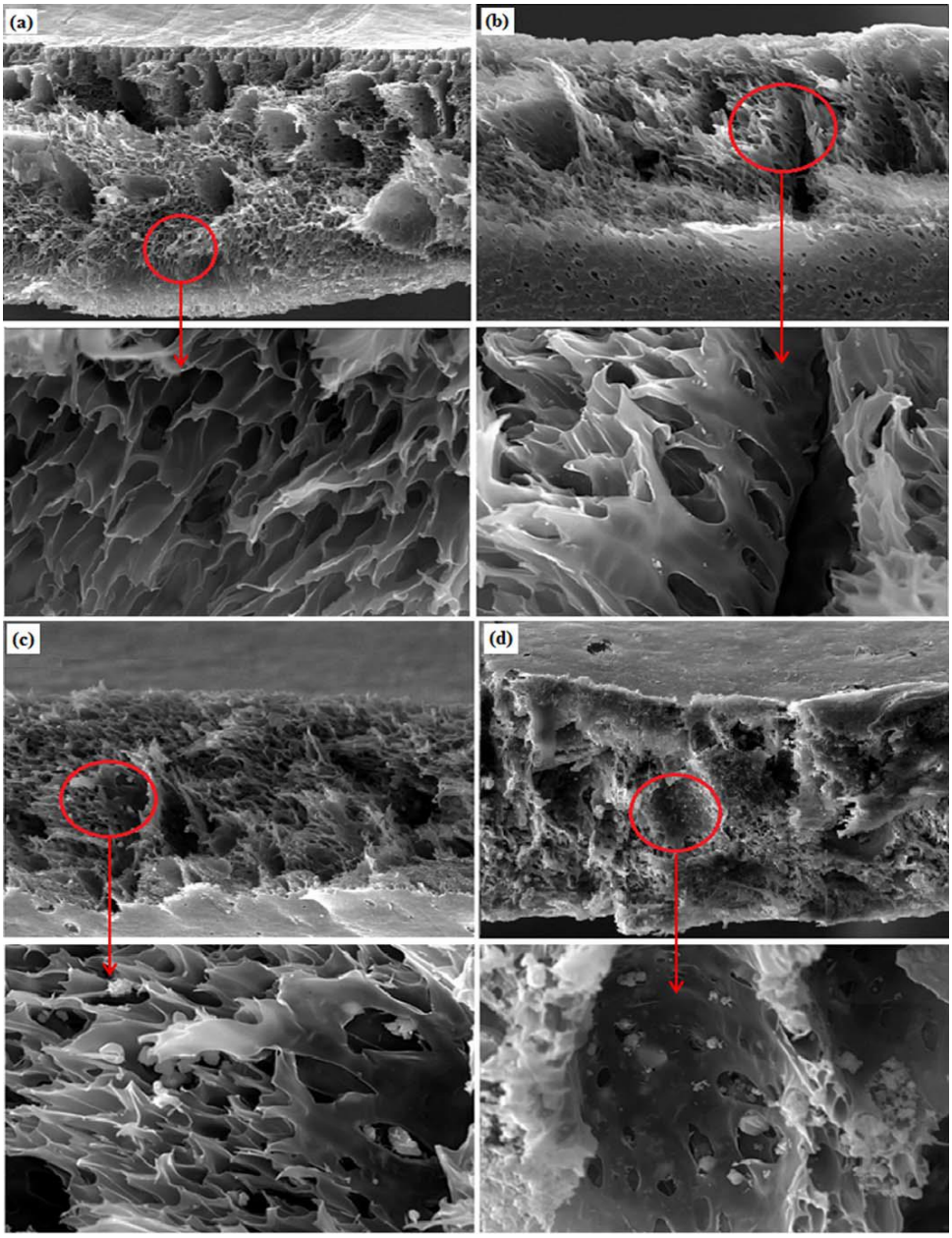


Şekil 2.6. Süper hidrofiliklik mekanizması (Rahimpour ve ark., 2008).

Moradihamedani ve ark., (2014) PSf/ZnO karışım matriksli membran (MMMs) ile farklı miktarlarda ZnO yüklemesi yaparak yüksek oranda seçici CO_2/CH_4 ayrımı çalışmışlardır. Şekil 2.7.'de SEM görüntüleri gösteriyor ki boş PSf (%0 ZnO) membrandaki gözeneklerin süngerimsi ve küçük yırtılmaların görüntüsü ZnO içeriğinin (% 0.1 ile 1 aralığında) artmasıyla gözeneklerin büyüdüğü ve büyük yırtılmaların olduğu görülmüştür. Membran gözenekliliği ZnO içeriği arttıkça (%0-1) artmakta ve %28.68'den 50.51 çıkmıştır. AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülüğünde aşırı değişimler gözlenmiştir. Boş PSf membranın yüzey pürüzlülüğü 67.64 nm iken ağırlıkça %1 ZnO içeren membranın yüzey pürüzlülüğünü 47.86 nm'ye düştüğü görülmüştür. Ancak %3 ve 5 ZnO içeren membranların yüzey pürüzlülüğü aşırı derecede 115.5 ve 122.4 nm (sırasıyla) artmaktadır. Gaz uygulamalarında PSf/ZnO membranın CO_2/CH_4 seçiciliğinde en iyi sonuçları ağırlıkça %3 ve 5 ZnO içeren karışım matriksli membranlarda olduğu ve 1 bar basınç altında sırasıyla 22.29 ve 54.29 olarak bulmuşlardır.

Shen ve ark., (2012) polietersülfon (PES) polimer çözeltisi içerisine farklı miktarlarda nano-ZnO ilave ederek faz ters çevirme metodu ile ZnO/PES kompozit membran elde etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda membran yapısındaki nano-ZnO miktarı arttıkça yüzey temas açısında azalma ve termal bozunma sıcaklığında artış gözlemlemişlerdir. ZnO/PES kompozit membranda gözeneklilik ZnO partiküllerinin

eklenmesiyle miktara bağlı olarak arttığını ve ZnO/PES kompozit membranın akış hızını PES membrana göre %254 arttırdığını görmüşlerdir.



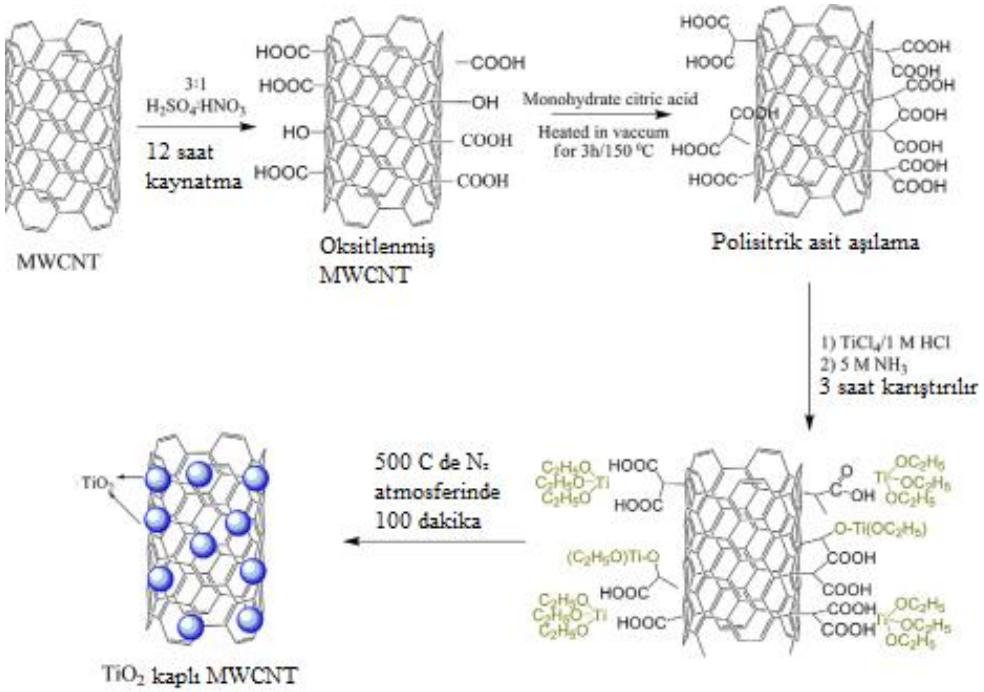
Şekil 2.7. PSf/ZnO membranın SEM görüntüleri, ZnO konsantrasyonu: (a) % 0,(b) %1,(c) %3, (d) %5 (Moradihamedani ve ark., 2014)

Balta ve ark., (2012) ZnO/PES kompozit membranı ile PES membranının boya reddetmesini, kirlilik önleyici özelliğini ve akış hızlarını karşılaştırarak incelemişlerdir. Sonuçları gösteriyorki nanopartikül ilavesiyle metilen mavisinin reddetme oranı %47.5 den % 82.3'e çıkmıştır. Diğer bir araştırmada PSf/ZnO kompozit membran üreterek oleik asite karşı membran kirlenmesini incelemişlerdir. Membran yapısına ilave edilen

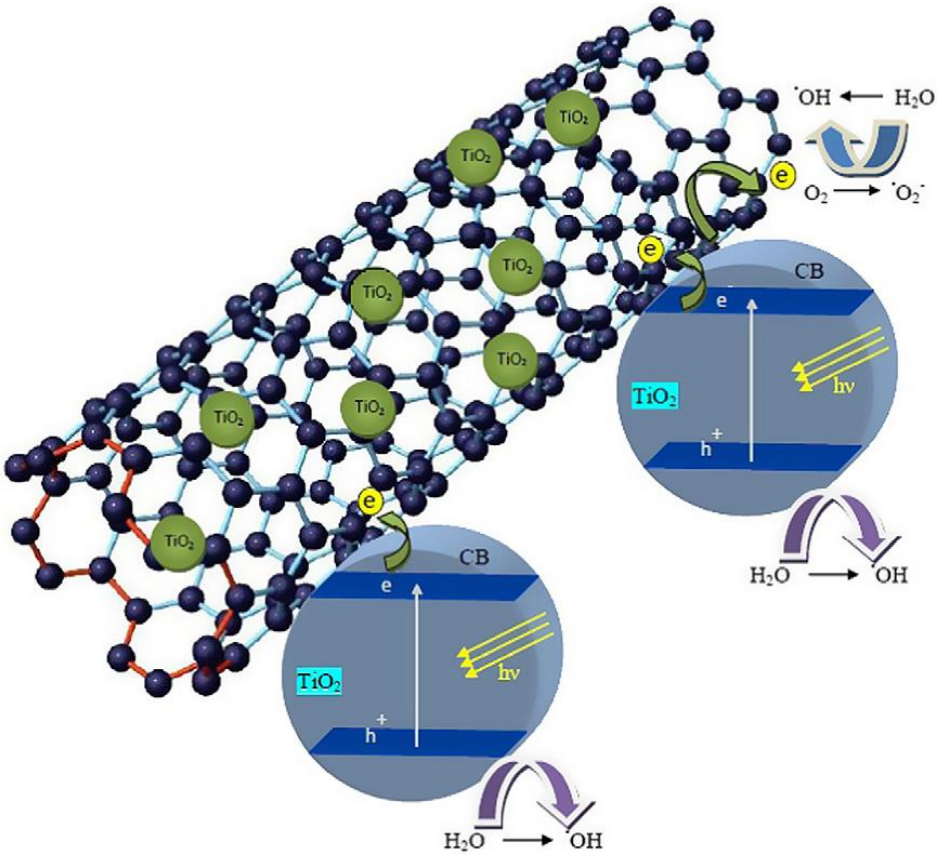
ZnO miktarı arttıkça temas açısının 85° den 65° düştüğü ve termal kararlılığının arttığı görülmüştür (Leo ve ark., 2012).

Liang ve ark., (2012) PVDF/ZnO farklı bileşim oranlarında kompozit membranları hazırlayarak membran yüzeyinden giderilebilen ve giderilemeyen kirlilik çalışmalarını sodyum alginit, humik asit (HA) ve sığır serum albümini (BSA) kullanarak yapmışlardır. Ayrıca bu sıradaki akış hızlarındaki değişimin %100'den % 78'e düştüğünü gözlemlemişlerdir. Fan ve ark., (2008) polianilin (PANI) ile PSf nano kompozit membran ile BSA kullanarak membranın kirlenme performansını incelemişlerdir. PSf-PANI kompozit membranın PSf membrana göre sterik engelleme etkisi ve hidrofilikliğinin daha iyi olduğunu bulmuştur.

Vatanpour ve ark., (2012) çok duvarlı karbon nanotüplerin üzerinde asit oksidasyonu ile $TiCl_4$ başlangıç maddesinin çöktürülmesi ile sentezlenen TiO_2 nanopartiküllü kompozit yapı ile PES membran hazırlamışlardır. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi TiO_2 kaplı MWNT'in PES polimer matriksi içersine katılması ile hazırlanan membranın morfolijisi, özellikleri ve kirlenme direnci gibi özellikleri incelenmiştir. TiO_2 kaplı MWNT polimer membranda çok düşük yığılmalar oluştuğu gözlenmiştir. Nanopartiküllerin eklenmesiyle PES membrana göre saf su akısında, gözenek boyutunda ve geçirgenliğinde artış olmuştur. Nanopartikül katkılı membranların hidrofilikliğin de artış gözlenirken yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmiştir.



Şekil 2.8. TiO_2 kaplı MWCNT eldesinin şematik gösterimi (Vatanpour ve ark., 2012).



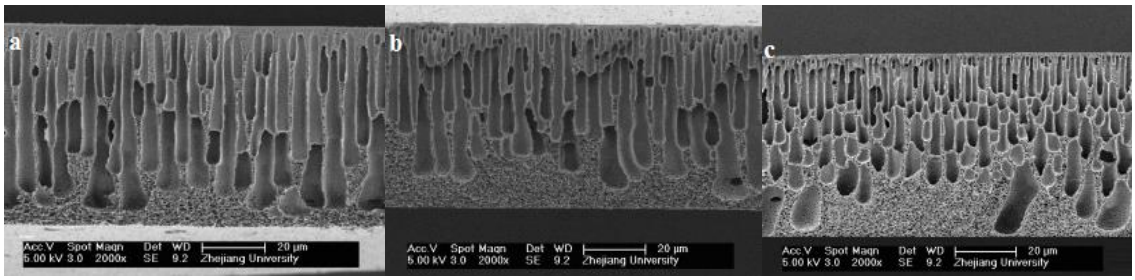
Şekil 2.9. TiO_2 kaplı MWCNTs fotokatalitik aktivite mekanizmasını şematik gösterimi (Vatanpour ve ark., 2012)

Ayrıca TiO_2 ve TiO_2 kaplı MWCNT'nin Şekil 2.9.'da fotokatalitik aktivite mekanizması gösterildiği gibi fotokatalitik etkileri incelenmiştir. TiO_2'in fotokatalitik özelliği sayesinde sinerjistik bir etki yapmaktadır. TiO_2 kaplı MWCNT sinerjik etkisi çıplak TiO_2'e göre daha fazladır. Bunun farkınıda kirlenme direnci çalışmalarında ortaya koymuşlardır.

Wu ve ark., (2010) çok duvarlı karbon naotüpü bromid polyfenil oksit (BPPO) ve trietanolamin (TEOA) çapraz bağlayıcı molekülleri kullanarak yeni bir nanofiltrasyon membran üretmişlerdir. Elde ettikleri membran sadece yüksek geçirgenlik ve hidrofiliklik sağlamamış bunun yanında kimyasal stabilite göstermiştir. Su geçirgenliği 487 l/m^2h olup karbon nanotüp miktarı arttıkça artmaktadır. Yumurta albümini ile kirlilik çalışmalarında % 94 reddetme elde etmiştir.

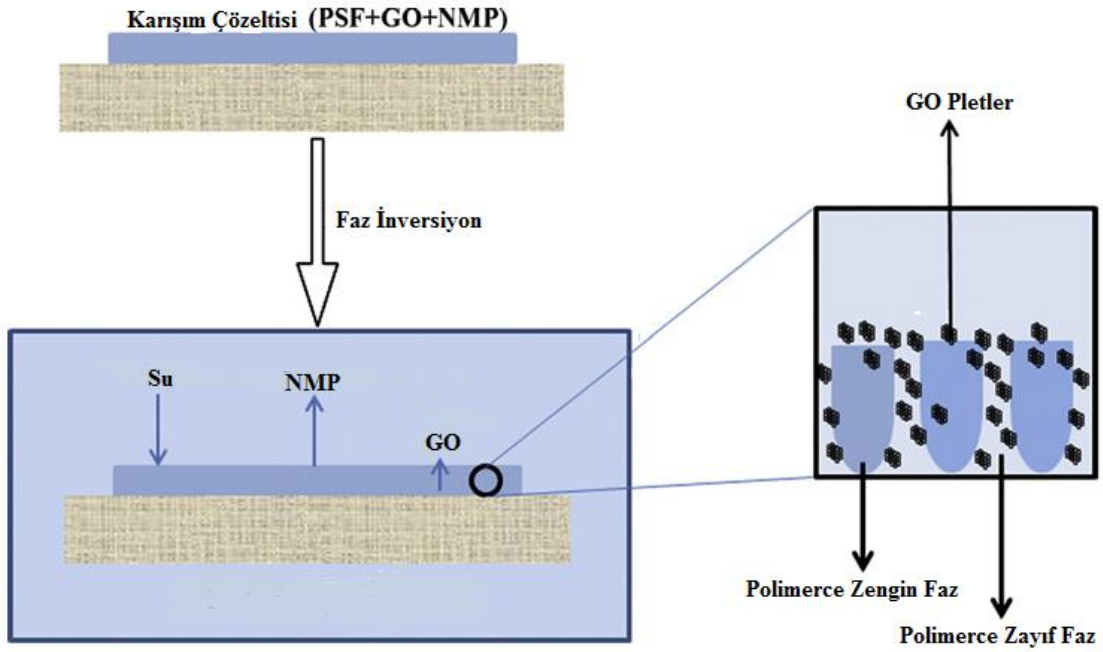
Qiu ve ark., (2009) çok katmanlı karbon nanotüpleri (MWNT) 5-izosiyanat-izofithalalkol klorid (ICIC) ile fonksiyonelleştirerek PSf ile farklı oranlarda (%0-%0.32 aralığında, %ağırlıkça) karıştırarak faz inversiyon metodu ile kompozit membran elde

etmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre saf su akış hızı %0.19 karbon nanotüp içeren membrandan sonraki değerlerde azaldığı gözlenmiştir. Bunun yanında karbon nanotüp miktarı arttıkça yüzeyin hidrofilikliği artmaktadır. Şekil 2.10.'da elde ettiği SEM kesit görüntülerinde gözenek boyutunun %0.19 karbon nanotüp içeren membranda en fazla olduğu ondan sonraki artan miktarlardaki membranların ise gözenek boyutunda azalma olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi ise karbon nanotüpün membran yüzeyinde birikmesinden kaynaklandığını göstermiştir. Sırasıyla elde ettiği membranların gözenek boyutu ve karbon nanotüp içeriğini verecek olursak; gözenek boyutu 5.2, 38.9 ve 30.3 ve karbon nanotüp içeriği %0.0, %0.19 ve 0.32 dir.



Şekil 2.10. PSf-MWNT membran SEM görüntüleri (a) %0.0, (b) %0.19, (c) %0.32 (Qiu ve ark., 2009)

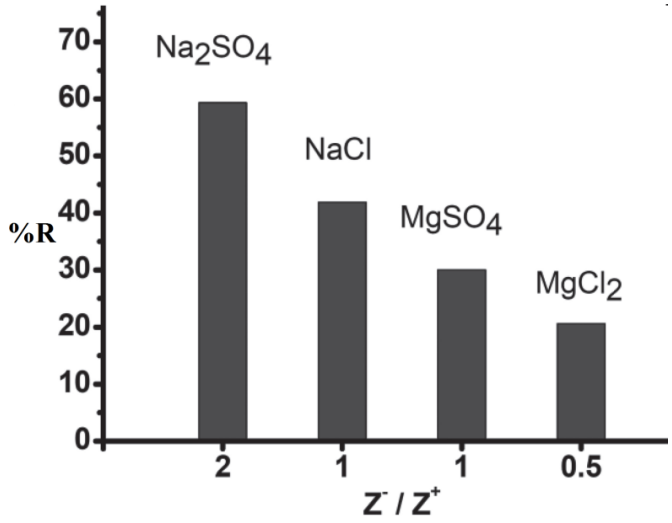
Ganesh ve ark., (2013) PSf polimer çözeltisi içersinde grafen oksiti (GO) dağıtarak faz inversiyon yöntemi ile kompozit membran elde etmişlerdir (Şekil 2.11.). Membran morfolojisini aydınlatmak için SEM görüntüleme sistemini kullanmışlardır.



Şekil 2.11. GO ilavesiyle membran oluşumunu şematik gösterimi (Ganesh ve ark., 2013).

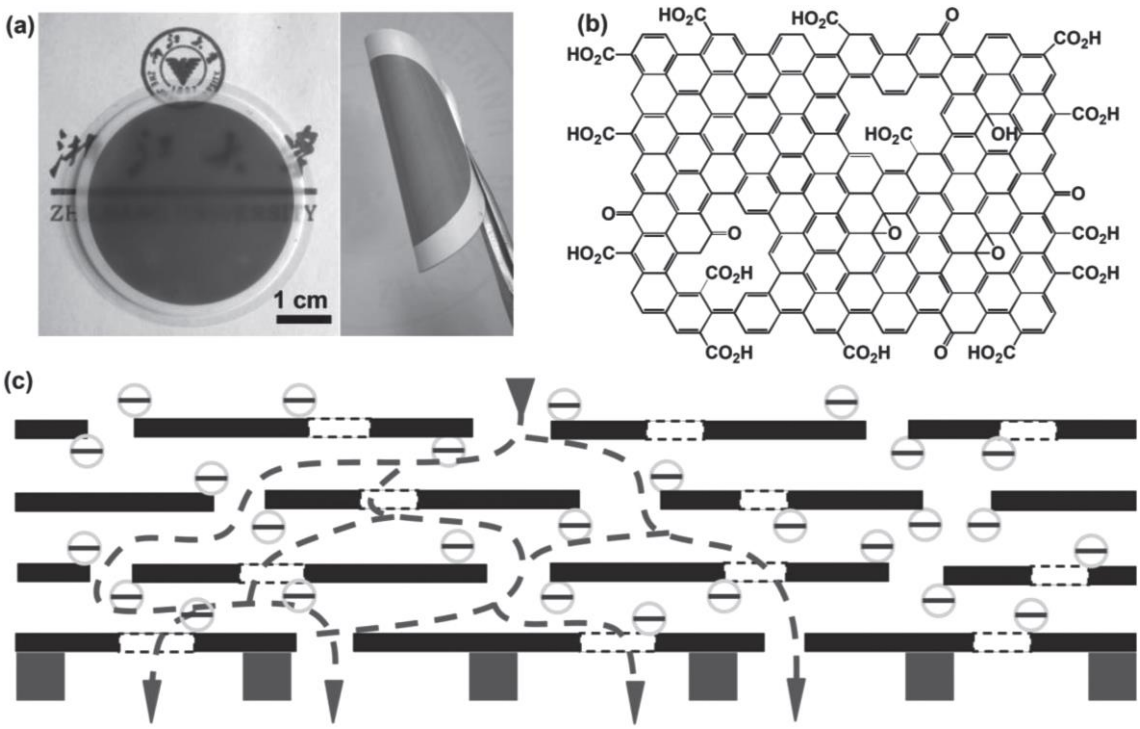
Elde ettikleri membranın şişme kapasitelerini ve yüzeyin ıslanabilirlik çalışmalarını yapmışlardır. Membran performansını ölçmek için saf su akısına ve tuz reddetme oranına bakmışlardır. GO ilavesinden sonra tuz reddetme oranında aşırı bir artış gözlenmiştir. %0.2 GO ilavesiyle elde etttikleri PSf/GO membranı ile 4 bar uygulama basıncında %72 Na_2SO_4 reddetmesini bulmuşlardır. Ortamın pH'sına göre tuz reddetme oranının değişimini incelemişlerdir ve sonuçlara göre ortamın pH'sı arttıkça tuz reddetme oranı artmaktadır.

Han ve ark., (2013) grafeni kimyasal dönüşümler ile 22-53 nm kalınlığında mikro gözenek yapısına sahip ultra ince grafen nanofiltrasyon membran (uGNM) üretmişlerdir. Elde ettikleri membranların SEM, TEM ve AFM görüntüleri alıp membranın morfolojisini karakterize etmişlerdir. Membranın performansını ölçmek için saf su akısına ve reddetme oranlarına bakmışlardır. Saf suyun akısını 21.8 L/m^2hbar olarak bulmuşlardır. Reddetme kapasitesi için iyonik tuzları ve organik bir boyayı kullanmışlardır. Organik boya (DR 81) reddetme oranını %99 olarak tespit etmişlerdir. Ancak Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi tuz reddetme kapasitesi %20-60 aralığında kalmıştır.



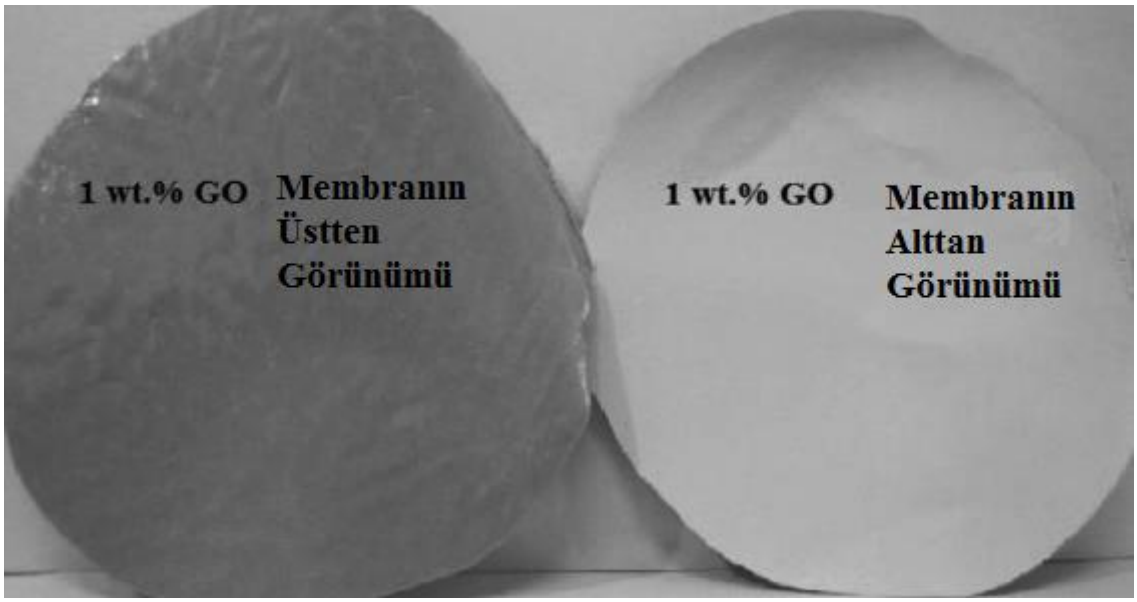
Şekil 2.12. uGNM 'nin reddetme performansı (farklı iyon türlerinde)

uGNM'nin yüksek performansı, basit ve kolay üretimi ve düşük maliyeti ile su arıtım sistemlerinde pratikte büyük bir potansiyele sahip olduğunu söylemişlerdir. Şekil 2.13.'de tabakalar arasından su moleküllerinin geçiş mekanizmasını göstermiştir ve geçişlerin gelişi güzel olduğu görülmüştür.



Şekil 2.13. uGNM'nın (a) Dijital görüntüsü, (b) İşlem görmemiş GO şematik görünümü, (c) Tabakalar arasındanki gözeneklerden su moleküllerinin geçişinin şematik gösterimi (Han ve ark., 2013).

Zinadini ve ark., (2014) faz inversiyon metodu ile GO nanoplakalar içeren yeni bir PES nanofiltrasyon membran üretmişlerdir. Şekil 2.14.'de görüldüğü gibi elde edilen membranın performansını ölçmek için saf su akısı, boya uzaklaştırma ve kirlenme direnci çalışmaları yapmışlardır. Hazırlanan membranın akısında GO nanoplakaları eklendikten sonra önemli artış gözlenmiştir. Yüzey temas açısı sonuçlarına bakıldığında elde edilen PES/GO membranın hidrofilikliği PES membrana göre daha yüksek çıkmıştır. Diğer bir performans çalışmasında boya (Red16) reddetme oranında kompozit membranın daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Kirlenme direncinin belirlenmesinde süt tozu kullanılarak farklı miktarlarda GO içeren membranlar karşılaştırılmıştır. Bu membranlar arasında ağırlıkça %0.5 GO içeren PES/GO membranında en iyi sonuçlar alınmıştır. Ayrıca sonuçlar gösteriyorki %0.5 GO içeren PES/GO kompozit membranın gözenek boyutu, gözenekliliği ve akış hızı diğerlerine göre daha büyüktür. Hazırlanan GO nano kompozit membranın çalışmalar sırasında tekrar tekrar kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

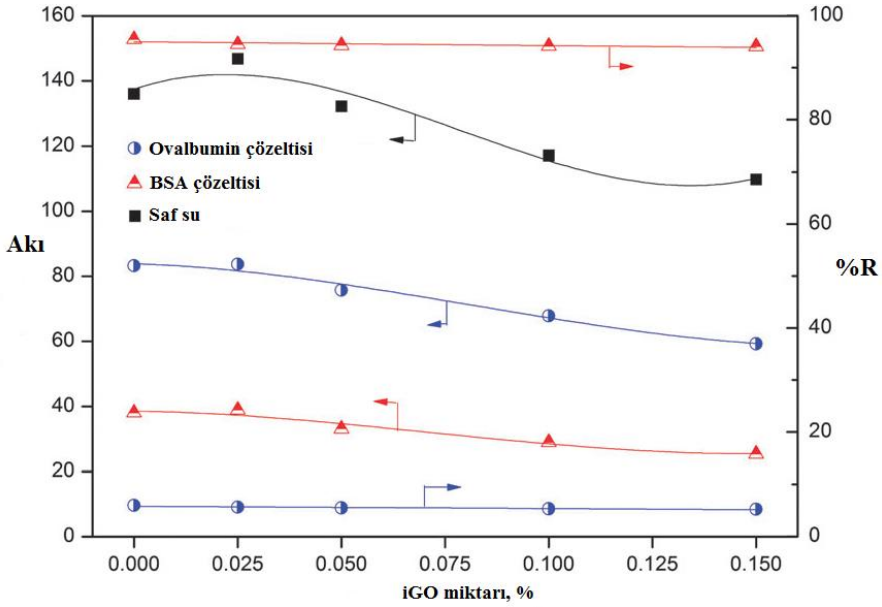


Şekil 2.14. %1-GO içeren PES/GO kompozit membranın dijital görüntüsü (Zinadini ve ark., 2014)
.

Wu ve ark., (2014) PSf tabanlı SiO_2-GO nanokompozit malzeme ilave ederek hibrid membran geliştirmişlerdir. Bu hibrid membranın yüksek su geçirgenliğine sahip olduğunu ve %98 oranında yumurta albüminini reddettiğini bildirmişlerdir. Farklı miktarlarda SiO_2-GO içeren membranlarla yaptıkları çalışmalarda özellikle ağırlıkça %0.3 SiO_2–GO içeren membranın su akısının diğerlerine göre yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca hazırlamış oldukları SiO_2/PSf, GO/PSf ve SiO_2-GO/PSf hibrid membranın su geçirgenlik, protein reddetme ve kirlenme kabiliyetleri gibi özelliklerini karşılaştırdıklarında SiO_2-GO/PSf hibrid membranın yüksek hidrofilikliği ve kolay, homojen dağılabilmesi yönünden diğerlerine göre daha üstün olduğunu görmüşlerdir.

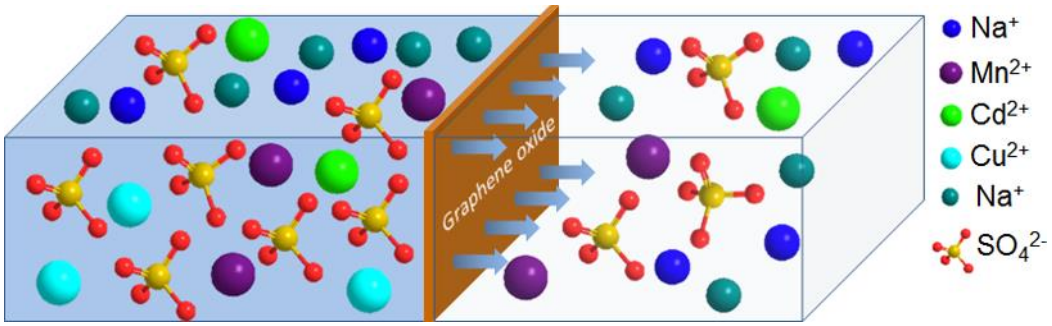
İyi proton iletkenliği, mükemmel kimyasal ve mekanik stabilitesi ile Nafion membran malzemesi olarak çok yaygın kullanılmaktadır. Ancak iyi gelişmiş su kanalları nedeniyle zayıf bariyer özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için Kim ve ark., (2014) grafen oksit türevleri (GOT)/Nafıon kompozit membranı geliştirmişlerdir. GO' den Sulfolama ile sülfonat grafen oksit (sGO) elde etmişlerdir. Hem GO hemde sGO'i fenil izosiyanat ile muamele ederek Nafion membran yapısına katmışlardır. Daha sonra elde edilen kompozit membranları vanadyum redoks akışlı bataryaya (VRFB) uyarlanabilirliğine bakmak için proton iletkenliği ve vanadyum geçirgenliği açısından incelenmiştir. Boş Nafion membran ile karşılaştırıldıklarında elde edilen kompozit membraların daha az sıcaklık hassasiyeti ve oda sıcaklığında daha düşük vanadyum geçirgenliği gösterdiği görülmüştür.

Zhao ve ark., (2013) basit bir şeklide hazırladıkları grafen oksitin, izosiyanat ile muamele edilmesiyle elde edilen iGO, organik çözücü içersinde çok iyi dağılma ve PSf ile mükemmel bir uyum gösterdiğini bildirmişlerdir. Faz inversiyon metodunu kullanarak farklı miktarlarda iGO içeren iGO/PSf ultrafiltrasyon membranlar hazırlamışlardır. Membran performansını ölçmek için saf su akı ve kirlenme özelliklerini incelemişlerdir. Şekil 2.15.'de görüldüğü gibi elde ettikleri sonuçlarda; BSA' nın reddetme oranı maksimum çıkarken akış hızı endüşük olandır. Ovalbuminde ise akış hızı BSA' ya göre yüksek ama saf sudan az olduğunu bulmuşlardır.



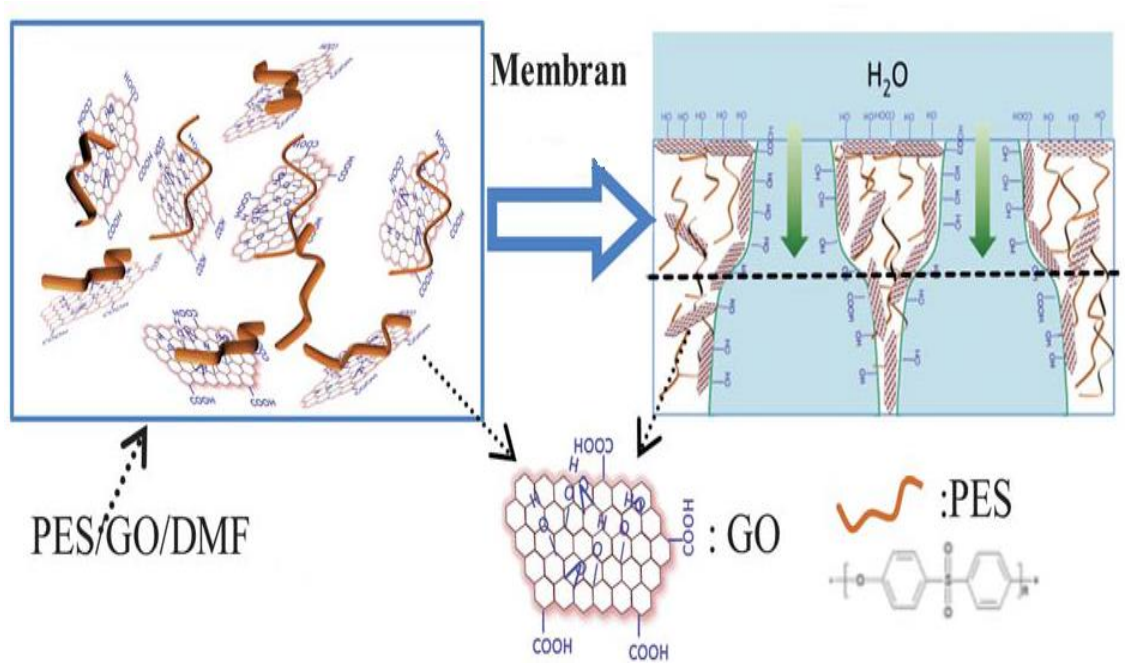
Şekil 2.15. Membran performans uygulama sonuçları (Zhao ve ark., 2013).

Sun ve ark. (2013) GO membranın seçici iyon ve su arıtma özelliklerini incelemek için çalışmalar yapmışlar ve ağır metal tuzlarının GO içersinde çok yavaş difüze olurken sodyum tuzlarının çok hızlı difüze olduklarını görmüşlerdir. İlginç bir şekilde bakır tuzları GO membran tarafından tamamen bloke edildiğini bulmuşlardır (Şekil 2.16.). Bu veriler doğrultusunda GO membranın seçici iyon özelliğini tartışmışlar ve GO membran içersindeki nano kapiler kanallar metal iyonlarının geçişine izin vermektedir. Ancak GO ile metal iyonları arasındaki koordinasyon iyon geçişini kısıtlamaktadır. Son olarak, karışımı hazırlanan sularda sodyum tuzlarının tamamını geçirirken bakır tuzlarını etkin bir biçimde engellemiştir. Bariyer ile ayrıma ve su arıtımında GO' in potansiyel uygulamalarının gün geçtikçe geliştirilebileceği belirtmişlerdir.



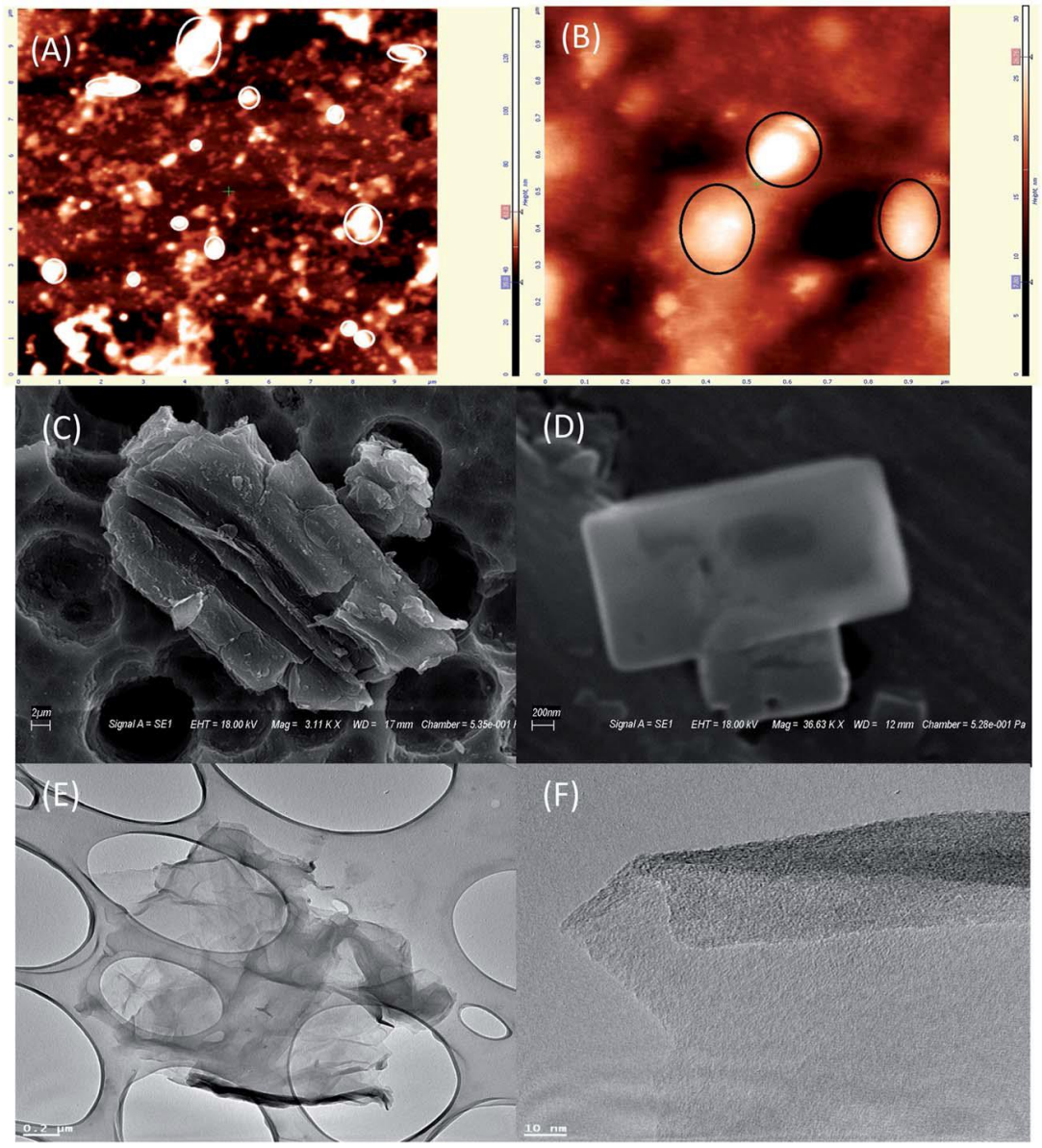
Şekil 2.16. Farklı iyon türlerinin GO bariyer membrandan geçişinin şematik gösterimi (Sun ve ark., 2013).

Jin ve ark., (2013) yüksek performanslı iyi bir akış hızına sahip, kirlilik önceyici ve yüksek hidrofilik özellikte polimer tabanlı bir ultrafiltrasyon membran geliştirmek için grafen oksiti nanotabakalar halinde nano dolgu malzemesi olarak kullanmışlardır. Faz inversiyon metoduna göre PES-GO membranları hazırlamışlardır. Membran karışım çözeltisini hazırlarken GO ilk önce DMF içersinde kuvvetli sonikasyon işlemi uygulanarak dağıtılır ve polimer çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra bir destek yüzey üzerine dökülüp suya daldırılır. Şekil 2.17.'de membran hazırlamanın şematik gösterimi görülmektedir. PES membrana GO'in nano dolgu malzemesi olarak kullanımıyla oluşan PES-GO kompozit membranın gösterdiği termal kararlılık ve mekanik dayanıklılığı geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek akış hızının olduğunu, membran yapısının bozunmadığını ve BSA'nın bir kısmının membran tarafından absorbe edilerek %100 reddinin sağlandığı görmüşlerdir.



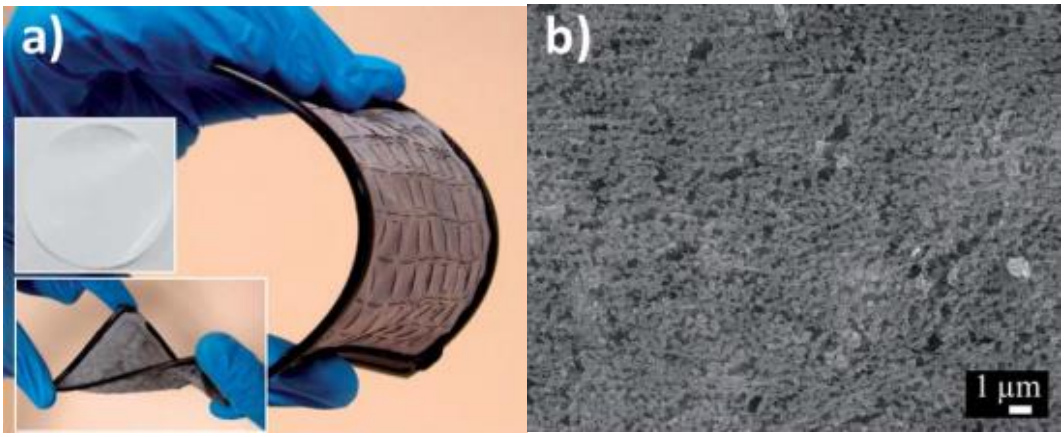
Şekil 2.17. PES-GO membranın oluşumunun şematik gösterimi (Jin ve ark., 2013).

Gahlot ve ark. (2014); Grafen oksit (GO) ve sülfonlanmış polietersülfon (SPES) 'den oluşan kalınlığı 180 µm olan nano-kompozit iyon değişim membranları (IEMs) gelişmiş elektrokimyasal özellikleri ile hazırlanmıştır. Şekil 2.18.'de farklı büyütme oranlarındaki nano-kompozit iyon değişim membranların AFM, SEM ve TEM görüntüleri almışlardır. Özellikle SPES geçirgenlik özelliği GO ilave ile değişmektedir. Farklı oranlarda GO içeren kompozit membran hazırlayarak performanslarını değerlendirmek için iyonik akı, güç tüketimi ve tuz reddetmesi boyunca akım verimini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre kompozit membranların daha iyi performans ve daha yüksek stabilite gösterdikleri için direkt metanol yakıt hücresi ve elektrodiyaliz çalışmaları gibi pratik uygulamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

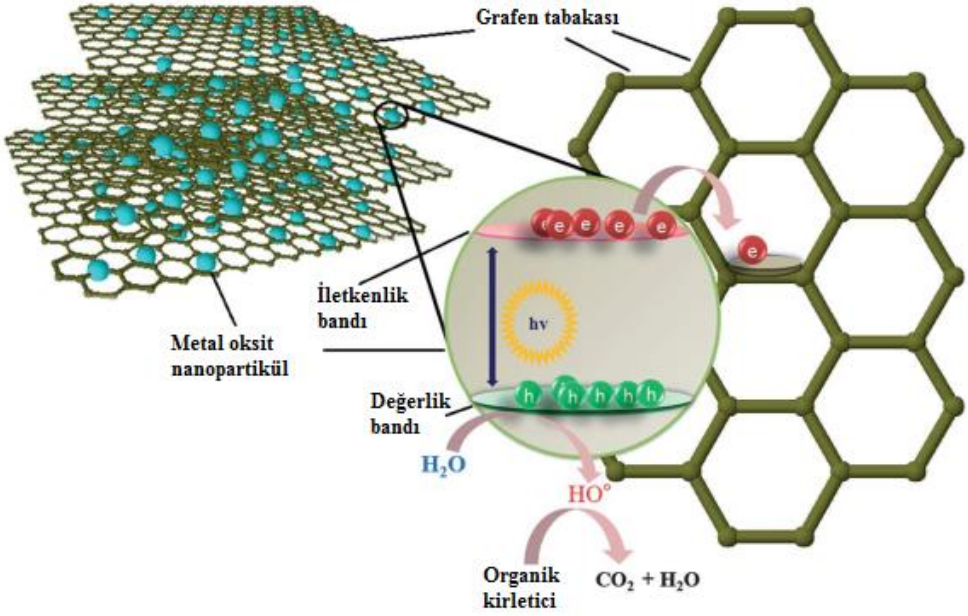


Şekil 2.18. Farklı büyütme oranlarındaki GO'in AFM (A ave B), SEM (C veD) and TEM (E ve F) görüntüleri (Gahlot ve ark., 2014).

Ong ve ark., (2013) organik-inorganik kompozit yapılar için sensör ve katalitik özellikleri iyi olan TiO_2 nanopartiküllerini ışık emilimi ve şarj aktarım kinetiği azaltılmış grafen oksite yükleyerek duyarlılığını arttırmayı amaçlamışlardır. Oluşturulan malzemenin kullanılabilirliğini kolaylaştırmak ve mekanik takviye sağlamak için PVDF polimer çözeltisine karıştırılmıştır ve Şekil 2.19.'da görüldüğü gibi membran elde edilmiştir. Yüksek asimetrik gözenek yapısı, esneklik sağlaması ve kuvvetli çapraz bağlayıcılarla geliştirilen malzeme atık su, hava temizlenmesinde ve enerji üretiminde küresel çevre ve enerji sorunlarını çözmek için büyük bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.



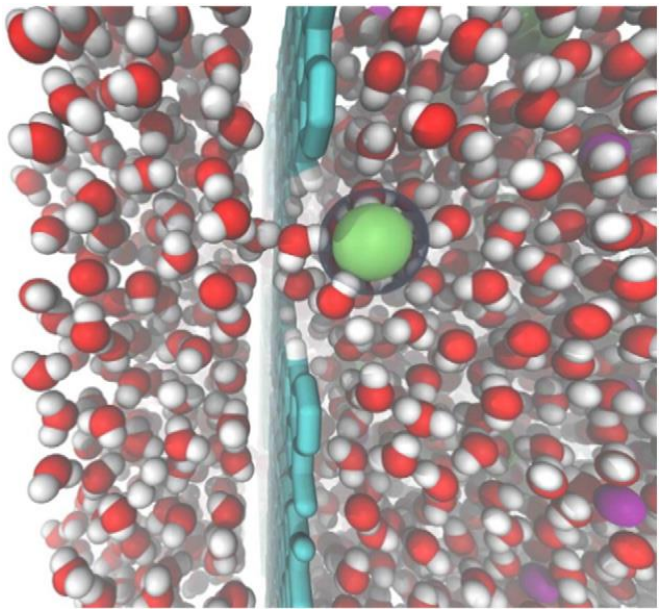
Şekil 2.19. PVDF–TiO_2/GO hibrit organik- inorganik film (a)dijital görüntüsü, (b)Üstten SEM görüntüsü (Ong ve ark., 2013)



Şekil 2.20. Perkolasyon mekanizması yoluyla grafen metal oksitin iletkenlik bandından elektron transferinin gösterimi (Upadhyay ve ark. 2014).

Son zamanlarda yapılan fotokatalitik ve su uygulamaları çalışmalarında; yüksek adsorpsiyon, iletkenlik, ayarlanabilir bir optik davranış, kararlı ve uzun ömürlü olması gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle grafen/metal oksit nanokompozitlerin uygulamaları yayınlanmıştır. İndirgenmiş grafen oksit ile metal oksit kompozitlerin fotokatalitik özelliklerinden faydalanarak kirletici olarak bulunan sentetik boyaların uzaklaştırılmasında kullanımı oldukça artmıştır. Şekil 2.20.'de grafen/metal oksit kompozit malzemesiyle fotokatalitik olarak organik kirleticinin uzaklaştırılma mekanizması şematik olarak gösterilmiştir (Upadhyay ve ark. 2014).

Mikroorganizmalar tarafından membran yüzeyinin kirlenmesi membran ayırma işlemlerinde önemli bir faktördür. Perreault ve ark., (2014) bir grafen oksit yüzeyi poliamid tabakasıyla fonksiyonlandırarak ince film kompozit membranlara güçlü antimikrobiyal özellikler kazandırmışlardır. Fonksiyonlandırılmış grafen oksit ile bakterilerin doğrudan temas etmesi sonucunda membran yüzey sonuçları 1 saat temas süresi sonrası % 65 bakteri inaktivasyonu bulunmuştur. Elde ettikleri graphene oksit nanotabakayı fonksiyonlandırarak yeni antimikrobiyal membranların geliştirilmesi için umut verici bir yaklaşım göstermişlerdir. Cohen-Tanugi ve Grossman, (2012) moleküler dinamik simülasyonları ile nano-gözenekli grafen membranın tuzdan arındırma potansiyelinin %99 dan fazla olduğunu ve en fazla 66 L/cm^2.gün.MPa su biriktirmesi yaptığını kanıtlamışlardır. Şekil 2.21'de görüldüğü gibi çözünmüş tuz iyonunu redderek ultra hızlı su geçişi sağlayan grafen tabakasının moleküler gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.21. Moleküler dinamik similasyon ile grafen membranın gösterimi (Cohen-Tanugi ve Grossman, 2012).

Sreeprasad ve ark., (2011) indirgenmiş grafen oksit ile metal oksit (rGO/MnO_2 ve rGO/Ag) kompozitler hazırlayarak organik kirleticiler ve Hg(II) adsorpsiyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda biyolojik kirletilerin uzaklaştırılması, sulu çözeltilerden ağır metal ve boyar madde giderimi gibi çalışmalar literatüre kazandırılmıştır. Şekil 2.22.'de görüldüğü gibi çok kısa sürede GO/Fe_3O_4 kompozit malzemesiyle boyar madde giderimi gösterilmiştir (Wang ve ark., 2011). Çizelge 2.2.'de grafen tabanlı metal oksit kompozit yapılarının kullanarak yapılan çalışmaların küçük bir bölümü verilmiştir.



Şekil 2.22. GO/Fe_3O_4 kompozitinin kırmızı kumaş boyasının adsorpsiyonunda kullanımı (Wang ve ark., 2011).

Çizelge 2.2. Grafen oksit tabanlı kompozit yapıları ile yapılan bazı çalışmalar

Grafen kompozit yapı	**Hedeflenen kirletici**	**Literatür**
GO/TiO_2	Metilen mavisi, metil oranj,	Meng ve ark. (2012); Liu ve ark. (2013);
rGO/TiO_2	Rhodamin B	Khalid ve ark. (2013)
GO/ZnO	Metilen mavisi, metil oranj,	Fu ve ark.(2012); Xu ve ark. (2011)
rGO/ZnO	Rhodamin B	Fu ve ark.(2012)
rGO/ZnO	E.coli	Kavitha ve ark. (2012)
ZrO_2/GO	Fosfat iyonu	Zong ve ark. (2013)
Fe_3O_4/GO	Kırmızı kumaş boyası	Wang ve ark. (2011)
Fe_3O_4/rGO	Metilen mavisi	Ai ve ark. (2011)
Fe_3O_4/rGO	Pb(II), Naftilamin	Yang ve ark. (2012)
Fe_3O_4 /GO	Cu(II) ve fulvik asit	Li ve ark. (2012)
Fe_3O_4/GO	Cd(II), metilen mavisi	Deng ve ark. (2013)
MnO_2/rGO	Ni(II)	Ren ve ark.(2011)
MnO_2/rGO	Cu(II) ve Pb(II)	Ren ve ark.(2012)
GO nano tabaka/TiO_2	E.coli	Wang ve ark. (2004)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışma sırasında nanopartiküllerin sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin listesi Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Nanopartikül Sentezinde Kullanılan Maddelerin Listesi

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**
Hidroklorik asit (HCl), %37	Merck
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck
Grafit tozu, %99.99	Sigma-Aldrich
Glukoz oksidaz (Aspergillus niger)	Sigma-Aldrich
Etanol (C_2H_5OH), %99.5	Sigma-Aldrich
Anilin, > %99.5	Sigma-Aldrich
D(+) glukoz	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit (H_2SO_4), %98	Merck
Fosforik asit (H_3PO_4)	Merck
Hidrojen peroksit (H_2O_2), %30	Sigma-Aldrich
Potasyum permanganat ($KMnO_4$), %99	Sigma-Aldrich
3-(aminopropil)trietoksisilan (APTES)	Sigma-Aldrich
Çinko klorür ($ZnCl_2$)	Merck
Üre (CON_2H_4)	Merck
Amonyum hidroksit (NH_4OH)	Merck

Nanopartikül sentezlerinde ve membran uygulamalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında Milli-Q ultra saf su (Millipore) sisteminden elde edilen ultra saf su kullanılmıştır. Çalışmalarda membran yapımında ve membran performans çalışmalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanması için kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Membran Hazırlanmasında ve Uygulamalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**
Hollytex, 3329	Kavon Filter Products Company, New Jersey
Selüloz triasetat (CTA)	Merck
Polisülfon (PSf)	Sigma-Aldrich
2-nitrofenil oktil eter ($C_{11}H_{15}NO_3$), Selectophore, >%99	Fluka
Diklormetan (DCM)	Merck
Dimetil formamid (DMF)	Sigma-Aldrich
Rhodamine B, Microscopy	Merck
Sodyum Klorür (NaCl)	Merck
Potasyum klorür (KCl)	Merck

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonunda, hazırlanan kompozit membranların karakterizasyon işlemlerinde ve çalışma sırasında kullanılan cihazların listesi Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

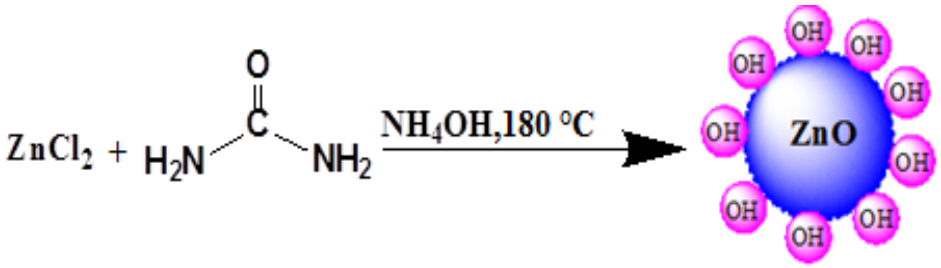
Çizelge 3.3. Kullanılan Cihazlar

Kullanılan Cihazlar	**Temin Edildiği Firma**
Manyetik karıştırıcı	JEIO TECH
Hassas terazi	AND
Mikropipet	Brand
Döngüsel Kaplama (Spin coater)	Laurell(WS-400A-6NPP/LITE model)
Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi	PerkinElmer marka 100 ATR FT-IR
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	EVO-LS 10 modelli (Carl Zeiss, Germany)
Yüzey temas açısı ölçüm cihazı	KSV marka CAM 200
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	Park Sistemleri (XE7 modelli) ve NT-MDT
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(AAS)	Analytik Jena marka ContrAA 300
UV-görünür Bölge Spektrofotometresi	Shimadzu UV-1800
Işık Mikroskobu	Olympus DP70 Mikroskop
Membran Pilot Sistemi	Prozesstechnik GmbH
Homojenizatör	Branson
Sonikatör	Bandelin Sonarex
Vakumlu Etüv	Nüve EV 018

3.3. Nanopartiküllerin Elde Edilmesi

3.3.1. ZnO Nanopartikülün Elde Edilmesi

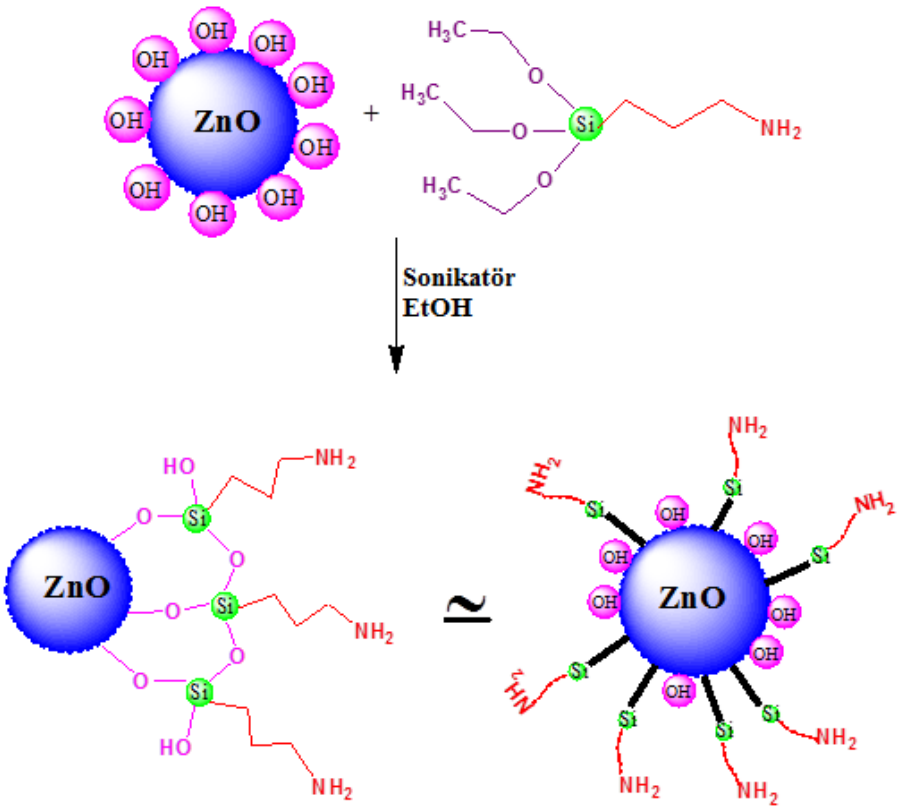
ZnO nanopartikülün sentezi literatürde verilen hidrotermal metoda dayanılarak gerçekleştirilmiştir (Faisal ve ark., 2012). Şekil 3.1.'de ZnO nanopartikül sentezinin şematik gösterimin de görüldüğü gibi $ZnCl_2$ (1.36 g) ve ure (2.40 g) alınarak 100.0 mL ultra saf suda oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır ve karışım çözeltisine NH_4OH çözeltisinden damla damla ilave edilerek çözeltinin pH'sı 10.2'ye ayarlanmıştır. Son çözelti bir teflon otoklav hücresine konularak 180.0 °C'de 9 saat bekletilmiştir. Elde edilen beyaz renkli çökelek oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır ve sonra çökelek süzülerek su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılarak, kuruyan ZnO nanopartikülleri kalsinize işlemi için 400.0 °C'de 5 saat bekletilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrotermal metot ile ZnO NPs sentezi şematik gösteri

3.3.1.1. ZnO Nanopartiküllerin Fonksiyonlandırılması

ZnO nanopartiküllerin kalsinize işlemi tamamlandıktan sonra malzemenin bulunduğu ortamda absorpladığı sudan kurtulmak için 120 °C'de 24 saat fırında bekletilmiştir. Daha sonra 0.6 g ZnO nanopartikül alınarak 30 mL saf etanol içersinde 30 dakika sonikatörde bekletilmiştir. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi karışıma 0.12 mL 3-(aminopropil)triethoksisilan (APTES) ilave edilerek 30 dakika su-buz banyosunda homojenizatör yardımıyla karışması sağlanmıştır. Son olarak süspansiyon halindeki çözelti karışımı süzülerek etanol ve su ile fazla miktarda, reaksiyona girmeyen APTES'in uzaklaştırılması için yıkama işlemi yapılmıştır. Katı haldeki m-ZnO (modifiye ZnO nanopartikül) daha sonra 60 °C'de 24 saatten fazla kurumaya bırakılmıştır (Abdolmaleki ve ark., 2011).

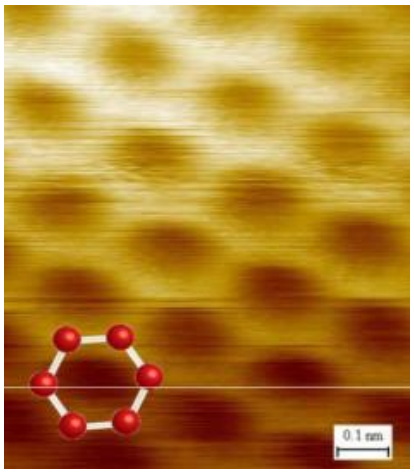


Şekil 3.2. ZnO nanopartiküllerin 3-(aminopropil)triethoksisilan (APTES) ile yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi

3.3.2. Grafen Oksitin Elde Edilmesi

Literatürde "Hummers metodu" olarak bilinen yönteme göre grafitten grafen oksitin (GO) sentezi Hummers ve Offeman (1958) tarafından rapor edilmiştir. Yöntemde; Grafit (3.0 g) ve $NaNO_3$ (1.5 g) karışımına konsantre H_2SO_4 (69.0 mL) ilave ederek 0°C de karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma yavaş yavaş $KMnO_4$ (9.0 g) ilave edilmesiyle sıcaklık 20°C'ye çıkmıştır. Karışımın sıcaklığı 35°C'ye çıkarılarak 30 dakika karıştırılmış ve üzerine yavaşça su (138 mL) ilave edilmesiyle sıcaklık 98°C'ye çıkarılarak 15 dakika bekletilmiştir. Daha sonra reaksiyon sıcaklığı düşürülerek soğutulmuştur. Karışıma su (420 mL) ve %30 H_2O_2 (3.0 mL) ilave edilmiş ve reaksiyon ortamının sıcaklığının tekrar yükseldiği görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının düşmesi için soğutma işlemi yapılmış ve karışım daha sonra süzülerek 4000 rpm'de 4 saat santifürüjlenmiş, üstte kalan sıvı dekantasyon yoluyla atılmıştır. Bu işlemden sonra sırasıyla 200 mL su, 200 mL %30'luk HCl ve 200 mL etanol ile birkaç kez yıkama işlemi yapılıp süzülmüş ve tekrar tekrar santifürüjlenip üstte kalan sıvı dekantasyon ile

ayrılmıştır. Sonuçta 1.2 g katı GO elde edilmiştir. Elde edilen grafenin TEM görüntüsü Şekil 3.3.'de görülmektedir.

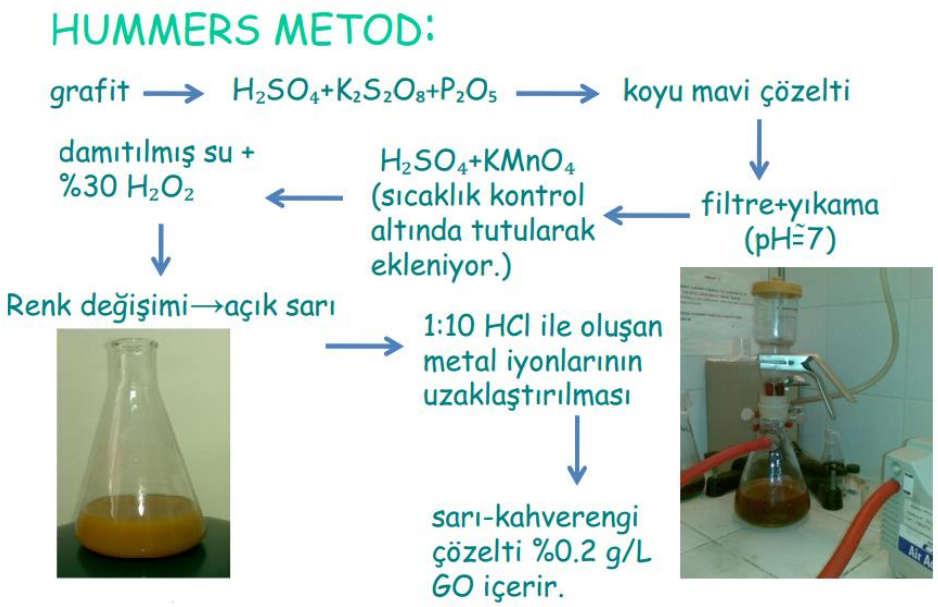


Şekil 3.3. Grafenin TEM görüntüsü (Tung ve ark., 2009)

Hummers metodu ile sentezlenen grafit oksit tabakaları hidrazinle etkileştirilerek, grafit oksitin üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar indirgenmiştir. Sadece grafen tabakasının kenarlarında bulunan karboksilik asit ve alkol türevleri kalmış olup, bu gruplar kolay kıvrılan ve dönen yapının düzlemde sabit kalmasının kolaylaştırdığından sistemi kullanım açısından avantajlı kılmaktadır. Ayrıca bu fonksiyonel gruplar karbon atomuna göre daha büyük gruplar olduğundan (-COOH ve -OH) grafen tabakaları arası mesafeyi açarak, birbirlerinden ayrılmasını kolaylaştırmıştır (Tung ve ark., 2009).

Şekil 3.4.'de görüleceği gibi Hummers metodunu geliştirilerek farklı sentez yöntemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan geliştirilmiş yöntemde ise; grafit tozu (3.0 g) ve $KMnO_4$ (18.0 g) alınarak bu karışıma 9:1 oranında konsantre H_2SO_4/H_3PO_4 (360:40 mL) karışımı ilave edilmiştir ve 35-40 °C bir sıcaklık oluşumuyla reaksiyon başlamıştır. Karışım 12 saat 50 °C'de karıştırılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra bir tuz-buz banyosu hazırlanır ve reaksiyon kabına %30 H_2O_2 (3.0 mL) ilave edilmiştir. Karışım daha sonra süzülüp 4000 rpm'de 4 saat santifürüjlenerek üstte kalan sıvı dekantasyon yoluyla atılmıştır. Bu işlemden sonra sırasıyla 200 mL su, 200 mL %30'luk HCl ve 200 mL etanol ile birkaç kez yıkama işlemi yapılıp süzülmüştür ve tekrar tekrar santifürüjlenip üstte kalan sıvı dekantasyon ile ayrılmıştır. Çoklu yıkama işleminden sonra 200 mL eter ile karışım koagüle edilmiş ve 0.45 μm'lik gözenek boyutuna sahip PTFE membrandan

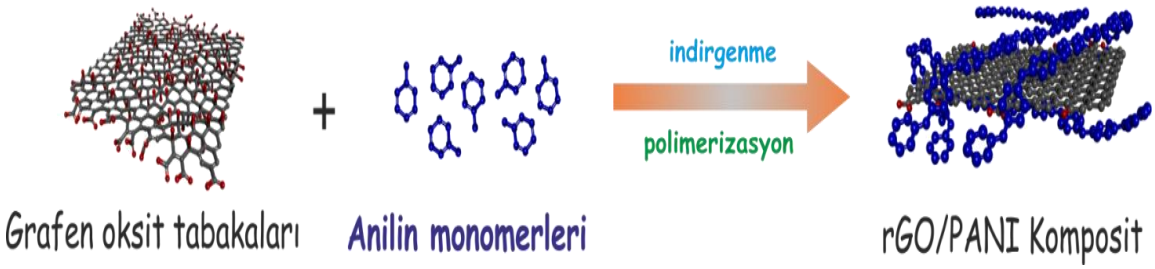
geçirilmiştir. Elde edilen katı geceboyu oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur. Bu geliştirilmiş metot ile 5.8 g ürün elde edilmiştir (Marcano ve ark., 2010).



Şekil 3.4. Geliştirilmiş Hummers metoduna göre GO sentezi

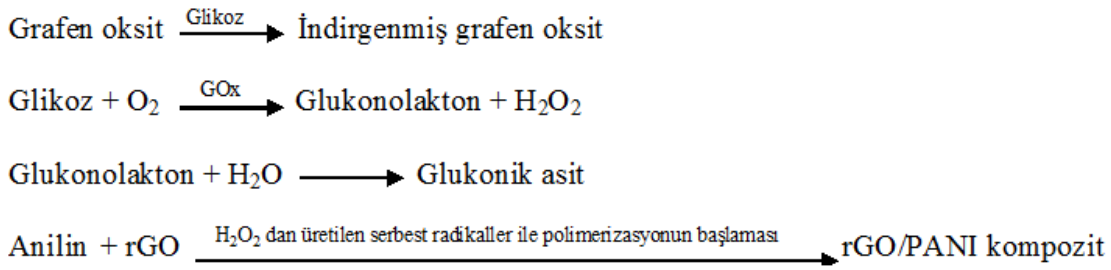
3.3.2.1. Grafen Oksitin Fonksiyonlandırılması

Grafen oksitin elde edilmesinde geliştirilmiş metodun Hummers metoduna göre basit protokol, daha yüksek verim, hazırlanması sırasında herhangi bir toksik gaz çıkışı olmaması ve kolay modifikasyon yapılması gibi bazı avantajları bulunmaktadır. Şekil 3.5.'de rGO/PANI kompoziti eldesinde; 20 mL GO (1 mg/mL) sulu süspansiyon halde bir balona alınarak 30 dakika 4°C' de sonikatörde bekletilmiştir. Daha sonra glikoz (40 mM) ve anilin (300 mM) bu süspansiyon çözeltisine ilave edilmiş ve 0.05 M asetat/fosfat tampon çözelti kullanarak pH 6'da 72 saat karıştırılmıştır. Son olarak elde edilen ürün 0.2 µm gözenek boyutuna sahip 25 mm'lik selüloz membrandan süzülmüştür. Elde edilen ürün sırasıyla saf su (5×20 mL) ve metanol (5×20 mL) ile yıkanarak vakumlu etüvde 50 °C'de kurutulmuştur.



Şekil 3.5. rGO/PANI Nanokompozit Eldesi

Grafen oksit tabakalar üzerinde anilinin polimerizasyonunu 4 temel madde ile açıklanabilir; anilin: polimerizasyon monomeri; GOx: H_2O_2 üreten enzim; glikoz: grafen oksiti indirgeyen ajan (GO); Çözünmüş oksijen: GOx için oksitleyici. Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibi açıklanabilir; Glikoz grafen oksiti indirger, Glikoz çözünmüş oksijen ve GOx ile H_2O_2 ve glukonolakton üretir. Çözeltinin pH değeri azaldığı ve H_2O_2 arttığı için çözelti içersinde glukonik asit halinde oluşturulduğu unutulmamalıdır. Böylece, pH'nın lokal halde azalması ve H_2O_2 varlığı ile rGO tabakalar üzerinde anilinin polimerizasyonu (rGO/PANI) için optimal koşullar sağlanmıştır (Marcano ve ark., 2010; Kausaite ve ark., 2009).



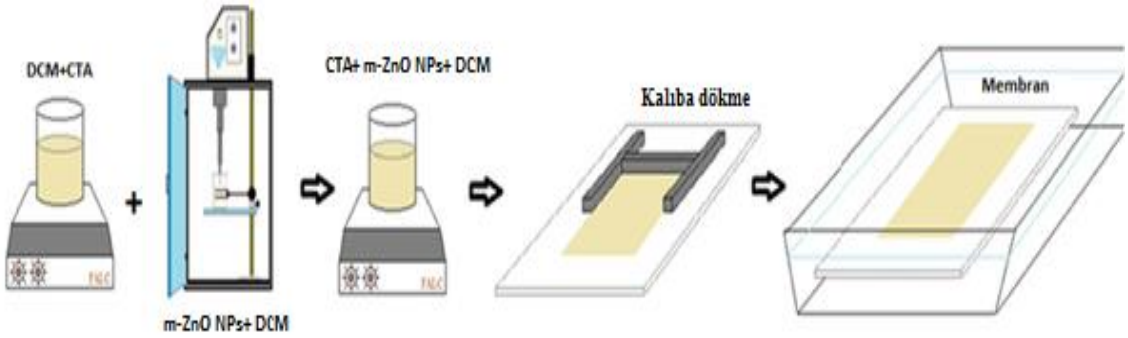
3.4. Kompozit Membran Hazırlanması

Membran hazırlama tekniklerinden çözücü buharlaştırma yoluyla polimer çöktürme ve faz inversiyon teknikleri kullanılarak iki farklı tipte membran hazırlanmıştır.

3.4.1. CTA/ZnO ve CTA/m-ZnO Kompozit Membran Hazırlanması

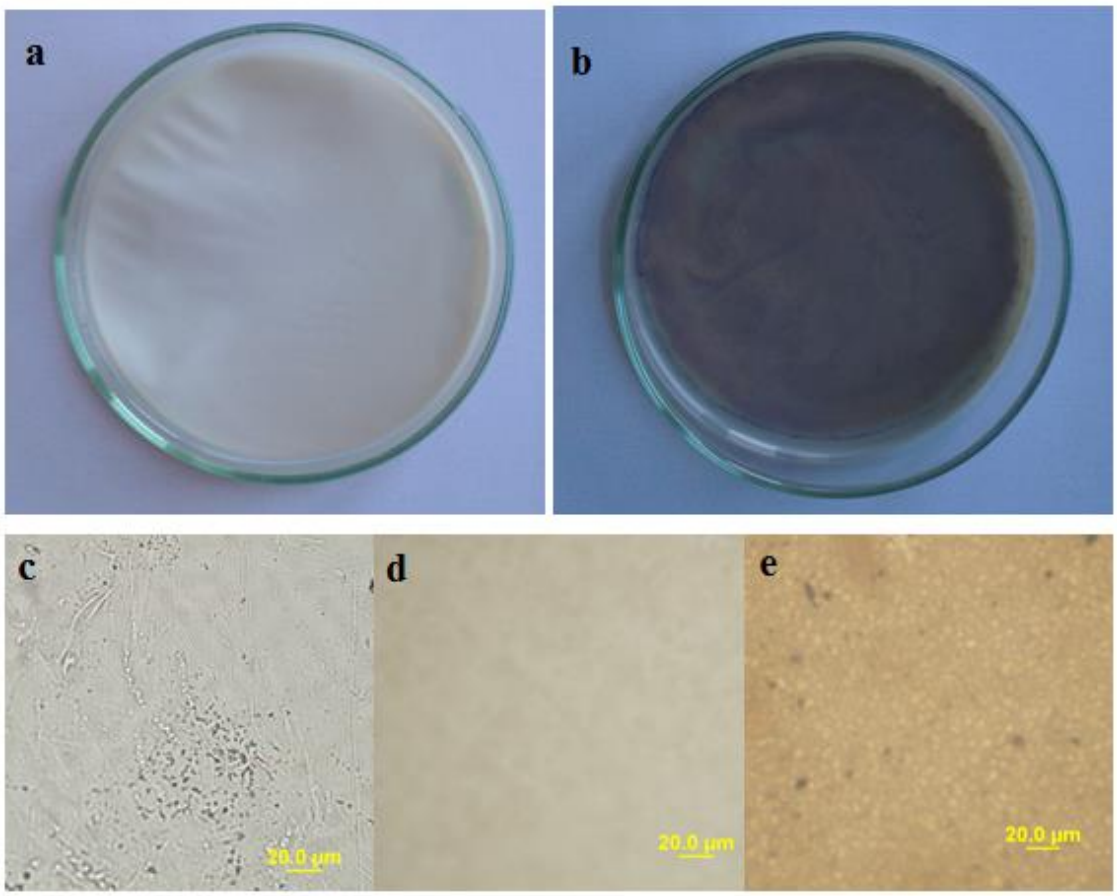
İlk önce ZnO ve m-ZnO nanopartikülleri 120 °C'de 24 saat fırında kurutma işlemine tabi tutarak absorplanan su uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmada nanopartikül içerikli selüloz triasetat (CTA) membranları çözücü buharlaştırma yolu ile hazırlanmıştır. CTA (200 mg) alınarak 20 mL diklorometan (DCM) içerisinde homojen bir şekilde çözünmesi için manyetik karıştırıcı üzerinde 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 0.3 mL plastikleştirici olan 2- nitrofeniloktil eter (2-NPOE) 5 mL DCM içersinde dağıtılarak karışıma ilave edilmiştir. Elde edilen karışıma farklı miktarlarda ZnO ve m-ZnO ilave ederek 30 dakika çözeltinin homojen bir şekilde karışması sağlanmıştır. Membran kalıbı olarak şeçilen 5.5 cm çapındaki cam plakaya (petri kaplarına) çözelti dökme işlemi gerçekleştirilerek gece boyunca DCM'nın uzaklaşması sağlanmıştır. Şekil

3.6.'da nanopartikül içerikli CTA membran hazırlanmasının şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3.6. PIM hazılanmasının şematik gösterimi

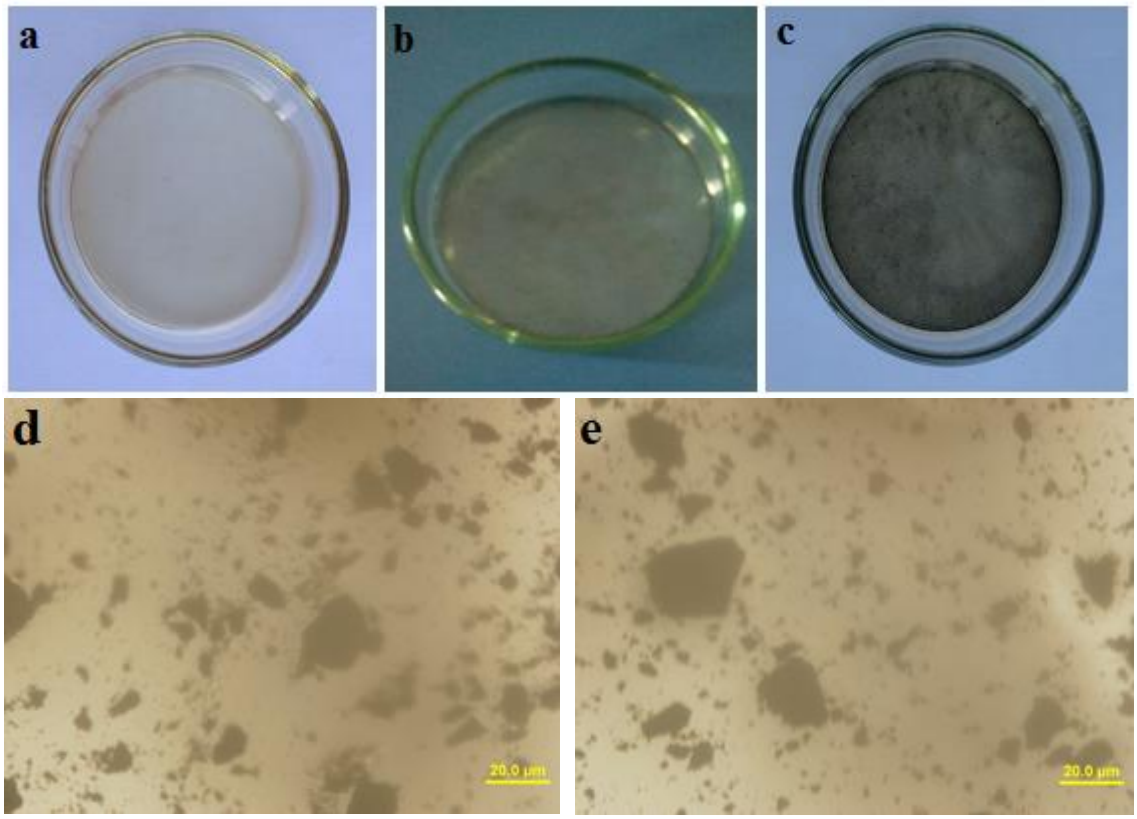
Son olarak su banyosu içersinde bir saat bekletilerek elde edilen nanopartikül içerikli membran cam plaka yüzeyinden ayrılmıştır (Kebiche-Senhadji ve ark., 2008; Yılmaz ve ark., 2011). Elde edilen CTA/ZnO ve CTA/m-ZnO kompozit membranların dijital ve ışık mikroskobundaki görüntüleri Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.7. (a) CTA/ZnO, (b) CTA/m-ZnO kompozit membranların dijital görüntüleri (c) CTA, (d) CTA/ZnO, (e) CTA/m-ZnO kompozit membranların ışık mikroskobu görüntüleri

3.4.2. CTA/rGO ve CTA/rGO-PANI Kompozit Membran Hazırlanması

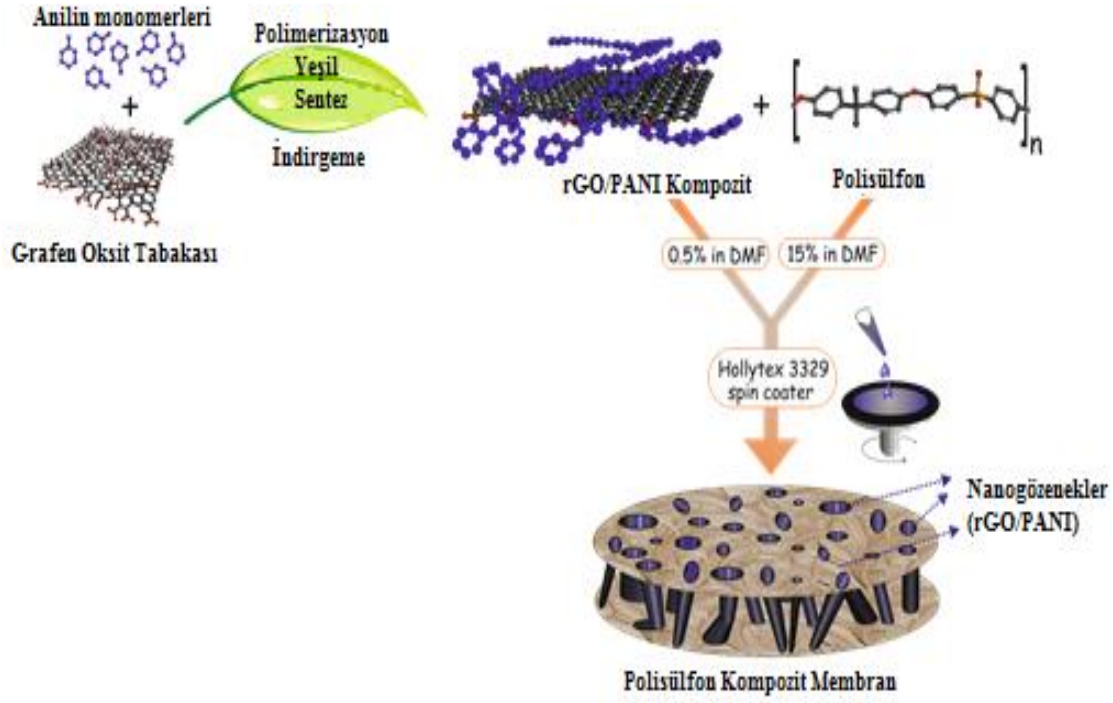
rGO ve rGO/PANI nanopartikül içerikli selüloz triasetat (CTA) membranları çözücü buharlaştırma yoluyla hazırlanmıştır. CTA (200 mg) alınarak 20 mL diklorometan (DCM) içerisinde homojen bir şekilde çözünmesi için manyetik karıştırıcı üzerinde 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 0.3 mL plastikleştirici olan 2- nitrofeniloktil eter (2-NPOE) 5 mL DCM içersinde dağıtılarak karışıma ilave edilmiştir. Elde edilen karışıma farklı miktarlarda rGO ve rGO/PANI ilave ederek 30 dakika çözeltinin homojen bir şekilde dağılması için homojenizatörde farklı güçlerde sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Membran kalıbı olarak şeçilen 5.5 cm çapındaki cam plakaya (petri kaplarına) çözelti dökme işlemi gerçekleştirilerek gece boyunca DCM'nın uzaklaşması sağlanmıştır. Son olarak su banyosu içersinde bir saat bekletilerek elde edilen nanopartikül içerikli membran cam plaka yüzeyinden ayrılmıştır. Elde edilen CTA, CTA-rGO ve CTA-rGO/PANI kompozit membranların dijital ve ışık mikroskobundaki görüntüleri Şekil 3.8.'de verilmiştir.



Şekil 3.8. (a) CTA (b) CTA/rGO ve (c) CTA/rGO-PANI kompozit membranların dijital görüntüleri (d) CTA-rGO, (e) CTA-rGO/PANI kompozit membranların ışık mikroskobu görüntüleri

3.4.3. PSf-rGO ve PSf-rGO/PANI Kompozit Membran Hazırlanması

Arslan ve ark., (2009) polisülfon tabanlı destek maddesi üstüne oluşturulan su ile çöktürme tekniğini kullanarak kompozit membran hazırlamışlardır. Homojen bir polimer (PSf) çözeltisi hazırlamak için ağırlıkça %15 olacak şekilde DMF içersinde 12 saat boyunca manyetik karıştırıca karıştırılmıştır. Bu polimer çözeltisine ağırlıkça % 0.5 rGO ve rGO/PANI içerecek şekilde 5 mL DMF içersinde homojenizatör yardımıyla homojen bir şekilde dağıtılarak polimer çözeltisine ilave edilmiştir. Daha sonra polimer çözeltisi içersinde nanopartiküllerin homojen bir şekilde dağılabilmesi için 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım çözeltisi dokuma olmayan kumaş destek maddesi (Hollytex 3329) üzerine döner kaplama cihazı (spin coater) yardımı ile kaplanmıştır. Spin coater ile kaplama yapılırken 6 mL karışım çözeltisi kullanılmıştır ve 300 rpm de 15 saniye kaplama işlemi tamamlanmıştır. Sonra faz inversiyon olayı başlatılarak polimerin çökmesini sağlamak için oda sıcaklığında su banyosuna daldırılarak 5 dakika bekletilmiştir (Paez-Hernandez ve ark., 2009). Membranın hazırlanışının şematik gösterimi Şekil 3.9.'da görülmektedir.



Şekil 3.9. PSf-rGO/PANI Kompozit membran hazırlamanın şematik gösterimi (Akin ve ark., 2014)

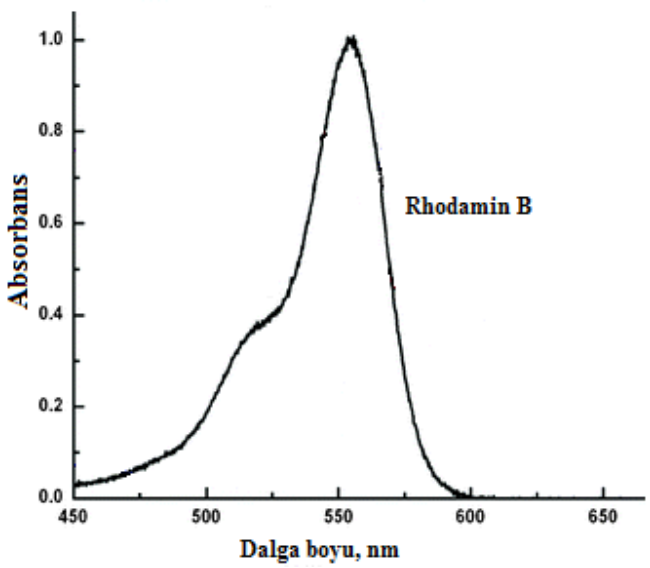
3.4.4. PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO Kompozit Membran Hazırlanması

PSf-rGO ve PSf-rGO/PANI kompozit membran hazırlamasında olduğu gibi polisülfon tabanlı destek maddesi üstüne oluşturulan su ile çöktürme tekniğini kullanarak PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranları hazırlanmıştır. Homojen bir polimer (PSf) çözeltisi hazırlamak için ağırlıkça %15 olacak şekilde DMF içersinde 12 saat boyunca manyetik karıştırıca karıştırılmıştır. Bu polimer çözeltisine ağırlıkça farklı oranlarda ZnO ve m-ZnO içerek şekilde 5 mL DMF içersinde homojenizatör yardımıyla homojen bir şekilde dağıtılarak polimer çözeltisine ilave edilmiştir. Daha sonra polimer çözeltisi içersinde nanopartiküllerin homojen bir şekilde dağılabilmesi için 24 saat boyunca karıştırılır. Karışım çözeltisi dokuma olmayan kumaş destek maddesi (Hollytex 3329) üzerine döner kaplama cihazı (spin coater) yardımı ile kaplanmıştır. Spin coater ile kaplama yapılırken 6 mL karışım çözeltisi kullanılmıştır ve 300 rpm de 15 saniye kaplama işlemi tamamlanmıştır (Akin ve ark., 2014). Sonra faz inversiyon olayı başlatılarak polimerin çökmesini sağlamak için oda sıcaklığında su banyosuna daldırılarak 5 dakika bekletilmiştir (Arslan ve ark., 2009).

3.5. Optik ve Yapısal Analiz Yöntemleri

3.5.1. UV-görünür Bölge Absorpsiyon Tekniği

Taşıma çalışmalarında boyar madde konsantrasyonunun belirlenmesi için UV spektrofotometre (Shimadzu UV-1800, JAPAN) kullanılmıştır. İlk önce kullanılan boyar maddenin (Rhodamin B) maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu belirlenmesi için 250-1100 nm arası tarama yapılmıştır. Şekil 3.10.'da görüldüğü gibi Rhodamin B için 550 nm maksimum dalga boyu olarak belirlenmiştir. Transport çalışmalarında her parametre için ayrı ayrı kalibrasyon grafiği çıkartılmamıştır. Alınan ölçümlerde belli aralıkta pH'ya göre Rhodamin B'deki değişikliklerden kaynaklı azalmalar dikkate alınarak 550 nm'deki absorbans kullanılmıştır. Her parametre de başlangıç konsantrasyonu ve başlangıç çözeltileri arasında dönüşüm yapılarak hesaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10. Rhodamin B'nin UV spektrumu

3.5.2. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) Tekniği

Atomik Kuvvet Mikroskobu malzemenin yüzeyini atom inceliğinde bir konsol (cantilever) ile tarar. Konsol yüzey üzerinde hareket ettikçe, konsoldaki eksenindeki farklı haraketler laser demetleri yardımıyla belirlenir. Özellikle nanopartiküller katkılanması ile oluşturulan ince filmler ve membranların yüzey yapıları, yapışma, sürtünme ve faz farklılığı ölçümlerini belirlemede kullanılır bu sayede de malzemenin yüzey kaplamasının kalitesi hakkında da bilgiler elde edilmektedir. Ayrıca polimer karışımında iki fazlı yapıları tanımlama, yüksek çözünürlükte yüzeyde kirleticilerin belirlenmesinde ve nanopartikülün büyüklüğü hakkında bilgi edinmek mümkündür. Ancak bunun için uygun uç (tip) kullanılması gerekmektedir. Hazırlanan membranların AFM görüntüleri iki farklı cihazda alınmıştır. Bu işlem; Park Sistemleri (XE7 modelli) ve NT-MDT (Solver Pro modelli) AFM cihazları kullanılarak 5 μm×5 μm ve 10 μm×10 μm'lik bir alanda sırasıyla 1 Hz ve 2 kHz tarama hızlarında vurma-dokunma modunda (tapping mode) üç farklı yerden görüntüleri alınarak pürüzlülük (roughness, Ra) parametresi belirlenmiştir.

3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Membranın gözenek yapısının karakterize edilmesi için bir dizi yöntem mevcuttur. Bunlar arasında SEM en çok kullanılan yöntemlerden birisi olup yüzeylerin iki boyutlu görüntülerini sağlamaktadır. SEM ile yüzey görüntüleme sisteminde yüzeyin

iletkenliği arttırmak için genellikle Au ve Mo gibi metaller kullanılarak kaplama yapılır. Yapılan metal kaplama gözenek çaplarının tespitinde göz ardı edilir. Gözenek çapının ve gözenek şeklinin kaplama oranı, kaplama süresi ile değiştiği görülmüştür. Kaplama gözenek boyutunu azaltabilir böylece gözenek şekli genellikle silindir şeklindedir ama huni değildir. Ayrıca uygulanan elektron ışını ile membran ve ince film yüzeyinde bozunmalar ve değişiklikler gözlenebilmektedir. SEM görüntüleri çok sayıda bütünleşik yüzeyi olan asimetrik membran ve ince film kompozit membran kesit yapısını göstermek içinde kullanılmıştır (Khulbe ve ark., 2008).

Membranın kesit görüntülerini almak için membranı hazırlamada bir jilet, mikrotom alma, kesme, dilimleme, ve fraksiyon gibi birçok yöntem kullanılır. Kesme işlemi oda sıcaklığında sıvı azot içinde yapılabilir. Sıvı azot ile yapılan kırma işlemi SEM, TEM ve AFM ile kesit görüntüsü alma işleminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Hazırlamış olduğumuz kompozit membranların SEM ve kesit görüntülerini EVO-LS 10 modelli (Carl Zeiss, Germany) taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Bu görüntüleme işleminde membranlar bir jilet yardımıyla kesilerek ve membran yüzeyinin iletkenliğini arttırmak için Au ile kaplama işlemi yapılarak membran numuneleri hazırlanmıştır.

3.5.4. Yüzey Temas Açısı Ölçüm Tekniği

Bir sıvı damlası bir yüzeye temas ettiğinde sıvı damlasındaki moleküler kuvvetler ile damla ve yüzey arasındaki moleküler kuvvetlerin büyüklük farkına bağlı olarak sıvı damlası belli bir şekil alır. Bir başka deyişle damla şekli, sıvının yüzey geriliminin, sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur. Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Hazırlamış olduğumuz membranların yüzey temas açısı ölçümlerinde KSV CAM 200 cihazı kullanılmıştır. Temas açısının yanında yüzey gerilimi, ara yüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri; ıslanabilirlik, sıvı emilimi, sıvıyı yüzeyde tutma, sıvı yayılması, yüzey temizliği, yüzeyin pH değeri, yüzey heterojenliği, emülsiyon kararlığı vb. gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar ve piyasada gonyometre olarakta bilinmektedir.

Temas açısı ölçümleri, her bir kompozit malzeme ile ilgili üç farklı noktaları ortalama bir değer olarak alınmıştır. Hazırlanan kompozit malzemelerin temas açısını ölçmek için sabit damlası yöntemi kullanılmıştır. Temas açısı, yüzey üzerine

yerleştirilen 0.10 mL'lik bir şırınga vasıtasıyla yüzeye 4 µL su damlatılarak yatay bir ışın karşılaştırıcı ile ölçülmüştür. Görüntüler görüntüleme sistemi tarafından kaydedilmiştir. Bu görüntülerin temas açıları statik temas açıları hesaplama yazılımı ile hesaplanmıştır (Akın ve ark., 2014).

3.5.5. Termal Gravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA); kütle değişiklik, sıcaklık ve sıcaklık değişimi gibi üç ölçümün yüksek hassasiyet derecesine dayanır. TGA; ekipman olarak programlanabilir bir fırın, numunenin konulacağı alümina kroze ve numune ağırlığını ölçen hassas terazi tavalı dengede kalabilen bir rod'dan oluşur. Fırın sabit bir ısıtma oranında zamanla kütle kaybı elde etmek için ısıtılması için programlanabilir. TGA'da zamanla sıcaklık arttıkça numunenin çeşitli bileşenleri de bozulur ve ortaya çıkan kütle değişimi ağırlık yüzdesi ölçülebilir. Sonuçlar Y ekseni X ekseni ve kütle kaybı sıcaklığın ile çizilir. Veri eğrisi düzeltme kullanılarak ayarlanabilir ve ilk türevleri genellikle de daha derinlemesine yorumların için çekim noktaları belirlemek için çizilir. Numunenin çeşitli bileşenlerin bozulmasıyla ortaya çıkan gaz ortamdan Ar gazı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Elde edilen nanopartiküllerin TGA analizleri için; 10-15 mg numune alınarak, 20-1200 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dakika ısıtma artışı (rampası) ve argon atmosferi altında (gaz akış oranı 20 mL/dakika) Setaram termal gravimetrik analiz (Fransa) cihazı kullanılmıştır.

3.5.6. FT-IR Spektroskopisi Tekniği

Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. Bu tarz cihazların çalışma prensibine göre kızılötesi ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorbe edilmektedir ve ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu tarz cihazlarda her dalga boyunu ayrı ayrı taramaya ihtiyaç olmadan birkaç saniye içinde hızlı bir şekilde spektrumlar kaydedilir ve yarık ya da prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda sinyal/gürültü oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre oldukça yüksek olduğu için absorpsiyon bantları net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir. Bu teknik ile moleküler bağ karakterizasyonları yapılabilir. Böylece numunedeki bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar

belirlenebilir. Numunedeki bağların durumu, bağlanma yerleri, metal oksit bağlar ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı gibi numune yapısı ile ilgili bilgi verir. Çalışmada elde edilmiş nanopartiküllerin ve yapılan fonksiyonelleştirme işlemlerinden sonraki yapısal değişiklikleri ortaya koymak için 550 and 4000 cm^{-1} aralığında PerkinElmer 100 ATR FT-IR cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

3.5.7. Partikül Boyutu Analizi

Hazırlanan nanopartiküllerin partikül boyutu dağılımını görmek için partikül boyutu analizörü (DLS-Brookhaven Instruments) kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutu ölçümünde numunenin nasıl hazırlanacağı en önemli noktadır. Genellikle maksimum oran olarak çözelti içersinde ağırlıkça %10 katı madde içerecek şekilde sınırlanabilir. Katı numunenin seyreltilme işleminde genellikle su, metanol ve toluen gibi sıvılar kullanılırken seyreltme çözeltisi içersinde 10 mM KNO_3 tuzu içermelidir. Deiyonize su ile yapılan ölçümlerde parçacıklar arasında elektrostatik etkileşim 2-10 nm den daha büyük olacaktır. Bu elektrostatik etkileşimi en aza indirmek için bir tuz (KNO_3) kullanılır. Oluşacak ters etkileşim (şarj) uzun süreli taramalarda parçacık etrafında yoğunlaşacaktır. Tuz olarak NaCl kullanılabilir ancak klor iyonları çok agresiftir ve partiküllerle tepkimeye girmesede parçacıkları yüzeye absorbe edebilir. 10 mM KNO_3 konsantrasyonu parçacıklarının tüm konsantrasyonları için idealdir. Hazırlanan partiküllerden 1 mg/mL olacak şekilde KNO_3 içersinde çözeltileri hazırlanarak homojen bir şekilde dağılması için sonikatörde 30 dakika bekletildikten sonra 3 tekrar ile analiz edilmiştir.

3.5.8. Işık Mikroskobu Tekniği

Hazırlanmış olan CTA tabanlı kompozit membranların faz inversiyon yönteminden kaynaklı yapısal değişikleri görmek için Olympus DP70 cihazı kullanarak optik görüntüleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Görüntüleme işleminden önce numuneye uygulanacak bazı adımlar vardır. Bunlar; incelenmek istenen örneğin yüzeyine metanol uygulanır. Metanol, havadaki suyu emeceğinden ötürü kuru olan membran yüzeyindeki gözenekleri açacaktır, beş dakika bekletildikten sonra metanol numune üzerinden azot gazı yollanarak temizlenir. Daha sonra metanol tekrar uygulanarak hava ile kuruması beklendikten sonra görüntüleme işlemi yapılmıştır.

3.5.9. Atomik Absorpsiyon Spekrometresi (AAS)

Hazırlanan kompozit membranların geçirgenlik çalışmalarında tuz reddetme kapasitelerinin belirlenmesinde Na miktarının tespiti ContrAA 300 modelli (Analytik Jena) atomik absorpsiyon spektroskopisinde 588,99 nm dalga boyunda ölçümleri alınarak bulunmuştur. Ölçümler sırasında 1000 mg/L Na standart (Merck) kullanılarak 0.1-10 mg/L aralığında beş farklı standart çözeltisi hazırlanarak kalibrasyon yapılmıştır. Numunelerde kalibrasyon aralığına düşecek şekilde gerekli seyreltmeler yapılarak ölçümler alınmıştır.

3.6. Kompozit Membran Uygulamaları

Farklı tipte hazırlanmış olan kompozit membranların performanslarını ölçmek için boyar madde taşınımı ve saf su ile tuz geçirgenlik çalışmaları yapılmıştır.

3.6.1. Taşıma Çalışmaları

Taşıma çalışmaları Şekil 3.11.'de görüldüğü gibi iki ayrılabilir teflon odacıklardan oluşan bir hücre kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen CTA tabanlı kompozit membranlar teflon odacıkları arasına sızdırmayı önlemek için iki kavuçuk conta kullanılarak yerleştirilmiş ve vidalar ile sıkıştırılmıştır. Teflon odacıkları besleme ve alıcı faz olarak iki bölmeden oluşmaktadır ve herbirinde çalışma hacmi 40 mL'dir. Hem besleme hem de alıcı fazda karıştırma hızları sabit ve 350 rpm'dir. Tüm deneyler 25±1 ^{o}C'de ve 7.0 cm^{2} etkin membran aralığında yapılmıştır (Yılmaz ve ark., 2011).



Şekil 3.11. Teflon hücre

Membran performansını belirlemek için boyar madde (Rhodamin B) ile taşıma çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada; besleme fazının konsantrasyonu, besleme fazının pH, alıcı faz konsantrasyonu, taşıyıcı madde konsantrasyonu, transport süresi ve karıştırma hızı gibi parametreler araştırılmıştır.

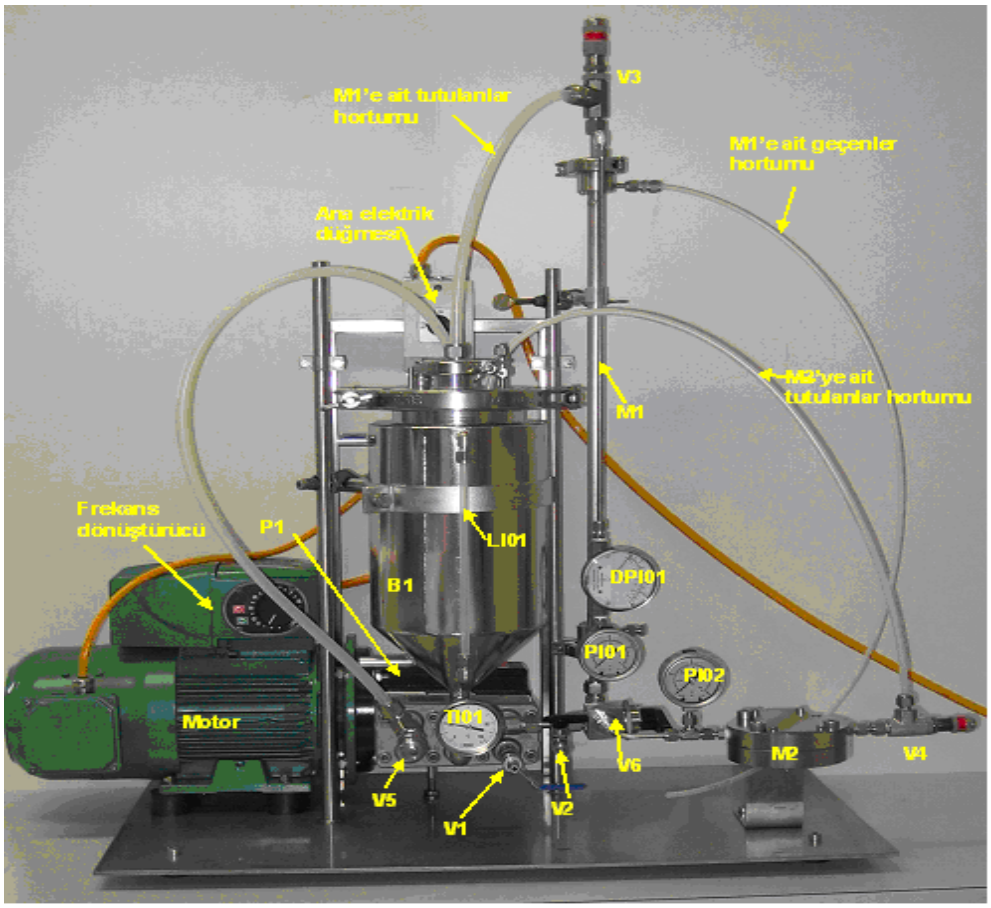
Tüm parametrelerin etkisi için hesaplanan % Taşınım (% T) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Taşınım (\%)} = 100 \cdot \left(\frac{C_s}{C_o} \right)$$

Burada C_s bir t zamanındaki alıcı fazdaki Rhodamin B (RB) konsantrasyonu ve C_o başlangıçtaki besleme fazındaki RB konsantrasyonudur. RB konsantrasyonunu tespit etmek için 1 mL'lik örnekler taşıma süresi boyunca hem besleme fazından hem de alıcı fazdan periyodik olarak alınan numuneler içindeki boyar madde konsantrasyonu UV spektrofotometresi ile analiz edilmiştir.

3.6.2. Geçirgenlik Çalışmaları

Hazırlanan membranların geçirgenlik çalışmalarında Şekil 3.12.'da Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.12. Prozesstechnik GmbH pres masaüstü membran pilot sisteminin genel görünümü

M1: Membran muhafazası, her ikisi için: 1812 spiral sarımlı membran; 0,27 m^2; max basınç: 40 bar Ø10mm borulu seramik membran; 0,022 m^2; max pressure: 10 bar

M2: Düz tabaka membran diskler Ø75mm; 28 cm2 için membran muhafazası

B1: Isıtma/soğutma ceketi ile besleme tankı, 5L kapasite

P1: Frekans dönüştürücü ile kontrol edilen diyafram pompası. Akış aralığı: 1,8-12 L/dk (= 15 – 100% ayarlama düğmesi üzerinde). Basınç aralığı: max. 40 bar

V1: Boşaltma valfi, pompa girişi

V2: Boşaltma valfi, pompa çıkışı

V3: M1 modülü için basınç ayarlama valfi

V4: basınç ayarlama valfi

V5: Yaylı valf. Burada güvenlik valfi olarak düzenlenmiştir, belli bir basınç değeri aşıldığı zaman açılır. Gönderimden önce 40 bar basınca ayarlanmıştır

V6: Hangi membran muhafazasının kullanılacağını seçmek için üç yollu valf

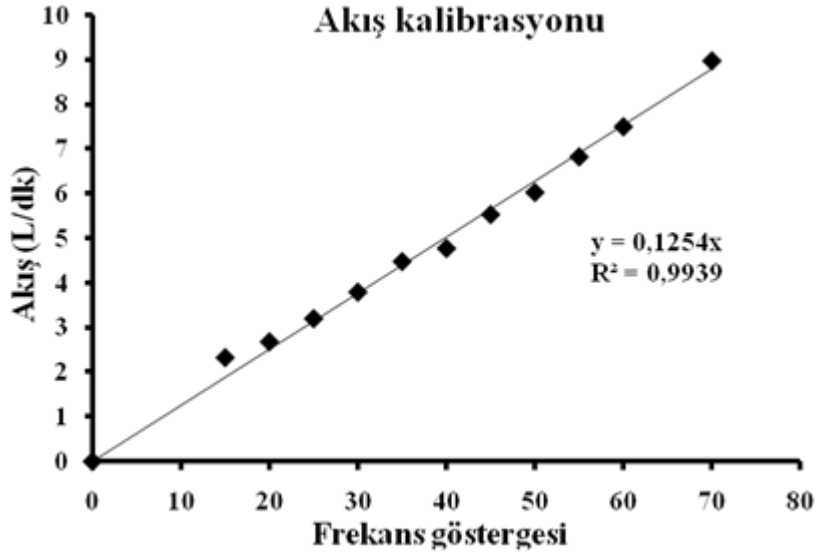
PI01 PI02: Basınç ölçer, 0 – 40bar, gliserin ile doldurulmuş

DPI01: M1 membran modülünün girişi ve çıkışı arasındaki diferansiyel basınç göstergesi

LI01: Besleme tankı seviye göstergesi

TI01: Sıcaklık göstergesi 0 – 100°C

İlk önce pilot tesisin akış kalibrasyonu yapılmıştır. Bu işlem, besleme tankına su doldurularak frekans dönüştürücünün (pompanın motor gücü göstergesi) çeşitli değerlere ayarlanması (15-70) ve bu değerlerde akış hızlarının ölçülmesi ile yapılmıştır. Akış hızı birim zamanda toplanan hacim miktarı tespit edilerek bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.13.'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Pilot tesis frekans göstergesi akış hızı kalibrasyon grafiği

Geçirgenlik çalışmalarında saf su akısı ve tuz reddetme oranı araştırılmıştır. Denemeler oda sıcaklığında (25±3 °C) sıcaklık sabit tutularak yapılmıştır. Besleme çözeltisinin konsantrasyonunu sabit tutmak için hem konsantre (retenteate) hem de süzüntü (permeate) besleme tankına geri döndürülmüştür. İşlem her denemede 1-6 saat arasında sürdürülmüştür. M2 modülü için 2,5 L uygulama hacmine sahip olan besleme tankına 2 L besleme çözeltisi alınmıştır. Membran 7,5 cm çapında dairesel olarak kesilerek M2 ye yerleştirilmiştir ve 4-20 bar aralığında farklı basınçlar uygulanarak birer saat arayla hem süzüntüden hem de beslemeden (feed) 10'ar mL numune alınarak tuz reddetme oranının belirlenmesinde Na konsantrasyonu ContrAA 300 cihazı ile tespit edilmiştir.

Tüm parametrelerin etkisi için hesaplayacağımız % Reddetme (Rejection) katsayısı (% R) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) x100$$

Bu formülde;

%R: % Reddetme (Rejection)

C_p: Süzüntüdeki (permeate) sodyum konsantrasyonu

C_f: Beslemedeki (feed) sodyum konsantrasyonunu ifade etmektedir.

3.7. Gözeneklilik ve Gözenek Boyutu

Membranlarda gözeneklilik oldukça önemli bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Gözeneklilik (ε) hesaplamasında gravimetrik metod kullanılarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Vatanpour ve ark., 2012).

$$\varepsilon = (\omega_1 - \omega_2)/Axlxd_w$$

Gravimetrik metot ile gözeneklilik (ε) hesaplama denkleminde;

ω_1: Islak membranın ağırlığı

ω_2: Kuru membranın ağırlığı

A: Etkin membran alanı (m^2)

d_w: Suyun yoğunluğu (998 kg m^{-3})

l: Membran kalınlığı (m)

Tüm ölçümler üçer kez yapılıp hesaplamada ortalama değerler alınmıştır.

Bunlara ilave olarak membranın gözenek boyutu (r_m), Guerout–Elford–Ferry denklemime göre saf su akısı ve gözeneklilik verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$r_m = \sqrt{[(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta lQ]/(\varepsilon\ x\ A\ x\ \Delta P)}$$

Guerout–Elford–Ferry denkleminde;

η: Suyun viskozitesi (8.9 x 10^{-4} Pa s),

Q: Akış hızı ($m^3\ s^{-1}$)

ΔP: Uygulanan basınç (1 MPa)'dır (Vatanpour ve ark., 2012; Hamid ve ark., 2011).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Nanopartiküllerin ve Kompozit Membranların Karakterizasyonu

Elde edilen ZnO, m-ZnO, GO, rGO ve rGO/PANI naopartiküllerin optik ve yapısal karakterizasyonları için AFM, SEM, FT-IR, TGA, Partikül boyutu analizi ve yüzey temas ölçümleri alınmıştır.

4.1.1. FT-IR Analizleri

Elde edilen ZnO, m-ZnO, GO, rGO ve rGO/PANI nanopartiküllerin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. FT-IR spektrum değerlerinden sentezzlenen ZnO nanopartikülüne ait 504 cm^{-1}'deki pik ZnO nanopartikülün karakteristik soğurma bandı olan Zn-O titreşimine aittir (Al-Hajry ve ark., 2009). Saf ZnO nanopartikülüne ait spektrum (Çizelge 4.1), nanopartiküllerin genel bir özelliği olan hacimsel olarak geniş bir yüzeye sahip olmaları nedeniyle emilen su molekülleri ve CO_2'den dolayı yaklaşık 3448 cm^{-1} ve 1635 cm^{-1}'deki pik O-H gerilmesi geniş bir soğurma piki şeklinde görülmüştür. Ayrıca 882 cm^{-1} civarında çok küçük bir band görülmektedir. Bu pikin FT-IR numunelerinin ölçümleri sırasında hava ile temas süresine bağlı olarak değiştiği ve nanopartikülün yüzeyinde oluşan karbonattan dolayı ortaya çıktığı bilinmektedir (Umar ve ark., 2009). ZnO nanopartikülün APTES ile modifikasyonu sonucunda oluşan m-ZnO nanopartiküllerin FT-IR spektrumuna bakıldığında APTES molekülünün karakteristik pikleri 2850 ve 2954 cm^{-1} civarında APTES'in CH_2 ve CH_3 gruplarına denk gelmektedir. Ayrıca 817 cm^{-1}'de Si–O–CH_3 baglanmasıyla bu pikin kaybolduğu ve 954 cm^{-1}'de yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu pikin ise modifikasyon sonucu ortaya çıkan ve APTES molekülünün ZnO nanopartikülüne bağlandığının kanıtı olarak Si–O–Zn bağlarının varlığındandır (Abdolmaleki ve ark., 2011; Arous ve ark., 2010; Mauter ve ark., 2011). FT-IR spektrumundan elde edilen sonuçlar gösteriyor ki APTES molekülünün ZnO nanopartikülün üzerine başarıyla bağlandığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. Nanopartiküllerin FT-IR spektrumundan elde edilen pik değerleri ve tekabül eden radikal grupları

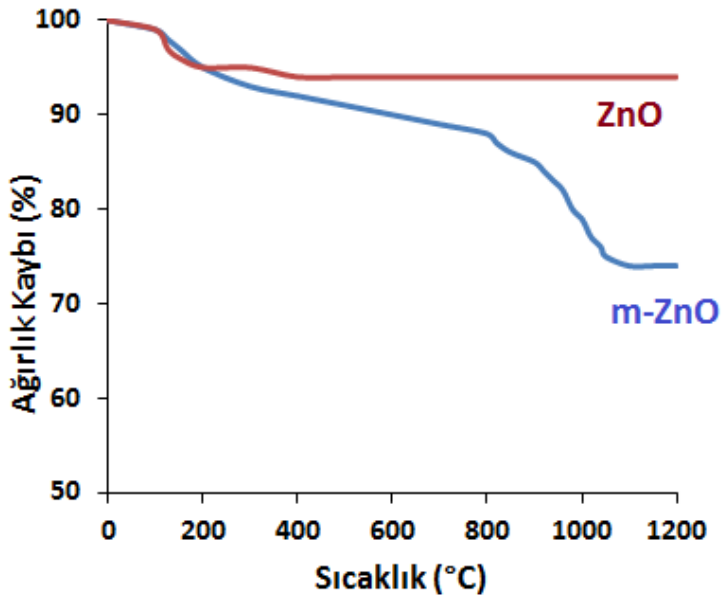
Nanopartiküller	**Pik Değerleri (cm^{-1})**	**Tekabül Eden Radikaller**
ZnO	504	Zn-O
	3448 ve 1635	O-H
m-ZnO	2975	H-C-NH_2
	2850 ve 2954	C-H
	954	Si–O–Zn
GO	3273	O-H
	1633	C=C (aromatik)
	1731	C=O (karbonil)
	1221	C-O (epoksi)
	1059	C-O (alkoksi)
rGO	3273	O-H
	1633	C=C (aromatik)
rGO/PANI	3273	O-H
	1633	C=C (aromatik)
	1498	C=C (benzenoid)
	1297	C−N
	1238	C=N

Oksijen grupları ihtiva eden GO'in glükoz ile muamele edilip yeşil (green) sentez ile rGO/PANI kompozit nanopartikülün elde edilmesini FT-IR ile incelediğimizde; 3273 cm^{-1} civarında O–H gerilme titreşimi ve 1633 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilme titreşimleri görülmektedir (Bao ve ark., 2012; Travlou ve ark., 2013). GO'in spektrumunda ayrıca 1731 cm^{-1}'de C=O (karbonil), 1221 cm^{-1}'de C-O (epoksi) ve 1059 cm^{-1}'de C-O (alkoksi) gerilme titreşimleri gözükmektedir (Feng ve ark., 2013). GO'in glükoz ile indirgenmesiyle 1731 cm^{-1}'deki C=O (karbonil) pikinin rGO ve rGO/PANI'de kaybolduğu görülmüştür. Aynı zamanda indirgeme sonucunda oksijen içeren fonksiyonel gruplardan 1221 cm^{-1}'deki C-O (epoksi) ve 1059 cm^{-1}'deki C-O (alkoksi) gerilme titreşimlerinin kaybolduğu görülmüştür (Chandra ve ark., 2011). rGO/PANI karakteristik FT-IR spektrum pik değerleri sırasıyla 1297 and 1238 cm^{-1}'deki C−N ve C=N titreşim bandlarıdır. Ayrıca 1498 cm^{-1}'da PANI'deki benzolhidrokarbon halkalarındaki C=C titreşim bandlarıda görülmektedir (Zhang ve

Zhao, 2012; Zhang ve ark., 2010). Elde edilen FT-IR spektrumları rGO tabakasının PANI ile başarılı bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

4.1.2. TGA Analizleri

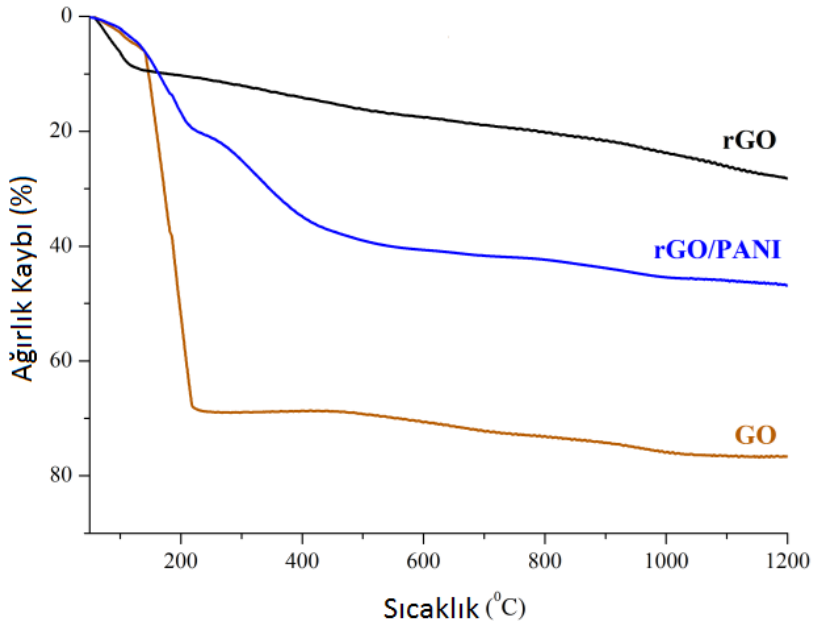
ZnO ve m-ZnO nanopartikülüne ait TGA eğrisi Şekil 4.1.'de verilmiştir. TGA eğrisinden görüldüğü gibi elde edilen ZnO nanopartikülde herhangi bir gerçek kayıp gözlenmemiştir. Bu termal kararlılık ZnO nanopartiküllerin yüksek saflıkta olduğunun göstergesidir. TGA eğrisi yaklaşık 180-250 °C aralığında çok az miktarda %4,3'lük bir kütle kaybının olduğunu ve bu kaybın ise nanopartikülün yapısında absorpladığı sudan dolayı olabileceği düşünülmektedir (Morishige ve ark., 1980). ZnO nanopartiküllerin APTES ile modifikasyonu sonucu elde edilen m-ZnO nanopartikülün TGA eğrisinde ise yaklaşık %28'lik bir kütle kaybı görülmüştür. Bu kütle kaybında; 150-850 °C aralığında yaklaşık %12 yüzeyde tutunan ve absorplanan su moleküllerinin ayrıldığı geriye kalan yaklaşık %16'lık kütle kaybının ise APTES molekülünden olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.1. ZnO ve m-ZnO nanopartiküllerin TGA eğrisi

GO, rGO ve rGO/PANI nanopartiküllerin TGA eğrisi Şekil 4.2.'de verilmiştir. Görüldüğü gibi GO termal olarak kararsızdır ve 150 °C'ye kadar ağırlıkça % 4.4'lük bir kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybı tutulan su molekülleri ve GO'in sentezi sırasında eklenen asit kalıntılarının buharlaşması sonucudur. Ayrıca, literatürlerde

belirtildiği gibi GO iki büyük karakteristik kütle kaybı söz konusudur; ilk ve en büyük kütle kaybı 150- 220 °C aralığında görülen %64.6'lık kayıp olup bazı oksijen içerikli -OH, -CO ve –COOH gibi fonksiyonel grupların ve suyun buharlaşmasında kaynaklandığı belirtilmiştir (Feng ve ark., 2013; Kumar ve ark., 2012). İkinci kütle kaybı ise 530 °C'de başlayan, kalan diğer oksijen içerikli piroliz yapıların ve halka karbonundan kaynaklandığı belirtilmiştir (Mao ve ark., 2012). GO ile karşılaştırıldığında rGO % 28.8'lik kütle kaybı ile daha iyi termal kararlılık göstermiştir. Çünkü rGO da katmanlar arasında güçlü Van der Walls kuvvetlleri ile rGO daha iyi grafitizasyon ve deoksijenasyon olmaktadır (Dikin ve ark., 2007; Li ve ark., 2008). Bu kütle kaybı GO'nun glükoz ile indirgenmesiyle oksijen içeren fonksiyonel grupların daha da azaldığını göstermektedir. Diğer taraftan rGO/PANI'de ilk kütle kaybı 120 °C'de başlayan ağırlıkça % 21.3'lük kısımdır ve yapıdaki absorbe edilen su moleküllerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci kısım ise 238 °C'de başlayan ve ağırlıkça % 21.3'lük kayıp yapının kendisinin oksidatif bozunmasını göstermektedir. 150 °C'den daha düşük sıcaklıklarda PANI bozunmaya başlamakta ve 665 °C'de tamamen okside olmuştur.



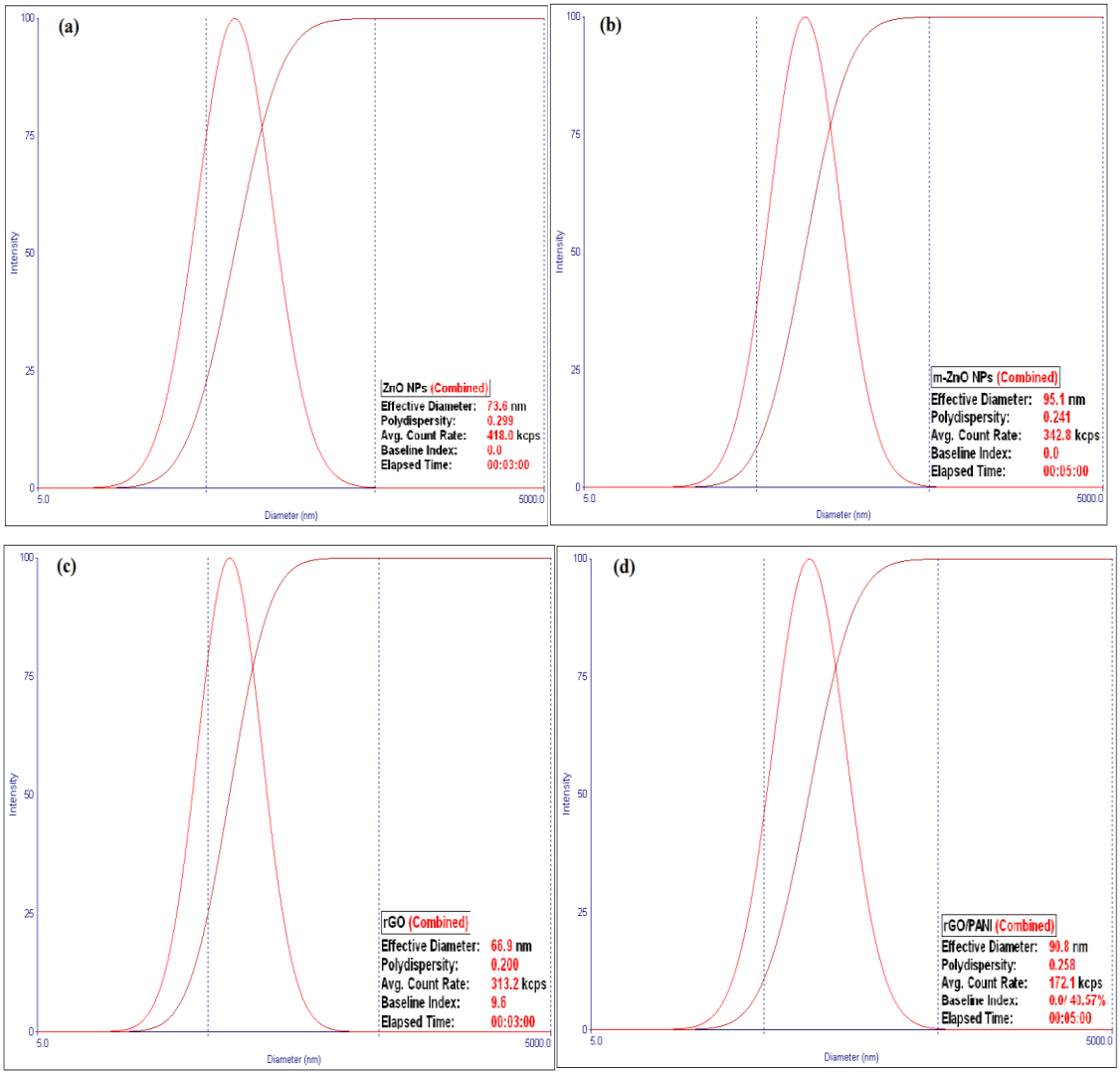
Şekil 4.2. GO, rGO ve rGO/PANI nanopartiküllerin TGA eğrisi

Elde edilen TGA eğrileri gösteriyor ki GO'in enzimatik indirgenmesi sonucu fazla oksijen içerikli fonksiyonel grupların uzaklaştığı ve oluşan rGO ile anilinin

polimerizasyonu sonucu rGO/PANI oluşumunun daha önce bölüm 3.3.2.1.'de belirtildiği gibi olduğu görülmüştür.

4.1.3. Partikül Boyut Analizi

ZnO, m-ZnO, rGO ve rGO/PANI nanopartiküllerin partikül boyut dağılımı Şekil 4.3'de verilmiştir. 1 mg/mL nanopartikül olacak şekilde KNO_3 içersindeki çözeltileri hazırlanarak homojen bir şekilde dağılması için sonikatörde 30 dakika karıştırıldıktan sonra partikül boyutu ve dağılım analizi yapılmıştır. Yapılan ölçümler aynı ölçüm içersinde üçer kez tekrar edilip ortalama değerleri alınarak sonuçlar Çizelge 4.2.'da verilmiştir.



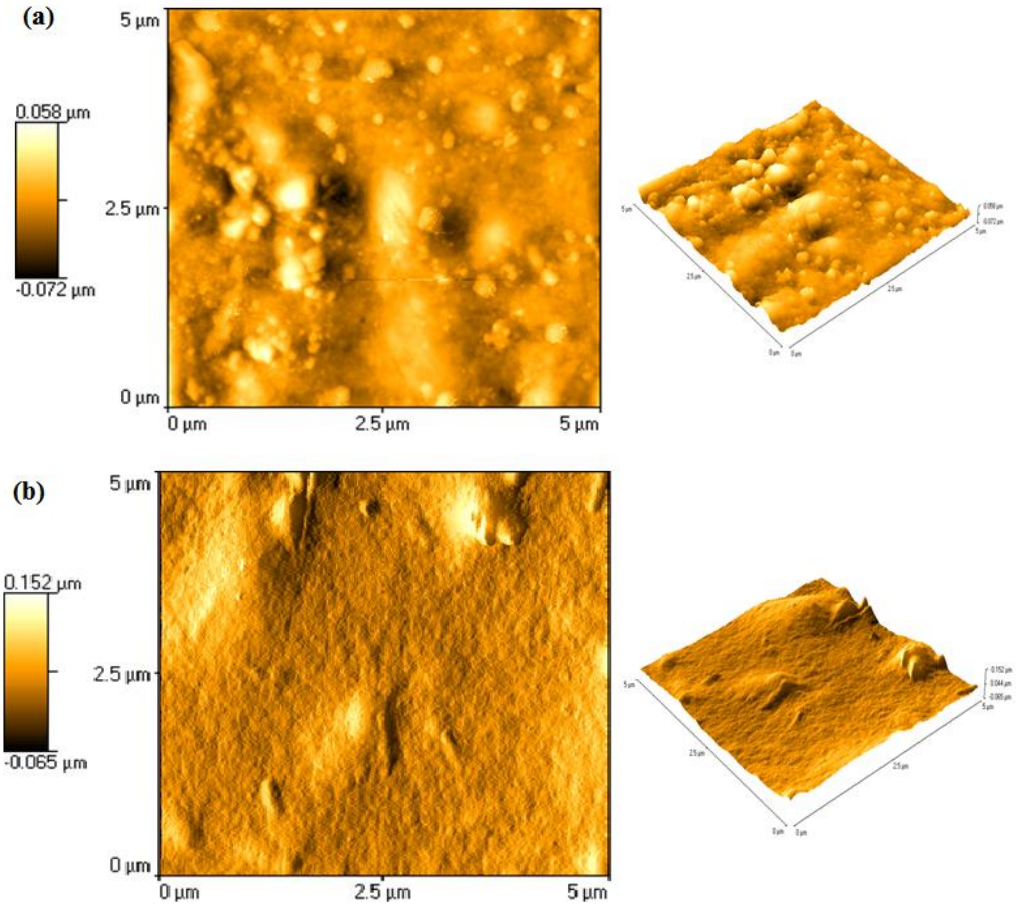
Şekil 4.3. (a) ZnO, (b) m-ZnO, (c) rGO ve (d) rGO/PANI nanopartiküllerin partikül boyut dağılımı

Çizelge 4.2. Nanopartiküllerin partikül boyut dağılım analizi

Nanopartikül	Partikül boyutu(nm)	Dağılımı
ZnO	73,6±3	0,299
m-ZnO	95,1±2	0,241
rGO	66,9±1	0,200
rGO/PANI	90,8±2	0,258

4.1.4. AFM Analizleri

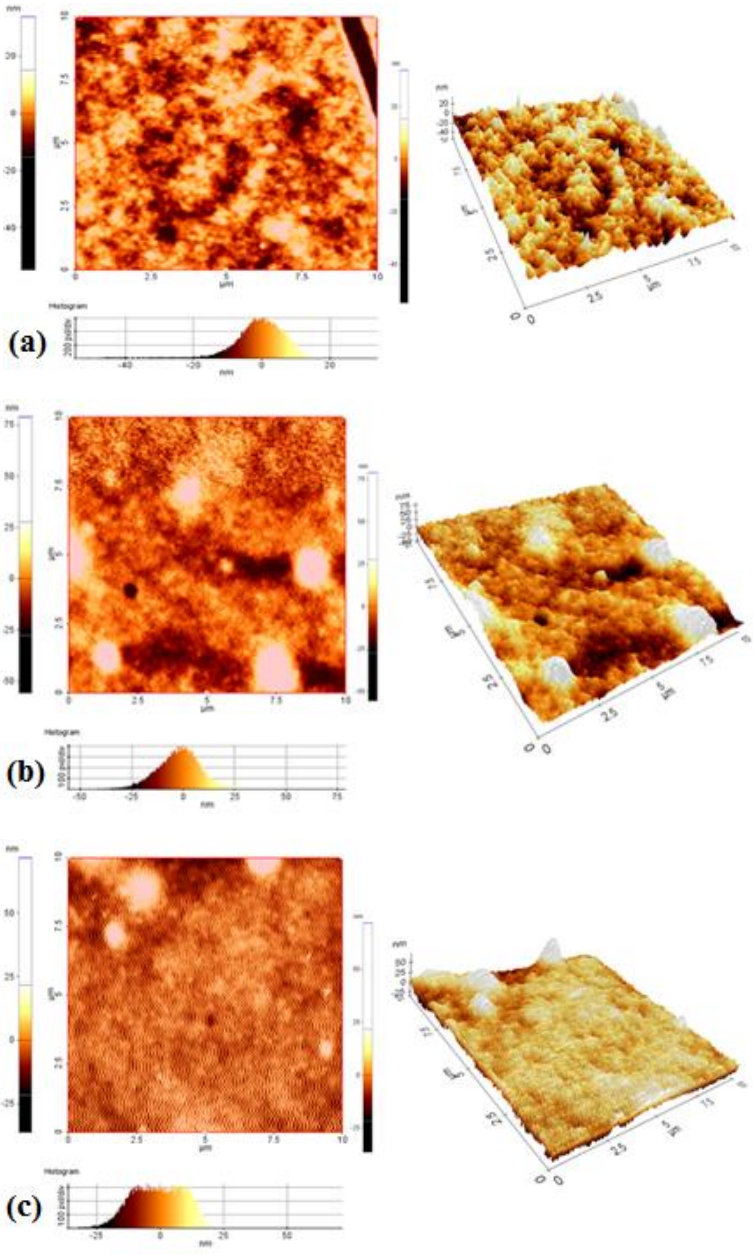
ZnO ve m-ZnO nanopartikülleri kullanılarak hazırlanan CTA/ZnO ve CTA/m-ZnO kompozit membranların AFM (NT-MDT) yüzey görüntüleri Şekil 4.4.'de sırasıyla 5 µm × 5 µm'lik bir alanda üç boyutlu görüntüleri ile birlikte verilmiştir.



Şekil 4.4. AFM görüntüleri (a) CTA/ZnO ve (b) CTA/m-ZnO kompozit membranlar

Şekil 4.4. (a)'da görüldüğü gibi CTA/ZnO kompozit membranı gözeneksiz ve farklı hızlarda çözücü buharlaşmasından kaynaklı belli belirsiz kırışmıştır. Diğer taraftan CTA/m-ZnO (b) kompozit membranı pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Oh ve ark.(2007) tarafından belirtildiği gibi, tüm yüzeyleri değişmeden kalsa da APTES

modifiye edilmiş membran yüzeylerinde kısmi bir aykırılık (yüzey nispeten pürüzsüz olur) gözlenmiştir. Bu oluşum APTES'in kendi kendine polimerizasyonu ile açıklanabilir. APTES; membran yüzeyinde bir hidroksil grubu ile reaksiyona girme yerine bir katalizör gibi hareket ederek protik bir çözücü varlığında birbirine aktarabilen üç etoksi grubuna sahiptir. Sonuç olarak; APTES'in moleküllerin polimerizasyonu, membran yüzeyinin daha pürüzsüz olmasına neden olur. CTA/ZnO ve CTA/m-ZnO kompozit membranların pürüzlülükleri (Ra) sırasıyla 25.20 ve 11.90 nm olarak bulunmuştur. Pürüzlülük değerinden de anlaşılacağı gibi CTA/m-ZnO kompozit membran daha pürüzsüz bir yüzeye işaret etmektedir.



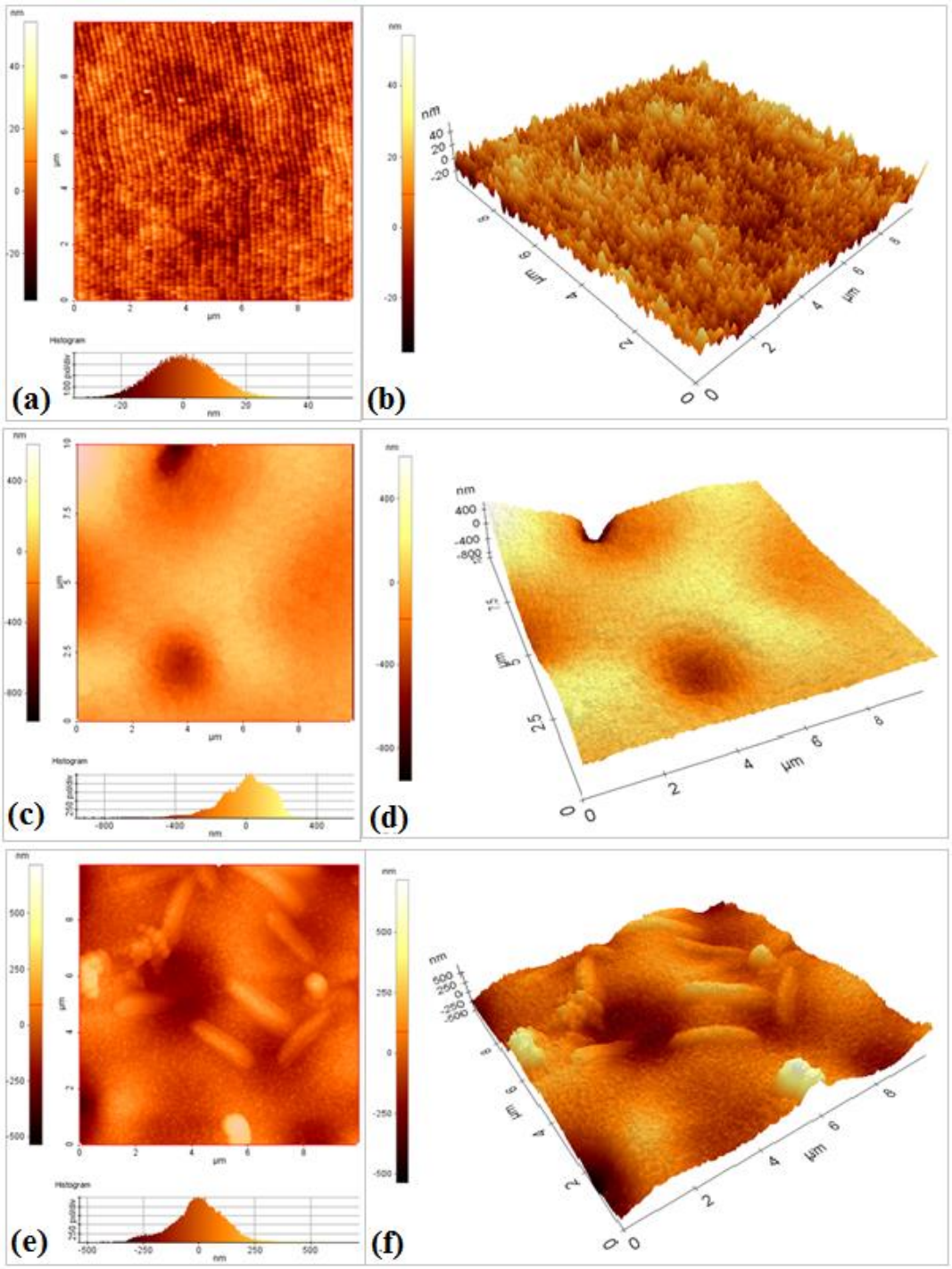
Şekil 4.5. AFM görüntüleri (a) CTA, (b) CTA/rGO ve (c) CTA/rGO-PANI kompozit membranlar

CTA, CTA-rGO ve CTA-rGO/PANI kompozit membranların yüzey görüntüleri Park XE7 modelli AFM kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.5.'de sırasıyla AFM görüntüleri 10 μm × 10 μm'lik bir alanda üç boyutlu görüntüleri ile birlikte görülmektedir. CTA, CTA-rGO ve CTA-rGO/PANI kompozit membranların pürüzlülükleri (Ra) sırasıyla 1.22, 3.03 ve 1.62 nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.5. (b)'dea görüldüğü gibi CTA-rGO kompozit membranın yüzeyinde rGO nanopartiküllerin farklı hızlarda çözücü buharlaşmasından kaynaklı farklı bölgelerde toplandığı görülmektedir. Burada CTA-rGO kompozit membranın Ra değeri rGO'nun hidrofobik karakterinden dolayı CTA-rGO/PANI kompozit membrana göre daha yüksek çıkmıştır. Diğer taraftan membran yapısına biraz daha hidrofilik karakterde olan rGO/PANI eklenmesi yüzey Ra değerinin azalmasına neden olmaktadır. CTA-rGO/PANI kompozit membranın CTA-rGO kompozit membranına göre düşük pürüzlülük göstermesi CTA-rGO/PANI kompozit membranının kuvvetli kirlilik önleyici olduğunu göstermektedir. PANI'nin hidrofilik karakterinden dolayı çözücü buharlaşması olayı sırasında çözücü molekülleri ile çözücü olmayan yapılar arasında hızlı bir yer değiştirme olmakta ve nanopartiküllerin toplanması gözlenmemektedir. Şekil 4.5. (c)'de görüldüğü gibi çözücü ile hızlı yer değiştirmesi sonucunda topaklanmalar veya polimer nodülleri oluşumu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar gösteriyor ki CTA polimer karışımına eklenen nanopartikülün polimer matriksi içersindeki dağılımı, hidrofilikliği ve polimer ile uyumu, çözücünün buharlaşma olayı sırasındaki hızı yüzey pürüzlülüğünde önemli rol oynamaktadır (Yüksel ve ark., 2014). Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi hazırlanan membranlar sayesinde literatüre CTA tabanlı kompozit membranlara yüzey pürüzlülüğü en düşük ve kuvvetli kirlilik önleyici kompozit membranlar kazandırılmıştır.

Çizelge 4.3. CTA tabanlı kompozit membranların pürüzlülük değerleri

Membran	**Pürüzlülük değeri (Ra), nm**	**Literatür**
CTA	1,22	Bu çalışmada
CTA/Ag	419,54	Yüksel ve ark. (2014)
CTA/TOCN	7,78	Kong ve ark. (2014)
CTA/ZnO	25,20	Bu çalışmada
CTA/m-ZnO	11,90	Bu çalışmada
CTA/rGO	3,03	Bu çalışmada
CTA/rGO-PANI	1,62	Bu çalışmada

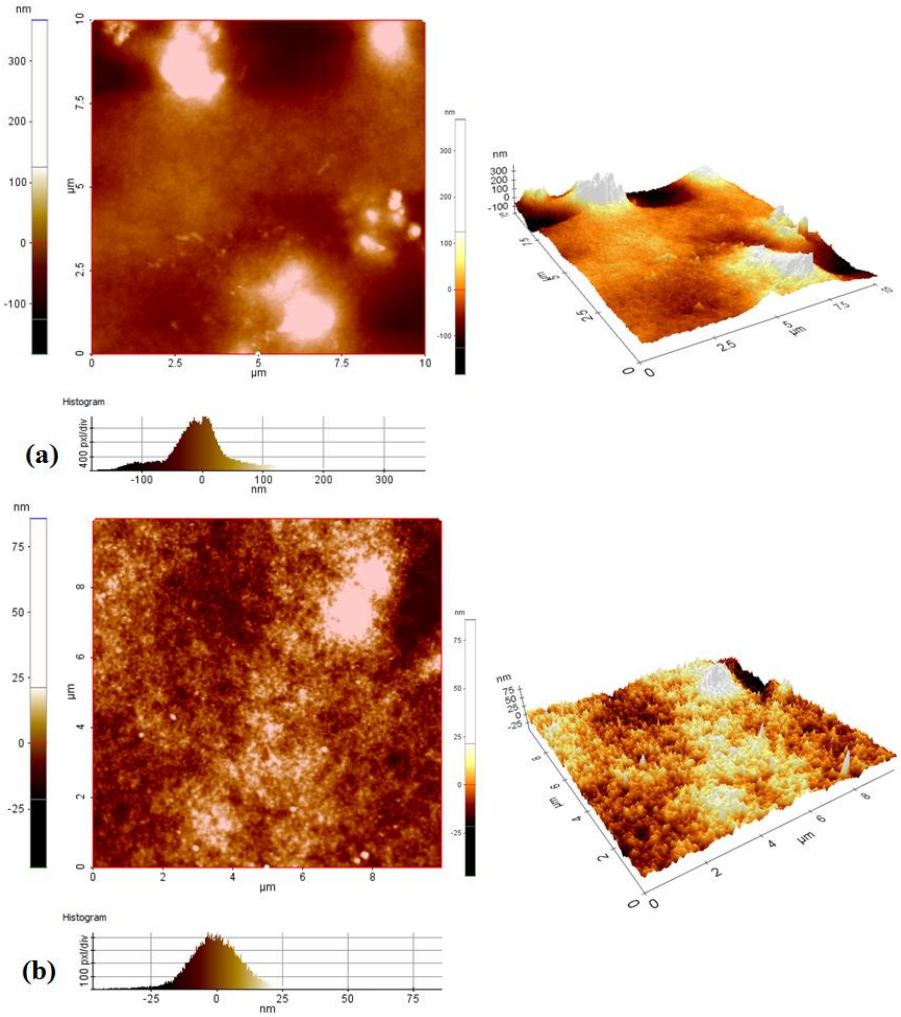
Şekil 4.6.'de XE7 (Park Sistemleri) AFM ile boş PSf, PSf-rGO ve PSf-rGO/PANI kompozit membranların iki ve üç boyutlu görüntüleme ile yüzey görüntüleri alınmıştır. AFM görüntüleri membran yüzeylerinin pürüzlü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Sırasıyla, iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri (a-b) PSf, (c-d) PSf/rGO ve (e-f) PSf/rGO-PANI kompozit membranlar

AFM görüntülerinde görüldüğü gibi boş PSf membran (a,b) yüzeyi, PSf-rGO (c,d) ve PSf-rGO/PANI (e,f) kompozit membranlarına nispeten daha pürüzsüz ve daha az topaklanma (agregat) oluşumuna sahiptir. PSf, PSf-rGO ve PSf-rGO/PANI

membranlarının AFM görüntülerine göre pürüzlülük değerleri (Ra) sırasıyla 3.28, 69.37ve 53.37 nm hesaplanmıştır. Membranlar düşük pürüzlülükleri nedeniyle kuvvetli kirlilik önleyici yeteneğine sahiptir (Rana ve Matsuura, 2010). Burada PSf-rGO kompozit membranın Ra değeri rGO'nun hidrofobik karakterinden dolayı en yüksek çıkmıştır. Diğer taraftan membran yapısına biraz daha hidrofilik karakterde olan rGO/PANI eklenmesi yüzey Ra değerinin azalmasına neden olmaktadır. PSf-rGO/PANI kompozit membranın PSf-rGO kompozit membranına göre düşük pürüzlülük göstermesi PSf-rGO/PANI kompozit membranının kuvvetli kirlilik önleyici olduğunu göstermektedir. PANI'nin hidrofilik karakterinden dolayı faz inversiyon polimerizasyonu boyunca çözücü molekülleri ile çözücü olmayan yapılar arasında hızlı bir yer değiştirme olmaktadır. Şekil 4.6.(e-f)'de görüldüğü gibi çözücü ile hızlı yer değiştirmesi sonucunda topaklanmalar veya polimer nodülleri oluşumu gözlenmiştir. Bunun sonucunda membran yüzeyi daha pürüzlü ve gözeneklilik artışı olur.



Şekil 4.7. AFM görüntüleri (a) PSf/ZnO ve (b) PSf /m-ZnO kompozit membranlar

Şekil 4.7.'de XE7 (Park Sistemleri) AFM ile PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların iki ve üç boyutlu görüntüleme ile yüzey görüntüleri alınmıştır. AFM görüntüleri membran yüzeylerinin Şekil 4.6. (a-b)'de görüldüğü gibi boş PSf membrana göre daha pürüzlü olduğunu göstermektedir. PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların pürüzlülük değerleri (Ra) sırasıyla 4,34 ve 16,19 nm hesaplanmıştır. AFM görüntülerinden anlaşılacağı gibi PSf/ZnO kompozit membranın yüzeyinin daha pürüzlü olduğu ve yüzeyde ZnO nanopartiküllerin topaklanma (agregat) oluşturduğu görülmüştür.

Çizelge 4.4. PSf kompozit membranların pürüzlülük değerleri

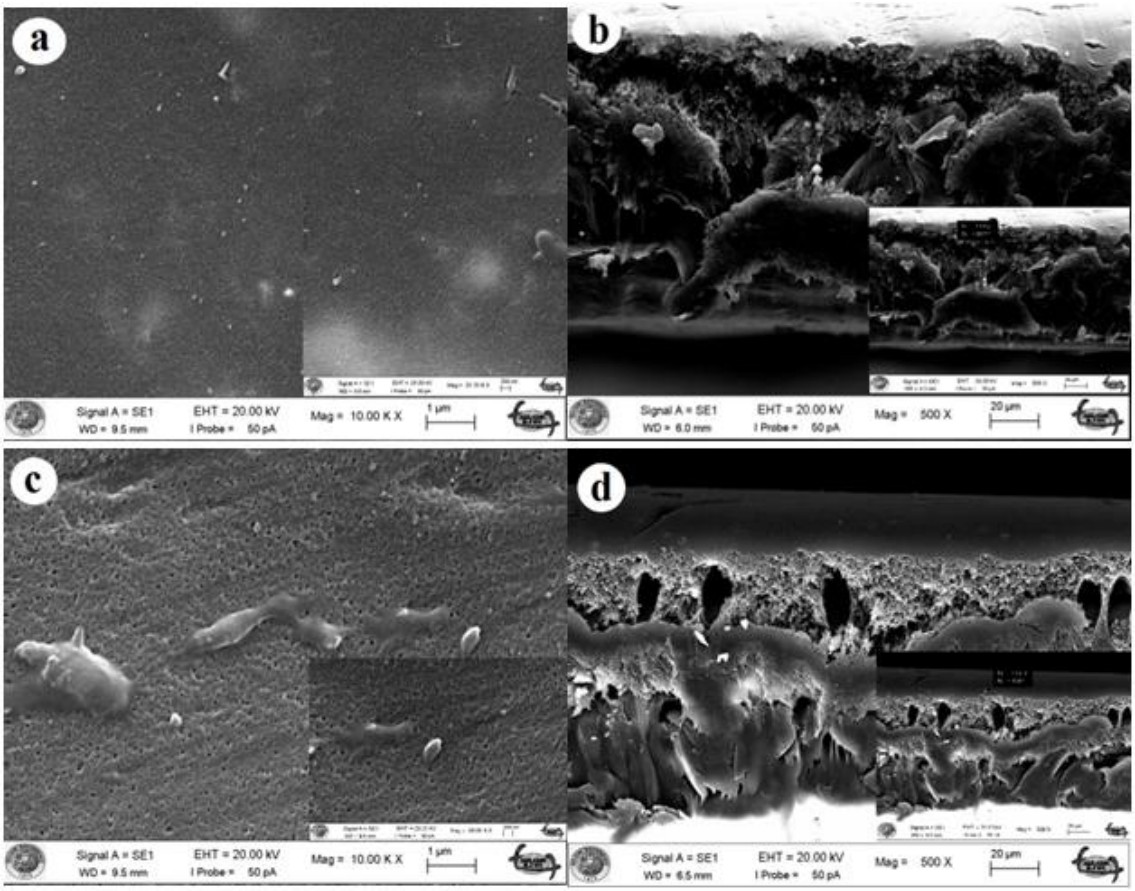
Membran	**Pürüzlülük değeri (Ra), nm**	**Literatür**
PSf	3,28	Bu çalışmada
PSf /ZnO (%1)	47,86	Moradihamedani ve ark. (2014)
PSf/TiO_2	92,83	Hamid ve ark. (2011)
PSf/GO-SiO_2	4,0	Wu ve ark. (2014)
PSf-rGO	69,37	Bu çalışmada
PSf-rGO/PANI	53,37	Bu çalışmada
PSf /ZnO	16,19	Bu çalışmada
PSf /m-ZnO	4,34	Bu çalışmada

Çizelge 4.4.'de nanopartikül içerikli PSf tabanlı kompozit membranların pürüzlülük değerleri verilmiştir. Çizelgeden anlaşılacağı üzeri polimer matriksi içerisindeki hidrofilik karakter arttıkça yüzey pürüzlülüğü düşmekte, topaklanma oranı azalmakta ve daha pürüzsüz homojen yüzeyler elde edilmektedir (Wu ve ark., 2014; Akın ve ark., 2014).

4.1.5. SEM Analizleri

Şekil 4.8.'de PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8. (a)'da PSf/ZnO kompozit membranın PSf/m-ZnO kompozit membrana göre daha pürüzsüz yüzeyi görülmektedir ayrıca yüzeyinde polimer topaklanması veya yığılması fazla gözlenmemektedir. Şekil 4.8. (c)'de membran yüzeyinde m-ZnO'nun sebep olduğu krater benzeri gözenekli yapılar rahatlıkla görülebilmektedir. Ayrıca membran yüzeyi düz görünümlü ve bazı bölgelerinde kısmen m-ZnO topaklanması veya yığılması ZnO nanopartikülüne göre

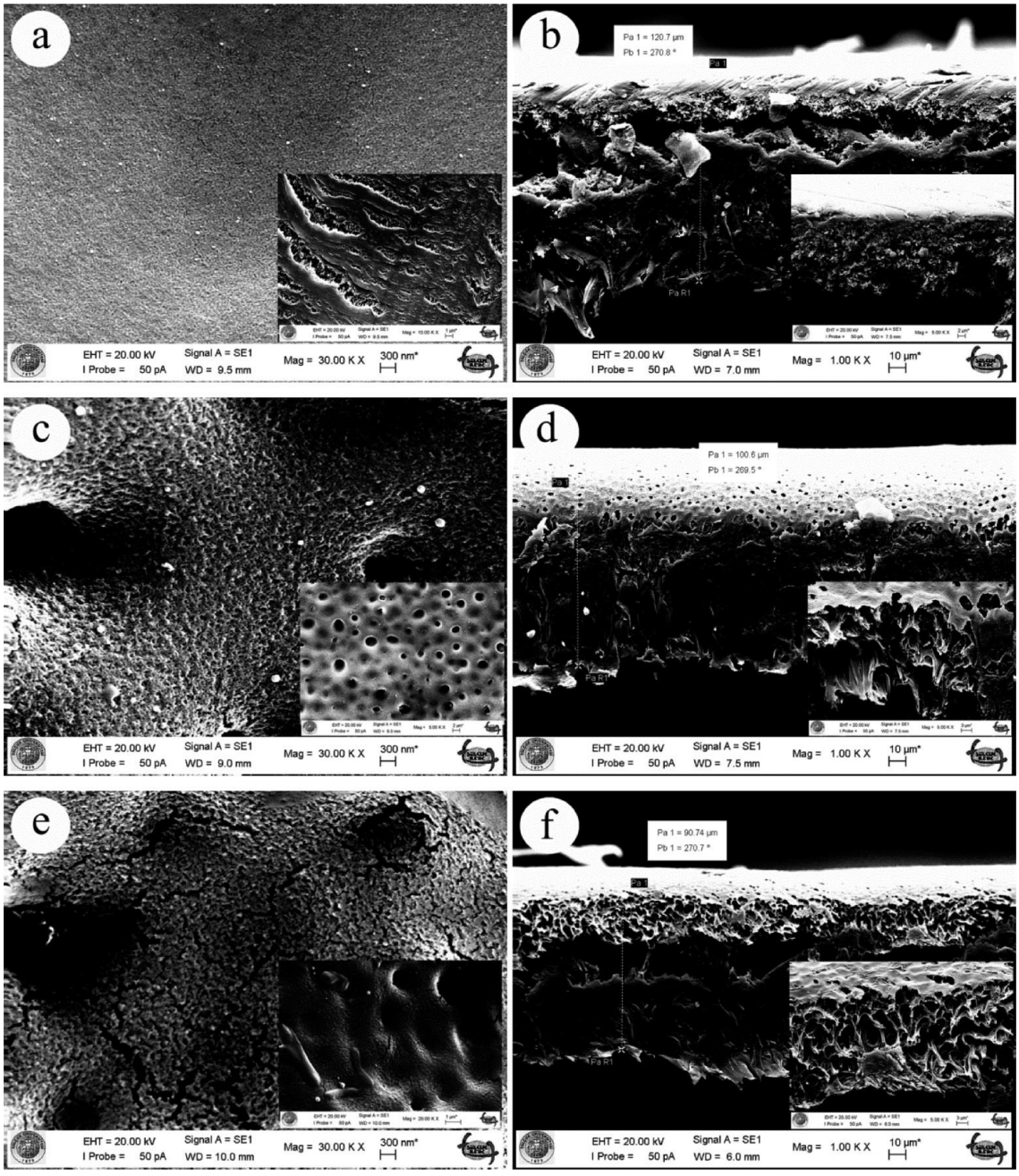
daha fazla olduğu görülmektedir ama membran yüzey pürüzlülüğünde azalma olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.8. (a-b) PSf/ZnO, (c-d) Psf/m-ZnO kompozit membran yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri.

Şekil 4.9.'de PSf, PSf-rGO ve PSf-rGO/PANI kompozit membranların yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.9. (a)'da boş PSf membranın pürüzsüz yüzeyi görülmektedir ayrıca yüzeyinde polimer topaklanması veya yığılma gözlenmemektedir. Şekil 4.9. (c)'de membran yüzeyinde rGO'nun sebep olduğu krater benzeri gözenekli yapılar rahatlıkla görülebilmektedir. Ayrıca membran yüzeyi düz görünümlü ve rGO topaklanması veya yığılması görülmemektedir ancak membran yüzey pürüzlülüğünde artış olmuştur. Membran yüzeyindeki yığılma veya topaklanma karbon tabanlı olmayan TiO_2 , silica , ZnO , PANI/Fe_3O_4 ve Al_2O_3 gibi nanopartiküller veya kompozit malzemelerden faz inversiyon polimerizasyonuna göre hazırlanan membranların yüzeyinde de görülmüştür (Zinadini ve ark., 2014; Akın ve ark., 2014). Bununla birlikte, karbon tabanlı örneğin CNT ile hazırlanan membranlarda bu yığılma ve topaklanma görülmemiştir. Bu sonuçlar rGO'nun polimer matriksi içersinde homojen bir şekilde karışımıyla elde edilen membranda da bu tip bir sonuç görülmüştür. Şekil

4.9. (e)'de ise polimer matriksi içersine rGO/PANI eklenerek makro boşlukların yapısının değiştiği görülmektedir. Bu durum için olası açıklama rGO/PANI'nin doğal hidrofilik yapısı temel olarak verilebilir ve ayrıca bu gözenek boyutundaki değişimin çözücü ve çözücü olmayan maddenin faz inversiyon polimerizasyonu boyunca hızlı bir şekilde yerdeğiştirmesi ile de açıklanabilir. Şekil 4.9. (e)'de rGO/PANI'nin membran yüzeyinde birikimi açıkça gözükmedir ve yüzeyde oluşan çatlaklar SEM görüntülerinin çekimi için numune hazırlanırken oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.9. (a-b) Psf membran, (c-d) Psf-rGO kompozit membran (e-f) Psf-rGO/PANI Psf-rGO kompozit membran yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri.

Hazırlanan; boş PSf membran (blank), PSf-rGO ve PSf-rGO/PANI kompozit membranların enine kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.9. (b-d-f)'de görülmektedir. Polimer çözeltisine rGO/PANI ilavesiyle membranda büyük makro boşlukların oluştuğu kesit görüntüsünde belirgin bir şekilde görülürken boş PSf membranda makro boşluklardan çok polimer yığınların olduğu, PSf-rGO membranda ise makro boşlukların düzensiz bir şekilde dağılıp oluşmaya başladığı açıkça görülmektedir. İlave edilen her nanopartikül makro boşlukların oluşumunu ve gözenek boyutunu değiştirmiştir. rGO/PANI nanopartikülün ilavesiyle membran yüzeyinde açıkça görülen çatlamaların membran performansını etkilemediği, membrana kırılgan bir yapı kazandırmadığı ve iyi bir stabilite sağladığı görülmüştür.

Şekil 4.10.'da CTA tabanlı nanopartikül içerikli membranların yüzey SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.10. (a)'da CTA yüzeyinin tamamen pürüzsüz gözükmesine ragmen AFM görüntülerinde yüzey pürüzlülüğünün yüksek olduğu görülmektedir. Ancak yüzeyde polimerden kaynaklı herhangi bir topaklanma görülmemektedir. CTA polimer çözeltisi içersine ZnO nanopatikülünün ilave edilmesi sonucunda ise Şekil 4.10. (b)'de görüldüğü gibi membran yüzeyinde dalgalanmalar halinde yığılmalar olduğu görülmektedir. m-ZnO nanopartikülün ilavesi sonucunda ise Şekil 4.10. (c)'de görüldüğü gibi membran yüzeyinde topaklanmalar ve yığılmalar gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Balta ve ark., (2012)'nın yapmış olduğu yeni membran matriksi olarak önerdikleri ZnO nanopartikül ile yaptıkları membran çalışmasında da gözlenmiştir. Şekil 4.10. (d-e)'de görüldüğü gibi rGO ve rGO/PANI nanopartiküllerin CTA çözeltisi içersinde homojen şekilde dağıldığı ama çözücü buharlaşma olayı sonucunda CTA-rGO kompozit membran yüzeyinde rGO nanopartiküllerin ve CTA'nın nodüller halinde bulunduğu SEM görüntülerinde görülmüştür. CTA-rGO/PANI'de ise yüzeyde topaklanma ve yığılma gözlenmemiştir ve CTA-rGO kompozit membrana göre daha pürüzsüz bir yüzey oluştuğu AFM görüntülerinden ve yüzey pürüzlülüğü değerinden (Ra) de anlaşılmaktadır.

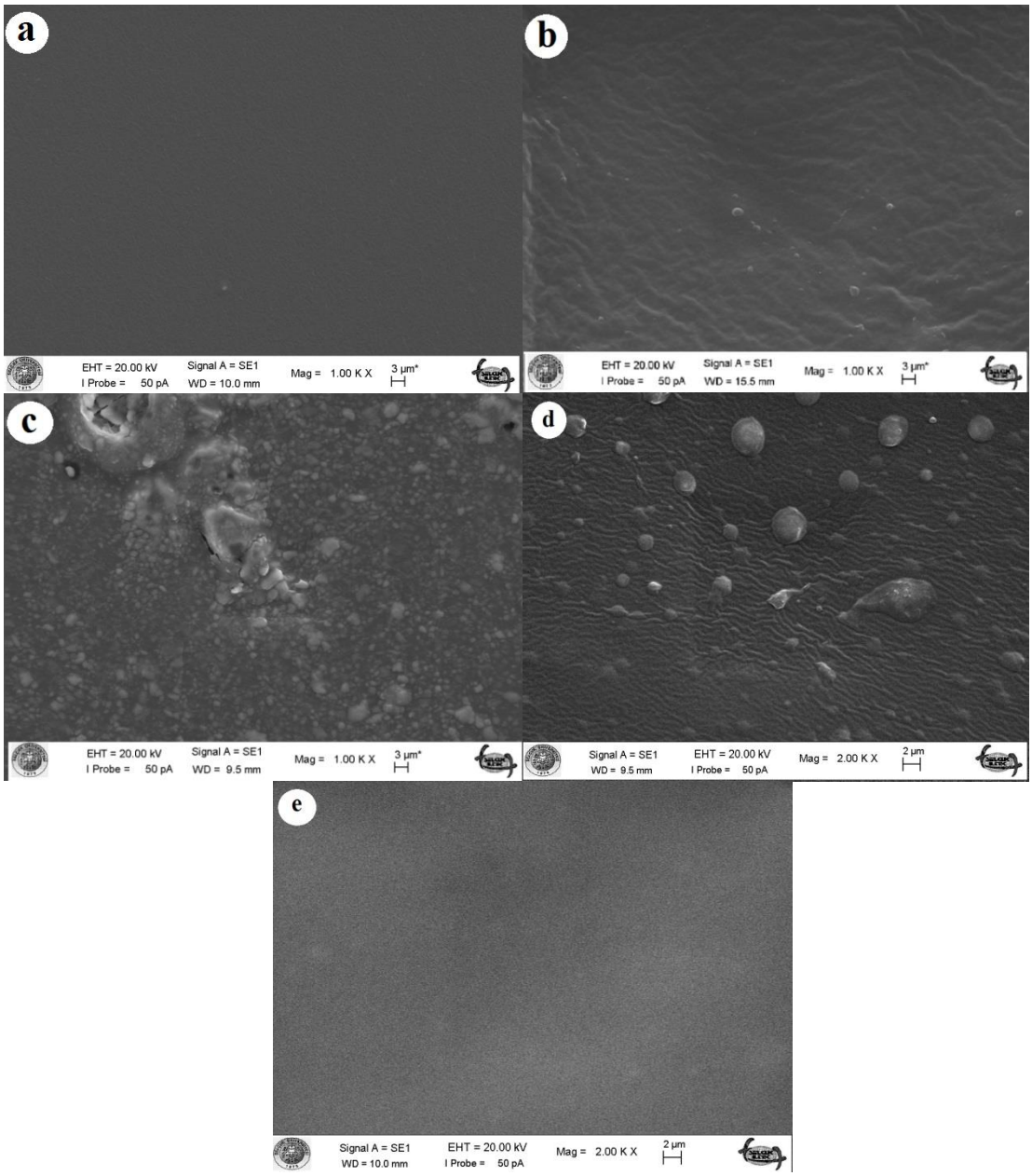


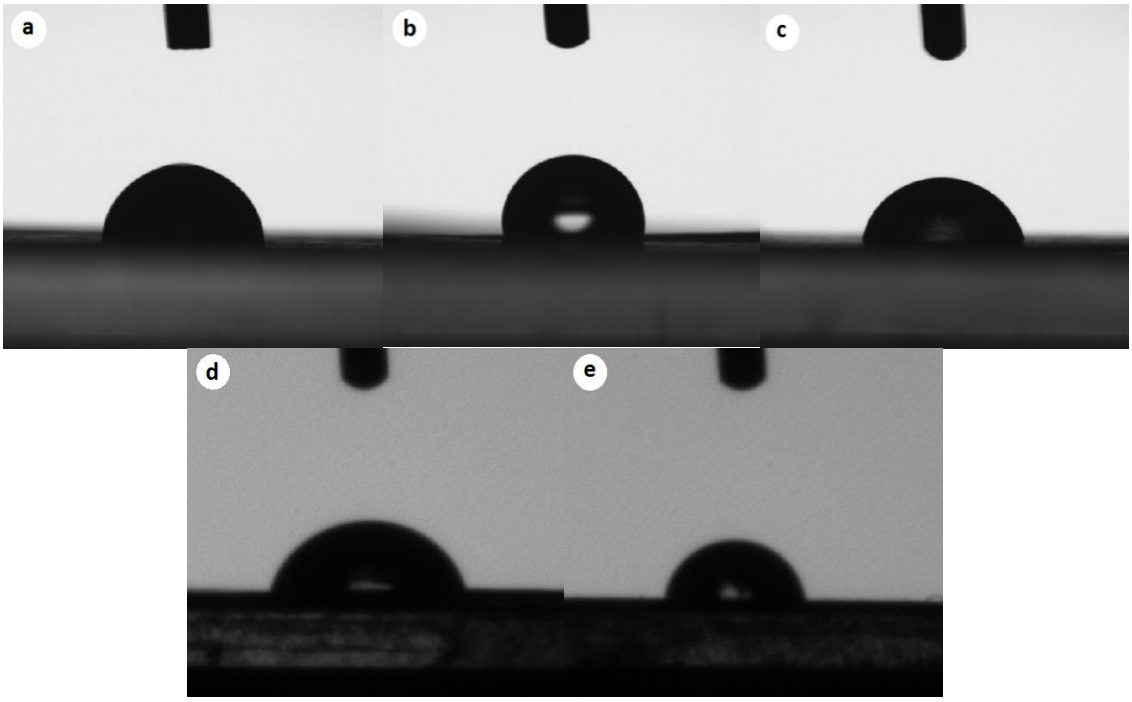
Fig.4.10. CTA(a), CTA/ ZnO (b), CTA/m-ZnO (c), CTA-rGO (d), CTA-rGO/PANI (e) kompozit membranların SEM görüntüleri

4.1.6. Yüzey Temas Ölçümleri

Yüzey temas açısı ölçümleri hazırlanan CTA ve PSf tabanlı kompozit membran yüzeylerinin hidrofiliklerini araştırmak için yapılmıştır (Wu ve ark., 2003). Şekil 4.11'de görüldüğü gibi PSf, PSf-rGO, PSf-rGO/PANI, PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların oda sıcaklığında saf su ile alınan temas açısı görüntüleri verilmiştir. Üç farklı noktadan alınan temas açısı ölçümlerinin ortalama değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PSf tabanlı kompozit membranların temas açısı ölçümleri

Kompozit Membranlar	**Temas Açısı**
PSf	82±1°
PSf-rGO	102±2°
PSf-rGO/PANI	72±1°
PSf/ZnO	68±2°
PSf/m-ZnO	79±1°



Şekil 4.11. PSf tabanlı kompozit membranların yüzey temas açısı görüntüleri; (a) Psf membran, (b) Psf-rGO, (c) Psf-rGO/PANI, (d) PSf-ZnO, (e) PSf/m-ZnO

PSf-rGO kompozit membranda rGO'nun hidrofobik yapısından dolayı en yüksek temas açısı gözlenmiştir. Diğer taraftan düşük temas açısı değeri membran yapısına katılan nanopartikülün hidrofilik yapısından kaynaklanmaktadır. En yüksek hidrofilik karakter PSf/ZnO ve PSf-rGO/PANI kompozit membranlarda gözlenmiştir. Bu yüksek hidrofilik yapı sayesinde su geçirgenliği çok yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca polimer çözeltisi içerisine eklenen hidrofilik karakterdeki nanopartiküller ile hazırlanan membranlarda gözeneklilikte artış olduğu ve böylece su geçirgenliğin artmakta ve gözenek boyutunda büyümeye neden olmaktadır. Hidrofilik karakterdeki nanopartiküllerin membran yapısında oluşturduğu bu değişikliklerin çözücü ile nanopartiküller arasındaki hızlı geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çelik ve ark., 2011). Bir başka deyişle membran yüzeyindeki hidrofilik artışı; faz inversiyon

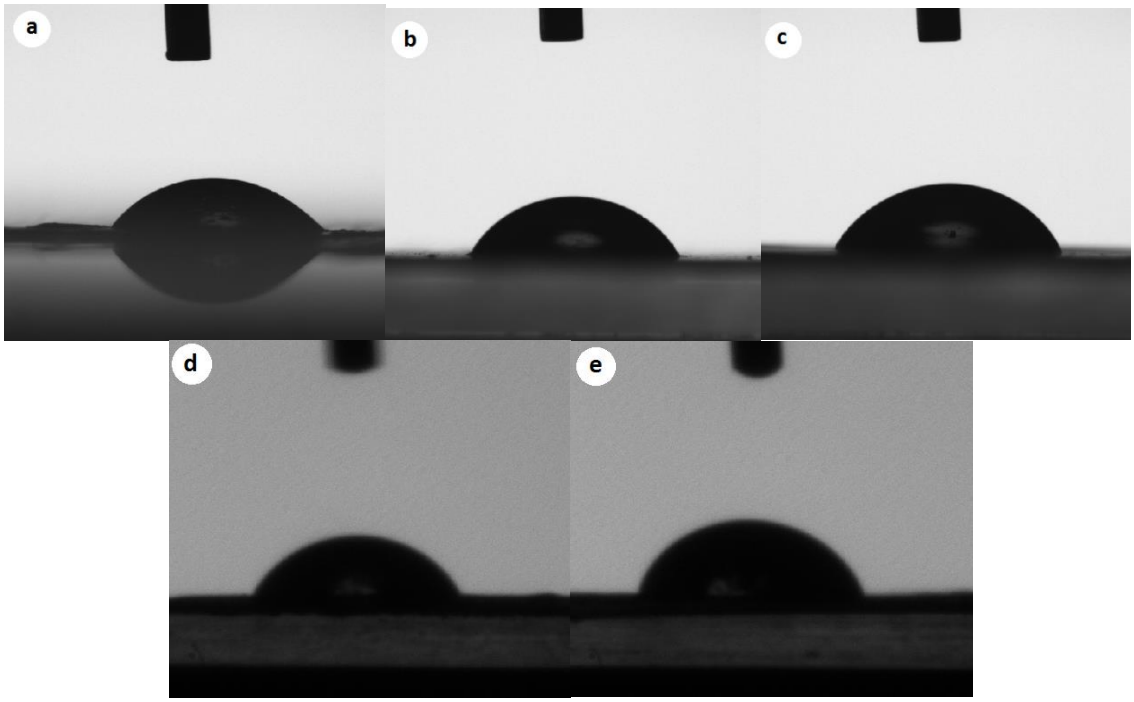
polimerizasyonu boyunca arayüzeyin enerjisini azaltmak için hidrofilik nanopartikül ve malzemeler membran/su arayüzeyinde kendiliğinden yerdeğiştirmektedir (Akin ve ark., 2014).

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi CTA, CTA-rGO, CTA-rGO/PANI, CTA/ZnO ve CTA/m-ZnO kompozit membranların oda sıcaklığında saf su ile alınan yüzey temas açısı ölçümlerinlerinin görüntüleri verilmiştir. Üç farklı noktadan alınan temas açısı ölçümlerinin ortalama değerleri Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. CTA tabanlı kompozit membranların temas açısı ölçümleri

Kompozit Membran	**Temas Açısı**
CTA	50±1°
CTA-rGO	69±2°
CTA-rGO/PANI	51±2°
CTA/ZnO	53±2°
CTA/m-ZnO	67±1°

Elde edilen kompozit membranların yüzey temas açıları boş CTA membranından daha fazla çıkmıştır. CTA polimer karışımına eklenen her nanopartikül yüzey hidrofilikliğini düşürerek yüzey ıslanabilirliğini azaltmaktadır.

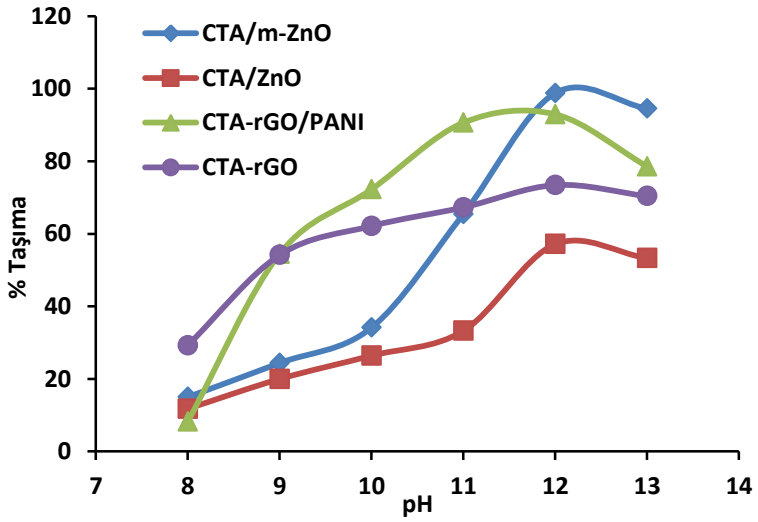


Şekil 4.12. CTA tabanlı kompozit membranların yüzey temas açısı görüntüleri; (a) boş CTA membran, (b) CTA-rGO, (c) CTA-rGO/PANI, (d) CTA/ZnO, (e) CTA/m-ZnO

4.2. Taşıma Çalışmaları

4.2.1. Besleme Çözeltisinin Başlangıç pH'sını Etkisi

Rhodamin B'nin taşınım çalışmalarında besleme çözeltisinin başlangıç pH değerinin etkisini incelemek için farklı pH değerlerinde (8,0- 9,0-10,0-11,0-12,0-13,0) hazırlanan CTA tabanlı kompozit membranlar ile çalışmalar yapılmıştır. Besleme çözeltilerinin pH ayarlanmasında 1,0 M'lık HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır ve pH değerlerinde maksimum ± 0,2 değerinde bir pH sapması gözlenmiştir. Elde edilen pH'ya karşı %taşıma sonuçları Şekil 4.13.'de verilmiştir ve en iyi taşımanın pH:12,0'de olduğu görülmüştür. Sonuçlarda görüldüğü gibi CTA/m-ZnO ve CTA-rGO/PANI kompozit membranlarda diğerlerine göre daha yüksek taşıma oranı elde edilmiştir. Benzer sonuçlar Elumalai ve Muthuraman (2013) çalışmalarında da elde edilmiştir. ZnO ve rGO' nun modifikasyon işleminden sonra taşıma kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir. Diğer parametrelerin belirlenmesinde CTA/m-ZnO ve CTA-rGO/PANI kompozit membranlar ile çalışmalar yapılmıştır.

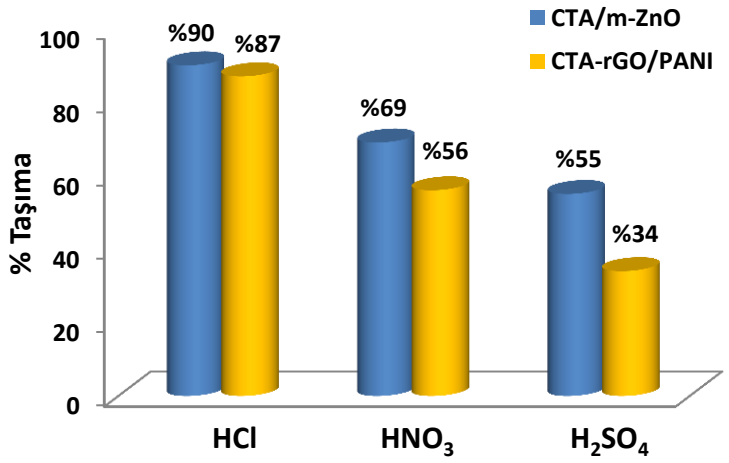


Şekil 4.13. Besleme çözeltisinin başlangıç pH'sını Rhodamin B transportuna etkisi (Besleme konsantrasyonu: 50 mg/L, Alıcı faz: 1,0 M HCl)

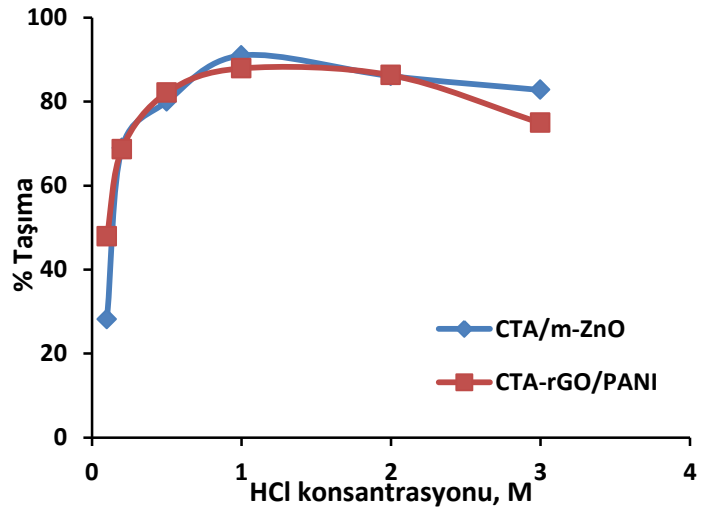
4.2.2. Alıcı Faz Türü ve Konsantrasyonunun Etkisi

Hazırlanan kompozit membranlar ile RB'nin taşınımında alıcı faz türünün etkisini incelemek amacıyla Şekil 4.14.'de belirtilen HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 gibi farklı asit çözeltileri ile taşıma çalışmaları yapılmıştır. En iyi transportun HCl kullanıldığı alıcı fazda olduğu görülmüştür. Konsantrasyonun etkisini incelemek amacıyla 0,1 ile 3,0 M

aralığında altı farklı HCl konsantrasyonu ile çalışmalar yapılmıştır. Besleme fazının iyonik şiddetini ayarlamak için alıcı faza paralel olarak 0,1ile 3,0 M aralığında besleme çözeltisine NaCl ilave edilmiştir. HCl konsantrasyonu arttıkça RB taşınımıda artmaktadır. Membran yüzeyinden sıyırma aşamasında alıcı fazdaki HCl asit RB'nin hidrofilik kısmının protonlanmasıyla taşıma işlemini sağlamaktadır. Şekil 4.15.'de görüldüğü gibi RB taşınması 1,0 M HCl konsantrasyonuna kadar artmıştır. Daha yüksek konsantrasyonda ise RB taşınımında azalmalar görülmüştür. Benzer sonuçlar Alam ve Inoe (1996)'da Kelex 100 ile klorid iyonların varlığında platin grubu metallerin ekstraksiyonu sırasındada görülmüş ve bunun nedeninin klorid iyonlarının kütle haraketi etkisinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir.



Şekil 4.14. Rhodamin B taşınımına alıcı faz türünün etkisi (Besleme konsantrasyonu: 50 mg/L, Alıcı faz: 1,0 M asit çözeltisi, Besleme çözelti pH:12,0±0,2)

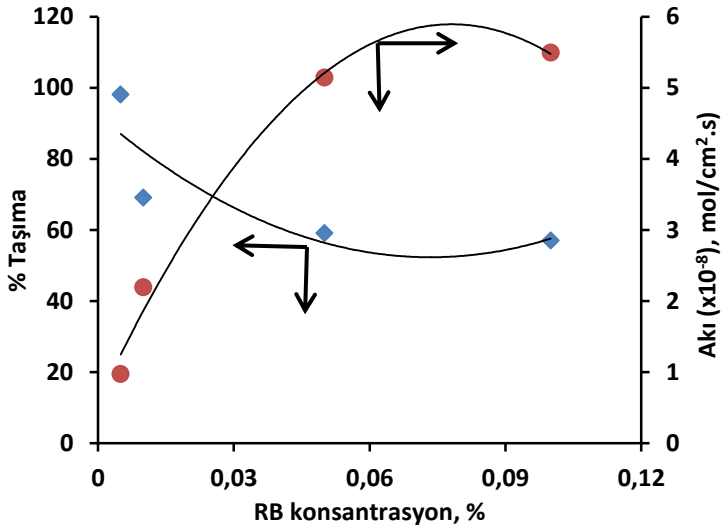


Şekil 4.14. Alıcı faz konsantrasyonunun Rhodamin B taşınımına etkisi (Besleme konsantrasyonu ve pH: 50 mg/L ve 12,0±0,2).

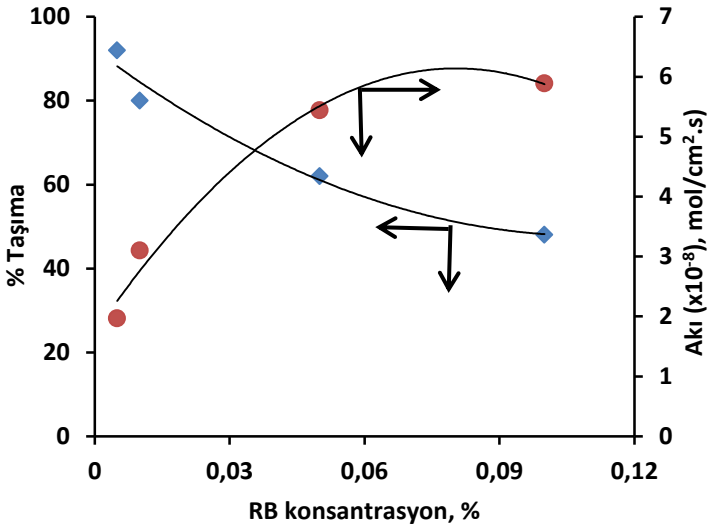
4.2.3. Besleme Fazında RB Konsantrasyonunun Etkisi

Kompozit membranlar ile taşıma çalışmalarında RB konsantrasyonunun etkisini incelemek için % 0,005 ile % 0,1 aralığında dört farklı konsantrasyonda hem CTA/m-ZnO hem de CTA-rGO/PANI kompozit membran ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da verilmiştir. CTA/m-ZnO kompozit membran da sekiz saatlik çalışma periyodunda RB konsantrasyonu arttıkça akış hızında artış görülürken, % taşıma oranında %98'den %57'ye düşüş gözlenmiştir. CTA-rGO/PANI kompozit membranda sekiz saatlik çalışma periyodunda RB konsantrasyonu arttıkça akış hızında artış görülürken, % taşıma oranında %92'den %48'ye düşüş gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Reyes-Aguilera ve ark. (2008), Yılmaz ve ark. (2012) tarafındanda elde edilmiştir. RB konsantrasyonunun akı değerlerine etkisini $J = P \cdot Ci$ eşitliği kullanarak gösterilmiştir (Alguacil ve ark., 2001).

Sonuçlara göre elde edilen akı değerleri RB konsantrasyon % 0,005 ile % 0,1 aralığında değişimine göre akı değerleri CTA/m-ZnO kompozit membran için $(0,90)\times10^{-8}$ ile $(5,49)\times10^{-8}$ mol/(cm^{2}s), CTA-rGO/PANI kompozit membranda ise $(1,97)\times10^{-8}$ ile $(5,89)\times10^{-8}$ mol/(cm^{2}s) aralığında değişmektedir.



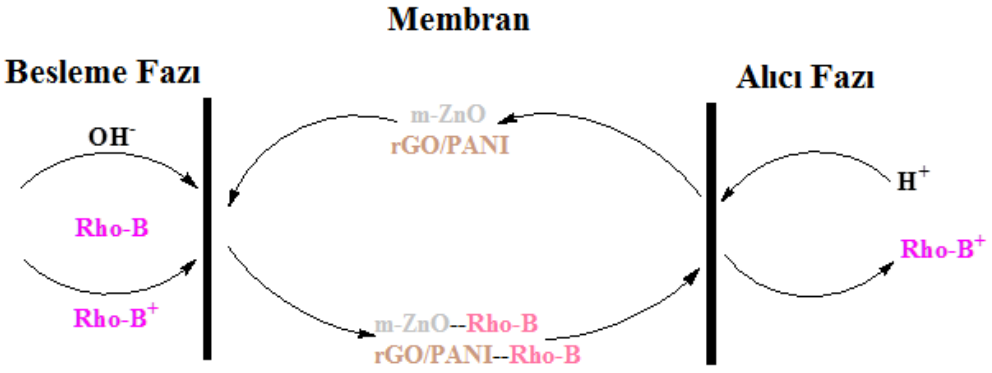
Şekil 4.15. CTA/m-ZnO kompozit membran ile besleme çözeltisindeki RB konsantrasyonunun taşınıma etkisi (Alıcı faz: 1 M HCl , Besleme çözelti pH: 12.0±0.1)



Şekil 4.16. CTA/rGO/PANI kompozit membran ile besleme çözeltisindeki RB konsantrasyonunun taşınıma etkisi (Alıcı faz: 1 M HCl , Besleme çözelti pH: 12.0±0.1)

RB'nin Taşınma Mekanizması:

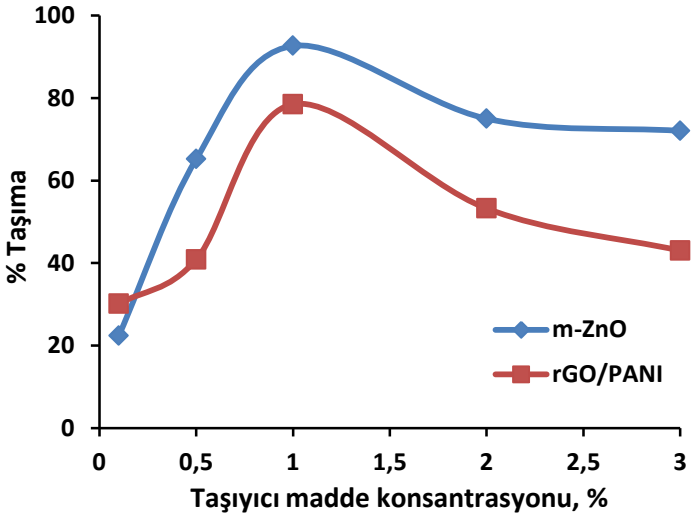
Taşıma işlemine bir mekanizma önerecek olursak Şekil 4.17.'de görüldüğü gibi bazik ortamda RB, Rho-B^+ oluşturması ve membran yapısındaki m-ZnO ve rGO/PANI ile kompleks oluşturarak ve alıcı fazdaki asit çözeltisinin sayesinde membran yapısında oluşan bu kompleks parçalanır ve alıcı faza Rho-B^+ şeklinde yayılarak taşıma işlemi gerçekleşir. Besleme çözeltisindeki RB konsantrasyonu arttıkça besleme fazı ile membran fazı ara yüzünde kompleksleşme artarken zamanla membran fazı ile alıcı faz ara yüzeyi arasındaki parçalanmada artacaktır.



Şekil 4.17. Kompozit membranların tranport mekanizmalarının şematik gösterimi

4.2.4. Taşıyıcı Madde Miktarının Etkisi

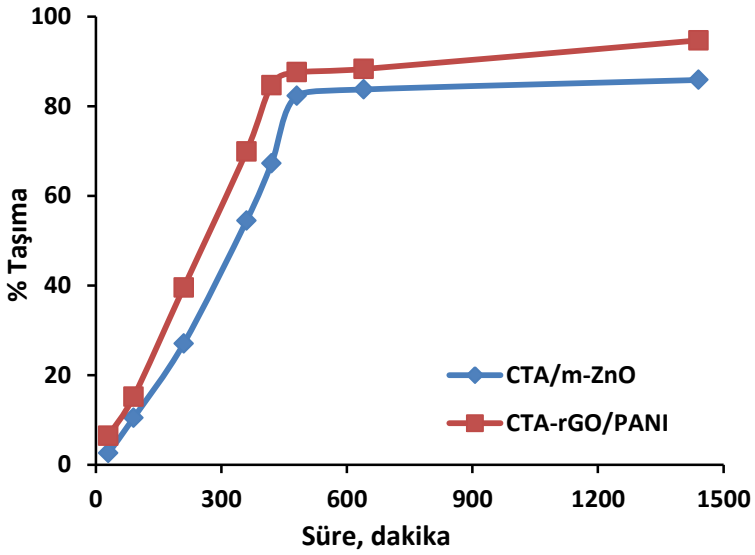
Membran içindeki taşıyıcı konsantrasyonunun taşıma üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. RB'nin taşınımına m-ZnO ve rGO/PANI nanopartiküllerin miktarının etkisi görebilmek için beş farklı konsantrasyonda (% 0,1-0,5-1,0-2,0 ve 3,0) kompozit membranlar hazırlanarak incelenmiştir. Şekil 4.18.'de görüldüğü gibi nanopartikül miktarı % 1,0'de maksimum taşıma oranı vermiştir ama daha sonraki oranlarda düşüş görülmektedir. Bu düşüş besleme fazı ile membran ara yüzünde RB-mZnO ve RB-rGO/PANI kompleklerinin oluşumu göz önünde bulundurularak açıklanabilir. Artan taşıyıcı konsantrasyonu kompleks oluşumunu artar, belli bir miktardan sonra oluşan kompleks ile membran yüzeyi doymuş olur. Diğer bir deyişle bir sterik engelleme etkisi olabilir. Literatürde farklı taşıyıcılarla benzer sonuçlar elde edilmiştir (Mitiche ve ark., 2008; Navarro ve ark., 2008).



Şekil 4.18. Kompozit membranda RB taşınımına m-ZnO ve rGO/PANI nanopartikül miktarının etkisi (Alıcı faz: 1 M HCl , Besleme çözelti pH ve konsantrasyonu: 12,0±0,1 ve 50 mg/L)

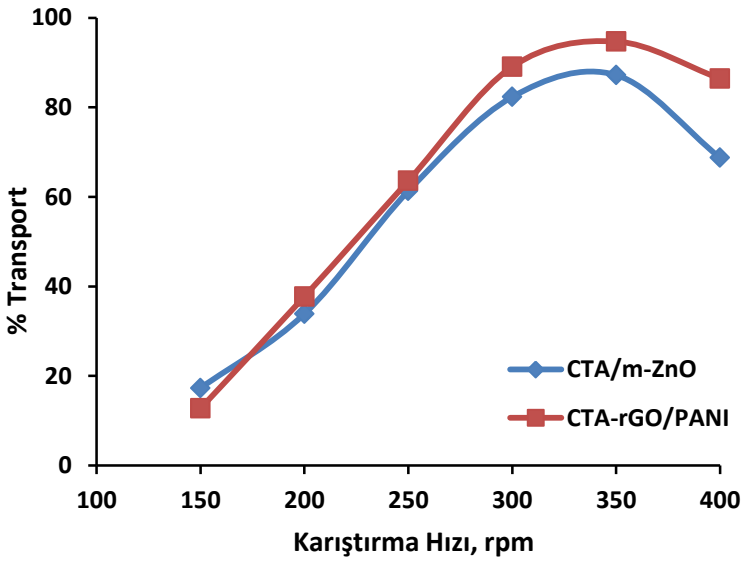
4.2.5. Taşıma Süresi ve Karıştırma Hızının Etkisi

Kompozit membranların maksimum taşımanın nekadar sürede yaptığını bulmak için Şekil 4.19.'da görüldüğü gibi yirmidört saat boyunca belli sürelerde numune alınarak % taşıma oranları incelenmiş ve taşıma süresi her iki kompozit membran için sekiz saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.19. RB taşınımına sürenin etkisi (Alıcı faz: 1 M HCl , Besleme çözelti pH ve konsantrasyonu: 12,0±0,1 ve 50 mg/L)

Şekil 4.20.'de görüldüğü gibi karıştırma hızının RB taşınımı üzerine etkisi incelenmiş ve karıştırma hızı arttıkça % taşıma oranının arttığı gözlenmiştir. Ancak 350 rpm'den sonra %taşıma oranı düşmektedir. Bunun nedeni ise karıştırma hızından kaynaklı oluşan türbülans etkisidir (Salima ve ark., 2012; Muthuraman ve ark., 2009). Çalışmanın tüm parametrelerinde karıştırma hızı 350 rpm olacak şekilde çalışılmıştır.

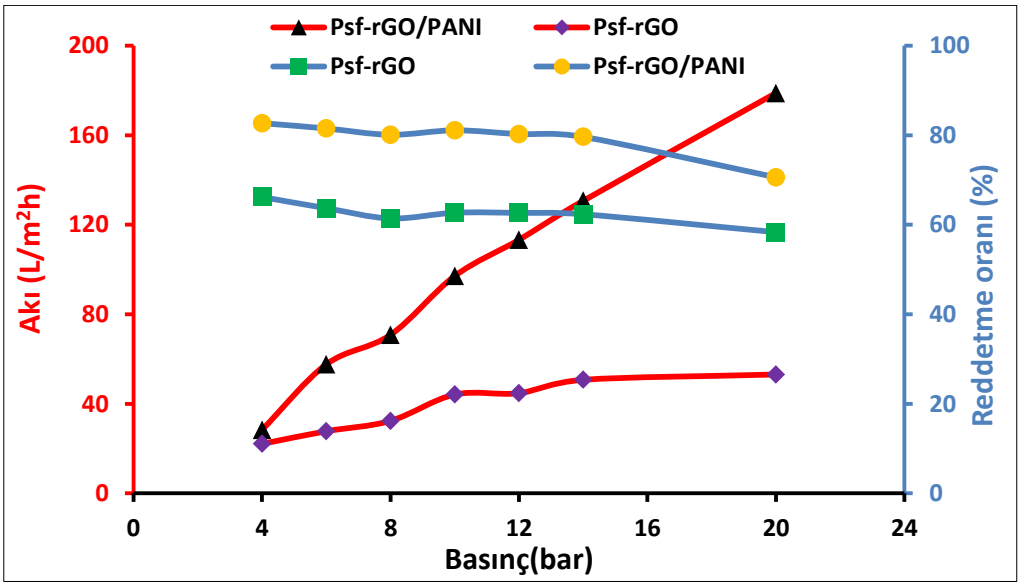


Şekil 4.20. RB taşınımına karıştırma hızının etkisi (Alıcı faz: 1 M HCl , Besleme çözelti pH ve konsantrasyonu: 12,0±0,1 ve 50 mg/L)

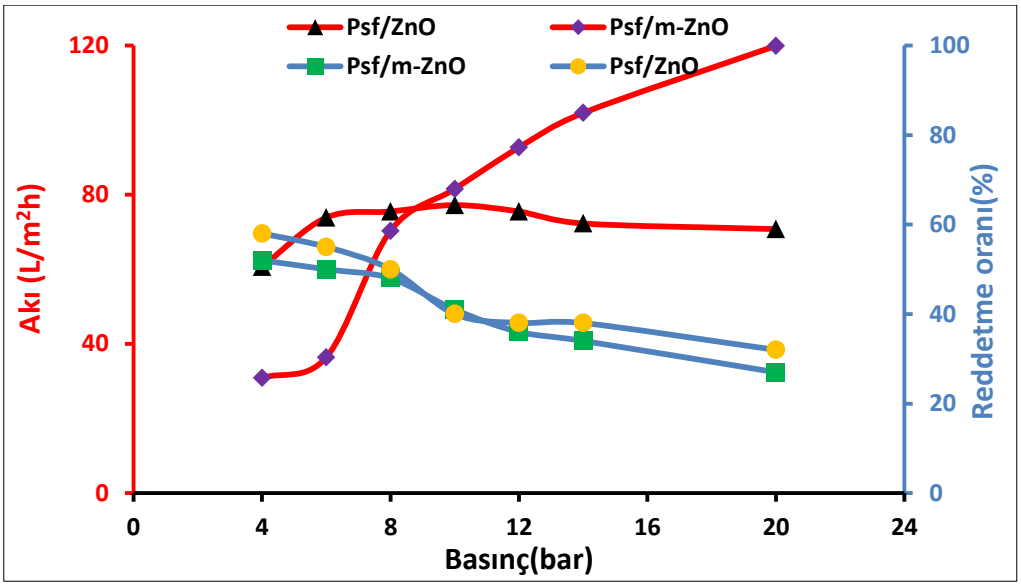
4.3. Geçirgenlik Çalışmaları

Sentezlenen rGO, rGO/PANI, ZnO ve m-ZnO nanopartiküller kullanarak hazırlanan PSf-rGO, PSf-rGO/PANI, PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların performansları incelemek amacıyla, saf su akı ve tuz reddetme (rejection) çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21 ve 4.22.'de verilmiştir. Bölüm 4.1.6'da açıklandığı gibi PSf-rGO kompozit membranın hidrofobik karakteri nedeniyle düşük su akışı sergilediği görülmüştür. Polimer matriksi içersine ilave edilen rGO/PANI ile ise membranda suyun emilimini kolaylaştıran daha çok hidrofilik bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Saf su akışındaki bu farklılık ise daha önce bahsettiğimiz gibi; Şekil 4.9. (e)'de de görüldüğü gibi polimer matriksi içerisine rGO/PANI eklenerek membrandaki makro boşlukların yapısının değiştiği görülmektedir. Bu durum için olası açıklama rGO/PANI'nin doğal hidrofilik yapısı temel olarak verilebilir ve ayrıca bu gözenek boyutundaki değişimin çözücü ve çözücü olmayan maddenin faz inversiyon polimerizasyonu boyunca hızlı bir şekilde yerdeğiştirmesi ile de açıklanabilir. Wu ve ark. (2014) PSf çözeltisi içersine SiO_2-GO eklenmesi ile membranın hidrofilikliğini geliştirildiğini, membran ve su molekülleri arasındaki etkileşimi geliştirmek ve buna bağlı olarak su taşıma oranını arttırdığını belirtmişlerdir. Bu durum, aynı zamanda rGO/PANI eklenmesi ile de literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Membranın saf su akışı önemli ölçüde rGO/PANI ilavesi ile birlikte artmıştır. Ayrıca rGO/PANI ilavesiyle faz inversiyon polimerizasyonu esnansında makro boşlukların oluşumununda arttığı görülmüştür. Bu artan makro boşluklar da saf su akısında gözlenen artışının sorumlusudur. PSf/ZnO kompozit membranda ise akının basınç ile pek fazla değişim görülmemesine rağmen PSf/m-ZnO kompozit membranda basınçla paralel olarak sürekli artış gözlenmiştir. Hidrofilik karakterin membran yapısında sürekli artmasına paralel olarak saf su akısının da artacağı kanısına ters bir sonuç elde edilmiştir. ZnO nanopartikülün daha hidrofilik karakterde olmasına rağmen m-ZnO nanopartiküllleri ile hazırlanan kompozit membrana göre daha düşük akı değerleri göstermiştir. Bunun nedeni ise Leo ve ark. (2012)'da bahsettiği gibi; hidrofilik karaketerdeki ilave edilen nanopartiküllerin membran yapısında belli bir miktardan sonra membranın gözenek yapısını bozmaya başladığı veya gözenek boyutunun farklılığından kaynaklandığı tespit edilmiştir. PSf/m-ZnO kompozit membranın gözenek boyutu hesaplamasında da PSf/ZnO kompozit membrana göre daha büyük gözenek boyutu değerine sahip olduğu görülmüştür.

Hazırlanan kompozit membranların uygulanan farklı basınçlarda 1000mg/L'lik NaCl çözeltisi hazırlanarak tuz reddetme performansı araştırılmıştır. Tuz reddetme oranı PSf-rGOkompozit membrana göre PSf-rGO /PANI kompozit membranın daha yüksek olduğu görülmüştür. 10 bar basınç altında maksimum % 82 NaCl reddi gözlenmiştir. Artan basınç ile NaCl reddinde çok küçük oranlarda düşüşler görümüştür. PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranlarında ise NaCl reddetme oranları birbirinin hemem hemen aynısı olup maksimum NaCl reddetme oranı 4 bar basınç altında sırasıyla %58 ve %52 olarak bulunmuştur. Ganesh ve ark. (2013) yapmış oldukları PSf/GO kompozit membran ile Na_2SO_4 reddetme çalışmasındaki sonuçlara benzer bir şekilde basıncın artmasıyla (4-10 bar) tuz reddetme oranının azaldığını gözlemlemişlerdir. NaCl reddindeki düşüşün sebebi ise itici kuvvetin (basınç) artması membranın gözenek boyutunun değişmesine ve membranın mekanik dayanımının azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucunda su akışını arttırırken NaCl reddetme oranında düşüşler gözlenmektedir.



Şekil 4.21. PSf-rGO, PSf-rGO/PANI kompozit membranlarda saf su akısı ve NaCl reddetme (rejection) üzerine basıncın etkisi

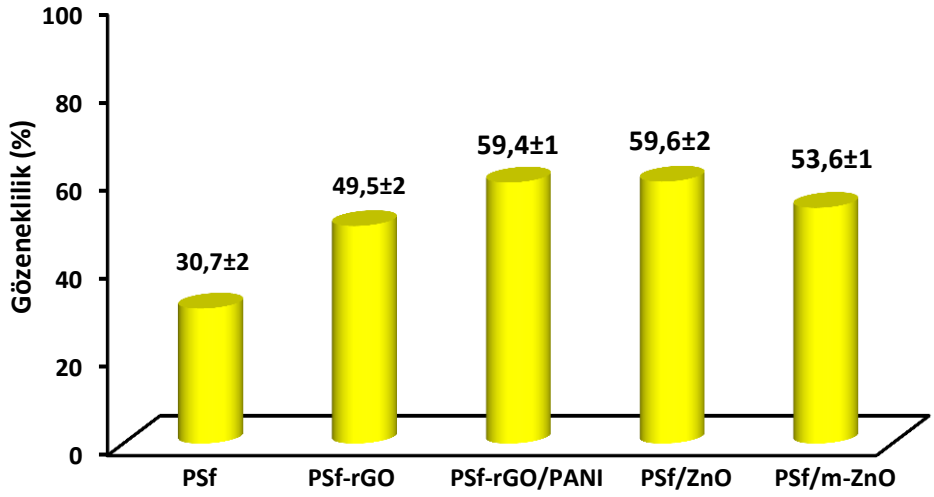


Şekil 4.22. PSf/ZnO, PSf/m-ZnO kompozit membranlarda saf su akısı ve NaCl reddetme (rejection) üzerine basıncın etkisi

4.4. Gözeneklilik ve Gözenek Boyutu

Hazırlanan PSf, PSf-rGO, PSf-rGO/PANI, PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların gözeneklilik oranları Şekil 4.23.'de verilmiştir. rGO/PANI ve ZnO nanopartiküllerin hidrofilik etkisi faz inversiyon polimerizasyonu boyunca çözücü ve çözücü olmayan madde değişimini arttırır. Bu durum membran yüzeyinde daha yüksek gözenekliliğe yol açarken saf su akısını da arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki rGO tabanlı malzemelere eklenen hidrofilik karakterdeki grupların gözenekliliği arttırdığı görülmüştür. Vatanpour ve ark. (2012) yapmış olduğu TiO_2 kaplı çok duvarlı karbon nano tüp karıştırılmış PES membran çalışmasında da benzer sonuçlar gözlenmiş ve ayrıca, hidrofilik grupların fazlalığı gözenekliliği arttırdığı bulunmuştur. Geçirgenlik çalışmasında basıncın etkisinde görüldüğü gibi sürekli PSf-rGO/PANI kompozit membran geçirgenliği sürekli artar ama PSf-rGO kompozit membranda düşük basınçlarda biraz artar ve 10 bardan sonra hemen hemen sabit kalır. PSf/ZnO kompozit membranının yüzeyinde gözeneklilik daha fazla gözükmesine rağmen geçirgenlik çalışmasında basıncın etkisi ile saf su akısı değişimi PSf/m-ZnO kompozit membrana göre daha düşüktür. Bunun sebebi ise membran yüzeyinde nanopartiküllerin birikmesi ve Şekil 4.8.'da SEM kesit görüntülerinde görüldüğü gibi polimer tabakasının yığın halde bulunmasından kaynaklanmaktadır. rGO/PANI içeriği ile membranın gözenek ve hidrofilikliğindeki artış membran matrisi içine su molekülleri

ile etkileşimini arttıracaktır, bu sayede geçiş kolaylaşır ve geçirgenliği arttırır (Jin ve ark., 2013).



Şekil 4.23. PSf, PSf-rGO, PSf-rGO/PANI, PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların gözenekliliği

Hazırlanan kompozit membranların gözenek boyutu (r_m), Guerout–Elford–Ferry denklemime göre saf su akısı ve gözeneklilik verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama gözenek yarıçapı değerleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar gösteriyor ki polimer çözeltisi içerisine nanopartiküllerin eklenmesi sonucu oluşan kompozit membranların boş PSf membranın ortalama gözenek boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. Kompozit membranların gözenek yarıçapı değerleri

PSf	PSf-rGO	PSf-rGO/PANI	PSf/ZnO	PSf/m-ZnO
15,13	8,7	4,22	1,49	5,44

Polimer çözeltisi içerisine ilave edilen nanopartiküllerin daha küçük gözeneklerin oluşumuna ve gözenekliliği arttırdığı görülmüştür. Wu ve ark. (2014) yapmış olduğu çalışmada PSf çözelti içerisine ilave ettikleri SiO_2, GO ve SiO_2 nanopartikülleri sayesinde membranda gözenek boyutunun devamlı azaldığı görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, farklı partikül boyutunda, termal kararlılıkları yüksek ZnO ve rGO nanopartikülleri üretilmiş ve farklı moleküller ile modifikasyonu yapılmıştır. Grafen tabanlı nanopartiküllerin eldesi oldukça ilgi çekmektedir. Oksijen ihtiva eden fonksiyonel grupların grafitizasyon sonucunda daha yüksek termal kararlılık gösterebilen ve deoksijenasyon işlemi ile tabakalar arasında daha gelişmiş Van der Waals kuvvetlerine sahip indirgenmiş grafen oksit (rGO) formuna grafen oksit (GO)'tin glikoz ile indirgenmesiyle büyük ölçüde oksijen içeren grupların azaldığını göstermektedir. Glikoz mevcudiyetinde glikoz oksidaz (Gox) enzimi GO indirgenmesi için katalizör olarak kullanılmıştır. Çevre dostu enzimatik reaksiyona dayalı bir yaklaşım ile elde edilen rGO modifiye edilerek nanokompozit malzeme üretilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin FT-IR, TGA, Partikül boyut analizi ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu nanopartiküller ile CTA ve PSf tabanlı kompozit membranlar hazırlanmış ve AFM, SEM ve yüzey temas açısı ölçümleri alınarak karakterizasyonu yapılmıştır. Hazırlanan CTA ve PSf tabanlı kompozit membranlar ile taşıma ve geçirgenlik testleri yapılmıştır. Sonuçlar üretilen kompozit membranların nano boyutta gözenek yarıçapına sahip, yüzey pürüzlülüğü düşük ve gözenekliğinin fazla olduğu görülmüştür. Taşıma çalışmalarında insan sağlığına ve çevreye karşı zararlı bir etkiye sahip olan Rhodamin B boyar maddesinin CTA tabanlı kompozit membranlar ile ayrılması ve uzaklaştırılması araştırılmıştır.

rGO/PANI ve m-ZnO nanopartiküller ile hazırlanan CTA/m-ZnO ve CTA-rGO/PANI kompozit membranlar ile RB taşıması çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i. Taşıyıcı (rGO/PANI ve ZnO) konsantrasyonu (% 0,1-3,0) arttıkça RB taşıması artmaktadır. % 1'den daha yüksek nanopartikül konsantrasyonunda ise RB taşıması azalmaktadır. Bunun sebebi taşıyıcının ve RB'nin oluşturduğu kompleks ile membranın %1'lik taşıyıcı içerdiğinde membran yüzeyinin RB'ye doygunluğa ulaştığından kaynaklanmaktadır.

ii. Besleme çözeltisinde RB konsantrasyonu etkisinde; % 0,005 ile % 0,1 aralığında dört farklı konsantrasyonda çalışmalar yapılmıştır ve CTA/m-ZnO kompozit membran da sekiz saatlik çalışma periyodunda RB konsantrasyonu arttıkça akış hızında artış görülürken, % taşıma oranı %98'den %57'ye düşüş gözlenmiştir. CTA-rGO/PANI kompozit membranda sekiz saatlik çalışma periyodunda RB konsantrasyonu arttıkça

akış hızında artış görülürken, % taşıma oranının %92'den %48'ye düşüş gözlenmiştir. Sonuçlara göre elde edilen akı değerleri RB konsantrasyon % 0,005 ile % 0,1 aralığında değişimine göre akı değerleri CTA/m-ZnO kompozit membran için $(0,90)\times10^{-8}$ ile $(5,49)\times10^{-8}$ mol/(cm^2s), CTA-rGO/PANI kompozit membranda ise $(1,97)\times10^{-8}$ ile $(5,89)\times10^{-8}$ mol/(cm^2s) aralığında değişmektedir.

iii. Kompozit membran yapısından RB'nin ayrılmasını sağlamak amacıyla alıcı fazın HCl, H_2SO_4 ve HNO_3 gibi asit çözeltileri ile çalışmalar yapılmıştır. En iyi taşımanın HCl kullanıldığı alıcı fazda olduğu görülmüştür. 0,1 ile 3,0 M aralığında altı farklı HCl konsantrasyonu ile çalışmalar yapılmış ve maksimum taşıma oranının 1,0 M'lık HCl' de olduğu görülmüştür. 1,0 M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda taşıma oranı düşmektedir. Bunun sebebi ise klorid iyonlarının kütle haraketi etkisinden kaynaklanmaktadır.

iv. Maksimum RB taşıması besleme çözeltisi pH'sının 12.0 ± 0,2 olduğu durumda elde edilmiştir.

v. Kompozit membranların maksimum taşıma oranınına nekadar sürede ulaştığını bulmak için yirmidört saat boyunca belli sürelerde numune alınarak taşıma oranları incelenmiş ve taşıma süresi her iki kompozit membran için sekiz saat olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızının RB transportu üzerine etkisi incelenmiş ve karıştırma hızı arttıkça transport oranının arttığı gözlenmiştir. Ancak 350 rpm'den sonra transport oranı düşmektedir. Bunun nedeni ise karıştırma hızından kaynaklı oluşan türbülans etkisinden olduğu düşünülmektedir.

vi. Bu çalışma ile elde edilen RB'nin taşınmasında CTA/m-ZnO ve CTA-rGO/PANI kompozit membranları için sırasıyla % 98 ve %92'dir.

rGO/PANI ve m-ZnO nanopartiküller ile hazırlanan PSf/m-ZnO ve PSf-rGO/PANI kompozit membranlar ile saf su akısı ve NaCl reddetme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan geçirgenlik çalışmalarından elde edilen sonuçları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

i. Hazırlanan kompozit membranların uygulanan farklı basınçlarda 1000mg/L'lik NaCl çözeltisi hazırlanarak tuz reddetme performansı araştırılmıştır. Tuz reddetme oranı PSf-rGO kompozit membrana göre PSf-rGO/PANI kompozit membranın daha yüksek olduğu görülmüştür. 10 bar basınç altında maksimum % 82 NaCl reddetme oranı

gözlenmiştir. Artan basınç ile NaCl reddinde çok küçük oranlarda düşüşler görülmüştür. PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranlarda ise NaCl reddetme oranları birbirinin hemem hemen aynısı olup maksimum NaCl reddetme oranı 4 bar basınç altında sırasıyla %58 ve %52 olarak bulunmuştur. NaCl reddindeki düşüşün sebebi ise itici kuvvetin (basınç) artması membranın gözenek boyutunun değişmesine ve membranın mekanik dayanımının azalmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda su akışını arttırırken NaCl reddetme oranında düşüşler gözlenmektedir.

ii. PSf-rGO kompozit membranın hidrofobik karakteri nedeniyle düşük su akışı sergilediği görülmüştür. Polimer matriksi içersine ilave edilen rGO/PANI ile ise membranda suyun emilimini kolaylaştıran daha hidrofilik bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Saf su akışındaki bu farklılık ise polimer matriksi içersine rGO/PANI eklenerek membrandaki makro boşlukların yapısının değiştiği görülmektedir. Bu durum, aynı zamanda rGO/PANI eklenmesi ile de gözlenmiştir. Membranın saf su akışı önemli ölçüde rGO/PANI ilavesi ile birlikte artmıştır. PSf/ZnO kompozit membranda ise akının basınç ile pek fazla değişim görülmemesine rağmen PSf/m-ZnO kompozit membranda basınçla paralel olarak sürekli artış gözlenmiştir. Hidrofilik karakterin membran yapısında sürekli artmasına paralel olarak saf su akısının da artacağı kanısına ters bir sonuç elde edilmiştir. ZnO nanopartikülün daha hidrofilik karakterde olmasına rağmen m-ZnO nanopartiküllleri ile hazırlanan kompozit membrana göre daha düşük akı değerleri göstermiştir. Bunun nedeni ise hidrofilik karaketerdeki ilave edilen nanopartiküllerin membran yapısında belli bir miktardan sonra membranın gözenek yapısını bozmaya başladığı veya gözenek boyutunun farklılığından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Elde edilen PSf, PSf-rGO, PSf-rGO/PANI, PSf/ZnO ve PSf/m-ZnO kompozit membranların gözenek boyutu (r_m), Guerout–Elford–Ferry denklemime göre saf su akısı ve gözeneklilik verileri kullanılarak hesaplanmış sırasıyla 15,13- 8,7- 4,22- 1,49 ve 5,44 olarak bulunmuştur.

Temiz su ihtiyacının sağlanmasında ve temininde ileri teknolojilerin kullanılması ve geliştirilmesi önem arz etmektedir. Günümüzde oluşan çevre kirliliği, küresel iklim değişikliği ve nüfus artışı nedeniyle, ülkemizde ve dünyada temiz ve uygun su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilirliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Membran teknolojisi bir çok ayırma ve saflaştırma işlemlerinde yüksek seçicilik ve verimlilik sağlaması, su arıtım sistemlerinde az sarf kimyasal kullanımı,

yerinde temizlik özelliği ve modüler esnek tasarımı bakımından üstün özellikleri olan bir teknolojidir. Membran teknolojisi su arıtımı için uygun ve ekonomik bir teknoloji olmakla birlikte, membran teknolojisinin etkinliğine, performans verimliliğine ve ekonomikliğine etki eden önemli parametreler vardır. Membran uygulamalarında en önemli problemler membranın mekanik kararlılığı ve limit akış, limit seçimlilik ve kirlenmenin neden olduğu gözenek tıkanmasıdır. Bu kısıtlamalar membran prosesin işletim esnasında daha fazla enerji kullanımına neden olmakla birlikte membran temizliği veya değiştirilmesi de maliyeti oldukça artırmaktadır. Membranların bu dezavantajlarını bertaraf etmek, membran performansını ve verimliliğini artırmak amacı ile membranların güçlendirilmesi, fonksiyonelleştirilmesi ve üretimi zorunlu hale gelmiştir. Membranların nanomalzeme katkı maddeler ile güçlendirilmesi, son yıllarda yaygın kullanım bulan bir yöntem olmuştur. Ayrıca inorganik katkı maddelerinin nano ölçekte seçilmesi ve eklenmesi ile hazırlanan ince film nanokompozit malzemelerin kullanımı ile membran teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır. Bu çalışmada, elde edilen nanopartiküller ile hazırlanan kompozit membranlar ile yapılan transport ve geçirgenlik çalışmalarının membran sistemlerinde oluşan sorunların ortadan kaldırılması, kullanılan sistemlere alternatif olabilecek kapasitede olduğu ve bilim dünyasına yeni fikirler verebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdolmaleki, A., Mallakpour, S., Borandeh, S., 2011, Preparation, characterization and surface morphology of novel optically active poly(ester-amide)/functionalized ZnO bionanocomposites via ultrasonication assisted process, *Applied Surface Science*, 257, 6725–6733.

Aguilar, J.C., Sanchez-Castellanos, M., Miguel, E.R.d.S., Gyves, F., 2001, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *Journal of Membrane Science*, 190, 107–118.

Ai, L., Zhang, C., and Chen, Z., 2011, Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1515–1524.

Akın, İ., 2010, Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 1-108.

Akin, I., Zor, E., Bingol, H., Ersoz, M., 2014, Green synthesis of reduced graphene oxide/polyaniline composite and its application for salt rejection by polysulfone-based composite membranes, *The journal of physical chemistry B*, 118, 21,5707 – 5716

Alam, M.S., Inoe, K., 1996, Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin, *Hydrometallurgy*, 46, 373-382.

Alguacil, F.J., Coedo, A.G., Dorado, M.T., Sastre, A.M., 2001, Uphill permeation of chromium Cr(VI) using Cyanex 921 as ionophore across an immobilized liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 13–19.

Al-Hajry, A., Umar, A., Hahn, Y.B., Kim, D.H., 2009, Growth, properties and dye sensitized solar cells–applications of ZnO nanorods grown by low-temperature solution process, *Superlattices and Microstructures*, 45, 529-534.

Arous, O., Saoud, F.S., Kerdjoudj, H., 2010, Cellulose triacetate properties and their effect on the thin films morphology and performance, IOP Conf. Series, *Materials Science Engineering*, 12, 012001-5.

Arslan, G., Tor, A., Muslu, H., Ozmen, M., Akin, I., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., 2009, Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier, *Journal of Membrane Science*, 337, 224–231.

Baker, R.W., 2002, Membrane Technology and Applications, *John* Wiley *& Sons Ltd*., Menlo Park, California.

Baker, R.W., 2004, Membrane Technology and Applications, *John Wiley & Sons, Ltd*.

Balta, S., Sotto, A., Luis, P., Benea, L., Van der Bruggen, B.V., Kim, J., 2012, A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO, *Journal of Membrane Science*, 389, 155–161.

Bao, C., Guo, Y., Yuan, B., Hu, Y., Song, L., 2012, Functionalized Graphene Oxide for Fire Safety Applications of Polymers: A Combination of Condensed Phase Flame Retardant Strategies, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23057–23063.

Benosmane, N., Hamdi, S.M., Hamdi, M., Boutemeur, B., 2009, Selective transport of metal ions across polymer inclusion membranes (PIMs) containing calix[4]resorcinarenes, *Separation and Purification Technology*, 65, 211–219.

Borchardt, J.K., 2003, Nanotechnology Providing New Composites, *Reinforced Plastics*, 36-39.

Cardew, P.T., Le, M.S., 1998, Membrane Processes: A Technology Guide, *Athenacum Press Ltd*., Chapters 1-5, England.

Celik, E., Liu, L., Choi, H., 2011, Protein Fouling Behavior of Carbon Nanotube/Polyethersulfone Composite Membranes During Water Filtration, *Water Reseach*, 45, 5287–5294.

Chandra, V., Kim, K.S., 2011, Highly Selective Adsorption of Hg^{2+} by a Polypyrrole–Reduced Graphene Oxide Composite, *Chemical Communication*, 47, 3942–3944.

Cheremisinoff, N.P., 2002, Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies, *Butterworth-Heinemann*, USA.

Cohen-Tanugi, D., Grossman, J.C., 2012, Water desalination across nanoporous graphene, *Nano Letter*, 12, 3602–3608.

Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., and Tchobanoglous, G., 2005, Mwh's Water Treatment Principles and Design 2nd Edition, *John Wiley & Sons, Ltd.*

Deng, J.-H., Zhang, X.-R., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Niu, Q.-Y., and Liang, J., 2013, Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 226, 189-200.

Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J., Piner, R.D., Dommett, G.H.B., Evmenenko, G., Nguyen, S.T., Ruoff. R.S., 2007, Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper, *Nature*, 448, 457–460.

Dowling, A.P., 2004, Development of Nanotechnologies, *Nanotoday*, 31, 30-35.

Durmaz, F., Kara, H., Cengeloglu, Y., 2005, Fluoride Removal by Donnan Dialysis with Anion Exchange Membranes, *Desalination*, 177, 51-57.

Elumalai, S., Muthuraman, G., 2013, Comparative Study of Liquid –Liquid Extraction and Bulk Liquid Membrane for Rhodamine B, *International Journal of Engineering Innovative Technology*, 3 (2), 387-392.

Eren K., 2014, Fabrication and characterization of silver embedded polymeric membranes for water and wastewater treatment, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1-101.

Faisal, M., Khan, S.B., Rahman, M.M., Jamal, A., Abdullah, M.M., 2012, Fabrication of ZnO nanoparticles based sensitive methanol sensor and efficient photocatalyst, *Applied Surface Science*, 258, 7515–7522.

Fan, Z., Wang, Z., Duan, M., Wang, J., Wang, S., 2008, Preparation and characterization of polyaniline/polysulfone nanocomposite ultrafiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 310, 402–408.

Feng, H., Cheng, R., Zhao, X., Duan, X., Li, J., 2013, A Low-Temperature Method to Produce Highly Reduced Graphene Oxide, *Nature Communication*, 4, 1539–1546.

Feng, Y., Feng, N., Du, G., 2013, A Green Reduction of Graphene Oxide via Starch-Based Materials, *RSC Advances*, 3, 21466–21474.

Fried, J.R., 2003, Polymer Science and Technology, *Prentice-Hall PTR, Second Edition*, 485-525.

Fu, D., Han, G., Chang Y., and Dong, J., 2012, The synthesis and properties of ZnO/graphene nano hybrid for photodegradation of organic pollutant in water, *Materials Chemistry and Physics*, 132, 673–681.

Fu, Y., Chen, H., Sun X., and Wang, X., 2012, Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 280–287.

Gahlot, S., Sharma, P. P., Gupta, H., Kulshrestha V., Jha, P.K., 2014, Preparation of graphene oxide nano-composite ion-exchange membranes for desalination application, *RSC Advances*, 4, 24662–24670

Ganesh, B.M., Isloor, A.M., Ismail, A.F., 2013, Enhanced Hydrophilicity and Salt Rejection Study of Graphene Oxide- Polysulfone Mixed Matrix Membrane, *Desalination*, 313, 199−200.

Gardner, J.S., Walker, J.O., Lamb, J.D., 2004, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 229 (1/2), 87–93.

Gupta, Y., Hellgardt, K., Wakeman, R.J., 2006, Enhanced Permeability of Polyaniline Based Nano-membranes for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 282, 60-70

Hamid, N.A.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Zularisam, A.W., Lau, W.J., Yuliwati, E., Abdullah, M.S., 2011, Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSf/TiO_2) ultrafiltration membranes for humic acid removal, *Desalination*, 273, 85–92.

Han, Y., Xu, Z., and Gao, C., 2013,Ultrathin Graphene Nanofi ltration Membrane for Water Purification, *Advanced Functional Materials*, 13, 23, 3693–3700.

Ho, W.S.W., and Li, N.N., 2001, Membrane Handbook, *Kluwer Academic Publishers*, Boston, MA, chapters 36-37.

Hua, H., Li, N., Wu, L., Zhong, H., Wu, G., Yuan, Z., Lin, X., and Tang, L., 2008, Anti-Fouling Ultrafiltration Membrane Prepared from Polysulfone-Graft-Methyl Acrylate Copolymers by Uv-Induced Grafting Method, *Journal of Environmental Sciences*, 20 (5), 565-570.

Huang, J., Zhang, K.,Wang, K., Xie, Z., Ladewig, B., and Wang, H., 2012, Fabrication of Polyethersulfone-Mesoporous Silica Nanocomposite Ultrafiltration Membranes with Antifouling Properties, *Journal of Membrane Science*, 423–424, 362-370.

Huang, Z.Q., Chen, K., Li, S.N., Yin, X.T., Zhang, Z., Xu, H.T., 2008, Effect of ferrosoferric oxide content on the performances of polysulfone–ferrosoferric oxide ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 315, 164–171.

Hummers, W. S., Offeman, R. E., 1958, Preparation of Graphitic Oxide. Journal of American Society, 80, 1339.

Izatt, R.M., Lamb, J.D., Hawkins, R.T., Brown, P.R., Izatt, S.R., Christensen, J.J., 1983, Selective M^+-H^+ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands, *Journal of American Society*, 105, 1782.

Jalani, N.H., Dunn, K., Datta, R., 2005, Synthesis and characterization of Nafion (R)-MO_2 (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, 51, 3, 553-560.

Jin, F., Lv, W., Zhang, C., Li, Z., Su, R., Qi, W., Yang, Q.H., He, Z., 2013,High-Performance Ultrafiltration Membranes Based on Polyethersulfone−Graphene Oxide Composites. *RSC Advances*, 3, 21394−21397.

Jin, L.M., Yu, S.L., Shi, W.X., Yi, X.S., Sun, N., Ge, Y.L., Ma, C., 2012, Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO_2 nanoparticles for oily wastewater desalination, *Polymer*, 53, 5295-5303.

Judd, S., Jefferson, B., 2003, Membranes for Industriyel Wastewater Recovery and Re-use, *Elseiver*.

Kailash C., Khulbe, C.Y., Matsuura F.T., 2008, Synthetic Polymeric Membranes; Springer Laboratory, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*

Kausaite, A., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A., 2009, Polyaniline synthesis catalysed by glucose oxidase, *Polymer*, 50, 1846–1851.

Kavitha, T., Gopalan, A.I., Lee, K.-P., and Park, S.-Y., 2012, Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene-ZnO nanoparticle hybrids, *Carbon*, 50, 2994-3000.

Kebiche-Senhadji, O., Mansouri, L., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M., 2008, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (DE2HPA) metal carriers, *Journal of Membrane Science*, 310, 438–445.

Khalid, N., Ahmed, E., Hong, Z., Zhang, Y., Ullah M., and Ahmed, M., 2013, Graphene modified Nd/TiO_2 photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation, *Ceramics International*, 39, 3569–3575.

Kim, B.G., Han, T.H., Cho, C.G., 2014, Sulfonated Graphene Oxide/Nafion Composite Membrane for Vanadium Redox Flow Battery, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14, 12, 9073-9077.

Kim, E.S., Hwang, G., Gamal El-Din, M., and Liu, Y., 2012, Development of Nanosilver and Multi-Walled Carbon Nanotubes Thin-Film Nanocomposite Membrane for Enhanced Water Treatment, *Journal of Membrane Science*, 394–395, 37-48.

Kim, J., Van der Bruggen, B., 2010, The Use of Nanoparticles in Polymeric and Ceramic Membrane Structures: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for Water Treatment, *Environmental Pollution*, 158 (7), 2335-2349.

Kim, J.S., Lee, S.H., Yu, S.H., Cho, M.H., Kim, D.W., Kwon, S.G., Lee, E.H., 2002, Calix[6]arene Bearing Carboxylic Acid and Amide Groups in Polymeric CTA Membrane, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23 (8), 1085-1088.

Kolev, S.D., Baba, Y., Cattrall, R.W., Tasaki, T., Pereira, N., Perera, J.M., Stevens, G.W., 2009, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier, *Talanta*, 78, 795–799.

Kolev, S.D., Cattrall, R.W., Paimin, P., Potter, I.D., Sakai, Y., 2000, Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes, *Analytica Chimica Acta*, 413, 241–246.

Kong, L., Zhang, D., Shao, Z., Han, B., Lv, Y., Gao, K., Peng, X., 2014, Superior effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (TOCNs) on the performance of cellulose triacetate (CTA) ultrafiltration membrane, *Desalination*, 332, 117–125.

Koseoglu-Imer, D.Y., Kose, B., Altinbas, M., and Koyuncu, I., 2013, The Production of Polysulfone (Ps) Membrane with Silver Nanoparticles (Agnp): Physical Properties, Filtration Performances, and Biofouling Resistances of Membranes, *Journal of Membrane Science*, 428 (0), 620-628.

Kou, J., Zhou, X., Lu, H., Wu, F., Fan, J., 2014, Graphyne as the Membrane for Water Desalination, *Nanoscale*, *6*,1865–1870.

Kozlowska, J., Kozłowski, C.A., Koziol, J.J., 2007, Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Separation and Purification Technology*, 57, 430–434.

Kozlowski C.A., Kozlowska, J., 2009, PNP-16-crown-6 derivatives as ion carriers for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) transport across polymer inclusion membranes, *Journal of Membrane Science*, 326, 215–221.

Kozlowski, C.A., Walkowiak, W., 2004, Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-noctylamine, *Separation Science and Technology*, 39 (13), 3127–3141.

Kumar, N. A., Choi, H. J., Shin, Y.R., Chang, D. W., Dai, Li., Baek, J. B., 2012, Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors, *ACS Nano*, 6, 1715–1723.

Leo, C.P., Cathie Lee, W.P., Ahmad, A.L., Mohammad, A.W., 2012, Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid, *Seperation and Purification Technolgy*, 89, 51–56

Li, C., Sun, G., Ren, S., Liu, J., Wang, Q., Wu, Z., Sun, H., Jin, W., 2006, Casting Nafion– sulfonated Organosilica Nano-composite Membranes Used in Direct Methanol FuelCells, *Journal of Membrane Science*, 272, 50–57.

Li, J., Zhang, S., Chen, C., Zhao, G., Yang, X., Li, J., and Wang, X., 2012, Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe_3O_4 Nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 4991–5000.

Li, X., Zhang, G., Bai, X., Sun, X., Wang, X., Wang, E., Dai, H., 2008, Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films, *Nature Nanotechnology*, 3, 538–542.

Liang, S., Xiao, K., Mo, Y., Huang, X., 2012, A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling, *Journal of Membrane Science*, 394-395, 184-192.

Lin, Y.S., 2001, Microporous and Dense Inorganic Membranes: Current Status and Prospective, *Separation and Purification Technology*, 25, 1-3, 39-55.

Liu, F., Moghareh Abed, M.R., Li, K., 2011, Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based ultrafiltration membranes using nano γ -Al_2O_3, *Journal of Membrane Science*, 366, 97–103.

Liu, P., Bandara, J., Lin, Y., Elgin D.,, Allard, L.F., Sun, Y.P., 2002, Formation of Nanocrystalline Titanium Dioxide in Perfluorinated Ionomer Membrane, *Langmuir*, 18, 10398-10401.

Liu, S., Sun, H., Liu S., and Wang, S., 2013, Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts, *Chemical Engineering Journal*, 214, 298–303.

Ma, H., Burger, C., Hsiao, B.S., Chu, B.,2012, Nanofibrous Microfiltration Membrane Based on Cellulose Nanowhiskers. *Biomacromolecules*, *13*, 180−186.

Maheswari, P., Prasannadevi, D., and Mohan, D., 2013, Preparation and Performance of Silver Nanoparticle Incorporated Polyetherethersulfone Nanofiltration Membranes, *High Performance Polymers*, 25 (2), 174-187.

Mao, S., Pu, H., Chen, J., 2012, Graphene Oxide and Its Reduction: Modeling and Experimental Progress, *RSC Advances*, 2, 2643–2662.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. and Tour, J. M., 2010, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4, 4806–4814.

Matsuura, T., 1993, Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes, *CRC Press*, USA.

Mauter, M. S., Wang, Y., Okemgbo, K C., Osuji, C.O., Giannelis, E.P., and Elimelech, M., 2011, Antifouling Ultrafiltration Membranes via Post-Fabrication Grafting of Biocidal Nanomaterials, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3, 2861–2868.

Meng, Z.-D., Zhu, L., Ghosh, T., Park, C.-Y., Ullah, K., Nikam V., and Oh, W.-C., 2012, Ag_2Se-Graphene/TiO_2 Nanocomposites, Sonochemical Synthesis and Enhanced Photocatalytic Properties Under Visible Light, *Bulletion of The Korean Chemical Society*, 33, 3761–3766.

Mitiche, L., Tingry, S., Seta, P., Sahmoune, A., 2008, Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier, *Journal of Membrane Science*, 325, 605–611.

Moradihamedani, P., Ibrahim, N. A., Ramimoghadam, D., Yunus, W.M.Z.W., Yusof, N. A., 2014, Polysulfone/Zinc Oxide Nanoparticle Mixed Matrix Membranes for CO_2/CH_4 Separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 131,16, 39745-39754.

Morishige, K., Kittaka, S., Moriyasu, T.,1980, Thermal Desorption Study of Surface Hydroxyls on ZnO, *Journal of the Chemical Society Faraday*, 176,728-745.

Mulder M., 1996, Basic Principles of Membrane Technology, *Kluwer Acedemics Publishers*.

Muthuraman, G., Teng, T.T., 2009, Use of vegetable oil in supported liquid membrane for the transport of Rhodamine B, *Desalination*, 249, 1062- 1066.

Navarro, R., Saucedo, I., Núñez, A., Ávila, M., Guibal E., 2008, Cadmium extraction from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 impregnated with Cyanex 921 (tri-octyl phosphine oxide), *Reactive and Functional Polymers*, 68, 557–571.

Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., 2006, Review-Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 281, 7-41.

Noble, S.A., 1999, Membrane Separation and Technology, *Elseiver*.

Ochromowicz, K., Apostoluk, W., 2010, Modelling of carrier mediated transport of chromium(III) in the supported liquid membrane system with D2EHPA, *Separation and Purification Technology*, 72, 112–117.

Oh, S., Kang, T., Kim, H., Moon, J., Hong, S., Yi, J., 2007, Preparation of novel ceramic membranes modified by mesoporous silica with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and its application to Cu^{2+} separation in the aqueous phase, *Journal of Membrane Science*, 301, 118–125.

Ong, W.L., Gao, M., and Ho, G.W., 2013, Hybrid organic PVDF–inorganic M–rGO–TiO_2 (M:Ag,Pt) nanocomposites for multifunctional volatile organic compound sensing and photocatalytic degradation–H_2 production, *Nanoscale*, 5, 11283–11290.

Paez-Hernandez, M.E., Aguilar-Arteaga, K., Valiente, M., Ramirez-Silva, M.T., Romero-Romo, M., Palmomar-Pardave, M., 2004, Facilitated transport of Hg(II) through novel activated composite membranes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380, 690–697.

Perreault, F., Tousley, M.E., Elimelech, M., 2014, Thin-film composite polyamide membranes functionalized with biocidal graphene oxide nanosheets, *Environmental Science & Technology Letters*, 1, 71-76.

Pinelo, M., Ferrer, C., Meyer, A.S., and Jonsson, G., 2012, Controlling the Rejection of Protein During Membrane Filtration by Adding Selected Polyelectrolytes, *Separation and Purification Technology*, 85 (0), 54-60.

Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., 1999, Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes, *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.

Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., Gao, C., 2009, Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 342, 165–172.

Qiua, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., Gao, C., 2009, Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 342, 1-2, 165-172

Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Taheri, A.H., Mansourpanah, Y., 2008,Coupling TiO_2 nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 313, 158–169.

Rana, D., Matsuura, T., 2010, Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical Reviews*, 110, 2448−2471.

Ren, Y., Yan, N., Feng, J., Ma, J., Wen, Q., Li, N., and Dong, Q., 2012, Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet/δ-MnO_2, *Materials Chemistry and Physics*, 136, 538–544.

Ren, Y., Yan, N., Wen, Q., Fan, Z., Wei, T., Zhang, M., and Ma, J., 2011, Graphene/δ-MnO_2 composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 175, 1–7.

Reyes-Aguilera, J.A., Gonzalez, M.P., Navarro, R., Saucedo, T.I., Avila-Rodriguez, M., 2008, Supported liquid membranes (SLM) for recovery of bismuth from aqueous solutions, *Journal of Membrane Science*, 310, 13–19.

Rollins, H.W., Lin, F., Johnson, J., Ma, J.J., Liu, J.T., Tu, M.H., DesMarteau, D.D., Sun, Y.P., 2000, Nanoscale Cavities for Nanoparticles in Perfluorinated Ionomer Membranes, *Langmuir*, 16, 8031-8036.

Runge, S.W., Shelton, K.R., Melton, S.A., Moran, W.M., 2005, Maintaining the Ionic Permeability of A Cellulose Ester Membrane, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 64, 200– 206.

Saf, A.Ö., 2010, Kromat İyonlarının Transportunun Tiyadiazin Türevi İçeren Polimer İçerikli Membran ile İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 1-117.

Saf, A.Ö., Alpaydin, S., Sirit, A., 2006, Transport kinetics of chromium(VI) ions through a bulk liquid membrane containing p-tert-butyl calix[4]arene 3- morpholino propyl diamide derivative, *Journal of Membrane Science*, 283, 448– 455.

Salima, A., Ounissa, K., Lynda, M., and Mohamed, B., 2012, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Engineering*, 33, 38-46.

Salt, Y., Dinçer, S., 2006, An option for special separation operations: membrane processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 2006/4.

Shen, L., Bian, X., Lu, X., Shi, L., Liu, Z., Chen, L., Hou, Z., Fan, K., 2012, Preparation and Characterization of ZnO/Polyethersulfone (PES) Hybrid Membranes, *Desalination*, *293*, 21-29.

Sile-Yuksel, M., Tas, B., Koseoglu-Imer, D.Y., Koyuncu, I., 2014, Effect of silver nanoparticle (AgNP) location in nanocomposite membrane matrix fabricated with different polymer type on antibacterial mechanism, *Desalination*, 347, 120–130.

Sirkar, K.K., 1992, Other new membrane processes. In: Ho WSW, Sirkar KK, Eds. Membrane Handbook, *Van Nostrand Reinhold*, New York, 904-908.

Smotkin, E.S., Brown Jr., R.M., Rabenberg, L.K., Salomon, K., Bard, A.J., Campion, A., Fox, M.A., Mallouk, T.E., Webber, S.E., White, J.M., 1990, Ultrasmall particles of CdSe and CdS formed in Nafion by an Ion-Dilution Tecnique, *Journal of Physical Chemistry*, 94, 7543-7549.

Sreeprasad, T.S., Maliyekkal, S.M., Lisha, K.P., Pradeep, T., 2011, Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 921–931.

Stroeve, P., 2002, Nanotechnology-based Filter Separates Protein or DNA Molecule Mixtures, An International Newsletter-Membrane Technology, *Elsevier Advanced Technology*.

Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S., 1989, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *Journal of Membrane Science*, 42, 47– 55.

Sun, A. C., Kosar, W., Zhang, Y., Feng, V., 2014, Vacuum Membrane Distillation for Desalination of Water Using Hollow Fiber Membranes, *Journal of Membrane Science*, *455*, 131–142.

Sun, P., Zhu, M., Wang, K., Zhong, M., Wei, J., Wu, D., Xu Z., and Zhu, H., 2013, Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes, *ACS Nano*,7, 1, 428–437.

Sun, Y.-P., Atorngitjawat, P., Lin, Y., 2004, Nanoscale cavities in ionomer membrane for the formation of nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 245, 211-217.

Tanugi, C.D., McGovern, R.K., Dave, S.H., Lienhard, J.H., Grossman, J.C., 2014, Quantifying the Potential of Ultra-permeable Membranes for Water Desalination, *Energy & Environmental Science, 7*, 1134–1141.

Tasaki, T., Oshima, T., Baba, Y., 2007, Selective extraction and transport of copper(II) with new alkylated pyridinecarboxylic acid derivatives, *Talanta*, 73: 387–393.

Tingry, S.L., Seta, P., Sahmoune, A., 2008, Facilitated transport of copper(II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier, *Journal of Membrane Science*, 325, 605–611.

Travlou, N.A., Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Deliyanni, E.A., 2013, Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye Adsorbent, *Langmuir*, 29, 1657−1668.

Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y. & Kaner, R.B., 2009, High-throughput solution processing of large-scale graphene; *Nature Nanotechnology* , 4, 25-29.

Umar, A., Rahman, M.M., Al-Hajry, A., Hahn, Y.B., 2009, Highly-sensitive cholesterol biosensor based on well-crystallized flower-shaped ZnO nanostructures, *Talanta*, 78, 284-289.

Upadhyay, R.K., Soin N., and Roy, S.S., 2014, Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review, *RSC Advances*, 4, 3823–3851.

Van de Voorde, I., 2008, Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane Technologies, *Faculteit Wetenschappen Vakgroep Anorganische & Fysische Chemie*, Phd thesis.

Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B., 2012, Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding

TiO_2 coated multi walled carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, 90, 69–82.

Vögtle, F., 1993, Supramolecular Chemistry: An Introduction, *JohnWiley & Sons*, New York.

Wang, C., Feng, C., Gao, Y., Ma, X., Wu Q., and Wang, Z., 2011, Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 173, 92–97.

Wang, H., Wang, J., Deng, X., Sun, H., Shi, Z., Gu, Z., Liu, Y., and Zhaoc, Y., 2004, Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 4, 1019-1024.

Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Wei, S., Kolev, S.D., 2000, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *Journal of Membrane Science*, 176 (1), 105–111.

Wodzki, R., Nowaczyk, J., 2002, Propionic and acetic acid pertraction through a multimembrane hybrid system containing TOPO or TBP, *Separation and Purification Technology*, 26, 207-220.

Wu, C.M., Xu, T.W., Yang, W.H., 2003, Fundamental studies of a new hybrid (inorganic–organic) positively charged membrane: membrane preparation and characterizations, *Journal of Membrane Science*, 216, 269–278.

Wu, H., Tang, B., Wu, P., 2010, Novel ultrafiltration membranes prepared from a multi-walled carbon nanotubes/polymer composite, *Journal of Membrane Science*, 362, 374-383.

Wu, H., Tang, B., Wu, P., 2014, Development of novel SiO_2–GO nanohybrid/polysulfone membrane with enhanced performance, *Journal of Membrane Science*, 451, 94-102.

Xu, T., 2005, Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perpective, *Journal of Membrane Science*, 263, 1-29.

Xu, T., Zhang, L., Cheng, H., and Zhu, Y., 2011, Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 382–387.

Yaftian, M.R., Burgard, M., Dieleman, C.B., Matt, D., 1998, Rare-earth metal-ion separation using a supported liquid membrane mediated by a narrow rim phosphorylated calix[4]arene, *Journal of Membrane Science*, 144, 57–64.

Yan, L., Li, Y.S., Xiang, C.B., 2005, Preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al_2O_3) and its antifouling research, *Polymer*, 46, 7701–7706.

Yang, X., Chen, C., Li, J., Zhao, G., Ren, X., and Wang, X., 2012, Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants, *RSC Advances*, 2, 8821-8826.

Yilmaz, A., Arslan, G., Tor, A., Akin, I., 2011, Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent, *Desalination*, 277, 301–307.

Yu, S., Liu, M., Ma, M., Qi, M., Lü, Z., Gao, C., 2010, Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 350, 83–91.

Yukıshıge K., Tomohısa, O., Hıtoshı K., 2001, Method for reventing clogging of membrane filter and device for the same, *patent number: JP2001120964.*

Zhang, J., Zhao, X.S., 2012, Conducting Polymers Directly Coated on Reduced Graphene Oxide Sheets as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 5420−5426.

Zhang, K., Zhang, L.L., Zhao, X.S., Wu, J., 2010, Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes, *Chemistry of Materials*, 22, 1392–1401.

Zhang, L., Chen, X., Zeng, C., Xu, N., 2006, Preparation and Gas Separation of Nano-sized Nickel Particle-filled Carbon Membranes, *Journal of Membrane Science*, 281, 1-2, 429–434.

Zhao, H., Wu, L., Zhou, Z., Zhang L.,and Chen, H., 2013, Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide, *Physical Chemistry Chemical Physic*, 15, 9084-9092

Zhu, Z., Feng, X., Penlidis, A., 2006, Self-assembled Nano-structured Polyelectrolyte Composite Membranes for Pervaporation, *Materials Science and Engineering C*, 26, 1-8.

Zinadini, S., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., 2014, Preparation of A Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *Journal of Membrane Science*, 453, 292−301.

Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., and Alvarez, P.J.J., 2009, Polysulfone Ultrafiltration Membranes Impregnated with Silver Nanoparticles Show Improved Biofouling Resistance and Virus Removal, *Water Reseach*, 43 (3), 715-723.

Zong, E., Wei, D., Wan, H., Zheng, S., Xu, Z., and Zhu, D., 2013, Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide, *Chemical Engineering Journal*, 221, 193-203.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İlker AKIN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Tavşanlı-1984
Telefon : 0332-223-3897
Faks : 0332-241-2499
e-mail : ilker0997@gmail.com- iakin@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Tavşanlı Anadolu Lisesi, Tavşanlı, KÜTAHYA	2001
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2007
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2010
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2007-2008	Antalya Dış Tic. ve San.Ltd.Şti.	Sorumlu Denetçi
2010-halen	Selçuk Üniversitesi	Uzman

UZMANLIK ALANI

Fizikokimya, Analitik Kimya, ICP/MS, TGA, AAS

YABANCI DİLLER

İngilizce, Arapça

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Doktora çalışmaları sırasında nanoteknoloji, nanopartikül eldesi, enstrümental cihazlar gibi alanlarda uzmanlık kazanılmıştır.

YAYINLAR

SCI,SSCI, AHCI listelerinde yer alan yayınlar

1. Ömer Kazak, Ali Tor, **İlker Akın**, Gülşin Arslan; 2015, Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution, *JOURNAL OF ENVİRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING*, 3,1654–1661.

2. Ahmet Özgür Saf, **Ilker Akın**, Erhan Zor, Haluk Bingöl, 2015, Preparation of a novel PSf membrane containing rGO/PTh and its physical properties and membrane performance, *RSC ADVANCES*, 5, 53, 42422-42429

3. Ilker Akin, Erhan Zor, Haluk Bingol, Mustafa Ersoz, 2014, Green Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composite and Its Application for Salt Rejection by Polysulfone-Based Composite Membranes. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B,* 118/ 5707-5716 *(Doktora tezinden hazırlanmıştır).*

4. Ilker Akin, Mustafa Ersoz, 2014, Preparation and characterization of CTA/m-ZnO composite membrane for transport of Rhodamine B. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, doi: 10.1080/19443994.2014.980327 *(Doktora tezinden hazırlanmıştır).*

5. Erhan Zor, Muhammed Esad Saglam, **Ilker Akin**, Ahmet Ozgur Saf, Haluk Bingol, Mustafa Ersoz, 2014, Green synthesis of reduced graphene oxide/nanopolypyrrole composite: characterization and H_2O_2 determination in urine. *RSC ADVANCES*, 4/12457-12466.

6. Emre Aslan, Okan Birinci, Abdalaziz Aljabour,Faruk Ozel, **IIker Akin**, İmren Hatay Patir, Mahmut Kus, Mustafa Ersöz, 2014, Photocatalytic Hydrogen Evolution by Oleic Acid-Capped CdS, CdSe, and CdS0.75Se0.25 Alloy Nanocrystals. *CHEMPHYSCHEM*, 15/13/ 2668-2671.

7. Önder Alici, **Ilker Akin**, 2013, Sorption and kinetic properties of 2-(biphenyl-4-yl)-2-oxoacetaldehyde oxime towards Zn(II) ion. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 51/2702-2709.

8. İlker Akin, Gülsin Arslan, Ali Tor, Mustafa Ersoz, Yunus Cengeloglu, 2012, Arsenic(V) removal from underground water by magnetic nanoparticlessynthesized from waste red mud. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERİALS,* 235/236/ 62- 68.

9. Senar Ozcan, Ali Tor, Mehmet Emin Aydin, Fatma Beduk, **Ilker Akin**, 2012, Sorption of phenol from aqueous solution by novel magnetic polysulfone microcapsules containing Cyanex 923. *REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS*, 72/451-457.

10. Ilker Akin, Serkan Erdemir, Mustafa Yilmaz, Mustafa Ersoz, 2012, Calix[4]arene derivative bearing imidazole groups as carrier for the transport of palladium by using bulk liquid membrane. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERİALS,* 223/224/ 24- 30.

11. Ilker Akin,Gulsin Arslan, Ali Tor, Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersoz, 2011, Removal of arsenate As(V) and arsenite As(III) from water by SWHR and BW-30 reverse osmosis. *DESALINATION*, 281/ 88-92 *(Yüksek Lisans tezinden hazırlanmıştır).*

12. Abdurrahman Yilmaz, Gulsin Arslan, Ali Tor, **Ilker Akin**, 2011, Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent. *DESALINATION*, 277/301-307.

13. Nuriye Kocak, Mustafa Sahin, **Ilker Akin**, Mahmut Kus, Mustafa Yilmaz, 2011, Microwave Assisted Synthesis of Chitosan Nanoparticles. *JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PART A*, 48/ 776-779.

14. Mustafa Özmen, Keziban Can, **İlker Akın**, Gülşin Arslan, Ali Tor, Yunus Çengeloğlu, Mustafa Ersöz, 2009, Surface modification of glass beads with glutaraldehyde: Characterization and their adsorption property for metal ions. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 171/ 594-600

15. Gülşin Arslan, Ali Tor, Harun Muslu, Mustafa Ozmen, **Ilker Akin**, Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersoz, 2009, Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier. *JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE*, 337, 224-231.

Uluslar arası yabancı dilde yapılan bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler;

1. Akin, I, Aslan E., Patir, I.H., "Dye Sensitized Photocatalytic Hydrogen Evolution by CoS nanoparticles", *3 rd international research and practice conference nanotechnology and nanomaterials (nano-2015)*, Poster presentation, p. 254, 26-30 August 2015.

2. Akin, I., Zor, E., Bingol, H., Arslan, G., Tor, A., Gubbuk, I.H., Ersoz, M., Nanoenhanged Membranes for Water Treatment, International Workshop, September 11-12, 2014, Antalya, Turkey *(Sözlü sunum).*

3. G. Arslan, A. Tor, **I. Akın**, Y. Çengeloglu, M. Ersöz, "Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticle by the Recovery of Iron from Waste Red Mud and Its Usage for The Removal of As(V)", 3*rd International Conference*, p. 39-40, 21-23 October 2009, Ioannina, Greece *(Sözlü sunum).*

4. A. Tor, **I. Akın**, G. Arslan, Y. Çengeloğlu, M. Ersöz, "Application of Reverse Osmosis Technology for Arsenic [As(V) and As(III)] Removal from Natural Waters", 3*rd International Conference*, p. 37, 21-23 October 2009, Ioannina, Greece *(Sözlü sunum).*

5. I. Akın, G. Arslan, A. Tor, Y. Çengeloğlu, M. Ersöz, "Application of Reverse Osmosis Technology for Arsenic Removal from Agueous Solution", *2nd International Conference*, p. 42, 29-31st October 2008, Lisbon, Portugal *(Sözlü sunum).*

6. A. Tor, **I. Akın**, G. Arslan, Y. Çengeloglu, M. Ersoz, "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Anion Exchange Resin and Fibre", 3*rd International Conference*, Poster presentation p. 51, 21-23 October 2009, Ioannina, Greece.

7. Mahmut Kus, Faruk Özel, Sehat Tilki, **İlker Akın**, Esma Yenel, Mustafa Ersöz, LOPE-C Large Area Organic And Printed Electronic Convention, "Highly Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Synthesized under Mild Conditions", 2010, Messe Frankfurt, Germany.

8. Ilker Akin, Gulsin Arslan , Ali Tor , Faruk Ozel, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz "Synthesis of magnetic nanoparticles from waste red mud", E-MRS ICAM IUMRS Spring Meeting, Spring 11 C: Size-dependent properties of nanomaterials, Poster presentation, May 9-13 2011, Nice, France.

9. Ilker Akin, Faruk Ozel, Mahmut Kus, Mustafa Ersoz , "Synthesis of Monodispersed Magnetite Nanoparticles", E-MRS ICAM IUMRS Spring Meeting, Spring 11 C: Size-dependent properties of nanomaterials, Poster presentation, May 9-13 2011, Nice, France.

10. Mahmut Kus, Faruk Ozel, **Ilker Akın**, Esma Yenel, Mustafa Ersoz, "Low Temperature Synthesis of Quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ Nanocrystals for Solar Cells", E-MRS ICAM IUMRS Spring Meeting, Spring 11 R: Advanced inorganic materials and concepts for photovoltaics, Poster presentation, May 9-13 2011, Nice, France.

11. Faruk Özel, Ali Kemal Havare, Esma Yenel, **İlker Akın**, Mahmut Kus, Mustafa Ersöz, "Luminescence Enhancement of OLED performance by dopin magnetic iron nanoparticles", E-MRS ICAM IUMRS Spring Meeting, Spring 11 G: Semiconductor nanostructures towards electronic and optoelectronic device applications, Poster presentation, May 9-13 2011, Nice, France.

12. Mahmut Kus, Serhad Tilki, Esma Yenel, **İlker Akın**, Faruk Ozel, Mustafa Ersoz, Nanotechnology for Sustainable Energy, Europan Science Foundation Conference, 4-9 July, 2010, Obergurgl, Austria.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler;

1. Erhan Zor, Muhammed Esad Saglam, **İlker Akın**, Ahmet Özgür Saf, Haluk Bingöl ve Mustafa Ersöz, "Enzimatik Metotla İndirgenmiş Grafen Oksit/NanoPolipirol

Kompozit Materyalin Sentezi ve Gerçek Numunede H_2O_2 Tayini" *I.Ulusal Biyosensör Kongresi,* 22-26 Haziran 2014, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye *(Sözlü sunum).*

2. İlker Akın, Mustafa Ersöz, "Removal of Arsenate As(V) and Arsenite As(III) from water by using reverse osmosis" *NanoTR-VI,* 15-18 June 2010, Çeşme-İZMİR/TURKEY

3. Muhammed Esad Sağlam, **İlker Akin**, Erhan Zor, Haluk Bingöl and Mustafa Ersoz "Water-soluble SnSeS Quantum Dots for Sensitive Detection of Dopamine" *10. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTR-10),* 17-21 Haziran 2014, Yeditepe Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

4. İlker Akın, Mustafa Ersöz, "Cyanex 921 Kullanılarak Polimer İçerikli Membran ile Palladyumun Transportu"**,** IV. Fiziksel Kimya Kongresi, 5-8 Haziran 2014, Denizli, Türkiye.

5. İlker Akın, Mustafa Ersöz, *"CTA/m-ZnO Kompozit Membran Hazırlanması ve Karakterizasyonu"* 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 1-5 Eylül 2014, Kahramanmaraş, Türkiye.

Projeler

1. S.Ü. BAP, 09201117, Membran Prosesleri Kullanılarak İçme Sularından Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tez Projesi, Yardımcı Araştırmacı, 2009-2010.
2. S.Ü. BAP, 11401108, Gum Arabic Modifiyeli Manyetik Nanopartiküller İle Kromat Uzaklaştırma, Araştırma Projesi, Yardımcı Araştırmacı, 2011-2015.
3. S.Ü. BAP, 12101026, Nanopartikül İçerikli Kompozit Membran ve Uygulama Alanları, Doktora Tez Projesi, Yardımcı Araştırmacı, 2012-.
4. NEÜ-BAP, 141710001, Grafen Tabanlı Mikro ve Nano Taneciklerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yardımcı Araştırmacı, 2014-.
5. COST 637, (TUBİTAK) 106Y299, Membran prosesleri kullanılarak içme sularından arseniğin giderilmesi, Bursiyer, 2007-2010.
6. TUBİTAK, 113Z664, Grafen Tabanlı Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Kiral Bileşikleri Ayırt Etme Özelliklerinin İncelenmesi, Bursiyer, 2014-2015.