



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



CNT/TiO₂ ile KOMPOZİT MEMBRAN
HAZIRLAMA ve KARAKTERİZASYONU

Mutlu AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2018

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mutlu AYDIN tarafından hazırlanan "CNT/TiO₂ ile KOMPOZİT MEMBRAN HAZIRLAMA ve KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması 05/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

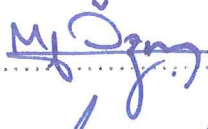
Jüri Üyeleri

İmza

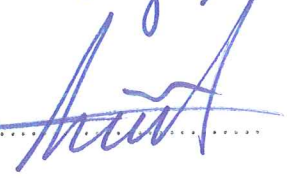
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

.....


Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN

.....


Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN

.....


Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBZ Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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



Mutlu AYDIN

Tarih: 05/07/2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CNT/TiO₂ ile KOMPOZİT MEMBRAN HAZIRLAMA ve KARAKTERİZASYONU

Mutlu AYDIN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN

2018, 70 Sayfa

Jüri

Bu çalışmada, TiO₂ nanoparçacık ile modifiye edilmiş, çok katmanlı CNT katkıli polisulfon/poliamid kompozit membranların hazırlanması ve bunların gözenekli destek tabaka membran üzerine kaplanması araştırılmıştır. Elde edilen kompozit membranlar FT-IR, SEM, TEM, AFM, Raman Spektroskopisi ve Temas Açısı Ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan CNT ve TiO₂ ihtiva eden nanokompozit membranların su arıtımındaki performansı ve yapısal kararlılığı ayrı ayrı optimize edilmiş ve su tutma kapasitesi, porozite değerleri ve saf suya karşı akı değerleri belirlenmiştir. Deney sonuçları optimum membran özellikleri için optimum miktarda CNT/TiO₂ katkılanmış poliamid'in kütlece %0,1 olduğunu göstermiştir. Polimer destek içinde CNT'un önemli fiziksel özelliklerinin yanı sıra kusursuz poröz yapısı ve TiO₂'in fotokatalitik aktifliği birleştirilerek yüzey kirliliğine karşı membran tasarlanması, membran performansına etki eden önemli unsurlardan birisi olan membran yüzey kirliliğini minimize edecektir. Bu sayede, içme ve endüstriyel amaçlı su hazırlama işlemlerinde; CNT/TiO₂ katkıli nanomalzeme destekli membranların gerçekleştirilmesiyle, membran teknolojisi alanında yenilik sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: karbon nanotüp, kompozit membran, su arıtımı, nanomalzeme destekli membran, TiO₂

ABSTRACT

MSc.

COMPOSITE MEMBRANE PREPARATION with CNT/TiO₂ and CHARACTERIZATION

Mutlu AYDIN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa OZMEN

2018, 70 Pages

Jury

In this study, preparation of multiwalled CNT modified with TiO₂ nanoparticles-doped polysulfones/polyamide composite membranes and their coating on porous support sheet membrane were investigated. The resulting composite membranes were characterized by FT-IR, SEM, TEM, AFM, Raman Spectroscopy and Contact Angle Measurements. The performance and structural stability of the prepared nanocomposite membranes containing CNT and TiO₂ were optimized separately and the water retention capacity, porosity values and flux values against pure water were determined. Experimental results have shown that the optimum amount of CNT/TiO₂-doped polyamide is 0.1% by mass for optimum membrane properties. Designing the membrane against surface contamination by combining the excellent physical properties of CNT in the polymer support as well as the excellent porous structure and the photocatalytic activity of TiO₂ will minimize membrane surface contamination which is one of the important factors affecting membrane performance. In this respect, in the water preparation processes for drinking and industrial purposes; By implementing CNT/TiO₂-doped nanomaterials-supported membranes, it will provide innovation in membrane technology.

Keywords: carbon nanotube, composite membrane, water treatment, nanoenhanced membrane, TiO₂

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN yönetiminde gerçekleştirilmiştir. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

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

Tez konumun belirlenmesinde yardımcı olan, deneylerin yürütülmesinde ve geliştirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e, Fen Fakültesi Biyokimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Gülşin ARSLAN'a ve Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoteknoloji Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlker AKIN'a en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans süresince bursiyer olarak görev aldığım TÜBİTAK Projesi'ne (114Y163) 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.

Mutlu AYDIN
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1.GİRİŞ	1
1.1. Membran	2
1.2. Membran Tipleri.....	3
1.2.1. Mikrogözenekli membranlar	3
1.2.2. Homojen membranlar	3
1.2.3. İyon değiştirici membranlar	4
1.2.4. Asimetrik membranlar	4
1.2.5. Seramik, sıvı ve metal membranlar	5
1.3. Membranların Kullanım Alanları.....	5
1.4. Membran Teknolojileri ve Prosesleri	6
1.5. Membran Ayırma Teknikleri	8
1.6. Membran Kirliliği.....	9
1.6.1. Kabuk oluşumu	10
1.6.2. Silt.....	10
1.6.3. Biyolojik kirlenme.....	11
1.6.4. Organik kirlenme.....	11
1.7. Membran Kirleticileri İçin n Muamele Metotları	12
1.8. Membran Temizlenmesi.....	12
1.9. Membran Hazırlama Teknikleri	13
1.9.1. Solüsyon halinde döküm tekniği.....	13
1.9.2. Parça aşındırma tekniği	14
1.9.3. Plazma polimerizasyon tekniği	15
1.9.4. Faz ayırma membranları	15
1.9.4.1. Su ile polimer öktürme	15
1.9.4.2. Soğutma ile polimer çöktürme.....	16
1.9.4.3. Çözücü buharlaştırma yoluyla polimer öktürme.....	17
1.9.4.4. Su buharının adsorpsiyonu ile polimer öktürme	18
1.9.4.5. Ara yüzey polimerizasyonu	18
1.9.4.6. Çözelti kaplı kompozit membran	19
1.10. Yaygın Olarak Kullanılan Membran Malzemeleri	20
2. KAYNAK ARAşTIRMASI	23

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Kullanılan Kimyasallar	27
3.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.3. Nanopartiküllerin Elde Edilmesi.....	29
3.3.1. CNT'lerin elde edilmesi.....	29
3.3.1.1. CNT'lerin saflaştırılması	30
3.3.1.2. CNT'lerin fonksiyonlandırılması	30
3.4. Kompozit Membran Hazırlanması	31
3.4.1. CNT/TiO ₂ nanokompozit hazırlanması	32
3.4.2. Karışım matriksli membranların hazırlanması.....	33
3.5. Kompozit Membran Uygulamaları.....	35
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	36
4.1. Fonksiyonelleştirilmiş CNT'lerin Karakterizasyonu	36
4.1.1. SEM analizi	36
4.1.2. TEM analizi	37
4.1.3. Raman analizi.....	38
4.1.4. FT-IR analizi	39
4.2. CNT/TiO ₂ Kompozitinin Karakterizasyonu	40
4.2.1. TEM analizi	40
4.2.2. Raman Analizi.....	40
4.3. Karışım matriksli membranların karakterizasyonu	41
4.3.1. SEM analizi	41
4.3.2. Temas açısı ölçümleri	44
4.3.3. AFM analizi	45
4.4. Membran Uygulamaları.....	48
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_i''	: Alıcı fazındaki i bileşeni konsantrasyonu
α	: Ayırma faktörü
C_i'	: Besleme fazındaki i bileşeni konsantrasyonu
g	: Gram
ΔP_i	: Kısmi basınç değişimi
ΔC_i	: Konsantrasyon değişimi
W_d	: Membranın kuru ağırlığı
W_w	: Membranın ıslak ağırlığı
J_i	: Membran debisi
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
R	: Reddetme (rejection)
°C	: Santigrat derece
U	: Su tutma oranı
%	: Yüzde
R_a	: Yüzey pürüzlük değeri

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
BPPO	: Bromid polyfenil oksit
CAB	: Selüloz asetat bütirat
CAP	: Selüloz asetat propiyonat
CNT	: Karbon nanotüp
CTA	: Selüloz triasetat
CTB	: Selüloz tribütirat
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DCM	: diklorometan
DMF	: dimetilformamid
ED	: Elektrodializ

EDX : Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi
FT-IR : Kızılötesi spektroskopisi
ICIC : 5-izosiyanatizofitalalkol klorid
ID : D-bandı karbon bağı bozukluk
IG : G-bandı grafit karbon ile ilgili olan bozukluk
MF : Mikrofiltrasyon
MMM : Karışım matriks membran
MWCNT : Çok katmanlı karbon nanotüp
NF : Nanofiltrasyon
NMP : N-metilprolidin
PA : Poliamid
PES : Polietersülfon
PIM : Polimer içerikli membran
PSF : Polisülfon
PVC : Polivinilklorür
PVDF : Poliviniliden diflorid
SDI : Silt yoğunluk indeksi
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
RO : Ters osmoz
ROS : Reaktif oksijen türleri
TDCNT : Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOA : Trietanolamin
UF : Ultrafiltrasyon
UV-vis : Morötesi görünür bölge

1.GİRİŞ

Günümüzde ve yakın gelecekte en çok konuşulacak konuların başında su sorunu ve enerji olacağı bilinmektedir. Hızla artan dünya nüfusu, ülkelerin gelişim çabaları, enerji tüketimini ve doğal kaynaklarının tüketimini hızlı bir şekilde artırmaktadır. Enerji kaynaklarına alternatif çözümler üretilebilmekte, ancak artan nüfus ile birlikte dünyadaki temiz su kaynakları azalmakta, endüstriyellemenin artmasıyla da sınırlı sayıdaki kaynaklar kullanılabilirlikte ve suya olan talebin de günden güne artacağı bilinmektedir. Hem tüketimin hem de kirliliğin artması sebebiyle, bu kaynakların geri kazanımı ve çevresel kirliliklerin tespit edilip temizlenmesi gelecek yılların en önemli sorunu olarak görülmektedir. Bu amaçla temiz su kaynaklarının kullanılabilirliğinin artırılması ve atık suların tekrar kullanıma sunulması için yapılan çalışmalarda membran teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

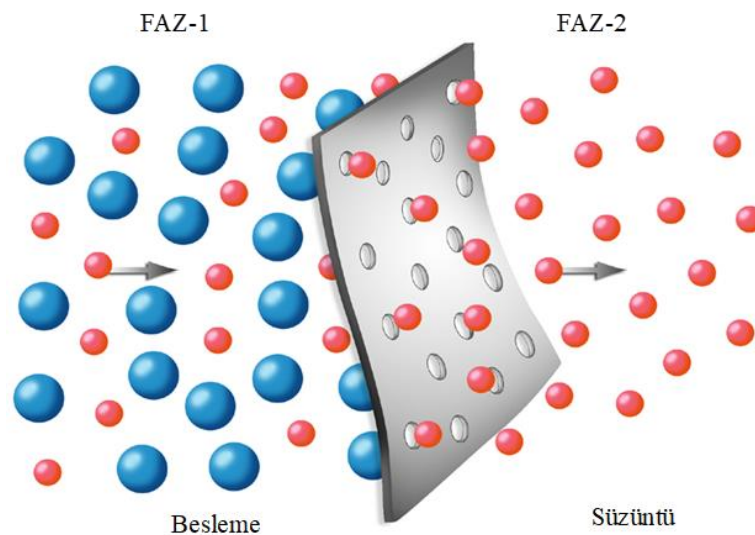
Membranlar, filtrasyonda kullanılan tekniklere göre yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, kirlilik önleyici ve enerji tasarrufu gibi birçok avantajlara sahiptirler. Günümüzde membran teknolojisi; membranların bu avantajlarından faydalanılarak yeni pek çok malzeme ve sistem ile birleştirilerek seçicilik, geçirgenlik ve kirlilik önleyici özellikleri geliştirilmektedir. Membranlarda gözenek boyutu nanometrelere kadar azaldığında, seçicilik artarken süzme kapasitesinin azaldığı bilinmektedir. Bu alanda membranların süzme kapasitesini arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar ise sınırlı kalmıştır. 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 olmaktadır (Rana ve Matsuura, 2010). Kirlenen membranlar kimyasal ve fiziksel yöntemlerle temizlenebilmekte ancak bu yöntemler membranın yapısına zarar vermekte ve uygulamada maliyeti arttırmaktadır (Koseoglu-Imer ve ark., 2013; Eren, 2014). Yapılan çalışmalar, membran etkinliğini artırmak için başlıca membran polimerleri ile diğer polimerler ve nanopartikülleri birleştirerek kompozit membran üretimi üzerine odaklanmıştır (Kim ve Van der Bruggen, 2010; Kim ve ark., 2012). Membran uygulamalarında kullanılan nanopartiküller, yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle ve membranların hidrofiliğini geliştirdiği için daha da önem kazanmaktadır (Helin ve ark., 2008; Zodrow ve ark., 2009; Huang ve ark., 2012; Maheswari ve ark., 2013).

Bu nedenle de nanopartikül içerikli kompozit membranlar yüksek su geçirgenliği ve yüksek reddetme oranına sahiptir (Maheswari ve ark., 2013).

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan karbon nanotüp (CNT), TiO₂ nanoparçacık ile modifiye halleri kullanılarak yüksek mekanik kararlı, yüksek geçirgenli ve kirlenmeye karşı membran aktif tabakası minimize edilen nanomalzeme destekli membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır. CNT/TiO₂ ihtiva eden nanokompozit membranının su arıtımındaki performansı, su tutma kapasitesi, porozite ve saf suya karşı akı değerleri araştırılmıştır.

1.1. Membran

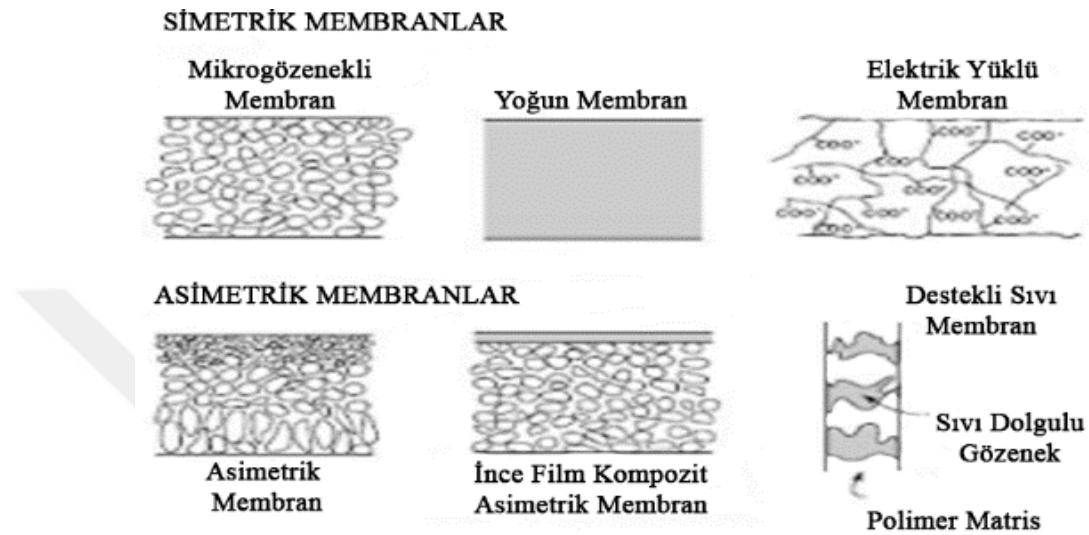
Membran, iki faz arasındaki seçici bariyer olarak tanımlanmaktadır. Seçici terimi membran veya membran prosesine ait bir terimdir (Mulder, 1996). En genel anlamıyla membran iki faz arasındaki yığın hareketine karşı bariyer gibi davranan fakat bir veya daha fazla türün kısıtlı veya düzenli geçişine izin veren fazdır. Şekil 1.1.'de verilen membran ayırmalarının spesifik bir gösteriminde 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 sahip olmasından dolayı diğer bileşen veya bileşenlerden ayırmayı kolaylıkla gerçekleştirir.



Şekil 1.1. Bir membran ile ayrılmış olan iki fazlı bir sistemin sistematik gösterimi (Akın, 2015)

1.2. Membran Tipleri

Birçok farklı kimyasal doğaya sahip olabilen membranlar 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 membranlar yapısal ve fonksiyonel olarak filtrelerle benzerler ancak küçük gözenek boyutları olmasından dolayı filtrelerden ayrılırlar (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004). Elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak sinterlenmiş, gerdirilmiş, kapiler gözenekli ve faz dönüşüm membranları gibi farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur (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 dağılımına bağlıdır (Cardew ve Le, 1998; Pinto ve ark., 1999).

1.2.2. Homojen membranlar

Homojen (yoğun) membranlarda taşınım işlemi difüzyon ve kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler; membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığıdır (Pinto ve ark., 1999). Yoğun

membranlar, süzüntülerin basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmde oluşur. Yoğun membranlar çoğunlukla polimer çözeltilsinin 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. Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır (Cardew ve Le, 1998; Fried, 2003).

1.2.3. İyon değiştirici membranlar

Bu tip membranlar gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşıyan çoğunlukla çok ince mikro gözeneklere sahiptir ve sabit yükün işaretiyle bağlı olarak anyonik, ya da katyonik olarak adlandırılırlar (Durmaz ve ark., 2005; Runge ve ark., 2005). Katyon değiştirici membranlar, katyonların geçişine izin verip, $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{4-}$, $-PO_3H^-$, $-C_6H_4O^-$ 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 işleminin çözeltildeki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işleminin, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir.

1.2.4. Asimetrik membranlar

Bu membran türü integral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki türde hazırlanmaktadır. Faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanan integral asimetrik membran mekanik açıdan güçlü film üretimi gerçekleştirilmektedir (Pinto ve ark., 1999). Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetrik membranlar çok daha fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş ince bir yüzey tabakasından oluşmaktadır. Ayırma özellikleri yüzey tabakasında belirlenirken alt tabaka ise mekanik destek işlevi görmektedir. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Salt ve Dinçer, 2006).

1.2.5. Seramik, sıvı ve metal membranlar

İnorganik membranlar mikrogözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar ise genellikle metalden imal edilirler. Mikrogözenekli membranlar, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenmiş ince bir film olarak hazırlanırlar. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılığın gerekli olduğu Ultrafiltrasyon (UF) ve Mikrofiltrasyon (MF) uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir (Cardew ve Le, 1998; Fried, 2003; Salt ve Dinçer, 2006). Sıvı membranlar, emülsiyonlar (surfaktan sıvı membranlar) ve destekli sıvı membranlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Destekli sıvı membranlar bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır (Pinto ve ark., 1999). Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknikte, hidrofobik mikro gözenekli polimer yapı mekanik gücü sağlar iken sıvı membran fazıyla doldurulan gözenekler seçici bir ayırma engeli gibi davranır.

1.3. Membranların Kullanım Alanları

Son zamanlarda hızlı bir şekilde ilerleyen membran teknolojisindeki gelişmelerin günlük yaşantımızda kullanımını her geçen gün daha da yaygınlaştırmaktadır. Ekonomik avantajlarının ve verimlerinin yüksek olması, değerli metallerin kazanımı, toksik ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması bilim, sanayi ve teknoloji gibi önemli 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 kullanılmaktadır.

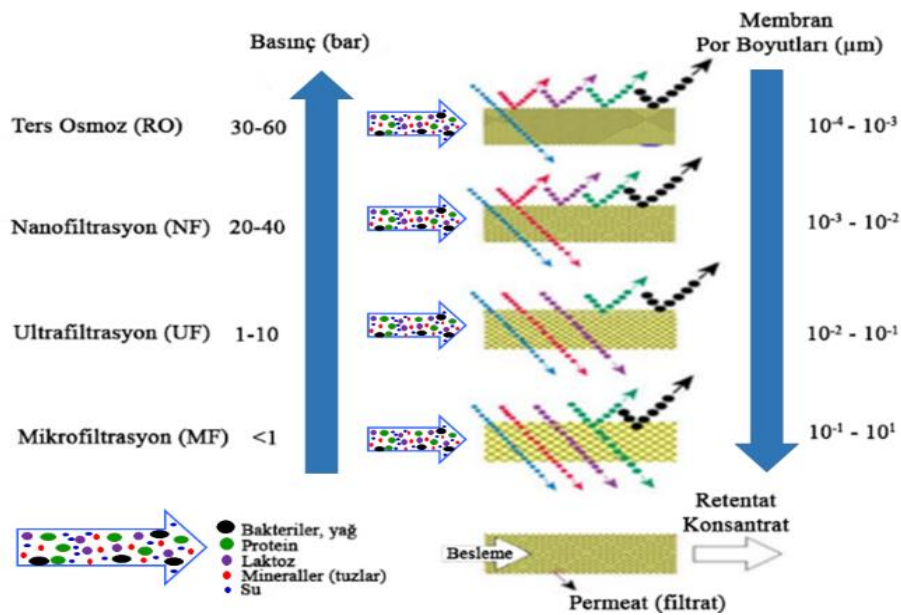
Gıda sektöründe membranlar, ham madde geri kazanımı ve üretiminde, proteinlerin yoğunlaştırılmasında ve soya proteinlerinin konsantrasyonu işlemlerinde, yağ ve su karışımından yağın süzülmesinde, meyve sularında ve şaraplarda protein stabilizasyonunun sağlanmasında, meyve ve sebze sularının konsantre edilmelerinde 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, suyun geri kazanımı, suyun yumuşatılması, nitrat giderimi, renk giderimi, saf su üretiminde, değerli maddelerin yoğunlaştırılmasında ve filtrasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Bunun dışında; tekstil, otomotiv, ambalaj üretimi sektörlerinin çeşitli proseslerinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1.4. Membran Teknolojileri ve Prosesleri

Membran teknolojisi son yıllarda hızlı bir şekilde ilerlemiş ve sanayi alanında kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmıştır. Membran prosesleri, diğer ayırma işlemleriyle kıyaslandıklarında, ayırmalarda oldukça fazla uygulama alanı bulmakta, ekonomikliği ve uygulama kolaylığıyla tercih edilmektedir. Ayrılacak bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak bazı ayırma prosesleri genel olarak aşağıda verilen Şekil 1.3.'deki gibi sınıflandırılabilir. Ayırma prosesi seçimini etkileyen en önemli faktörler, ayırmanın genel olarak uygulanabilir ve 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. Son yıllarda, ekonomik avantajlarının ve verimlerinin yüksek olmasının yanı sıra değerli metallerin kazanımı, zehirli son ürünlerin (metaller ve organik moleküller gibi) ayrılması gibi bilim ve teknoloji gibi önemli alanlarda getirdiği avantajlar membran sistemlerinin kullanımını artırmıştır.



Şekil 1.3. Farklı ayırma tekniklerinin kullanıldığı aralıklar

Membran teknolojisinin avantajları 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,
- ✓ Membran özellikleri değişkendir ve ayarlanabilir,
- ✓ Katkı (ilave kimyasal) gerektirmez.

Dezavantajları ise;

- ✓ Membran kirlenmesi,
- ✓ Düşük membran ömrü,
- ✓ Düşük seçicilik veya akış,

Bir membran prosesinde membran, iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eden bir ara fazdır. Membran prosesi bir bileşenin membran tarafından ayrılan bir fazdan diğer faza seçici ve kontrollü olarak taşınması demektir. Membran üzerinden harekete yürütücü kuvvetler sebep olur ve 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 trans membran debisi;

$$J_i = (i \text{ türünün geçirgenliği}) / (\text{Etkin Membran kalınlığı}) (\Delta P_i \text{ veya } \Delta C_i)$$

Bir membranın iki bileşen arasındaki seçiciliği birkaç şekilde tanımlanabilir. Yaygın olan 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 α ile ifade edilir.

Bir çözücü (çoğunlukla su) ve bir çözünenen oluşan seyreltik sulu karışımlarda seçicilik terimi yerine daha uygun olan çözünenene karşı tutulma olarak ifade edilir. Çözünen, çözücü (su) molekülleri membrandan serbestçe geçerken kısmen veya tamamen tutulur.

Günümüzde membran prosesi geniş çapta uygulamalarda kullanılmakta ve bazı alanlarda uygulamaların sayısı giderek artmaktadır. Ekonomik açıdan bakıldığında gelişmekte olan mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), elektrodializ (ED) gibi birinci nesil membran prosesleri öne çıkmaktadır. Farklı ayırma prensiplerine ve mekanizmalarına dayanan membran prosesleri Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

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

Proses	İtici güç	Süzüntü	Tutulana
Osmoz	Kimyasal potansiyel	Çözünenler, Su	Su
Mikrofiltrasyon	Basınç	Asılı parçacıklar, Su	Çözünmüş sıvılar, Su
Ultrafiltrasyon	Basınç	Büyük parçacıklar, Su	Küçük moleküller, Su
Nanofiltrasyon	Basınç	Küçük parçacıklar, Çözünmüş asitler, Su	Su Çözünmemiş asitler,
Ters Osmoz	Basınç	Tüm çözünenler, Su	Su
Elektrodializ	Voltaj/akım	İyonik olmayan çözünenler, Su	İyonik çözünenler, Su

1.5. Membran Ayırma Teknikleri

Su veya atık sularda yaygın olarak kullanılan membran ayırma teknikleri; MF, UF, NF, RO ve ED'dir. Bu prosesler vasıtası ile çözünmemiş maddeler veya tanecikler sıvı fazdan genel olarak ayrılabilir. Membran yapılarının karşılaştırılması Çizelge 1.2.'de; genel membran materyalleri ve özellikleri Çizelge 1.3.'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Membran yapılarının karşılaştırılması

Proses	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 1.3. Genel membran materyalleri ve özellikleri

Proses	Membran materyalleri	Polar karakter
Mikrofiltrasyon	Poli etilen, Poli propilen, Poli karbonat, 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 Kirliliği

Membranların performansını etkileyen en önemli sorun istenmeyen kirlilik problemidir. Kirlenmeyi oluşturan materyaller membran yüzeyinde ve bazen içerisinde birikerek ürün akışında azalmaya sebep olmaktadır. Akış hızındaki uzun süreli düşüş prosese büyük ölçüde zarar verir ve daha sert bir temizleme işlemi gerektireceğinden membranın ömrünü azaltmaktadır. Çizelge 1.4’de membran modüllerindeki kirlenme eğilimlerinin sebepleri ve alınacak önlemler gösterilmiştir. Proses öncesinde kolloidlerin ve partiküllerin çözeltiden uzaklaştırılması çok önemli ve her zaman yapılması gereken bir önlemdir. Membranın fizikokimyasal yapısı ile yüzeyin gözenekliliği ve morfolojisi kirlenmeyi en çok etkileyen önemli özelliklerdir. Membran kirliliğinin nedenleri ve önlenmesi çoğunlukla muamele edilecek olan besleme suyuna ve uygun kontrol prosedürlerine bağlıdır. Membranlarda kirliliği; kek tabakası oluşumu, gözenek blokajı

ve gözenek içi kirlenme olarak sınıflandırmak mümkündür. Kek tabakası oluşumu ve gözenek blokajı membran yüzeyindeki kirlenmeyi ifade ederken; 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.

1.6.1. Kabuk oluşumu

Kabuk oluşumu besleme suyundaki çözünmemiş metal tuzların membran yüzeyinde çökmesiyle meydana gelir. Genellikle kabuk bağlayıcılığı yapan tuzlar; kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, silika kompleksleri, baryum sülfat, stransiyum sülfattır. Suda bulunan tuzlar süzünüde uzaklaştırıldığından besleme çözeltisinde bulunan iyonların konsantrasyonu çözünürlük sınırını aşınca dek artar ve daha sonra membran yüzeyinde bir kabuk gibi çökelmektedir. Bir besleme suyunun kabuk meydana getirebilme eğilimi besleme suyunun analizinin yapılmasıyla ve tuzlu sudaki konsantrasyon faktörünün hesaplanması ile belirlenebilmektedir. Geri kazanım oranı, ürünün akış hızının besleme çözeltisinin akış hızına oranıdır (Baker, 2002).

1.6.2. Silt

Silt oluşumu askıda kalan maddelerin membran yüzeyinde toplanmasıyla meydana gelir. Silt oluşumunu meydana getiren başlıca kaynaklar; organik kolloidler, demirin korozyonu ile meydana gelen ürünler, demir hidroksit çökmesi, algler ve daha küçük tanecikli maddelerdir. Silt ile besleme sularında meydana gelebilecek kirlenme olasılığını belirleyebilmek için silt yoğunluk indeksi (SDI) kullanılmaktadır. SDI değerinin 1 den küçük olması membran sisteminde koloidal kirlenme meydana gelmeden birkaç yıl boyunca çalıştırılabileceği; 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 olarak yapılması gerektiğini ifade eder. SDI değerinin 5 den büyük olması ise besleme suyuna ilave bir ön muamele metodunun gerekli olduğunu göstermektedir.

1.6.3. 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 içerisinde tamamen tahrip edilmektedir. Bu yüzden besleme suyu bu tür membranlar için mutlaka sterilize edilmelidir. Bir bakteri yok edici ile bu tür membranların periyodik muamelesi genellikle biyolojik kirlenme ile kontrol edilebilmektedir.

1.6.4. Organik kirlenme

Organik kirlenme yağ gibi materyallerin membran yüzeyine bağlanmasıyla meydana gelmektedir. Bu tür kirlenmeler ile membranların kirlenmesi kentsel içme su sistemlerinde istenmeyen bir şekilde meydana gelir. Bu yüzden besleme sularından filtrasyon ya da karbon adsorpsiyon vasıtasıyla organik materyallerin uzaklaştırılması gereklidir. Besleme suyu önce klor ile sterilize edilerek pH'ı 5-6 ya getirildikten sonra bir polielektrolit madde askıda kalan maddeleri pıhtılaştırmak için ilave edilir ve daha sonra askıda kalan maddeler iki tane çok tabakalı filtreler kullanılarak uzaklaştırılır. Bundan sonra sodyum bisülfat ilavesiyle sudan klorlar uzaklaştırılır. İkinci ve son kez pH kontrolü yapılır ve su filtre edilir. Böyle bir ön muamele işlemi pahalı ve tesisin işletim maliyetinin üçte birini oluşturduğu tahmin edilmektedir (Baker, 2002).

Çizelge 1. 4. Membran modüllerindeki kirlenmeler için ön muamele metotları (Akın, 2010)

Kirlenme türü	Ön muamele metotları
Askıda kalan maddeler	Hidrosiklon kullanımı
Kolloidler	Filtrasyonu takiben koagülasyon/pıhtılaştırma İşleminin kullanımı, Ultra filtrasyon
Kabuk bağlayıcı tuzlar	Asitlendirme, kireç ve soda kullanımı ile su yumuşatılması
Metal oksitler	Asit ile temizleme
Biyolojik kirlenmeler	Klorlama, ozonlama, konsantrasyon sodyum bisülfat kullanımı
Organik kirlenmeler	Filtrasyonu takiben koagülasyon, aktif karbon, kimyasal oksidasyon, UF ve MF

1.7. Membran Kirleticileri İçin Ön Muamele Metotları

Besleme suları bileşenleri membranların ömrünü ve performansını olumsuz bir şekilde etkileyebilmektedir. Membranın yaşam ömrünü uzatmak, kirlenmesini engellemek ve performansını korumak için besleme suyunun ön muamelesi gerekmektedir. Besleme suları membranın akısını azaltan bazı kirlenici maddeler içermektedir. Bir membranın kirlilik boyutu modül konfigürasyonu ile türüne ve besleme suyundaki kirlenici 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 minimum düzeyde ön muamele işlemi gerekir. Membranlarda kirlenici maddelerin türünü altı kategoriye ayırabiliriz (Ho ve Li, 2001). Bunlar Çizelge 1.4.'de görüldüğü gibi; askıda kalan maddeler, kolloidler, kabuk bağlayıcı tuzlar, metal oksitler, biyolojik kirlenici, organik kirlenicilerdir.

1.8. Membran Temizlenmesi

Membran kirliliğinin bertaraf edilmesi ve membran ömrünün uzatılması 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, şelatlayıcı maddeler, deterjanlar ve sterilizasyon işleminde kullanılan maddelerdir. Hidroklorik asit, fosforik asit ve sitrik asit gibi kimyasal temizlemede kullanılan asitler kabuk bağlayıcı bileşikler 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. Membrandan bakterileri, silt ya da çökeltileri uzaklaştırmak için yüzey aktif madde temizleyicileri ile alkaliler kullanılmaktadır. Ayrıca enzim katkı maddesi içeren deterjanlarda biyokirlenici ve bazı organik kirlenici 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

sterilasyonu bakteri büyümesini kontrol etmek için gereklidir. Selüloz asetat membranları için besleme suyunun klorlanması bakteri büyümesinin kontrol edilmesinde yeterlidir. Poliamid ve ara yüzü kompozit membranlarda besleme suyu sterilize edilmez çünkü bu membranlar genellikle biyolojik kirlenmeye karşı dayanıklıdır. Düzenli bir temizleme programının bir parçası olarak formaldehit, peroksit ya da perasetik asit çözeltilerini kullanarak periyodik dezenfeksiyonu biyo kirlenmeyi engellemek için gereklidir (Baker, 2002).

1.9. Membran Hazırlama Teknikleri

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

1.9.1. Solüsyon halinde döküm tekniği

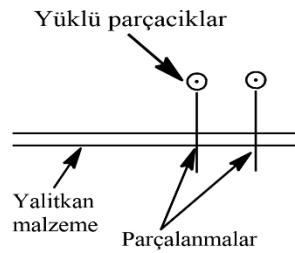
Solüsyon halinde döküm tekniği; polimer çözeltisinin dökümü için sabit plakalar ile çevrilmiş düz bir tabla ve el veya dijital olarak ayarlanabilen döküm bıçağından oluşan bir sistem kullanılarak membran üretiminde tercih edilen bir tekniktir. Şekil 1.4'de gösterildiği gibi kullanılan bu sistem genelde Doctor-Blade olarak bilinmektedir. Bu sistemde; bir polimer çözeltisi hazırlanarak döküm bıçağı ile düz bir plaka üzerinde yayılarak döküm işlemi gerçekleştirilir ve kalınlık ayarlaması yapıldıktan sonra çözücü buharlaşmaya bırakılmaktadır. Polimer çözeltisinin hazırlanmasında kolay uçabilen aseton, dimetilformamid (DMF), diklorometan (DCM) , etil asetat ve sikloheksan gibi çözücüler tercih edilmektedir. Çözücünün tamamen buharlaştırılmasından sonra, kuru film düz yüzeyden kaldırılabilir. Çözücünün uzaklaştırılması sırasında düzensiz buharlaşma ile filmin plakaya yapışmaması için plakayı su veya alkol içerisine daldırmak gereklidir.



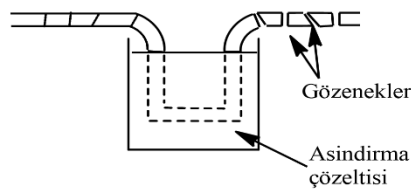
Şekil 1.4. Tipik bir Doctor-Blade sistemi

1.9.2. Parça aşındırma tekniği

Parça aşındırma tekniği ile membran üretimi iki aşamadan oluşmaktadır. İşlemin ilk aşaması, bir radyasyon kaynağından fizyon parçacıklar ince film zarından geçerken filmde polimer zincirlerini kırarak 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. Şekil 1.5.'de gösterildiği gibi oluşan parçacıklar ile elde edilen iki aşamalı sistem verilmiştir. Membrandaki gözenek boyut dağılımı filmin maruz kaldığı aşındırma süresi ile ilgilidir. Bu gözenekler, membran içerisinde düzgün olarak dağılmış silindirik görünümündedir. Bu membranlar genel olarak hava veya su içinde asılı duran parçacıkların ayrılması için kullanılır. Membran ana malzemesi olarak polikarbonat ve polyester, oluşan film membranların aşındırılması işleminde çözelti olarak ise sodyum hidroksit kullanılmaktadır.



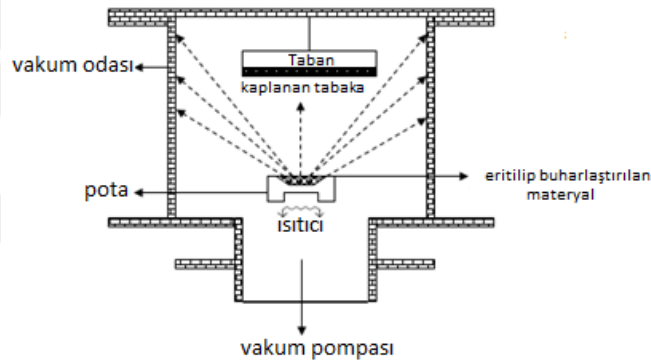
Asama 1: Polikarbonat filmin bir nükleer reaktör içerisinde yüklü parçacıklara maruz kalması
Asama 2: Daha sonra aşındırma çözeltisi içerisinde geçirmek



Şekil 1.5. Parça aşındırma tekniği

1.9.3. Plazma polimerizasyon tekniği

Bu teknikte kullanılan helyum, argon ya da bazı inert gaz türleri ile plazma başlatmak için 50-100 mTorr'luk basınç oluşturulur. Daha sonra, 200-300 mTorr basınç ile bir monomer buharı sisteme dahil edilir ve 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 bir şekilde reaksiyona girerek polimer filmleri oluşturdukları bir yöntemdir. Plazma sırasında filmin polimerizasyon işlemi moleküllerin parçalanma stokiyometrisine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Polimerizasyon işlemi; monomer türüne, monomer buhar basıncına, reaksiyonda kullanılan voltaja ve alt tabakanın sıcaklığına bağlıdır (Baker, 2004).



Şekil 1.6. Plazma polimerizasyonunun şematik görünümü

1.9.4. 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 membran karışımında polimerce zengin olan katı faz; ikincisi ise gözenekli membran biçiminde polimerce fakir olan sıvı faz kısmıdır. Faz ayırımı için çeşitli yöntemler bulunmaktadır (Baker, 2004).

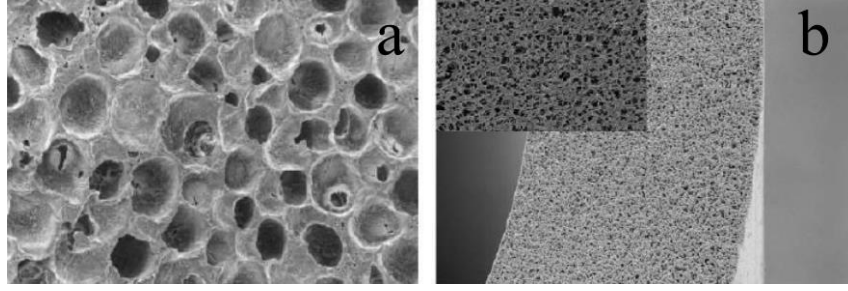
1.9.4.1. Su ile polimer çöktürme

Bu teknikte; polimer çözeltisi istenen konsantrasyonda ve çözücüde hazırlanarak bir cam plaka üzerine ince bir film şeklinde dökülür. Oluşan filmin çözücüsünün

buharlaşması için bir süre beklendikten sonra polimerin çökeltilmesi için bir su banyosu içine daldırılır. Bu prosedür RO, UF 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 polimerler selüloz asetat, polisülfon, polieterimidin ve aromatik poliamidler olmakla beraber ideal çözücüler olarak ise DMF, N-metilprolidin (NMP) gibi çözücüler örnek gösterilebilir. Bu çözücüler çeşitli polimerleri çözebilmektedir ve membran oluştururken, su içerisinde hızlı bir şekilde çökerler. 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 olması, ortaya çıkan membran yoğunluğu ve akış hızının düşük olmasıdır. Çökeltme banyosunun sıcaklığı önemli bir parametredir. Düşük sıcaklıklarda oluşan membranın akısı düşük ama reddetme oranı yüksek olur. Polimer çözeltilisinin özelliklerini değiştirici kullanarak oluşan membranın özellikleri değiştirilebilir.

1.9.4.2. Soğutma ile polimer çöktürme

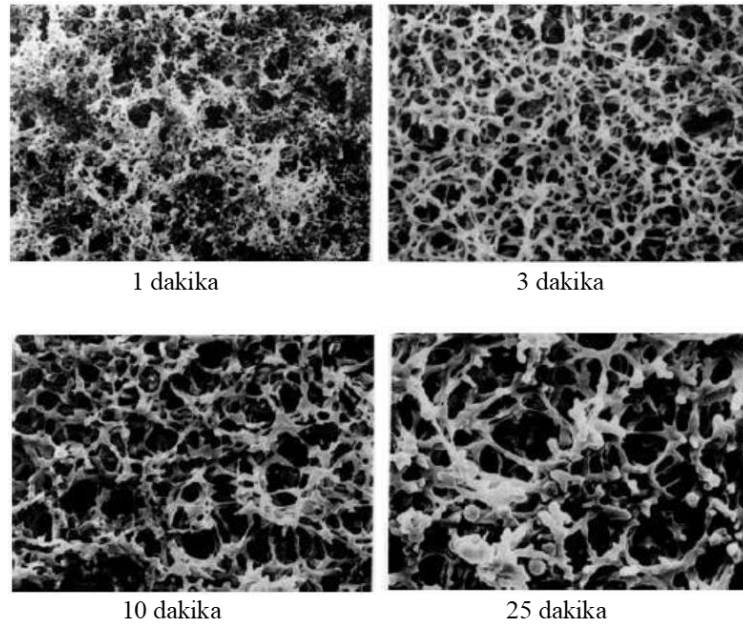
Bu teknikte; membran film sıcak bir polimer çözeltilisinin dökümü ile elde edilir. Oluşan membran filmi kendiliğinden soğurken polimer çöker ve çözücü uçarak polimer matriksinden kendini ayırır ve sonuçta dağınık gözenekli farklı gözenek boyutlarına sahip bir membran oluşur. Elde edilen membranın gözenek boyutu ve miktarı; başlangıçta kullanılan polimer çözeltilisi, çözücüsü, polimerin çöktürme hızı ve çöktürme banyosunun sıcaklığına bağlıdır. Bu yöntem için yaygın olarak kullanılan polimerler polietilen ve polipropilendir. Şekil 1.7.'de farklı soğutma hızlarında elde edilen polipropilenin Taramalı elektron mikroskobu (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 1.7. Polipropilenin hızlı soğutma ve çöktürme (a), yavaş soğutma ve çöktürme (b) ile oluşan membranın SEM görüntüleri (Akın, 2015)

1.9.4.3. Çözücü buharlaştırma yoluyla polimer çöktürme

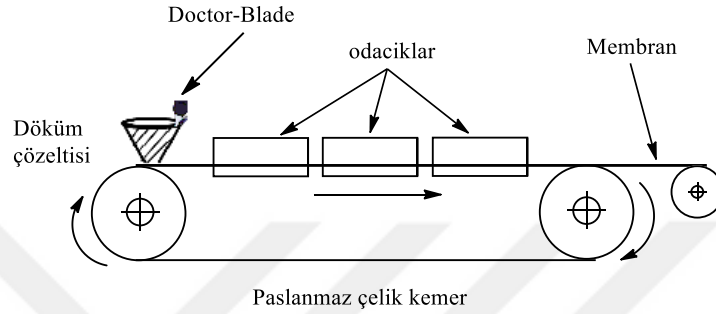
Bu yöntemde; polimer iki bileşenli bir karışım içinde çözülerek polimer çözeltisi elde edilir. Çözeltinin hazırlanmasından sonra, bir cam plaka üzerine polimer dökülür ve çözücünün buharlaştırılması sağlanır. Çökeltme işlemi tamamlandığında membran yapısı oluşacaktır. Membran kısa süre bekledikten sonra bir nonsolvent (polimerin çözücüsü olmayan) batırılır ise elde edilen membran ince mikro gözenekli olacaktır. Şekil 1.8.'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 1.8. Selüloz asetatın aseton (uçucu bir çözücü) ve 2-metil-2,4-pentandiol (uçucu olmayan bir çözücü) çözeltisindeki farklı buharlaşma sürelerinde oluşan membranın SEM görüntüleri (Akın, 2015)

1.9.4.4. Su buharının adsorpsiyonu ile polimer çöktürme

Çoğunlukla mikrofiltrasyon membranların üretimi için kullanılan bu yöntemde membranlar birkaç çözelti karışımının dökümü ile elde edilir. Bu amaç için kullanılan bileşenler; selüloz nitrat, selüloz asetat, selüloz triasetat, aseton, etanol, n-bütanol, su, gliserin benzeri yüzey aktif madde, polimer ve plastikleştiricilerden oluşmaktadır.



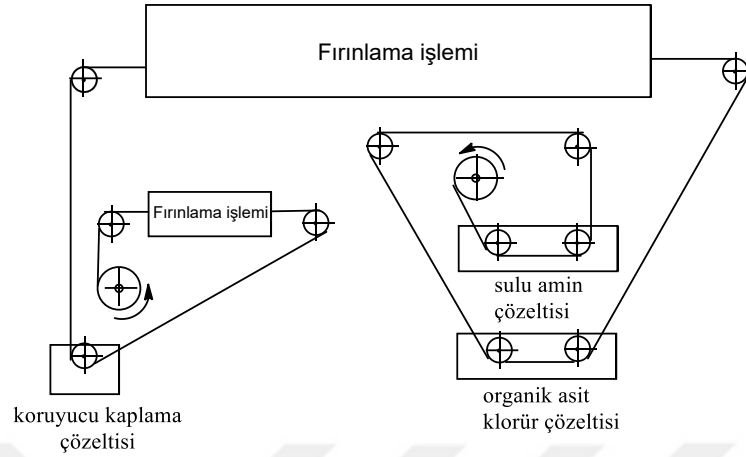
Şekil 1.9. Su buharı adsorpsiyonu ile polimer çökmesi için kullanılan döküm makinesinin şematik gösterimi

Şekil 1.9.'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 esnasında su buharı emen membran polimerinin çöktürme işleminin tamamlanmasıdır. İşlemin sonunda mikrogözenekli bir membran oluşur. Bu yöntem ile üretilen membranlar suya daldırılarak çöken membranlara göre daha mikrogözenekli yapıda bulunmaktadır.

1.9.4.5. Ara yüzey polimerizasyonu

Bu yöntemle üretilen ters osmoz membranları ile tuz reddetme ve su akılarında büyük gelişmeler sağlanmıştır. Bu teknik ile üretilen membranların laboratuvar şartlarında yapımı kolaydır ancak ara yüzey filminin kırılabilirliği gibi bazı sorunlar oluşmaktadır. Şekil 1.10.'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

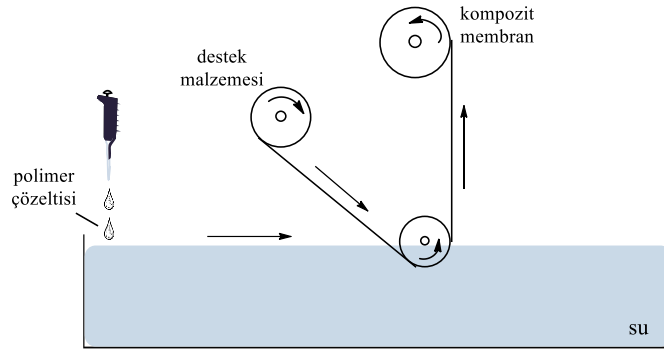
polivinil alkolden kurtulmak için su ile yıkama işlemi veya su içerisinde bekletilme işlemi yapılır (Baker, 2004; Akın, 2010).



Şekil 1.10. Ara yüzey polimerizasyon tekniği ile membran üretiminin şematik gösterimi

1.9.4.6. Çözelti kaplı kompozit membran

Asimetrik membran türlerinden biri olan çözelti kaplı kompozit membran tekniği ile; uçucu olup suda çözünmeyen bir çözücü içinde seyreltilmiş polimer çözeltisinin su dolu bir banyonun yüzeyi üzerine dökülmesiyle membran elde edilir. Şekil 1.11.'de bu yöntemin şematik gösterimi görülmektedir. Polimer çözeltisinin döküldüğü iki tane teflon çubuk bulunmaktadır. Daha sonra bu çubuklar filmi yaymak için birbirinden ayrılmaktadır. Su yüzeyinde oluşturulmuş film, mikrogözenekli bir destek üzerinde toplanır ve bu süreçte en sıkıntılı olan kısım burasıdır. Bu sorun filmin altında bulunan destek malzemesinin kaydırılması ile çözülmektedir. Bu tür membranlar gaz ayırma uygulamaları için, polikarbonat-silikon kopolimer kompozit membranlar küçük hava ayırma birimlerinin oluşturulması için kullanılır.



Şekil 1.11. Çözelti kaplanmış kompozit membranların üretiminin şematik gösterimi

1.10. 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 parametre kullanılan polimerin amaçlanan özellikteki membranların üretimine uygun olmasıdır. Polimer destek maddesi membrana dayanıklılık sağlamada oldukça önemlidir. Membranın mekaniksel dayanıklılığı polimer ve diğer moleküller arasındaki kuvvetlerinin birleşimi ile belirlenebilir. Bu kuvvetlerden en etkili 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).

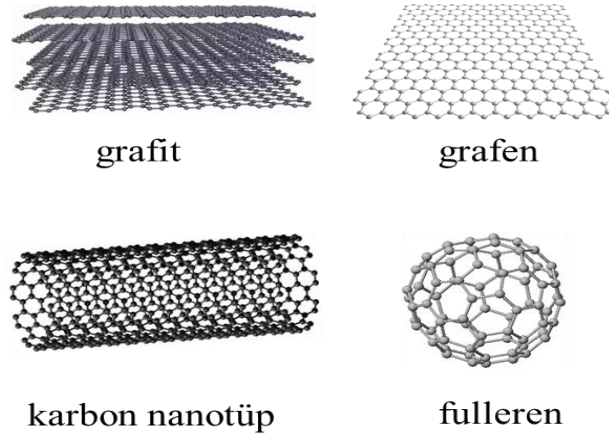
PIM araştırmalarının büyük bölümünde polivinil klorür (PVC) ve selüloz triasetat (CTA) destek maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca destek maddesi olarak selüloz asetat propiyonat (CAP), selüloz asetat bütirat (CAB) ve selüloz tribütirat (CTB) gibi birkaç selüloz türevleri de değerlendirilerek çalışılmalar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

Bunların dışında tercih edilen diğer polimerlerin 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, kısa sürede temizlenme, 75°C sıcaklık dayanımı ve geniş pH (1-13) aralığında çalışma imkanından dolayı polisülfon (PSf), polietersülfon (PES) ve Polivinil florür (PVDF) en çok kullanılan malzemelerdir. Seramik membranlar yüksek pürüzlülük, hidrofilik yapıya sahiptir. Ayrıca yüksek işletme basıncına ve sıcaklığa dayanabilmektedir. Seramik membranların son derece iyi bir kimyasal ve pH toleransı vardır. Yukarıda bahsedilen tüm malzemelerden elde edilen membranların temizlenmesi mümkün ve kolaydır (Crittenden ve ark., 2005).

Membran yapısına katılan malzemeler; fonksiyonel gruplarına göre asidik, bazik, nötral ve nanopartiküller (vb. kompozit yapılar) taşıyıcılar olmak üzere dört sınıfta incelenebilir. Bunlar içerisinde nanopartiküller ve kompozit yapılara bakacak olursak 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 ortadan kaldırmak için membran yapısına nanopartikül ve kompozit bazı malzemeler eklenmektedir. Literatürlerde bulunan membran yapısına katılan bazı nanopartiküllere örnek verecek olursak; Pt, Pd, Au, Ag (Sun ve ark., 2004), Ag₂S (Rollins ve ark., 2000), CdS (Smotkin ve ark., 1990), TiO₂ (Liu ve ark., 2002), SiO₂, ZrO₂ (Jalani ve ark., 2005), Al₂O₃ (Yan ve ark., 2005), ZnO (Shen ve ark., 2012) ve fonksiyonelleştirilmiş nanopartiküller görülmektedir (Kim ve Van der Bruggen, 2010). Bu nanopartiküllerin membran yapısına katılması ile geçirgenliği, seçicilik, mekanik mukavemeti, ısı direnci ve akıları gibi membran özelliklerinde önemli değişikliklere neden olduğu görülmüştür.

Son yıllarda nanomalzemelerin üretimindeki gelişmeler karbon bazlı nanopartiküllerin membran teknolojisine dahil edilmesini sağlamıştır. Şekil 1.12.'de CNT, fulleren ve grafen gibi karbon bazlı nanopartiküller gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Karbon tabanlı malzemeler

Son bir kaç yılda membran uygulamalarında kullanılmakta olan grafen (Han ve ark., 2013; Jin ve ark., 2013; Akin ve ark., 2014; Zinadini ve ark., 2014), bilinen en ince malzeme olmasına rağmen mekanik özellikleri ve ısı iletimi en iyi olan malzemedir. Grafenin bu yapısı sayesinde elektronlar bu tek atom kalınlığındaki karbon tabakasında sanki kütleleri yokmuş gibi hareket ederler, elektronların grafen içindeki hızı silikondaki hızından 100 kat daha fazla olması gibi özelliklere sahiptir. Bir grafen tabakası küresel halde yuvarlandığında fulleren, silindir şekli verildiğinde ise karbon nanotüp oluşmaktadır. Karbon nanotüpler ise lifsi geometriye sahip olmasından dolayı tek veya çok katmanlı tüpler halinde bulunabilmektedir ve çeşitli modifikasyonlar yapılarak membran uygulamalarında kullanımı grafene göre daha yaygındır.

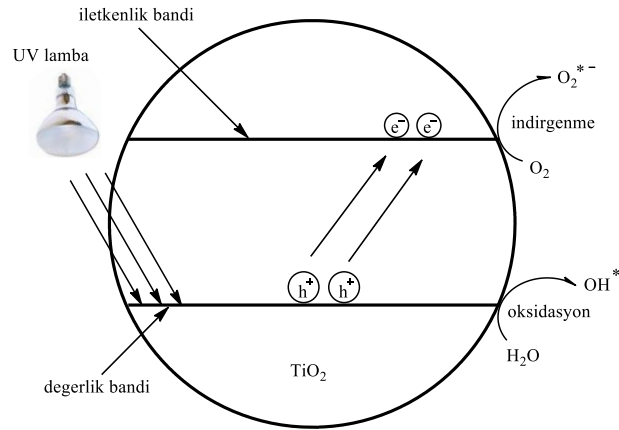
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda dünyadaki hızlı nüfus artışı, küresel ısınma ve endüstriyel gelişmelerden dolayı temiz su temini neredeyse imkânsız hale geldiği tespit edilmiş ve yüksek verimli su arıtım sistemlerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar artmıştır (Ma ve ark., 2012). Membran teknolojisindeki gelişmeler; deniz suyu ve tuzlu suyun arıtılması, taze su üretmek gibi yaklaşımlar ve araştırmalar temiz su temini konusunda umut vermiştir (Cohen-Tanugi ve ark., 2014).

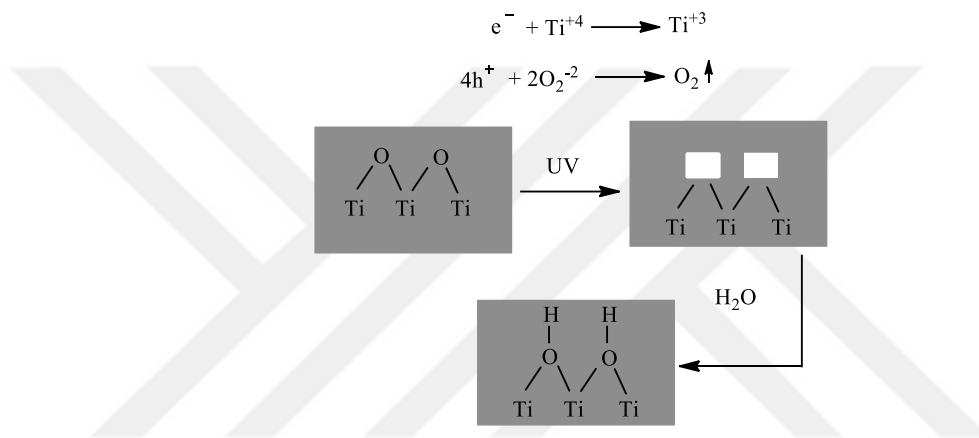
Membran filtrasyonu; esneklik, düşük enerji gereksinimi ve düşük maliyeti gibi avantajlarından dolayı en yaygın kullanılan saflaştırma tekniklerinden biri olarak ifade edilebilir (Sun ve ark., 2014). Ancak, ticari membranların geliştirilmesinde akının azalması ve süzüntü kalitesinin düşmesi membranın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

Üretilen membranlarda karşılaşılan en önemli sorun kullanılan polimerin hidrofobik karakterde olmasıdır. Membran yüzeyinin hidrofiliğini artırmak için en yaygın olarak kullanılan yöntem, bazı inorganik nano malzemelerle polimer matrisinin uyumunu sağlayarak kompozit yapı oluşturmaktır. Literatürlerde bu amaçla kullanılan malzemeler daha öncede bahsettiğimiz gibi metal oksitler, organik malzemeler, fonksiyonel polimerler, karbon tabanlı nanopartiküller ve bunların çeşitli yapılar ile modifiye edilmiş halleridir.

PSf membrana TiO_2 nanopartikülleri ilave ederek humik asit uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Membranın kirlenme oranının ve kek tabakasının oluşumunun artan TiO_2 ilavesiyle azaldığını bulmuşlardır (Hamid ve ark., 2011). Diğer bir çalışmada (Rahimpour ve ark., 2008) daldırma çökeltme ile hazırlanmış PES ultrafiltrasyon membranları TiO_2 nanopartikülleri ile UV (Ultra viyole) ışınması kullanarak modifiye edilmiştir. Şekil 2.1. ve 2.2.'de mekanizmaları görülmekte olan TiO_2 nanopartiküllerin membran yüzeyinde oluşturulmasında kullanılan UV ışınları sayesinde membrana hidrofilik özellik kazandırmışlardır. Bu membranlar ile fotokatalitik özelliklerini, saf su geçirgenlikleri ve membranın kirlenebilirlik özelliklerini incelemişlerdir.

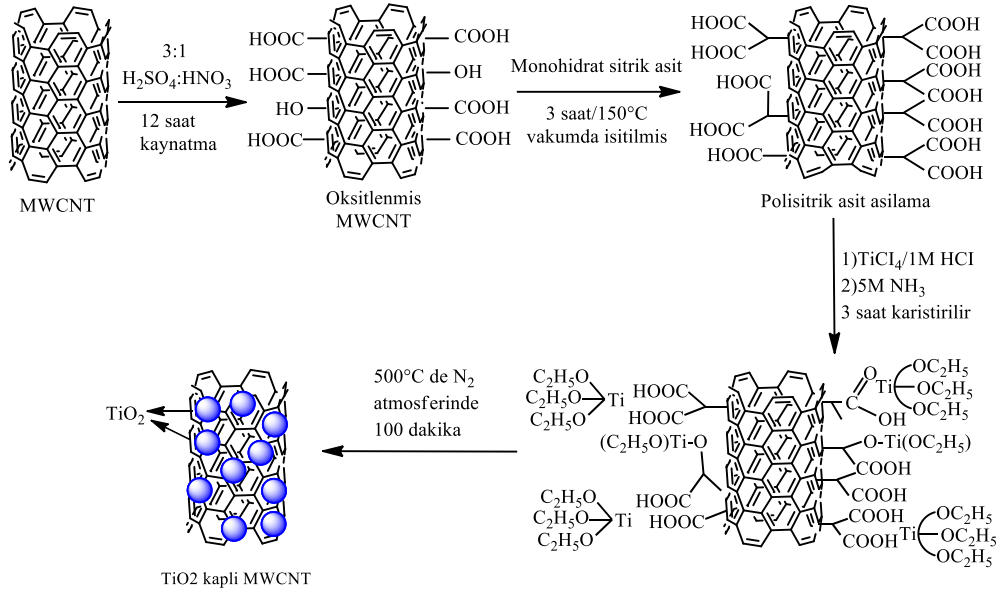


Şekil 2.1. Fotokatalitik mekanizması (Rahimpour ve ark., 2008)

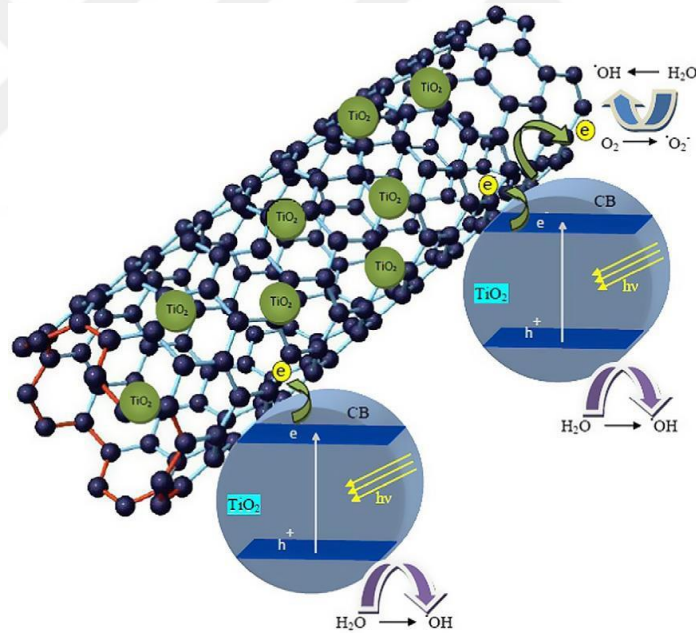


Şekil 2.2. Süper hidrofilitik mekanizması (Rahimpour ve ark., 2008)

Çok duvarlı karbon nanotüplerin üzerine asit oksidasyonu yapılarak $TiCl_4$ başlangıç maddesinin çöktürülmesi sağlanmış ve sentezlenen TiO_2 nanopartiküllü kompozit yapı ile PES destekli membran hazırlanmıştır (Vatanpour ve ark., 2012). Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi TiO_2 kaplı çok katmanlı karbon nanotüplerin (MWCNT) PES polimer matrisi içersine katılması ile hazırlanan membranın morfolijisi, özellikleri ve kirlenme direnci gibi parametreler incelenmiştir. TiO_2 kaplı MWCNT polimer membranda çok düşük yığılmalar olduğu gözlenmiştir. Nanopartiküllerin eklenmesiyle PES membrana göre saf su akısında, gözenek boyutunda ve geçirgenliğinde artış olurken yüzey pürüzlülüğünde azalma gözlenmiştir.



Şekil 2.3. TiO₂ kaplı MWCNT eldesinin şematik gösterimi (Vatanpour ve ark., 2012)



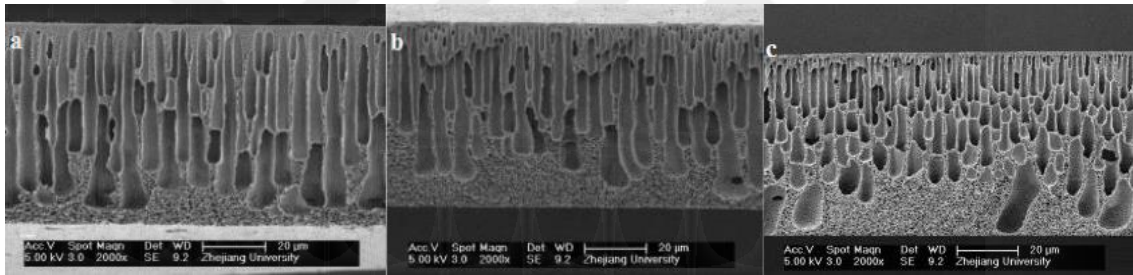
Şekil 2.4. TiO₂ kaplı MWCNT fotokatalitik aktivite mekanizmasını şematik gösterimi (Vatanpour ve ark., 2012)

Ayrıca TiO₂ ve TiO₂ kaplı MWCNT'nin Şekil 2.4.'de fotokatalitik aktivite mekanizması incelenmiştir. TiO₂'in fotokatalitik özelliği sayesinde sinerjistik bir etki yapmaktadır. TiO₂ kaplı MWCNT sinerjik etkisi çıplak TiO₂'e göre daha fazla olduğunu belirtmişler ve bunun farkınıda kirlenme direnci çalışmalarında ortaya koymuşlardır.

Çok duvarlı karbon nanotüpü bromid polyfenil oksit (BPPO) ve trietanolamin (TEOA) çapraz bağlayıcı molekülleri kullanarak yeni bir nanofiltrasyon membran

üretmişlerdir (Wu ve ark., 2010). Elde ettikleri membran sadece yüksek geçirgenlik ve hidrofilitiklik sağlamamış bunun yanında kimyasal stabilite göstermiştir. Su geçirgenliği verileriyle bulunmuş olup karbon nanotüp miktarı arttıkça artmaktadır.

Çok katmanlı karbon nanotüpleri 5-izosiyanatizofitalalkol klorid (ICIC) ile fonksiyonelleştirerek ve PSf'ni farklı oranlarda ilave ederek faz inversiyon metodu ile kompozit membran elde etmiştir (Qiu ve ark., 2009). Şekil 2.5.'de 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. Bunun yanında karbon nanotüp miktarı arttıkça yüzeyin hidrofilitikliği artmaktadır. 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 2.5. PSf-MWNT membran SEM görüntüleri (a) %0,0, (b) %0,19, (c) %0,32 (Qiu ve ark., 2009)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

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

Çizelge 3.1.CNT sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin listesi

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma
Nitrik asit (HNO ₃)	Merck
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄), %98	Merck
Hidroklorik asit (HCl), %37	Merck
Amonyak (NH ₃)	Sigma-Aldrich
Azot gazı (N ₂)	Doğan oksijen
Asetilen gazı (C ₂ H ₂)	Doğan oksijen
Hidrojen gazı (H ₂)	Doğan oksijen
Alüminyum nitrat (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O)	Merck
Demir (III) nitrat (Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O)	Sigma-Aldrich
Aseton (C ₃ H ₆ O)	VWR
Etanol (C ₂ H ₅ OH), %99.5	Sigma-Aldrich
Üre (CON ₂ H ₄)	Merck
Hidroflorik asit (HF) %5	Sigma-Aldrich

CNT sentezlerinde ve membran uygulamalarında kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır. Membran yapımında kullanılan 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
Titanyumdioksit (TiO ₂)	Degussa P25
Poliamid (PA)	Sigma-Aldrich
Polisülfon (PSf)	Sigma-Aldrich
Dimetil formamid (DMF)	Sigma-Aldrich

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen CNT'lerin ve hazırlanan kompozit membranların karakterizasyon işlemlerinde çalışma esnasında kullanılan cihazların listesi Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihazlar	Temin Edilen Firma
Hassas terazi	AND
Manyetik karıştırıcı	EIO TECH
Mikropipet	Brand
Döngüsel Kaplama (Spin coater)	Laurell (WS-400A-6NPP/LITE model)
Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	Plazmatek
Vakumlu Etüv	Nüve EV 018
Ultrasonik Banyo	Bandelin
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	EVO-LS 10 (Carl Zeiss, Germany)
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	JEOL JEM-2100 (UHR)
Yüzey temas açısı spektroskopisi ölçüm cihazı	KSV CAM 200
Raman	Renishaw
Homejenizatör	Branson
Ultra saf su	ELGA
pH metre	Thermo
Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi	PerkinElmer 100 ATR FT-IR

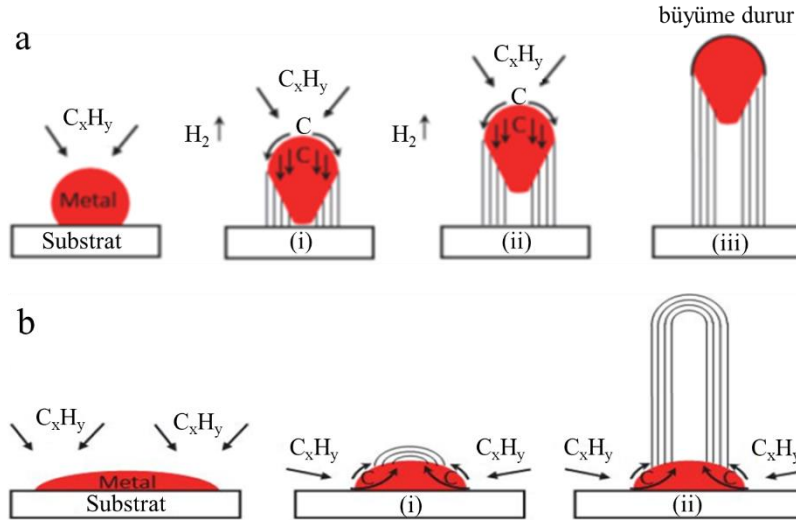
3.3. Nanopartiküllerin Elde Edilmesi

3.3.1. CNT'lerin elde edilmesi

CNT nanopartiküllerin sentezi literatürde yer alan Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) içinde ikili (multi) katalizörlerin belirli sıcaklıklarda kalsine edilmesine dayanır. CVD ile karbon nanotüp üretiminde en önemli parametreler karbon kaynağı seçimi, katalizör seçimi ve reaksiyon sıcaklığıdır. Reaksiyon sıcaklıkları genelde 500 °C den yüksek olup, en uygun sıcaklık aralığı diğer parametrelere bağlı olarak 500-900 °C aralığında değiştirilebilmektedir.

Tepkimenin gerçekleştirileceği reaktör kuvars cam, açılır-kapanır bir tüp fırın içerisine yerleştirilir. CNT üretimi için kullanılacak katalizör malzeme demir-alumina olup, sentez için değişik oranlarda demir ve alüminyum nitrat kullanılmıştır.

İlk olarak ikili katalizör sentezi gerçekleştirilir. Katalizör sentezi için üre (CON_2H_4) (60 g) ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 g) tartılıp 300 mL çözelti hazırlanarak kontrollü bir ısıtma ile sıcaklığın 80 °C olması sağlanmıştır. Çözelti sıcaklığı 80 °C'ye ulaştığında üzerine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 g) ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 g) tartılarak 50 mL çözelti hazırlanıp ilave edilir ve renk değişimi gözlemlenir. Yeni oluşan çözelti 80 °C'de en az 24 saat bekletilerek Fe/Al'un çökelek oluşturması ve NO_3^- tuzundan ayrılması sağlanmıştır fakat çökelekte üre de mevcuttur. Fe/Al'dan üre'yi ayırmak için iki ve ya üç defa ultra saf su ile yıkama işlemi yapılır. Üre'den arındırılmış Fe/Al katalizörü kurutma işlemi için 10 saat boyunca etüvde bekletilir. Kurutulmuş Fe/Al katalizörü Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi CNT sentezinde kullanılır. Fe/Al katalizörü CVD içinde 800 °C sıcaklıkta derişik HNO_3 ile N_2 gazı varlığında 2 saat maruz bırakılarak kalsinasyon işleminden sonra CNT'lerin oluşumu için belirli akış hızlarında H_2 ve Asetilen gazları 20 dakika boyunca sistem içerisine gönderilir. Elde edilen CNT oluşumları için saflaştırma işlemine geçirilir (Vatanpour ve ark., 2012).



Şekil 3.1. Literatürde yaygın olarak kabul edilen üretim modelleri (a) Tip-üretim modeli, (b) base üretim modeli

3.3.1.1. CNT'lerin saflaştırılması

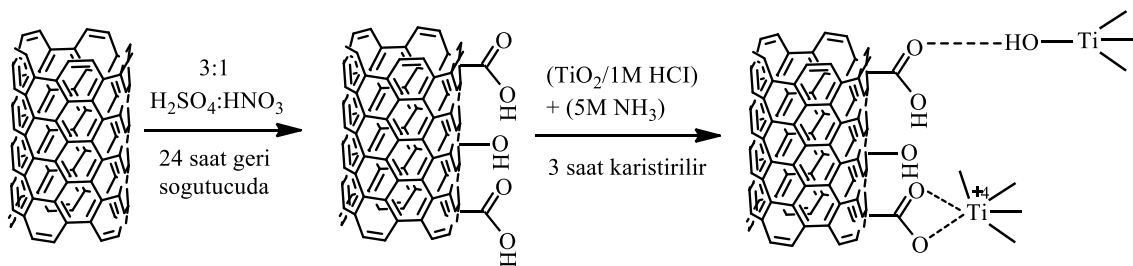
Nanotüp uygulamalarında karşılaşılan problemlerden biri de saflaştırmadır. Grafit tabakaları, amorf karbon, metal katalizör ve daha küçük safsızlıklar homojen olması istenilen Tek duvarlı karbon nanotüplerin (TDCNT) özelliklerini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Saflaştırma teknikleri: Oksitlenme, asit uygulama, ısıl işlem, ultrases uygulama, mikrofiltreleme ve ferromanyetik ayırmadır.

Metal katalizörü ortamdan ayırmak için, metal yüzeye oksitlenme uygulanmalıdır. Daha sonra bu yüzey, %5'lik HF asit ile 5 dakika boyunca balık yardımıyla manyetik karıştırıcıda maruz bırakılarak çözünmesi sağlanmıştır. Böylece metal safsızlıklar yok olur ve geriye yalnızca tek duvarlı karbon nanotüpler kalır. Manyetik karıştırıcıda, ferromanyetik (katalizör) parçacıklar diğer grafit tabakalardan mekanik olarak kaldırılır. Ferromanyetik parçacıkları kaldırmak için TDCNT süspansiyonu ultrases banyo içinde inorganik parçacıklarla karıştırılır (Vatanpour ve ark., 2012).

3.3.1.2. CNT'lerin fonksiyonlandırılması

Sentezlenen CNT'lerin fonksiyonelleştirme işlemi, CNT'lerin üzerindeki metal oksitlerle bağ yapacak şekilde aktifleştirilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla karbon nanotüpler, belirli oranda $H_2SO_4:HNO_3$ ile aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiş,

bu işlemin ardından santrifüjle ayrılan karbon nanotüplerin ultra saf su ile nötral pH değerine ulaşıncaya kadar yıkanması ve elde edilen ürünün farklı çözücüler (HCl, NH₃) ve ultra saf su ile yıkanması sonrası kurutma işlemi uygulanmıştır. Aktifleştirilen CNT yüzeyinde karbonil ve karboksil gruplarının bulunması literatürdeki (Vatanpour ve ark., 2012) verilere göre değerlendirilmiştir. Ancak CNT'lerin sentezi sırasında ilave edilen Fe katalizörün ortamdaki uzaklaştırılması sırasında yapılan derişik nitrik asit ile yıkama işlemi CNT'lerin fonksiyonelleştirme işlemimin ilk basamağı olan CNT'nin aktifleştirilmesi işlemi de kapsamaktadır. Böylece CNT'lerin fonksiyonlandırma işlemi sırasında ilave aktifleştirme işleminin yapılmasına gerek kalmamıştır. Ancak CNT'lerden Fe katalizörünü uzaklaştırmak amacıyla yapılan nitrik asit (14 M) ile yıkama işlemi sırasında CNT yapısının deforme olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, daha sağlıklı sonuçlar elde etmek amacıyla CNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi ve ortamdaki Fe katalizörünü uzaklaştırmak, aynı zamanda CNT yapısının korunmasını sağlamak için 8, 10 ve 12 M'lık HNO₃ çözeltileriyle aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, 0,1 g CNT alınıp üzerine 50 mL; 8, 10 ve 12 M HNO₃ ilave edilerek kimyasal oksidasyon işlemi için 120 °C'de 16 saat yağ banyosunda reflux edilmiştir (Datsyuk ve ark., 2008). Ayrıca bu işlem sayesinde CVD ile elde edilen CNT'den amorf karbon ve katalizör uzaklaştırma işlemi de yapılmıştır. Reflux işleminden sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılan çözeltilerin üzerine 175 mL ultra saf su ilave edilerek pH değeri nötral değere yaklaştırılmıştır. Daha sonra 50'şer mL aseton ve etilalkol ile yıkama işlemi gerçekleştirilerek süzme işlemi yapılmış ve 80 °C' de 24 saat etüvde kurutulmuştur.



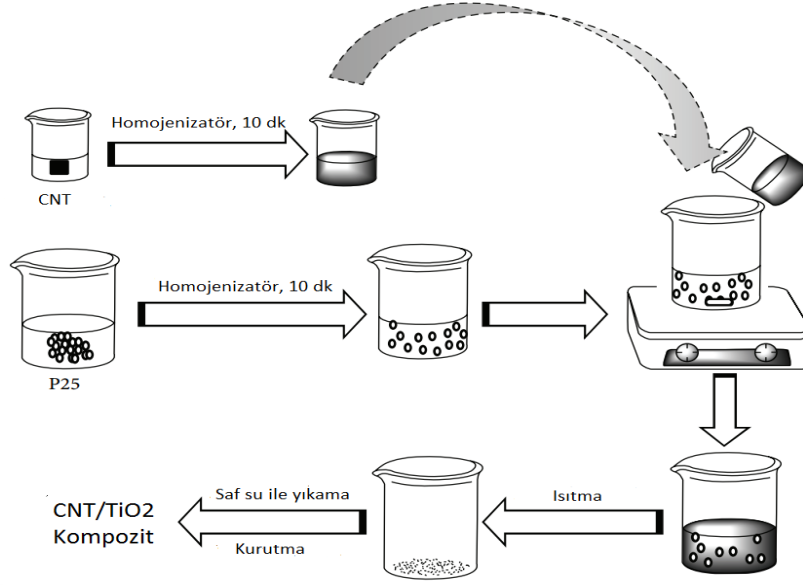
Şekil 3.2. CNT'lerin aktifleştirilmesi ve ardından fonksiyonelleştirilmesi

3.4. Kompozit Membran Hazırlanması

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

3.4.1. CNT/TiO₂ nanokompozit hazırlanması

TiO₂'nin kristalin yapıları arasında 35 nm'den büyük parçacıklar için rutil en kararlı olanı olarak kabul edilmektedir. Anataz yapısı ise 11 nm'den daha küçük tanecikler için en kararlı ve reaktif oksijen türleri (ROS) üretiminde en verimli olanıdır (Zhang ve Banfield, 2000; Fujishima ve ark., 2008). Literatürde karışık tipte TiO₂ kullanımının, tek fazlı TiO₂ ile gözlenenenden çok daha fazla reaktivite sağladığı vurgulanmaktadır (Yao ve ark., 2008). Yapılan çalışmada reaktivitenin artırılması amacıyla %80 anataz, %20 rutil formda TiO₂ nanoparçacıkları içeren ticari Degussa P25 TiO₂ kullanılmıştır. Ayrıca karbon nanotüpün fonksiyonlaştırılması işleminden elde edilen sonuçlarda 8 M HNO₃ ile muamele edilmiş CNT'nin ID (D-bandı karbon bağlı bozukluk) / IG (G-bandı grafit karbon ile ilgili olan bozukluk) oranı en yüksek çıktığı görülmektedir. Ancak SEM görüntüleri, Enerji dağılımı X-ışınları spektroskopisi (EDX) analizi ve Raman sonuçlarına bakılarak CNT'lerin fazla kıvrılmaması, Fe katalizör miktarının daha az olması ve ID/IG oranının birbirine çok yakın olmasından dolayı 10 M HNO₃ ile muamele edilmiş karbon nanotüp tercih edilip CNT/TiO₂ kompozit elde edilmiştir. CNT/TiO₂ kompoziti basit buharlaştırma ve kurutma işlemiyle hazırlanmıştır. Belli miktarlarda alınan ticari TiO₂ (P25) ve CNT, 50 mL'lik balonda 20 mL ultra saf su içerisinde homojenizatör yardımıyla ayrı ayrı 10'ar dk süreyle dağıtılmıştır. CNT çözeltisi manyetik karıştırıcıda karışmakta olan TiO₂ partiküllerini içeren süspansiyona ilave edilerek 90 °C 'de buharlaştırmaya kadar ısıtılıp karıştırılmıştır (Kamil ve ark., 2014). Şekil 3.3.'de buharlaştırma ve kurutma işlemiyle CNT/TiO₂ kompozitinin hazırlanması için kullanılan deney prosedürünün şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. CNT/TiO₂ Kompozitinin hazırlanışının şematik gösterimi

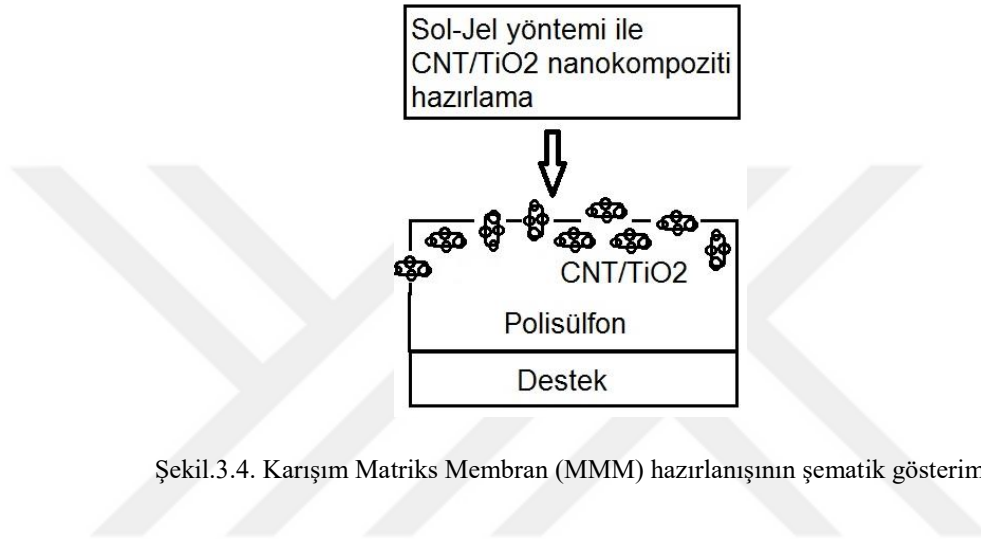
3.4.2. Karışım matrisli membranların hazırlanması

Karışım matrisli membran hazırlanmasında, CNT/TiO₂ nanokompozitinin (% ağırlık oranlarında) polimerizasyon prosesi ile polimerik membran içerisine katılması ve arayüz polimerizasyonu yöntemi ile polisülfon (PSf) ve poliamid (PA) polimerlerinin destek üzerinde biriktirilmesini kapsamaktadır. Böylece CNT/TiO₂'lerin polimer içerisine katılımı da sağlanmıştır. Karışım matrisli membranları hazırlanırken; gözenek yapısı, döküm esnasında reoloji (viskozite), afinite ve CNT/TiO₂ nanomalzemenin polimer çözeltisi içindeki karışabilirliği, polimerleşmenin tamamlanması, polimerleşmeden sonra nanomalzemenin aglomerasyonunun durumu gibi bir dizi değişkenin bir fonksiyonu olması beklenmektedir (Kimmerle ve Strathmann, 1990; Fontananova ve ark., 2006; Yang ve ark., 2008; Zhao ve ark., 2008). CNT/TiO₂ varlığı bu değişkenleri ve gözenek yapısını etkilemektedir. Bu değişkenleri izlemek için farklı oranlarda nanomalzeme içeren karışım matrisli membran aşağıdaki prosedüre göre hazırlanmıştır (Akin ve ark., 2014).

- ✓ Polimer destek malzemesi olan Hollytex pilot sistem membran modül kalıbına uygun olarak kesilerek hazırlanmıştır.
- ✓ DMF içerisinde %15'lik PSf çözeltisi oda sıcaklığında çözünmüş ve içerisine % 0,1 - %1 arasında farklı konsantrasyon oranlarında CNT/TiO₂ nanokompozit katılarak homojenizatör yardımıyla homojen bir şekilde dağılımı sağlanmıştır.

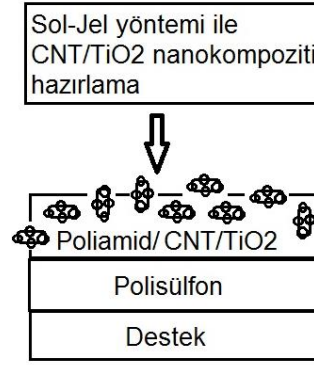
✓ Elde edilen CNT/TiO₂ katkılı PSf çözeltisi polimer destek mazlemesi üzerine belli miktarda dökülerek döngüsel kaplama tekniği ile 300 rpm ve 30 sn 'de kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonun tamamlanması için elde edilen membran saf su içerisine daldırılarak polimerizasyonun tamamlanması için saf su içerisinde bekletilmiştir.

Elde edilen membranın şematik gösterimi aşağıda verilmiştir.



Şekil.3.4. Karışım Matriks Membran (MMM) hazırlanışının şematik gösterim

Elde edilen membran yüzeyinde aktif tabaka olarak poliamid tabakasının yerleştirilmesi için ise ayrıca aynı prosedür tekrarlanarak son aşamada elde edilen karışım matriksli membrana arayüzey polimerizasyonu ile poliamid tabakası kaplanmıştır. Bu aşamada su içerisinde poliamid çözeltisi hazırlanmış ve bir önceki prosedürde elde edilen membranlar bu çözelti içerisinde 3 dk bekletilmiştir. Daha sonra çözeltilerden çıkarılarak saf su ile yüzey yıkanmış ve arayüzey polimerizasyonunun tamamlanması için 60 °C'de 1 saat vakumlu etüvde bekletilmiştir. Elde edilen poliamid kaplı karışım matriks membranın şematik olarak gösterimi Şekil 3.5.'deki gibidir (Páez-Hernández ve ark., 2004; Arslan ve ark., 2009).



Şekil 3.5. Poliamid tabakası kaplı Karışım Matris Membran (MMM) hazırlanışının şematik gösterimi

3.5. Kompozit Membran Uygulamaları

Su tutma kapasitesi kompozit membranların destek tabakasının etkinliğini tayin etmede önemli bir faktördür. Çok katmanlı CNT/TiO₂ tabakasının su tutması gravimetrik metot ile ölçülecektir. 7 cm×7 cm ebatlarında nano güçlendirilmiş membranlar saf suda 3 saat bekletilerek, ıslak ve kuru değerleri farkı kullanılarak hesaplanacaktır.

$$U = \left(\frac{W_w - W_d}{W_d} \right) \times 100$$

W_w : Membranın ıslak ağırlığı

W_d : Membranın kuru ağırlığı

U: % Su tutma oranını göstermektedir.

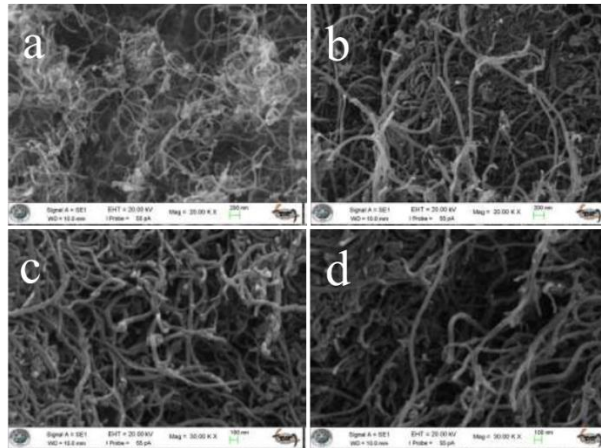
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Fonksiyonelleştirilmiş CNT'lerin Karakterizasyonu

Elde edilen CNT, CNT/TiO₂ nanopartiküllerin optik ve yapısal karakterizasyonları için Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Raman ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analizleri yapılmıştır.

4.1.1. SEM analizi

8, 10 ve 12 M HNO₃ ile fonksiyonelleştirme işleminden elde edilen CNT'leri CVD'den elde edilen ham CNT ile karşılaştırıp yapısal ve fiziksel hallerini görebilmek için SEM görüntüleri ile birlikte EDX analizi yapılmıştır. Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi sırasıyla ham CNT, 8, 10 ve 12 M HNO₃ ile muamele edilmiş CNT'lerin farklı boyutlarda SEM görüntüleri verilmiştir. Tablo 4.1.'de EDX analiz sonuçlarında CNT'lerin CVD ile sentezi sırasında kullanılan Al ve Fe katalizörlerinin HNO₃ konsantrasyonu arttıkça ham CNT'e göre içindeki Al katalizörünün tamamen kaybolmasına rağmen Fe katalizörü tamamen kaybolmamış ancak Fe katalizör miktarının azaldığı gözlenmiştir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi CNT yüzeyindeki bozuklukların HNO₃ konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir. Ayrıca HNO₃ ile muamele sonucunda CNT'lerde yıkamadan ve tüplerin birbirini itmesinden dolayı görüntülerde birbirine dolanma ve yapışma gözlenmiştir (Tuinstra ve Koenig, 1970).



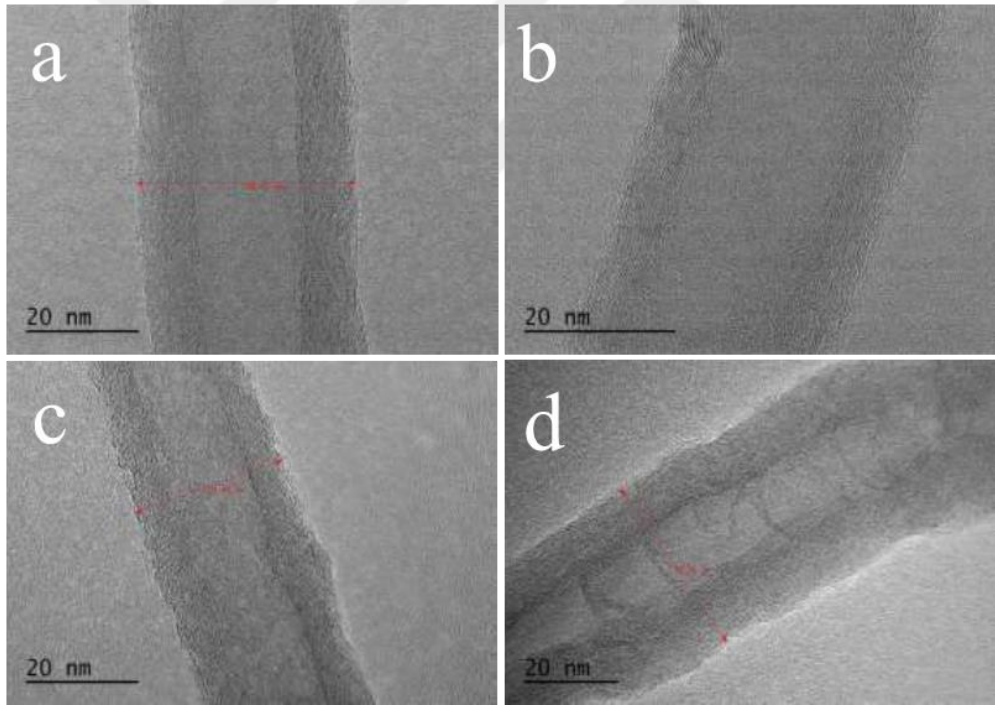
Şekil 4.1. CNT'nin SEM görüntüleri (a) İşlem görmemiş ham CNT, (b) 8 M'lık HNO₃ ile muamele edilmiş, (c) 10 M'lık HNO₃ ile muamele edilmiş, (d) 12 M'lık HNO₃ ile muamele edilmiş

Tablo 4.1. EDX analizi CNT(ham) ve 8,10,12 M HNO₃ ile muamele edilmiş CNT

	CNT (Ham)	8 M HNO ₃ ile muamele	10 M HNO ₃ ile muamele	12 M HNO ₃ ile muamele
C (%)	67,25	74,5	73,79	73,79
N (%)	10,2	13,37	13,92	14,25
Fe (%)	1,87	0,32	0,21	0,21
O (%)	20,69	11,82	12,08	11,75

4.1.2. TEM analizi

Şekil 4.2.'de işlem görmemiş CNT ve 8, 10, 12 M HNO₃ ile muamele edilmiş CNT'lerin farklı ölçeklerde çekilmiş TEM görüntüleri görülmektedir. Tablo 4.2.'de görüldüğü gibi ham CNT ve 8, 10, 12 M HNO₃ ile muamele edilmiş CNT'lerin çap ve kafes saçak aralıkları belirlenmiştir. Kafes saçak aralıklarının asit muamelesi sonucu bir miktar arttığı ve asit konsantrasyonu arttıkça CNT'lerin duvarlarında bozulmaların olduğu görülmektedir (Georgakilas ve ark., 2008).



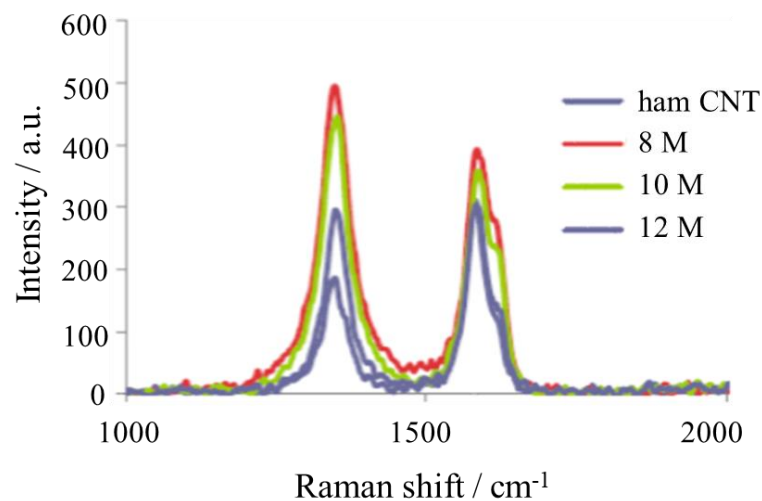
Şekil 4.2. CNT'nin TEM görüntüleri (a) İşlem görmemiş ham CNT'nin, (b) 8 M'lık HNO₃ ile muamele edilmiş, (c) 10 M'lık HNO₃ ile muamele edilmiş, (d) 12 M'lık HNO₃ ile muamele edilmiş

Tablo 4.2. CNT(ham) ve 8,10,12 M HNO₃ ile muamele edilmiş CNT'nin TEM analizi

	Çap (nm)	Kafes saçak aralığı (nm)
CNT (Ham)	38,72	0,8-0,1
8 M HNO ₃ ile muamele	32,91	0,8-0,9
10 M HNO ₃ ile muamele	27,46	0,1-0,12
12 M HNO ₃ ile muamele	31,07	0,11-0,13

4.1.3. Raman analizi

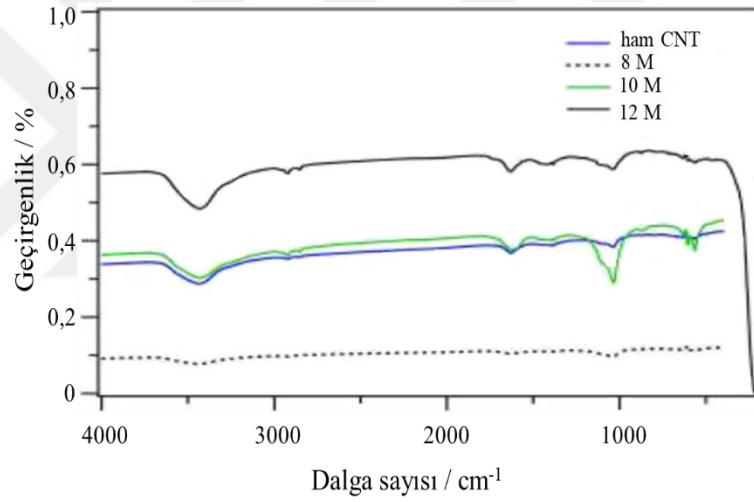
İşlem görmemiş CNT, 8, 10 ve 12 M HNO₃ ile muamele edilmiş CNT'lerin Raman spektrumu incelendiği zaman, karbonun sp² hibritleşmesi yapmasından kaynaklı olarak 1350 ve 1587 cm⁻¹'de D-bandı (karbon bağlı bozukluk) ve G-bandı (grafit karbon ile ilgili olan bozukluk) olmak üzere iki tane pik görülmektedir. D-bandı karbon nanotüplerin yapısal bozukluğunun bir göstergesi olup; CNT'lerin üzerinde dağınık yapı oluşumu, zayıf grafitasyon işlemi ve modifiye edilmiş karbon veya amorf karbonun yan duvarlarındaki kusurlarından kaynaklandığı varsayılmaktadır (Rao ve ark., 1997; Dresselhaus ve ark., 2005; Ruelle ve ark., 2007; Georgakilas ve ark., 2008). D bandının ve G bandının şiddetlerinin oranı karbon temelli malzemelerin grafitasyonunu ve kusur (defect) yoğunluğunu göstermektedir (Lin ve ark., 2010). CNT'lerin HNO₃ ile muamelesi sonucunda oluşan ID/IG oranlarına bakıldığında zaman sırasıyla 0,59, 1,26, 1,24 ve 0,98 olarak bulunmuştur. ID/IG oranı ne kadar büyük ise modifikasyon sonucu CNT üzerinde malzemenin o kadar iyi biriktiği kabul edilmektedir (Tseng ve ark., 2009).



Şekil 4.3. Ham CNT ve farklı konsantrasyonlarda (8 M, 10 M, 12 M) işlenmiş CNT'lere ait Raman spektrumu

4.1.4 FT-IR analizi

Şekil 4.4.'de FT-IR spektrumunda 3440 cm^{-1} dalga sayısında –OH gerilme bandı görülmektedir. C-H gerilme bandına ait pikler 2928 ve 2855 cm^{-1} dalga sayıları civarında, C=C gerilme bandları ve zayıf aromatik C-H bandı ise $1380-1630\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülmektedir (Georgakilas ve ark., 2008). 1745 cm^{-1} dalga sayısında ise –COOH gruplarının olduğu görülmüştür. 8 M HNO_3 ile muamele edilmiş CNT'lerin pikleri zayıf olduğundan piklerin bazıları gözlenmemektedir. 10 ve 12 M HNO_3 ile muamele edilmiş CNT'lerde ise fonksiyonelleştirme işleminin başarılı olduğunun göstergesi olan 1745 cm^{-1} dalga sayısındaki –COOH gruplarına ait pik belirgin olarak gözlenmektedir (Liu ve ark., 2003).

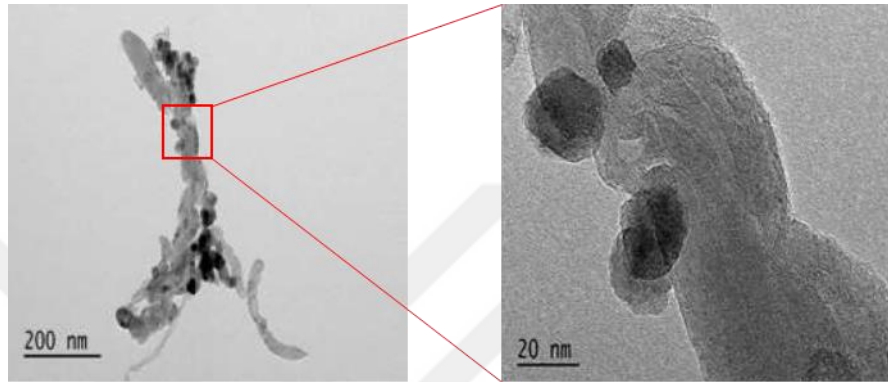


Şekil 4.4. Ham CNT ve 8,10,12 M HNO_3 ile muamele edilmiş CNT'lerin FT-IR Spektrumu

4.2. CNT/TiO₂ Kompozitinin Karakterizasyonu

4.2.1. TEM analizi

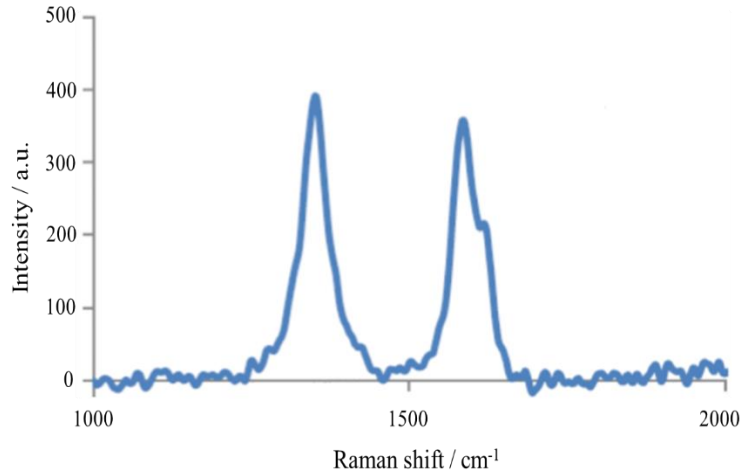
Şekil 4.5. 'de görüldüğü gibi CNT/TiO₂ kompozitinin farklı ölçeklerde çekilmiş TEM görüntüleri verilmiştir. TiO₂ nanopartiküllerinin CNT üzerinde dağınık ve üst üste bindiği görülmektedir.



Şekil 4.5. CNT/TiO₂ kompozitinin TEM görüntüleri

4.2.2. Raman Analizi

CVD ile elde edilen CNT'ün D-bandı ve G-bandı ile CNT/TiO₂ kompozitinin D-bandı ve G-bandları karşılaştırıldığında çok küçük kaymaların olduğu görülmektedir. Raman spektrumunu incelediğinde karbonun sp² hibritleşmesi yapmasından kaynaklı 1352 ve 1585 cm⁻¹'de D-bandı (karbon bağlı bozukluk) ve Gbandı (grafit karbon ile ilgili olan bozukluk) olmak üzere iki tane pik görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi D bandı ile G-bandının şiddetlerinin oranı karbon temelli malzemelerin grafitasyonunu ve kusur (defect) yoğunluğunu göstermektedir (Dresselhaus ve ark., 2005). TiO₂ ile modifiye işlemi sonucunda oluşan CNT/TiO₂ kompozitinde ID/IG oranı 1,09 olarak bulunmuştur. 10 M HNO₃ muamelesi sonucu elde edilen CNT'nin ID/IG oranının modifikasyon sonucu 1,24'den 1,09'a düştüğü görülmektedir.



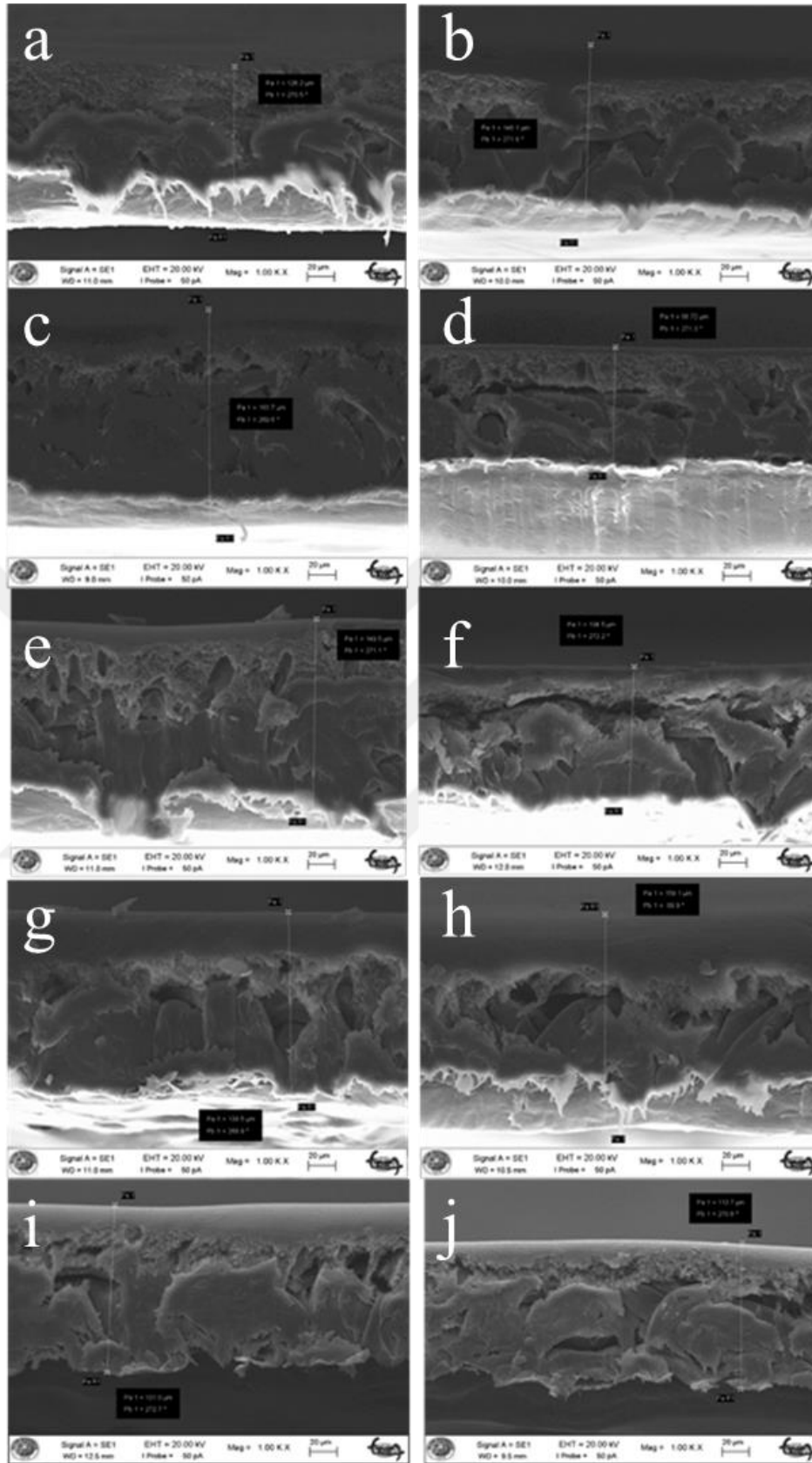
Şekil 4.6. CNT/ TiO₂ kompozitinin Raman spektrumu

4.3. Karışım matrisli membranların karakterizasyonu

4.3.1. SEM analizi

CNT/TiO₂ nanokompozitin membran içerisindeki etkinliğini ve farklı oranlarda CNT/TiO₂ katkılanmış MMM'lerin yapısal ve fiziksel hallerini görebilmek için SEM görüntüleri alınmıştır. Nanomalzeme katkılı membranların ve daha sonra yüzeyi poliamid tabakası ile kaplanmış membranların SEM yüzey ve kesit görüntüleri alınarak Şekil 4.7.'de aşağıda verilmiştir. Membran yapısına CNT/TiO₂ nanomalzeme katkılanması karışım matrisli membranın gözenek morfolojisini değiştirdiği alınan kesit görüntülerinde açıkça görülmektedir. CNT/TiO₂ katkılanmamış blank membranın kesit görüntüsünde görülen süngerimsi yapının katkılanan CNT/TiO₂ nanomalzeme miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak süngerimsi yapının boşluklarının (hatların et kalınlığının büyüdüğü) azaldığı görülmektedir. İlave edilen CNT/TiO₂ oranı arttıkça membran kalınlığını arttığı görülmüştür. Ancak %0,5 CNT/TiO₂ oranında ise membran kalınlığının en düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise katkılanan CNT/TiO₂ nanomalzeme ile polimer matrisinin karışabilirlik uyumunun diğer oranlara göre daha iyi olmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir (Esfahani ve ark., 2015). PSf çözeltisi içerisinde ilave edilen CNT/TiO₂ nanomalzeme miktarı arttıkça karışım matrisinin vizkositesinin arttığı gözlemlenmiştir. PSf ve CNT/TiO₂ nanomalzemenin karbon temelli malzemelerden oluşması ve polimer matrisinde iyi dağılmasından dolayı kesit görüntülerinde nanomalzemenin aglomerasyonu gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar

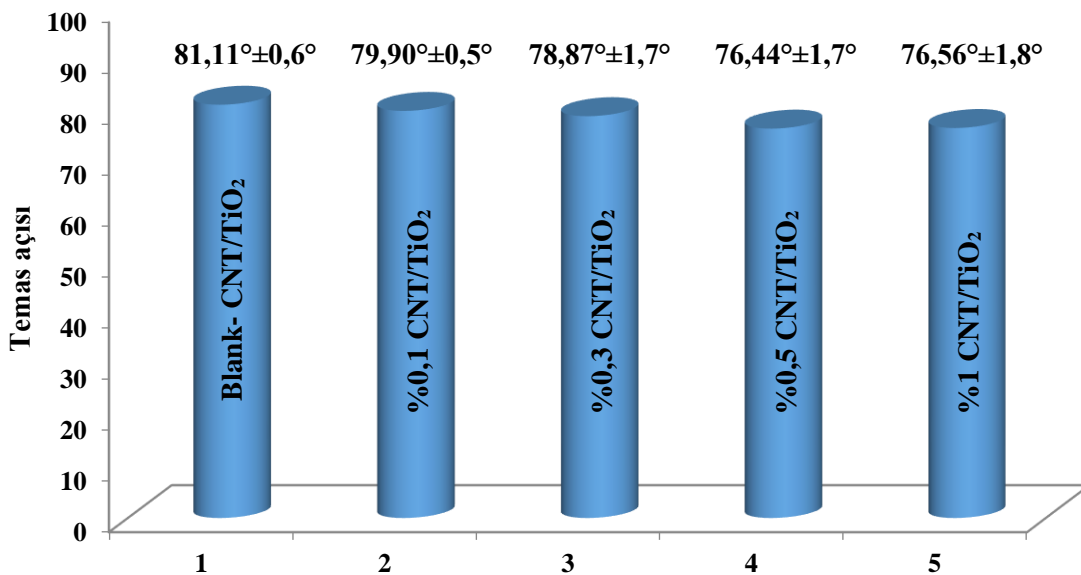
(Zinadini ve ark., 2014) yapmış olduğu PES membrana grafen oksit nanotabakalar katkılayarak elde ettikleri karışım matriksi membranlarda da gözlenmiştir. MMM'lerin SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde artan CNT/TiO₂ oranıyla doğru orantılı olarak yüzeydeki gözeneklilik ve deformasyonun (çatlaklıklar) arttığı açıkça görülmektedir. Karışım matriksli membranların yüzeyinin poliamid tabakasıyla kaplanması sonucu blank membranın yüzeyinin daha kaygan, parlak ve pürüzsüz bir yüzeye büründüğü SEM yüzey görüntüsünde görülmektedir. CNT/TiO₂ oranı arttıkça membran yüzeyinde kayganlık ve parlaklık devam ederken pürüzlülüğün değiştiği ve yüzeyde dalgalanmaların olduğu görülmektedir. Tablo 4.4.'deki değerlerden de anlaşılacağı üzere katılanan CNT/TiO₂ nanomalzeme miktarı arttıkça pürüzlülük oranı artmaktadır. CNT/TiO₂ katılanmamış poliamid tabakalı blank membranın kesit görüntüsünde görülen süngerimsi yapının katılanan CNT/TiO₂ nanomalzeme miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak süngerimsi yapının boşluklarının azaldığı (hatların et kalınlığının büyüdüğü) görülmektedir. İlave edilen CNT/TiO₂ oranı arttıkça poliamid tabaka kaplı membranların kalınlığının arttığı görülmüştür. Ancak poliamid tabaka kaplı %0,5 CNT/TiO₂ oranındaki membranda kalınlığının bir anda düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni ise katılanan CNT/TiO₂ nanomalzeme ile polimer matriksinin karışabilirlik uyumunun diğer oranlara göre daha iyi olmasından kaynaklanmakta (Esfahani ve ark., 2015) olduğu düşünülmektedir. Poliamid tabakasının yüzeydeki pürüzlülük ve gözenek görünümünü etkilediği karışım matriksli membranın yüzey morfolojisini değiştirdiği görülmüştür.



Şekil 4.7. MMM'ların SEM görüntüleri, (a) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmamış (Blank), % 0,1(b), % 0,3 (c), % 0,5 (d) ve % 1 (e) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış; poliamid kaplı MMM'ların SEM görüntüleri, (f) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmamış (Blank), % 0,1 (g), % 0,3 (h), % 0,5 (i) ve % 1 (j) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış

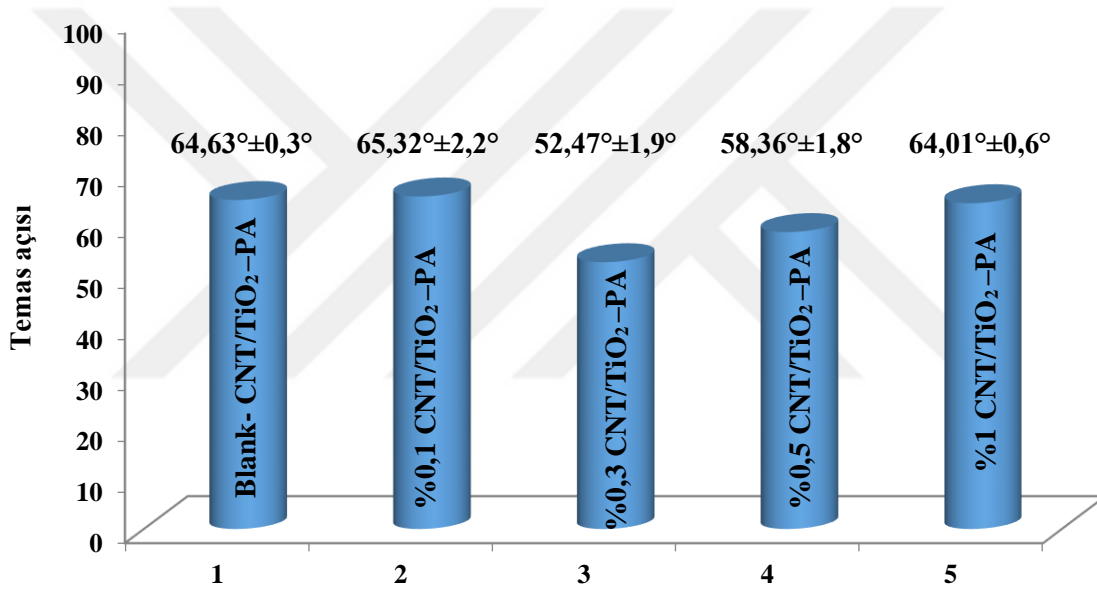
4.3.2. Temas açısı ölçümleri

Katı yüzeylerde, damla şekli ve temas açısı katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır. Hazırlanmış olduğumuz membranların yüzey temas açısı ölçümlerinde KSV CAM 200 cihazı kullanılmıştır. 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 kullanıldı. Temas açısı, yüzey üzerine yerleştirilen 0,10 mL'lik bir şırınga vasıtasıyla yüzeye 5 μ L su damlatılarak yatay bir ışın karşılaştırıcı ile ölçülmüştür. Görüntüler dijital fotoğraf makinesi tarafından kaydedildi. Bu görüntülerin temas açıları statik temas açıları hesaplama yazılımı ile hesaplanmış (Akin ve ark., 2014) ve sonuçlar Şekil 4.8.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar gösteriyor ki çok az miktarda olsa farklı oranlarda CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanan yüzey temas açısını bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Katkılanan karbon esaslı nanomalzemenin hidrofilik karakterde olmasından dolayı yüzey temas açısının daha düşük olması beklenir ancak elde edilen MMM'larda fazla bir değişim gözlenmemiştir. CNT/TiO₂ nanomalzemenin, polimerizasyon işlemi sırasında su ve organik çözücünün hızlı yer değiştirmesi sonucunda membran içerisine çekilerek yüzeyde gözeneklilik dışında bir etki oluşturmadığını söyleyebiliriz (Celik ve ark., 2011; Akin ve ark., 2014).



Şekil 4.8. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış MMM'lerin temas açısı ölçüm değerleri

CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'larda ise yüzey daha hidrofilik olduğu için temas açısında daha belirgin bir düşüş görülmektedir (Şekil .4.9.) Ancak %1 CNT/TiO₂ içeren poliamid kaplı MMM'da temas açısını yükseldiği görülmektedir. Karışım matrisli membranlarda katkılanan nanomalzemenin polimer çözeltisi ile olan karışabilirlik uyumu ve polimer matrisinin viskozitesindeki değişimi, artan nanomalzeme miktarı ile beklenen yüzeydeki gözeneklilik artışının bir anda azaldığı görülmüştür (Zinadini ve ark., 2014). Burada ise katkılanan CNT/TiO₂ miktarının belli bir noktadan sonra polimer matrisi ile karışma uyumunun kaybolduğu ve yüzey morfolojisini değiştirdiği de görülmektedir.

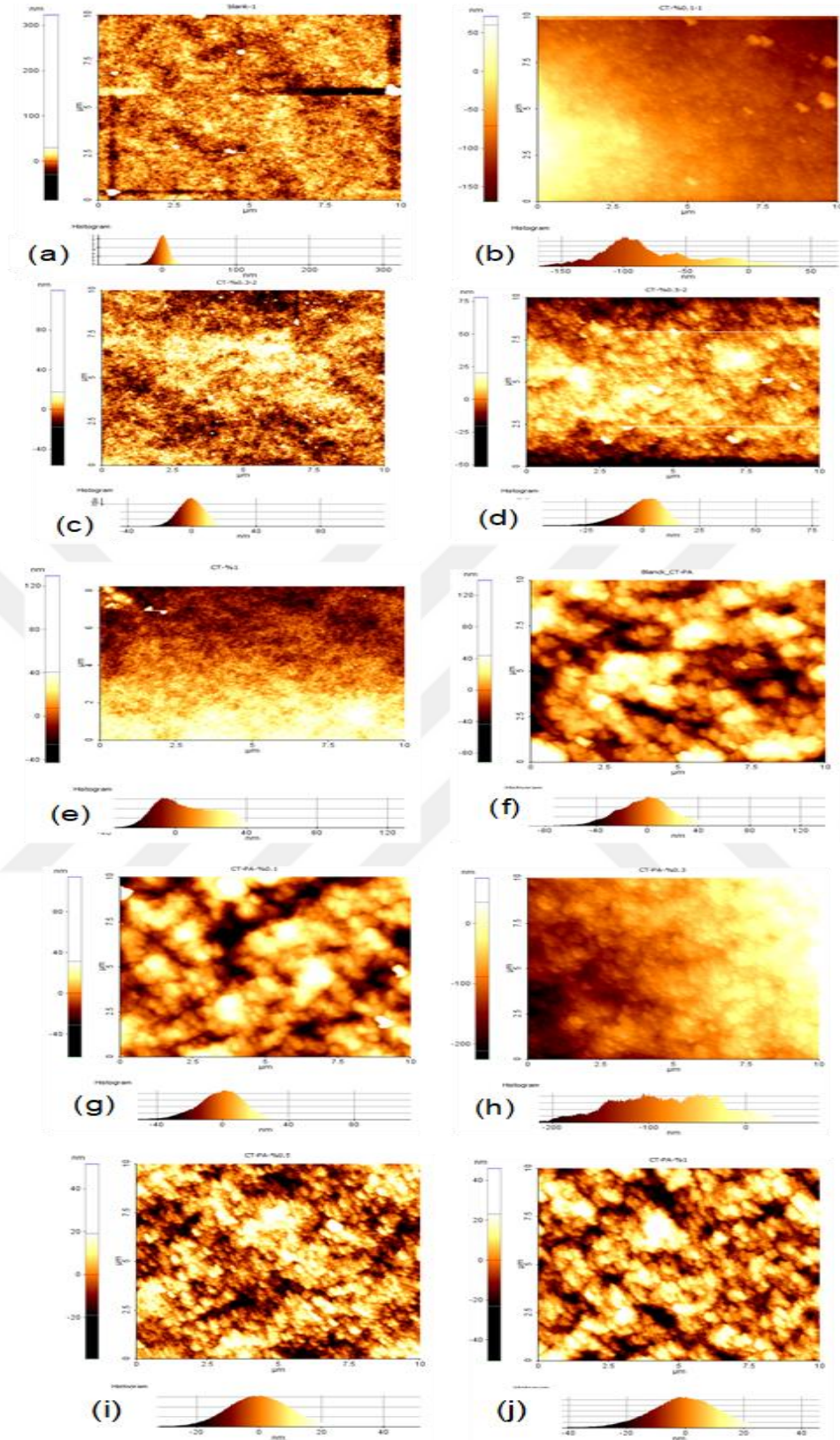


Şekil 4.9. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'ların temas açısı ölçüm değerleri

4.3.3. AFM analizi

CNT/TiO₂ katkılanmamış MMM'lar, %0,1-%1 arasında farklı oranlarda CNT/TiO₂ katkılanmış MMM'lar ve bu membranların yüzeylerinin poliamid tabakası ile kaplı olduğu MMM'ların 10 cm x 10 cm tarama boyutundaki iki ve üç boyutlu yüzey Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntülerini alınmıştır. Bu görüntülerde en aydınlık alanlar membran yüzeyinin en yüksek noktasını, karanlık bölgeler vadi veya membran gözeneklerini gösterir (Madaeni ve ark., 2013; Zinadini ve ark., 2014). Görüleceği üzere MMM'larda polimer çözeltisine katkılanan CNT/TiO₂ nanomalzeme ile yüzey topolojisi

sürekli değişmektedir. Membranların yüzey pürüzlülük değeri (R_a) membran yüzeyindeki kirleticilerin adsorpsiyonu veya desorpsiyonunu etkileyen dolayısıyla membranın kirlenmesinde etkin bir rol oynamaktadır. Bu nedenle membranın kirlenmesi, membranın yüzey pürüzlülüğünü kontrol ederek ve optimize ederek en aza indirebilir. Membran yapısındaki hidrofilik malzemelerin durumunu değiştirerek, kirleticilerin AFM görüntülerinde görüldüğü gibi vadilere nüfuz etmesi ve tepelerde tutunmasını engelleyerek bir başka deyişle yüzey pürüzlülüğünün azaltılmasını sağlayarak kirliliği sınırlandırılabiliriz (Feng ve ark., 2004; Akin ve ark., 2014) Tablo 4.3.'de görüleceği üzere, membran pürüzlülük değerlerine bakıldığında CNT/TiO₂ katkılanmamış (blank) membran ile CNT/TiO₂ katkılanmış MMM'lar karşılaştırıldığında belirgin bir azalma gözlenmektedir. Her ne kadar yüzeyde tepe oluşumu fazlaymış gibi gözükse de MMM'ların oluşumu sırasında su ile organik çözücünün yer değiştirme hızı ve katkılanan naomalzemenin hidrofilik karakterinden dolayı membran yüzey pürüzlülüğü azdır. Bu değerler bize destek maddesinin kaplanması membran yüzeyinin homojen bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Polimer karışımında katkılanan CNT/TiO₂ polimerizasyon sırasında içeri çekilmesi ve membran gözeneklerinin doldurulmasıyla açıklanabilir (Hong ve He, 2012; Akin ve ark., 2014). Tablo 4.4'de ise aynı membranların poliamid tabakası ile kaplanması sonucu elde edilen MMM'ların yüzey pürüzlülük değerleri görülmektedir. Burada ise CNT/TiO₂ katkılanmamış poliamid katkılı membranın yüzey pürüzlülük değeri en düşük iken farklı oranlarda CNT/TiO₂ nanomalzeme katkılanması sonucu elde edilen poliamid kaplı karışım matriksli membranların yüzey pürüzlülük değerlerinde artış gözlenmiştir. Şekil 4.10.'de görüldüğü gibi membran yüzeyinde vadiler ve tepelerin dağılımının belirgin bir şekilde ortaya çıkması membran yüzeyine kaplanan poliamid tabakasının yüzeyi kayganlaştırması ve yüzeyde dalgalanmalar oluşturmasının bir sonucudur. Katkılanan CNT/TiO₂ nanomalzemenin membran kesit görüntülerinde de görüldüğü gibi süngerimsi yapıdaki kanallara (et kalınlığı) tutunarak daralmasına (Hong ve He, 2012; Madaeni ve ark., 2013) neden olmuştur.



Şekil 4.10. MMM'ların AFM yüzey görüntüleri (a) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmamış (blank), %0,1 (b), %0,3 (c), %0,5 (d) ve %1 (e) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış; poliamid kaplı MMM'ların AFM yüzey görüntüleri (f) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmamış, %0,1 (g), %0,3 (h), %0,5 (i) ve %1 (j) CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış

Tablo 4.3. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmamış MMM'lerin roughness (pürüzlülük) değerleri

MMM	R _a (nm)
Blank CNT/TiO ₂ katkılanmamış	1,637
%0,1 CNT/TiO ₂ katkılanmış	0,046
%0,3 CNT/TiO ₂ katkılanmış	0,064
%0,5 CNT/TiO ₂ katkılanmış	0,172
%1 CNT/TiO ₂ katkılanmış	0,552

Tablo 4.4. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'lerin roughness (pürüzlülük) değerleri

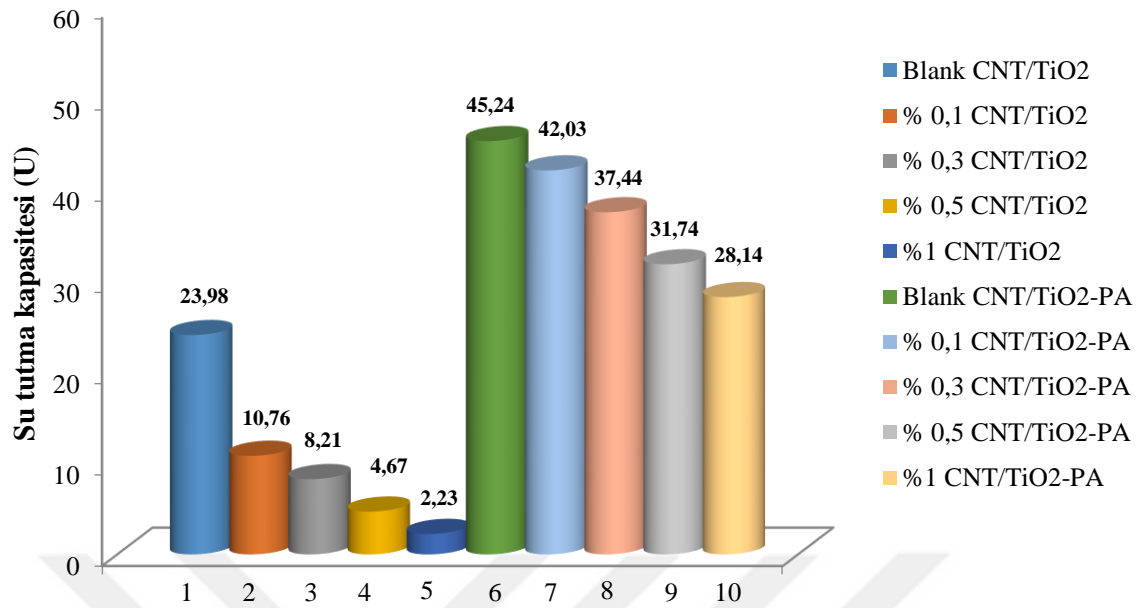
MMM	R _a (nm)
Blank CNT/TiO ₂ katkılanmamış poliamid kaplı	0,031
%0,1 CNT/TiO ₂ katkılanmış poliamid kaplı	0,091
%0,3 CNT/TiO ₂ katkılanmış poliamid kaplı	43,68
%0,5 CNT/TiO ₂ katkılanmış poliamid kaplı	0,147
%1 CNT/TiO ₂ katkılanmış poliamid kaplı	0,251

4.4. Membran Uygulamaları

Su tutma kapasitesi nanokompozitlerin destek tabakasının etkinliğini tayin etmede önemli bir faktördür. Çok katmanlı CNT/TiO₂ tabakasının su tutması gravimetrik metot ile ölçüldü. 7 cm x 7 cm ebatlarında nanogüçlendirilmiş membranlar saf suda 3 saat bekletilerek, ıslak ve kuru değerleri farkından (Eş. 4.1.) kullanılarak hesaplanmıştır.

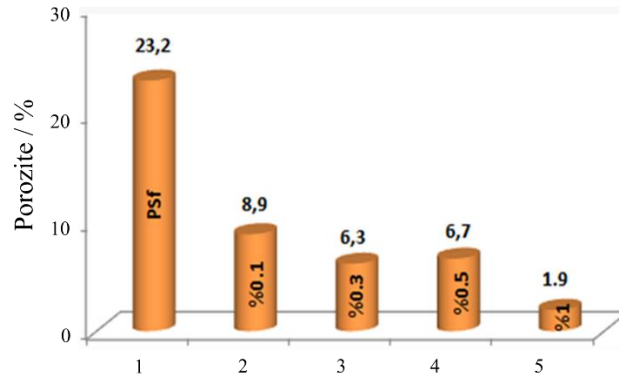
$$U = \left(\frac{W_w - W_d}{W_d} \right) \times 100$$

Burada; membranın, sırasıyla W_w ve W_d ıslak ve kuru olarak ağılıklarını, U ise % su tutma oranını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11.'da verilmiştir.



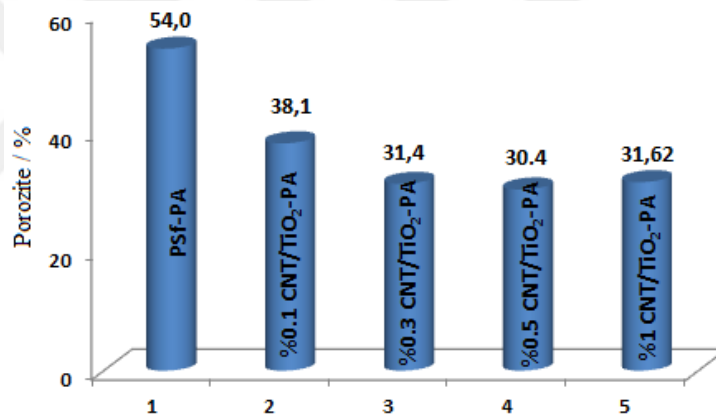
Şekil 4.11. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış MMM'lar ve poliamid kaplı MMM'ların su tutma kapasite değerleri

Elde edilen sonuçlar gösteriyor ki CNT/TiO₂ nanomalzeme katkılanması karışım matrisli membranların su tutma kapasitesini azaltmaktadır. Katkılanan CNT/TiO₂ miktarı arttıkça su tutma kapasitesi daha da azalmaktadır. Poliamid kaplı CNT/TiO₂ katkılı karışım matrisli membranlarda ise su tutma kapasitesi poliamid tabakası (yüzeydeki suyu seven amid grupları) sayesinde artmış olsa da CNT/TiO₂ miktarı arttıkça bu oranda azalma görülmüştür. Katkılanan CNT/TiO₂ nanokompozit süngerimsi membran gözeneklerini doldurarak su tutumunu azaltmıştır. Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi porozite değerlerindeki düşüş ve Şekil 4.14.'deki akı değerlerindeki bozulma polimer matrisine katkılanan CNT/TiO₂ miktarının artışıyla olduğu görülmektedir. Bu durumu yüksek miktardaki nanokompozit malzemenin gözenekleri tıkama etkisi olarak tanımlayabiliriz (Zinadini ve ark., 2014).



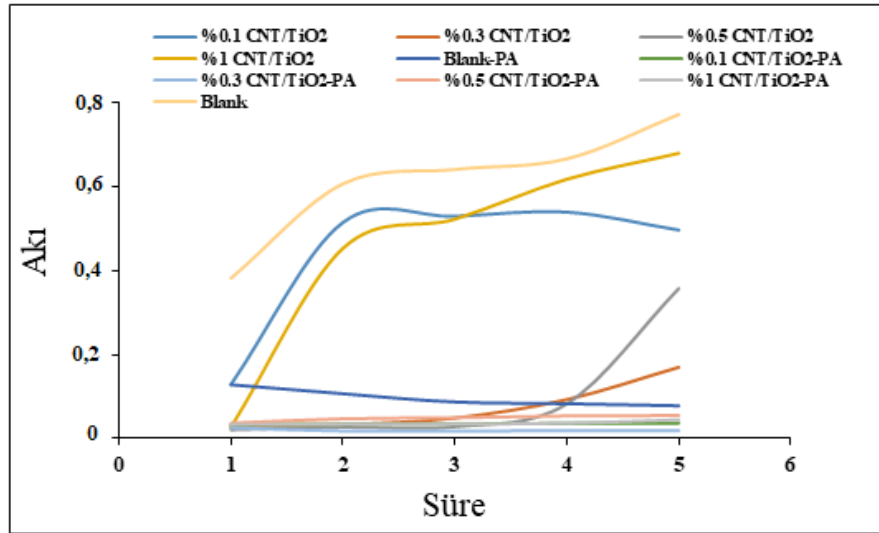
Şekil 4.12. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış MMM'ların porozite değerleri

Diğer taraftan poliamid kaplı MMM'larda ise Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi porozite değerinin daha yüksek olduğu ve katkılanan nanokompozit miktarının artışıyla porozite ve akıda fazla bir değişim olmadığını görüyoruz.



Şekil 4.13. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'ların porozite değerleri

TiO₂ nanopartikülleri yüksek spesifik yüzey alanı ve etrafında topladığı hidroksil gruplarına bağlı olarak membran gözeneklerini tıkayabilir ve saf su akışını azaltabilecek kümeler şeklinde agrege oluşumu (kümeleşme) gösterebilir (Sotto ve ark., 2011). Elde edilen CNT/TiO₂ nanokompozit malzemenin içerisinde ki TiO₂ miktarına bağlı olarak bu düşüş dahada belirgin olarak görülebilir. Aşırı derecede bir düşüşün olmaması hidrofilik karakterdeki CNT ve poliamid tabakasından dolayıdır. Saf su akışındaki bu düşüş yüksek miktardaki nanokompozit malzemenin gözenekleri tıkama etkisi ve gözenekliliğin azalmasıyla açıklanabilir (Sotto ve ark., 2011; Zinadini ve ark., 2014).



Şekil 4.14. CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış MMM'ların ve CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'ların akı değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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 seçicilik ve kirlenmenin neden olduğu gözenek tıkanmasıdır. 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.

CNT'lerin polimer matriks içerisine katılması ile membranların mekanik kararlılıklarının ve dirençlerinin artması yanında biyokirlenmeye karşı da etkin olmaları nedeniyle, CNT katkılı membranların hazırlanma çalışmaları yaygın olarak yapılmaktadır. CNT'ler yüzlerce tekli tüplerin Van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile birbiri etrafında dolaşımı sonucu oluşmaktadır. Oluşan bu yapıdaki gözenekler mezagözenek veya daha yüksek boyutlara ve oldukça geniş yüzey alanlarına sahip olup, bakteri, virüs ve biyolojik kirlilikleri immobilize etmektedir. Bu özelliklere sahip olması nedeni ile CNT'ler membranın fizikokimyasal özelliklerini doğrudan değiştirmekte ve iç yüzey gözeneklerinin seçimli nanogözenek yapıda olduğundan membranın geçirgenliğini artırmaktadır.

CNT'lerin ucunun fonksiyonelleştirilmesi membran yüzeyine istenen fizikokimyasal karakteristikleri kazandırmakta ve fizikokimyasal etkileşim türlerine bağlı kirleticilerin seçimli uzaklaştırılması sağlanılmaktadır. Ayırma, yüksek akış, yüksek seçicilik ve saflaştırma uygulamaları için konumlayıcı bir matriksde CNT'lerin immobilize edilmelerinin en önemli avantajı CNT'lerin olası toksik özelliklerin saflık açısından riskini minimize etmesidir. Çok katmanlı CNT'lerin yüzeyinde TiO₂'in iyi bir

dağılımı ile fotokatalitik bozunma için birçok aktif konumlar oluşturabilmektedir. Foton oluşturulan taşıyıcılar TiO_2 'den CNT'lere transfer olabileceği ve uyarılmış elektronun TiO_2 'in iletim bandında CNT'ler içerisine taşınımı nedeniyle TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesi artmakta ve membranın kirlenmeye karşı özelliklerini artırılabilir. .

Bu tez kapsamında, mekanik, elektrik, termal ve kısmi antibakteriyel özelliklere sahip olması ve membran proseslerinde önemli bir parametre olan akış ve seçicilik arasında sınırlamanın üstünden gelme potansiyeline sahip olan CNT nanopartikülleri üretilmiş ve TiO_2 ile modifikasyonu yapılarak nanokompozit membran üretilmiştir.

İki aşamalı olarak gerçekleştirilen çalışmanın birinci aşamasında CNT nanoparçacık sentezlenerek TiO_2 ile fonksiyonelleştirme işlemi yapılmış olup SEM, TEM, raman ve FT-IR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Devamında CNT/ TiO_2 nanokompozit membran hazırlanarak TEM ve Raman ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise MMM'ların hazırlanmasında CNT/ TiO_2 nanokompozitinin (% ağırlık oranlarında) polimerizasyon prosesi ile polimerik membran içerisine katılanması ve arayüz polimerizasyonu yöntemi ile polisülfon (PSf) ve poliamid (PA) polimerlerinin destek üzerinde biriktirilmesini kapsamaktadır. MMM'ların SEM, Temas açısı ve AFM ölçümleri alınarak karakterizasyonu yapılmıştır. Hazırlanan PA ve PSf tabanlı kompozit membranlar ile su tutma kapasitesi, porozite ve akı değeri testleri yapılmıştır ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- CNT/ TiO_2 nanomalzeme katılanması karışım matriksli membranların su tutma kapasitesini azaltmaktadır. Farklı miktarlarda CNT/ TiO_2 içeren membranlar içerisinde en iyi su tutma kapasitesi %0,1 CNT/ TiO_2 içeren membran göstermiştir. Katılan CNT/ TiO_2 miktarı arttıkça su tutma kapasitesi daha da azalmaktadır. Poliamid kaplı CNT/ TiO_2 katkılı karışım matriksli membranlarda ise su tutma kapasitesi poliamid tabakası (yüzeydeki suyu seven amid grupları) sayesinde artmış olsa da CNT/ TiO_2 miktarı arttıkça bu oranda azalma görülmüş ve en iyi su tutma kapasitesi %0,1 CNT/ TiO_2 içeren membran göstermiştir. Katılan CNT/ TiO_2 nanokompozit süngerimsi membran gözeneklerini doldurarak su tutumunu azaltmıştır.
- CNT/ TiO_2 nanokompozit katılanmış MMM'ların porozite değerlerindeki düşüş ve akı değerlerindeki bozulma polimer matriksine katılan CNT/ TiO_2 miktarının artışıyla olduğu görülmektedir. Bu durumu yüksek miktardaki

nanokompozit malzemenin gözenekleri tıkama etkisi olarak tanımlayabiliriz. Farklı miktarlarda CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış MMM'lar içerisinde en iyi porozite değeri %0,1 CNT/TiO₂ içeren membran göstermiştir.

- CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'ların porozite değerinin daha yüksek olduğu ve katkılanan nanokompozit miktarının artışıyla porozite ve akıda fazla bir değişim olmadığı görülmüştür. Farklı miktarlarda CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'lar içerisinde en iyi porozite değeri %0,1 CNT/TiO₂ içeren membran göstermiştir.
- TiO₂ nanopartikülleri yüksek spesifik yüzey alanı ve etrafında topladığı hidroksil gruplarına bağlı olarak membran gözeneklerini tıkayabilir ve saf su akışını azaltabilecek kümeler şeklinde agrege oluşumu (kümeleşme) gösterebilir. Elde edilen CNT/TiO₂ nanokompozit malzemenin içerisinde ki TiO₂ miktarına bağlı olarak bu düşüş dahada belirgin olarak görülebilir. Farklı miktarlarda CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış MMM'lar içerisinde en iyi akı değeri %1 CNT/TiO₂ ve CNT/TiO₂ nanokompozit katkılanmış poliamid kaplı MMM'lar içerisinde en iyi akı değeri %0,5 CNT/TiO₂ içeren membran göstermiştir. Aşırı derecede bir düşüşün olmaması hidrofilik karakterdeki CNT ve poliamid tabakasından dolayıdır. Saf su akışındaki bu düşüş yüksek miktardaki nanokompozit malzemenin gözenekleri tıkama etkisi ve gözenekliliğin azalmasıyla açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- Akin, I., Zor, E., Bingol, H. ve 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.
- Akın, İ., 2010, Membran prosesleri kullanılarak içme sularından arseniğin giderilmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Akın, İ., 2015, Nanopartikül içerikli kompozit membran hazırlama ve uygulama alanları, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Arslan, G., Tor, A., Cengelöglu, Y. ve Ersoz, M., 2009, Facilitated transport of Cr (III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent, *Journal of hazardous materials*, 165 (1-3), 729-735.
- Baker, R. W., 2002, Membrane Technology and Applications, *California*, p.
- Baker, R. W., 2004, Membrane Technology and Applications, p.
- Cardew, P. T. ve Le, M. S., 1998, Membrane Processes: A Technology Guide, *England*, Athenacum Press Ltd., p.
- Celik, E., Park, H., Choi, H. ve Choi, H., 2011, Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment, *Water research*, 45 (1), 274-282.
- Cohen-Tanugi, D., McGovern, R. K., Dave, S. H., Lienhard, J. H. ve Grossman, J. C., 2014, Quantifying the potential of ultra-permeable membranes for water desalination, *Energy & Environmental Science*, 7 (3), 1134-1141.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. ve Tchobanoglous, G., 2005, *Mwh's Water Treatment Principles and Design 2nd Edition*, p.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsis, I. ve Galiotis, C., 2008, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 46 (6), 833-840.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. ve Jorio, A., 2005, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics reports*, 409 (2), 47-99.
- Durmaz, F., Kara, H., Cengelöglu, Y. ve Ersoz, M., 2005, Fluoride removal by Donnan dialysis with anion exchange membranes, *Desalination*, 177 (1-3), 51-57.
- Eren, K., 2014, Fabrication and characterization of silver embedded polymeric membranes for water and wastewater treatment, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Esfahani, M. R., Tyler, J. L., Stretz, H. A. ve Wells, M. J., 2015, Effects of a dual nanofiller, nano-TiO₂ and MWCNT, for polysulfone-based nanocomposite membranes for water purification, *Desalination*, 372, 47-56.
- Feng, L., Zhang, Z., Mai, Z., Ma, Y., Liu, B., Jiang, L. ve Zhu, D., 2004, A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (15), 2012-2014.
- Fontananova, E., Jansen, J. C., Cristiano, A., Curcio, E. ve Drioli, E., 2006, Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes, *Desalination*, 192 (1-3), 190-197.
- Fried, J., 2003, *Polymer Science and Technology*.
- Fujishima, A., Zhang, X. ve Tryk, D. A., 2008, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63 (12), 515-582.

- Gardner, J. S., Walker, J. O. ve 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.
- Georgakilas, V., Bourlinos, A., Gournis, D., Tsoufis, T., Trapalis, C., Mateo-Alonso, A. ve Prato, M., 2008, Multipurpose organically modified carbon nanotubes: from functionalization to nanotube composites, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (27), 8733-8740.
- Hamid, N., Ismail, A., Matsuura, T., Zularisam, A., Lau, W., Yuliwati, E. ve Abdullah, M., 2011, Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal, *Desalination*, 273 (1), 85-92.
- Han, Y., Xu, Z. ve Gao, C., 2013, Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification, *Advanced Functional Materials*, 23 (29), 3693-3700.
- Helin, H., Na, L., Linlin, W., ZHONG, H., Guangxia, W., Zonghuan, Y., Xiangwei, L. ve Lianyi, T., 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.
- Ho, W. S. W. ve Li, N. N., 2001, Membrane Handbook, *Boston*, Kluwer Academic Publishers, p.
- Hong, J. ve He, Y., 2012, Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes, *Desalination*, 302, 71-79.
- Huang, J., Zhang, K., Wang, K., Xie, Z., Ladewig, B. ve Wang, H., 2012, Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties, *Journal of membrane science*, 423, 362-370.
- Jalani, N. H., Dunn, K. ve Datta, R., 2005, Synthesis and characterization of Nafion®-MO₂ (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. ve He, Z., 2013, High-performance ultrafiltration membranes based on polyethersulfone-graphene oxide composites, *Rsc Advances*, 3 (44), 21394-21397.
- Kamil, A. M., Hussein, F. H., Halbus, A. F. ve Bahnemann, D. W., 2014, Preparation, characterization, and photocatalytic applications of MWCNTs/TiO₂ composite, *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- Kim, E.-S., Hwang, G., El-Din, M. G. ve Liu, Y., 2012, Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment, *Journal of membrane science*, 394, 37-48.
- Kim, J. ve 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.
- Kimmerle, K. ve Strathmann, H., 1990, Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes, *Desalination*, 79 (2-3), 283-302.
- Koseoglu-Imer, D. Y., Kose, B., Altinbas, M. ve 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, 620-628.
- Kou, J., Zhou, X., Lu, H., Wu, F. ve Fan, J., 2014, Graphyne as the membrane for water desalination, *Nanoscale*, 6 (3), 1865-1870.
- Lin, W., Moon, K.-S., Zhang, S., Ding, Y., Shang, J., Chen, M. ve Wong, C.-p., 2010, Microwave makes carbon nanotubes less defective, *ACS nano*, 4 (3), 1716-1722.

- Liu, L., Qin, Y., Guo, Z.-X. ve Zhu, D., 2003, Reduction of solubilized multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 41 (2), 331-335.
- Liu, P., Bandara, J., Lin, Y., Elgin, D., Allard, L. F. ve Sun, Y.-P., 2002, Formation of nanocrystalline titanium dioxide in perfluorinated ionomer membrane, *Langmuir*, 18 (26), 10398-10401.
- Ma, H., Burger, C., Hsiao, B. ve Chu, B., 2012, Nanofibrous Microfiltration Membrane Based on Cellulose Nanowhiskers, *Biomacromolecules*, 13 (1), 180-186.
- Madaeni, S., Zinadini, S. ve Vatanpour, V., 2013, Preparation of superhydrophobic nanofiltration membrane by embedding multiwalled carbon nanotube and polydimethylsiloxane in pores of microfiltration membrane, *Separation and purification technology*, 111, 98-107.
- Maheswari, P., Prasannadevi, D. ve Mohan, D., 2013, Preparation and performance of silver nanoparticle incorporated polyethersulfone nanofiltration membranes, *High Performance Polymers*, 25 (2), 174-187.
- Matsuura, T., 1993, Synthetic membranes and membrane separation processes, CRC press, p.
- Mulder, M., 1996, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, p.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. ve Kolev, S. D., 2006, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of membrane science*, 281 (1-2), 7-41.
- Páez-Hernández, M. E., Aguilar-Arteaga, K., Valiente, M., Ramirez-Silva, M., Romero-Romo, M. ve Palomar-Pardave, M., 2004, Facilitated transport of Hg (II) through novel activated composite membranes, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 380 (4), 690-697.
- Pinelo, M., Ferrer, C., Meyer, A. S. ve Jonsson, G., 2012, Controlling the rejection of protein during membrane filtration by adding selected polyelectrolytes, *Separation and purification technology*, 85, 54-60.
- Pinto, C. G. a., Laespada, M. E. F., Pavón, J. L. P. ve Cordero, B. M., 1999, Analytical applications of separation techniques through membranes, *Laboratory Automation & Information Management*, 34 (2), 115-130.
- Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H. ve 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., Taheri, A. ve Mansourpanah, Y., 2008, Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes, *Journal of membrane science*, 313 (1-2), 158-169.
- Rana, D. ve Matsuura, T., 2010, Surface modifications for antifouling membranes, *Chemical reviews*, 110 (4), 2448-2471.
- Rao, A., Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P., Williams, K., Fang, S., Subbaswamy, K., Menon, M. ve Thess, A., 1997, Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes, *Science*, 275 (5297), 187-191.
- Rollins, H. W., Lin, F., Johnson, J., Ma, J.-J., Liu, J.-T., Tu, M.-H., DesMarteau, D. D. ve Sun, Y.-P., 2000, Nanoscale cavities for nanoparticles in perfluorinated ionomer membranes, *Langmuir*, 16 (21), 8031-8036.
- Ruelle, B., Peeterbroeck, S., Gouttebaron, R., Godfroid, T., Monteverde, F., Dauchot, J.-P., Alexandre, M., Hecq, M. ve Dubois, P., 2007, Functionalization of carbon nanotubes by atomic nitrogen formed in a microwave plasma Ar⁺ N₂ and

- subsequent poly (ϵ -caprolactone) grafting, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), 157-159.
- Runge, S. W., Shelton, K. R., Melton, S. A. ve Moran, W. M., 2005, Maintaining the ionic permeability of a cellulose ester membrane, *Journal of biochemical and biophysical methods*, 64 (3), 200-206.
- Salt, Y. ve Dinçer, S., 2006, An option for special separation operations: Membrane processes, *Sigma*, 4.
- Shen, L., Bian, X., Lu, X., Shi, L., Liu, Z., Chen, L., Hou, Z. ve Fan, K., 2012, Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes, *Desalination*, 293, 21-29.
- Smotkin, E. S., Brown, R. M., Rabenberg, L., Salomon, K., Bard, A. J., Campion, A., Fox, M. A., Mallouk, T. E., Webber, S. E. ve White, J. M., 1990, Ultrasmall particles of cadmium selenide and cadmium sulfide formed in Nafion by an ion-dilution technique, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (19), 7543-7549.
- Sotto, A., Boromand, A., Zhang, R., Luis, P., Arsuaga, J. M., Kim, J. ve Van der Bruggen, B., 2011, Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO₂ on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES–TiO₂ membranes, *Journal of colloid and interface science*, 363 (2), 540-550.
- Sugiura, M., Kikkawa, M. ve Urita, S., 1989, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *Journal of membrane science*, 42 (1-2), 47-55.
- Sun, A. C., Kosar, W., Zhang, Y. ve Feng, X., 2014, Vacuum membrane distillation for desalination of water using hollow fiber membranes, *Journal of membrane science*, 455, 131-142.
- Sun, Y.-P., Atornjitjawat, P., Lin, Y., Liu, P., Pathak, P., Bandara, J., Elgin, D. ve Zhang, M., 2004, Nanoscale cavities in ionomer membrane for the formation of nanoparticles, *Journal of membrane science*, 245 (1-2), 211-217.
- Tseng, W.-S., Tseng, C.-Y. ve Kuo, C.-T., 2009, Effects of gas composition on highly efficient surface modification of multi-walled carbon nanotubes by cation treatment, *Nanoscale research letters*, 4 (3), 234.
- Tuinstra, F. ve Koenig, J. L., 1970, Raman spectrum of graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 53 (3), 1126-1130.
- Vatanpour, V., Madaeni, S. S., Moradian, R., Zinadini, S. ve Astinchap, B., 2012, Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes, *Separation and purification technology*, 90, 69-82.
- Wu, H., Tang, B. ve Wu, P., 2010, Novel ultrafiltration membranes prepared from a multi-walled carbon nanotubes/polymer composite, *Journal of membrane science*, 362 (1-2), 374-383.
- Xu, T., 2005, Ion exchange membranes: state of their development and perspective, *Journal of membrane science*, 263 (1-2), 1-29.
- Yan, L., Li, Y. S. ve Xiang, C. B., 2005, Preparation of poly (vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research, *Polymer*, 46 (18), 7701-7706.
- Yang, Y.-n., Jun, W., Qing-zhu, Z., Xue-si, C. ve Hui-xuan, Z., 2008, The research of rheology and thermodynamics of organic–inorganic hybrid membrane during the membrane formation, *Journal of membrane science*, 311 (1-2), 200-207.
- Yao, Y., Li, G., Gray, K. A. ve Lueptow, R. M., 2008, Single-walled carbon nanotube-facilitated dispersion of particulate TiO₂ on ZrO₂ ceramic membrane filters, *Langmuir*, 24 (14), 7072-7075.

- Zhang, H. ve Banfield, J. F., 2000, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (15), 3481-3487.
- Zhao, W., Su, Y., Li, C., Shi, Q., Ning, X. ve Jiang, Z., 2008, Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, *Journal of membrane science*, 318 (1-2), 405-412.
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V. ve 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. ve Alvarez, P. J., 2009, Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal, *Water research*, 43 (3), 715-723.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mutlu AYDIN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Reşadiye-1991
Telefon : 05444797539
Faks :
e-mail : mtlcnaydn@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Başakşehir Altınşehir Lisesi, Başakşehir, İSTANBUL	2009
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Selçuklu, KONYA	2015

Yüksek Lisans : Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya devam ediyor
Anabilim Dalı, Selçuklu, KONYA

Poster

Mutlu Aydın, Mustafa Ozmen, “CNT/TiO₂ ile Kompozit Membran Hazırlama ve Uygulamaları”, 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 16-18 Mayıs 2017.