

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**GRAFEN KATKILI POLİSÜLFON KOMPOZİT MEMBRANLARIN KİRLENME
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE KİRLENME KONTROLÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLER GÖLGELEYEN KIRANKABEŞ

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. ADEM SARIHAN

BİLECİK, 2024

10591111

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**GRAFEN KATKILI POLİSÜLFON KOMPOZİT MEMBRANLARIN KİRLENME
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE KİRLENME KONTROLÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLER GÖLGELEYEN KIRANKABEŞ

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. ADEM SARIHAN

BİLECİK, 2024

10591111

BEYAN

“Grafen Katkılı Polisülfon Kompozit Membranların Kirlenme Özelliklerinin İncelenmesi ve Kirlenme Kontrolü ”adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığımı, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	X	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)		TÜBİTAK 3501 ARDEB Projesi 121Y244	
2- TÜBİTAK			
Diğer.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

Güler Gölgeleyen Kırankabeş

Tarih

İmza

ÖN SÖZ

Tez çalışmasının her aşamasında çalışmamı sahiplenerek emek veren, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Adem Sarihan'a değerli katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez savunma sınavı jüri üyeleri Sayın Prof. Dr. Yılmaz Yürekli' ye ve Doç. Dr. Zerrin Pat'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

TÜBİTAK 121Y244 no'lu proje kapsamında gerçekleştirilen tez çalışması sürecinde burs desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışması sırasında desteğini esirgemeyen eşime ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Güler Gölgeleyen Kırankabeş

2024

ÖZET

GRAFEN KATKILI POLİSÜLFON KOMPOZİT MEMBRANLARIN KİRLENME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE KİRLENME KONTROLÜ

Bu çalışmada grafen katkı, polisülfon esaslı elektriksel özellikleri iyileştirilmiş kompozit membranlar hazırlanmış, yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiş, performans ve kirlenme özellikleri incelenmiş ve çalışma kapsamında hazırlanan elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon hücresi kullanılarak, çeşitli kirletici yapılara karşı elektriksel potansiyel kullanımı ile in-situ kirlenme kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranların enine kesit SEM görüntüleri, artan grafen katkı miktarıyla orantılı olarak membranın daha yüksek oranda parmaklı gözenekli hale geldiğini göstermiştir. Membran yüzey temas açısı ölçümleri, grafen (Gr) katkısının hidrofobik özelliği sebebiyle yüksek oranda katkı ilavesi ile membran yüzey su severliğinin azalttığını göstermiştir. Filtrasyon süreçlerinde grafen katkısı membran geçirgenliğinde artırıcı etki yapmıştır. İletkenlik ölçüm sonuçları, grafen katkısının PSf membranların iletkenliğinde artırıcı yönde etki yaptığını ve %5 oranında grafen katkısı kullanılarak PSf membranın iletkenliğinin 40 kat artırılabilirdiğini göstermiştir. Dışlama çalışmaları ile hazırlanan tüm membranlar için BSA dışlama performansının %90'ın üzerinde olduğu belirlenmiş ve sonuçlar membranların MWCO değerlerinin ~60.000 Da seviyesinde olduğunu göstermiştir. Filtrasyon ve basit hidrolik temizleme süreci kullanılarak, BSA, HA ve Cd^{2+} kirleticileri için sırasıyla %70, %91 ve %93 seviyelerinde akı geri kazanım oranları elde edilmiştir. BSA, hümitik asit ve Cd^{2+} kirleticileri için sırasıyla membranların toplam kirlenme oranlarının ortalama %35-45, %20-30 ve %18-20 aralığında oldukları belirlenmiştir. Tüm kirleticiler için tersinmez kirlenme oranlarının daha yüksek olduğu, özellikle Cd^{2+} 'nin yüklü yapısı sebebiyle yüksek oranda tersinmez kirlenme oluşturma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Elektriksel kirlenme kontrolü çalışmaları, 15V sürekli potansiyel uygulamalı metodun optimum verimle çalıştığını göstermiştir. %5 oranında grafen içeren PSf membran ile gerçekleştirilen elektriksel potansiyel etkisi ile in-situ kirlenme kontrol çalışmalarında BSA, hümitik asit ve Cd^{2+} kirleticileri için sırasıyla %39, %17 ve %33 oranlarında daha düşük akı azalması elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polisülfon Kompozit Membran, Grafen, Membran Kirlenmesi, Elektriksel Kirlenme Kontrolü.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF FOULING PROPERTIES AND FOULING CONTROL OF GRAPHENE MODIFIED POLYSULFONE COMPOSITE MEMBRANES

In this study, graphene-doped, polysulfone-based composite membranes with improved electrical properties were prepared, they were structurally and morphologically characterized, their performance and fouling properties were examined and by using the electrically connected cross-flow filtration cell prepared within the scope of the study, in-situ fouling control studies were carried out using electrical potential against various pollutant structures. Cross-sectional SEM images of the prepared membranes showed that the membrane became more finger-like porous in proportion to the increasing amount of graphene additive. Membrane surface contact angle measurements showed that the hydrophobicity of the membrane surface decreased with the addition of high amounts of additives due to the hydrophobic property of the graphene additive. Graphene additive in filtration processes had an increasing effect on membrane permeability. Conductivity measurement results showed that graphene additive had an increasing effect on the conductivity of PSf membranes and that the conductivity of PSf membrane could be increased 40 times by using 5% graphene additive. The BSA rejection performance for all membranes prepared through rejection studies was determined to be over 90%, and the results showed that the MWCO values of the membranes were approximately ~60,000 Da. Using filtration and a simple hydraulic cleaning process, flux recovery rates of 70%, 91%, and 93% were achieved for BSA, HA, and Cd²⁺ contaminants, respectively. The total fouling rates of the membranes for BSA, humic acid and Cd²⁺ pollutants are on average in the range of 35-45%, 20-30% and 18-20%, respectively. In addition, the irreversible fouling rates are higher for all pollutants, especially due to the charged structure of Cd²⁺ it has been determined that it tends to cause irreversible pollution at a high rate. Electrical fouling control studies have shown that the method with 15V continuous potential application works with optimum efficiency. In in-situ fouling control studies with the electrical potential effect performed with 5% graphene containing PSf membrane, 39%, 17% and 33% lower flux decline was obtained for BSA, humic acid, and Cd²⁺ pollutants, respectively.

Key Words: Polysulfone Composite Membrane, Graphene, Membrane Fouling, Electrically Fouling Control.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
GRAFİKLER LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Su arıtımı ve membranlar.....	3
2.2. Membranların sınıflandırılması.....	6
2.2.1. Üretildiği malzemeye göre membranlar.....	6
2.2.1.1. İnorganik membranlar.....	6
2.2.1.2. Polimerik membranlar.....	6
2.2.2. Morfolojisine göre membranlar.....	7
2.2.2.1. Simetrik membranlar.....	7
2.2.2.2. Asimetrik membranlar.....	7
2.2.3. Sürücü kuvveti basınç farkı olan membran süreçleri.....	8
2.2.3.1. Mikrofiltrasyon.....	8
2.2.3.2. Ultrafiltrasyon.....	8
2.2.3.3. Nanofiltrasyon.....	9
2.2.3.4. Ters Osmoz.....	9
2.3. Membran hazırlanmasında kullanılan maddeler.....	10
2.4. Membran hazırlama teknikleri.....	12
2.4.1. Faz dönüşümü yöntemi.....	12

2.5. Membranların kirlenmesi.....	13
2.5.1. Adsorpsiyon	14
2.5.2. Gözenek tıkanıklığı	15
2.5.3. Kek tabaka oluşumu	15
2.5.4. Jel formasyonu	15
2.5.5. Konstrasyon polarizasyonu.....	16
2.6. Membranların kirlenmesindeki kirlenme türleri.....	16
2.6.1. Kolloidal/parçacık kirlenme	16
2.6.2. Organik kirlenme.....	17
2.6.3. İnorganik kirlenme	18
2.6.4. Biyolojik/Mikrobiyal kirlenme	18
2.7. Membran temizleme yöntemleri	18
2.7.1. Kimyasal temizleme yöntemleri.....	19
2.7.1.1. Yüzey aktif maddeler	19
2.7.1.2. Asitler	20
2.7.1.3. Alkaliler.....	20
2.7.1.4. Oksidanlar.....	20
2.7.1.5. Enzimler	21
2.7.2. Fiziksel temizleme yöntemleri.....	21
2.7.2.1. Ultrasonik temizleme	22
2.7.2.2. Elektriksel temizleme	23
3. LİTERATÜR ÖZETİ	25
4. MATERYAL METOD	32
4.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve cihazlar	32
4.2. Membranların hazırlanması.....	32
4.2.1. PSf esaslı katkısız membran hazırlanması	32
4.2.2. PSf esaslı Gr katkılı membran hazırlanması.....	33

4.3. Membranların karakterizasyon yöntemleri.....	35
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	35
4.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	35
4.3.3. X-ışını kırınımı (XRD).....	35
4.3.4. Su temas açısı.....	35
4.3.5. İletkenlik	35
4.4. Membranların performans göstergeleri.....	36
4.4.1. Su tutma	36
4.4.2. Gözeneklilik.....	36
4.4.3. Akı	37
4.4.4. Geçirgenlik.....	38
4.4.5. Gözenek yarıçapı.....	38
4.4.6. Dışlama.....	38
4.4.7. Molekül ağırlığı dışlama sınırı (MWCO)	38
4.4.8. Membranların kirlenme kontrolü	39
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
5.1. Katkı maddesi ve membranların karakterizasyonu	41
5.1.1. XRD analizleri.....	41
5.1.2. FTIR analizleri	42
5.1.3. SEM analizleri.....	43
5.1.4. Temas açısı analizleri.....	45
5.1.5. Membrablarnın iletkenlik ölçümleri	46
5.2. Membranların performans analizleri	47
5.2.1. Gözeneklilik, su tutma, geçirgenlik, ortalama gözenek yarıçapı çalışmaları..	47
5.2.2. Molekül ağırlığı dışlama sınırı (MWCO)	48
5.3. Membranların çeşitli kirleticilerle kirlenmesi ve kirlenme özelliklerinin belirlenmesi	49

5.4. Elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon sisteminin hazırlanması ve elektriksel potansiyel kullanımı ile membranların in-situ kirlenme kontrolü ve optimum kirlenme kontrol metodunun belirlenmesi	56
6. SONUÇLAR	61
KAYNAKÇA	64

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Basınçla çalışan membranların bazı özellikleri.....	10
Tablo 4.1. PSf esaslı ve Gr katkılı membran döküm çözeltilerinin bileşim oranları	33
Tablo 5.1. Membranların temas açıları.....	45
Tablo 5.2. İletkenlik ölçüm sonuçları ve ortalamaları.....	47
Tablo 5.3. Hazırlanan membranların %su tutma, %gözeneklilik ve ortalama gözenek yarıçapı ve saf su geçirgenlik sonuçları	47
Tablo 5.4. Hazırlanan membranların BSA dışlama oranları	49
Tablo 5.5. BSA kirlenme çalışma sonuçları	50
Tablo 5.6. HA ile kirlenme çalışma sonuçları	50
Tablo 5.7. Cd ²⁺ iyonu ile kirlenme çalışma sonuçları	50
Tablo 5.8. Membranların kirlenme kontrollerinde kullanılan potansiyel uygulama metotları	59

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Membranların sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Polüsülfonun açık kimyasal formülü	11
Şekil 2.3. Grafen yapısı	12
Şekil 2.4. Faz dönüşümü yöntemiyle membran hazırlanması	13
Şekil 2.5. Organik kirlenme (BSA ile kirlenme örneği)	17
Şekil 4.1. PSf temelli döküm çözeltilerinin ve membranların hazırlanma basamakları	34
Şekil 4.2. PSf temelli membranlara ait görüntüler	34
Şekil 4.3. 4 Noktalı iletkenlik ölçer cihazı	36
Şekil 5.1. Gr yapısına ait XRD paternleri	41
Şekil 5.2. PSf esaslı Gr katkılı membran yapılarına ait XRD paternleri	42
Şekil 5.3. Katkısız ve Gr katkılı PSf membranların FTIR spektrumları	43
Şekil 5.4. PSf esaslı membranlara ait enine kesit SEM görüntüleri	44
Şekil 5.5. PSf temelli membranlara ait yüzey SEM görüntüleri	45
Şekil 5.6. PSf esaslı membranların temas açısı görüntüleri	46
Şekil 5.7. %5 Gr katkılı PSf membran yapısının BSA ile kirlenme FTIR spektrumları	52
Şekil 5.8. %5 Gr katkılı PSf membran yapısının HA ile kirlenme FTIR spektrumları	53
Şekil 5.9. %5 Gr katkılı PSf membran yapısına ait temiz ve BSA ile kirlenmiş membran yüzey SEM görüntüleri	54
Şekil 5.10. %5 Gr katkılı PSf membran yapısına ait temiz ve BSA ile kirlenmiş membran enine kesit SEM görüntüleri	54
Şekil 5.11. HA ile kirlenmiş ve Cd ²⁺ ile kirlenmiş %5 Gr katkılı PSf membran yapılarına ait yüzey sem görüntüleri	55
Şekil 5.12. %5 Gr katkılı PSf yapısına ait temiz ve HA ile kirlenmiş membran enine kesit SEM görüntüleri	55
Şekil 5.13. %5 Gr katkılı PSf yapısına ait temiz ve Cd ²⁺ ile kirlenmiş membran enine kesit SEM görüntüleri	55
Şekil 5.14. %5 Gr katkılı Cd ²⁺ ile kirlenmiş PSf membranın EDX sonucu	56
Şekil 5.15. PTFE malzemeden yapılmış elektriksel bağlantılı filtrasyon sisteminin gövde parçaları	57
Şekil 5.16. Elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon hücresi ve sistemi	58
Şekil 5.17. Potansiyel uygulama metotlarının BSA ile optimizasyon çalışma sonuçları	59
Şekil 5.18. HA ve Cd ²⁺ için elektriksel kirlenme kontrol çalışmaları	60

GRAFİKLER LİSTESİ

	Sayfa
Grafik 2.1. Kullanımlarına göre su kaynaklarından çekilen su miktarı	3
Grafik 2.2. Türkiye’de kişi başına düşen tatlı su kaynakları.....	4
Grafik 5.1. BSA dışlama çalışmasında kullanılan kalibrasyon grafiği	49

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

XRD : X-ışını Kırınımı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

PSf : Polisülfon

PEG : Polietilen glikol

NMP : N-metil-2-pirolidon

Gr : Grafen

BSA : Bovin serum albumin

HA : Hümkik asit

MWCO : Moleküler ağırlık dışlama sınırı

µm : Mikrometre

nm : Nanometre

Da : Dalton

cm : Santimetre

m : Metre

cm² : Santimetrekaare

m² : Metrekare

mg : Miligram

g : Gram

ml : Mililitre

L : Litre

dk : Dakika

sa : Saat

% : Yüzde

°C : Santigrat derece

vb. : ve benzeri

vd. : ve diğerleri

1. GİRİŞ

Su, tüm canlıların yaşamı için gerekli olan, insan eylemleri için yeri doldurulmaz bir maddedir (Gupta ve Gupta, 2021: 1). İnsanoğlunun tüm faaliyetleri suya bağlı olarak gerçekleşmektedir (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 1). Dünyadaki küresel su dağılımı incelendiğinde toplam suyun %97'si okyanus sularından, %3'ü tatlı su kaynaklarından oluşmaktadır. Tatlı suyun %68,7'si buzullarda, %30'u yeraltı sularında, %0,8'i donmuş tabakada, %0,4'ü yüzey sularında bulunmaktadır (Aksu, 2019: 3).

Son yıllarda endüstriyel atık suların artması ve petrol sızıntıları su kaynaklarına büyük zarar vermekte olup su kirliliği 21. yüzyılın en büyük çevresel sorunlarından biri haline gelmiştir (Cui vd., 2020: 1).

Su kullanımı küresel olarak son 40 yılda, yaklaşık yıllık %1 oranında artmıştır. Nüfus artışı, sosyo-ekonomik gelişme ve değişen tüketim kalıplarının etkisiyle 2050 yılına kadar benzer bir oranda artması beklenmektedir (UNESCO, 2023). Ancak tatlı su kaynakları, sürekli artan nüfusu ve onun su kullanım ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde yenilenmemektedir. Bu durum yoğun rekabete ve sınırlı olan tatlı su kaynaklarının çeşitli sektörler arasında adaletsiz dağılımına yol açmaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020:1). Su kıtlığı, temiz su kaynaklarında kirlenmenin artmasıyla ve yaygınlaşmasıyla birlikte giderek endemik hale gelmektedir. İklim değişikliğinin bir sonucu olarak mevsimsel su kıtlığı, Orta Afrika, Doğu Asya ve Güney Amerika gibi suyun bol olduğu bölgelerde artacak ve Orta Doğu ile Afrika gibi suyun zaten kıt olduğu bölgelerde daha da kötüleşecektir (UNESCO, 2023).

2015 yılında tüm Birleşmiş Milletler üye devletleri tarafından kabul edilen 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Hedefinin amacı, küresel bir ortaklık içinde gelişmiş ve gelişmekte olan tüm ülkelerde acil eylem çağrısı olan 17 maddelik sürdürülebilir kalkınma hedefini (SDG) hayata geçirebilmektir. Bu hedeflerin altıncısı 2030 yılına kadar herkes için güvenli ve uygun fiyatlı içme suyuna evrensel ve eşitlikçi erişimin sağlanmasıdır (SDGS, 2024).

Dünyada 2,1 milyar insan evinde güvenli içme suyu olmadan yaşamakta ve yaklaşık 4 milyar insan yılın en az bir ayında şiddetli su kıtlığı yaşamaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 2). Bu durum atık su arıtımına olan ihtiyacı arttırmakta hatta su arıtımını zorunlu hale getirmektedir. Geleneksel olarak yapılan atık su arıtma yöntemlerinin enerji ve kimyasal madde sarfiyatına sebep olması atık su arıtma teknolojilerinden biri olan membran teknolojisine ilgiyi arttırmıştır. Membran teknolojisinin, uygulama sürecinde kimyasal gerektirmemesi, çevre dostu olması, kolay erişilebilirliği ve sürdürülebilir bir teknik olması son on yılda su ve atık

su arıtımında önemli bir yere gelmesini sağlamıştır (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 2). Ayrıca kullanım kolaylığı, nispeten düşük enerji gereksinimi, stabilitesi nedeniyle membran teknolojisi, atık su arıtımında birçok fırsat sunmaktadır (Cui vd., 2020: 1). Membranlar, iki fazı ayıran seçici geçirgen özelliğe sahip bir bariyer olarak tanımlanmaktadır (Wang vd., 2010: 15).

Membranlar yaygın olarak deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde, içme ve kullanma suyu arıtımında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmasında ve geri kazandırılmasında kullanılmaktadır. Membran filtrasyon süreçlerinin kullanıldığı içme suyu arıtma tesislerinde su kalitesinin iyi olması, konvansiyonel sistemlere oranla daha az kimyasal madde ihtiyacının olması, kirleticinin formu ve kimyasına etki etmemesi ve maliyetinin az olması gibi önemli üstünlükleri bulunmaktadır. Membranların birçok avantajı yanında en önemli dezavantajı ise membranların kirlenmeye bağlı olarak gözeneklerinin tıkanması ve temizlenme problemi (Aksu, 2019: 27).

Son yıllarda, membran temizleme yöntemlerinin çoğu kimyasal temizlemeye yoğunlaşmaktadır. Kimyasal temizleme yöntemlerinde, kimyasalların kullanılması yalnızca yüksek bir maliyet gerektirmez, aynı zamanda membranda kalıcı hasar riskini de beraberinde getirerek membran prosesinin beklenen ömrünün azalmasına neden olmaktadır. Kimyasal temizleme yönteminin zayıflıklarının üstesinden gelmek için yeni bir teknoloji olarak ortaya çıkan iletken membranların kullanıldığı, elektriksel temizleme teknolojisinin değerinin gelecekte daha iyi anlaşılacağı öngörülmektedir. Elektriksel temizleme yöntemi geleneksel membran temizliğinde kullanılan kimyasal temizlemenin aksine, membranın kendisine zarar vermeyen, yerinde uygulanabilme avantajı sağlayan bir temizleme yöntemidir ve membran temizliğinin yanı sıra kirlenmenin azaltılması için de umut verici bir seçenektir (Kim, 2024: 2).

Bu tez çalışmasında su arıtımında kullanılan membranların en büyük problemi olan kirlenme ve buna bağlı olarak ortaya çıkan akı düşüşü sorunu için alternatif bir çözüm sunabilecek elektriksel potansiyel uygulamalı, sürdürülebilir kirlenme kontrol metodunun geliştirilmesi amaçlandı. Bu amaçla öncelikle elektriksel iletkenliği ve polimerik yapılarla etkileşimi diğer karbon türevi malzemelere göre daha fazla olan grafen katkı maddesi kullanılarak, elektriksel özellikleri iyileştirilmiş polisülfon esaslı kompozit membranlar hazırlandı. Hazırlanan membranların çeşitli kirleticilerle kirlenme özellikleri incelendi ve çalışma kapsamında hazırlanan elektrik bağlantılı çapraz akış filtrasyon hücresi kullanılarak kirlenme kontrol çalışmaları gerçekleştirildi.

2. KURAMSAL TEMELLER

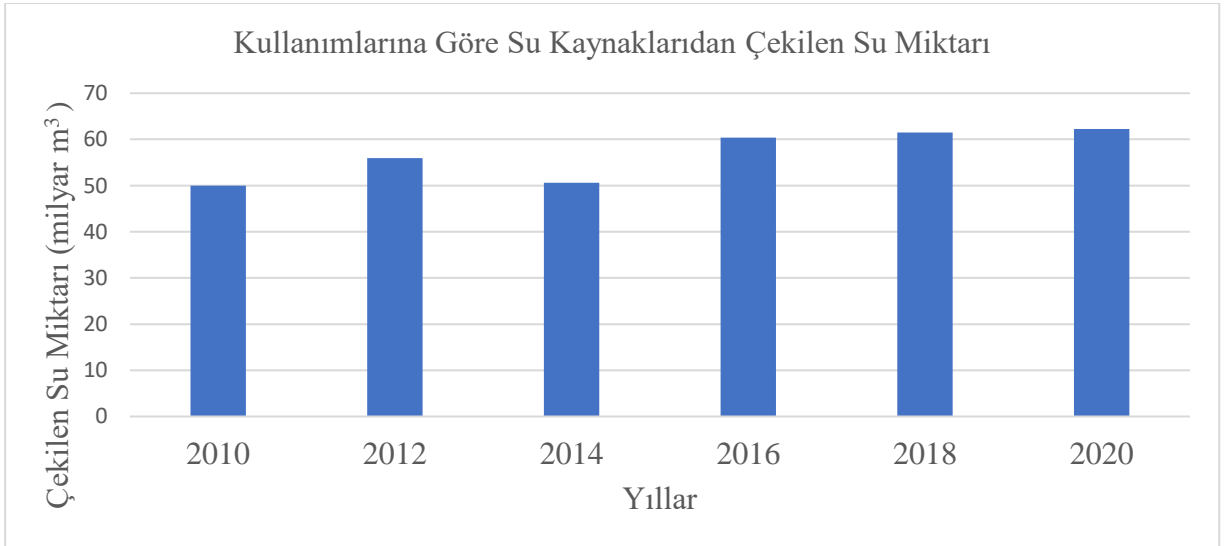
2.1. Su arıtımı ve membranlar

Sular buldukları ortamlara göre içerisinde çeşitli çözünmüş ya da askıda kalan maddeler içerebilmektedir. Su, içerisinde bulunan istenmeyen maddeler sudan kısmen uzaklaştırılabilir de su, arıtma işlemi yapılmadan içme ve kullanma suyu olarak doğrudan kullanılamamaktadır. İçme sularının ülkelere göre standartları birbirlerinden farklı olsa da suyun içilebilir olması üç özelliğe göre belirlenmektedir. Bunlar fiziksel özellikler (renk, koku, tat, pH vd.), kimyasal özellikler (sertlik, anyonlar, katyonlar vd.) ve mikrobiyolojik (bakteri, alg, virüs vd.) özelliklerdir.

İçme sularının ileri arıtma yöntemlerinde UV ile dezenfeksiyon, permanganat ve ozonla dezenfeksiyon, iyon değiştirme, adsorbsiyon, membran filtrasyonu vb. yöntemler kullanılır (Arı, 2009: 5).

Dünyada ve Türkiye’de tatlı suyun az olması ve suyun gerek insani ihtiyaçlar gerekse de tarım, sanayi gibi alanlarda sürekli artan kullanımı sonucu oluşan atık suyun kalitesinin artırılması su kaynaklarının korunması için anahtar öneme sahiptir (TCCŞB, 2024).

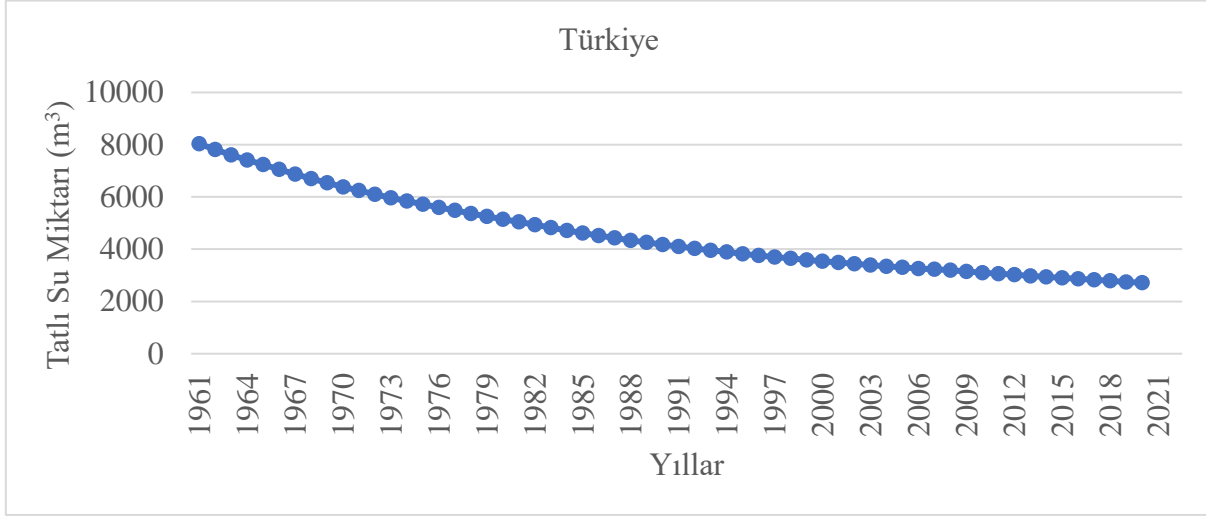
Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından yayımlanan çevresel göstergeler içindeki su kullanımı verileri incelendiğinde kullanımlarına göre su kaynaklarından çekilen toplam su miktarının çift yıllar bazında dağılımı Grafik 2.1’de görülmektedir.



Grafik 2.1. Kullanımlarına göre su kaynaklarından çekilen su miktarı

Kaynak: (TCCŞB, 2024)

Türkiye’de kişi başına düşen tatlı su kaynaklarının dünya gelişim indikatörleri verilerine göre 1961 yılından beri azaldığı Grafik 2.2’de görülmektedir (WB, 2024).



Grafik 2.2. Türkiye’de kişi başına düşen tatlı su kaynakları

Kaynak: (WB, 2024)

Ülkemizde yürürlükte olan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde atık su miktarı ve atık sudaki atık derişiminin minimize edilerek atık su kaynaklı kirliliğin kaynağında bertarafı hedeflenmiştir (TCMBS, 2024).

Bu durum su arıtımını yasal zorunluluk haline getirmiştir. Ülkemizde 2022 yılında toplamda 4744 adet atık su artıma tesisi bulunmaktadır ve bu tesislerden 1812 tanesi fiziksel artıma, 2932 adeti ise biyolojik/gelişmiş/doğal artıma yapmaktadır (TUİK, 2024).

Türkiye’de membran kullanılarak arıtma yapılan içme suyu arıtma tesisleri Ankara Beypazarı içme suyu arıtma tesisi, Polatlı Yüzükbaşı içme suyu arıtma tesisi, Çubuk içme suyu arıtma tesisi, Bala içme suyu arıtma tesisi, Kırıkkale içme suyu arıtma tesisi, Marmara Avşa içme suyu arıtma tesisi, Balıkesir Ekinlik Adası içme suyu arıtma tesisi, Gaziantep Çaybaşı içme suyu arıtma tesisi ve Bafra içme suyu arıtma tesisidir (Aksu, 2019: 99).

Membranların gün geçtikçe azalan maliyetleri, tekrar tekrar kullanılabilme özellikleri ve geliştirilen yenilikçi temizleme yöntemleri ile daha uzun ömürlü olmaları atık su arıtımında membran filtrasyonunun daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır.

Membran bilimi ve teknolojisi, 1960'larda ilk önemli endüstriyel uygulamasını gerçekleştirmeden önce laboratuvar çalışmalarında uzun bir tarihsel gelişme yaşamıştır. Yaklaşık 50 yıldır hızlı bir ilerleme kaydeden membran bazlı prosesler, günümüzde çok sayıda endüstriyel uygulamaya sahiptir ve insan yaşamını iyileştirmek için büyük faydalar

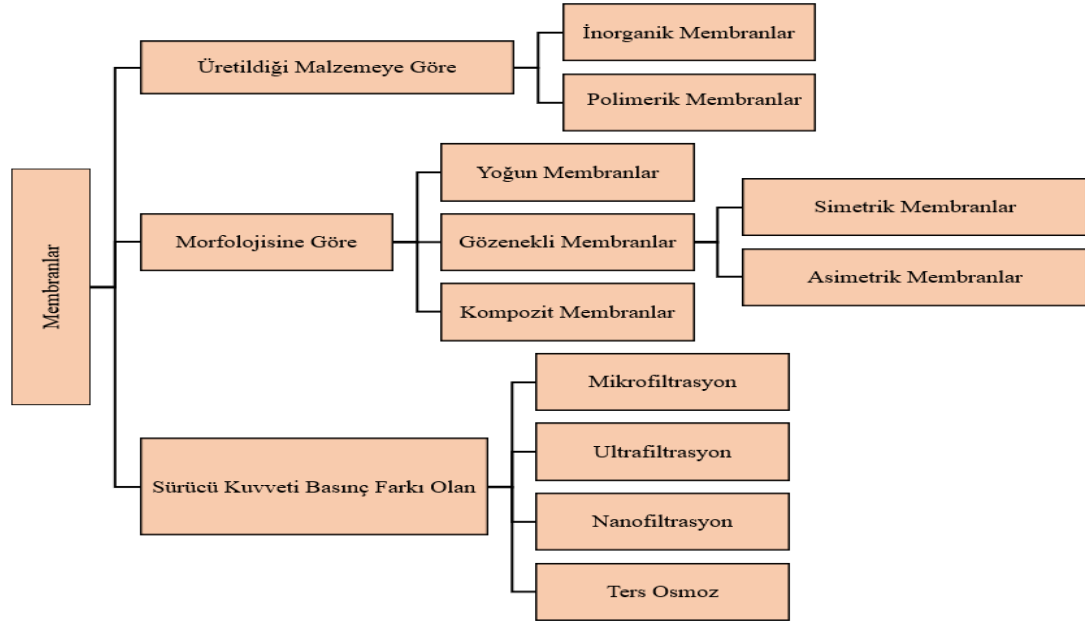
sağlamaktadır. Membranın farklı alanlarda çeşitli anlamları olmakla birlikte ayırma ve saflaştırma işlemleriyle bağlantılı olarak bir membran, iki fazı ayıran seçici geçirgen özellikteki bir bariyer olarak tanımlanmaktadır (Wang vd., 2010: 15). Membran teknolojisi yeni bir buluş olmasa da atık suyun değişen doğası ve karmaşıklığı, verimlilik, alan gereksinimleri, enerji, süzütünün kalitesi ve teknik beceri gereksinimleri açısından daha fazla iyileştirmeye olanak sağlamaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 2).

Membranlar, deniz suyunun tuzdan arındırılması, içme suyu üretimi, endüstriyel atık suların arıtılması, suların ıslahı ve yeniden kullanımı için, gıda ve farmasötik ürünlerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membranlar ayrıca hemodiyaliz, kan oksijenatörleri ve kontrollü ilaç dağıtım ürünleri gibi tıbbi cihazlarda da kullanılmaktadır.

Membran biliminin laboratuvarından ticari üretime aktarılmasında dört gelişmenin etkili olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir (Singh, 2015: 1).

- Geniş yüzey alanlı, yüksek verimli membran elemanlarının (modüllerin) geliştirilmesi
- Benzer bileşenleri ayırmak için kontrol edilebilir yeteneklere sahip gelişmiş malzemelerin oluşturulması
- Mikroskobik boyuttaki taşıma olaylarını kontrol etmek için membran morfolojisinin uyarlanması
- Membran elemanlarının ekonomik bir şekilde üretilmesi

2.2. Membranların sınıflandırılması



Şekil 2.1. Membranların sınıflandırılması

Kaynak: (Baker, 2012: 4)

2.2.1. Üretildiği malzemeye göre membranlar

2.2.1.1. İnorganik membranlar

İnorganik membranların dört genel kategorisi vardır: seramikler, sinterlenmiş metaller, cam ve zeolit. İnorganik membranlar yüksek sıcaklıkta ve yüksek pH seviyelerinde stabiliteye sahiptir ancak polimerik membranlara göre çok daha pahalı ve kırılabilir yapıya sahiptirler (Singh, 2015: 25).

2.2.1.2. Polimerik membranlar

Polimerik membranlar doğal veya sentetik polimerlerden yapılmıştır. Polimerlerden imal edilen membranlar, yüksek performansları ve tasarım kolaylıkları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda daha fazla kullanılmaktadır (Saleh ve Gupta, 2016: 13). Yün, kauçuk (polisoprin) ve selüloz doğal polimer malzemelerken, sentetik polimerler ise poliamit (PA), polistrin ve politetrafloroetilen (Teflon) ve benzeri materyallerden oluşmaktadır (Aslan, 2016: 34).

Polimerler, monomerlerden oluşan yüksek moleküler ağırlıklı bileşenlerdir. Uzun zincirli molekülü oluşturmak için birbirine bağlanan yapısal birimlerin sayısı, polimerizasyon derecesi olarak tanımlanır. Uzun zincirli bir molekülün moleküler ağırlığı, polimerizasyon

derecesine ve temel birim olan monomerin moleküler ağırlığına bağlıdır. En basit polimer etilenden elde edilen polietilendir (Mulder, 1996: 22).

Çok sayıda polimerik membran vardır. Ancak bir polimerik membran seçerken, polimerin amaçlanan uygulama için uygun özelliklere sahip olması gerekir. Kimyasal ve mekanik stabiliteye ek olarak iyi ayırma yapmalı, polimer ayrılmış moleküller için düşük bir bağlanma afinitesi sunmalıdır ve zorlu temizleme koşullarına dayanmalı, membran imalat teknolojisi ile uyumlu olmalıdır. Ayrıca polimer, zincir sertliği ve etkileşimi açısından uygun olmalı ve fonksiyonel gruplarının polaritesi uygun bir fiyata elde edilebilir olmalıdır (Saleh ve Gupta, 2016: 13). Polimerik membranların tercih edilme sebebi, düşük fiyatlı olmaları ve kolay temin edilebilmeleridir. Polimer membranlar kolayca üretilebilir ve çeşitli konfigürasyonlarda (düz levhalar, tüpler veya içi boş lifler, folyolar, spiral sargılı veya kıvrımlı filtreler) düzenlenebilir ve özel uygulamalar için değiştirilebilir (Hilal vd., 2012: 4).

2.2.2. Morfolojisine göre membranlar

2.2.2.1. Simetrik membranlar

Simetrik membranlar geleneksel filtreye benzerler. Rastgele şekilde dağılmış ve birbirleriyle bağlantılı gözeneklere sahip, yüksek derecede boşluklu yapıda olan membranlardır. Bununla birlikte boşluklar konvensiyonel filtrelere göre oldukça küçüktürler ve 0.01-10 µm çapa sahiptirler (Baker, 2012: 4).

2.2.2.2. Asimetrik membranlar

Asimetrik membranlar üretmek için yeni membran üretim tekniklerinin geliştirilmesi, membran teknolojisinin son 30 yıldaki en büyük atılımlarından biridir. Asimetrik membranlar, çok daha kalın, gözenekli bir altyapı üzerinde desteklenen oldukça ince bir yüzey tabakasından meydana gelir. Yüzey tabakası ve yüzey tabakasının altyapısı tek bir işlemle ya da ayrı ayrı işlemlerle oluşturulabilir. Kompozit membranlarda tabakalar genelde farklı polimerlerden oluşturulur. Membranın ayırma özellikleri ve geçirimsilik oranları yüzey tabakasınca belirlenir ve altyapı mekanik destek işlevi görmektedir (Baker, 2012: 4).

Asimetrik membranlar, süngerimsi ve parmaksı olarak iki morfolojiye sahiptirler. Süngerimsi membranlar parmaksı boşluklar içermeyip birbiriyle bağlantılı gözenekler içerir. Süngerimsi membranlarda su geçişine karşı görülen hidrolik direnç biraz daha fazladır. Ancak süngerimsi membranlar parmaksı boşluktaki membranlara göre mekanik olarak daha yüksek dayanım göstermektedir. Süngerimsi yapıdaki membranlar, mekanik dayanımlarının daha

yüksek olmasından dolayı membran üretiminde destek tabakası olarak kullanılmaktadır (Koyuncu, 2018: 46).

2.2.3. Sürücü kuvveti basınç farkı olan membran süreçleri

2.2.3.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF), 0,1 ile 10µm arasında gözeneklere sahip, asılı parçacıkları ayırmak için kullanılan membran filtreleme işlemidir. En yaygın kullanılan proses tüm sıvı akışının basınç altında membrandan geçirildiği dikey akışlı filtrasyondur. Bir diğer filtrasyon süreci ise çapraz akışlı filtrasyondur. Çapraz akış filtrasyon sistemlerinde, besleme çözeltisi membran yüzeyi boyunca dolaştırılır ve iki akış üretilir: temiz parçacık içermeyen, filtrat kısmı ve parçacıkları içeren, filtre edilmeyen derişik kısım (Baker, 2012: 304).

2.2.3.2. Ultrafiltrasyon

İlk ticari ultrafiltrasyon (UF) membranları 1960'ların ortasında Millipore ve Amicon tarafından üretildi. UF membranları, molekül ağırlığı 10.000'den büyük olan makromolekülleri, kolloidleri ve çözünen maddeleri düşük molekül ağırlıklı türlerden ayırmak için kullanılan ince gözenekli bir membrandır (Wang vd., 2010: 15). Membranın ortalama gözenek çapı 10 – 1000 Å aralığındadır. İnce gözenekli bir yüzey tabakasına ve mikro gözenekli substrat üzerinde desteklenen bir yüzeye sahiptirler. İnce gözenekli yüzey tabakası ayırmayı gerçekleştirirken; mikro gözenekli substrat üzerinde desteklenen yüzey mekanik mukavemet sağlar (Baker, 2012: 255). UF membranlarının seçiciliği, ayrılacak bileşenlerin boyutu ve yüzey yükündeki farklılığa, membranın özelliklerine ve hidrodinamik koşullara dayanmaktadır. Çoğu UF membranı asimetrik gözenekli bir yapıya sahiptir ve genellikle faz dönüşümü yöntemiyle hazırlanır (Wang vd., 2010: 15).

UF membran üreticileri sıklıkla membranlarını sınır (cut off) kavramına göre karakterize ederler. Moleküler ağırlık dışlama sınırı (MWCO) performansla alakalı bir parametre olup dışlanma oranı %90 olan çözünen molekül ağırlığının alt sınırı olarak tanımlanır. MWCO azaldıkça çoğu UF membranlarda ortalama gözenek çapının azaldığı saptanmıştır (Li vd., 2008: 160). Ayrıca, membran yüzeyindeki daha büyük gözenekler nedeniyle, UF membranları, ters osmoz (RO) membranlarından daha yüksek bir akı derecesine sahiptir. Üretiminde en yaygın kullanılan polimer PSf (polisülfon) dir. Her ne kadar selüloz asetat (CA) temelli membranlar kirlenmeye daha az yatkın olsalar da PSf membranlar yüksek stabiliteyi nedeniyle pek çok uygulama için daha çok tercih edilmektedir (Singh, 2015: 1).

UF, makro molekülleri, kolloidleri, pirojenler, virüsler ve bakterileri, proteinler ve yağlar gibi yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşikler için uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Ayrıca UF mikro elektronik ve farmasötikler için yüksek saflıkta su üretiminde son adım olarak kullanılmaktadır (Singh, 2015: 35).

2.2.3.3. Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF) tek değerlikli iyonları sınırlı oranlarda dışlayabilirken, çok değerli katyonların ve daha büyük çözülmüş türlerin uzaklaştırılmasını sağlayabilen membranları kullanan basınç uygulamalı bir süreçtir. Nispeten yüksek su geçirgenliği ve daha küçük osmotik basınçları nedeniyle NF, RO işleminden önemli ölçüde daha az enerji tüketir (Ürper-Bayram, 2019: 5).

NF, su yumuşatma, çok değerli iyonların deniz suyu gibi tuzlu su çözeltilerinden seçici olarak uzaklaştırılması, kirlenmiş yeraltı sularının temizlenmesi, ağır metaller ve yağlar içeren atık suların arıtılması, açık deniz petrol platformlarında seçici tuz reddi ve organik maddelerin uzaklaştırılması, rengi gidermek için kağıt hamuru ve kağıt atık su arıtımı, elektriksiz bakır kaplama, peynir altı suyu üretimi, maya üretimi, ilaç, gıda işleme ve eser miktarda küçük organik ve kanserojen moleküllerin içme suyu kaynaklarından uzaklaştırılması alanlarında kullanılmaktadır. NF'nin en büyük uygulaması su yumuşatmadır. Sertliği gidermenin yanı sıra, NF ayrıca organik renk bileşiklerini ve hümik asitler gibi trihalometan öncüllerini uzaklaştırmak için de kullanılır (Singh, 2015: 33).

2.2.3.4. Ters Osmoz

Hidrolik basınç altında yarı geçirgen bir zar kullanarak bir çözültiden çözülmüş iyonlar gibi çözünenleri uzaklaştırmak için yapılan işleme ters osmoz (RO) denir (Singh, 2015: 28). RO, suya geçirgen, ancak tuza karşı geçirimsiz membranlar kullanarak suyun tuzunu azaltmak için kullanılan bir işlemdir (Baker, 2012: 207). Bu işlem membranın besleme tarafında derişik bir tuz çözeltilsinin ve diğer tarafında neredeyse saf bir çözeltilinin oluşması ile sonuçlanmaktadır.

Membran, suyu derişik bir iyon çözeltilsinden ayırmak için bir bariyer olarak kullanıldığında, derişimi eşitlemek veya dengeye getirmek için su, osmoz nedeniyle membrandan derişik çözeltilye hareket eder. Konsantrasyon gradyanında daha fazla su akışını önlemek için derişik çözeltili tarafında yeterli osmotik basınç oluşana kadar su akmaya devam eder (Singh, 2015: 28). Diyaliz işlemi ise, ters osmozun aksine, iyonik çözünenlerin genellikle su olan çözücü yerine membrandan nüfuz ettiği iyonik çözünenlerle uygulanan ve ayırma

prensibi iyon transferi olan bir yöntemdir (Mulder, 1996: 305). İşlem, basınç uygulamalı membran işlemleriyle karşılaştırıldığında daha yavaştır. Çözünün zardan geçtiği UF veya RO'dan farklı olarak, bu işlemde zardan geçen çözünen maddedir. Diyalizde ayırma, küçük gözenekler ve difüzyon tarafından yönetilir ve bu nedenle küçük moleküller, büyük moleküllerden daha hızlı yayılır (Singh, 2015: 435).

Tablo 2.1. Basınçla çalışan membranların bazı özellikleri

Membran Prosesi	MWCO (kilo Dalton)	Gözenek Boyutu(μm)	Uygulama Basıncı(bar)	Ortalama Geçirgenlik ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h bar}$)
MF	100- 500	10^{-1} - 10	1- 3	500
UF	20- 150	10^{-3} - 1	2- 5	150
NF	2- 20	10^{-3} - 10^{-2}	5- 15	10- 20
RO	0,2- 2	10^{-4} - 10^{-3}	15- 75	5- 10

Kaynak: (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 3)

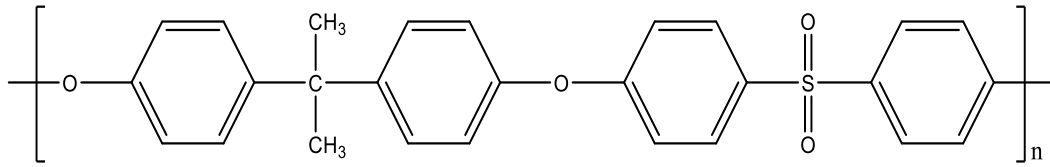
2.3. Membran hazırlanmasında kullanılan maddeler

Kompozit membranlar, polimerik bir matriks ve çeşitli katkı maddelerinin avantajlı yönlerinin birleştirilmesi ile hazırlanan ve klasik membranlara göre daha işlevsel yapıda olan membranlardır (Ma vd., 2017: 313). Kompozit membranlarda matriks yapısının yanı sıra katkı maddesinin özelliği de membranın işlevselliğini artırmada önemli etkiye sahiptir. Metal ve metal oksit yapılardan, organik, polimerik ve karbon temelli maddelere kadar birçok katkı maddesi kompozit membranlar içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Hussein vd., 2020: 1).

PSf, yüksek performanslı bir polimerdir ve yüksek derecede kimyasal ve termal stabilite göstermektedir. Polisülfonlar esas olarak ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve gaz ayırma membranlarını oluşturmak için aynı zamanda birçok ters osmoz, nanofiltrasyon ve bazı gaz ayırma membranlarının gözenekli destek katmanını oluşturmak için de kullanılmaktadır (Wang vd., 2010: 15). Buharlı sterilizasyona ve sıcak suya karşı üstün hidrolitik stabiliteye sahiptirler. Şeffaflığı, iyi işlenebilirliği, film oluşturma yeteneği, mekanik dayanıklılığı, olağanüstü kimyasal kararlılıkları, inorganik asitlere ve bazlara karşı direnci ve geniş pH aralığı PSf'nin diğer polimerlerle karşılaştırıldığında önemli avantajlarıdır. Düşük sürtünme ve biyouyumluluğu nedeniyle PSf, çok çeşitli uygulamalarda tercih edilen fonksiyonel malzemedir (Yüçetürk, 2017: 36). PSf'nin, kimyasal ve termal kararlılığı, mekanik mukavemeti

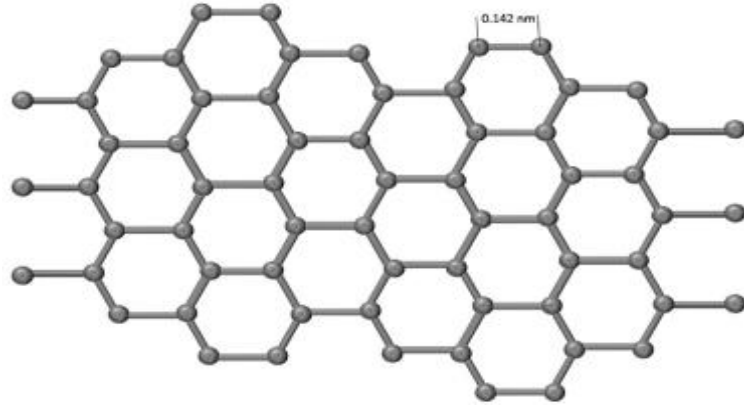
ve mükemmel oksidatif direnci popüler bir membran olmasını sağlarken, PSf'nin hidrofobik yapısı, membran uygulamasında bazı sınırlamalar getirmektedir. PSf'nin zincir sertliği, nispeten esnek olmayan ve hareketsiz fenil ve SO₂ gruplarından kaynaklanmaktadır. Eter bağları, PSf'nin esnek ve sert olmasına rağmen güçlü olmasını sağlamaktadır (Alkan, 2014: 30).

PSf, malzeme bilimi, biyoloji ve polimer bilimi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca polisülfonlar, elektrodializ ve polimer elektrolit membran elektrolizi gibi elektromembran işlemlerinde iyon değiştirici membranlar olarak da kullanılmaktadır. Ticari uygulama alanları ise doğal gaz akımlarından karbondioksit sıyırma ve havadan yüksek saflıkta nitrojen üretimini içermektedir (Alkan, 2014: 30).



Şekil 2.2. Polüsülfonun açık kimyasal formülü

Membran hazırlanmasında kullanılan katkı maddeleri içerisinde karbon temelli yapılar özellikle grafen, oldukça dikkat çekici özelliklere sahip olup son yıllarda birçok araştırma alanında ilgi çekmektedir (Hussein vd., 2020: 1). Grafen, hegzagonal yapıya sahip, tek tabakalı eşsiz bir nanokarbon yapısıdır. Var olan en ince malzeme olan grafen, yüksek termal iletkenliğe, iç mukavemete, yüksek elektronik taşımacılığa, bariyer ve alev geciktirici özelliklere sahiptir (Mohan vd., 2018: 201). Bu özellikler grafeni elektronik, enerji depolama ve dönüştürme, güneş pilleri, sensörler ve katalizörler gibi birçok alanda umut verici bir malzeme haline getirmektedir (Doluel, 2022: 3). Bazı çalışmalar grafenin ısı iletkenliğinin bakırinkinden on kat daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Phiri vd., 2017: 28). Ayrıca grafenin toksik olmadığı, özellikle düşük miktarlarının insan ve çevre için risk oluşturmadığı konusunda araştırma sonuçlarının bulunması grafeni su arıtım süreçlerinde oldukça işlevsel bir katkı materyali haline getirmiştir (Arvidsson vd., 2018: 3).



Şekil 2.3. Grafen yapısı

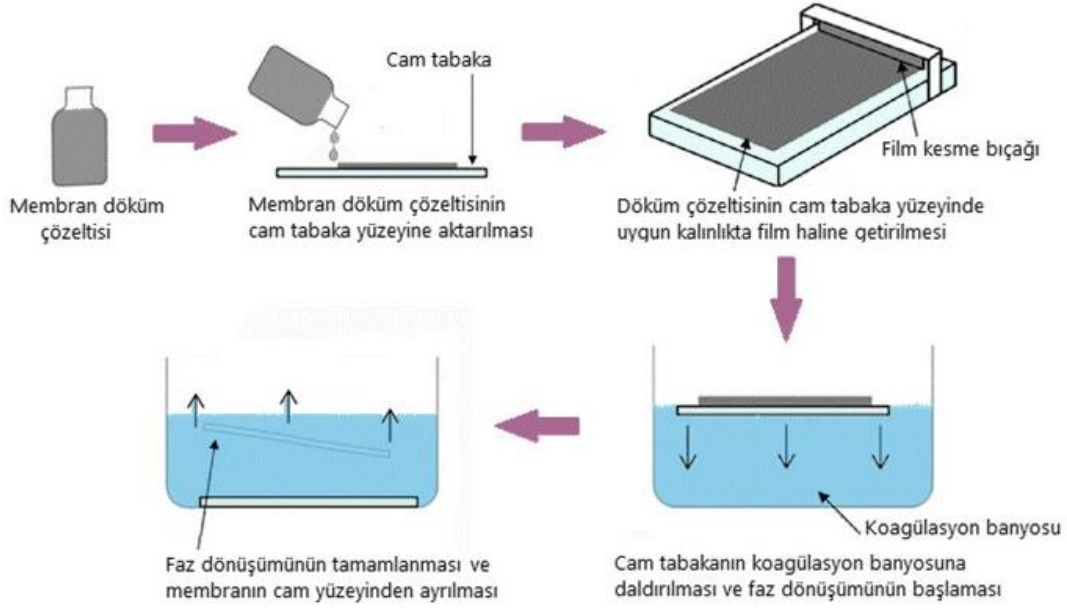
Kaynak: (Phiri vd., 2017: 28)

2.4. Membran hazırlama teknikleri

2.4.1. Faz dönüşümü yöntemi

Faz dönüşümü yöntemi, başlangıçta homojen olan polimer çözeltisinin kontrollü bir şekilde sıvı fazdan katı faza dönüştürülerek karışımdan ayrılma işlemidir. Sıvı faz membran gözeneklerini, katı faz ise membranın yapısını oluşturmaktadır. Faz dönüşümü yöntemleri daldırma ile çöktürme (Loeb-Sourirajan yöntemi), ısı destekli faz dönüşümü, buharlaştırma kaynaklı faz dönüşümü ve su buharı absorpsiyonu olarak dört farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler arasında, daldırma ile çöktürme ve ısı destekli faz dönüşümü yöntemleri, çeşitli morfolojilere sahip polimerik membranların imalatında en yaygın kullanılan yöntemlerdir (Lalia vd., 2013: 78).

Daldırma ile çöktürme yönteminde, polimer çözeltisi, destek üzerine dökülür ardından çözücü olmayan bir koagülasyon banyosuna (tipik olarak su) daldırılır. Çözücü ile çözücü olmayan madde yer değiştirerek faz dönüşümü gerçekleşir ve membran oluşur. Membran oluşumu süresince çözücü koagülasyon banyosu içerisine, çözücü olmayan madde membran içerisine yayılır. Belirli bir süre sonra, çözücü ve çözücü olmayan değişimi, çözelti termodinamik olarak kararlı hale gelene kadar devam eder. Sonunda asimetrik bir yapıya sahip katı polimerik membran elde edilir (Lalia vd., 2013: 91).



Şekil 2.4. Faz dönüşümü yöntemiyle membran hazırlanması

2.5. Membranların kirlenmesi

Membranların geçirgenliği ve seçiciliği katıların, asılı parçacıkların, kolloidlerin ve bakterilerin zamanla membran yüzeyinde ve membran gözenekleri içerisinde birikmesiyle azalır. Membranın iç ve dış yüzeyinde adsorbe edilen makro moleküllerin birikmesiyle membranın seçici geçirgenliğini azaltan bu olaya membran kirlenmesi denir (Kumar ve İsmail, 2015: 132).

Membran gözeneklerinin bloke edilmesi basınç, akış hızı, sıcaklık, besleme konsantrasyonu gibi diğer çalışma parametreleri sabit bırakıldığında zamanla akıda azalmaya yol açmaktadır. Kirlenme membran filtrasyonunun gelişimini etkileyen en önemli olaydır (Li vd., 2008: 151).

Kirletici maddeler sadece membranın yüzeyinde biriktiğinde, süzüntü hareketine karşı dirence neden olan bir kek tabakası oluştururlar. Bu kirlenmenin geri döndürülebilir olduğu düşünülmektedir. Membran kirlenmesi, süzüntülerin hareketi büyük ölçüde engellendiğinden membran performansını etkiler. Sonuç olarak, süzüntülerin membrandan geçişini sağlamak için normalden daha yüksek basınca ihtiyaç vardır. Kirlenme ne kadar yüksek olursa, gereken basınç da o kadar fazla olur. Membran kirlenmesinin genel membran performansı üzerinde ciddi sonuçları vardır. Bunlar arasında yüksek enerji tüketimi, daha fazla arıza süresi, membran filtreleme alanında azalma vd. yer almaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020:17).

Geleneksel kirlenme kontrol yöntemleri, önceki süreçteki kirlenme potansiyelini en aza indirmek için ön arıtmanın yanı sıra kirlenmeyi azaltmayı ve kirlenme meydana geldiğinde kullanım döngüsünü uzatmak için membranı verimli bir şekilde temizlemeyi amaçlamaktadır. Küçük boyutlu ve düşük moleküler ağırlığa sahip olan ve son zamanlarda çevresel sorunlar olarak ortaya çıkan mikro kirleticilerin ve farmasötiklerin uzaklaştırılmasında bir sınır vardır. Çünkü geleneksel yöntemler esas olarak hidrolik koşulları veya membran malzemelerini kontrol eden fiziksel mekanizmalara dayanmaktadır (Kim, 2024: 4).

Membran kirlenmesi iki ana gruba ayrılabilir. Dışsal membran kirlenmesi (membran yüzeyinde) dışlanan parçacıkların ya da kirleticilerin toplanmasının sonucudur. İçsel membran kirlenmesi (gözenek yapısında) membranın iç gözenek yapısı içindeki küçük parçacıkların veya makro moleküllerin birikmesi veya adsorpsiyonunun sonucudur. Bu tür bir kirlenmeyle, membranın performansı dinamik koşullar altında bile düşmektedir (Saleh ve Gupta, 2016: 25).

Konsantrasyon polarizasyonunun tersine çevrilebilir doğasının aksine, kirlenme, membranın geçirgenliğinde geri dönüşü olmayan bir kayba neden olabilir. Geri dönüşümlü kirlenme, belirli temizleme yöntemleriyle kolayca giderilebilirken, geri dönüşümsüz kirlenme ise temizlikten sonra da kalır. Kirlenmenin hidrolik yollarla temizlenemeyen kısmı, hidrolik olarak geri döndürülemez kirlenme olarak adlandırılır. Benzer şekilde, kimyasal temizlemeden sonra arta kalan kirlilik, kimyasal olarak geri döndürülemez kirlenme olarak adlandırılabilir (Shi vd., 2014: 122).

Membran kirlenmesi pH, iyon gücü gibi besleme özellikleri, pürüzlülük, hidrofobiklik vb. gibi membran özellikleri ve çapraz akış hızı, membran içi basınç ve sıcaklık gibi proses koşulları vd. faktörlerin bir şekilde etkileşime girmesiyle artmaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 17).

Kirlenme aşağıdaki formlarda olabilir:

2.5.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yüzey enerjisinin ve termodinamik denge sürecinin bir sonucudur. Etkileşimler genellikle zayıf van der Waals kuvvetleri, elektrostatik çekim kuvveti veya kimyasal bağlanma gibi, ilgili fonksiyonel gruplara bağlı olarak üç şekilde gerçekleşir. Bu türlerin membran yüzeyine olan güçlü afinitesi, moleküler bileşenlerinin heterojenliğinden kaynaklanmaktadır. Moleküllerin, bazıları (örneğin hidrofobik asitler) onları kısmen lipofilik yapan çeşitli fonksiyonel gruplar içerir. Bu özellik, bu makro moleküllerin aynı elektrostatik, hidrofobik ve van der Waals kuvvetlerini içeren moleküller gibi yüzey etkileşimlerine

katılmasını sağlamaktadır. Bu tür makro moleküller tarafından kirlenen membranlar, genel olarak kimyasal temizleme olmadan temizlenemez, çünkü desorpsiyon termodinamik olarak elverişsizdir (Shi vd., 2014: 123). Adsorpsiyon derecesi derişime bağlıysa, konsantrasyon polarizasyonu adsorpsiyon miktarını şiddetlendirir (Peinemann vd., 2010: 237).

2.5.2. Gözenek tıkanıklığı

Membran gözeneklerinin kolloidler ve partiküller tarafından kısmen veya tamamen kapanması nedeniyle gözenek tıkanıklığı oluşmaktadır. Genellikle filtrasyonun ilk aşamalarında, membran yüzeyinde birikinti olmadığında, gelen partiküller membran gözeneği ile doğrudan etkileşime girebildiğinde hızla gerçekleşir. Gözenek tıkanması, açık kalan gözenekler boyunca artan bir akışa ve iç kirlenmeyi artırabilecek daha yüksek bir kütle transfer hızına neden olmaktadır (Shi vd., 2014: 122).

2.5.3. Kek tabaka oluşumu

Parçacıkların membranın dış yüzeyi üzerinde katman katman biriktiği ve akışa karşı direncin oluştuğu bir süreçtir. Kek tabaka, kimyasal olarak inert kolloidler veya aktif kolloidler olarak farklı türde çözünenlerden oluşmaktadır. İnerk kek tabakası, yüksek kirlenme potansiyeline sahip malzemeleri eleyen bir ön filtre görevi görmektedir. Öte yandan, aktif tıkayıcılar önce membran yüzeyine ulaşarak inert birikintileri burada biriktirir. Bu, daha yapışkan bir kek tabakası oluşturur ve dolayısıyla kirlenme daha geri döndürülemez hale gelir. Bazen, benzer yapıya sahip parçacıklardan oluşan küçük makro moleküller kek tabakası boşluklarına girip boşlukları doldurduğunda daha büyük bir hidrolik dirence yol açtığında aşırı tıkanma meydana gelebilmektedir. Kirlenme kekinin morfolojisi akı düşüşünü belirlerken, kek tabakası ile membran yüzeyi arasındaki etkileşim kirlenmenin tersine çevrilebilirliğini belirlemektedir (Shi vd., 2014: 123).

2.5.4. Jel formasyonu

Jel oluşumu, konsantrasyon polarizasyonu tarafından yönetilen, membran yüzeyinin hemen yakınında oldukça derişik makro moleküllerden oluşan bir tabakanın konsolidasyonundan kaynaklanmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonu ile kirlenme arasındaki geçiş, çekici kuvvetin itici elektrostatik kuvvetlerden daha büyük olduğunda meydana gelir (Shi vd., 2014: 123). Bazı makro moleküller için, konsantrasyon polarizasyon seviyesi, membran yüzeyinin hemen yakınında jel oluşumuna yol açabilmektedir (Peinemann vd., 2010: 237).

2.5.5. Konstrasyon polarizasyonu

Gerçek bir ayırma sürecinde membranın performansı zamana bağlı olarak değişebilmektedir. Zaman içinde membrandaki akı düşmekte ve tipik bir akı-zaman davranışı gözlemlenmektedir: Bu durum genelde konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi nedeniyle olmaktadır (Mulder, 1996: 416).

Konsantrasyon polarizasyonu, membranın besleme tarafında tutulan çözünenlerin derişimindeki artışı nedeniyle oluşmaktadır. Çözünen maddenin tutulması ve çözücünün membrandan geçmesi bir akı düşüşüne neden olmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonunun derecesi, çözünenin tutulması ve çözünenlerin derişimi, filtrasyon akısı, kullanılan membranın yüzeyine yakın kütle transfer katsayısı dâhil olmak üzere bir dizi faktöre bağlıdır. Kütle transfer katsayısı, konsantrasyon polarizasyonunu kontrol etmek için en önemli parametrelerden biri olan çapraz akış hızına bağlıdır (Saleh ve Gupta, 2016: 40).

İtici bir kuvvet besleme çözeltisine etki ettiğinde, çözünmüş madde membran tarafından kısmen tutulurken, çözücü membrandan geçer. Böylece, membran çözünen için belirli bir tutunabilirliğe sahipken, çözücü daha serbest biçimde geçebilir. Tutulmuş çözünen maddelerin derişimi kademeli olarak artarak membran yüzeyinde birikebilir. Böyle bir derişim artışı besleme suyuna ters yönde bir akış oluşturacaktır. Belirli bir süre sonra ise kararlı durum koşulları oluşturulacaktır (Mulder, 1996: 418).

2.6. Membranların kirlenmesindeki kirlenici türleri

Kirleniciler; koloidal parçacıkları, az miktarda çözünmüş tuzları, çözünmüş organik çözücülerini, mikroorganizmaları, protein moleküllerini ve diğer parçacıkları içermektedir. Koloidal parçacıklar dışsal kirlenici olarak görülürler çünkü membran yüzeyinde birikirler ve membrandaki su akışına direnci arttırırlar. Koloidal parçacıklar kil mineralleri, koloidal silika, oksihidroksit, alüminyum, demir ve manganez oksitler, organik kolloidler, büyük organik makromoleküller, organik kolloidler, askıda kalan madde ve çökelmiş kalsiyum karbonat olabilmektedir (Saleh ve Gupta, 2016: 33).

Membranın yüzeyinde biriken madde türüne göre kirlenme dört gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

2.6.1. Koloidal/parçacık kirlenme

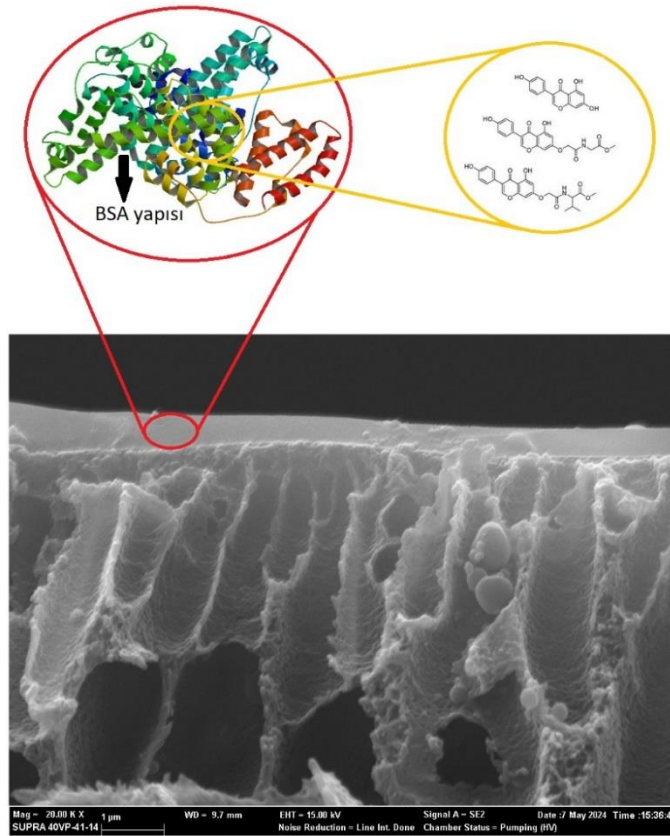
Membranın yüzeyinde veya membran gözeneklerinde koloidal madde birikmesiyle oluşan kirliliktir. RO, NF ve UF için kullanılan membranlarda parçacıklar membran yüzeyinde

birikir ve su akışına karşı hidrolik direnç oluşturarak kek tabakası oluşmasına neden olmaktadır (Saleh ve Gupta, 2016: 33).

Kek tabakası oluşumu ilk anlarda verimliliği düşürmez. Ancak kek tabakasının yoğunlaşmasından sonra verimlilik azalır ve kek tabakasının ortadan kaldırılması gerekir. MF ve UF membranlarda kek tabakasını uzaklaştırmak amacıyla geri yıkama ve çapraz akış filtasyonu kullanılmaktadır (Li vd., 2008: 151).

2.6.2. Organik kirlenme

Hidrofilik ve hidrofobik organik maddelerin, genellikle proteinlerin ve polisakkaritlerin membran yüzeyine yapışması, organik kirlenme olarak adlandırılır. Filtreleme çözeltilerindeki yüksek polisakkarit derişimleri, daha yüksek membran kirlenmesi oranlarıyla bağlantılıdır. Su filtreleme sistemlerinde doğal organik madde ana kirlenici madde olarak kabul edilir (Gruskevica ve Mezule, 2021: 2). Yağlar, proteinler, fulvik asit, polisakkarit ve poliakrilik polimerler gibi malzemeler organik kirlenicilerdir. Bu malzemeler membranın yüzeyinde ya da membran gözeneklerinde organik kek tabakası oluşumuna neden olabilmektedir. Doğal organik maddelerin hidrofiliği veya hidrofobikliği, membran kirlenmesinde ve membran akışının azalmasında önemli bir rol oynamaktadır (Saleh ve Gupta, 2016: 26).



Şekil 2.5. Organik kirlenme (BSA ile kirlenme örneği)

2.6.3. İnorganik kirlenme

Çözeltilerde bulunan katı tuzların, oksitlerin ve hidroksitlerin kristalleşmesi ile oluşan kirlenmedir. Kirlenmeye neden olan başlıca iyonlar kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat, sodyum klorür, magnezyum, sülfat, karbonat, bikarbonat, baryum sülfat, demir oksitler, alüminyum oksit ve silikattır. Bu tuzların derişimi doyma noktasının üzerine çıktığında tuz kristalleri çökler buna 'çökme kirlenmesi' denir (Saleh ve Gupta, 2016: 26). Çökme, RO ve NF gibi membranlarda inorganik türler dışlandığı için problem oluşturmaktadır. İnorganik türler membran çevresinde sıvı ara yüz formunda konsantrasyon polarizasyonu denilen derişik bir tabaka oluşturmaktadır.

MF ve UF için konsantrasyon polarizasyonuna bağlı olarak gelişen inorganik kirlenme yoğun bir kirliliğe neden olmasa da iyon ve diğer kirlenici materyaller arasında kimyasal bağlar oluşmasına neden olmaktadır. Membran filtrasyonu için koagülasyon ve oksidasyon gibi bazı ön işlem süreçleri uygun şekilde dizayn edilemezse ve çalıştırılmazsa metal hidroksitlerin membran yüzeyinde birikmesine ve membran gözeneklerine girmesine neden olmaktadır. İyileştirilmiş geri yıkama gibi temizleme metotları eğer yanlış şekilde uygulanırsa UF membranda çökmeye neden olabilmektedir (Li vd., 2008: 151).

2.6.4. Biyolojik/Mikrobiyal kirlenme

Mikrobiyal kirlenme membran yüzeylerinde bakteri, alg, mantar vd.'nin birikmesine bağlı olarak biyofilmlerin oluşmasıdır. Bu filmler büyür ve mikrobiyal aktivite sonucu polisakkarit, protein gibi biyopolimer yapılar oluşturmaktadır. Bakteriler membrana tutunduklarında mukus yapısında sulu bir jel oluşturarak büyümeye ve membran yüzeyinde ekstrasellüler polimerik madde oluşturmaya başlarlar (Li vd., 2008: 151).

2.7. Membran temizleme yöntemleri

Membran temizliği, kirlenme sonucu kaybedilen, membranın geçirgenlik akışını yeniden sağlamak için yapılmaktadır. Amaç, süzütünün hareketine yol açarak membran üzerinde biriken materyalleri uzaklaştırmaktır. Membran temizliği büyük ölçüde fiziksel, kimyasal, biyolojik/biyokimyasal veya fizikokimyasal olarak sınıflandırılabilir. Temizlik membran modülünün reaktör içinde kalması durumunda in-situ temizlik olarak veya membran modülünün çıkarılıp ayrı olarak temizlenmesi durumunda ex-situ temizlik olarak adlandırılmaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 18).

2.7.1. Kimyasal temizleme yöntemleri

Geri dönüşü olmayan kirlenmelerin olduğu durumlarda kimyasal temizleme uygulanmaktadır. Kimyasal temizliğin temeli, tıkaçıcı madde ile membran malzemesi, kirletici madde ile temizleme kimyasalı ve temizleme kimyasalı ile membran malzemesi arasındaki etkileşimlerin bilgisine sahip olmaktır. Bunlar, temizleme işlemi için en uygun kimyasalın seçilmesinde büyük rol oynamaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020:18). Kullanılan kimyasalların seçimi kirleticiye ve membranın temizleme ajanına karşı gösterdiği dirence bağlıdır (Li vd., 2008: 150).

Kimyasal temizliğin kirlenmiş bir membran üzerindeki etkisi: kirleticiyi gevşeterek çözmesi, kirleticiyi çözelti içerisinde tutması, yeni kirlenmeye neden olmaması ve temizlenen membrana zarar vermemesidir. Kimyasal temizlik esas olarak yerinde temizleme işlemi olarak yapılmaktadır (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 18).

Kimyasal temizleme, temizleme solüsyonunun sirkülasyonu olmadan statik olarak veya akışla kinetik olarak yapılabilir. Kimyasal temizleme genellikle altı aşamadan oluşur. Bunlar;

1. Temizlik etken maddelerinin oluşması
2. Etken maddelerinin kirlenmiş yüzeye taşınması
3. Kirlenmiş tabakalarla etken maddelerinin etkileşimi
4. Temizleme reaksiyonlarının gerçekleşmesi
5. Reaksiyon ürünlerinin ara yüze geri taşınması
6. Ürünlerin çözeltiye geri taşınması

Bir temizlik maddesi, kirleticileri veya kirletici tabakayı çözerek, yer değiştirerek veya kimyasal olarak değiştirerek membranı temizler (Shi vd., 2014: 127).

Kimyasal temizleme, membran temizleme verimliliği açısından avantajlı olmakla birlikte bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar arasında kimyasalların yüksek maliyeti, yüksek miktarda atık oluşturmaları ve membrana zarar vermesidir (Sisay, 2023: 24).

MF ve UF membranları temizlemede kullanılan kimyasallar beş kategoriye ayrılmaktadır.

2.7.1.1. Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler hem hidrofilik hem de hidrofobik yapılara sahip bileşiklerdir. Suda yağ ve proteinlerle miseller oluşturabilir ve bu malzemeler tarafından kirletilen

membranların temizlenmesine yardımcı olurlar. Ayrıca yüzey aktif maddeler bakterilerin hücre duvarının yapısını bozarak biyofilm oluşumunu da engelleyebilmektedir (Li vd., 2008: 149).

2.7.1.2. Asitler

Asitler esas olarak inorganik tuzların, metal oksitlerin veya hidroksitlerin çöktürmelerini çözmek için kullanılır. Bunun için hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃) ve sülfürik asit (H₂SO₄) gibi asitler verimli ve etkili bir şekilde çalışabilmektedir. Bunun yanı sıra, HNO₃ güçlü bir oksitleyici ajandır ve nitrasyon yoluyla birçok organik ve biyolojik kirleticiyi temizlemek için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, güçlü asitlerin en büyük dezavantajı, çözeltilerin pH'ı üzerindeki büyük etkileridir. Çok düşük bir pH, membranın bütünlüğünü bozabilir. Bu nedenle temizlik maddesi olarak genellikle zayıf asitler tercih edilmektedir (Shi vd., 2014: 122).

2.7.1.3. Alkaliler

NaOH, KOH veya karışımları gibi alkaliler, proteinlerin ve polisakkaritlerin küçük amidlere ve şekerlere hidrolizinde etkilidir. Ayrıca alkaliler kirletici moleküller arasındaki bağların sayısının azaltılmasını, asidik organiklerin etkili nötralizasyonu, katı ve sıvı yağların sabunlaştırılmasını ve dolayısıyla temizlik ürünlerinin çözdürülmesini, kolloidal malzemenin dispersiyonu ve pH'ın diğer kimyasal temizleyiciler için etkili çalışma koşullarına göre düzenlenmesini sağlarlar. Hidroksit çözeltilerinin dezavantajı ise tamponlama kapasitesinin olmamasıdır. Bu nedenle temizlik işlemleri tüm asidik bileşenleri yeterince nötralize etmek ve tüm yağları sabunlaştırmak için 11-12 gibi yüksek pH seviyelerinde başlatılmalıdır (Shi vd., 2014: 126).

2.7.1.4. Oksidanlar

Oksidanlar, sodyum hipoklorit (NaOCl), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve perasetik asit (CH₃COCOOH) gibi güçlü temizleyicilerdir (Shi vd., 2014: 126). Oksidanlar kirleticilerin membrana olan adezyonunu azaltır ve sıkça NaOH birleşerek temizlik etkinliğini arttırlar (Li vd., 2008: 149). Oksidanların birincil görevleri, tüm patojenik mikroorganizmaları ortadan kaldırmak için dezenfeksiyondur. Su ve atık su arıtmaları, biyofilm büyümesini azaltmak için sık sık dezenfeksiyona ihtiyaç duyarken, gıda ve süt ürünleri endüstrileri, membranların günlük olarak dezenfekte edilmesini, ilaç üretimi proses sistemlerinin ise her kullanımdan önce sterilize edilmesini gerektirir. Bu nedenle, çoğu endüstriyel membran sisteminde oksidanların kullanımını neredeyse kaçınılmazdır (Shi vd., 2014: 126).

2.7.1.5. Enzimler

Enzimler, belirli hedefler için tasarlanmış seçici katalizörlerdir (Shi vd., 2014: 122). Membran temizliğinde enzimler, membrana zarar veren fiziksel ve kimyasal temizliğin aksine daha az ayak izine sahiptir ve daha sürdürülebilirdir (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 19). Enzimatik temizleyiciler, bakteriyel bağlanma bölgelerindeki proteinleri parçaladıkları için özellikle biyofilm çıkarılması için kullanılmaktadır. Çoğu alkalın veya asitli temizleyici bunu yapamamaktadır. Moleküler zinciri stratejik noktalarda keserek proteinleri parçalayabilen bir enzim olan proteaz, endüstriyel UF'de protein kirliticileri gidermek için kullanılmaktadır (Shi vd., 2014: 122).

2.7.2. Fiziksel temizleme yöntemleri

Fiziksel temizlik genellikle dört temizleme kuvvetinden birinin veya birkaçının uygulanmasını içerir. Bunlar hidrolik, mekanik, ultrasonik ve elektriksel kuvvetlerdir. Hem hidrolik hem de mekanik temizleme, membran yüzeyindeki kirlilik birikintileri gevşetmek ve yerinden çıkarmak için yüzeydeki etkileşim kuvvetlerini değiştirir.

Hidrolik yıkama/durulama, prensip olarak, membran yüzey boyunca türbülanslı bir çapraz akışla yüzey tortularını giderir. Durulama akışı, filtrasyondaki bir besleme akışıyla aynı yönde veya ters yönde uygulanabilir. Durulama, pratikte, genellikle geri yıkama ve kimyasal temizleme gibi diğer temizleme yöntemleriyle gevşetilen birikintileri uzaklaştırılması için kullanılır. Temiz su kullanımından tasarruf etmek için durulama solüsyonu olarak besleme suyu kullanılabilir. Geri yıkama suyunun bileşimi temizleme performansını etkiler. Geri yıkama suyu olarak UF permeatının kullanılması yaygındır. Ancak araştırmalar, su içerisindeki iyonların NOM (doğal organik malzeme) kirlenmesinin giderme etkinliğini azalttığını göstermiştir. Bu nedenle temizlik yapmak için demineralize su kullanmak daha uygundur. Bunun nedeni, demineralize sudaki azaltılmış iyonik gücün, membran ve makro moleküllerin elektriksel çift tabakasını eski haline getirmesine yardımcı olmasıdır (Shi vd., 2014: 122).

Yıkama ve tekrar kullanılma durumlarına göre membranlar: geri yıkamalı, geri yıkamasız, geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz olarak sınıflandırılabilir (Li vd., 2008: 155).

Geri yıkamalı kirlenmede kirlilik her filtrasyon döngüsü sonunda geri yıkama ile giderilebilir. Geri yıkama prosesi genellikle çapraz akış prosesi ile birlikte uygulanır. Bu durumda ters akış membran yüzeyindeki birikmiş malzemeyi yüzeyden kaldırırken çapraz akış ise bu malzemeyi membran modülünden uzaklaştırır. Geri yıkamanın etkinliği frekans, süre, akı, uygulanan basınç ve kirlenme türüne bağlıdır (Li vd., 2008: 150). Geri yıkama, endüstride

en yaygın kullanılan kirlenmeyi tersine çevirme tekniğidir. Geri yıkama, tipik filtrasyon akısından en az iki kat daha yüksek bir çalışma akısı gerektirir (Ezugbe ve Rathilal, 2020: 18).

Geri yıkamasız kirlenmede ise kirlilik her filtrasyon döngüsü sonunda geri yıkama ile giderilemez ve membran orijinal akısına başka yöntemlerle döndürülür. Uzun çalışma periyotlarında filtrasyon sayısı arttıkça membran kirlenme oranı da artmaktadır. Kirlenen membranın hidrolik geri yıkama ile tamamen temizlenmesi ise mümkün olamamaktadır (Li vd., 2008: 150).

2.7.2.1. Ultrasonik temizleme

Yenilikçi bir temizleme yöntemi olan ultrasonik membran temizliği, membran yüzeyine yapışan kirleticilerin yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılarak sulu ortamın çalkalanmasıyla yok edilmesidir (Shi vd., 2014: 122). Dalgalar moleküler düzeyde iletildiği için membran yüzeyinin temizlenmesinde ultrasonik temizleme oldukça etkilidir. Bu fiziksel temizleme işlemi ultrason gücüne, temizleme sıcaklığına, çapraz akış hızına ve uygulama süresine bağlıdır (Ezugbe ve Rathilal, 2020:18). Bir ultrasonik temizleyici ultrason jeneratörü ve özel dönüştürücülerden oluşmaktadır. Üretilen ultrasonik basınç dalgaları, sıvı ortam boyunca yayılır. Sıkıştırma ve genişleme fazlarının döngüsel bir şekilde art arda gelmesiyle sonuçlanır. Sıkıştırma pozitif bir basınç uygulayarak sıvı moleküllerini bir araya getirirken, nadir döngüler negatif bir basınç uygular ve molekülleri birbirinden ayırır. Negatif basınç genliği, nadir fazda sıvının çekme mukavemetini aştığında, kavitasyon kabarcıkları olarak bilinen küçük buhar dolu boşluklar oluşturur. Kavitasyon kabarcığı, ultrasonun yayılmasının etkisiyle boyut olarak titreşir. Bu, çevreleyen sıvıyı mikro akış olarak bilinen küçük genlikli salınımlı harekete dönüştürür. Aksi takdirde, boşluk, sıvının yüzey geriliminin kendi üzerine çökmesine neden olduğu bir boyuta kadar büyüyebilir. Kavitasyonel çökmelerin oluşması için membran temizliğinde 21 ile 620 kHz arasındaki frekanslar kullanılmaktadır (Shi vd., 2014: 122).

Bu yöntem, geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Geri yıkama veya kimyasal temizlik sırasında çalışmaya son verilmesi gerekirken; bu yöntem üretim akışı kesintiye uğratılmadan filtrasyon sürecine dâhil edilebilmektedir. Kimyasal madde kullanmadığı ve suyu geri yıkamadığı için kimyasal maliyetlerden ve atıkların yok edilmesi zorlukları gibi çevresel kaygılar oluşturmamaktadır (Shi vd., 2014: 122).

2.7.2.2. Elektriksel temizleme

Membran kirlenmesine neden olan en tipik kirlenici maddeler, doğal organik maddeler (NOM), protein ve polisakkaritler gibi organik kirlenici maddelerdir. Organik kirlenici maddeler membran üzerinde zamanla birikir ve biriken kirlenici maddeler yavaş yavaş kek tabakasına dönüşerek bir kirlenme tabakası oluşturur. Bu kirlenme tabakası, suyun membrana akışını bloke ederek, membranın birincil performans göstergesi olan su akışında azalmaya neden olur (Kim, 2024: 2). Suda yaygın olarak bulunan bakteriler, polisakkaritler ve doğal organik maddeler gibi kirlenici maddeler genellikle negatif yüke sahiptir. Bu da onları negatif yüklü membran yüzeyi tarafından elektrostatik itmeye karşı duyarlı hale getirmektedir. Membran ile tıkaçıcı madde arasında artan elektrostatik itme, membranın kirlenmesini azaltabilmektedir. Kontrol edilebilir taşıma özelliklerine sahip elektriksel olarak iletken membranların geliştirilmesi ve membran yüzeylerinin kirlenmesini önlemek için elektrokimyasal mekanizmaların kullanılması son yıllarda birçok çalışmanın odak noktası haline gelmiştir (Ahmed, 2016: 3).

Bu işlevleri gerçekleştirmek için, elektriksel olarak iletken malzemeler (örneğin, karbon, metaller ve iletken polimerler), iki elektrotlu bir kurulumda (çalışma ve karşı elektrotlar) gözenekli elektrotlar olarak membrana dâhil edilir ve elektrotlar arasında bir elektrik potansiyeli farkı uygulanır. Oksidasyon/indirgeme reaksiyonları yoluyla, membran yüzeyinde biriken kirlenici maddeler, elektrik voltajı uygulandığında membranın kendi kendini temizlemesi yoluyla azaltılabilmektedir. Anot/katot olarak iletken membrana bir elektrik voltajı uygulandığında, üretilen mikro/nanokabarcıklar suyun elektrolizi ile membrana bağlı mikroorganizmaları uzaklaştırabilir ve böylece membranın biyolojik kirlenmesini etkili bir şekilde azaltabilmektedir. Bu yöntem, membranın bozulmasına ve mikroorganizmaların inaktivasyonuna neden olmadığı için biyolojik arıtma süreçlerinde yüksek potansiyelle sahiptir (Lee, 2022: 2). Elektrokimyasal oksidasyon ve indirgeme için iki yol (doğrudan ve dolaylı) kullanılmaktadır. Bunlar elektroforez ve elektrolizdir (Kim, 2024: 3).

Elektroforez, elektrik alanında bulunan iyonik türlerin yüzey yüklerine göre karşı elektroda doğru hareket ettiği bir yaklaşımdır ve iletken membranlarda kullanılan elektrostatik etkileşim mekanizmalarından biridir (Kim, 2024: 3). Uygulanan elektrik alanı, yüklü molekülleri veya parçacıkları zıt yüklü elektrota doğru hareket etmeye teşvik eder. Bununla, elektrostatik bir kuvvet, birikintileri membran yüzeyinden kaldırır ve onları membrandan uzaklaştırır. Bu, elektriksel membran temizliğinin dayandığı ana mekanizmadır (Shi vd., 2014: 130). Elektriksel temizleme esas olarak inorganik kirlenmeye neden olan çok değerlikli iyonları kontrol etmek için kullanılır (Kim, 2024: 3).

Elektroliz ise su molekülleri ile iletken membran yüzeyi arasında elektron transferi yoluyla hidrojen ve oksijen gazı kabarcıkları üretilmesidir. Bu işlem uygulanan potansiyelin, oksijen oluşumuna neden olan değerden yüksek olduğunda meydana gelmektedir. Elektrolizle üretilen mikrokabarcıklar, geleneksel membran temizliğinde kullanılan kimyasal temizlemenin aksine, membranın kendisine zarar vermeyen yerinde bir temizleme yöntemi ve kirlenmenin azaltılması için de kullanılabilen bir tekniktir (Kim, 2024: 3).

Elektriksel temizlemenin en belirgin avantajı, ultrasonik membran temizleme gibi, filtrasyonun kesintisiz çalışmasını sağlayan entegre bir temizleme tekniği olmasıdır. Temizleme etkinliğinin sınırlamaları ise elektrik alanları, nispeten düşük iletkenliğe sahip besleme akışları için de çok az kullanılır ve uygulanan elektrik alanları ısınmaya neden olabilmektedir. Ayrıca elektroliz ve pH kayması gibi elektrokimyasal etkiler membrandaki kimyayı da etkileyebilmektedir (Shi vd., 2014: 130).

Elektriksel membran temizliği için genellikle doğru akım (DC) ile elektrik alanlarının uygulanması tercih edilir. DC uygulamalarının kirlenme yüküne bağlı olarak anodik veya katodik potansiyel uygulamalarını gerektirmektedir. DC potansiyel uygulamalı süreçler için bahsi geçen membran deformasyon risklerinin olması nedeniyle elektriksel temizleme süreçleri için DC'ye alternatifi olarak AC kullanılabilir. Literatürde DC uygulamalarının kullanımı elektriksel kirlenme kontrolü ile ilgili çalışmalar yaygın iken AC uygulamalı çalışmalara daha az rastlanmaktadır. AC uygulamalarında yükseltgenme-indirgenme veya elektroliz gerçekleşmeden, kirlenmelerin elektrostatik etkileşimleri sonucu salınımları ile kirlenmenin geciktirilmesi yoluyla kirlenme kontrolü sağlanabilmektedir.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Nemade vd. (2020) çalışmasında yağ-su emülsiyonlarında ayırma konusunu incelemiştir. PSf'nin ultrafiltrasyon membranlarında iyi termal ve mekanik özellik gösterdiği, inert yapıda olduğu ve kimyasal açıdan dirençli olduğu bununla birlikte süzüntü akısında ciddi ölçüde azalmaya neden olan, kimyasal temizlik ihtiyacı olan ve membran ömrünü azaltan membran kirlenmesine karşı duyarlı olduğu ifade edilmiştir. Hidrofilikliğin artırılması için membranların modifikasyonu üzerine yapılan önceki çalışmalarda iki yaklaşım kullanılmıştır: (a) yüzey modifikasyonlarının kullanımı ve (b) kirlenme direncini arttırmak için çeşitli hidrofilik katkı maddelerinin ve dolgu maddelerinin harmanlanması. Kirlenme önleyici özellikleri iyileştirdiği bildirilen katkı maddeleri arasında makromoleküller, inorganik nanopartiküller, karbon nanomateryaller yer almaktadır. İnorganik nanomalzemeler polimerik katkı maddelerinden daha etkilidir ancak çoğu inorganik nanomalzemenin üretimi, karbon nanotüplerin ve grafen oksitinin üretimi pahalıdır. Çalışmada mum alevi üzerinde paslanmaz çelik bir plaka üzerinde toplanan mum kurumu, indirgeyici madde olarak hipofosfor asit varlığında 4-benzendiazonyum sülfonat kullanılarak sülfonatlandı ve sülfonlanmış mum kurumu (SCS) oluşturuldu. PSf membranlar faz inversiyon yöntemiyle üretilmiştir. Çalışma kapsamında modifiye edilmemiş mum kurumunun eklenmesi temas açısını arttırmıştır. Bununla birlikte membrana eklenen SCS oranı arttıkça temas açısı azalmıştır. SCS nin eklenmesiyle yüzey enerjisi artmıştır. Çalışma sonucunda %1 SCS ilave edilmiş membranlarda su geçirgenliğinde 1,8 kat artış olduğu ve dizel-su emülsiyon akışında yaklaşık 2,5 kat iyileşme gözlenmiştir ve dizel %99,7 den fazla dışlanmıştır.

Ma vd. (2020) yaptıkları çalışmada, membran kirliliğinin azaltılması için elektroaktif membran kirlenmeye özelliklerini incelemiştir. Hem çapraz akış hem de dikey akış filtrasyon sistemlerinde süzüntü akısını arttırıp kirlenme oranını düşürmek için uygun bir elektrik alan kullanımının etkili olabileceğini ifade etmişlerdir. Membranların membran özelliklerini bozmadan elektrik alan uygulamasına izin verecek bir iletken ile modifiye etmişlerdir. Membran yüzeyi ve kirlenme arasındaki artırılmış elektronik itme hem gözenek tıkanması hem de yüzey kek formasyonunu azaltabilmektedir. Bununla birlikte bu teknolojinin genelde tek tip kirlenme için uygulandığı ama gerçek durumda pek çok kirlenme olduğu ve endüstriyel atıksu arıtmadaki koşullarda artıma performansının düşebileceği ifade edilmiştir. Çoklu kirlenmelerin olması durumunda çapraz akış modunda işletilen elektroaktif membranın kirlenmeye karşı alternatif çözüm sağlayabileceği ifade edilmiştir. Önerilen teknolojinin, elektrokimya ile birlikte hem su akışını iyileştirme hem de kirlenme giderme verimliliğini

artırma olanağı sunduğu ifade edilmiştir. Çalışma kapsamında ilk olarak faz dönüşüm metoduyla karbon tabakalı polieter sülfon (Car-PES) membranlar üretilmiştir. Membranların morfolojisi incelenmiş membran temas açıları ile membran yüzeyindeki proteinlerin dağılımı belirlenmiş, besleme ve süzüntü toplam organik karbon miktarları ölçülmüştür. Membranların toplam hücre potansiyelinin bir fonksiyonu olarak döngüsel voltametri ve anot/katot potansiyeli ölçülmüştür. Membranlardaki su akıları ve membranların seçiciliği çeşitli formülasyonlar kullanılarak hesaplanmıştır. Fabrikasyon elektroaktif membranların kirlenme önleyici performansını değerlendirmek için üç tip model kirletici seçilmiştir. Bunlardan ilk tip bovin serum albümin (BSA) ve sodyum alginat (SA), ikinci tip maya, üçüncü tip emülsifiye yağdır. Çalışma kapsamında üretilen Car-PES membranın üst tabakasının PA orta tabakasının PES en alt tabakasının ise karbon tabakası olduğu görülmüştür. Üretilen Car-PES membranın sadece karbon tabaka kısmının iletken olduğu bulunmuştur. Ayrıca Car-PES membranlar ile PES membranlar 3 tip model kirletici kullanılarak su akısı açısından kıyaslanmış ve Car-PES membranlardaki su akısının her kirletici tipi için PES membrandaki su akısından daha düşük akıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca elektrik alan olmadığı durumda membrana karbon tabaka eklenmesinin su akısında ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır. Uygulanan negatif voltajın değeri arttırıldığında BSA ve SA kaynaklı kirlenmedeki azalmanın da arttığı gözlenmiştir. Benzer durum maya için de bulunmakla birlikte maya tip kirletici kullanılarak gerçekleştirilen deneyde voltajın -1 değerinden -3 değerine azaltılmasıyla su akısındaki artışın elektrik alan olmadığı duruma göre yaklaşık 3,8 kat arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca emülsifiye yağa negatif voltaj uygulanması sonucunda elde edilen akı artışı değerlerinin ise düşük kaldığı görülmüştür.

Mishra vd. (2021) yaptıkları çalışmada polisülfon film üzerinde lazer kaynaklı grafeni (LKF) gaz ayrıştırma membranı olarak üretmişlerdir. Oda sıcaklığında 1 atm basınçta H₂O/CO₂ gaz çiftinin ayrılması için optimum lazer parametreleri kullanılarak 100 µm kalınlıkta polisülfon substrat üzerinde lazer kaynaklı grafen kullanılmıştır. Lazer kaynaklı grafeni oluşturmak için polisülfon film CO₂ lazer ile ışına tutulmuş ve hatasız membranlar oluşturmak için optimal lazer fokusu, hızı, gücü ve çözünürlüğü seçilmiştir. Polisülfon altlığın üzerinde oluşturulan LKF katmanını karakterize etmek için optik mikroskopi ve taramalı elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XFS) çalışmasında LKF'nin polisülfon substrattaki bazı C-SO_x bağlarının C-S bağlarına dönüştürdüğünü göstermiştir. Termogravimetrik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre, Jel Geçirgenlik Kromatografisi analizleri polisülfonda lazerle işleme öncesi ve

sonrası karşılaştırıldığında minimal termal bozulma veya minimal kimyasal değişiklik olduğunu göstermiştir. Geniş açılı X-Işını Kırınımı analizi polisülfonda lazerle işleme öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında polisülfon filmin zincirler arası mesafesinde değişim olduğunu göstermiştir. LKF/Polisülfon arayüzü moleküler bir süzgeç görevi görerek H₂ nin mebrandan geçmesini sağlamış ve CO₂ geçişini engellemiştir. Çalışma kapsamında membranlardaki ikili seçici geçirgenlikte gözlenen iyleşmenin muhtemelen grafenin moleküler süzgeç mekanizması, LKF formasyonu sırasında membran yüzeyindeki polar sülfonik asit ve sülfoksit gruplarındaki azalma ve lazer uygulama sırasında substratta meydana gelen değişmeler olduğu ifade edilmiştir.

Foong vd. (2021) yaptıkları çalışmada yeşil çözücüler kullanarak ve ekolojik doğal arabik gam (akasya gamı) ilavesiyle polisülfon temelli membran üretmişlerdir. Membranlar faz dönüşüm yöntemiyle üretilmiştir. Membran üretimi aşamasında çözücü olarak N-metil-2-pirolidon (NMP), dimetilsülfoksit (DMSO), trietilfosfat (TEP) ve cyrene kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar %1,5 oranında arabik gam eklenmiş ve eklenmemiş olarak iki farklı şekilde üretilmiştir. Üretim aşamasındaki enerji tüketimi açısından en az enerji tüketen membranların N-metil-2-pirolidon (NMP) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerıyla hazırlanan membranlar oldukları görülmüştür. Gam arabik katkılı N-metil-2-pirolidon (NMP) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüler kullanılarak üretilen membranların gam arabik katkısız membranlara göre su akılarının ve akı geri kazanım oranlarının, gözeneklilik ve gözenek büyüklüklerinin arttığı gözlenmiştir. Sonuç olarak çevreci dimetilsülfoksit (DMSO) çözücü kullanılarak hazırlanan membranların konveksiyonel N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü kullanılarak hazırlanan membranlara alternatif olabileceği ve gam arabik katkının ilavesinin membran performansını arttırabileceği anlaşılmıştır.

Meng vd. (2021) yaptıkları çalışmada membran kirlenmesinin azaltılmasında fotokatalitik kompozit membranların üretilmesinin etkili bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Membran matriks yapısının içine karıştırılan fotokatalitik maddelerin membran kirlenmesinde araştırma odağı olduğunu ifade etmişlerdir. Çeşitli nanoparçacıklar kullanılarak polimerik membranlar değiştirilebilmektedir. Bu parçacıklar arasında yer alan Bizmut Molibdat (Bi₂MoO₆) fotokatalitik alanda yüksek kimyasal kararlılık, toksik olmayan ve uygun bant genişliği sayesinde görünür ışıktaki kirleticilerin giderilmesini sağlamaktadır. Buna ek olarak doğal dahili statik elektrik alanları, fotojenlenmiş taşıyıcıların etkili bir şekilde ayrılmasını daha da teşvik edebilmektedir. Buna rağmen tek bileşenli Bi bazlı fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesi, foto-üretilen elektronların ve deliklerin rekombinasyonu nedeniyle hala sınırlıdır.

Diğer yarı iletkenlerle bağlanma fotokatalitik aktivitelerini geliştirmek için etkili bir modifikasyon stratejisi olmuştur. Karbon nitrit ($g-C_3N_4$) uygun bant genişliği ve mükemmel termal ve kimyasal kararlılık göstermesi nedeniyle atık su arıtmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda Bi_2MoO_6 ile SCN heterojen bir yapı şeklinde kullanıldığı ifade edilmiştir. Çalışma kapsamında $g-C_3N_4$ nano yaprak (SCN) üretilmiştir. Sonrasında SCN Bi_2MoO_6 yüzeyine solvotermal yöntemle yerleştirilmiştir. Son olarak SCN/ Bi_2MoO_6 kompozitler polisülfon matris içine fotokatalitik ultrafiltrasyon membranı (SCB-PSf) oluşturmak için eklenmiştir. Çalışmada su geçirgenliği, kirlenme direnci ve membranların kendilerini temizleme özellikleri laboratuvar ölçeğinde çapraz akış filtrasyon yöntemiyle değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda SCB-PSf nin diğer kontrol membranlarına (PSF, SCN-PSf ve BM-PSf) kıyasla daha yüksek geçirgenlik akısı ve BSA dışlama oranına sahip olduğu belirlenmiştir.

Zambianchi vd. (2022) yaptıkları çalışmada polisülfon-grafen oksit oluklu fiber membranların adsorpsiyon ve UF etkinliklerini araştırmışlardır. Faz dönüşümü yöntemiyle %1, %2,5, %3, %3,5 ve %5 olacak şekilde grafen oksit membranlar ve katkısız membranlar üretilmiştir. Antibiyotiklerin arıtımında kullanmak için üretilen membranların ortalama gözeneklilik değerleri gözeneklilik ölçer cihazı ile tespit edilmiştir. Çalışmada antibiyotik olarak CIPRO kullanılmıştır. Arttırılan grafen oksit oranlarına karşın CIPRO absorpsiyonu incelenmiş ve performans açısından %3,5 grafen oksit katkılı membranın en iyi seçenek olduğu tespit edilmiştir. Çalışma kapsamına polifloroalkil maddelerin (PFAS) adsorpsiyonu polisülfon, polisülfon-grafen oksit oluklu fiber membranlar ve aktif karbon granül (GAC) için ayrı ayrı incelenmiş ve uzun zincirli moleküller için üç adsorbanın etkili olduğu ve sülfonlu polifloroalkil maddelerin adsorpsiyonunda polisülfon-grafen oksit oluklu fiber membranların daha etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca neredeyse tüm polifloroalkil maddelerin (PFAS) adsorpsiyonunda polisülfon ve polisülfon-grafen oksit oluklu fiber membranların aktif karbon granüle göre adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. %3,5 grafen oksite sahip polisülfon-grafen oksit oluklu fiber membranlarca absorbe edilen toplam polifloroalkil maddelerin (PFAS) aktif karbon granül (GAC) tarafından absorbe edilenin yaklaşık yedi katı olduğu görülmüştür. Ağır metal absorpsiyonu için yapılan deneylerde özellikle Cr (III), Cu ve Pb arıtımında %3,5 grafen oksite sahip polisülfon-grafen oksit oluklu fiber membranların gerek polisülfon gerekse de aktif karbon granül (GAC) nazaran çok daha iyi adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Lee vd. (2022) yaptıkları çalışmada yüksek voltaj değeri altında stabil olan karbon nanotüp/grafen (CNT/Grafen) membran üretmişlerdir. Membranın kendi kendini temizleme etkisi, uygulanan farklı voltajlar ve kendi kendini temizleme süreleri altında araştırılmış ve su akışı geri kazanımına dayalı olarak ve kantitatif biyofilm analizi yoluyla değerlendirilmiştir. Çalışmada, karbon nanotüplerden (CNT'ler) ve grafenden oluşan elektriksel olarak iletken membranların poliviniliden florür (PVDF) membranlara uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan XPS analizleri sonucunda PVDF yüzeyinde grafitik karbon grupları olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca raman analizleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile membranlarda yüksek kalite grafen olduğu bulunmuştur. Araştırmacılar CNT nin toksisiteye neden olarak direkt temasla bile hücre inaktivasyonuna neden olduğunu ve antibakteriyel özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu özelliğin her ne kadar membranlarda uzun operasyonel süreleri sağlasa bile aynı zamanda biyofilm oluşumunu engellediğini ve kabarcık oluşumuyla kendi kendini temizlemenin etkinliğinin nesnel karşılaştırmalarına engel teşkil ettiğini açıklamışlardır. Bu nedenle bu çalışmada öncelikle yeterli biyofilm oluşumunu indükleyebilecek bir membranı değerlendirmişlerdir. Grafenin yüksek elektrik iletkenliğine sahip düz tabaka tipi bir nanomateryal olduğu ancak CNT'lerden daha düşük sitotoksisiteye sahip olduğu bununla birlikte grafenin, düz tabaka morfolojisi nedeniyle çapraz bağlayıcı olmadan membran yüzeyinden kolaylıkla soyulabildiği ifade edilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada, CNT'ler ve grafen, membranı vakumlu filtreleme yoluyla üretmek için bu dispersiyonların karıştırılmasıyla birleştirilmiştir. Antibakteriyel özelliklerin azalmasını değerlendirmek için, bozulmamış PVDF, CNT ve CNT/grafen membran yüzeyleri üzerindeki canlı hücre durumu, 3 saat boyunca filtrasyondan sonra ölçülmüştür. Sonuç olarak CNT/grafen membranı, CNT membranından 2,8 kat daha düşük toksisite gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında 5 değişik voltaj değeri için (0V,5V,10V,15V,20V) 5 dakika zaman diliminde membranların kendi kendini temizleme etkinliği incelenmiş olup voltaj olmaması durumunda CNT/grafen membranun su akışının başlangıç değerinin %42,3 seviyesine düştüğü ve gerilim 5, 10, 15 ve 20 V'a yükseldiğinde, normalleştirilmiş su akışının başlangıç akışının sırasıyla %56, %63, %69,3 ve %100'ünün geri döndüğü tespit edilmiştir. CNT/grafen membranın biyofilm oluşumu sonrası kendi kendini temizlemesinden ardından biyofilm hacminin ve kalınlığının çok ciddi oranlarda düştüğü tespit edilmiş ve bu da membranın sürekli ve tekrar tekrar kullanılma olasılığını ortaya koymuştur.

Kusworo vd. (2023) yaptıkları çalışmada ZnO-MnO₂@SiO₂ fotokatalitik eklenmiş polisülfon membranları incelemişlerdir. ZnO-MnO₂@SiO₂ fotokatalitik eklenmiş polisülfon

membranlar sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda ZnO ve MnO₂ nin SiO₂ matriksin içine başarıyla dağıldığı kompozitin içindeki parçacık dağılımının 20 ile 180 nm olmakla birlikte 60-80 nm parçacık dağılımının daha baskın olduğu görülmüştür. Küçük parçacık boyutunun daha iyi fotokatalitik performans göstereceği ifade edilmiştir. Membranların yüzey özellikleri incelendiğinde polisülfon membranların yüzeyinin genel olarak pürüzsüz olmakla birlikte bazı hataların bulunduğu ve kesit görünüşte mikro boşluklara sahip süngerimsi yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte PSf/ZnO, PSf/MnO₂, PSf/ZnO-MnO₂@SiO₂ katkılı membranların gözeneklerinin daha büyük olduğu ve bunun membran gözenekliliğini, su alma kapasitesini ve geçirgenliği arttırdığı ve bu durumun daha iyi filtrasyon performansına neden olduğu anlaşılmıştır. AFM analizleri sonucunda PSf/ZnO-MnO₂@SiO₂ katkılı membranların, polisülfon membranlara göre yüzey pürüzlülüğünün yaklaşık 3,5 kat fazla olduğu görülmüş ve yüzey pürüzlülüğünün artmasının filtrasyon alanını artırıp membranın geçirgenliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Membran boşlukları açısından fotokatalitik katkılı polisülfon membranların katkısız polisülfon membrana kıyasla ortalama gözenek büyüklüğünün, gözeneklilik oranının ve membran kalınlıklarının daha büyük olduğu anlaşılmıştır. En yüksek boşluk oranının PSf/ZnO-MnO₂@SiO₂ katkılı membranda olduğu tespit edilmiştir. Ortalama gözenek boyutu açısından üretilen tüm membranların UF tipinde olduğu görülmüştür. Katkılı membranların su akısının UV ışınlarına maruz kaldığında fotokatalitik katkıların etkisiyle arttığı gözlenmiştir. Geçirgenlik açısından en iyi performans PSf/ZnO-MnO₂@SiO₂ katkılı membranda gözlenmiş olup sonrasında PSf/ZnO ve ardından PSf/MnO₂ katkılı membranlarda gözlenmiştir. En düşük performans ise katkısız polisülfon membranda gözlenmiştir. Katkılı membranlarda UV ışığının geçirgenlik performansını önemli ölçüde arttırdığı anlaşılmıştır. Membranın kirlenmemesi açısından da katkılı membranların katkısız membrana kıyasla daha iyi performans gösterdiği anlaşılmıştır.

Kim vd. (2024) yaptıkları çalışmada, elektriksel iletken membranların kirlenme kontrolüne yönelik mekanizmaları sistematik olarak açıklayarak, elektrokimyasal oksidasyon ve indirgeme, elektrostatik etkileşimler ve elektroliz olarak kategorize etmişlerdir. Çalışmada, iletken membranın etkinliğinin artırılması için membran kirliliğinin kontrolünde kirleticinin fizikokimyasal özelliklerinin yanında elektrokimyasal olgulara da önem verilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca membran modifikasyon malzemesinin seçiminin çok önemli olduğunu ve iyi modifiye edilmiş malzemelerin yüksek elektriksel iletkenlik gösterdiğini ve hedef kirleticilere karşı yüksek elektrokimyasal reaktivite gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Xie vd. (2024) yaptıkları çalışmada, yüksek elektro iletken ve yapısal stabil polipropilen/ karbon nanotüp (PP/CNT) temelli membran üretmiştir. PP/CNT membranın katkısız CNT membrana göre 3,4 kat ve polyvinil alkol/CNT membrana göre ise 5 kat yüksek elektrik iletkenliğine sahip olduğu görülmüştür. Yapısal stabilitinin ise saf CNT membrana göre daha üstün olduğu ve PVA/CNT ile rekabet edebildiği görülmüştür. Yapısal stabilite tespiti için 120 W değeri ile 10 dakika boyunca ultrasonik şoka maruz kalan CNT tabakası neredeyse tamamen soyulmuş ve su içinde yeniden dağılmıştır ve suyun rengi siyaha dönmüştür. Buna karşın PP/CNT membran yapısal stabilitesini korumuş ve membran yüzeyinde hata gözlenmemiştir. Ayrıca hazırlanan PP/CNT membranlarının stabilitesi, elektropolimerizasyon reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte giderek artmıştır. Nano çizik test sonuçlarına göre CNT membranlarının yüzeyinde yırtılma gözlemlenmiş iken PP/CNT membranlarda ise hasar oluşmamıştır. Çalışmada değişen PP oranlarına göre oluşturulan PP_x/CNT membranlar ile CNT membran ve PVA/CNT membran karşılaştırılmış ve elektriksel iletkenliğin CNT membranın 3-3,7 katı PVA/CNT membranın ise 4,3-5,5 katı yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında yapısal stabiliteler, iletkenlik değerleri, gözenek boyutu ve akı değerleri PP₁₀/CNT, PP₂₀/CNT, PP₃₀/CNT, PP₄₀/CNT, PP₅₀/CNT ve PP₆₀/CNT için analiz edilmiş ve sonuç olarak PP₅₀/CNT nin üstün stabilite, iletkenlik, gözenek boyutu ve akıya sahip olduğu bulunmuştur. Son olarak PP/CNT membranlara negatif voltaj uygulanmasının akı düşüşünü etkin şekilde azaltmak için tercih edilen metot olduğu ifade edilmiştir.

4. MATERYAL METOD

4.1. Kullanılan kimyasal malzemeler ve cihazlar

Tez çalışması kapsamında katkısız ve Gr katkılı PSf kompozit membranların hazırlanması için döküm çözeltisinde, polimer malzeme olarak PSf (molekül ağırlığı 35.000 g/mol), gözenek oluşturucu olarak Polietilen glikol (PEG1500) ve çözücü olarak N-metil-2-pirolidon (NMP %99,5) kullanıldı.

Gr nanopartiküller kullanılarak modifiye edilmiş PSf temelli kompozit membran hazırlanmasında tanecik boyutu 500 nm olan grafen nanopartiküller %0,5 ve %5,0 oranlarında kullanıldı. Membranların kirlenme özellikleri ve kirlenme türlerini belirlemede kirletici olarak BSA (bovin serum albümin), organik kirletici olarak hümitik asit, inorganik kirletici olarak Cd²⁺ kullanıldı.

Yüzey morfolojisi ile membranların kesit görüntülerini incelemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM), membranların kimyasal fonksiyonel gruplarını belirlemek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), membranların ve katkı maddelerinin kristal yapılarını belirlemek için X ışını kırılımı analizi (XRD), temas açısı ve iletkenlik ölçümleri yapıldı. Hazırlanan PSf esaslı tüm membranların iletkenlik ölçümleri 4 noktalı iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Membranların kirlenme ve kirlenme kontrolü süreçlerinde dikey akış filtrasyon tekniği ve elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon teknikleri kullanılmıştır. Elektriksel kirlenme kontrolü çalışmaları kapsamında elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon hücresi tasarlanmıştır.

4.2. Membranların hazırlanması

Tez çalışması kapsamında katkısız ve Gr katkılı olmak üzere iki çeşit PSf kompozit membran faz dönüşüm tekniği kullanılarak hazırlandı.

4.2.1. PSf esaslı katkısız membran hazırlanması

PSf esaslı katkısız membran hazırlamak için polimer (PSf), gözenek oluşturucu (PEG1500) ve çözücü (NMP) kullanıldı. Elde edilen homojen döküm çözeltisi, cam tabaka üzerine dökülerek 200 µm kalınlığında kesme bıçağı ile ince film tabakası şeklinde kesildi. Kesilen tabakalar 25°C'de saf su banyosuna daldırılarak 30 dakika bekletildi ve PSf esaslı katkısız membranlar elde edildi. Elde edilen membranlar kullanım öncesinde, solventin tamamen uzaklaştırılması için en az bir gün saf suda bekletildi.

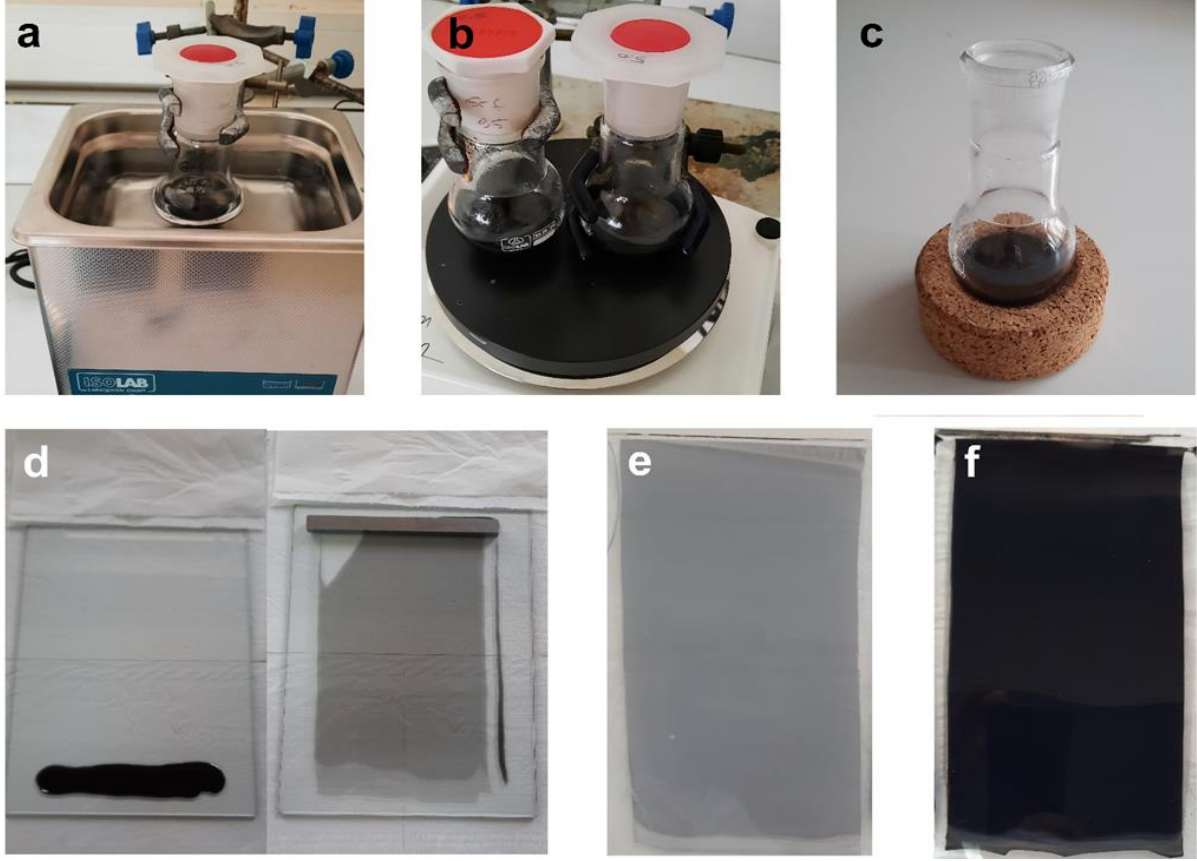
4.2.2. PSf esaslı Gr katkılı membran hazırlanması

Gr katkılı membranların üretimi için polimer olarak polisülfon (PSf), gözenek oluşturucu olarak %2 oranında polietilen glikol (PEG1500), çözücü olarak N-metil prolidon (NMP) ve Gr kullanıldı. (Grafen katkı miktarı çözelti bileşimindeki PSf miktarına göre %0,5 ve %5 oranlarında hesaplanarak belirlendi.) Grafen nanopartiküllerin çözelti içerisinde homojen olarak dağılması ve daha küçük parçacıklara ayrılarak yığılmaları önlemek için 30 dakika ultrasonik su banyosunda bekletildi. Ultrasonik su banyosundan alınan çözelti içerisine PEG1500 eklenerek manyetik karıştırıcıda 300-500 rpm’de 50°C’de 6 saat boyunca karıştırıldı. Çözelti üzerine PSf eklenerek 50°C’de 12 saat boyunca karıştırılarak homojen döküm çözeltisi hazırlandı.

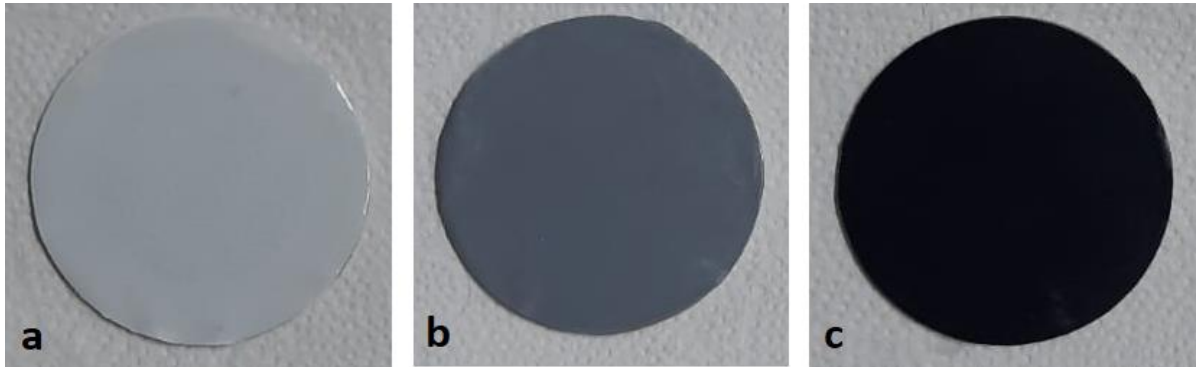
Değişen oranlarda Gr nanopartikülleri kullanılarak hazırlanan döküm çözeltilerinde aynı işlem basamakları uygulandı. Homojen döküm çözeltileri 20 cm x 20 cm ölçülerindeki cam tabaka üzerine dökülerek 200 µm kalınlığında kesme bıçağı ile ince film tabakası şeklinde kesildi. Kesilen tabakalar 25°C’de saf suyla doldurulan su banyosuna daldırılarak 30 dakika bekletildi ve PSf esaslı Gr katkılı membranlar elde edildi. Elde edilen membran saf su içinde birkaç defa yıkandıktan sonra filtrasyon ve karakterizasyon testleri yapılana kadar saf su banyosunda bekletildi.

Tablo 4.1. PSf esaslı ve Gr katkılı membran döküm çözeltilerinin bileşim oranları

Membran	PSf (%)	PEG1500 (%)	NMP (%)	Gr (%)
PSf-0	18	2	80	–
PSf-0,5 Gr	18	2	80	0,5
PSf-5,0 Gr	18	2	80	5



Şekil 4.1. PSf esaslı döküm çözeltilerinin ve membranların hazırlanma basamakları (a: Gr katkısının çözücü içerisinde ultrasonikasyon ile dağıtılması, b: PSf ve diğer katkı maddelerini içeren döküm çözeltilerinin karıştırılması, c: karıştırma süreci sonrasında degaz işlemi için bekletme, d: döküm çözeltilerinin cam yüzeye aktarılması ve cam yüzeyde film oluşturulması, e: koagülasyon sürecinde %0,5 oranında Gr içeren membran yapısının oluşması, f: koagülasyon sürecinde %5,0 oranında Gr içeren membran yapısının oluşması).



Şekil 4.2. PSf temelli membranlara ait görüntüler (a: Gr katkısı içermeyen PSf membran, b: %0,5 oranında Gr içeren PSf membran, c: %5,0 oranında Gr içeren PSf membran).

4.3. Membranların karakterizasyon yöntemleri

Faz dönüşüm tekniği kullanılarak hazırlanan membranların fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemek amacı ile SEM, FTIR XRD, iletkenlik ve temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Hazırlanan membranların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi, gözenek boyutunun ve kalınlığının ölçülmesi için membranların yüzey ve enine kesit SEM görüntüleri incelendi.

SEM'de iyi görüntüler elde etmek için membranlar platin ile kaplanarak 1.000X, 5.000X ve 20.000X büyütme oranlarında yüzey ve enine kesit görüntüleri elde edilmiştir.

4.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi tekniği ile elde edilen pikler yorumlanarak hazırlanan membranın yapısındaki kimyasal bileşikler, fonksiyonel gruplar ve moleküler bağların belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

4.3.3. X-ışını kırınımı (XRD)

Grafenin membran içerisinde varlığını belirlemek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizi incelendiğinde, 2θ $26,5^\circ$ 'de Gr yapısı için spesifik olan bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür (Chieng vd., 2012: 10922). Belirgin şekilde görülen bu pik membran yapısına Gr katkısının yerleştiğini doğrulamıştır.

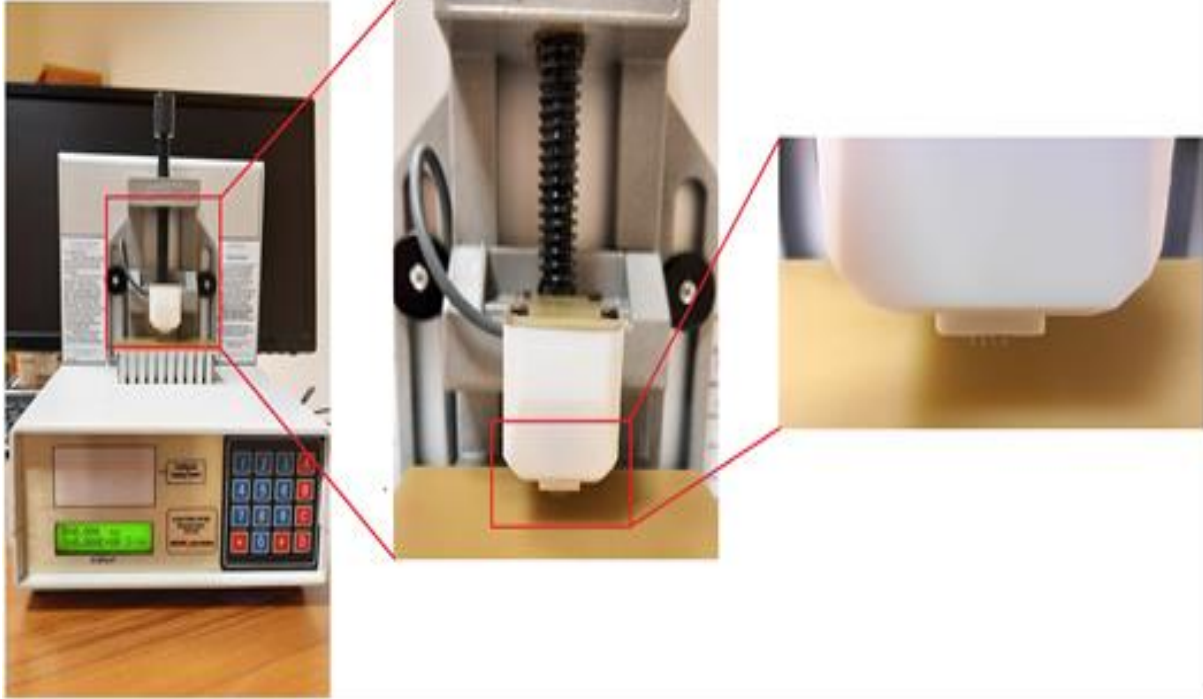
4.3.4. Su temas açısı

Temas açısı ölçümleri, katkısız ve Gr katkılı PSf membranların yüzey özelliklerini karakterize etmek, yüzey su severlikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçüsü, yüzeyin pürüzlülüğüne, kimyasal bileşimindeki heterojenliğe, yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik olmasına ve adsorpsiyona bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. (Giridhar vd., 2017: 174). Katı yüzey hidrofobik ise temas açısı 90 dereceden büyük, katı yüzey hidrofilik ise 90 dereceden küçük olarak gözlenmiştir (Giridhar vd., 2017: 181).

4.3.5. İletkenlik

Hazırlanan PSf esaslı tüm membranların iletkenlik ölçümleri, Şekil 4.3'te gösterilen 4 noktalı iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemin yapısı gereği ölçümler çok küçük lokal bölgelerden alındığından değişkenlik gösterebildiğinden membran yüzeyinin

farklı bölgelerinden ölçülen en az 10 değerin ortalaması alınarak iletkenlik verileri elde edilmiştir.



Şekil 4.3. 4 Noktalı iletkenlik ölçer cihazı

4.4. Membranların performans göstergeleri

4.4.1. Su tutma

Membranların su tutma oranları, su ile dengeye ulaşmış belirli yüzey alanına sahip membran örneklerinin tamamen kurutulmuş ıslak ve kuru ağırlıklarının farkının kuru ağırlığa oranından hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Su tutma} = \frac{W_i - W_k}{W_k} \times 100 \quad (4.1)$$

Denklemden; W_i : Membranın ıslak ağırlığı, W_k : Membranın kuru ağırlığı.

4.4.2. Gözeneklilik

Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon proseslerinde kullanılan gözenekli membranlarda gözenek çapları 2 nm ile 10 μm arasındadır. Mikrofiltrasyon membranlarda gözeneklilik membran boyunca görülmektedir ve membran direnci toplam membran kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Ultrafiltrasyon membranlar ise genellikle asimetric yapıya sahiptir ve membran direnci membranın üst kısmında oluşmaktadır (Koyuncu, 2018: 115). Membran ıslak kuru

ağırlık verileri ile birlikte membran hacmi ve kullanılan suyun yoğunluğu da kullanarak membranlara ait % Gözeneklilik değerleri hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Gözeneklilik} = \frac{W_l - W_k}{d_{su} \cdot V} \times 100 \quad (4.2)$$

Denklemden; W_l , W_k : Islak ve kuru membran ağırlıkları, d_{su} : Kullanılan suyun yoğunluğu, V : Membran hacmi.

4.4.3. Akı

Membran yüzey kirlenme hızı, birim zamanda membranın etkin çalışma alanının metrekaresi başına ölçülen akı hızının bir fonksiyonudur. Akı hızı ne kadar düşük olursa, kirlenme oranı o kadar düşük olur. Daha yüksek filtrasyon akısı ile kirlenmeler gözenekler yönünde daha fazla sürüklenir ve bu durum membran yüzeyinin üstünde bir kek tabakasının oluşması ile sonuçlanır (Saleh ve Gupta, 2016: 15). Membranın kirlenme önleyici özellikleri iki parametre yardımıyla ölçülmektedir. Bunlar akı geri kazanım oranı (FRR) ve akı azalma oranıdır (FDR). FRR geri dönüşümsüz membran kirlenmesi ile ilgilidir ve bovin serum albümin deneylerinden sonraki saf su akısının, deneylerden önceki saf su akısına oranı olarak ifade edilir (Mrimoy, 2015: 5).

Membranlarda filtrasyon direkt (dead-end) ve çapraz akış (cross-flow) filtrasyonu olmak üzere iki türdür. Çapraz akış filtrasyonunda besleme suyu membrana teğet olacak şekilde pompalanır. Burada temiz su membrandan geçerken süzölemeyen su devirdaim ederek başka besleme suları ile birleşir. Direkt filtrasyonda ise tüm besleme suyu membrandan geçmektedir. Bu nedenle suyun geri kazanım oranı %100 dür ve suyun küçük bir kısmı (%5-15) periyodik olarak sistemin geri yıkanması için kullanılmaktadır. Direkt filtrasyon için gerekli olan enerji, çapraz akış filtrasyonu için gerekli olan enerjiden daha azdır (Li vd., 2008: 141).

Membran geçirgenliğinin zamanla azalmasına akı düşüşü denir. Akı düşüşü, filtrasyon işlemi sırasında meydana gelen çeşitli olaylardan kaynaklanır. Bunlar besleme suyu karakterizasyonu, iyon seviyeleri, potansiyel kirlenmeler olabilir. Genel olarak, akı düşüşü, itici güçteki bir azalma ve dirençteki bir artıştan kaynaklanmaktadır (Saleh ve Gupta, 2016: 42). UF’de, düşük moleküler ağırlıklı çözünenlerin veya makro moleküllerin filtrasyonu özel bir problemdir. Bu çözünen maddeler geçirgenlik akışı ile membran yüzeyine doğru taşındığında, çözücü molekülleri membrandan geçer ancak daha büyük çözünenler dışlanır ve membran yüzeyinde tutulur. Bazen, membran duvarının yakınındaki bu moleküllerin derişimi, yığın çözümlerinin 20-50 katına ulaşabilir. Membranda biriken bu kadar yüksek miktarda malzeme, membrandan çözücü akışını engeller ve sistemin etkili transmembran basıncını (TMP)

azaltarak bir osmotik basınç oluşturur. Akı kaybı, beslemeyi saf çözücü akışıyla değiştirerek tamamen geri kazanılabilmektedir (Shi vd., 2014: 122).

4.4.4. Geçirgenlik

Geçirgenlik sabit basınç altında birim zamanda membrandan geçen sıvı hacmi olarak tanımlanmaktadır. Membran kalınlığı, malzemesi, gözeneklerin dağılımı ve boyutu, hidrofilitik özellikleri geçirgenliği etkileyen özelliklerin bazılarıdır. Membranın gözenekliliğinin ve gözenek boyutunun artması geçirgenliği artırırken seçiciliğin azalmasına sebep olmaktadır (Dadashov, 2021: 19).

$$G = \frac{Q}{A \cdot \Delta t \cdot P} \text{ ile gösterilir.} \quad (4.3)$$

Denklemde; G: Geçirgenlik (L/m².sa. bar), Q: Belli sürede toplanan su miktarı (L), A: Membran yüzey alanı (m²), Δt: Numune alma süresi (sa), P: Basınç (bar).

4.4.5. Gözenek yarıçapı

Gözenek yarıçapı belirlenmesinde Guerout-Elford-Ferry eşitliğine göre;

$$r_m = \sqrt{\frac{(2,9-1,75 \varepsilon) \times 8 \eta l Q}{\varepsilon X A \times \Delta P}} \quad (4.4)$$

Denklemde; r_m: Membranın ortalama gözenek yarıçapı (m), ε: Membrana ait gözeneklilik değeri, η: Suyun 25°C sıcaklıktaki viskozitesi (8,90x10⁻⁴ Pa. s), l: Membran kalınlığı (m), Q: Suyun akış hızı (m³/s), A: Membran etkin çalışma alanı (m²), ΔP: Çalışma basıncı (Pa).

4.4.6. Dışlama

0 ile 1 arasında boyutsuz bir büyüklüğe sahip olan ve D ile gösterilen giderme verimi için D değerinin 0 olması çözünmüş bütün maddelerin membrandan geçtiğini, değer 1 olması ise hiçbir maddenin membrandan geçemediğinin göstergesidir. Membran sisteminde gözlenen ve gerçek dışlama oranı olmak üzere iki çeşit oran bulunmaktadır (Koyuncu, 2018: 138).

$$(\%) D = \left(1 - \frac{C_s}{C_b}\right) \times 100 \quad (4.5)$$

Denklemde; D: Gözlenen dışlama oranı, C_s: Süzüntü derişimi, C_b: Besleme derişimi.

4.4.7. Molekül ağırlığı dışlama sınırı (MWCO)

UF membranları daha çok makromolekül vb. yapıları dışlama amacı ile hazırlanan ayırma materyalleridir. UF membranlarının dışlama süreçlerinde boyutsal dışlama etkindir. Makromolekül yapılarının boyutları ise genel olarak molekül ağırlıkları ile karakterize edilir.

Çözünmüş bir yapının %90'ının membran tarafında dışlanabildiği moleküler ağırlık (Da), molekül ağırlığı dışlama sınırı (MWCO) olarak tanımlanır ve bu özellik membranların dışlama özelliklerinin karakterizasyonu ve karşılaştırılması için kullanılır. (Cui, 2010: 5).

Membran üreticileri UF membranlarının dışlama oranını tanımlamak için iki farklı yaklaşım tercih etmektedirler. Bazı üreticiler, gözenek boyutları 0,01 – 0,04 µm aralığında olan MF membranlarına benzer bir gözenek boyutu sınıflandırması kullanmaktadırlar. Diğer üreticiler ise membranda tutulan maddenin moleküler ağırlığına bağlı olarak bir sınıflandırma yapmaktadırlar. Bu sınıflandırma molekül ağırlığı engelleme sınırı (MWCO) veya nominal moleküler engelleme sınırı olarak adlandırılmıştır. MWCO değeri, UF membranında %90 giderime veriminin olduğu moleküler ağırlığa denk gelmektedir (Koyuncu, 2018: 239).

4.4.8. Membranların kirlenme kontrolü

Kirletici olarak BSA (500 ppm), HA (50 ppm) ve Cd²⁺ iyonu (1000 ppm) kullanılarak kirlenme çalışmaları ve kirlenme türü hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Membranın saf su ile sabit akı (A₀) değeri elde edilene kadar sıkıştırılarak, belirli derişimlerdeki çözeltiler besleme çözeltisi olarak kullanılmış ve dikey akış filtrasyon hücresi ile belirli bir basınç altında 60 dakika filtrasyon gerçekleştirilerek bu süreçteki akı (A₁) değeri kaydedilmiştir. Membranlar 30 dakika saf su içerisinde bekletilerek dikey akış filtrasyon hücresinde saf su akı performansı belirlenmiştir (A₂).

$$A = \frac{V}{Sxt} \quad (4.6)$$

Denklemden; V: İncelenen filtrasyon koşullarındaki permeat hacmi (L), S: Membran etkin yüzey alanı (m²), t: Filtrasyon süresi saat (h)

Bu veriler yardımıyla akı değerleri A_0 , A_1 , A_2 değerleri ($L/m^2.h$) olarak hesaplanmıştır.

$$A_{GO} (\%) = \frac{A_2}{A_0} \times 100 \quad (4.7)$$

$$T_{KO} (\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (4.8)$$

$$R_{KO} (\%) = \frac{A_2 - A_1}{A_0} \times 100 \quad (4.9)$$

$$Z_{KO} (\%) = \frac{A_0 - A_2}{A_0} \times 100 \quad (4.10)$$

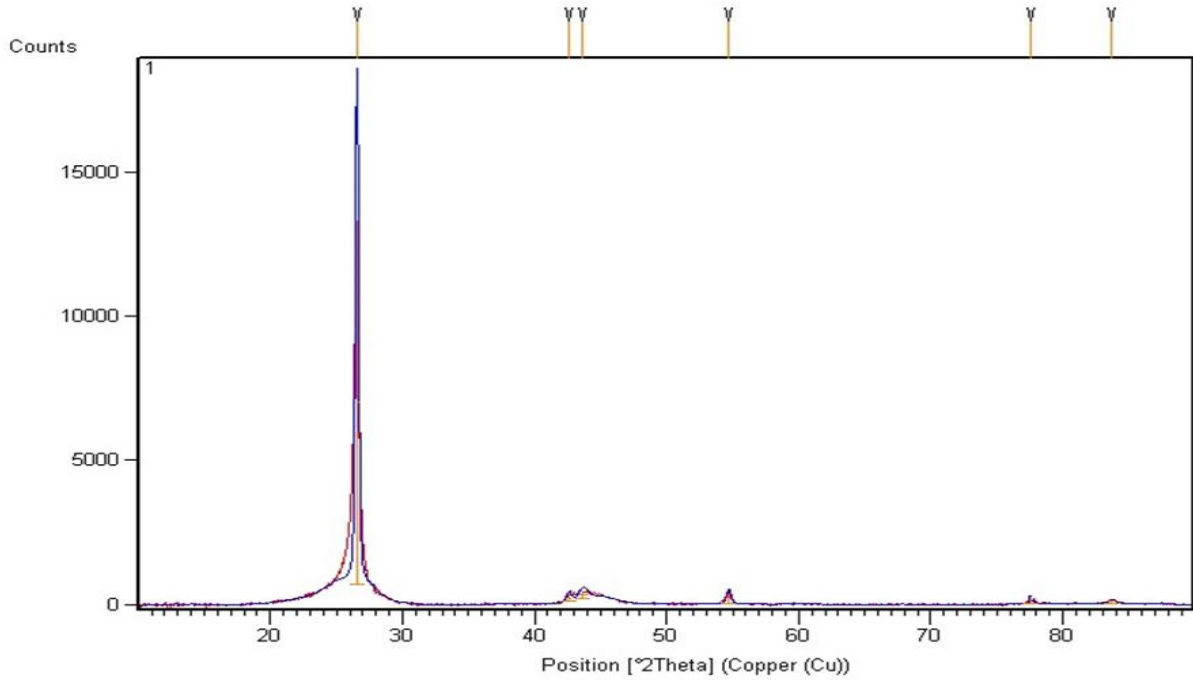
Denklemlerde: A_0 , A_1 , A_2 değerleri kullanılarak akı geri kazanım oranı (A_{GO}), toplam kirlenme oranı (T_{KO}), tersinir kirlenme oranı (R_{KO}) ve tersinmez kirlenme oranı (Z_{KO}) (%) değerleri hesaplanmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

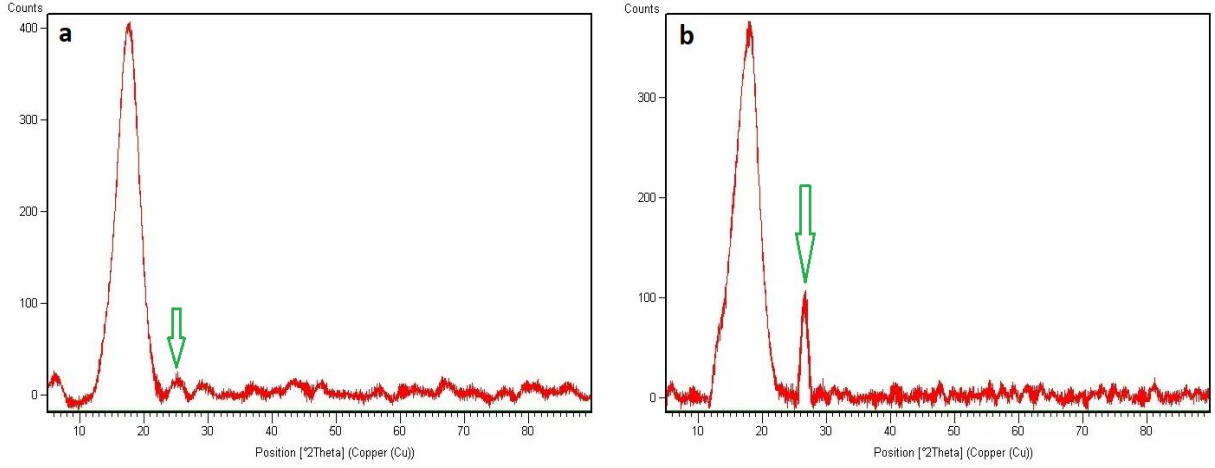
5.1. Katkı maddesi ve membranların karakterizasyonu

5.1.1. XRD analizleri

Şekil 5.1 ve 5.2’de Gr ve Gr katkıli membranlara ait XRD paternleri verilmiştir. Gr katkısının XRD analizi incelendiğinde, 2θ $26,5^\circ$ ’de Gr yapısı için spesifik olan belirgin bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür (Chieng vd., 2012: 10922). %5 katkı içeren paternde Gr’e ait olduğu bilinen $26,5^\circ$ ’deki pik belirgin şekilde görülmüş ve membran yapısına Gr katkısının yerleştiğini doğrulamıştır. %0,5 katkı oranına sahip membrana ait XRD paterninde ise bu pik görülememiştir. Bu sonucun temel nedeni katkı oranları arasında on kat fark bulunan membranlardan %0,5 katkı oranına sahip membranın düşük katkı oranı nedeni ile sinyallerin gürültüden ayırt edilemez hale gelmesine atfedilmiştir.



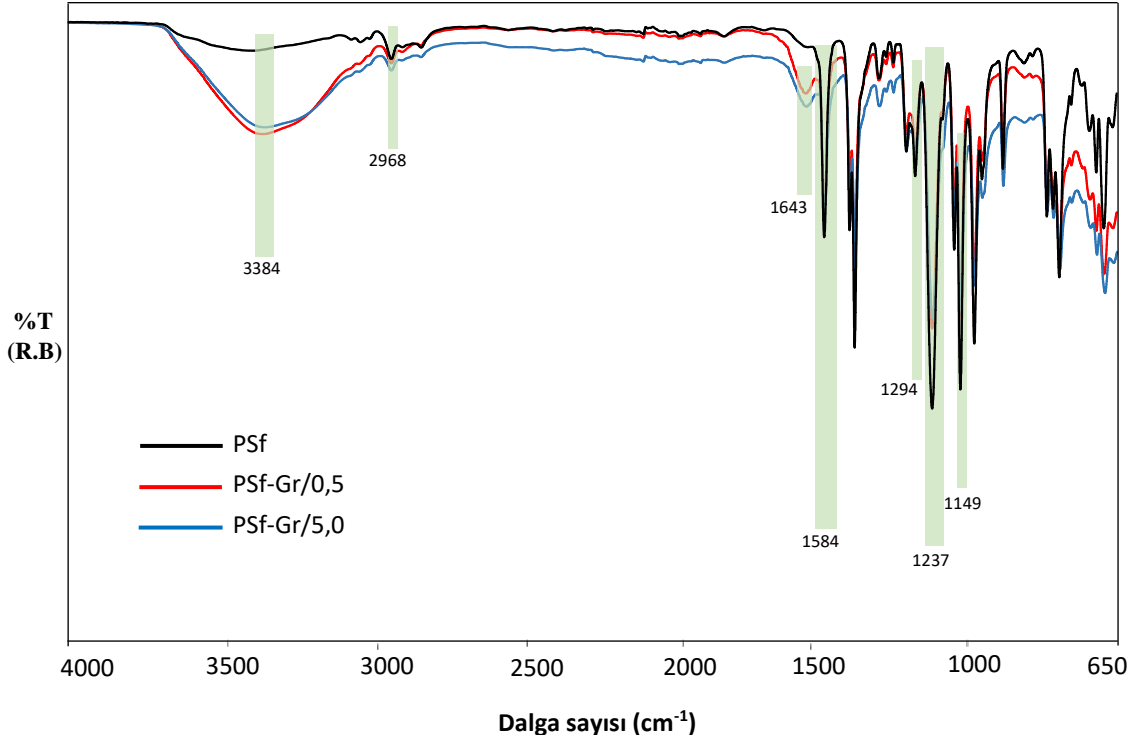
Şekil 5.1. Gr yapısına ait XRD paternleri



Şekil 5.2. PSf esaslı Gr katkılı membran yapılarına ait XRD paternleri (a: %0,5 katkılı, b: %5,0 katkılı)

5.1.2. FTIR analizleri

Hazırlanan membranların fonksiyonel grup incelemeleri FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Grafen katkısı %0,5 ve %5,0 olan membranlara ait spektrumlar incelendiğinde piklerin oldukça benzer olduğu ve PSf yapısına ait spesifik piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durum Gr nanopartiküllerinin PSf yapısı ile kimyasal bağ kurmadan sadece fiziksel etkileşimlerle tutunması nedeniyle PSf yapısına ait bağların titreşimlerinde belirgin bir değişikliğe sebep olamamasına atfedilmiştir (Amaro vd., 2020: 9). PSf yapısına ait spektrumda belirgin olmayan, 1643 ve 3384 cm^{-1} 'de ki piklerin, Gr katkılı membranlara ait spektrumlarda belirgin şekilde ortaya çıkması, Gr katkısının kompozit membranlara gözeneklilik katarak daha yüksek su tutmasını sağladığını göstermektedir. Çünkü bu pikler O-H bağlarının titreşimlerine aittir ve genellikle yapıda hidrofiliklik (su severlik) özelliği hakkında bilgi vermektedir. Spektrumlardaki spesifik pikler incelendiğinde 1149 cm^{-1} ve 1294 cm^{-1} 'de görülen pikler O=S=O gerilme titreşimlerine, 1237 cm^{-1} 'deki pik ise asimetrik C-O-C titreşimlerine atfedilmiştir (Ganesh vd., 2013: 202). 1584 cm^{-1} 'deki spesifik pik halkalı yapıdaki konjuge C=C bağlarına, 2968 cm^{-1} 'deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir (Sarıhan, 2015: 68).

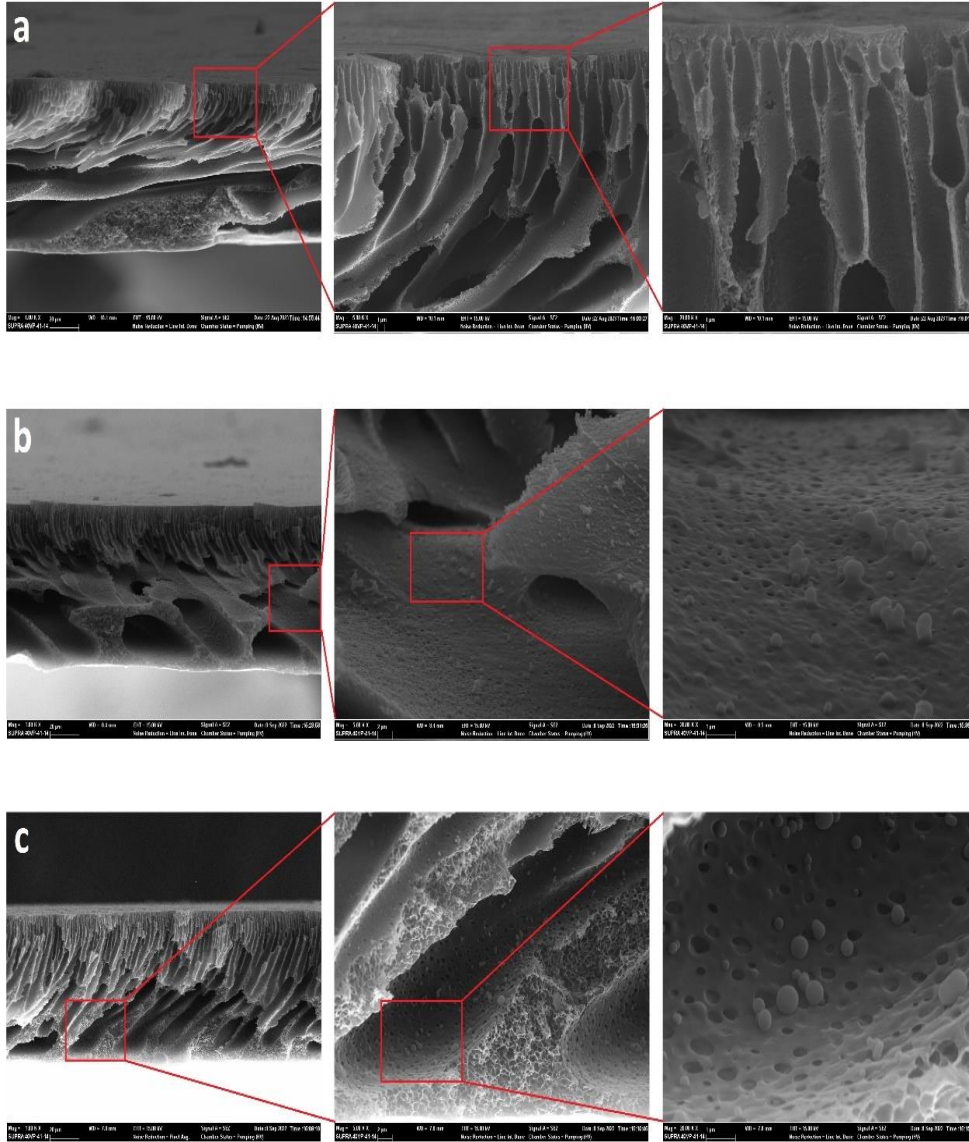


Şekil 5.3. Katkısız ve Gr katkılı PSf membranların FTIR spektrumları

5.1.3. SEM analizleri

Membranların yüzey ve enine kesit morfolojileri, grafenin membran içerisinde homojen dağılımı, membranların kalınlıkları SEM analizleriyle tespit edilmiştir. Katkısız PSf membran ile Gr katkılı membranlara ait görüntüler karşılaştırılarak değişimler incelenmiştir. Katkısız PSf ve grafen katkılı PSf kompozit membranların SEM görüntüleri incelendiğinde grafen katkı oranına göre yüzeyde ve enine kesitte farklılıklar gözlenmiştir. PSf esaslı membranlara ait farklı büyütme oranlarındaki (1.000X, 5.000X ve 20.000X) enine kesit SEM görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde membranların üst yüzeylerinin yoğun olduğu, orta tabakalarının parmaksı gözenekler içerdiği, alt tabakanın büyük gözeneklere sahip asimetric membran yapısında oldukları görülmüştür. Grafen katkısıyla gözenekler parmaksı yapılara dönüşmüştür. Özellikle %5 Gr katkılı membrana ait enine kesit SEM görüntüsünde belirgin şekilde membranın tüm enine kesitini kapsayan parmaksı yapıların varlığı görülmüştür. %5,0 Gr içeren membranda yüksek oranda parmaksı gözenek oluşumu faz dönüşüm hızınının daha yüksek olduğunun göstergesidir (Hoıda vd., 2015: 27). Bu durum, faz dönüşümü sırasında Gr nanopartiküllerin hareketliliklerinin yapı içerisinde nano gözenekler oluşturarak membranın üst yüzeyinden suyun difüzyonunun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamasına atfedilmiştir (Sarıhan, 2015: 87). Yüksek oranda Gr içeren membranın daha yüksek gözenekliliğe sahip olması SEM verileri ve hızlı faz dönüşümü sürecinin sonucu ile desteklenmiştir.

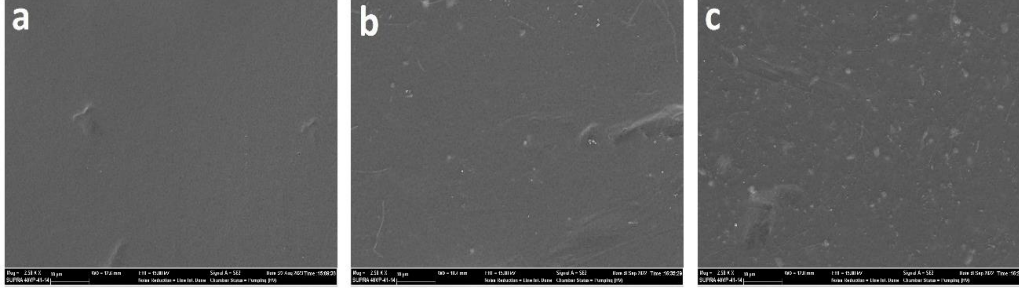
Enine kesit SEM görüntülerinde yüksek oranda Gr içeren membranda beklendiği gibi nanopartiküllerin daha belirgin şekilde görüldüğü ve bu nanopartiküllerin oluşturduğu nano gözeneklerin varlığı dikkat çekmiştir. Dikkat çekici bir diğer bulgu ise nanopartiküllerin yapı içerisinde iyi bir şekilde dağılmış olmaları ve topklanmalarının olmamasıdır. Partikül boyutları incelendiğinde ortalama olarak 400-500 nm arasında olduğu görülmüştür. Ayrıca membran kalınlıklarının %0,5 ve %5,0 oranında Gr içeren membranlar için sırası ile ortalama 82 nm ve 75 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.4. PSf esaslı membranlara ait enine kesit SEM görüntüleri (a: %0 Gr katkılı, b: %0,5 Gr katkılı, c: %5,0 Gr katkılı).

Katkısız PSf ve grafen katkılı PSf membranların aynı büyütme oranında çekilen yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde membranın

yüzeyinin makro gözenekler içermeyen, nispeten yoğun ve düz yapıda olduğu, Gr katkıli membranlarda nanopartiküllerin yüzeyde topaklanma olmadan dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.5. PSf temelli membranlara ait yüzey SEM görüntüleri (a: %0 Gr katkıli, b: %0,5 Gr katkıli, c: %5,0 Gr katkıli)

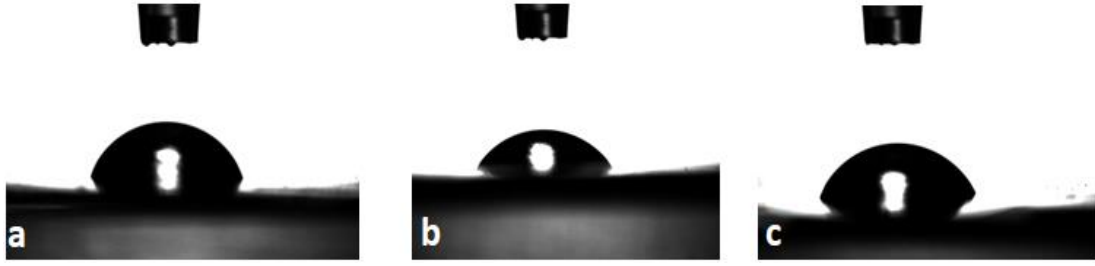
5.1.4. Temas açısı analizleri

Membranların yüzey su severlikleri hakkında bilgi sahibi olabilmek amacı ile temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen temas açıları ve ilgili veriler ve görüntüler sırasıyla Tablo 5.1 ve Şekil 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.1. Membranların temas açıları

Membran	PSf	PSf- 0,5 Gr	PSf- 5,0 Gr
Temas açısı (°)	71	58	64

Temas açıları ve görüntüleri incelendiğinde grafen katkısı membranın temas açısını azalttığı görülmüştür. Ortaya çıkan temas açısı sonuçları grafen yapısının hidrofobik özelliğine atfedilebilir (Assad vd., 2024: 12). Polisülfon, yapısı gereği hidrofobik yapıdadır dolayısıyla burada temas açısı sonuçlarını asıl etkileyen katkı maddesi ve yapının pürüzlülük özelliğinden kaynaklanmaktadır (Butt vd., 2022: 12). Hidrofobik özellikleri sayesinde grafen nanopartiküllerin membran yüzey su severliklerini azalttığı ve membran yüzeyinde damlanın yayılmasının engellediği öngörülmektedir. %5 gibi yüksek oranda katkı kullanımında geçirgenlik verilerinin daha düşük olması, Gr nanopartiküllerin gözenekleri tıkamasına ve yüzey pürüzlülüğünü artırarak temas açısını düşürmesi sonucunu destekler niteliktedir.



Şekil 5.6. PSf esaslı membranların temas açısı görüntüleri (a: %0 Gr katkılı, b: %0,5 Gr katkılı, c: %5,0 Gr katkılı).

5.1.5. Membraların iletkenlik ölçümleri

Gr katkılı membranların iletkenlik ölçümleri, 4 noktalı iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Sistemin yapısı gereği ölçümler çok küçük bölgelerden alındığından değişkenlik gösterebilmekte bu nedenle hatayı en aza indirmek amacıyla membran yüzeyinin farklı bölgelerinden ölçülen en az 10 değerın ortalaması alınarak iletkenlik verileri elde edilerek sonuçlar Tablo 5.2’de verilmiştir. Hazırlanan membranların belli bir seviyede iletkenliğe sahip olduğu ve Gr katkısının membranların iletkenliğinde artırıcı etki yaptığı görülmüştür (Xu vd., 2021: 11). İletkenlik ölçüm sonuçları, grafen katkısının PSf membranların iletkenliğinde artırıcı yönde etki yaptığını ve %5 oranında grafen katkısı kullanılarak PSf membranın iletkenliğinin 40 kat artırılabilirdiğini göstermiştir. PSf temelli membranlarda Gr katkısı %0,5 oranından %5,0’a yükselmesiyle birlikte elektriksel iletkenlik artmış elektrik iletkenliği yüksek membranlar elde edilmiştir.

Tablo 5.2. İletkenlik ölçüm sonuçları ve ortalamaları

PSf (x 10 ⁻⁵)	PSf-0,5 Gr (x 10 ⁻⁵)	PSf-5,0 Gr (x 10 ⁻⁵)
0,31	1,6	14,0
0,34	2,4	11,0
0,38	1,4	13,0
0,45	1,8	12,0
0,31	1,7	25,0
0,36	1,4	10,0
0,42	2,2	12,0
0,32	2,2	14,0
0,41	1,1	13,0
0,30	1,7	21,0
Ort. iletkenlik (S/cm) 3,6x10 ⁻⁶	Ort. iletkenlik (S/cm) 1,75x10 ⁻⁵	Ort. iletkenlik (S/cm) 1,45x10 ⁻⁴

İletkenlik ölçüm sonuçları incelendiğinde hazırlanan tüm membranların belli bir seviyede iletkenliğe sahip olduğu ve artan Gr katkısıyla birlikte membranların iletkenliğinin daha da arttığı görülmüştür (Xu vd., 2021: 11). PSf temelli membranlarda Gr katkısı %0,5 oranından %5,0'a yükselmesiyle iletkenlik 8,3 kat artmıştır. Bu durumun temel sebebi yüzey SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi yüksek iletkenliğe sahip Gr nanopartiküllerinin membran içerisinde homojen dağılmasından kaynaklanmaktadır.

5.2. Membranların performans analizleri

5.2.1. Gözeneklilik, su tutma, geçirgenlik, ortalama gözenek yarıçapı çalışmaları

Hazırlanan membranlara ait % gözeneklilik, % su tutma, saf su geçirgenlik ve ortalama gözenek yarıçapı sonuçları Tablo 5.3'te verilmiştir. Denge su içeriği, gözeneklilik ve saf su akışı analizleri membranların hidrofiliğini, gözenekliliğini ve geçirgenliğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.3. Hazırlanan membranların % su tutma, % gözeneklilik ve ortalama gözenek yarıçapı ve saf su geçirgenlik sonuçları

Membran	% Su tutma	% Gözeneklilik	Gözenek yarıçapı (nm)	Geçirgenlik (L/ m ² .h.bar)
PSf	52,9	13,1	32,4	18,4
PSf-0,5 Gr	61,1	14,0	37,9	30,9
PSf-5,0 Gr	53,7	15,9	29,0	23,7

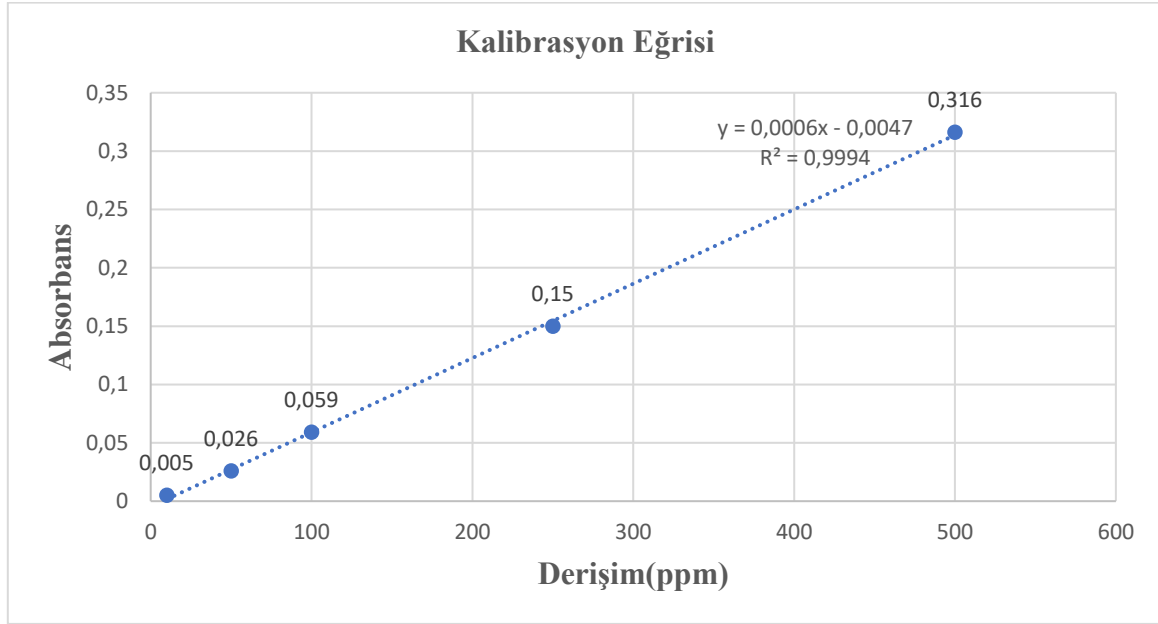
Tablodaki % su tutma ve % gözeneklilik sonuçları incelendiğinde membranlarda su tutma yüzdesine Gr katkı oranının artmasının az da olsa düşürücü etki yaptığı ancak % gözeneklilik oranını artırıcı yönde etkilediği görülmüştür. Katkısız PSf membranın su tuma

yüzdesinin %0,5 Gr katkı içeren membrana göre düşük olması PSf'nin hidrofobik yapısından kaynaklanmaktadır. Gözeneklilik oranındaki artış SEM görüntülerinden elde edilen, yüksek oranda katkı kullanımında daha yüksek gözenekli bir yapı eldesi sonucuyla da paraleldir. Gözenek yarıçapı, membran gözeneklilik ve geçirgenlik verilerinden faydalanılarak, Guerout-Elford-Ferry eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama gözenek yarıçapları incelendiğinde %0,5 Gr katkısının, katkısız membrana göre ortalama gözenek yarıçapında artışa, %5,0 Gr katkısının ise nispeten azalmaya sebep olduğu görülmektedir. Geçirgenlik performanları incelendiğinde ise %0,5 oranında Gr katkısı membran geçirgenlik performansında artırıcı etki yaptığı görüldü. Bu durumun temel sebeplerinin gözeneklilik ve gözenek yarıçapının artması olduğu aynı zamanda da nanopartiküllerin hareketlilikleri sayesinde faz dönüşüm sürecinde oluşan nano gözenekler olduğu düşünülmektedir. Ortalama gözenek yarıçaplarına benzer şekilde artan Gr katkı oranlarıyla geçirgenlik verileri de azalmıştır ve sonuçlar birbirini destekler niteliktedir. Bu durum, %5 gibi oldukça yüksek katkı oranının membran döküm çözeltisinin viskozitesini artırabileceğine ve daha yoğun bir membran morfolojisinin oluşması ile yüksek orandaki katkının gözeneklerin bazılarında kapanmaya sebep olmasına atfedilebilir (Yuan vd., 2018: 9). Yüksek oranda katkı içeren membranlarda daha düşük geçirgenlik performansının gözlemlenmesinin bir diğer sebebi de yüzey su severliğinin artan grafen katkı oranı ile azalması olarak kabul edilebilir. Çünkü membranlarda artan Gr katkı oranı temas açısını artırıcı yönde etkilemiştir.

5.2.2. Molekül ağırlığı dışlama sınırı (MWCO)

Çözünmüş bir yapının %90'ının membran tarafında dışlanabildiği moleküler ağırlık (Da), molekül ağırlığı dışlama sınırı (MWCO) olarak tanımlanır ve bu özellik membranların dışlama özelliklerinin karakterizasyonu ve karşılaştırılması için kullanılır. Hazırlanan membranların MWCO incelemeleri albümin molekülünün dışlanma çalışmalarından faydalanarak gerçekleştirildi. Çalışma kapsamında, ultrafiltrasyon membranları için indikatör bir molekül olan BSA kullanıldı. MWCO çalışmasında temel amaç, hazırlanan membranların MWCO değerlerinin 150.000 Da değerinden daha düşük olduğunun belirlenmesi ve membranların UF seviyesinde arıtım yapabilecek özellikte olduklarının doğrulanmasıdır. Bu amaçla 66000 Da ağırlığa sahip olan BSA için elde edilen dışlama oranından faydalanılarak MWCO değerleri tartışıldı. Dışlama sonrası permeat içerisindeki BSA derişiminin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafiği Grafik 5.1 'de verilmiştir. Membranların MWCO değerleri, bovin serum albümin (BSA) sulu çözeltilerinin dikey akış filtrasyon modülü

kullanılarak 3 bar basınçta 300 rpm karıştırma hızında 30 dakika filtrasyon işlemi sonunda filtrat ve retentat derişimlerinin UV/Vis spektrofotometre incelenmesi ile belirlenmiştir.



Grafik 5.1. BSA dışlama çalışmasında kullanılan kalibrasyon grafiği

Grafikte verilen 0,9994 R^2 değerine sahip kalibrasyon grafiği yeterince hassas derişim belirlemeleri için elverişlidir. Hazırlanan membranlar için elde edilen BSA dışlama %'leri Tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.4. Hazırlanan membranların BSA dışlama oranları (%)

Membran	PSf-Gr/0,5	PSf-Gr/5,0
Dışlama (%R)	95,4	93,1

Tablo 5.4 incelendiğinde, UF membranlarının dışlama performanslarının incelenmesinde standart bir malzeme olan BSA, hazırlanan %0,5 ve %5,0 Gr membranlarda %90'ın üzerinde bir dışlama performansı sergilemiştir. Bu sonuçlar tüm membranların MWCO değerlerinin 66000 Da'dan daha düşük (ortalama 50.000-60.000 Da seviyelerinde) olduğunu göstermekte ve UF membranı olarak kullanılabilir olduklarını doğrulamaktadır.

5.3. Membranların çeşitli kirleticilerle kirletilmesi ve kirlenme özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan membranların kirlenme özelliklerinin belirlenmesinde kirletici olarak bovin serum albümin (BSA), hümik asit (HA) ve kadmiyum iyonu (Cd^{2+}) kullanılmıştır. BSA ile gerçekleştirilen çalışmalarda 500 ppm BSA çözeltisi, HA ile gerçekleştirilen çalışmalarda 50

ppm HA çözeltisi, Cd²⁺ ile gerçekleştirilen çalışmalarda ise Cd (NO₃)₂.4H₂O kullanılarak 500 ppm Cd²⁺ iyonu içeren çözelti hazırlanmıştır.

Saf su ve kirletici içeren çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen filtrasyon süreçlerinden elde edilen verilerden hesaplanan, akı geri kazanım (% A_{GO}), toplam kirlenme (% T_{KO}), tersinir kirlenme (% R_{KO}) ve tersinmez kirlenme (% Z_{KO}) oranları, kirletici türüne göre sırasıyla ile Tablo 5.5, 5.6 ve 5.7' de verilmiştir.

Tablo 5.5. BSA kirlenme çalışma sonuçları

Membran	PSf-0,5 Gr	PSf-5,0 Gr
(% A _{GO})	67	70
(% T _{KO})	44,4	35
(% R _{KO})	11,5	5
(% Z _{KO})	33	30

Tablo 5.6. HA ile kirlenme çalışma sonuçları

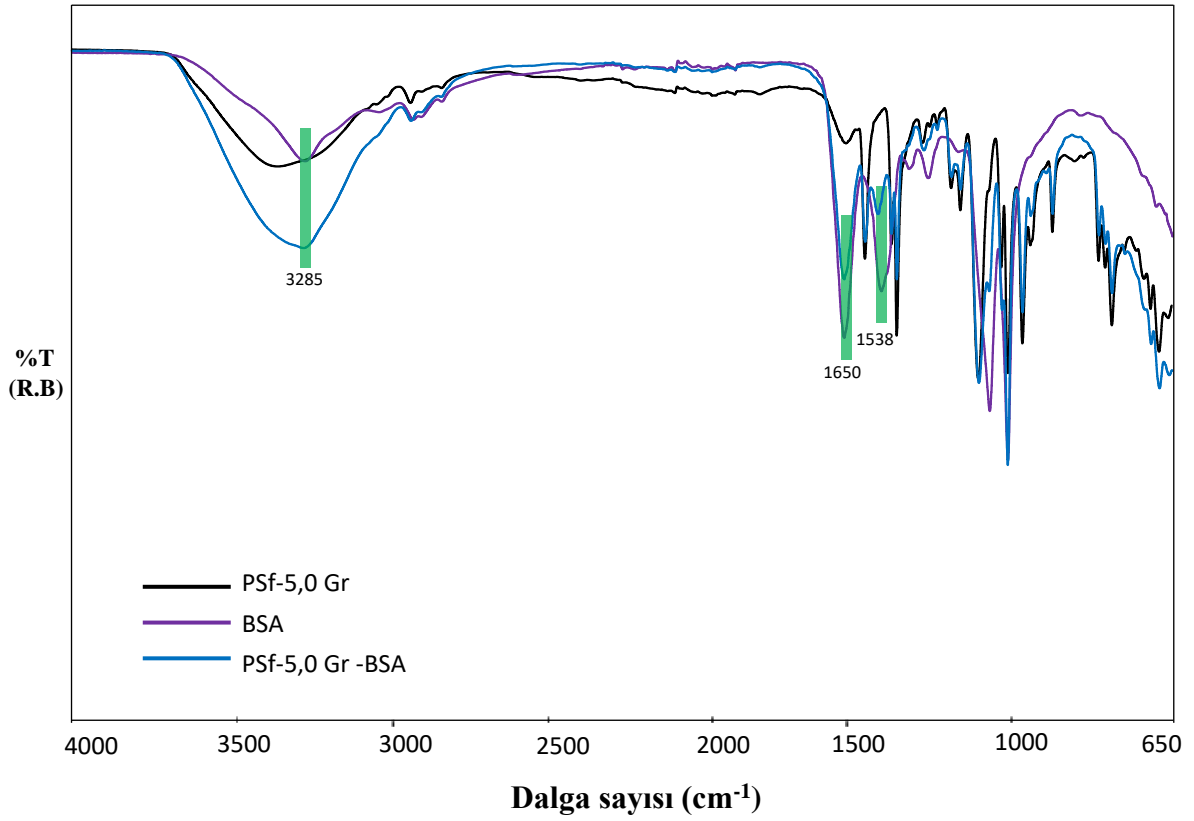
Membran	PSf-0,5 Gr	PSf-5,0 Gr
(% A _{GO})	90,8	86,2
(% T _{KO})	16,7	19
(% R _{KO})	7,5	5,2
(% Z _{KO})	9,2	13,8

Tablo 5.7. Cd²⁺ iyonu ile kirlenme çalışma sonuçları

Membran	PSf-0,5 Gr	PSf-5,0 Gr
(% A _{GO})	92,6	83,3
(% T _{KO})	11,1	19
(% R _{KO})	3,7	2,4
(% Z _{KO})	7,4	16,7

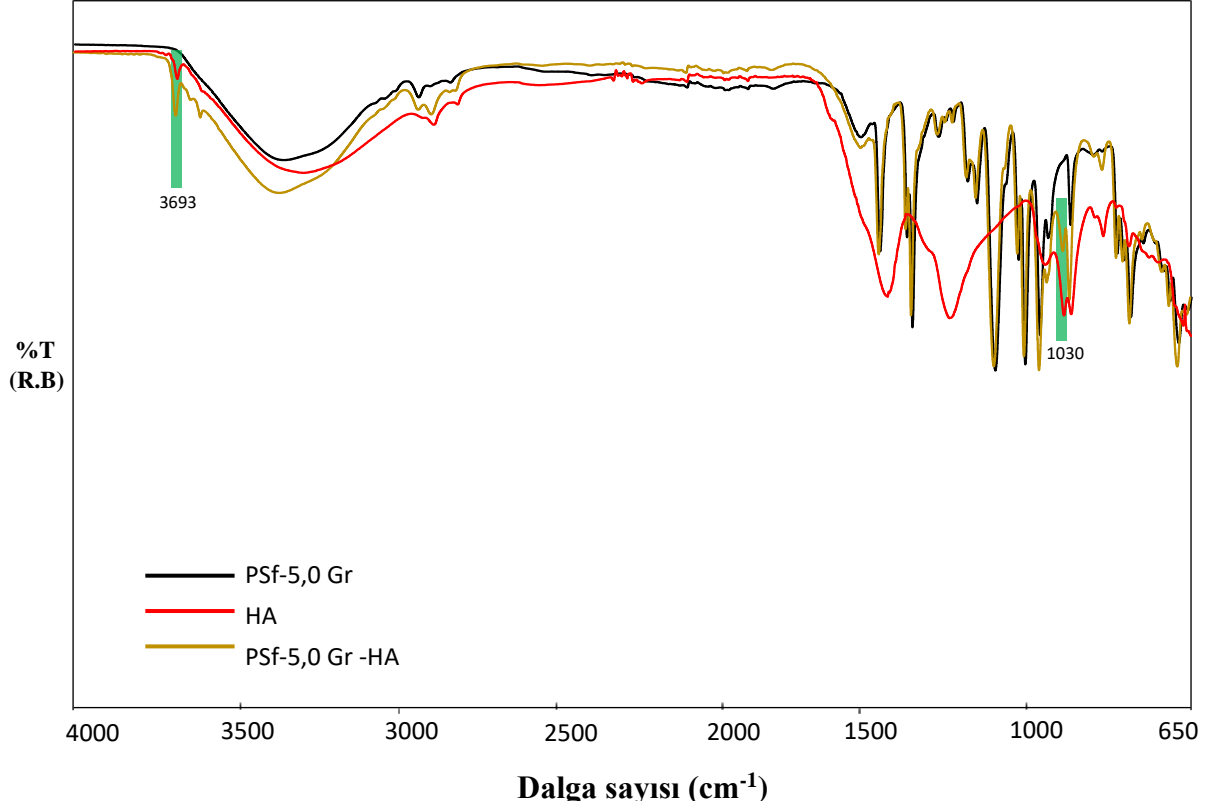
Tablolar incelendiğinde tüm membranlarda kirletici boyutu arttıkça toplam kirlenme oranlarının arttığı, BSA yapısının polisülfon membranda yüksek oranda kirlenmeye sebep olduğu gözlenmiştir. Bu durumun polisülfonun hidrofobik yapısı sebebiyle organik özellikli büyük bir molekül olan BSA ile kuvvetli etkileşim kurabilmesine atfedilmiştir. Kirlenme oranlarına benzer şekilde akı geri kazanım oranları da BSA için daha düşük gözlenmiştir. Kirlenmenin tersinir veya tersinmez olma durumunda ise hem kirletici boyutu hem de yük özelliklerinin etkili olduğu çalışma sonuçlarında görülmüştür. BSA diğer kirleticilere kıyasla çok daha yüksek moleküler boyuta (molekül ağırlığı 66.000 Da) sahip olduğundan filtrasyon sürecinde diğer yapılara göre daha fazla yüzeyde birikme potansiyeline sahiptir. Klasik hidrolik temizleme işleminde yüzeysel kirlilikler tersinir olabilirken yapı içerisindeki kirlenme durumlarının tersinmez özellikte olma potansiyeli daha fazladır. Tüm membranlarda kirletici boyutu küçüldükçe tersinmez kirlenme eğiliminin arttığı görülmektedir. Polisülfon yapısında bulunan kısmi negatif bölgeler ile Cd^{2+} iyonları kuvvetli etkileşimler kurabilmektedir. Aynı zamanda kirlenmenin tersinmez formda oluşmasında grafen katkısının da oldukça etkili olduğu sonuçlarda görülmektedir. Grafen yapısının yüksek yüzey alanı ve yük özellikleri, gözeneklilik gibi özellikleri ile birçok organik, inorganik yapı ile kuvvetli etkileşimler kurma yeteneği vardır (Chandran, vd., 2023: 30). Özellikle Cd^{2+} iyonunun kirletici olarak kullanıldığı çalışmalarda artan grafen katkı oranı tersinmez kirlenme oranını belirgin şekilde arttırmıştır.

Çeşitli kirleticilerle kirlenmiş membranlara ait FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri incelenerek membran yapısıyla etkileşerek membrana tutunan kirleticilerin varlığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla FTIR analizleri için PSf esaslı membranlardan %5 Gr katkılı PSf membran seçildi ve BSA ile kirlenmiş membranlar için analizler gerçekleştirildi. PSf esaslı membranların BSA ile kirlenme sonrasında bazı yeni pikler gözlemlendi ve bu sonuç BSA yapısının membran yapısında var olduğunu gösterdi. Benzer şekilde HA ve Cd^{2+} kirleticileri ile kirlenmiş PSf membran için de FTIR incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlarda kirlenmiş membrana ait spektrumda kirlenmeye ait bulgulara rastlanmazken Cd^{2+} iyonik bir kirletici olduğundan spektrumda farklanma ortaya çıkmaması beklenen bir sonuçtur. HA ile kirlenmiş membrana ait spektrumda kirlenme durumunu destekler şekilde piklere rastlanmıştır.



Şekil 5.7. %5 Gr katkılı PSf membran yapısının BSA ile kirlenme FTIR spektrumları

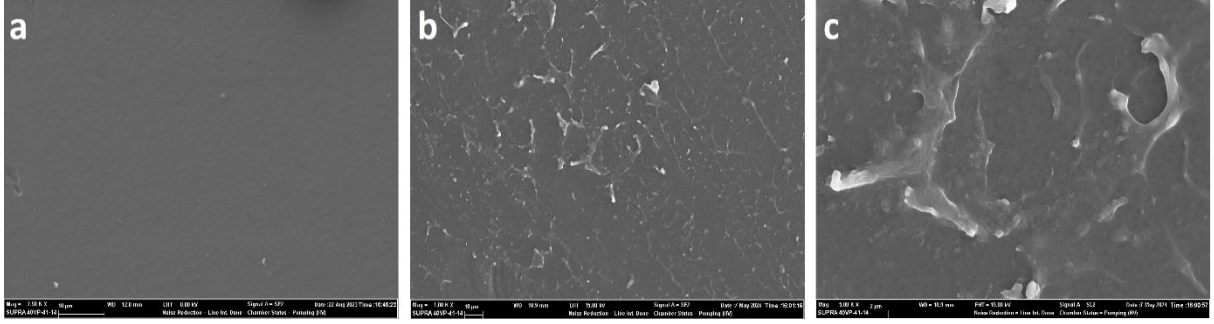
Şekil 5.7’de BSA ile kirlenmiş PSf membrana ait FTIR spektrumu kirlenme öncesi spektrum ve BSA yapısına ait spektrum karşılaştırılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde kirlenme sonrası PSf membrana ait spektrumda 3285 cm^{-1} ’de belirgin bir pik gözlemlendi. Bu pik protein yapısındaki C-N ve N-H gerilme titreşimlerine aittir (Dubeau, vd., 2010: 6). 1650 cm^{-1} ve 1538 cm^{-1} ’de gözlemlenen pikler de BSA yapısı için spesifik piklerdir ve sırasıyla C=O gerilme titreşimlerine ve C-N gerilme ile N-H eğilme titreşimlerine aittir (Nairi vd., 2018: 47). Elde edilen veriler PSf membranın BSA molekülleri ile kirlendiğini doğrular niteliktedir.



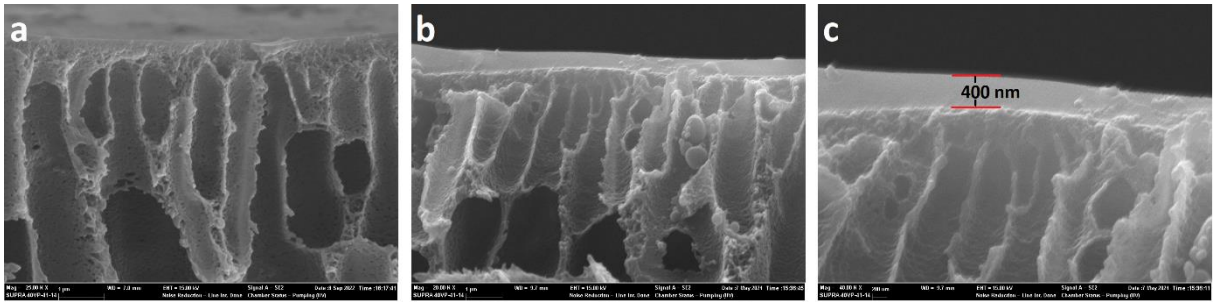
Şekil 5.8. %5 Gr katkılı PSf membran yapısının HA ile kirlenme FTIR spektrumları

Şekil 5.8’de ise HA ile kirlenmiş PSf membrana ait FTIR spektrumu kirlenme öncesi spektrum ve HA yapısına ait spektrum karşılaştırılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde kirlenme sonrası PSf membrana ait spektrumda 3693 cm^{-1} ’de gözlenen spesifik pik hümitik asit sodyum tuzu yapısındaki $-\text{NH}_2$ gerilme titreşimlerine aittir. Benzer şekilde 1030 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pikte C-N gerilme titreşimlerine aittir ve PSf yapısında bulunmazken HA ile kirlenme sonrasında ortaya çıkarak kirlenmenin gerçekleştiğini doğrulamıştır.

FTIR analizlerinin yanı sıra kirlenme sonuçlarının desteklenmesi amacıyla, PSf membranlar için kirlenme çalışmaları sonrasında SEM analizleri gerçekleştirildi. Şekil 5.9 ve 5.10’da sırası ile %5,0 Gr katkılı PSf yapılarına ait (2,5KX büyütme oranında) temiz ve (1KX ve 5KX büyütme oranlarında) BSA ile kirlenmiş yüzey görüntüleri verilmiştir. Görüntüler membran yüzeyinde BSA yapılarının biriktiğini ve yüzeysel bir kirlenmenin (nispeten daha tersinir özellikte) olduğunu doğrulamıştır.



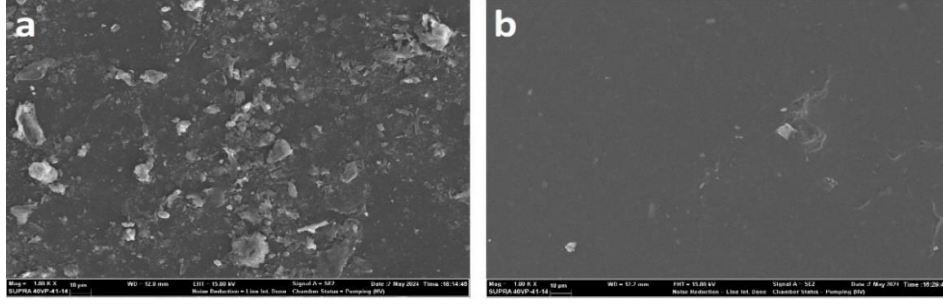
Şekil 5.9. %5 Gr katkılı PSf membran yapısına ait temiz ve BSA ile kirlenmiş membran yüzey SEM görüntüleri (a: temiz membran, b ve c: farklı büyütme oranlarında BSA ile kirlenmiş membran)



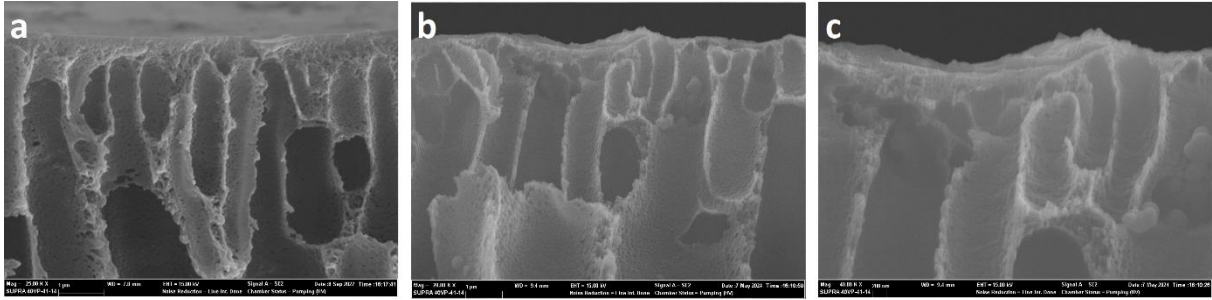
Şekil 5.10. %5 Gr katkılı PSf membran yapısına ait temiz ve BSA ile kirlenmiş membran enine kesit SEM görüntüleri (a: temiz membran 25KX, b: 20KX büyütme oranında ve c: 40KX büyütme oranında BSA ile kirlenmiş membran)

Şekil 5.10’da ise %5,0 Gr katkılı PSf membrana ait (25KX büyütme oranında) temiz ve (20KX ve 40KX büyütme oranlarında) BSA ile kirlenmiş enine kesit görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde 40KX büyütmede membranın dış yüzeyinde 400 nm kalınlığında kirlenme birikmesiyle oluşan kek tabaka oluşmuştur. Yüksek büyütme oranlarında bile gözenekler içerisinde belirgin bir kirlenme görüntüsüne rastlanmamıştır. Bunun muhtemel sebebi membranın BSA için %90 üzerinde dışlama yapabilir özellikte olması ve membran içerisine geçebilen düşük orandaki BSA yapılarının SEM görüntülerinde görüntülenebilecek seviyede birikme durumunun olmamasıdır. Yüzeyde kirlenmenin kek tabaka şeklinde gözlemlenip gözeneklerde gözlenememesi dışlama verileri ile uyumludur. BSA için tersinmez kirlenme oluşma sürecinin membranın, üst tabakasında biriken BSA moleküllerinden kaynaklandığı öngörülmüştür.

Şekil 5.11’de HA ve Cd²⁺ ile kirlenmiş %5,0 Gr katkılı PSf membranlara ait 1KX büyütme oranında yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, HA’nın BSA yapısına benzer şekilde yüzeyde birikerek kirlenme oluşturduğu gözlemlenirken, Cd²⁺ ile kirlenmiş membranın yüzeyinde kirlenmeyi gösteren belirgin bir değişiklik görülemedi.

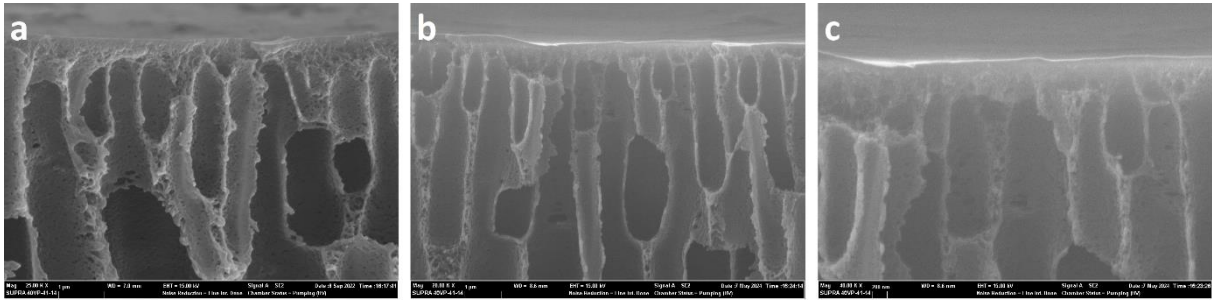


Şekil 5.11. (a) HA ile kirlenmiş ve (b) Cd^{2+} ile kirlenmiş %5 Gr katkılı PSf membran yapılarına ait yüzey sem görüntüleri



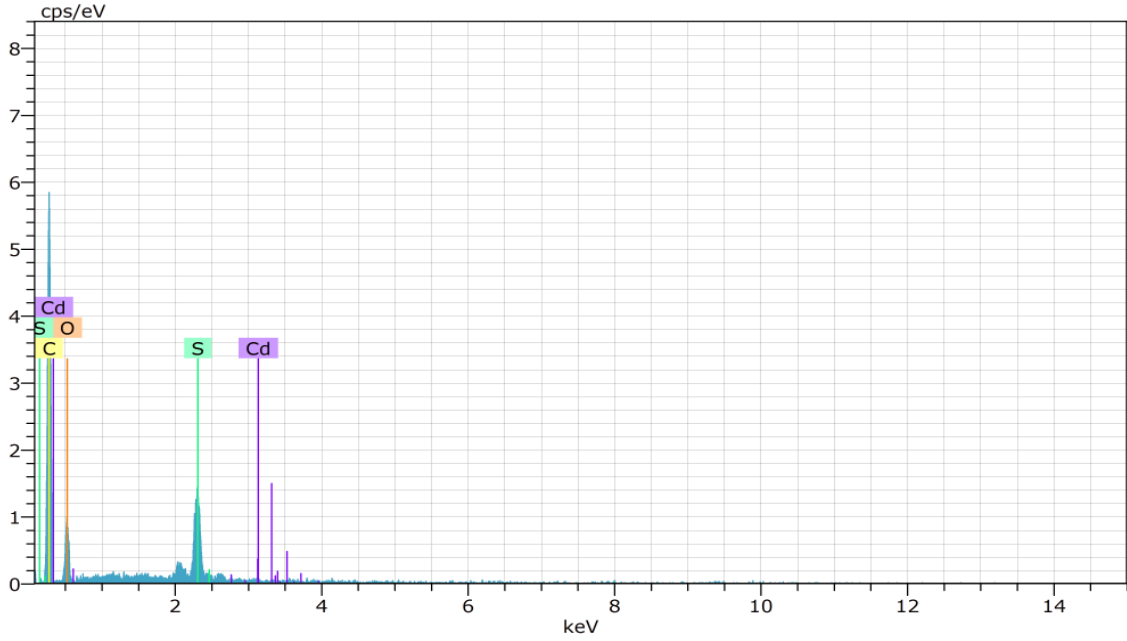
Şekil 5.12. %5 Gr katkılı PSf yapısına ait temiz ve HA ile kirlenmiş membran enine kesit SEM görüntüleri (a: temiz membran, b ve c: farklı büyütme oranları HA ile kirlenmiş membran)

Şekil 5.12’de farklı büyütme oranlarında temiz ve HA ile kirlenmiş membranın enine kesit SEM görüntüleri incelendiğinde, membran yüzeyinde BSA ile kirlenen membrana göre belirgin olmayan oldukça az olan bir kirlenme görülmüştür.



Şekil 5.13. %5 Gr katkılı PSf yapısına ait temiz ve Cd^{2+} ile kirlenmiş membran enine kesit SEM görüntüleri (a: temiz membran, b ve c: farklı büyütme oranları Cd^{2+} ile kirlenmiş membran)

Şekil 5.13’te Cd^{2+} ile kirlenmiş membran enine kesit SEM görüntüleri incelendiğinde membranın yüzeyinde kirlenmeyi gösteren belirgin bir değişiklik görülemez. Bu durum Cd^{2+} ’nın yapısının membran gözeneklerinden geçebilecek kadar küçük olmasından ve kirlenmeye sebep olmamasından kaynaklanmıştır.

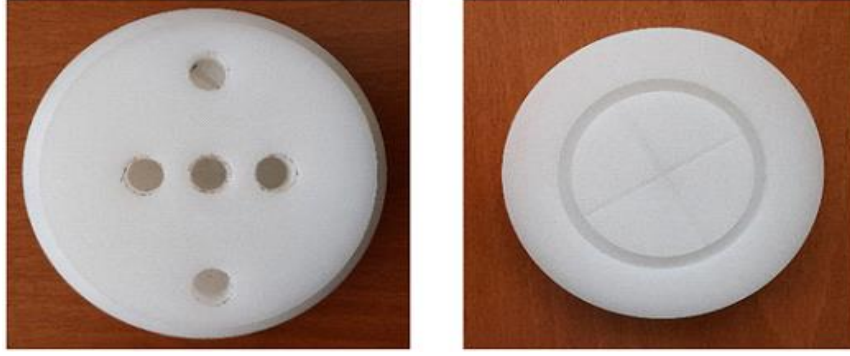


Şekil 5.14. %5 Gr katkılı Cd²⁺ ile kirlenmiş PSf membranın EDX sonucu

Yüzeyde gözlemlenemeyen Cd²⁺ kirliliklerinin membran yapısında varlığı doğrulama amacıyla EDX incelemesi gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 5.14'te verilmiştir. EDX incelemesi sonucunda membran yapısında Cd atomlarının olduğu ve oranının %0,03 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Cd²⁺'nin oldukça küçük olması ve membran gözeneklerinden kolayca geçebilmesi ve dolayısıyla membran yüzeyinde bir birikme şeklinde kirlenme oluşturmadığı ancak yüklü yapısı sayesinde membran kısımlarına ve Gr katkı maddesi yüzeyine tutunarak kirlenme oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır. Tüm membranlar için Cd²⁺ ile kirlenmede yüksek oranda tersinmez kirlenme oluşması da bu sonuçlar ile uyumludur.

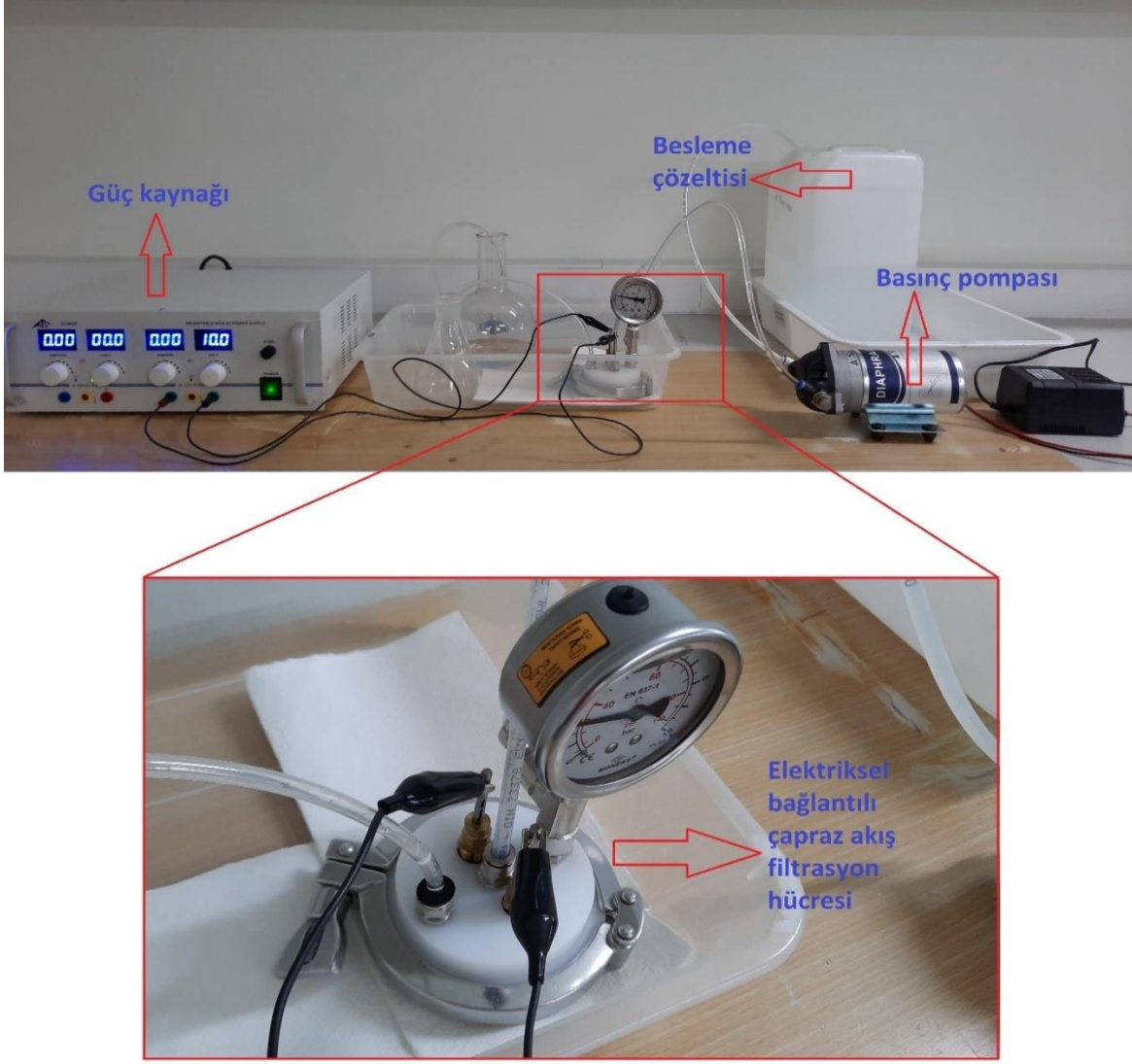
5.4. Elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon sisteminin hazırlanması ve elektriksel potansiyel kullanımı ile membranların in-situ kirlenme kontrolü ve optimum kirlenme kontrol metodunun belirlenmesi

Çalışmanın bu aşamasında PTFE malzeme kullanılarak elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon hücre elemanlarının tasarımı ve hazırlanması gerçekleştirildi. Hazırlanan hücre alt ve üst gövde parçaları Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.15. PTFE malzemeden yapılmış elektriksel bağlantılı filtrasyon sisteminin gövde parçaları

İn-situ sistemde membran temas noktalarının deformasyonuna sebep olamayacak şekilde hareketli iç elektrot ucu tasarımlarının gerçekleştirilmesi ve sızdırmaya dayanıklı biçimde hücre gövdesinin üst parçasına bağlanması tamamlandı. Hücrenin parçalarının uygun sızdırmazlık elemanları ile birleştirilerek, hücrenin tüm kısımlarında çalışma basıncı ve daha yüksek basınçlarda sızdırmazlık testleri yapılarak optimum işlevsellikte sızdırmaz sistem montajı gerçekleştirildi. Bir sonraki aşamada sistemin elemanları olan elektriksel bağlantılı filtrasyon hücresi, basınç pompası ve güç kaynağı bağlantılarının yapılmasıyla işlevsel bir kirlenme kontrol sisteminin hazırlanması tamamlandı. Tasarlanan elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon hücresi ve sistemin görüntüsü Şekil 5.16’da verilmiştir.

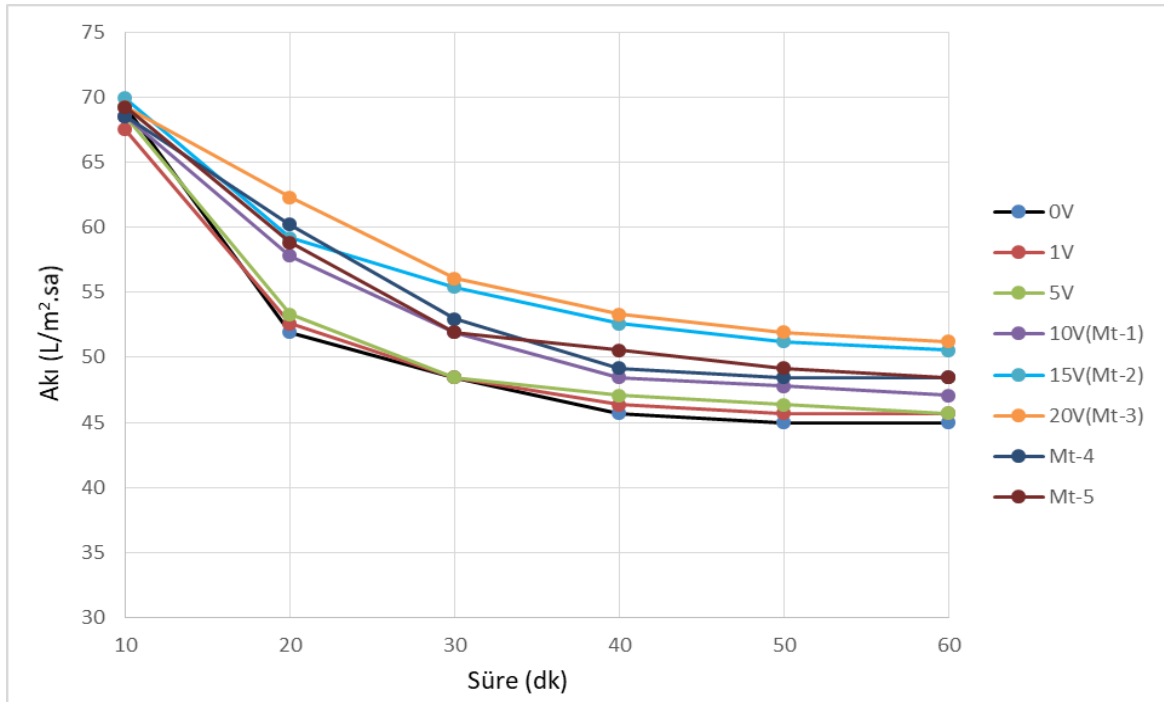


Şekil 5.16. Elektriksel bağlantılı çapraz akış filtrasyon hücresi ve sistemi

Hazırlanan elektriksel bağlantılı filtrasyon hücresi ve kirlenme kontrol sistemi kullanılarak metot optimizasyonu için elektriksel iletkenliği yüksek olan PSf-5,0 Gr seçildi ve daha önce planlanmış metotlar kullanılarak ön testler yapıldı. Yapılan test çalışmalarında, daha önce planlanan metotlardan 10V dan daha düşük potansiyel uygulaması içeren metotların kirlenme süreci üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Aynı zamanda ön testler kesikli uygulamalar yerine sürekli uygulamaların kirlenmiş bir membran üzerinde daha etkili olduğunu göstermiştir. Çalışmada kullanılacak elektriksel potansiyel değerleri ve metotlar Tablo 5.8’de verilmiştir.

Tablo 5.8. Membranların kirlenme kontrollerinde kullanılan potansiyel uygulama metotları

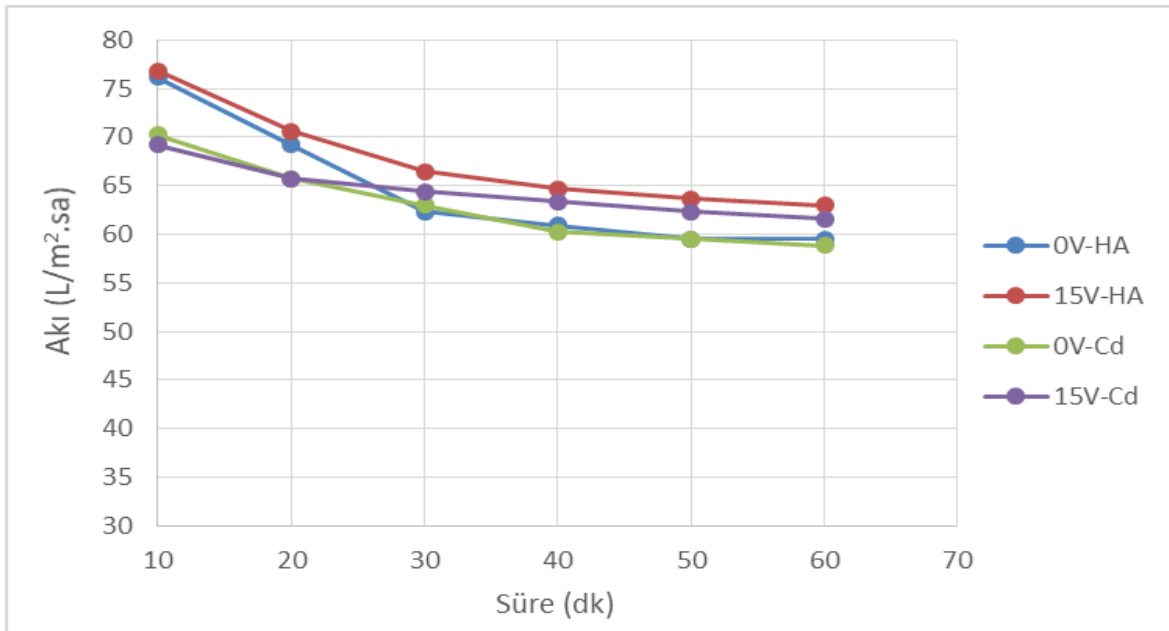
Metotlar	Voltaj (V)	Süre (Dakika)	Potansiyel uygulama biçimi
Mt-1	10	60	<i>Sürekli</i> olarak filtrasyon boyunca potansiyel uygulaması ve performans incelemesi
Mt-2	15	60	<i>Sürekli</i> olarak filtrasyon boyunca potansiyel uygulaması ve performans incelemesi
Mt-3	20	60	<i>Sürekli</i> olarak filtrasyon boyunca potansiyel uygulaması ve performans incelemesi
Mt-4	10-20	50	10 V' tan başlayarak her 5 dakikada 1V artacak şekilde <i>sürekli değişken</i> potansiyel uygulaması
Mt-5	10-15-20	100	1 V' tan başlayarak her 5 dakikada değişerek, 10, 15, 20, 15,10, 15, 20, 15, 10..... sinüzoidal <i>sürekli değişken</i> potansiyel uygulaması



Şekil 5.17. Potansiyel uygulama metotlarının BSA ile optimizasyon çalışma sonuçları

Şekil 5.17’de verilen potansiyel uygulama metotlarının BSA ile optimizasyon çalışma sonuçları incelendiğinde 1V ve 5V potansiyel uygulamalarında elde edilen akı değerlerinin potansiyel uygulaması yapılmayan membran ait değerlere çok oldukça yakın olduğu, 10V potansiyel uygulaması ile akı değerlerinde farklanmaların belirginleştiği ve daha düşük akı düşüşü meydana geldiği, 15V potansiyel uygulaması ile akı değerlerinin daha da yükseldiği

gözlemlenmiştir. Potansiyel uygulaması 20V seviyesine çıkarıldığında yine 15V potansiyel uygulamasına benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Mt-4 ve Mt-5 için elde edilen veriler de değişken potansiyel uygulanmasının, uygulanan potansiyel metotları için, yeterince etkili olmadığını göstermiş ve potansiyel uygulaması için optimum metot, Mt-2 olarak belirlenmiştir. BSA için potansiyel uygulaması yapılmadan gerçekleştirilen çalışmada çalışma sonunda akı kaybı %31,6 iken bu oran 15 V potansiyel uygulamalı süreçte %19,2 olarak belirlenmiş ve bu sonuçlar potansiyel uygulaması ile akı azalmasının %39,2 oranında daha düşük olduğunu göstermiştir. Optimum olarak belirlenen metot kullanılarak PSf-5,0 Gr membran ile hümik asit ve Cd²⁺ iyonları için kirlenme kontrol çalışması yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 5.18’de verilmiştir.



Şekil 5.18. HA ve Cd²⁺ için elektriksel kirlenme kontrol çalışmaları

Şekil 5.18’de HA ve Cd²⁺ kirleticileri için potansiyel uygulaması olmadan (0V) ve optimum metot potansiyelinde (15V) kirlenme kontrol süreci gerçekleştirildi ve süreç boyunca akı değerleri incelendi. Bu çalışma sonuçları ise; potansiyel uygulaması varlığında HA ve Cd²⁺ için sırasıyla %17,5 ve %32,6 daha düşük oranda akı azalması olduğu görüldü.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada grafen nanopartiküller kullanılarak iletkenliği iyileştirilmiş polisülfon esaslı ultrafiltrasyon membranlar hazırlanmış, yapısal, morfolojik ve performans analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranların BSA dışlama performanslarının %90'ın üzerinde olduğu, MWCO değerlerinin yaklaşık 60000 Da seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan tüm membranların UF membranı olarak kullanılabilir oldukları doğrulanmıştır. Grafenin membran içerisinde homojen dağılımı, membranların kalınlıkları SEM analizleriyle tespit edilmiş ve membran kalınlıkları %0,5 Gr içeren membranlar için 82 nm, %5,0 oranında Gr içeren membranlar için ortalama 75 nm ölçülmüştür. Membranların üst yüzeylerinin yoğun, orta tabakalarının parmaklı gözenekli, alt tabakanın makro gözeneklere sahip asimetric membran yapısında olduğu görülmüştür. Gr katkısı fazla olan membranlarda faz dönüşümü sırasında membranın üst yüzeyinde suyun difüzyonunun daha hızlı gerçekleşmesi membranın üst yüzeyinin daha gözenekli yapıda olmasını, parmaklı yapıların daha uzun, boşluklu yapıların daha sık ve geniş olmasını sağlamıştır. Ortalama gözenek yarıçapları incelendiğinde membranlarda, yüksek Gr katkısının ortalama gözenek yarıçapında azalışa sebep olduğu ve ortalama gözenek yarıçapındaki azalışa paralel olarak geçirgenlik verilerinin de azaldığı SEM analizleriyle de desteklenmiştir. Bu durum, %5 gibi oldukça yüksek katkı oranının membran döküm çözeltisinin viskozitesini artırabileceğine ve bu durumda daha yoğun bir membran morfolojisinin oluşması ile yüksek orandaki katkının gözeneklerin bazılarında kapanmaya sebep olması şeklinde yorumlanmıştır. %5,0 Gr katkısı geçirgenlik verilerinin daha düşük olması, Gr nanopartiküllerin gözenekleri tıkanmasına ve yüzey pürüzlülüğünü artırarak temas açısını düşürmesi sonucunu destekler niteliktedir. Gr katkı oranının artması % gözeneklilik oranını artırıcı yönde etkilediği görülmüştür. Polisülfon esaslı membranlar ile filtrasyon ve basit hidrolik temizleme süreci kullanılarak, BSA, hümik asit ve Cd^{2+} kirleticileri için sırasıyla %70, %91 ve %93 seviyelerinde, akı geri kazanım oranları elde edilmiştir. BSA, hümik asit ve Cd^{2+} kirleticileri için sırasıyla membranların toplam kirlenme oranlarının ortalama %35-45, %20-30 ve %18-20 aralığında oldukları belirlenmiştir. BSA yapısının polisülfon membranda yüksek oranda kirlenmeye sebep olduğu 40KX büyütmede membranın dış yüzeyinde 400 nm kalınlığında kirletici birikmesiyle kek tabaka oluşturduğu görülmüştür. Bu durumun polisülfonun hidrofobik yapısı sebebiyle organik özellikli büyük bir molekül olan BSA ile kuvvetli etkileşim kurabilmesine atfedilmiştir. Kirlenme oranlarına benzer şekilde akı geri kazanım oranları da BSA için daha düşük gözlenmiştir. Kirlenmenin tersinir veya tersinmez olma durumunda ise hem kirletici boyutunun hem de yük özelliklerinin etkili olduğu çalışma

sonuçlarında görülmüştür. Tüm kirleticiler ile hidrolik kirlenme kontrol metodu kullanılarak yapılan çalışmalar için tersinmez kirlenme oranlarının tersinir kirlenme oranlarından daha yüksek olduğu, özellikle Cd^{2+} 'nin yüksek oranda tersinmez kirlenme oluşturma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. EDX incelemesi sonucunda membran yapısında %0,03 oranında Cd atomlarının olduğunu ancak Cd^{2+} 'nin oldukça küçük olması ve membran gözeneklerinden kolayca geçebilmesi sayesinde membran yüzeyinde birikme şeklinde kirlenme oluşturmadığını ancak yüklü yapısı sayesinde membran kısımlarına ve Gr katkı maddesi yüzeyine tutunarak kirlenme oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır. Kirlenmenin tersinmez formda oluşmasında grafen katkısının da oldukça etkili olduğu sonuçlarda görülmektedir. Grafen yapısının yüksek yüzey alanı, yük özellikleri gibi özellikleri birçok inorganik ve organik yapı ile kuvvetli etkileşimler kurma yeteneği sağlamıştır. Membranların iletkenlik ölçümleri, grafen katkısının membran iletkenliğini iyileştirdiğini doğrulamıştır. Katkısız PSf membranın iletkenliği %5 oranında grafen katkısı kullanılarak 40 kat artırılabilmiştir. Gr katkısı %0,5 oranından %5,0'a yükselmesiyle iletkenlik 8,3 kat artmıştır. Gr katkısının %5 oranında kullanıldığı polisülfon esaslı membranlar için $1,45 \times 10^{-4}$ S/cm seviyesinde iletkenlik verileri elde edilmiştir.

Çalışma kapsamında, geleneksel kirlenme kontrol metotlarına göre daha yeşil ve sürdürülebilir bir metot geliştirilmesi amaçlanmış ve yüksek basınca dayanıklı, sızdırmaz şekilde çalışabilen, kurulum ve filtrasyon sırasında membranı deforme etme riski taşımayacak şekilde tasarlanan elektrotlarla geliştirilen, in-situ elektriksel kirlenme kontrol hücresi tasarlanmış ve elektriksel bağlantılı kirlenme kontrol filtrasyon sistemi hazırlanmıştır. Uygulanan voltaj ve süreler değiştirilerek 5 farklı potansiyel uygulama yöntemi denenerek 5 farklı metod geliştirilmiştir. %5 oranında grafen içeren PSf membran ile gerçekleştirilen elektriksel potansiyel etkisi ile in-situ kirlenme kontrol çalışmalarında BSA, hümik asit ve Cd^{2+} kirleticileri için sırasıyla %39, %17 ve %33 oranlarında daha düşük akı azalması elde edilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan membranlara ait verilerin karşılaştırılmasından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Grafen katkı oranının artmasıyla membranların daha gözenekli hale geldiği, ortalama gözenek yarıçapının ve geçirgenliğinin azaldığı
- Hazırlanan katkısız ve grafen katkılı membranların BSA dışlama performanslarının %90'ın üzerinde olduğu, MWCO değerlerinin yaklaşık 60000 Da seviyesinde olduğu

- Tüm kirleticiler için tersinmez kirlenme oranlarının tersinir kirlenme oranlarından daha yüksek olduğu, özellikle Cd^{2+} 'nin yüksek oranda tersinmez kirlenme oluşturma eğiliminde olduğu
- Kimyasal temizlemenin dezavantajları ve özellikle çevreye verebileceği olumsuz etkiler sebebiyle, daha yeşil, daha çevreci teknikler olan fiziksel temizleme tekniklerinden elektriksel temizlik yönteminin in-situ olarak uygulanabileceği
- Grafen oksit yerine grafen nanopartiküllerin doğrudan katkı maddesi olarak kullanılarak kimyasal kullanımının, maliyetin, çevre ve insan sağlığına zararlarının azaltılabileceği
- Grafen katkısıyla elektriksel iletkenliği arttırılmış membranların çeşitli kirleticiler için elektriksel potansiyel etkisi ile filtrasyon sürecinde daha düşük oranda akı azalması elde edilebildiği ve bu metotla kirlenme kontrolü sağlanabileceği görülmüştür.

KAYNAKÇA

Ahmed, F., Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hilal, N., & Hashaikeh, R. (2016). Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. *Desalination*, s. 1-15.

Aksu, H. (2019). *Türkiye’de İçmesuyu Arıtımında Membran Uygulamaları ve Uygulama Aşamasında Karşılaşılan İşletme Problemleri*. Uzmanlık Tezi. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara.

Alkan, B. (2014). *Polysulfone-Based Amphiphilic Polymers*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Amaro, L., Correia, D. M., Martins, P. M., Botelho, G., Carabineiro, S. A. C., Ribeiro, C., & Lanceros-Mendez, S. (2020). Morphology Dependence Degradation of Electro- and Magnetoactive Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) for Tissue Engineering Applications. *Polymers*, 12(4), 953.

Arı, P. H. (2009). *Türkiye’de İçme Suyu Amaçlı Büyük Kapasiteli Membran Sistemlerinin Maliyet Analizi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Arvidsson, R., Boholm, M., Johansson, M., & de Montoya, M. L. (2018). “Just Carbon”: Ideas About Graphene Risks by Graphene Researchers and Innovation Advisors. *NanoEthics*, 12(3), 199-210.

Assad, H., Lone, I. A., Kumar, A., & Kumar, A. (2024). Unveiling the contemporary progress of graphene-based nanomaterials with a particular focus on the removal of contaminants from water: A comprehensive review. *Frontiers in Chemistry*, s. 12-17.

Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology And Applications*. Newark, California, s. 1-304.

Butt, A.S., Qaiser, A., Abid, N. (2022). Novel polyaniline–polyethersulfone nanofiltration membranes: Effect of in situ polymerization time on structure and desalination performance. *RSC Advances*, 12(52), 33889-33898.

Chandran, D. G., Muruganandam, L., & Biswas, R. (2023). A review on adsorption of heavy metals from wastewater using carbon nanotube and graphene-based nanomaterials. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(51), 110010-110046.

- Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Wan Yunus, W. M. Z., Hussein, M. Z., & Silverajah, V. S. G.** (2012). Graphene Nanoplatelets as Novel Reinforcement Filler in Poly (lactic acid) /Epoxidized Palm Oil Green Nanocomposites: Mechanical Properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(9), 10920–10934.
- Cui, J., Li, F., Wang, Y., Zhang, Q., Ma, W., & Huang, C.** (2020). Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications. *Separation and Purification Technology*, 117116, s. 1-16.
- Cui, Z., Muralidhara, H.** (2010). *Membrane technology: a practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing*. Elsevier, s. 5-12.
- Dadashov, S.** (2021). *Çinko Oksit ile Modifiye Edilmiş Polisülfon (PSf) Esaslı Nanokompozit Membranların Mikro Yapı Tasarımı ve Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir.
- Doluel, E.** (2022). *Synthesis Of High Quality Graphene And Investigation Of The Use Of Graphene Based Materials For Energy Storage Applications*. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İzmir.
- Dubeau, S., Bourassa, P., Thomas, T. J., & Tajmir-Riahi, H. A.** (2010). Biogenic and synthetic polyamines bind bovine serum albumin. *Biomacromolecules*, 11(6), 1507–1515.
- Ezugbe, E. O., Rathilal, S.** (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, s. 1-28.
- Foong, Y. X., Yew, L. H., & Chai, P. V.** (2021). Green approaches to polysulfone based membrane preparation via dimethyl sulfoxide and eco-friendly natural additive gum Arabic. *Materialstoday: Proceedings*, s. 2092-2097.
- Ganesh, B. M., Isloor, A. M., & Ismail, A. F.** (2013). Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination*, 313, s. 199–207.
- Giridhar, G., Manepalli, R. K. N. R., & Apparao, G.** (2017). Contact Angle Measurement Techniques for Nanomaterials. Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, *Micro and Nano Technologies*, s. 173–195.
- Gruskevica, K., Mezule, L.** (2021). Cleaning Methods for Ceramic Ultrafiltration Membranes Affected by Organic Fouling. *Membranes*, 11(2), 131.

- Gupta, S., Gupta, S. K.** (2021). A critical review on water quality index tool: Genesis, evolution and future directions. *Ecological Informatics*, s. 1-13.
- Hilal, N., Khayet, M., Wright, C. J.** (2012). Membrane Modification: Technology and Applications, *CRC Press*, s. 4- 482.
- Holda, A., Vankelecom, I.** (2015). Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *Journal Of Applied Polymer Science*, s. 27-132.
- Hussien, M. S. A., Mohammed, M. I., & Yahia, I. S.** (2020). Multifunctional Applications of Graphene-Doped PMMA Nanocomposite Membranes for Environmental Photocatalytic. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(7), 2708-2719.
- Kim, J., Jaewon Lee, Seonkyu Lee, Leonard Tijing, Ho Kyong Shon, Seungkwon Hong.** (2024). Electrically conductive membrane for fouling control: Its mechanisms and applications, *Desalination* 578- 117445, s. 2-22.
- Peinemann, K. V., Nunes, S.** (2010). *Membranes for Water Treatment*, John Wiley & Sons, New Jersey, s. 1-237.
- Kumar, R., Ismail, A. F.** (2015). Fouling control on microfiltration/ultrafiltration membranes: Effects of morphology, hydrophilicity, and charge. *Journal of Applied Polymer Science*, 42042, s. 30-32.
- Kusworo T. D. vd.** (2023). Photocatalytic polysulfone membrane incorporated by ZnO-MnO₂@SiO₂ composite under UV light irradiation for the reliable treatment of natural rubber-laden wastewater. *Chemical engineering journal* 451-138593.
- Koyuncu, İ.** (2018). *Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları*. Yıldızlar matbaa, s. 136-140.
- Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., Hilal, N.** (2013). A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship, *Desalination*, s. 77-95.
- Lee, J., H., Yun, E. T., Ham, S. Y., Kim, H. S., Sun, P. F., Park, H. D.** (2022). Electrically conductive carbon nanotube/graphene composite membrane for self-cleaning of biofouling via bubble generation, *Desalination*, 535 (2022) 115841, s. 2-11.
- Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W., & Matsuura, T. (Eds.).** (2008). *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, s. 149-150.

- Ma, C., Yi, C., Li, F., Shen, C., Wang, Z., Sand, W., Liu, Y.** (2020). Mitigation of Membrane Fouling Using an Electroactive Polyether Sulfone Membrane, *Membranes*, s. 1-16
- Ma, J., Guo, X., Ying, Y., Liu, D., & Zhong, C.** (2017). Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance. *Chemical Engineering Journal*, s. 890–898.
- Meng, M., Li, B., Zhu, Y., Yan, Y., Feng, Y.** (2021). A novel mixed matrix polysulfone membrane for enhanced ultrafiltration and photocatalytic self-cleaning performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, s. 178–189.
- Mishra, N. K., Patil, N., Anas, M., Zhao, X., Wilhite, B. A., & Green, M. J.** (2021). Highly selective laser-induced graphene (LIG)/polysulfone composite membrane for hydrogen purification. *Applied Materials Today*, 22, 100971. s: 1-5.
- Mulder, M.** (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Netherlands, s. 305-421.
- Mohan, V., & Lau, K., Hui, D., Bhattacharyya, D.** (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations, *Composites Part B: Engineering*, s. 200-220.
- Mrinmoy, M., Sirshendu, D.** (2015). Characterization and antifouling properties of polyethylene glycol added PAN-CAP blend membrane, *RSC Advances*, 38948–38963, s. 5-49.
- Nairi, V., Medda, S., Piludu, M., Casula, M. F., Vallet-Regi, M., Monduzzi, M., & Salis, A.** (2018). Interactions between bovine serum albumin and mesoporous silica nanoparticles functionalized with biopolymers. *Chemical Engineering Journal*, s. 42–50.
- Nemade, P. R., Ganjare, A. V., Ramesh, K., Rakte, D. M., Vaishnavi, P. S. V., & Thapa, G.** (2020). Low fouling sulphonated carbon soot-polysulphone membranes for rapid dehydration of stabilized oil-water emulsions. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101590, s. 1-8.
- Phiri, J., Gane, P., Maloney, C. T.** (2017). General overview of graphene: Production, Properties and application in polymer composites, *Materials Science and Engineering: B*, s. 9-28.
- Saleh, T. A., Gupta, V. K.** (2016). *Nanomaterial And Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, And Applications*, Elsevier, Amsterdam, s. 25-33.

Sarıhan, A. (2015). *Su Arıtım Sistemleri İçin Yeni Su Sever Katkılı Kompozit Membranların Hazırlanması ve Test Edilmesi*. Doktora Tezi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Shi, X., Tal, G., Hankins, N.P., Gitis, V. (2014). Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review, *Journal of water process engineering*, s. 122-135.

Singh, R. (2015). *Membrane Technology And Engineering For Water Purification*, Butterworth-Heinemann, Oxford, s. 1- 435.

Sisay, E., J. (2023). *Development of nanocomposite membranes for dairy wastewater treatment*. Doktora Tezi. Doctoral School of Environmental Sciences Department of Biosystems Engineering Faculty of Science and Informatics University of Szeged, Szeged.

The World Bank Renewable Internal Freshwater Resources Per Capita (WB) (2024).

[Erişim: 19.01.2024, <https://data.worldbank.org/indicator/ER.H2O.INTR.PC>]

Türkiye Cumhuriyeti Cumhurbaşkanlığı Mevzuat Bilgi Sistemi (TCMBS) (2024). *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*. [Erişim: 26.01.2024, <https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/yonetmelik/7.5.7221.pdf>]

Türkiye Cumhuriyeti Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı (TCCŞB) (2024).

[Erişim: 19.01.2024, cevreselgostergeler.csb.gov.tr/su-kullanimi-i-85738]

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) (2023). *Su ve Atıksu İstatistikleri*. [Erişim: 16.02.2024, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Su-ve-Atıksu-Istatistikleri-2022-49607>]

United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO) (2023). *The United Nations World Water Development Report 2023*, 7, place de Fontenoy, 75352 Paris 07 SP, France, s. 1-189.

United Nations Sustainable Development Goals (SDGS) (2024). [Erişim: 14.01.2024, https://sdgs.un.org/goals/goal6#targets_and_indicators]

Ürper- Bayram, G., M. (2019). *Fabrication of hollow fiber nanofiltration membranes: role of nanocomposites in membrane performance*. Doktora Tezima. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Wang, L., Chen, J., & Hung, Y. (2010). *Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, s. 15- 716.

Xie, H., Zhang, H., Wang, X., Wei, G., Chen, S., Quan, X. (2024). Conductive and stable polyphenylene/CNT composite membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation, Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), *Front. Environ. Sci. Eng.*, 18(1), 3, s. 1-5.

Xu, L., Wang, K., Wang, J., Patterson, D. (2021). Linking the Tuneability and Defouling of Electrically Conductive Polyaniline/Exfoliated Graphite Composite Membranes, *Membranes*, 11(8), 631.

Yuan, H. vd. (2018). Modification Effect of Nano-Graphene Oxide on Properties and Structure of Polysulfone Ultrafiltration Membrane. *Journal of Environmental Protection*, 1185-1195, s. 9-10.

Yüçetürk, M. (2017). *Preparation and Characterization Of Nanocomposite Foams Based On Polysulfone And Graphene Nanoparticles*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zambianchi vd. (2022). Graphene oxide polysulfone hollow fibers membranes with synergic ultrafiltration and adsorption for enhanced drinking water treatment. *Journal of membran science* 658-120707, s. 2-5.