



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**GRAFEN OKSİT/METAL ORGANİK KAFES  
(MOF) HİBRİT MEMBRANLARIN  
GELİŞTİRİLMESİ VE SU ARITIMINDA  
KULLANILMASI**

**Gülcihan ÖZDEM**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kasım-2023**  
**KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır**

**TEZ KABUL VE ONAYI**

Gülcihan ÖZDEM tarafından hazırlanan “Grafen Oksit/Metal organik kafes (MOF) Hibrit Membranların geliştirilmesi ve Su Arıtımında Kullanılması” adlı tez çalışması 21 Kasım 2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

**Başkan**

Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN

.....

**Danışman**

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

.....

**Üye**

Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF

.....

**Üye**

Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

.....

**Üye**

Prof. Dr. İmren HATAY PATIR

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 20211034 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

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

## DECLARATION PAGE

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

İmza

Gülcihan ÖZDEM

21 Kasım 2023

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

## GRAFEN OKSİT/METAL ORGANİK KAFES (MOF) HİBRİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE SU ARITIMINDA KULLANILMASI

Gülcihan ÖZDEM

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2023, 115 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ  
Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN  
Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF  
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK  
Prof. Dr. İmren HATAY PATİR

Günümüzde çevre kirliliği, küresel iklim değişikliği ve nüfus artışı nedeniyle temiz su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilirliği tüm dünyada önemli bir sorun haline gelmiştir. Temiz su temini 21. yüzyılın en önemli önceliklerinden biridir ve bu amaçla ileri teknolojilerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Membran teknolojisi, düşük kimyasal tüketimi, yerinde temizleme ve esnek tasarımı ile su arıtma sistemleri başta olmak üzere birçok ayırma ve saflaştırma işleminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayarlanabilir gözeneklere, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip Metal-Organik Kafesler (MOF) ve farklı fonksiyonel gruplara sahip grafen oksit (GO), son on yılda malzeme kimyasının öne çıkan yıldızları olmuştur. Bu bağlamda, bu çalışmada yüksek seçicilik ve verimlilik sergileyen nanoyapılı membranlara olan talebi karşılamak için yeni nanoyapılı grafen/MOF hibrit nanofibröz membranlar inşa edilmiştir. Çalışma kapsamında zehirli ve kanserojen metilen mavisi (MM) boyasının sudan giderilmesi için değişen miktarlarda Zeolitik İmidazolat Kafes (ZIF-8), GO ve poliakrilonitril (PAN) kullanılarak nanofiber membranlar üretilmiştir. Membranlar, malzeme ve maliyet açısından etkin aynı zamanda kolay bir üretim tekniği olan elektroegirme ile hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar temas açısı (TA), FTIR, SEM ve EDX ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Boya giderimi ile ilgili olarak; Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ve kinetiği incelenmiş ve mekanizmayı analiz etmek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Membranların homojen ve tek tabakalı adsorpsiyonun Langmuir İzotermine ve ikinci dereceden kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Ayrıca, hazırlanan membranların taşınım mekanizması ve kinetiği teflondan yapılmış difüzyon hücresi kullanılarak belirlendi. ZIF-8/GO/PAN nanofiber membranlar aracılığıyla besleme (donor) fazından alıcı (akseptör) faza MM geçişi için gerekli olan MM konsantrasyonu, karıştırma hızı ve iyonik güç gibi değişkenler optimize edilerek akı ve geçirgenlik (permeasyon) katsayıları hesaplandı. Sonuç olarak, elde edilen nanofiber membranların tümünde giderim oranının % 89'un üzerinde olduğu, G05Z2P1'in taşıma sürecinde en iyi performansa sahip olması nedeniyle ZIF-8/GO/PAN nanolif membranların MM'nin çevre dostu bir şekilde giderilmesinde büyük bir potansiyele sahip olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon kinetiği, Elektroegirme, İzotermi, Metal-Organik Kafesler, ZIF-8

## **ABSTRACT**

### **Ph.D THESIS**

## **DEVELOPMENT OF GRAPHENE OXIDE/METAL ORGANIC FRAMEWORK (MOF) HYBRID MEMBRANES AND THEIR USAGE IN WATER TREATMENT**

**Gülcihan ÖZDEM**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY**

**Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**

**2023, 115 Pages**

#### **Jury**

**Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ  
Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN  
Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF  
Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK  
Prof. Dr. İmren HATAY PATIR**

Today, due to environmental pollution, global climate change and population increase, protection and sustainability of clean water resources has become an important problem throughout the world. The provision of clean water is one of the major priorities of the 21st century and it is important to develop advanced technologies in water supply. Membrane technology is widely preferred in many separation and purification processes, especially in water treatment systems with low chemical consumption, in-place cleaning and flexible design. Metal-Organic Frameworks (MOFs) with tuneable porosity, high surface area/volume ratio and graphene oxide (GO) with different functional groups, have been the prominent stars of material chemistry in the last decade. In this regard, novel nanostructured graphene/MOF hybrid nanofibrous membranes were constructed in this thesis study to supply the demand for nanostructured membranes exhibiting high selectivity and efficiency. Consequently, a series of polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes doped with varying amounts of ZIF-8 and GO were produced to eliminate poisonous and carcinogenic methylene blue dye from water within the scope our research. As the production method; the facile, material and cost effective electrospinning process was applied and all the fibers were stretched over a nonwoven support in one step. The prepared membranes were characterized by contact angle (CA), FTIR, SEM and EDX measurements. Involved in dye removal; Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, and kinetics were investigated and pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion models were used to analyze the mechanism. The membranes were found to fit the Langmuir Isotherm of homogeneous and monolayer adsorption, and second-order kinetics. Additionally, the transport mechanism and kinetics of the prepared membranes were analyzed thorough a special diffusion cell made of teflon. After optimizing the conditions for MB transfer (dye concentration, stirring rate and ionic strength) from aqueous feed phase to the receiver phase of deionized water through the ZIF-8/GO/PAN nanofiber membranes, the flux and permeation coefficients were calculated. The results indicated that ZIF-8/GO/PAN nanofiber membranes have great potential in an environmental friendly removal of MB since the removal rate for all nanofibers were above 89% and G05Z2P1 had the best performance in the transport process.

**Keywords:** Adsorption kinetics, Electrospinning, Isotherms, Metal-Organic Frameworks, ZIF-8

## ÖNSÖZ

Başta tez çalışmam süresince bilgi ve desteği ile beni bu çalışmaya yönlendiren ve değerli yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e ve tez çalışmamda yakın ilgi, motivasyon ve desteği ile bu çalışmayı tamamlamamdaki katkısı büyük olan değerli hocam sayın Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullandığım nanofiberlerin üretilmesinde çok büyük destek veren sayın hocam Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a, laboratuvarında bana yardımcı olan Araş. Görevlisi Didem AYDIN'a ve işyerindeki anlayışlarından ve motivasyonlarından dolayı Yalılıyük Kaymakamlığındaki amirlerim ve mesai arkadaşlarıma da teşekkürü borç bilirim.

Son olarak bu günlere gelmeme vesile olan, akademik hayatımdaki en büyük destekçim olan tüm aileme ve bu çalışma sırasında değerli zamanlarından almak zorunda kaldığım çocuklarıma sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Gülcihan ÖZDEM  
KONYA-2023

## İÇİNDEKİLER

|                                                          |            |
|----------------------------------------------------------|------------|
| <b>ÖZET .....</b>                                        | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                     | <b>v</b>   |
| <b>ÖNSÖZ .....</b>                                       | <b>vi</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                 | <b>vii</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>                     | <b>ix</b>  |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                    | <b>1</b>   |
| 1.1 Boyalar.....                                         | 4          |
| 1.1.1 Boyaların Yapısı .....                             | 5          |
| 1.1.2 Boyaların Sınıflandırılması.....                   | 5          |
| 1.1.3 Metilen Mavisi .....                               | 6          |
| 1.1.4 Boyaların Atık Sulardan Uzaklaştırılması .....     | 7          |
| 1.2 Membranlar.....                                      | 9          |
| 1.2.1 Tarihsel Gelişim.....                              | 9          |
| 1.2.2 Membranlar ve Membran Süreçleri .....              | 10         |
| 1.2.3 Membran Çeşitleri .....                            | 12         |
| 1.2.4 İzotropik ve Anizotropik Membranlar .....          | 13         |
| 1.3 Nanofiber Membranlar .....                           | 15         |
| 1.3.1 Karışık Matrisli Membranlar .....                  | 18         |
| 1.3.2 İnce Film Kompozit Membranlar .....                | 19         |
| 1.4. Elektroegirme.....                                  | 20         |
| 1.4.1. Elektroegirmede Değişkenlerin Etkisi .....        | 24         |
| 1.4.2 Elektroegirmede Kullanılan Polimerler ve PAN ..... | 26         |
| 1.5 Grafen Oksit.....                                    | 27         |
| 1.5.1 Grafen, Grafit ve Grafit Oksit.....                | 28         |
| 1.5.2 Grafen Oksitin Yapısı .....                        | 29         |
| 1.5.3 Grafen Oksitin Kimyasal Özellikleri .....          | 30         |
| 1.6 Metal Organik Kafesler .....                         | 31         |
| 1.6.1 MOF'ların Yapısı.....                              | 32         |
| 1.6.2 MOF'ların Sentezi .....                            | 35         |
| 1.6.3 MOF Seçim Kriterleri .....                         | 37         |
| 1.6.4. Çinko Bazlı MOF'lar .....                         | 41         |
| 1.7. MOF/GO KOMPOZİTLERİ .....                           | 43         |
| 1.7.1. Sentez Metotları .....                            | 43         |
| 1.7.2 MOF/GO Kompozitlerin Özellikleri .....             | 45         |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>                       | <b>46</b>  |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>                        | <b>65</b>  |
| 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                  | 65         |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar .....                           | 65         |

|                                                                                        |                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 3.3. ZIF-8 Sentezi .....                                                               | 65                                      |
| 3.4. Elektroegirme İin Polimer özeltilerinin Hazırlanması .....                      | 66                                      |
| 3.5. PAN, GO/PAN, ZIF-8/PAN, GO+ZIF-8/PAN Nanofiber Membranların<br>Hazırlanması ..... | 67                                      |
| 3.6. Adsorpsiyon Deneyleri .....                                                       | 68                                      |
| 3.6.1 Metilen Mavisinin Giderimi .....                                                 | 68                                      |
| 3.6.2 Adsorpsiyon İzotermi .....                                                       | 69                                      |
| 3.6.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....                                                      | 70                                      |
| 3.7. Taşıma Mekanizması ve Kinetiği .....                                              | 72                                      |
| 3.7.1. Taşıma Deneyleri .....                                                          | 72                                      |
| 3.7.2. Taşıma Kinetiği Deneyleri .....                                                 | 73                                      |
| 3.8. Karakterizasyon .....                                                             | 73                                      |
| <b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>                                         | <b>75</b>                               |
| 4.1. Kalibrasyon ve Derişim Hesaplamaları .....                                        | 75                                      |
| 4.2 Adsorpsiyon Deney Sonuçları .....                                                  | 75                                      |
| 4.2.1 Metilen Mavisinin Giderimi .....                                                 | 75                                      |
| 4.2.2 Adsorpsiyon İzotermi .....                                                       | 76                                      |
| 4.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği .....                                                       | 78                                      |
| 4.3 Taşıma Deney Sonuçları .....                                                       | 79                                      |
| 4.3.1 Değişkenlerin Optimize Edilmesi .....                                            | 79                                      |
| 4.3.2 Kinetik Deneylerin Sonuçları .....                                               | 80                                      |
| 4.4 Karakterizasyon .....                                                              | 82                                      |
| 4.4.1 FTIR Analiz Sonuçları .....                                                      | 82                                      |
| 4.4.2 SEM-EDX Analiz Sonuçları .....                                                   | 86                                      |
| 4.4.3 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları .....                                                | 91                                      |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                   | <b>94</b>                               |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                 | <b>95</b>                               |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                  | <b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

| Simgeler        | Açıklamalar                                                   |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|
| $\Delta$        | : Delta                                                       |
| $\lambda$       | : Dalga boyu                                                  |
| $\text{\AA}$    | : Angström                                                    |
| nm              | : nanometre                                                   |
| ppm             | : Milyonda bir                                                |
| $C_o$           | : boya çözeltisinin başlangıçtaki derişimi                    |
| $C_t$           | : Boya çözeltisinin numune alınan süredeki derişimi           |
| $q_e$ ve $q_t$  | : Dengede ve ölçüm zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g) |
| $k_1$           | : 1. Derece hız sabitidir ( $\text{min}^{-1}$ )               |
| $k_2$           | : 2. Derece hız sabitidir (g/mg.min)                          |
| $\alpha$        | : İlk adsorpsiyon hızı (mg/g.min)                             |
| $\beta$         | : Desorpsiyon sabiti (g/mg)                                   |
| $k_3$           | : Hız sabiti [g/(mg. $\sqrt{\text{min}}$ )]                   |
| C               | : Sınır tabakasının kalınlığı (mg/g)                          |
| $[\text{MB}]_o$ | : Başlangıçtaki derişim                                       |
| $[\text{MB}]_t$ | : Zaman içindeki derişim                                      |
| $[\text{MB}]_a$ | : Alıcı fazdaki derişim                                       |
| $V_a$           | : Alıcı fazın hacmi                                           |
| $\Delta C$      | : Besleme ve alıcı faz arasındaki derişim farkı               |
| A               | : Aktif yüzey alanı                                           |
| $\Delta t$      | : Tanımlanan zaman aralığıdır                                 |
| J               | : Akı                                                         |
| P               | : Geçirgenlik katsayısı                                       |
| R               | : Boya Giderim Oranı                                          |
| RF              | : Dönüşüm faktörü                                             |
| TR              | : Transfer oranı                                              |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklamalar</b>                          |
|--------------------|---------------------------------------------|
| DMF                | : N,N'-dimetil formamit                     |
| EDX                | : Enerji dağılımı X ışınları spektroskopisi |
| FTIR               | : Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi |
| GO                 | : Grafen Oksit                              |
| HKUST              | : Hong Kong Bilim ve Teknoloji Üniversitesi |
| Im                 | : İmidazolat                                |
| IP                 | : Arayüzey polimerizasyonu                  |
| MA                 | : Molekül Ağırlığı                          |
| MF                 | : Mikrofiltrasyon                           |
| MIL                | : Malzeme Enstitüsü Lavoisier               |
| MM                 | : Metilen Mavisi                            |
| MMM                | : Karışık Matrisli Membran                  |
| MOF                | : Metal Organik Kafes                       |
| NaCl               | : Sodyum Klorür                             |
| NF                 | : Nanofiltrasyon                            |
| PA                 | : Poliamid                                  |
| PAN                | : Poliakrilonitril                          |
| PDA                | : Polidopamin                               |
| PDMS               | : Polidimetilsiloksan                       |
| PEO                | : Polietilen oksit                          |
| PES                | : Polietersülfon                            |
| PS                 | : Polistiren                                |
| PSF                | : Polisülfon                                |
| PSS                | : Polistiren sülfonat                       |
| PU                 | : Poliüretan                                |
| PVA                | : Polivinilalkol                            |
| PVDF               | : Poliviniliden florür                      |
| PVP                | : Polivinilpirolidon                        |
| P1D                | : Yalancı-1. Derece                         |

|      |                                |
|------|--------------------------------|
| P2D  | : Yalancı-2. Derece            |
| RO   | : Ters Ozmoz                   |
| SBU  | : İkincil Yapı Birimleri       |
| SEM  | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| TA   | : Temas Açısı                  |
| TFCM | : İnce film kompozit membran   |
| THF  | : Tetrahidrofuran              |
| TİD  | : Tanecik İçi Difüzyon         |
| UiO  | : Oslo Üniversitesi            |
| UF   | : Ultrafiltrasyon              |
| WHO  | : Dünya Sağlık Örgütü          |
| ZIF  | : Zeolitik imidazolat kafes    |

## 1. GİRİŞ

Günümüzde en büyük risk suya erişimdir. Artan çevre kirliliği, küresel iklim değişikliği ve nüfus nedeniyle, ülkemizde ve dünyada temiz su kaynaklarının korunması ve sürdürülebilirliği önemli bir sorun haline gelmiştir. 1,2 milyar insan, suya ulaşımın fiziksel olarak sıkıntılı olduğu ve 1,6 milyar insan ise su kaynaklarına ulaşım alt yapısının olmadığı alanlarda yaşamaktadır (UN-Water, 2007). 2025 yılına doğru dünya nüfusunun üçte ikisinin suya erişimde sıkıntı yaşayacağı tahmin edilmektedir (Klugman, 2011). Durum bu kadar ciddiyet arz ederken var olan su kaynaklarının verimli kullanılması çok önemlidir. İklim değişikliği, endüstriyel kullanım gibi faktörler de soruna katkıda bulunmaktadır. Özellikle su kaynaklarının endüstriyel atıklarla kirlenmesi en önemli fakat en çok iyileştirilebilecek değişkendir.

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) raporlarına göre, toprak, hava ve suda bulunan çevresel kirleticiler insan sağlığını bozan hastalıkların %25'ine neden olmaktadır (Alsaieri ve ark., 2022) ve kullanılabilir mevcut tatlı su kaynakları dünya üzerindeki suların sadece % 0,5'inden oluşmaktadır. Su kaynaklarının kirlenmesi her türlü canlı ve ekosistem için çok büyük bir sorundur. Özellikle endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan toksik boyalar insanlara ve hayvanlara zarar veren çevresel bir sorun oluşturmaktadır.

Her yıl dünya çapında 700.000 tondan fazla boya üretildiği (Taoualit ve ark., 2020) düşünülürse organik boyalar ve yan ürünlerinin doğaya salınmasının ne kadar ciddi sağlık ve çevre sorunlarını ortaya çıkaracağı da anlaşılmaktadır. Metilen mavisi, Malaşit Yeşili, Rodamin B ve Kristal Mor gibi organik boyalar, tekstil, kağıt ve kozmetik gibi sanayi kollarının atık sularından kaynaklanan toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdir (Wang ve ark., 2019).

Özellikle tekstil sektöründe yoğun olarak kullanılan organik boyalar aromatik ve azo yapıları nedeniyle doğada biyolojik olarak parçalanamazlar. Bu nedenle bulundukları ortamlarda birikirler ve güneş ışınlarının gelmesine perde olarak fotosenteze engel olurlar. Ayrıca alerji, dermatit, cilt tahrişi veya farklı dokusal değişikliklere yol açarlar ve kanserojendirler.

MM, katyonik (bazik) yapıda olan ve tekstilde en yaygın kullanılan organik boyadır. Aynı zamanda WHO tarafından Temel İlaçlar Listesinde yer alan bir kimyasal olan MM özellikle 2. Dünya Savaşı sırasında ilaç olarak kullanılmıştır. Ancak yukarıda

bahsedilen zararları nedeniyle bu boyaların yoğun olarak bulunduğu atık sular deşarj edilmeden önce iyileştirme işlemlerinden geçirilmelidir.

Günümüzde arıtma klasik olarak sedimantasyon, santrifüjleme, filtrasyon ve flotasyon işlemlerinin olduğu atık su arıtma tesislerinde gerçekleştirilebildiği gibi sentetik membranlar vasıtası ile de gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda membran teknolojisi; düşük enerji tüketimi, yüksek kaliteli su eldesi, yerden tasarruf ve diğer süreçlerle kolay entegrasyon gibi benzersiz avantajlara sahip olduğundan büyük ilgi görmüştür. Ayrıca membran prosesleri, geleneksel su arıtma uygulamalarıyla karşılaştırıldığında, hem yüzey/yeraltı sularından hem de kirlenmiş kaynaklardan içilebilir su üretmek için uygun teknolojiler sunmaktadırlar (Esfahani ve ark., 2019).

Membran teknolojisi; silika, alümina gibi seramikler; PVDF, PA, PES, PAN gibi polimerler ile paladyum, gümüş, vb. metalleri kapsayan farklı gözenek boyutlarına göre Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (RO) işlemleri vasıtası ile su arıtma işlemlerinde uygulama esnekliğinin yanı sıra verimlilik de sağladığından su arıtımında etkili bir ayırma işlemi olarak kabul edilmiştir. Ancak, membranların her proste olduğu gibi bazı dezavantajları vardır. Örneğin, RO, NF, UF ve MF gibi basınçlı membran prosesleri uzun süreli kullanımı sırasında membranlar kirlenmeye başlarlar. Kirlenme ile birlikte giderimin azalması, süzütünün kalitesinin düşmesi, işlem periyodunun kısalması ve membranların tam kullanılmadan değiştirilmesi gibi sorunlar da oluşur. Sonuç olarak kirlenme, bakım giderlerinin ve dolayısı ile maliyetin artmasına neden olmaktadır (Sadmani ve ark., 2014).

Son araştırmalar, sürdürülebilir su arıtma prosesleri için kirlenmeye dirençli polimer esaslı nanokompozit membranların geliştirilmesine odaklanılmıştır. Polimerik nanokompozit membranlar; nanopartiküllerin, nanotüplerin, nanofiberlerin veya nanotanakaların faz inversiyonu (Aljundi, 2017; Fryczkowska ve ark., 2017; Makhetha ve Moutloali, 2020), IP (Xu ve ark., 2016; Kadhon ve ark., 2017; Masibi ve ark., 2022), elektroegirme (Ostermann ve ark., 2011; Abd Halim ve ark., 2019) ve çapraz bağlama (You ve ark., 2013), kendi kendine montaj (Hung ve ark., 2014), katman katman montaj (Wang ve ark., 2016b; Shangguan ve ark., 2018) ve kimyasal aşılama (Wu ve ark., 2012) gibi çeşitli tekniklerle polimer matrisine dağıtılarak üretilmektedirler.

Polimer bazlı nanofiber membranlar yüksek gözeneklilik ve geçirgenlik ile yüzey alanı/hacim oranının yüksek olması özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmektedirler. Nanofiber membranlar çeşitli tekniklerle üretilmekle birlikte elektroegirme yöntemi; verimi yüksek, düşük maliyetli ve en önemlisi tek basamaklı basit ve kolay bir süreç olduğu için tercih sebebidir. Bu teknik aynı zamanda geniş bir polimer grubu ile çalışma ve nanofiberlere dolgu maddesi ekleme fırsatı vermektedir (Matsuura ve ark., 2010). PAN ise çok tercih edilen ticari polimerlerden birisidir.

MOF'lar, gözeneklilik ve yüzey alanlarının ayarlanabilir olması ve yapılarının deforme olmadan özel işlevleri ve türleri birleştirme potansiyeline sahip olması, keşfedilmelerinin üzerinden sadece yirmi yıl geçmesine rağmen halen ilgi görmektedirler (Jun ve ark., 2020). MOF'lar nanofiber membranı destekleyecek ve bileşenlerinin dezavantajlarını ortadan kaldıracak dolgu adayları olabilir. Sonuç olarak, MOF'lar boya molekülleri gibi belirli türlerin gelişmiş bir şekilde uzaklaştırılmasını ve titiz ve hızlı bir şekilde ayrılmasını sağlamak için kullanılabilir (Li ve ark., 2017).

MOF tabanlı MMM'ler, polimer fazında dağılan MOF yapısı oluşturmak için mikro veya nano boyutlu MOF partiküllerinin bir polimer matrisine katkılanmasıyla oluşturulur (Zhang ve ark., 2016; Lin ve ark., 2018). MOF'ların yapılarında organik bağlayıcılar bulunduğundan, polimer matrisi ile uyumlu oldukları kaydedilmiştir (Maroofi ve Mahmoodi, 2019). Araştırmamızda MM'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması planlandığından, MOF'ların seçiminde temel kriter su kararlılığıdır.

GO, tabakalar arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle tabakaların kolayca kümeleşmesi ve ara tabakaların daralması nedeniyle suyun sınırlı miktarda taşınması gibi olumsuz bazı özelliklere sahiptir (Ma ve ark., 2017a). Bu sıkıntının, suya karşı kararlı olan ZIF-8'in diğer bir dolgu maddesi olarak membrana eklenerek çözülmesi uygun görülmüştür.

Bu tez çalışması ile belirli bir morfolojiye sahip Grafen Oksit/MOF hibrit membranların hazırlanarak su arıtımında kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla toksik ve kanserojenik bir bileşen olan MM boyasının sudan giderilmesi için değişen miktarlarda ZIF-8/GO katkılı bir dizi PAN nanofiber membran hazırlanmıştır. Hem nanofiberlerin sahip olduğu özellikler hem de elektroegirme yöntemi avantajlarından

dolayı bu tez çalışmasında tercih edilmiştir. Boya giderimi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ve kinetiği açısından incelenmiştir. Mekanizmayı analiz etmek için P1D, P2D, Elovich ve TİD modelleri kullanılmıştır. Bu arada üretilen membranlar TA, FTIR, SEM ve EDX ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, taşıma mekanizması ve kinetiği; özel bir difüzyon hücresi ile belirlenmiştir. Bu işlem sırasında MM boya konsantrasyonu, karıştırma hızı ve iyonik güç gibi değişkenlerin optimize edilmesi deneysel olarak gerçekleştirilmiştir.

## 1.1 Boyalar

Ağır metaller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, herbisitler ve organik boyalar gibi suda kalıcı kirleticiler arasında sonuncusu olan boyalar toksik, mutajenik ve kanserojen olmaları nedeniyle su kaynakları için en tehlikeli türdür (Alsaiani ve ark., 2022). MM, Malaşit Yeşili, Rodamin B ve Kristal Mor gibi organik boyalar tekstil, boya, kağıt ve kozmetik gibi sanayi kollarından kaynaklanan toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdir (Wang ve ark., 2019). Boya ve yan ürünlerini içeren renkli atık sular, sudaki bitkileri, fotosentetik bakterileri ve suyun ekolojisini olumsuz etkilemektedirler.

Aromatik yapıları nedeniyle, boyaların çoğu biyolojik olarak parçalanamaz, kanserojen etkiye sahiptir ve alerji, dermatit, cilt tahrişi veya farklı dokusal değişikliklere yol açarlar. Ayrıca, çeşitli azo boyalar, özellikle de aromatik bileşikler, hem akut hem de kronik toksisite gösterirler. Azo boyaların ve bunların parçalanma ürünlerinin (toksik aminler) gastrointestinal sistem, deri, akciğerler yoluyla adsorpsiyonu ciddi sağlık problemlerine ve ayrıca kan oluşumunda bozulmalara neden olur.

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) raporlarına göre, toprak, hava ve suda bulunan çevresel kirleticiler insan sağlığını bozan hastalıkların %25'ine neden olmaktadır (Alsaiani ve ark., 2022). Her yıl dünya çapında 700.000 tondan fazla boya üretildiği (Taoualit ve ark., 2020) düşünülürse arıtılmamış organik boyalar ve yan ürünlerinin doğaya salınmasının ne kadar ciddi ve küresel sağlık ve çevre sorunlarını ortaya çıkardığı da anlaşılabilir.

### 1.1.1 Boyaların Yapısı

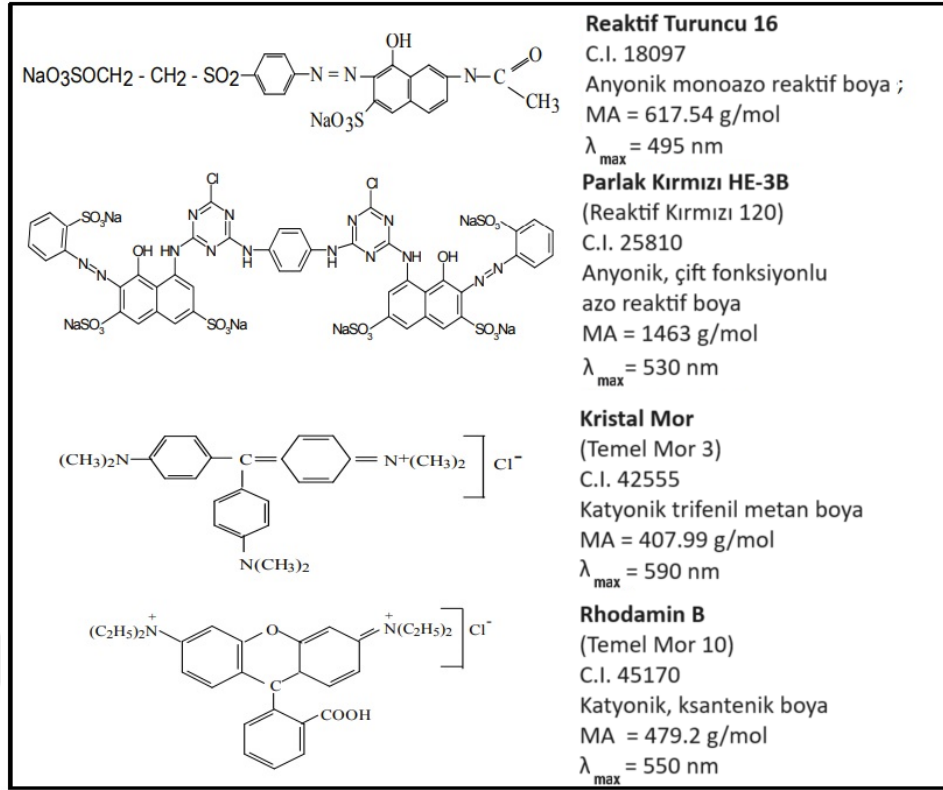
Sentetik boyalar ilk olarak 1856 yılında W.H.Perkin tarafından sentezlenen 'leylak rengi' boya ile keşfedilmiştir. P. Gries, diazotizasyon reaksiyonu ile 1958 yılında bazı azo boyaları sentezlemiştir. Bu boyalar kimyasal sentez yoluyla üretilen aromatik bileşiklerdir ve yapılarında delokalize olmuş elektronlar ve farklı fonksiyonel gruplar içeren aromatik halkalar bulunmaktadır.

Renkleri kromojen-kromofor yapısının (akseptör elektronlar, -Cl, -NO<sub>2</sub> gibi) sonucu iken boyama kapasitesi ise oksokrom gruplarından (donör elektronlar, -CH<sub>3</sub>, -OR gibi) kaynaklanmaktadır. Bir kromojen benzen, naftalin veya antrasen gibi benzen halkalarının delokalize olan elektronlar ile çift konjuge bağlı olan kromoforlara bağlanması sonucu oluşurlar. Kromoforlar, azo grubu (-N=N-), etilen grubu (=C=C=), methin grubu (-CH=), karbonil grubu (=C=O), karbon-azot (=C=NH; -CH=N-), karbon-sülfür (=C=S; ≡CS-S-C≡), nitro (-NO<sub>2</sub>; -NO-OH), nitrozo (-N=O; =N-OH) veya şinoid grupları ile temsil edilirler. Oksokrom gruplar ise boyalara tekstil malzemesi üzerine bağlanma kapasitesi kazandıran iyonize olabilen gruplardır ve -NH<sub>2</sub> (amino), -COOH (karboksil), -SO<sub>3</sub>H (sülfonat) ve -OH (hidroksil)'den oluşurlar.

### 1.1.2 Boyaların Sınıflandırılması

Tekstil boyaları temel olarak iki farklı şekilde sınıflandırılır: (1) uygulama alanına göre asit, bazik, direkt, dispers, mordan, reaktif, sülfür, boya, pigment, vat, azo çözünmez boyalar gibi ve (2) kimyasal yapısına göre nitro, azo, karotenoid, difenilmetan, ksanten, akridin, kinolin, indamin, sülfür, amino- ve hidroksi keton, antrakınon, indigoid, ftalosiyenin, inorganik pigment boyalar gibi.

Ayrıca genel yapı dikkate alındığında tekstil boyaları anyonik, noniyonik ve katyonik boyalar olarak sınıflandırılmaktadır. Anyonik boyalar direkt, asit ve reaktif boyalardır. Parlak renkli, suda çözünebilir reaktif ve asit boyaları sorun oluştururlar çünkü bunlar geleneksel arıtma sistemleri ile giderilemezler. Başlıca noniyonik boyalar sulu ortamda iyonlaşmayan dispers boyalardır. Katyonik boyalar ise azo bazik, antrakınon dispers ve reaktif boyalardan oluşmaktadır. Bu grupta boyaların renkli bölümleri katyon halindedir ve NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> şeklinde yazılırlar. Rodamin B ve MM bu gruba girmektedir. Katyonik ve anyonik bazı boyaların yapısı ve özellikleri Şekil 1.1'de görülmektedir.



**Şekil 1.1.** Anyoik ve katyonik boya örnekleri ve özellikleri (Zaharia ve Suteu, 2012)

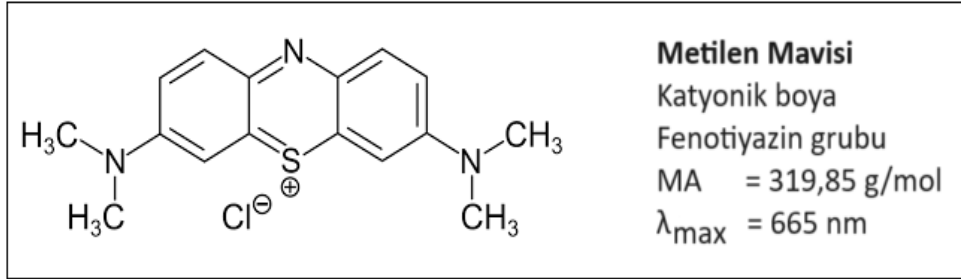
Son olarak tekstil boyaları azo veya antrakinon olmak üzere iki sınıfa dahil edilebilir ve bu iki sınıf toplam tekstil boyalarının % 65-75'ine tekabül etmektedir. Azo boyalar, pamuk, yün, ipek, naylon gibi liflerle -HO, -HN veya -HS grupları vasıtası ile kovalent bağlar yaparlar. Azo boyalar çoğunlukla sarı, turuncu ve kırmızı renkler için kullanılır.

Antrakinon boyar maddeler, azo boyalardan sonra ikinci en önemli tekstil boyası sınıfıdır ve neredeyse tüm görünür spektrumda geniş bir renk yelpazesine sahiptirler. En yaygın olarak mor, mavi ve yeşil renkler için kullanılırlar. Ancak antrokinon bazlı boyalar, kaynaşmış aromatik halka yapıları nedeniyle bozunmaya karşı dirençli olduklarından en sorunlu boyalardan birisidir ve bir diğeri ise benzidinden yapılan boyalardır (Zaharia ve Suteu, 2012).

### 1.1.3 Metilen Mavisi

MM ilk olarak Heinrich Caro tarafından 1876'da sentezlendi. Tuzu boya ve ilaç olarak kullanılan hatta Dünya Sağlık Örgütü tarafından Temel İlaçlar Listesinde yer alan

bir kimyasaldır. Kimyasal formülü,  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ 'dur. (Şekil 1.2). Suda ve etanolde kolay çözünür, suyu kuvvetle tutma özelliği vardır.



**Şekil 1.2.** MM'nin kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri

MM, katyonik (bazik) yapıda olan ve tekstil, baskı, deri, kağıt, plastik, gıda, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde yaygın kullanılan organik bir boyadır (Wang ve ark., 2019). Katyonik bir boya olan MM yaygın olarak pamuk, yün ve ipek boyamakta kullanılır. Ayrıca bir antiseptik olduğundan bazı hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır.

MM suda yüksek oranda çözünür olmasına rağmen birikir. Kalıcı aromatik yapısı bu sorunun en önemli nedenidir çünkü biyolojik olarak parçalanamaz ve suda uzun süre kalır. Ayrıca, MM'nin tehlikeli doğası nedeniyle cilt alerjileri, göz tahrişleri, bulantı, kusma, zihinsel karışıklık ve solunum problemleri ile karşılaşılmasına sebep olmaktadır (Saxena ve ark., 2020). Bu nedenle, atık sular deşarj edilmeden önce su suların içerisindeki kirleticilerin oranını azaltacak çevresel iyileştirme işlemlerine tabi tutulmaları gerekmektedir. Boyaların bertarafı için adsorpsiyon, flokülasyon, koagülasyon, oksidasyon, fotokataliz ve membran filtrasyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

#### 1.1.4 Boyaların Atık Sulardan Uzaklaştırılması

Tekstil organik boyaları etkili ve uygulanabilir ayırmaların uygulandığı arıtma tesislerinde özellikle endüstriyel atık sulardan sudan ayrılmalı ve elimine edilmelidir. Ayırma işlemleri akışkanlar mekaniğine (sedimentasyon, santrifüjleme, filtrasyon ve flotasyon) veya sentetik membranlara (mikro, ultra ve nanofiltrasyon, ters osmoz) dayanmaktadır.

Elektroegirme ile üretilen polimerik membranların su filtrasyonunda kullanımı çoğunlukla adsorpsiyon ve boyut bazlı dışarıda tutma olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Membranın gözenek boyutuna bağlı olarak, farklı türde safsızlıklar sulu çözeltiden uzaklaştırılabilirler. MF membranı 0,1-5  $\mu\text{m}$  gözenek boyutu aralığına sahiptir ve protozoa ve bakteri gibi partikülleri uzaklaştırır. UF membranları 0.01-0.1  $\mu\text{m}$  aralığında yani daha küçük gözeneklere sahiptir ve özellikle virüsler, emülsifiye yağlar, kolloidler ve protein gibi partikülleri gidermekte tercih edilirler. NF membranı yaklaşık 0.001-0.01  $\mu\text{m}$  boyutundaki partikülleri ve RO membranları ise 0.001-0.0001  $\mu\text{m}$  boyutundaki partikülleri uzaklaştırlar.

Su kalitesini ve arıtma kapasitesini artırmak için, filtrasyon ve adsorpsiyon kullanan polimerik nanofiber membran teknolojisi bu alanda daha fazla dikkat çekmektedir.

Membran modifikasyonu, çok sayıda özelliğe sahip yeni membranların elektroegirme ile elde edilmesine yönelik çok yönlü bir tekniktir. Fonksiyonelleştirilmiş dolgu maddelerinin başarılı bir şekilde karıştırılması ve dahil edilmesi, membrana istenen özellikleri kazandırabilmektedir (Suja ve ark., 2017). Yüksek akı, seçicilik, antibakteriyel ve kirlenme önleyicilik gibi çok yönlü özelliklere sahip elektroegirme ile elde edilen nanofiber membranların geliştirilmesi giderek büyüyen bir araştırma alanıdır. Bu tür özellikleri tek bir membranda elde etmek için, elektroegirme tekniği kullanılarak farklı malzemelerin doğasının incelenmesi esastır. Bu nedenle bu çalışmada MOF (ZIF-8) ve GO katkılı PAN nanofiber membran hazırlanmış ve MM'nin giderilmesi üzerinde adsorpsiyon ve taşıma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

## 1.2 Membranlar

### 1.2.1 Tarihsel Gelişim

Son zamanlarda, membran tabanlı su arıtma teknolojileri, seçiciliği, yüksek ayırma verimliliği, kararlı yapısı ve farklı ayırma seçenekleri sunması nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Ulbricht, 2006). Ayrıca, membran arıtma teknolojileri, hem herhangi bir zararlı yan ürün oluşturmamakta hem de mikroorganizmaların yanı sıra organik kirleticileri de etkin bir şekilde gidermektedirler (Barhate ve Ramakrishna, 2007).

Membranlar kimya teknolojisinde önemli bir yer edinmişlerdir ve geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler. Yararlanılan temel özellik, bir kimyasal türün membran boyunca geçirgenlik oranını kontrol edebilmektir. Ayırma uygulamalarında amaç karışımındaki bir bileşenin membranı geçmesine izin verirken diğer bileşenlerin uzaklaştırılmasıdır.

Membranlara ilişkin sistematik çalışmalar on sekizinci yüzyıl bilim adamlarına kadar uzanmaktadır. Abbe Nolet 1748'de suyun bir diyaframdan geçirgenliğini tanımlamak için 'osmoz' kelimesini kullanmıştır. 19. yüzyıl boyunca ve 20. yüzyılın başlarında, membranların endüstriyel veya ticari kullanımı yoktu ancak fiziksel/kimyasal teoriler geliştirmek için laboratuvarlarda araç olarak kullanılmışlardır.

Membranların ilk önemli uygulaması İkinci Dünya Savaşı'nın sonunda içme suyunun kontrol edilmesi olmuştur. Almanya'da ve başka yerlerde büyük topluluklara hizmet veren içme suyu kaynakları bozulduğundan su güvenliğini sağlamak üzere acilen filtreleme ihtiyacı duyulmuştu. Filtre geliştirilmesine yönelik bu araştırma çalışmaları ABD Ordusu tarafından desteklenmiş ve daha sonra ABD'nin ilk ve halen en büyük mikrofiltrasyon membran üreticisi olan Millipore Corporation tarafından kullanılmıştır.

1960 yılına gelindiğinde, modern membran bilimi ilerlemişti ancak membranlar sadece birkaç laboratuvar ve küçük, özel endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktaydılar. Membranların kullanımını engelleyen dört önemli sorun vardı; güvenilir ve seçici değillerdi, çok yavaşlardı ve çok pahalılardı. Son 30 yılda bu sorunların her birine yönelik çalışmalardan sonra membran bazlı ayırma prosesleri artık günlük hayatta karşılaştığımız sıradan uygulamalar haline gelmiştir.

Membran ayırma işlemini laboratuvarından endüstriyel bir sürece dönüştüren ufuk açıcı keşif, 1960'ların başında kusursuz, yüksek akıya sahip, anizotropik ters ozmoz membranların üretimi için Loeb-Sourirajan sürecinin geliştirilmesidir (Loeb ve Sourirajan, 1962). Bu membranlar, kalın ancak çok geçirgen mikro gözenekli bir destek üzerinde ultra ince, seçici bir yüzey filminden oluşuyordu, bu gözenekli destek membrana mekanik mukavemet sağlıyordu. İlk Loeb-Sourirajan RO membranı o zamanki herhangi bir membrandan 10 kat daha yüksek bir akıya sahipti. Bu durum ters ozmoz işlemini tuzdan arındırma için potansiyel pratik bir yöntem haline getirmiştir.

1960'tan 1980'e kadar olan dönemde membran teknolojisinde önemli değişiklikler olmuştur. Orijinal Loeb-Sourirajan tekniğine dayanarak, yüksek performanslı membranlar yapmak için IP ve çok katmanlı kompozit döküm ve kaplama dahil olmak üzere diğer membran oluşum süreçleri geliştirilmiştir. Bu süreçler kullanılarak, 0,1 µm veya daha ince seçici katmanlara sahip membranlar üretilmektedir. Geniş membran alanına sahip spiral sarımlı membranlar, içi boş ince lifli kapiler membranlar ve plaka ve çerçeve modül membranları geliştirilmiştir.

1980'lerde membranların endüstriyel gaz ayırma işlemlerinde kullanılmasıyla birlikte hidrojen ayrıştırma, azotun havadan ayrılması ve doğal gazdan karbondioksiti ayırmak için sistemler üretilmeye başlanmıştır. Aynı zamanda mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializ süreçleri dünya çapında büyük tesislerin kurulduğu yerleşik süreçler haline gelmiştir.

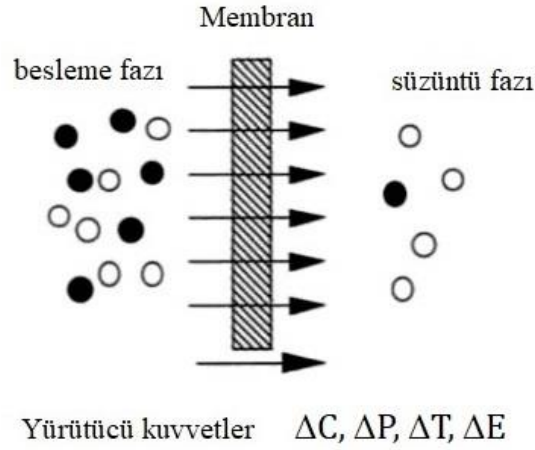
### **1.2.2 Membranlar ve Membran Süreçleri**

Membranlar bir yürütücü kuvvetin etkisiyle farklı türde, büyüklükte ve fazdaki molekülün ayrıldığı seçici geçirgen bir bariyerdir. Genellikle 2 faz arasındaki ayırma işlemleri için uygulanır.

Herhangi bir katkı maddesi içermeyen basit bir mekanik işlem olan membran filtrasyonu ise yaygın olarak kullanılan bir katı-sıvı ayırma işlemidir. Membranlar, farklı moleküler boyuttaki çözünen molekülleri ayırmak için moleküler bir elek görevi görürler (Liao, 1999).

Membran süreçleri 2 faz arasında meydana gelen seçici ve kontrollü bir taşıma demektir. Bir başka ifadeyle bu süreç belirli bir ayırma işlemini gerçekleştirmek için

özel seçilen bir membranın kullanılmasıyla karakterize edilir (Şekil 1.3). Membran ve süzülen bileşenler arasındaki fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerdeki farklılıklar nedeniyle membran bir bileşeni diğerinden daha kolay taşıma yeteneğine sahiptir (Mulder, 1996).



Şekil 1.3 Membran tarafından ayrılan 2 fazlı sistem

Membran boyunca taşıma işlemi beslemedeki bileşenler üzerinde etkili olan bir yürütücü kuvvet sayesinde gerçekleşir. Derişim, basınç, sıcaklık ve kimyasal potansiyel farkları yürütücü kuvvetleri oluştururlar. Membrandan geçme oranı itici kuvvetle orantılıdır, yani akı-kuvvet ilişkisi doğrusal bir denklemle tanımlanabilir (Mulder, 1996).

$$J = A \cdot dX/dx \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte A katsayısı, Fick Kanunundaki difüzyon katsayısı iken dX ise membrana dik olarak x koordinatı yani membranın boyunca derişimdeki değışim olarak tanımlanan yürütücü kuvvettir.

Membran süreçlerinin avantajları şunlardır; ayırma işlemi kesikli değildir, süreklilik arz eder, enerji tasarrufu sağlanır, diğer ayırma süreçlerine entegre edilebilir, kimyasal madde kullanımını gerektirmez, süreç değışkenleri ayarlanabilir ve ayırma işlemi daha normal şartlar altında gerçekleştirilir. Ancak membranların kullanım süresinin kısa olması, seçicilik ve akının düşük olması ve membranın tıkanmasına sebep olan konsantrasyon polarizasyonu gibi sorunlar mevcuttur. Bunlara rağmen gıda, ilaç,

medikal ürünler, kağıt, metal, otomotiv ve boya endüstrisi, su ve atıksu arıtma gibi pek çok alanda membranlar yoğun şekilde kullanılmaktadır.

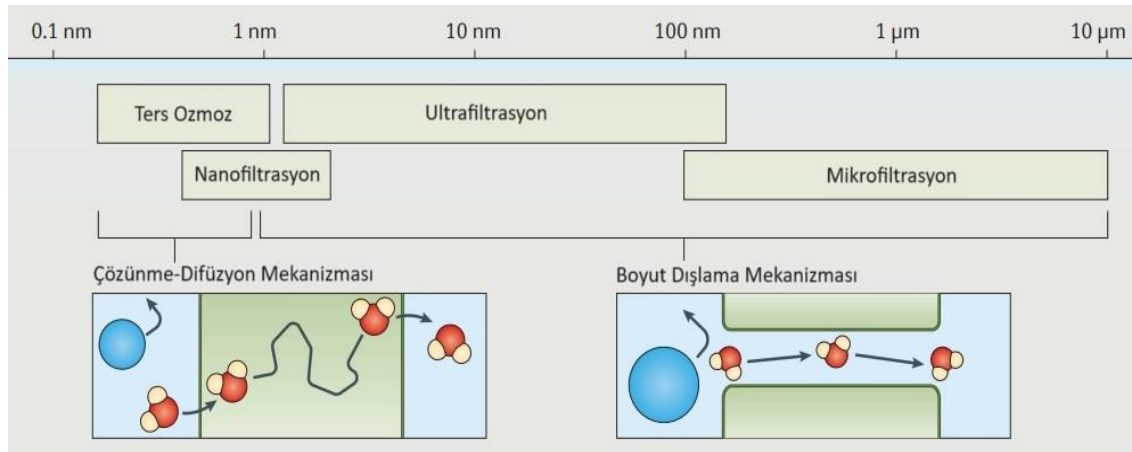
### 1.2.3 Membran Çeşitleri

Membranlar, geometrilerine göre tabaka ve silindirik olarak sınıflandırılırlar. Tabaka membranların spiral sarım ve plaka-çerçeve çeşitleri, silindirik membranların ise tüp ve boşluklu elyaf (hollow fiber) tipleri mevcuttur.

Ayrıca membranlar gözenek boyutlarına göre MF, UF, NF ve RO olmak üzere 4 grupta incelenmektedir. Bu membranların yapısı, yürütücü kuvvet ve ayırma mekanizmasının özellikleri Çizelge 1.1 ve Şekil 1.4'te özetlenmiştir.

**Çizelge 1.1** Membranların gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması

| Teknoloji       | Yapı                                                | Yürütücü Kuvvet    | Ayırma Mekanizması        |
|-----------------|-----------------------------------------------------|--------------------|---------------------------|
| Mikrofiltrasyon | Simetrik mikro gözenekli (0,02-10 $\mu$ m)          | Basınç, 1-5 atm    | Süzme                     |
| Ultrafiltrasyon | Asimetrik mikro gözenekli (1-20 nm)                 | Basınç, 2-10 atm   | Süzme                     |
| Nanofiltrasyon  | Asimetrik mikro gözenekli (0,01-5 nm)               | Basınç, 5-50 atm   | Süzme ve Çözünme-Difüzyon |
| Ters Ozmoz      | Homojen yüzeyli asimetrik ve mikro gözenekli destek | Basınç, 10-100 atm | Çözünme-Difüzyon          |



**Şekil 1.4** Membranların gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması ve özellikleri (Werber ve ark., 2016)

MF membranların temel özelliği askıdaki partikülleri ve mikrobiyal patojenleri uzaklaştırmaktır. UF membranları ise doğal organik makromoleküllerin yanı sıra MF ile kısmen uzaklaştırılan virüsler gibi daha küçük patojenleri de tutmak üzere tasarlanmıştır. Ayrıca, UF membranlarının % 90'ın üzerinde giderim yaptığı veya reddettiği maddelerin molekül ağırlığı yaklaşık 5-500 kDa arasındadır. MF ve UF

membranları gözeneklidir ve ayırma işlemi eleme veya boyut dışlama mekanizmasına dayanır.

NF membranları kalsiyum ve magnezyum gibi kireç oluşturan iyonları etkili bir şekilde giderebilir ve tuzluluğu kısmen azaltabilir. Uzaklaştırdığı maddelerin moleküler ağırlığı 100-300 kDa arasındadır. Türlerin ayrılması, seçici katmandaki çözünürlükleri ve/veya difüzivitelerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. NF’de ayırma işlemi, süzme ve çözelti-difüzyon mekanizmalarının bileşimidir.

RO membranları tuzdan arındırma için tasarlanmıştır. Mevcut RO membranları gözeneksizdir ve yaklaşık 100 Da’dan daha büyük moleküler ağırlığa sahip yüksüz çözünen maddelere ek olarak neredeyse tüm iyonları giderebilir. RO’da taşıma süreci; moleküllerin membranın seçici katmanına dağıldığı, polimer ağı boyunca yayıldığı ve süzüntüye geçtiği bir çözünme-difüzyon mekanizması tarafından yönetilir (Werber ve ark., 2016).

#### **1.2.4 İzotropik ve Anizotropik Membranlar**

Morfolojisine göre membranlar izotropik ve anizotropik membranlar olarak iki çeşittir. Bir membranın morfolojisi ayırma mekanizmasını belirler. İzotropik membranlar simetrik membranlar olarak da adlandırılırlar ve 10 - 200 µm kalınlığında tek bir katmana sahiptirler (Daels, 2015).

#### **Mikro Gözenekli Membranlar**

Mikro gözenekli bir membran, yapı ve işlev bakımından geleneksel bir filtreye çok benzer. Rastgele dağılmış, birbirine bağlı gözenekleri olan katı, yüksek boşluklu bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bu gözenekler 0,01 ila 10 µm çapında son derece küçük olmaları nedeniyle geleneksel bir filtredekilerden farklıdırlar.

Bu membranlarda çözünen maddelerin ayrılması temel olarak moleküler boyut ve gözenek boyutu dağılımının bir fonksiyonudur. Genel olarak, sadece büyüklük farkı olan moleküller mikro gözenekli membranlar ile ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon süreçlerinde olduğu gibi etkili bir şekilde ayrıştırılabilirler (Baker, 2012).

### Simetrik Membranlar



### Asimetrik (Anizotropik) Membranlar



Şekil 1.5 Temel membran çeşitleri

### Gözeneksiz Yoğun Membranlar

Süzüntünün basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel farkının oluşturduğu yürütücü kuvvet altında difüzyon yoluyla taşındığı yoğun bir tabakadan oluşur. Bir karışımı oluşturan çeşitli bileşenlerin ayrılması göreceli taşıma hızlarıyla ilgilidir. Taşıma hızı ise doğrudan membranın içindeki difüzyon hızları ve membran malzemesindeki çözünürlükleri tarafından belirlenmektedir. Bu nedenle, gözeneksiz yoğun membranlar, çözünen maddelerin membran malzemesindeki derişimleri (yani çözünürlükleri) önemli ölçüde farklıysa, benzer boyuttaki molekülleri ayırabilir. Gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranlarının çoğunda ayırma işlemini gerçekleştirmek için yoğun membranlar kullanılır. Ancak genellikle bu membranlar akıyı iyileştirmek için anizotropik bir yapıya sahiptirler.

### Elektriksel Yüklü Membranlar

Elektrik yüklü membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak yaygın olarak çok ince mikro gözeneklidir ve gözenek duvarları sabit pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit pozitif yüklü iyonlara sahip bir membrana anyon değişim membranı denir çünkü çevreleyen sıvıdaki anyonları bağlar.

Benzer şekilde, sabit negatif yüklü iyonlar içeren bir membrana katyon değişim membranı denir. Yüklü membranlarla ayırma, esas olarak membran yapısının sabit iyonlarıyla aynı yüke sahip iyonların dışlanmasıyla ve çok daha az ölçüde gözenek boyutuyla elde edilir. Ayırma, çözeltideki iyonların yükünden ve derişiminden etkilenir. Örneğin, tek değerlikli iyonlar iki değerlikli iyonlara göre daha az etkili bir şekilde dışlanır ve yüksek iyonik güce sahip çözeltilerde seçicilik azalır. Elektrik yüklü membranlar elektrodializde elektrolit çözeltilerini işlemek için kullanılır.

### **Anizotropik Membranlar**

Bir türün bir membrandan taşınma hızı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır ve ekonomik olması için membran ayırma işlemlerinde yüksek taşıma hızları arzu edilir; bu nedenle membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film üretim teknolojisi, mekanik olarak güçlü, hatasız filmlerin üretimini yaklaşık 20 µm kalınlıkla sınırlamaktadır. Anizotropik membran yapıları üretmek için yeni membran üretim tekniklerinin geliştirilmesi, son 30 yılda membran teknolojisindeki en büyük atılımlardan biri olmuştur.

Anizotropik yani asimetric membranlar farklı yapı ve geçirgenliğe sahip farklı katmanlardan oluşur. Tipik bir anizotropik membran, kalın, gözenekli bir alt yapı üzerinde desteklenen son derece ince bir yüzey katmanından oluşur. Yüzey tabakası ve alt yapısı tek bir işlemle veya ayrı ayrı oluşturulabilir.

Kompozit membranlarda katmanlar genellikle farklı polimerlerden yapılır. Membranın ayırma özellikleri ve geçirgenlik oranları yalnızca yüzey tabakası tarafından belirlenir; alt tabaka mekanik bir destek işlevi görür. Anizotropik membranlar tarafından sağlanan yüksek akıların avantajları o kadar büyüktür ki neredeyse tüm ticari proseslerde bu tür membranlar kullanılır (Baker, 2012).

### **1.3 Nanofiber Membranlar**

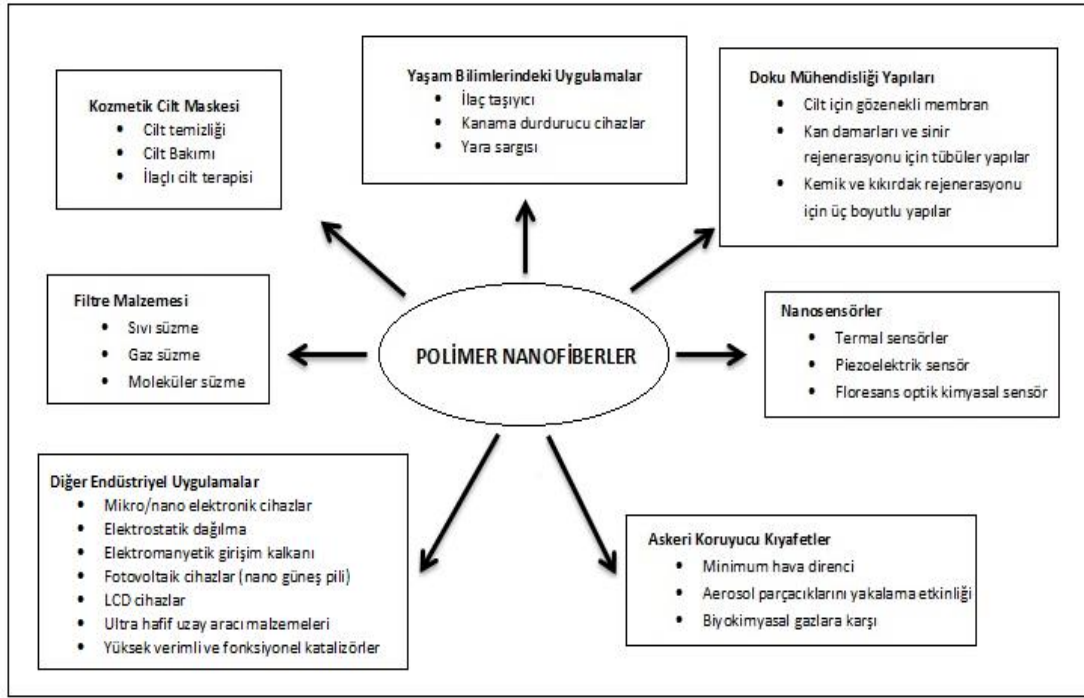
Polimerik membranlar, su artıma sistemlerinde yaygın olarak kullanılan en temel malzemedir. Polimerik membranlar, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları ve korozyon dirençleri nedeniyle su arıtma uygulamaları için en uygun membranlardır (Suja ve ark., 2017). Faz ayırma, IP, germe, iz aşındırma ve elektroegirme (Lalia ve ark., 2013) polimerik membran üretimi için kullanılan en popüler tekniklerdir. Bunlar

arasında, elektroğirme yöntemi ile üretilen nanofiber membranlar su arıtma için çok yönlü, basit ve verimli olanlarıdır (Suja ve ark., 2017).

Nanolifler, elektroğirme, kendi kendine montaj, çözücü buharlaştırma, çekme işleme yöntemi (Daels, 2015), şablon sentezi ve termal kaynaklı faz ayrımı (Khulbe ve Matsuura, 2020) gibi diğer bazı yöntemlerle üretilmektedir (Tang ve ark., 2022).

Yüksek gözeneklilik, nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişen gözenek boyutları, birbirine bağlı gözenek yapısı, yüksek geçirgenlik ve yüzey alanı/hacim oranının yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı ayırma süreçlerinde özellikle nanofiber membranlar tercih edilmektedirler (Matsuura ve ark., 2010). Fiber çapı nanometre boyutlarında olduğu zaman bahsedilen bu özellikler membran matrisine ancak aktarılabilir. Bu tezde nanofiberlerin oluşturulması amacıyla basit ve verimli olması, kullanım kolaylığı ve nanometre boyutlarında fiber elde edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı elektroğirme tekniği tercih edilmiştir.

Yüksek spesifik yüzey alanı, gözeneklilik ve kolayca işlevselleştirilebilen yüzeyler gibi özelliklere sahip olmaları elektroğirme ile elde edilen nanofibröz membranları; organik safsızlıkların ve toksik metal iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonu için umut verici bir malzeme haline getirmiştir (Suja ve ark., 2017). Nanofiber membranların kullanım alanları Şekil 1.6'da görülmektedir (Huang ve ark., 2003).



Şekil 1.6 Nanofiber membranların kullanım alanları (Huang ve ark., 2003).

Filtrenin performansı için en önemli hususlardan biri olan süzme verimi, elyaf çapı ile yakından ilişkilidir. Mikrofiberlere kıyasla fiber çapının çok küçük olması nedeniyle, aynı gözenek boyutlarına sahip aynı yüzeyde nanofiber filtrenin verimliliği artmaktadır. Bu nedenle geleneksel mikrofiltrasyon membranların su debisi düşük iken nanofiber membranların debisi fazladır ve bu da büyük miktarlarda suyu arıtmak için uygun olduğu anlamına gelmektedir (Daels, 2015).

Membranlar ayırma süreçlerinde etkin olarak kullanılmalarına rağmen performansları genellikle hazırlanmasında kullanılan malzemelerin özellikleri tarafından sınırlanmaktadır. Genel olarak,  $\text{SiO}_2$ , GO, MOF gibi nanomateryallerin polimerlere dahil edilmesi, membranların hidrofilisite, yük yoğunluğu, gözeneklilik, kimyasal, termal ve mekanik stabilite gibi yapısal ve fizikokimyasal özelliklerine katkıda bulunmaktadır (Kim ve Van der Bruggen, 2010). Ayrıca nano dolguların kazandıracakları antibakteriyel ve fotokatalitik özellikler membranların tıkanma ve kirlenme sorunlarına da çözüm olabilmektedir. Nanopartiküller ve çevreleyen polimer matrisi arasındaki güçlü arayüzey etkileşimlerinin bir sonucu olarak membranın dayanıklılığı artırılabilir (Rong ve ark., 2001). Sonuç olarak nanopartiküllerin eklenmesi membranların bütünlüğünden ödün vermeden olumlu faydalar sağlamakta ve malzeme geliştirmede yeni bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Nanopartikül dolgulu nanofiber membranlar, hazırlanma şekillerine göre karışık matrisli membranlar ve ince film kompozit membranlar olarak ikiye ayrılabilir.

### **1.3.1 Karışık Matrisli Membranlar**

MMM'ler tipik olarak zeolit kristallerinin yoğun polimerik filmler içinde dağılmasıyla 90'ların başında hem gaz ayrıştırma hem de pervaporasyon için geliştirilmişlerdir (Julbe, 2007). Polimerlerin işlenebilirlik, sağlamlık gibi avantajlarını gözenekli dolgu maddelerinin ayırma yetenekleriyle birleştiren MMM'ler, hem gelişmiş geçirgenlik hem de seçicilik açısından saf polimere göre ayırma performansını artırabilir (He ve ark., 2018)

MOF'lar, zeolitler ve karbon malzemeleri en çok kullanılan dolgulardır. Dolgu maddesinin miktarı arttıkça, genellikle MMM'nin seçiciliği artarken, polimerin yapısına bakılmaksızın geçirgenlik azalır. MMM'lerin performansı büyük ölçüde dolgu maddelerinin miktarı ve kalitesi tarafından belirlenir. Güçlü adsorpsiyon, yüksek yüzey alanı ve gözenek yapısı gibi benzersiz özellikler dolgu maddesi seçimine yön verir.

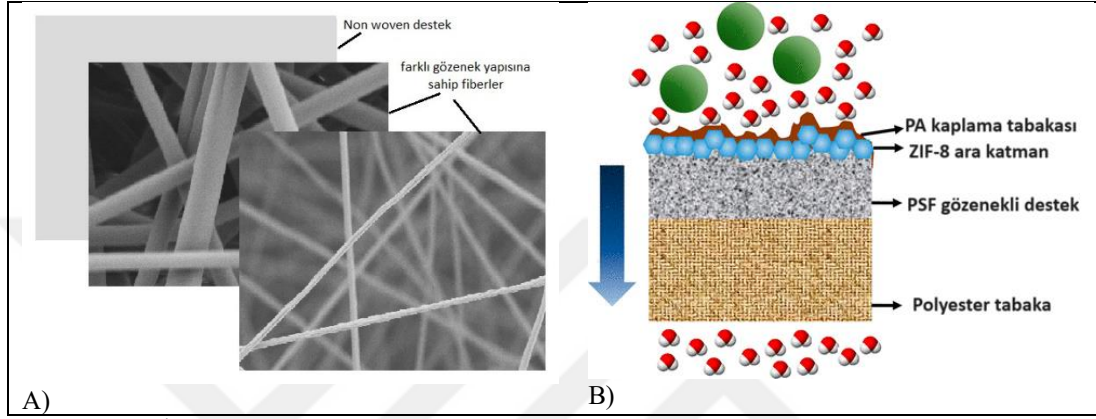
Her bir dolgu maddesi türü membrana; polimer zincirlerinin kristallliğini ve paketlenmesini etkileyen, difüzyon için ek dolambaçlı yollar oluşturan, hem matris hem de süzülen moleküllerle fiziksel veya kimyasal olarak etkileşime giren, adsorplanan bileşenlerin tutulmasını artıran/azaltan ve mekanik ve termal özelliklerini etkileyen farklı özellikler kazandırabilir. Dolgu maddeleri ve MMM'lerdeki performanslarının iyice anlaşılmasından sonra, MOF'lar ve karbonların, dolgu maddesi olarak zeolitlere kıyasla daha üstün dolgu maddeleri olduğu anlaşılmıştır (He ve ark., 2018).

Bu tez kapsamında PAN, MMM hazırlamak amacıyla hem bir MOF çeşidi olan ZIF-8 hem de karbon ailesinden bir malzeme olan GO kullanılmıştır.

MMM'lerin elde edilmesinde faz inversiyonu, germe, iz aşındırma ve elektroegirme metotları kullanılmaktadır. Polimerin ve istenen membran yapısının özellikleri membran üretiminde kullanılacak teknik seçimini sınırlar. Faz inversiyonu, MMM'lerin hazırlanması için en önemli ve en yaygın kullanılan işlemdir (Esfahani ve ark., 2019).

### 1.3.2 İnce Film Kompozit Membranlar

İnce film kompozit membranlar (TFCM'ler), esas olarak su arıtma veya suyun tuzdan arındırma sistemlerinde kullanılmak üzere üretilen yarı geçirgen membranlardır. Ayrıca piller ve yakıt hücreleri gibi kimyasal uygulamalarda da kullanılmaktadırlar. Bir ince film kompozit membran, iki veya daha fazla katmanlı malzemeden inşa edilmiş bir moleküler elek olarak düşünülebilir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 A) İnce Film Kompozit Membranın yapısı ve B) şematik gösterimi (Wang ve ark., 2015)

TFCM'ler genellikle nanofiltrasyon ve ters osmoz membranları olarak sınıflandırılırlar. Her ikisi de dokuma olmayan destek tabakasının üstünde gözenekli bir polietersülfon veya polisülfon tabakası (yaklaşık 50 mikron) ve onun da üstünde ince bir poliamid tabakadan (<200 nm) oluşmaktadır. Ancak TFCM'ler son zamanlarda kullanım alanlarına göre çok farklı malzemelerden de yapılmaktadırlar. Üç katmanlı konfigürasyon, istenmeyen maddelerin (tuzlar gibi) yüksek oranda giderimi, filtrasyon hızının yüksek olması ve iyi mekanik mukavemete sahip olmak gibi istenen özellikleri sağlar. PA üst katmanı yüksek reddetme özelliğinden sorumludur ve öncelikle suya karşı yüksek geçirgenliği ve ayrıca tuz iyonları ile diğer küçük, filtrelenemeyen moleküller dahil olmak üzere çözünmüş diğer safsızlıklara karşı nispeten geçirimsizliği nedeniyle tercih edilmektedir (Alsayed ve Ashraf, 2021).

TFCM'ler basınçtan olumsuz etkilenirler. Su basıncı arttıkça, polimerler yeniden düzenlenerek daha sıkı bir yapıya dönüşür, basınç ne kadar yüksek olursa, sıkışma da o kadar büyük olur. Bu durum ise gözenekliliğin azalmasına neden olur ve sistem verimliliğini düşürür. TFCM'lerin hazırlanması için yerinde/IP ve daldırma kaplama yöntemleri kullanılmaktadır.

#### 1.4. Elektroeğirme

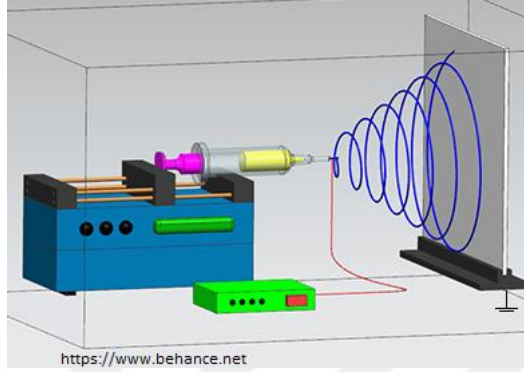
Elektroeğirme sürecinin patenti 1900 yılında J.F. Cooley ve 1902'de W.J. Morton tarafından alınmış ve 1934'te Formhalas tarafından elektrostatik kuvvet ile polimer liflerin hazırlanması için deneysel bir cihaz icat edilmiştir (Tang ve ark., 2022). 1990lardan itibaren elektroeğirme süreci ve nanofiber oluşumunun kontrol altına alınmasına ilişkin yoğun bir çaba harcanmıştır. Bunun sonucunda bugün enerji depolama ve koruma (güneş ve yakıt hücreleri), tıp ve sağlık (doku mühendisliği, doku onarımı ve ilaç dağıtımı), çevre mühendisliği ve biyoteknoloji (membranlar, filtreler ve gaz depolama) ve savunma ve güvenlik gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahip nanofibröz malzemeler üretilmektedir (Dou ve ark., 2020; Khulbe ve Matsuura, 2020).

Nano boyutlu gözenekler, yüzey alanı/hacim oranının büyük olması, mükemmel mekanik özellikler, kolay ve uygun maliyetli üretim avantajı, nanolifli membranların sıvı ayırma için tasarlanmasına fırsat vermektedir (Matsuura ve ark., 2010). Elektroeğirme süreci ve diğer membran üretim tekniklerinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 1.2'de verilmiştir (Liao ve ark., 2018).

**Çizelge 1.2** Elektroeğirmenin diğer membran üretim teknikleri ile karşılaştırılması

| Metot adı               | Avantajları                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Dezavantajları                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Elektroeğirme           | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Tek basamaklı basit ve kolay bir süreçtir.</li> <li>-Yüksek düzeyde esneklik nanofiber çapı, mikroyapı üzerinde düzenlemelere fırsat verir.</li> <li>-Geniş malzeme seçeneği vardır.</li> <li>-Nanofiberlere kolay katkı maddesi ekleme imkanı</li> <li>- % 90'nın üzerinde gözeneklilik oranı</li> <li>- Yüksek yüzey alanı/hacim oranı olan fiberler</li> </ul>                                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Çapı ve gözenek büyüklüğü 100 nm'nin altında nanofiber üretmek zordur.</li> <li>-Yavaş bir süreçtir.</li> </ul>                                                                                                                 |
| Sinterleme              | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Gözenek çapı 0,1 ve 10 mikron arasında olan simetrik membranlar hazırlanmasına imkan verir.</li> <li>-Çözücü gerektirmeyen bir süreçtir.</li> <li>-Politetrafloroetilen (PTFE), metal ve seramikler gibi kimyasal olarak kararlı malzemeler için uygundur.</li> </ul>                                                                                                                                                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Dar büyüklük dağılımı olan partiküller gerektirir.</li> <li>- Gözenekleri 100 nm'nin altında nanofiber üretmek zordur.</li> <li>-Yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur.</li> <li>-Düşük (% 10-20) gözeneklilik vardır.</li> </ul> |
| Germe                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Gözenek çapı 0,1 ve 3 mikron arasında olan simetrik membranlar hazırlanmasına imkan verir.</li> <li>- Gözeneklilik: % 60-80</li> <li>-PTFE, PE, PP ve seramikler gibi kimyasal olarak kararlı malzemeler için uygundur.</li> </ul>                                                                                                                                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur.</li> </ul>                                                                                                                                                                                 |
| Parça-Kalıpla aşındırma | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Gözenek çapı 0,02 ve 10 mikron arasında olan simetrik membranlar hazırlanmasına imkan verir.</li> <li>-Silindirik gözenekler oluşur.</li> <li>-Dar gözenek boyutu dağılımı</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Sınırlı miktarda polimer</li> <li>-Düşük (% 10) gözeneklilik vardır.</li> <li>-Yüksek maliyetlidir.</li> </ul>                                                                                                                  |
| Şablon liç etme         | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Gözenek çapı 0,5 ve 10 mikron arasında olan simetrik membranlar hazırlanmasına imkan verir.</li> <li>-Yüksek akı</li> <li>-Gözenek büyüklüğü dağılımının oldukça dar olması</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Yüksek maliyetlidir.</li> <li>-Karmaşık prosedür</li> <li>-Ölçeklendirmek zordur.</li> </ul>                                                                                                                                    |
| Faz Ayırma              | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Geniş bir polimer yelpazesinde kullanılabilir.</li> <li>-Hızlı ve verimli prosedür</li> <li>-Hazırlaması ve ölçeklendirmesi kolaydır.</li> <li>-% 80 civarında yüksek gözeneklilik</li> <li>-Membran kalınlığını ve gözenek boyutunu kolay optimize etme imkanı verir.</li> <li>- Küçük yüzey ve büyük kütleli gözenekler oluşmasını sağlar.</li> <li>-Düz tabaka ve tübüler membranların üretiminde kullanılabilir.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Polimerin mutlaka bir çözücüde veya çözücü karışımında çözünebilir olması gereklidir.</li> </ul>                                                                                                                                |

Elektroeğirme cihazı kollektör, elektriksel güç kaynağı, şırınganın ucu (nozül) ve şırınganın yerleştirildiği dozaj pompasından oluşmaktadır (Şekil 1.8). Kollektörler cihaza göre farklılık arz edebilmektedir. Dönen tambur ve disk şeklinde olabildiği gibi plaka şeklinde de olabilmektedir. Bu çalışmada plaka şeklinde kollektör kullanılmıştır.

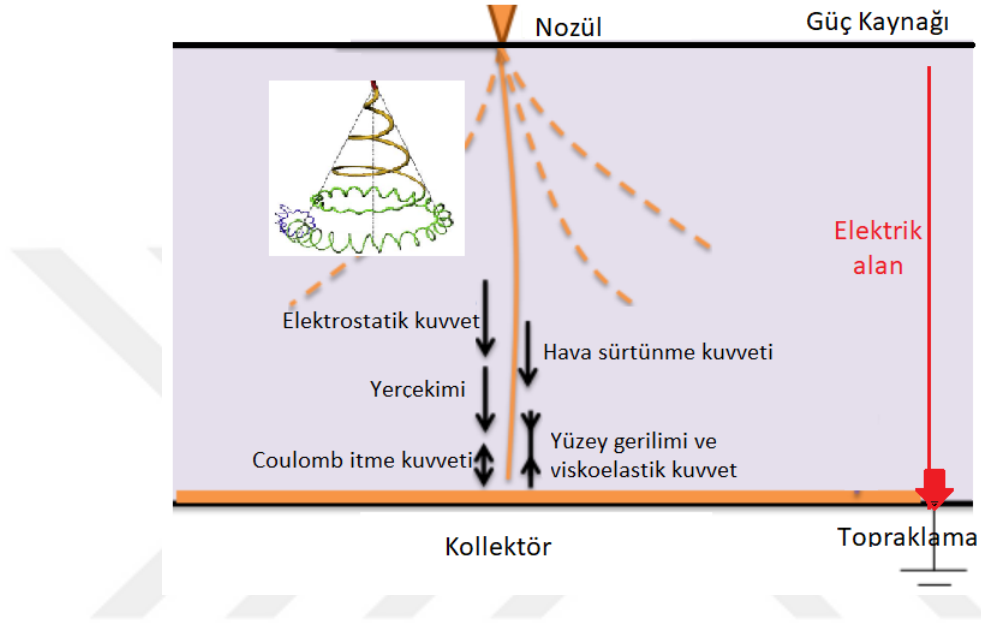


Şekil 1.8 Elektroeğirme cihazı

Elektroeğirme işleminin kökeni bir polimer çözeltisine elektrik potansiyeli uygulayarak bir sıvı jetinin bir kılcal iğne ucundan yani nozül benzeri bir yapıdan zıt yüklü bir toplayıcıya doğru hızlanarak hareket etmesi prensibine dayanır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Sıvının viskozitesi düşük olduğu zaman jet hareketi sırasında yüzey geriliminin etkisinden dolayı parçalanarak bunun yerine polimer damlacıklarının oluşmasına neden olur (Deitzel ve ark., 2001; Hogan Jr ve Biswas, 2008). Bu durum aerosol partiküllerinin üretilmesini sağlayan elektrosprey metodu olarak bilinmektedir. Fakat sıvının viskozitesi arttıkça jetin parçalanma olasılığı daha düşük olacaktır çünkü viskosite bir sıvının deformasyona karşı direncini oluşturmaktadır. Aynı zamanda viskoelastik kuvvetler yüzey gerilimi ile birlikte hareket ettiklerinden bu kuvvetlerin artışı Rayleigh deformasyon sürecini de ortadan kaldırmaktadırlar (Pillay ve ark., 2013). Voltajdaki artışla birlikte bu kuvvetler jetin bütünlüğünü sağlamada yetersiz kalır ve artan deformasyonla birlikte jetin topraklanmış kollektöre doğru hareket edip orada lifler halinde biriktirilmesi sonucunda elektroeğirme işlemi tamamlanmış olur.

Elektroeğirme sürecinde yürütücü kuvvet, polimerin damla halinde çıkmaya başladığı nozül ile topraklanmış bir kollektör arasına uygulanan elektriksel potansiyel farkıdır. Kuvvetli bir elektrik alanına maruz kalan polimer çözeltisi elektroeğirme işlemini başlatır. Elektrik alan çözeltideki moleküllerin yüklenmesine ve kararsızlık oluşmasına

sebepe olur. Bu arada polimer zincirleri yüklerinden dolayı birbirini iterek zincirler arasındaki bağlantıları bozmaya başlarlar ki bu sıvının viskoelastisitesinin bozulduğu anlamına da gelmektedir. Bu etkileşim yüzey geriliminin üstesinden geldiği zaman çözelti akışı yani polimer jeti başlar. Bu polimer jeti üzerinde Şekil 1.9’da görüldüğü üzere yüzey gerilimi, Coulomb itme kuvveti, elektrostatik kuvvet, viskoelastik kuvvet, yer çekimi ve hava sürtünme kuvvetleri etkindir (Liao ve ark., 2018).



Şekil 1.9 Elektroeğirme sürecinde fibere etki eden kuvvetler

Elektroeğirme ilk başladığında polimer jeti neredeyse düz bir çizgi halindedir. Sonrasında Taylor konisi olarak bilinen konik polimer damlacığı oluşmaya başlar. Elektroeğirme işlemi, topraklanmış kollektör ve şırınganın iğne ucu arasındaki elektrik alanında gerçekleştiğinden bu aşamada zıt yükler Taylor konisini deforme etmeye başlar. Bu deformasyon sonucu polimer damlası iplikçiğe dönüşerek eğrilir şöyle ki fiberler iğne ucu ve kollektör arasındaki mesafede yol alırken aynı zamanda içerisinde çözündüğü solvent buharlaşır, kurur ve fiberler bükülmeye ve incelmeye başlar. Sonuç olarak fiberler kesintisiz iplikçikler halinde bir yün yumağı gibi kollektör üzerinde dokunmamış (non-woven) olarak gelişigüzel bir şekilde birikir. Bu yöntemle nihai ürünün kullanım amacına bağlı olarak nano ve mikron boyutlu fiberler elde edilebilmektedir ((Efome, 2018); (Daels, 2015); (Liao ve ark., 2018)).

Elektroeğirme süreci teorik olarak basit ve kolay adapte edilebilir bir method olarak görünse de fiberlerin homojen ve düzgün olmalarını sağlamak için süreç değişkenlerinin düzenlenmesi gerekmektedir.

Elektroegirme surecinde fiber ozelliklerini etkileyen degiskenleri oncu polimer cozeltisinin ozellikleri, surec ve cevre degiskenleri olmak uzere 3 ana baslik altında toplayabiliriz. Bu degiskenler Çizelge 1.3'te görülmektedir (Efome, 2018).

**Çizelge 1.3** Elektroegirme islemini etkileyen degiskenler

| <b>Polimer Çözeltisinin Özellikleri</b> | <b>Süreç Değişkenleri</b> | <b>Çevre Değişkenleri</b> |
|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Derişim                                 | Voltaaj                   | Sıcaklık                  |
| Viskosite                               | Nozül-kollektör mesafesi  | Nem                       |
| Çözelti iletkenliğı                     | Nozül çapı                |                           |
| Çözelti yoğunluğu                       | Akış hızı                 |                           |
| Yüzey gerilimi                          |                           |                           |
| Çözücü seçimi                           |                           |                           |
| Buhar basıncı                           |                           |                           |

#### **1.4.1. Elektroegirmede Değişkenlerin Etkisi**

##### **Derişim ve Viskosite**

Uygulanan voltaaj yüklü polimer jeti üzerinde gerilmeye neden olurken, yüzey gerilimi polimer zincirinin dolaşıklığını ve dolayısıyla boncukların oluşması engeller. Çözeltinin derişimi azaldığında aynı zamanda viskozite de azaldığından zincir dolanması yüzey geriliminin üstesinden gelerek homojen nanolifler oluşmasını sağlar. Derişim çok azaltılırsa veya kritik değerden daha düşük olursa, yüzey gerilimi polimer zincirinin dolanmasına ve parçalı nanolif üretilmesine neden olur.

Doshi ve Reneker, tarafından yapılan bir çalışmada elektroegirme ile nanolif oluşumu için optimum viskozitenin 800-4000 cP olduğunu ortaya çıkarılmıştır (Doshi ve Reneker, 1995). Daha yüksek derişim ve viskozitelerde, çözelti iğne ucundan geçerken akış etkilenir. Başka bir ifade ile polimerin kuruması nedeniyle sık sık tıkanmalar meydana gelir ve bu da kusurlu nanolifler üretilmesine yol açar.

MOF'lar ve diğer dolgu maddeleri gibi katkı maddeleri içeren çözeltilerin elektroegirme sürecinde derişim/viskozite çok önemlidir çünkü katkı maddeleri her zaman çözeltisinin viskozitesini artırır ve bu da kusurlu nanoliflere yol açabilir. Kusursuz kompozit nanolifler üretmek için polimer derişimi ve çözeltinin viskozitesi, dolgu maddelerinin miktarı ile birlikte optimize edilmelidir.

## **Çözelti İletkenliği**

İletkenliği yüksek olan polimer çözeltilerinin yük taşıma kapasitesi de yüksek olduğundan oluşan fiber jeti yüksek voltaj altında daha büyük bir gerilim kuvvetine maruz kalır. Bunun sonucu olarak da oluşan fiberlerin çapında ciddi bir düşüş gözlemlenir.

## **Çözücü Seçimi**

Elektroegirme işleminde çözücünün rolü kesinlikle çok önemlidir. Çözücü, polimeri tamamen çözmeli ve çok hızlı veya çok yavaş kurumayı önlemek için orta derecede bir kaynama noktasına sahip olmalıdır. Kaynama noktası, çözücünün uçuculuğunu belirler (Pillay ve ark., 2013; Efome, 2018). Genellikle uçucu çözücüler tercih edilir çünkü bunlar düşük kaynama noktalarından ve dolayısıyla hızlı buharlaşmalarından dolayı nozülde başlayarak kollektöre ulaşınca kadar dehidrasyonu başlatırlar (Pillay ve ark., 2013). Kaynama noktası çok düşük olan çok uçucu çözücülerden kaçınılmalıdır çünkü hızlı buharlaştıkları için jetin daha hızlı kurmasına ve iğne ucunun tıkanmasına neden olurlar. Daha az uçucu çözücüler ise nanolifler kollektöre ulaşınca kadar tamamen kuruyamaz ve içerdikleri elyafın çözünmesine veya boncuk oluşumuna sebep olabilirler. Elektroegirme işlemi için en yaygın çözücüler tetrahidrofur (THF), DMF ve DMAc'tır.

## **Akış Hızı**

Polimer çözeltisinin akış hızı nanoliflerin çapını, gözenekliliğini ve morfolojisini etkilemektedir. Bu nedenle Taylor konisinde şekil bozulmalarının önüne geçmek ve boncuksuz nanoliflerin oluşumu için sabit bir çözelti akışı gereklidir. Nozülden çıkan polimerler fiber oluşturdukça elyaf üretimini kesintisiz ve istikrarlı devam ettirecek bir yer değiştirme olmalıdır. Bu yer değiştirme dozaj pompası ile ayarlanır. Akış hızı liflerin üretildiği hızdan daha yüksek olduğunda, fiberleşmemiş polimer yani fazla polimer çözeltisindeki büyük damlacıklar kollektörde boncuklar oluşturur. Akış hızı çok düşük olduğunda nozüldeki çözeltinin gelmesi geciktiğinden kesintili ve parçalanmış liflerin oluşmasına neden olur. Bu da nihai ürünün stabilitesini etkiler. Bazı durumlarda, akış hızındaki bir artış daha büyük çaplı liflerin oluşuma sebep olur (Efome, 2018). Genel olarak akış hızı artırıldığında fiber çapında ve gözenek büyüklüğünde de artış gözlemlenmektedir (Pillay ve ark., 2013).

## **Voltaaj**

Taylor konisinin ve ardından da nanolif oluşumu elektrik alan yani voltaajın neden olduğu itici kuvvetlerin bir sonucudur. Uygulanan gerilim, polimerin yüzey geriliminin üstesinden gelmek için güçlü itici kuvvetler üretmektedir. Dolayısıyla farklı polimerler uygulanan farklı voltaajlarda nanolifler üretecektir. Voltaajdaki bir artış Taylor konisinin boyutunda bir azalmaya neden olur ve bu da polimer jetinin hızını artırarak lif çapında bir artışa neden olur. Fakat voltaajdaki artış polimer çözeltisinin gerilmesine bağı olarak daha küçük çaplı nanolifler ile de rapor edilmiştir ve genellikle boncuksuzdurlar (küresel polimer birikintileri). Bu nedenle polimere bağı olarak daha büyük veya daha küçük çaplı fiberler üretmek için uygun voltaaj aralığını belirlemek üzere bir optimizasyon süreci gerekmektedir.

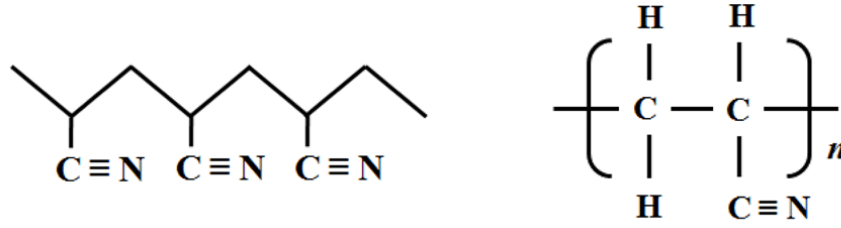
## **Sıcaklık ve Nem**

Ortamin nemi ve sıcaklığı gibi çevresel faktörlerin de nanofiber morfolojisini etkilediğı görülmüştür. Diğer tüm parametreler optimize edildiğinde, ancak eğirme yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde çözelti iğne ucunda kolayca kuruyarak tıkanmaya neden olabilir. Yüksek sıcaklık aynı zamanda çözücünün buharlaşmasını artırarak parçalı nanoliflerin üretilmesine ve boncukların ortaya çıkmasına sebep olur.

### **1.4.2 Elektroegirmede Kullanılan Polimerler ve PAN**

Nanolifler, polimerin molekül ağırlığının yeteri kadar fazla olması ve çözücünün iğne ucu ile toplayıcı arasında buharlaşabilmesi koşuluyla poliakrilonitril (PAN), polietilen oksit (PEO), poliviniliden florür (PVDF), polistiren (PS), poliüretan (PU), polietersülfon (PES), polivinilpirolidon (PVP) gibi çeşitli polimerlerden başarıyla üretilmiştir (Feng ve ark., 2013).

PAN, mükemmel performansı nedeniyle yaygın uygulamalara sahip olan ve en çok tercih edilen ticari polimerdir. Poliakrilonitril (PAN), doğrusal formülü  $(C_3H_3N)_n$  olan (Şekil 1.10) yarı kristal organik bir polimer reçinedir (Mahmood ve Jawad, 2019).



Şekil 1.10 PAN'ın polimer yapısı

PAN, membran yapımında yoğun olarak kullanılan bir polimer olup içerdiği siyano grupları (-CN) ile çeşitli çözücülere, oksidatif bozunmaya, güneş ışığına ve hava şartlarına karşı iyi bir direnç sunan, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek olan çok yönlü polimerlerden biridir (Sun ve ark., 2022). PAN, dikkate değer mekanik özelliklere sahip hidrofobik bir polimerdir. Hidrofobitesine rağmen, eğirme öncesi ve sonrası modifikasyonlarla kolayca düzenlenebilen yüzey özellikleri ile PAN membranlar su arıtma için mükemmel adaylardır. PAN'daki aktif nitril grubu polimerin daha fazla kimyasal modifikasyon için kullanılmasına da imkan vermektedir. Ayrıca PAN'daki siyanür grubu aşılama bölgesidir ve bu bölgeler MB, Rodamin B ve Safranin T gibi boyaların hidrojen bağı aracılığıyla membran üzerine adsorplanmalarını sağlar (Suja ve ark., 2017).

PAN fiber membranlar ticari ürünlere kıyasla yüksek mekanik kararlılığı ve su geçirgenlik akısı ile ince film kompozit membranlarda destekleyici katman olarak da işlev görmektedirler (Suja ve ark., 2017). Son olarak PAN liflerinin 100 nm ile 1,2 µm arasında değişen çaplara sahip olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark., 2013).

### 1.5 Grafen Oksit

Nanopartikül katkıları arasında GO; yüksek yüzey alanı, mekanik mukavemeti, elektrik ve optik özellikleri (Lalitha, 2020), organik çözücülere karşı kimyasal direnci (Ma ve ark., 2017b) ve su filtrasyonu için nano ölçekli gözenekler oluşturan kolay yüzey modifikasyonu (Wang ve ark., 2019) ve düşük maliyeti nedeniyle yeni bir bileşen olarak dikkat çekmiştir.

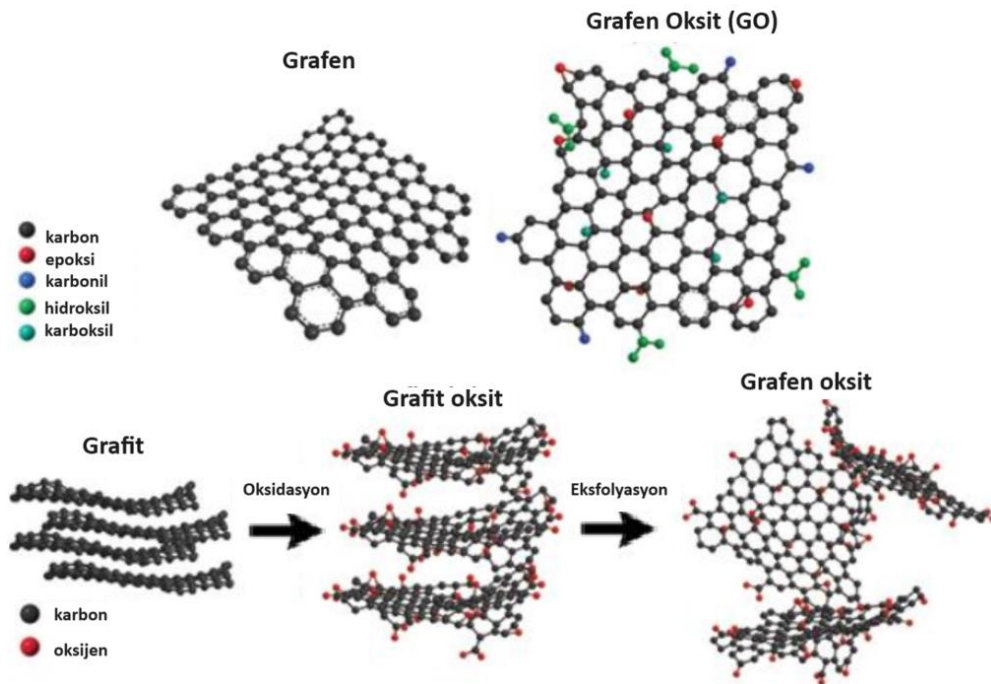
-COOH, -OH ve epoksi grupları (Chen ve ark., 2012; Fryczkowska ve ark., 2017) gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip GO yüzeyleri, membran hidrofilitésine katkıda bulunur ve yapısını güçlendirir. Bununla birlikte, tabakalar arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle GO tabakalarının kolayca sıkışabilmesi-istiflenmesi ve tabakalar

arası daralan boşluk nedeniyle suyun sınırlı taşınması gibi iyileştirilmesi gereken bazı noktaları vardır (Ma ve ark., 2017a).

### 1.5.1 Grafen, Grafit ve Grafit Oksit

Grafen, iki boyutlu (2D) tek bir grafit tabakasıdır ve tek atom kalınlığında düzlemsel tabakalardan oluşan  $sp^2$  bağlı karbon yapısındadır. Süperiletkenlik, Young modulus katsayısının yüksek olması gibi benzersiz mekanik, optik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Bu yeni malzemenin fonksiyonelleştirilmesi fizikokimyasal özelliklerini ve uygulama alanlarını genişletmiştir.

Grafenin sahip olduğu güçlü düzlemsel  $\sigma$  bağları yüksek mekanik güç ve esneklik kazandırırken düzlem dışı zayıf  $\pi$  bağların ise termal taşıma, elektrik yükü ve şeffaflık sağlamaktadır. Ancak bu katmanlar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinden dolayı kümeleşme eğilimindedirler. Ayrıca sudaki çözünürlüğü çok düşüktür. Bu nedenle bilinen yaklaşımların çoğu kompozit malzemeler tasarlamak için GO ve indirgenmiş grafiten oksit gibi grafiten türevlerine dayanmaktadır. Her iki tür de ayarlanabilir özelliklere sahiptir ve sulu süspansiyonları kararlıdır. Grafen ailesinin yapısı Şekil 1.11’de görülmektedir (Lalitha, 2020).

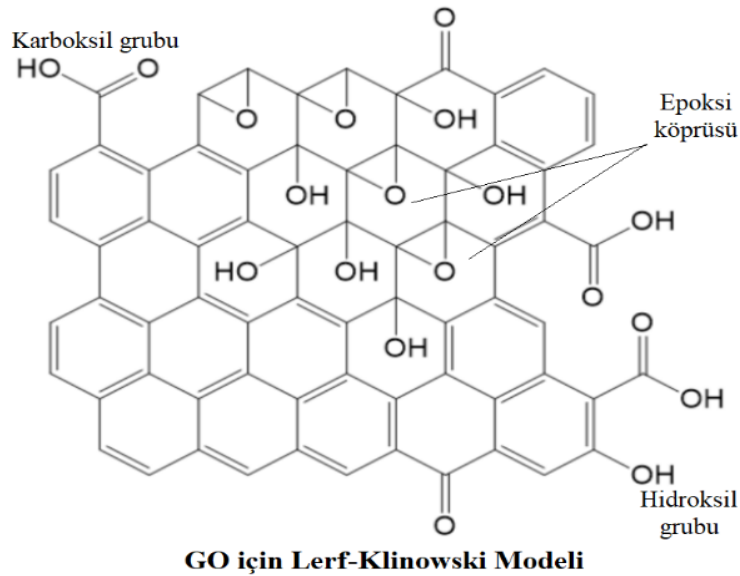


Grafit, van der Waals çekim kuvvetleri tarafından bir araya getirilen grafen katmanlarından oluşmaktadır. Grafit sentetik veya doğal kaynaklardan elde edilebildiği için yaygın olarak bulunan ucuz bir malzemedir. Grafit oksit, doğal grafit tozlarının asidik ortamda çeşitli oksidanlar tarafından oksidasyonu ile sentezlenmektedir. Nihai yapısı tartışmalıdır ve kullanılan kimyasal oksidasyon sürecine bağlıdır. Epoksi, hidroksil, karboksil ve karbonil gibi gruplardan oluşmaktadır. Grafit oksit GO ile aynı değildir, kimyasal olarak benzerdir ancak yapısal olarak çok farklıdır.

### 1.5.2 Grafen Oksitin Yapısı

GO, grafitin oksidasyonundan ve ardından grafit oksitin eksfoliyasyonundan elde edilmektedir tek veya az katmanlı yığınlar halinde olmaktadır. Bu nedenle, tek tabakalı GO, 2 tabakalı GO ve birkaç (2-5) tabakalı GO olarak ve çok (5-10) tabakalı GO ve 11 tabakadan fazlası grafit oksit olarak piyasada bulunmaktadır. Grafen oksitin C/O ve C/H oranları başlangıç grafit kalitesine ve yani oksitleyicinin kimyasal bileşimi ve nisbi miktarı, sıcaklık ve süre, aktivasyon faktörünün karakteri gibi sentez esnasındaki oksidasyon süreç değişkenlerine bağlıdır.

GO tabakası, hem grafen gibi kısmen düzenli düz tabaka halindeki trigonal bağlı  $sp^2$  karbon atomlarına hem de grafen düzleminin üstünde veya altında yer değiştiren (atomik olarak pürüzlü) tetrahedral bağlı  $sp^3$  karbon atomlarına sahiptir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 Grafen oksit için Lerf-Klinowski Modeli

Lerf-Klinowski modeline göre GO, 6 karbonlu alifatik halkaların olduğu bölge ve okside olmamış aromatik benzen halkalarının bulunduğu bölge olmak üzere 2 kısımdan oluşmaktadır (Jiříčková ve ark., 2022). Bu bölgelerin büyüklüğü oksidasyon seviyesine bağlı olarak değişim göstermektedir. GO, kovalent bağlı oksijen içeren gruplarla desteklenmiştir ve bunlar gelişigüzel dağılım gösterirler. Epoksi ve hidroksil grupları değişen konsantrasyonlara sahiptir ve grafen düzleminin hem altında hem de üstünde yer alırlar.

GO yapısında sadece üç kimyasal element (C, H ve O) bulundurmasına rağmen, oksijen içeren birçok fonksiyonel grup nano tabakaya bağlanarak çeşitli uygulamalar için GO'nun özelliklerini değiştirebilmektedir. Reaktivite mekanizmaları, GO'nun kararlılığı ve kimyasal modifikasyonu hakkında bilgiler sağlanabilmektedir. Ancak GO'nun benzersiz yapısı ve bu yapının reaksiyon şartlarına göre değişkenlik göstermesi nedeniyle yapısı ve kimyasal bileşiminin evrensel bir tanımı olmadığı için GO'nun modellenmesi oldukça zordur.

### **1.5.3 Grafen Oksitin Kimyasal Özellikleri**

#### **İndirgenme Özelliği**

GO, bozulmuş  $sp^2$  bağ ağları nedeniyle elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir. Elektriksel özellikleri indirgeme işlemleri kullanılarak ayarlanabilir ve bu reaksiyon sonucunda indirgenmiş grafen oksit ve grafenden oluşan indirgenmiş grafen oksit (r-GO) elde edilir. Kimyasal, termal veya elektrokimyasal indirgeme kullanılabilir. Tüm bu yöntemler değişen derecelerde yüzey morfolojisini değiştirdiği gibi farklı elektriksel, termal ve mekanik özellikler oluşmasını sağlar.

#### **Kimyasal Fonksiyonelleştirme Özelliği**

Spesifik uygulama hedeflerine yönelik farklı işlevsellikleri için, GO'lar çeşitli fonksiyonel grupların farklı kimyasal reaksiyonlar vasıtası ile aşılınması yoluyla kovalent bağlı olan veya olmayan katkılarla modifiye edilebilmektedirler. Bir bölgeyi işlevselleştirmek için kenarlardaki karboksilik asit grupları, bazal kısımlar veya kusurlardaki epoksi ve hidroksil grupları, kimyasal reaktif oksijen türleri olarak hareket ederler. Bazen birden fazla fonksiyonel bölgenin reaksiyona girmesi de mümkündür. Epoksi grupları sterik olarak kısmen engellendiğinden nükleofillerin büyük olasılıkla

karboksilik asitlerle reaksiyona girmeleri beklenmektedir. Aşağıda, GO'larda bulunan türlere ait potansiyel işlevselleştirme listesi yer almaktadır.

1. Karboksilik asit gruplarında öncelikli olarak bu gruplarında aktive edilmesi ve sonrasında aminler, hidroksiller gibi nükleofilik türlerin eklenmesi sonucunda kovalent bağlı aminler veya esterler ortaya çıkmaktadır. Kovalent fonksiyonelleştirme ile amin eklenmesi en yaygın uygulamadır ve optoelektronik, biyo cihazlar, ilaç dağıtım cihazları ve polimer kompozitler gibi alanlarda yoğun olarak araştırılmaktadır.
2. Epoksi köprüsünde halkanın açılması ile epoksi gruplarının modifikasyonu sağlanabilmektedir. Genellikle amin (alifatik, aromatik ve polimerik türler) tarafından alfa-karbonda nükleofilik bir saldırı gerçekleştirilir. Amin, polar bir çözücü içinde eksfoliyasyona uğramış GO ile birlikte ısıtılır ve santrifüjlenerek veya filtre edilerek saflaştırılır.
3. Hidroksil grubu nükleofilik türler ile reaksiyona girer ve karboksilik asit eklenerek yoğunlaştırılabilir.
4. Kovalent olmayan bağlanma: GO,  $\pi$ - $\pi$  istiflemesi, katyon- $\pi$  veya van der Waals etkileşimleri vasıtasıyla  $sp^2$  bağlarında kovalent olmayan bağlanma gösterebilirler.

## 1.6 Metal Organik Kafesler

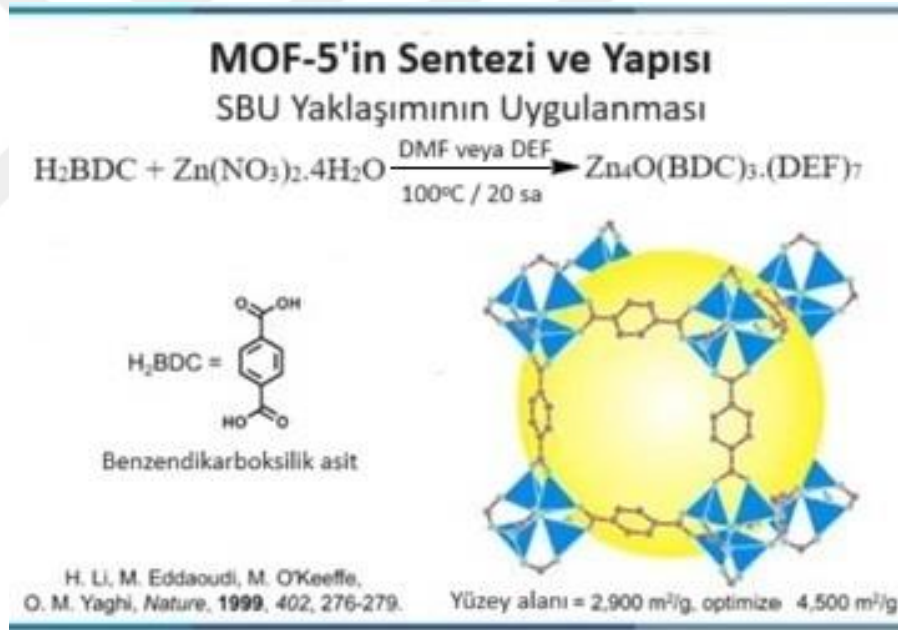
Aktif karbon, zeolitler ve silika gibi gözenekli katılar günümüzde yoğun olarak kullanılmaktadır ve MOF'lar da bu sınıfın koordinasyon polimerleri kısmına dahil olan bir üyesi olarak kabul edilmektedirler. Bu sınıftaki katıların hepsinin farklı özellikleri vardır ve gözenek boyutları ve yapısının optimize edilmesi adsorpsiyon uygulamaları için çok önemlidir. Aktif karbonlar nisbi olarak geniş gözeneklere sahiptir ancak yapıları çok düzenli değildir. Zeolitler ise katı bağlara sahiptir ve ancak sınırlı sayıda elementi yapılarında bulundurmaya imkan vermektedirler. MOF'lar ise tüm bu sıkıntıların üstesinden gelen benzeri görülmemiş bir yapıya sahiptirler. Yapısal esneklik, geniş yüzey alanı, mikronaltı-nano gözenekli yapı ve kimyasal kararlılık MOF'ların en belirgin özelliklerindendir (Efome, 2018).

MOF'lar başlangıçta ve en çok gaz depolama ve ayırmada kullanılmıştır, ancak filtrasyon, kataliz, algılama (Li ve ark., 2021), şarj edilebilir piller, süper kapasitörler,

güneş pilleri, nanoreaktörler, ilaç dağıtımı büyük potansiyele sahip diğer uygulamalardır (Dou ve ark., 2020). ZIF, MIL, HKUST ve UiO-66 grubu MOF'lar farklı metal iyonları ile yaygın olarak çalışılan MOF'lardır.

### 1.6.1 MOF'ların Yapısı

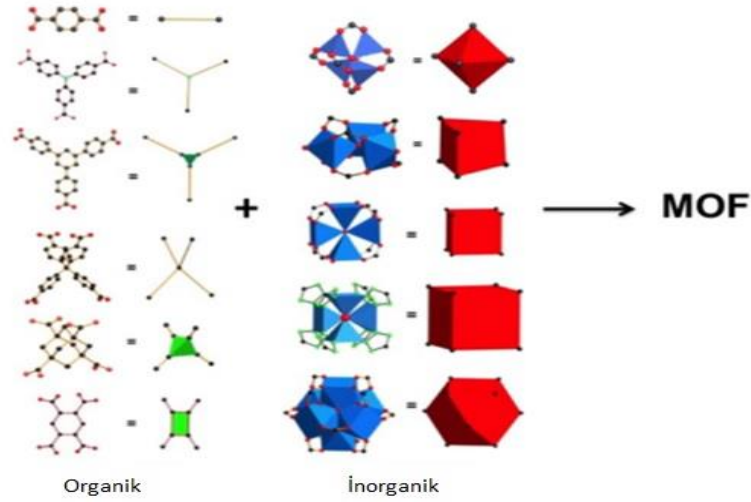
Metal iyonları ve köprüleyici organik ligandlardan oluşan MOF'lar, ev sahibi-konuk (host-guest) kimyasına yönelik mükemmel bir platform olarak kabul edilmiş ve son on yılda yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Furukawa ve ark., 2013). MOF'lar, metal iyonlarının veya kümelerinin organik ligandlarla koordinasyonu ile basit bir şekilde monte edilebilen büyüleyici bir katı kristalli malzeme sınıfını temsil eder. MOF literatüründe çok önemli bir kilometre taşı olan MOF-5 Yaghi ve ark. tarafından 1999'da üretilmiştir (Li ve ark., 1999). Şekil 1.13'te üretim süreci ve yapısal konfigürasyonu görülmektedir.



Şekil 1.13 MOF-5'in sentez reaksiyonu ve kristal örgü yapısı

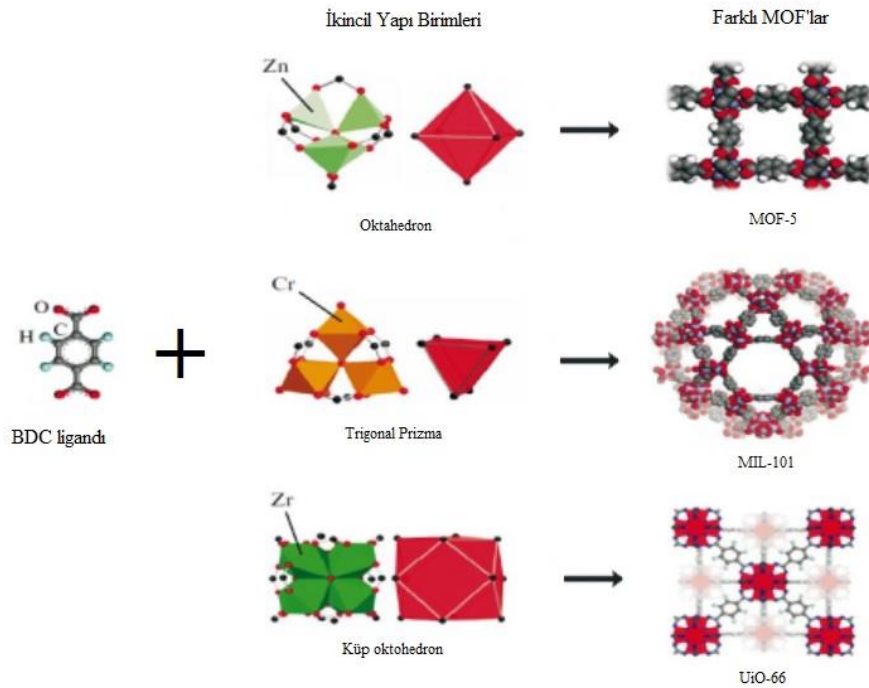
MOF yapısı ikincil yapı birimleri (SBU) olarak adlandırılan alt birimler tarafından organize edilirler. Bu yapı merkezdeki metali sabitleyen güçlü kovalent ve yönlü bağlar aracılığıyla termodinamik ve mekanik/yapısal kararlılığı da sağlamış olur (Deria ve ark., 2014).

Yaghi tarafından Nature 2003'te yayınlanan makaleden uyarlanan bi-, tri- veya tetra- karboksilatların oluşturduğu yapılara örnekler Şekil 1.14'te gösterilmektedir (Yaghi ve ark., 2003).



Şekil 1.14 Organik ligandlar ve SBU birimleri

İnorganik ve organik SBU'lar farklı koordinasyonlara sahiptirler. Ayrıca ligandların organik yapısı çeşitli kimyasal varyasyonlar sağlayabilir. Şekil 1.15'te görüldüğü üzere aynı ligand ve farklı SBU birimleri ile farklı MOF'lar sentezlemek mümkündür.



Şekil 1.15 Aynı ligand ve farklı SBU birimleri ile elde edilen MOFlar

Bu gözenekli katılar, zeolitler ve karbon bazlı malzemeler gibi geleneksel gözenekli malzemelere göre tercih edilmektedirler çünkü çok seçenekli organik ligand ve bağlantı topolojisi ile oluşturulan ikincil yapı birimleri; bağlantı ve kimyasal işlevsellikteki muazzam bir değişkenlik ile birlikte ayarlanabilir gözenek yapısına sahip nanoyapılı malzemeler sunmaktadır (Dechnik ve ark., 2017). Sonuç olarak belirli bir kimyasal türün adsorpsiyonunu sağlamak üzere bir MOF iskelesi kullanılarak hassas ve hızlı ayırma işlemi gerçekleştirilebilir.

Zeolitlere benzer şekilde, MOF'lar membran bazlı ayırmalar için uygun malzemeler olarak kabul edilmektedirler. MOF'lar genellikle membranlar oluşturmak için substratlar üzerinde büyütülmekte veya karışık matris membranlar (MMM) oluşturmak için dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Li ve ark., 2017).

Sabit çerçevelere sahip geleneksel inorganik moleküllerle karşılaştırıldığında, MOF'ların organik kafes yapısı, polimerin de organik yapıda olmasından dolayı yüksek bir uyumluluğa izin verir ve etkileşimleri kolaylaştırır. Elde edilen MOF bazlı membranlar, katkılanmamış membrana kıyasla gelişmiş bir geçirgenlik ve seçicilik sergilerler. Ayrıca MOF'ların gözenek işlevselliği üzerinde moleküler düzeyde yüksek kontrol sağlanabilmesi, zeolitlere ve diğer inorganik katılara göre çok daha kolaydır.

İçsel gözenekli karakteristikleri, benzersiz kimyasal çok yönlülükleri ve bol işlevsellikleri nedeniyle, MOF'lar membran ayırma işlemleri de dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel uygulamalar için büyük dikkat çekmiştir (Kreno ve ark., 2012). Bahsedilen özelliklerinden dolayı MOF'lar başlangıçta ve en çok gaz depolama ve ayırmada kullanılmıştır ancak filtrasyon, kataliz, algılama (Li ve ark., 2021), şarj edilebilir piller, süper kapasitörler, güneş pilleri, nanoreaktörler, ilaç salınımı ise büyük potansiyele sahip diğer uygulamalardır (Dou ve ark., 2020).

Endüstriyel ayrıştırma süreçlerindeki membran uygulamalarında sıvı ayrıştırma işlemleri, gaz ayrıştırmaya kıyasla daha belirgindir. Bu bağlamda MOF'ların sağladığı avantajları kullanarak spesifik sıvı ayırma işlemlerini çözmek üzere MOF tabanlı membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tezde MM'nin sudan uzaklaştırılması için fabrikasyon stratejisi ve rasyonel tasarım stratejileri geliştirmek ve hazırlanacak nanofiber membranlar ile sıvı filtrasyonu için uygulama alanlarını genişletmeyi hedefliyoruz. Burada MOF seçimindeki ana kriter suya karşı dayanıklı olmasıdır.

Wang ve arkadaşlarına göre (Wang ve ark., 2016a); 1) merkezinde yüksek değerlikli metaller bulunan karboksilat çerçevesi MOF'lar, 2) azot verici ligandlara sahip metal azolat çatılı MOF'lar ve 3) işlevselleştirilmiş MOF'lar suya dayanıklı MOF'ların üç ana türüdür. İlk MOF grubu  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  iyonlarını içerir ve en popüler temsilcileri MIL-100 (Al, Fe, Cr), MIL-125 (Ti) ve UiO-66 (Zr)'dır. İkinci MOF grubu ise  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  metal iyonlarını kullanırken ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 (Zn), HKUST (Cu) ile temsil edilir (Yuan ve ark., 2018).

### 1.6.2 MOF'ların Sentezi

MOF çalışmalarının temeli koordinasyon ve katı hal kimyasına dayanmakla birlikte zamanla yeni bir alan haline dönüşmüştür. MOF'lar solvotermal, elektrokimyasal, mikrodalga, mekanik ve sonokimyasal metotlar ile sentezlenmektedir ve bu metotların özellikleri Çizelge 1.4'te görülmektedir.

**Çizelge 1.4** MOF üretim süreçleri ve özellikleri

| Metot Adı        | Enerji Türü               | Süre            | Sıcaklık (°C) |
|------------------|---------------------------|-----------------|---------------|
| Solvotermal      | Isı enerjisi              | 48-96 saat      | 80-180        |
| Mikrodalga       | Elektromanyetik radyasyon | 4 dak-4 saat    | 5-100         |
| Elektrokimyasal  | Elektrik enerjisi         | 10-30 dak       | 0-30          |
| Sonokimyasal     | Ultrasonik radyasyon      | 30-180 dak      | 0-40          |
| Mekanokimyasal   | Mekanik Enerji            | 30 dak – 2 saat | 25            |
| Yavaş Buharlaşma | Dış enerji yok            | 7 gün-7 ay      | 25            |

MOF sentezinde Periyodik tablodaki tüm metaller kullanılabilir, örneğin iki değerlikli metaller (Cu, Zn, Mg, vb.), üç değerlikli metaller (Al, Cr, Ga, Fe, In, vb.) veya dört değerlikli metaller (V, Zr, Ti, Hf, vb.). Benzer şekilde, karboksilat, imidazolat, fosfonat, pirazolat aileleri gibi birçok organik bağlayıcı molekül-ligand ile birleştirilebilirler (Devic ve Serre, 2014). Metal ve ligand seçimi sadece yapıyı değil,

aynı zamanda ortaya çıkan MOF'ların işlevselliğini ve dolayısıyla bunların özelliklerini de belirlemektedir (Lalitha, 2020).

### Solvothermal Sentez

MOF'lar genellikle solvothermal reaksiyonlar ile sentezlenmektedirler. Solvothermal reaksiyonda metal ve organik ligand, çözücünün kaynama noktasından daha yüksek sıcaklığa kadar ısıtılarak kendi basıncı altında tutulduğu kapalı teflon bir kap içerisinde (Şekil 1.16) bekletilirler. Bu tür şartlarda maddeler daha kolay çözündüklerinden solvothermal sentez gerçekleşmesi zor olan reaksiyonları mümkün kılar. Solvothermal sentez hidrotermal senteze çok benzer. Aralarındaki fark, hidrotermal sentezde öncül çözeltinin genellikle sulu olmasıdır. Bu metot MOF'ların yanı sıra titanyum dioksit (Saxena ve ark., 2020) ve grafen gibi maddelerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır.



Şekil 1.16 Solvothermal üretim sürecinin özellikleri

### Mikrodalga Sentezi

Son zamanlarda mikrodalga teknolojisi MOF üretiminde yoğun olarak kullanılmaktadır. Elektromanyetik dalgaların polar çözücüler ve içerisindeki iyonlar ile etkileşime girerek oluşturduğu yüksek sıcaklığın homojen dağılımı ile üretim süreci çok daha kısa sürede tamamlanabilmektedir. Bu da sentez sürecini kısaltmakta ve enerji maliyetlerini düşürmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 100°C civarında olmakta ve reaksiyon genellikle 1 saatte tamamlanmaktadır. Bu sentez yöntemi hızlandırılmış kristalizasyon süreci, ürünlerin nano boyutlu olması ve yüksek saflıkta olmaları avantajına da sahiptir.

### Elektrokimyasal Sentez

MOF'ların sentezinde büyük ölçekli ve sürekli sistemlerin kullanılması ancak elektrokimya ile sağlanabilmiştir. Bu metotta metal tuzları yerine metal iyonları

kullanılır ve bu iyonlar iletken bir tuz ve çözünmüş ligand-bağlayıcı moleküller içeren reaksiyon ortamına anodik çözünme yoluyla sürekli olarak eklenir. Katot üzerinde metal birikimini önlemek için akrilonitril, akrilik asit gibi protik çözücüler kullanılır. Fakat kristalleşme sırasında bağlayıcı moleküllerin ve/veya iletken tuzların MOF'un gözeneklerine girmesi nedeniyle elektrokimya ile üretilen MOF'ların performansı solvotermal muadillerine göre daha düşüktür.

### 1.6.3 MOF Seçim Kriterleri

MOF tabanlı membranların ayırma performansını büyük ölçüde MOF'ların yapısı ve özellikleri belirler. İlk üretilen MOF'lardaki metal-ligand bağlarının zayıf olması bu MOF'ların suya karşı hassas olmaları ile sonuçlanmıştır. Mesela MOF-5, havadaki nem yüzünden zamanla bozunmaktaydı. Su veya nem genellikle sıvı ayırma işlemlerinin çoğunda mevcut olduğundan MOF'ların sudaki kararsızlığı onların sulu ortamlarda daha fazla ticari uygulamada kullanılmasını önemli ölçüde sınırlandırmıştır.

İdeal bir MOF membranı; filtrasyon işleminde yüksek verimliliğe, uzun süre devam edebilecek bir çalışma kapasitesine, bileşen kararlılığına sahip olmalı ve aynı zamanda üretim süreci mümkün olduğunca çevre dostu olmalıdır. Bu bağlamda MOF seçiminde kararlılık, dağılım, hidrofobisite/hidrofilisite (Li ve ark., 2017) ve mekanik kararlılık göz önünde bulundurulmalıdır.

#### **Kararlılık**

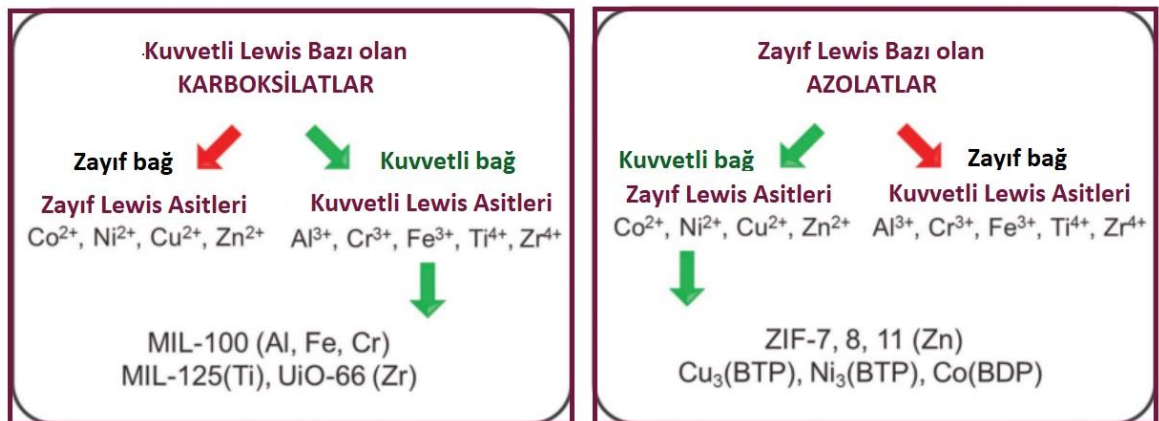
MOF'ların kararlılığı; kullanıldığı ortam şartları, yapısındaki metal iyonlar ve organik ligandlar, metal-ligand koordinasyon geometrisi, gözenekli yüzeyin hidrofobiklikliği vb. gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Kafes yapılarını destekleyen koordinasyon bağlarının nispeten kararsız olması MOF'ların stabilitesinin sınırlı olmasına sebep olmaktadır (Howarth ve ark., 2016). Bu nedenle kararlı bir MOF yapısında, konuk moleküllerin saldırısından kurtulmak ve bunların metal düğümlerine girmesini önlemek için güçlü koordinasyon bağları veya sterik engelleme olmalıdır.

Metal-ligand bağ gücü, MOF'ların termodinamik kararlılığını belirler. Bu nedenle, MOF'ların kararlılığı kafesi oluşturan bağların gücünü incelemek suretiyle tahmin edilebilir. Ayrıca belirli bir ligand için metal-ligand bağ kuvvetinin, metal katyonlarının yükleriyle pozitif orantılı ve iyonik yarıçap ile ters orantılı olduğu

bilinmektedir. Yük ve yarıçapın etkileri yük yoğunluğu kavramı içinde değerlendirilebilir. Ligandlar ve koordinasyon ortamı aynı kaldığında, yüksek değerlikli metal iyonları yüksek yük yoğunluğuna sahip olduklarından daha güçlü koordinasyon bağları oluşturabilmekte ve böylece daha kararlı bir kafes yapısına sahip olmaktadır. Bu eğilim Pearson'ın kuvvetli/zayıf asit/baz (HSAB) prensibine dayanır ve MOF araştırmalarındaki birçok gözlemle desteklenmiştir (Devic ve Serre, 2014).  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Cr^{3+}$  gibi yüksek değerlikli metal iyonları karboksilat bazlı ligandlar ile birlikte kararlı MOF'lar oluşturan kuvvetli bazlar olarak kabul edilmektedir.

$Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Cr^{3+}$  gibi yüksek değerlikli metal esaslı MOF'lar üzerine ilk çalışmalar iyi bilinen MIL-53 (Serre ve ark., 2002), MIL-100 (Förey ve ark., 2004) ve MIL-101 geliştiren Férey ve çalışma arkadaşları tarafından başlatılmıştır (Férey ve ark., 2005).  $Zr^{4+}$  bazlı MOF'lar ilk olarak 2008 yılında sentezlenmiştir ve suda ve hatta asidik koşullarda bile dikkate değer kararlılıkları nedeniyle 2012'den beri büyük ilgi görmektedirler (Cavka ve ark., 2008). Bunu takiben, giderek artan sayıda kararlı MOF son yıllarda sentezlenmiş ve rapor edilmiştir.

HSAB prensibine göre, kararlı MOF'lar ayrıca zayıf azolat ligandları (imidazolatlar, pirazolatlar, triazolatlar ve tetrazolatlar gibi) ve zayıf iki değerlikli metal iyonları ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve  $Ag^{+}$  gibi) ile de oluşturulabilmektedirler (Yuan ve ark., 2018). En iyi temsil eden örnekler  $Zn^{2+}$  ve imidazolat ligandlar-bağlayıcılar tarafından oluşturulan zeolitik imidazolat çerçevelerdir (ZIF'ler) (Park ve ark., 2006).



Şekil 1.17 HSAB Teorisine göre MOF çeşitleri

HSAB teorisine göre kuvvetli Lewis bazları olan karboksilatlar ve zayıf Lewis bazları olan azolatlar ile oluşturulan MOF'ların oluşturulması Şekil 1.17'de gösterilmiştir (Yuan ve ark., 2018).

Termodinamik kararlılığı belirleyen bağ kuvvetinin etkisinin yanı sıra, MOF'ların kararlılığı kinetik faktörler tarafından da etkilenmektedir. Bu kapsamda aynı yapıya sahip olan MOF'ların benzer kararlılık göstermesi beklenirken ligand uzunluğu arttıkça MOF stabilitesinin azaldığı yani ligand yapısının kinetik kararlılığı negatif etkilediği tespit edilmiştir. Cavka ve ark. tarafından aynı yapıya sahip UiO-66, UiO-67 ve UiO-68 için ligand uzunluğu arttıkça yapısal kararlılığın azaldığı deneysel olarak gösterilmiştir (Cavka ve ark., 2008).

Ayrıca, hidrofobik yüzeyler veya arayüzler, su ve diğer konuk moleküllerin metal iyonlarına yaklaşımlarına engel olacak şekilde özel olarak tasarlanabilmektedirler.

MOF'ların sulu ortamda veya su buharının mevcut olduğu ortamlarda bozunmaya başlaması, ligandin su veya hidroksit ile yer değiştirme reaksiyonu olarak tespit edilmiştir (Furukawa ve ark., 2014). Buna engel olmanın çaresi koordinasyon bağının kuvvetini artırmaktan geçmektedir. Şekil 1.17'dan da anlaşıldığı üzere yüksek değerlikli metal iyonları ile karboksilat bazlı ligandların oluşturduğu MOF'lar veya düşük değerlikli metal iyonları ile azolat bazlı ligandların oluşturduğu MOF'lar uygun seçenekler olarak görülmektedir.

## **Dağılım**

MOF ve polimerler arasındaki uyum arayüzey kusurlarını ortadan kaldırdığı halde MOF'ların topaklanması membranlarda deformasyona neden olabilmektedir. Bu nedenle homojen dağılım sağlayabilmek için ön-dağılım işlemi, yerinde oluşum ve MOF'larda yüzey modifikasyonu stratejileri geliştirilmiştir. Ön-dağılım işlemi, MOF'un diğer polimer çözeltisinde dağılması yerine daha az viskoz olan çözücü içerisinde homojen bir dağılım sağlandıktan sonra polimerin bu çözeltiye ilave edilmesi tekniğidir. Yerinde oluşum tekniğinde ise MOF'u oluşturan metal iyonları ile ligandların kullanılacak destek materyalinin arayüzünde direk olarak oluşturulması tekniğidir. MOF'larda yüzey modifikasyonu ise MOF'ların esnek yapılarından dolayı farklı grupların MOF yapısına entegre edilerek farklı fonksiyonellikler sağlanması tekniğidir.

## Hidrofobisite/Hidrofilisite

MOF'ların hidrofobik/hidrofilik olmaları temel olarak ligandlar ve açık metal alanlarının mevcudiyetine bağlıdır. MOF'larla ilgili seçim yapılırken sıvı ayırma işleminde uzaklaştırılması hedeflenen bileşiklerin yapısına göre hareket edilir. Organik maddelerin sudan uzaklaştırılmasında genellikle hidrofobik MOF'lar tercih edilir. Bu kapsamda sıklıkla kullanılan hidrotermal kararlılığa sahip olan MOF'ların özellikleri Çizelge 1.5'te verilmiştir.

**Çizelge 1.5** Hidrotermal kararlılığa sahip olan MOF'ların özellikleri

| MOF          | Yapıdaki Metal | Pencere büyüklüğü (Å) | Hidrofobisite/Hidrofilisite | Sıvı Ayırma İşlemi                            |
|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| HKUST-1      | Cu             | 4,1 ; 6,9             | Hidrofilik                  | Pervaporasyon; su arıtma; organik çözücülü NF |
| MIL-101 (Cr) | Cr             | 12; 16                | Hidrofilik                  | Su arıtma; organik çözücülü NF                |
| MIL-53 (Al)  | Al             | 8,5                   | Hidrofobik                  | Pervaporasyon; su arıtma; organik çözücülü NF |
| UiO-66       | Zr             | 6                     | Hidrofilik                  | Pervaporasyon; su arıtma                      |
| ZIF-8        | Zn             | 3,4                   | Hidrofobik                  | Pervaporasyon; su arıtma; organik çözücülü NF |

## Mekanik Kararlılık

MOF'ların vakum veya basınç altında mekanik kararlılığı endüstriyel uygulamalar için büyük önem arz etmektedir. MOF'ların gözenek yapısı vakum altında bazen faz değişimine veya gözeneklerin kısmi olarak bozunmasına sebep olmaktadır. Çözücü değişimi ve çözücü tahliyesi, bu duruma engel olmak için kullanılan metotlardır. Ayrıca zeolitler ile kıyaslandığında basınç altında MOF'lar daha az kararlıdırlar. Örneğin yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan ZIF-8 için basıncın 0,34 GPa'dan fazla olması geri döndürülemez bir şekilde amorflaşmasına sebep olmakta ve 1,2 GPa'a kadar basınçlarda ise gözenekliliği de kaybolmaktadır (Chapman ve ark., 2009). Ne var ki MOF'ların mekanik kararlılığının test edilmesi için belirlenmiş bir standard bulunmamaktadır.

## Membranlı Sıvı Ayırma İşlemlerinde MOF Seçimi

Etkin membranlar tasarlamak için membran malzemesinin seçimi, yüksek akı ve yüksek giderim, modül konfigürasyonu, mekanik/kimyasal/termal kararlılık, büyük ölçekli işletilebilirlik için sistem tasarım gerekleri, ve uygun maliyet sağlayan işletme

şartları dikkate alınmalıdır. Bunların haricinde membranlar için MOF seçiminde bir başka kriter de filtrasyon türüdür. Sıvı filtrasyonu, besleme çözeltisi üzerinde basınç uygulayarak gözenek çapından daha büyük türlerin uzaklaştırılmasını ve daha küçük türlerin membrandan süzülmesini sağlayan bir süreçtir. Birçok MOF'un kristalin yapısındaki gözenek penceresi deforme olmaz bu nedenle seçici geçirgenlik ile moleküler eleme sağlanabilmektedir. MOF'ların gözenek büyüklüğü ise başka bir seçim kriteridir ve doğru seçilmesi halinde seçici geçirgenliğe katkıda bulunur.

Ayrıca diğer gözenekli malzemeler ile kıyaslandıklarında çoğu MOF için aktivasyon enerjisi düşüktür. Bu nedenle oda sıcaklığında da sentezlenebilmektedirler. Bu durum düşük enerji maliyeti, basit ve ucuz malzemelerle çalışabilme ve kısa reaksiyon süreleri gibi avantajlar sağlamaktadır.

MOF'ların esnekliği moleküler elekler olarak kullanılabilmelerine fırsat verir. Mesela MOF'larda birim hücre hacminin, konuk moleküllerin adsorpsiyon veya desorpsiyon sürecinde tersinir bir şekilde % 40'a kadar büzülmesi ve % 230'a kadar genişlemesi "nefes alma" olarak tanımlanmaktadır (Li ve ark., 2017). Büzülme veya genişleme işlemi ise basınç, sıcaklık ve konuk moleküllerin adsorpsiyonu ile sağlanabilmektedir.

MOF partikül büyüklüğünü mümkün olduğu kadar küçültmek içsel özelliklerinin maksimize edilmesini sağlamaktadır. Yani sıvı arıtma süreçlerinde yüzey alanının fazla olması sürecin etkinliğini de artırmaktadır. Ayrıca ince, pürüzsüz ve homojen MMM elde etmek ve katkı malzemesi olarak düzgün dağılım sağlamak için MOF nanopartiküllerinin nano boyutlu olması çok önemlidir.

#### **1.6.4. Çinko Bazlı MOF'lar**

Çinko bazlı en popüler MOF'lar Zeolitik imidazolate kafeslerdir (ZIF). Bu MOF'larda imidazolate (Im), metilimidazolat, metiltriazolet veya fenilimidazolat anyon ligandları ile zeolitlerdeki Si-O bağlarına benzer şekilde tetrahedral kafes yapılar oluşturmak üzere bir geçiş elementi olan  $Zn^{2+}$  metal iyonu (M) ile ZIF-1, 2,3,4, ZIF-6,7,8 ve ZIF-10,11'i oluşturken  $Co^{2+}$  ile de ZIF-9 ve ZIF-11'i meydana getirirler.

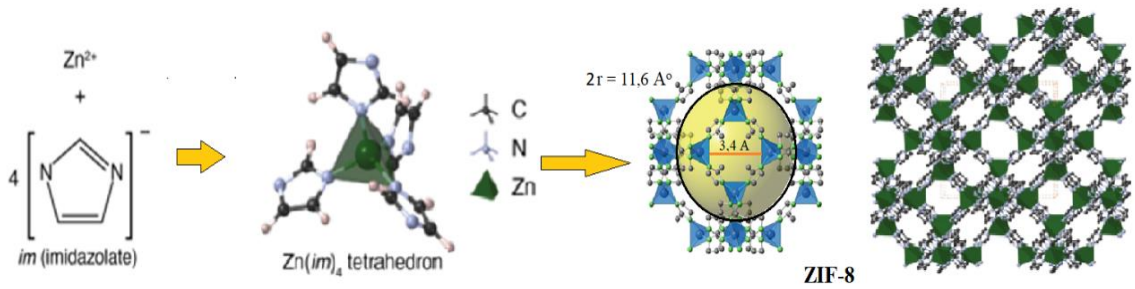
Azolat temelli kafesler, yapısal topoloji açısından zengin bir çeşitliliğe sahiptirler. ZIF'ler Zn, Co, Fe, Cu gibi metal iyonları ve imidazol halkalarından oluşan

tetrahedral zeolit yapısına sahiptir. Dolayısıyla Zeolitlerde bulunan Si-O-Si bağındaki 145°'lik açının bir benzeri de ZIFlerdeki M-Im-M bağında da görülmektedir. Bu benzerliğin katkısıyla ZIFler her iki yapının da avantajlarını gösterirler. Başka bir ifadeyle oldukça fazla yüzey alanı, tek yapılı mikro gözenekler, yüksek kristalinite ve yüksek termal ve kimyasal kararlılık ve organik çözücüler, su ve baz çözeltileri gibi sıvılara karşı kararlı olmak gibi özelliklere sahiptirler. Sonuç olarak, ZIF'ler gaz depolama, CO<sub>2</sub> yakalama, ayırma, algılama, kataliz, ilaç dağıtımı ve su arıtma alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedirler (Zhang ve ark., 2018).

### ZIF-8 ve Özellikleri

ZIF-8, en çok araştırılan MOF çeşitlerinden biridir ve ZIF ailesinin en tipik örneğidir. Bu çalışmada MM'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla nanofiber membran oluştururken ZIF-8 ile çalışılmıştır.

Merkezinde Çinko iyonları (Zn<sup>2+</sup>) bulunan ve dört tane 2-metilimidazolat ligand tarafından koordine edilen ZIF-8'in MN<sub>4</sub> yapısı (Şekil 1.16), suya ve organik çözücülere dayanıklı kararlı bir kafes oluşturur. Ayrıca ZIF-8'in metil grupları su molekülleri için bir koruyucu görevi görmekte ve suya karşı direnci artırmak için hidrofobik yüzeyler oluşturmaktadırlar (Yuan ve ark., 2018).



Şekil 1.18 ZIF-8'in yapısı ve kristal örgüsü

ZIF-8'in gözenek çapı 11,6Å olup herbir gözenegin büyüklüğü 3,4 Å olan 8 tane altıgen yapılı pencere ile çevrildiği bir yapı mevcuttur (Park ve ark., 2006; Luanwuthi ve ark., 2015; Elrasheedy ve ark., 2019; Lalitha, 2020). 1947 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir (Park ve ark., 2006). ZIF-8'in tek başına ve kristal yapısı Şekil 1.18'de gösterilmiştir (sarı küre boşluğu temsil etmektedir).

Sodalit (SOD) yapıya sahip olan ZIF-8, günümüzde solvotermal yöntem, hidrotermal sentez, mikrodalga yöntemi, buhar destekli dönüştürme, ultrasonik, elektrokimyasal ve mekanokimyasal sentez ve ters mikroemülsiyon metodu gibi çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedir (Zhang ve ark., 2018). Bu sentez çeşitleri arasında hidrotermal sentez oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, basitliği, kısa sürede tamamlanması ve enerji tasarrufu nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

## **1.7. MOF/GO KOMPOZİTLERİ**

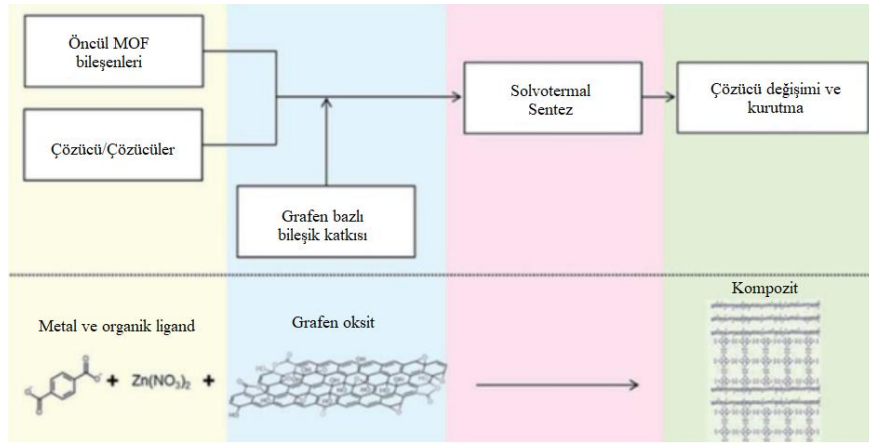
MOF'lar, çok farklı uygulamalara sahip son teknoloji kristal malzemelerden biridir. Bununla birlikte, potansiyellerinin tam olarak kullanılmasını engelleyen bazı noktalar bulunmaktadır. MOF'lar belirli kimyasal ortamlarda ve nispeten yüksek sıcaklıklarda kararsız olabilmektedirler ve iletken değildirler. Dahası, bazı MOF'lar zayıf mekanik direnç gösterirler ve moleküller gözeneklerinde kaldıkları için küçük gözenek boyutlarına sahip MOF'lar verimli bir difüzyona izin vermezler (Petit ve Bandoş, 2015). Sınırlamaları aşmada MOF bazlı kompozitler çok umut vericidir. Her iki malzemenin avantaj sağlayan özelliklerini eklerken bireysel dezavantajları da ortadan kaldırdığı için bu araştırmada MM'sinin giderilmesi amacıyla MOF/GO kompozitleri ile çalışılmıştır.

MOF/GO kompozitleri sensörler, süperkapasitörler, aküler, kataliz reaksiyonları, sıvı adsorpsiyonu, gaz ayırma ve depolama ve moleküler ayırma gibi kullanım alanlarına sahiptirler.

### **1.7.1. Sentez Metotları**

MOF kompozitlerinde metal nanopartiküller, silika, polimerler, polioksimetalatlar ve karbon temelli bileşikler gibi farklı maddeler kullanılmıştır. Karbon bazlı kompozitler aktif karbon, nanotüpler, fulleren, grafit, grafen, grafen oksit gibi farklı türlerden oluşturulabildiği gibi fiber, monolit gibi farklı boyutlarda malzemeler ile de katkılabilir.

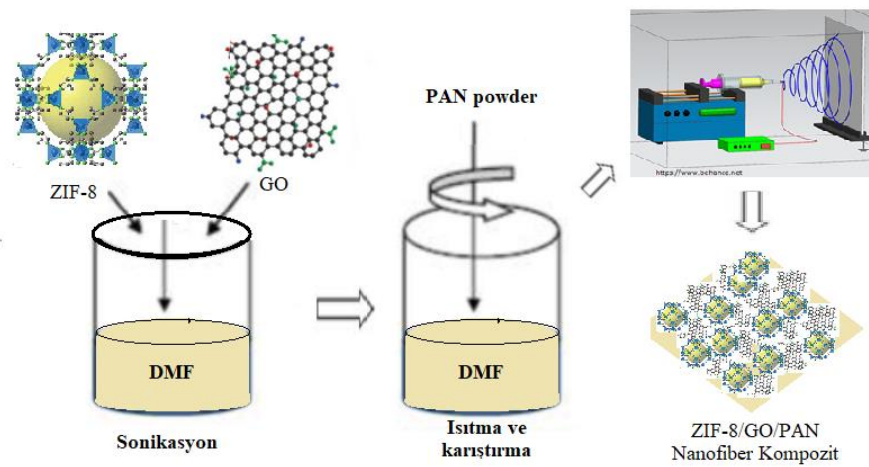
MOF kompozitleri oluşturulurken yerinde (in-situ) veya dışarıda (ex-situ) sentez teknikleri kullanılmaktadır. Yerinde sentez, tek aşamalı sentez ve kademeli sentez başlığı altında incelenebilir (Lalitha, 2020).



Şekil 1.19 Yerinde sentez metodu

Tek aşamalı sentezde (Şekil 1.19) tüm bileşenler aynı reaksiyon kabında reaksiyona girmektedirler. Bu sentezde karbon bileşiklerindeki fonksiyonel gruplar ve kusurlar MOF oluşumunda çekirdek görevi görmektedirler. Ayrıca ayırma ve saflaştırma için ayrı işlemler uygulanmasına gerek olmadığından ve karbon temelli tüm MOF kompozitlerinin elde edilmesine fırsat verdiğinden bu metot çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

MOF kompozitleri elde etmede kullanılan pek çok kademeli sentez metodu vardır. Bu metotlardan çekirdekli büyüme sağlam, sürekli ve kusur içermeyen membranlar üretmek için yaygın olarak tercih edilen bir metottur ve oldukça etkilidir. MOF önceden sentezlenir ve çekirdek destekleri üzerinde biriktirilir. Burada bağlayıcı olarak hareket eden grafit, çekirdek desteğidir, yani kristalizasyon sırasında MOF tohumlarını stabilize eder ve sabitlemiş olur.



Şekil 1.20 Tez kapsamındaki ZIF-8/GO/PAN Nanofiber kompozit eldesi (Dışarıda sentez)

Dışarıda sentez metotlarından en yaygını doğrudan karıştırma metodudur. Bu tezde de bu metot kapsamında uygulama yapılarak GO ve ZIF-8 ile katkılanan GO/ZIF-8/PAN nanofiber membranları elektroegirme metodu ile hazırlanmışlardır (Şekil 1.20). Bilyeli öğütme, sıkıştırma gibi mekanik metotlar ve kendiliğinden montaj gibi çözelti halinde katkılar da bu gruba girmektedir.

### **1.7.2 MOF/GO Kompozitlerin Özellikleri**

Karbon bazlı malzemeler doğası gereği suya/buhara, yüksek sıcaklığa, mekanik kuvvet uygulanmasına karşı mükemmel bir kararlılığa sahiptirler. Katkı olarak kullanıldıkları kompozitlerde eklenme metoduna bağlı olarak kristal morfolojisini ve büyüklüğünü değiştirebildikleri ve gözenekliliği artırdıkları da tespit edilmiştir.

#### **Suya Karşı Kararlılık**

GO MOF'lar ile birleştirildiğinde MOF'lar ve su molekülleri arasındaki teması keser. Genellikle GO, içerdiği polar fonksiyonel gruplar nedeniyle nispeten hidrofiliktir fakat deforme olmuş grafen benzeri katmanları nedeniyle aromatikliği onu saf MOF'lardan daha çok hidrofobik yapar (Petit ve ark., 2012) ve suyun uzaklaştırılmasına katkıda bulunur. Bu durum suyun bulunduğu ortamlarda kompozitlerin yüksek kararlılık göstermelerini sağlar.

#### **Termal Kararlılık**

Termal kararlılık ve iletkenlik açısından (Balandin, 2011) MOF'ların eklenmesi MOF/GO kompozitlerine olumlu katkıda bulunur. Bu kompozitler saf MOF'lara göre daha fazla elektron ışını direncine sahiptir, çünkü karbonlu malzemeler elektrostatik yükleri etkili bir şekilde dağıtır ve böylece tüm kompozitin yapısını korurlar.

#### **Elektriksel İletkenlik**

MOF'lar saf haldeyken yalıtkan organik ligandlara ve örtüşen p ve d orbitalleri bulunduran metal iyonlarına sahiptirler ve bu da onları genellikle zayıf elektrik iletkenleri yapmaktadır (Talin ve ark., 2014). GO kompozit sentezi sırasında kimyasal olarak bağlanabilir veya bir yapı taşı olarak hareket edebilir. Bu durumda elektrik yüklerini iletme için kompozit içinde yeni yollar oluşur ve elektrik iletkenliğinde bir artışa yol açar.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Khulbe ve Matsuura'nın 2020 yılında yaptıkları çalışmada silikon, titanyum, magnezyum, alüminyum, demir, çinko ve diğer karışık metal oksitler gibi çok sayıda metal oksit nanopartikülü, organik-inorganik nanolifler elde etmek için polimer çözeltilerine başarıyla dahil edilmiştir. Bu şekilde yapıları değişen membranlar; ağır metal adsorpsiyonu, organik boyaların giderimi, antibakteriyel uygulamalar, yağ-su ayrımı ve bazı membran distilasyon işlemlerinde mükemmel su arıtma verimliliğinin elde edilmesini sağlamıştır.

Faria ve arkadaşları ürettikleri nanofiber poli(laktid-ko-glikolid(PLGA)-kitosan) matlara çapraz bağlama ajanları kullanarak grafen oksit nanopartikülleri (GO-Ag) eklemiştir. Söz konusu ekleme işlemi, grafenin karboksil gruplarıyla PLGA-kitosan lifleri üzerindeki birincil amin fonksiyonel gruplarının kimyasal reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarından sağlam yapılı, uygun maliyetli ve biyolojik olarak parçalanabilir bir membran elde edildiği ve hem gram-negatif hem de gram-pozitif bakterilere karşı antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu bildirilmiştir (de Faria ve ark., 2015).

Razzaz ve arkadaşları, kitosanı % 3 lük asetik asit çözeltisinde çözerek nanofiber üretmişlerdir. Homojen ve kusursuz membranlar elde etmek için  $\text{TiO}_2$  ve kitosan için sırasıyla ağırlıkça % 2-% 7 oranında dolgu gerektiğini tespit etmişlerdir. Nanofiber kompozit membranların pH 6'da  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla ~710.3 ve ~579.1 mg/g olmuştur (Razzaz ve ark., 2016). Ayrıca, Daels ve arkadaşları (2015)  $\text{TiO}_2$  nanopartikülleri ile işlevselleştirilmiş polimer nanofibröz membranların organik madde, hümik asitler ve bakterilerin fotodegradasyonu için umut verici olduğunu tespit etmişlerdir.

Yuan ve arkadaşları nanofiber elde etmek için PVA çözeltisine  $\text{Ag}^+$  eklemiş ve  $150^\circ\text{C}$ 'ye ısıtmıştır. Bu işlem sonrasında  $\text{Ag}^+$ , PVA tarafından indirgenmiş ve elektroegirme işlemi ile membran matı üzerine modifiye edilmiştir. Elde edilen nanofiber membranın sudaki  $\text{Hg}^{2+}$  'ye karşı optimum adsorpsiyon performansı 333 K'de ~248 mg/g olmuştur (Yuan ve ark., 2017).

Attia ve arkadaşları tek aşamada hidrofobik PVDF/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanofiber membran üretmişlerdir. Dallanmış hidrokarbon ile işlevselleştirilen nanopartiküller, polimer

çözeltilisine dahil edilirken fiberlerin boncuklanmasını azaltmak için katyonik yüzey aktif madde kullanmışlardır. Sentezlenen membranlarda TA yaklaşık 150° ölçülmüş olup ticari membranlara kıyasla akının, yaklaşık 20 L/m<sup>2</sup>h'e ve ağır metal gideriminin % 99,4'e kadar çıktığı belirlenmiştir (Attia ve ark., 2018).

Duan ve arkadaşları termal, hidrotermal ve kimyasal olarak kararlı ve hidrofobik ZIF-8 nanopartiküllerini TFCM'nin PA matrisine dahil etmiş ve tuz giderimi için kullanmışlardır. ZIF-8'deki organik ligand, MOF'un PA ile uyumluluğunu sağlamıştır. % 0,05 ZIF-8 ilavesi su geçirgenliğini %88'e kadar artırmış ve en yüksek dolgu miktarı olan % 0,4 ZIF-8 ile tuzlu su RO koşullarında % 98'lik NaCl giderimi sağlarken geçirgenliği saf PA membranına göre % 162'ye çıkarmayı başarmıştır. Su geçirgenliğindeki artış, suyun dolgu maddesindeki hidrofobik geçitler boyunca kolayca taşınmasına bağlanabilir (Duan ve ark., 2015).

Basu ve Balakrishnan, yaygın şekilde kullanılan bir ağır kesici olan asetaminofen (parasetamol) giderimi için MOF katkılı polimerik membranlar hazırlamıştır. 2 farklı TFCM, IP ile hazırlanmıştır. İlk olarak, destek PSF katmanında ZIF-8 yerinde büyütme işlemine tabi tutulmuş ve modifiye edilmiş desteğin üzerine PA ayırma katmanı oluşturulmuştur (PSF/PA-ZIF-8). İkinci olarak PSF desteğinin üzerine ZIF-8/PA katman katman montaj (LBL) ile yerleştirilmiştir (ZIF-8/PA-PSF). LBL yöntemi, alt tabakanın metal tuzu içeren çözeltilere ve organik ligand çözeltilerine ardışık olarak daldırılmasını içermektedir. ZIF-8/PA-PSF membranında ZIF-8 konsantrasyonundaki artışın su geçirgenliğini 4 L/m<sup>2</sup>hbar'a kadar artırdığı tespit edilmiştir. Fakat, dolgu maddesinin artırılması MgSO<sub>4</sub> gideriminin önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur. Geçirgenlik ve giderim arasındaki bu ters orantı, polimer-partikül arayüzünde tuz transferine izin veren ve dolayısıyla giderimi azaltan mikro boşlukların yani kusurların oluşumu ile açıklanabilir. Dolgu maddesinin artışı ayrıca asetaminofen giderimini de PA/PSF membranına göre % 46'dan ZIF-8/PA-PSF'de % 5'e düşürmüştür (Basu ve Balakrishnan, 2017).

Aljundi, ZIF-8 ilavesinin PA membranındaki kirlenme direncine etkisini araştırmıştır. Sonuçlar, modifiye edilmiş membrandaki TA'nın yarı yarıya düştüğünü ve dolayısıyla membranın yüzey hidrofilitatesinin arttığını göstermiştir. Tuz giderim testleri sırasında (2000 ppm NaCl, 15 bar işletme basıncı), dolgu maddesinin % 0,4 w/v'ye

kadar artırılmasıyla süzüntü akısı %107 artarak 34,5 L/m<sup>2</sup>h değerine ulaşmıştır (Aljundi, 2017).

Ying ve arkadaşları GO katmanlarına basınçlı filtrasyon yöntemiyle süperhidrofilik MOF nanopartiküllerini ekleyerek MOF@GO kompozit membranlar geliştirmiş ve elde edilen membranları etil asetat/su karışımlarını (98/2, w/w) pervaporasyon yoluyla ayırmak için kullanmıştır. Özellikle, MOF@GO-0.3 membranı için (karşılık gelen MOF yüklemesi: ağırlıkça % 23,08) saf GO membranına kıyasla süzüntü akısında % 159'luk ve ayırma faktöründe % 244'lük bir artış elde edilmiştir. Bu arada, üretilen MOF@GO membranları 303 K'de 120 saat gibi uzun bir test süresi boyunca neredeyse değişmeyen geçirgenlik ve ayırma faktörü ile mükemmel bir çalışma kararlılığı sunmuştur (Ying ve ark., 2017).

Mao ve arkadaşları, PVDF desteği üzerindeki PDMS matrisinde yerinde sentez metodu ile ZIF-8 içeren MMM'ler hazırlamışlardır. Yerinde sentez sırasında Zhang ve arkadaşları gibi öncül Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> konsantrasyonunu değiştirerek (0,01-0,09 mol/L) ağırlıkça % 12,2 - 20,4 ZIF-8 içeren membranlar elde etmişlerdir. Elde edilen ZIF-8@MMM'ler, sulu çözeltiden etanolün pervaporasyon yolu ile seçici olarak buharlaştırılması için kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında ZIF-8'in PDMS matrisinde son derece homojen dağıldığı ve bunun da ZIF-8 nanopartiküllerinin çekirdeklenmesini arttırdığı görülmüştür. Bununla birlikte, ZIF-8 nanopartiküllerinin orta derecede kümeleşmesi de gözlenmiştir. Ayrıca ZIF-8'in hidrofobikliği ve etanol için yüksek adsorpsiyon kapasitesi üretilen ZIF-8@MMM'lerin hidrofobikliğini, termal stabilitesini ve etanol afinitesini artırmış, bu da etanol transferi için tercihli yollar oluşturmuştur. TA'nın, 0,05 M başlangıç konsantrasyonunda 10 dakikalık reaksiyon süresi için 111°'den ZIF-8@MMM için 138°'ye yükseldiği tespit edilmiştir. Ancak, reaksiyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığında TA 127°'ye düşmüştür. Sonuç olarak Mao ve arkadaşları, ZIF-8 içeren MMM'leri biyoyakıt tesisleri için örnek olabilecek bir pervaporasyon uygulaması ile etanol ayırma işleminde başarıyla kullanmışlar ve 1868 g/m<sup>2</sup>sa lik bir akı ile 12.1 lik bir ayırma oranı elde etmişlerdir (Mao ve ark., 2019).

Lee ve arkadaşları, ZIF-8 nanopartiküllerini sulu m-fenilen diamin çözeltisinde (% 0,2 w/v) dağıtarak arayüz polimerizasyonu ile PA ince film nanokompozit RO membranları elde etmişler ve ZIF-8 partikül boyutunun (60, 150 ve 250 nm), membranların performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir (Lee ve ark., 2019).

Sonuç olarak, orta büyüklükte partikül içeren membranların, diğer iki boyuta kıyasla %99,2'lik tuz giderimi ile 3,95 L/m<sup>2</sup>hbar maksimum su geçirgenliği gösterdiğini bulmuşlardır.

Kebria ve arkadaşları, çok ince bir ZIF-8/kitosan tabakası ile kaplanmış PVDF'den yeni bir TFCM sentezlemiş ve bunu suyun tuzdan arındırılması için membran distilasyonunda kullanmıştır. ZIF-8/kitosan tabakasının, TFCM'nin hidrofobikliğini fazla arttırmadığı halde artan yüzey gözenekliliği ve ortalama gözenek boyutunun azalması nedeniyle suyun giriş basıncını önemli ölçüde artırdığını tespit etmişlerdir. Süzüntü akısı, ağırlıkça % 3,5 NaCl besleme çözeltisi konsantrasyonu için saf PVDF membrana kıyasla %350 kadar artmıştır. Tuz gideriminde ise 60 °C'de membran distilasyon testleri kullanılarak % 99,5'ten yüksek sonuçlar elde edilmiştir (Kebria ve ark., 2019).

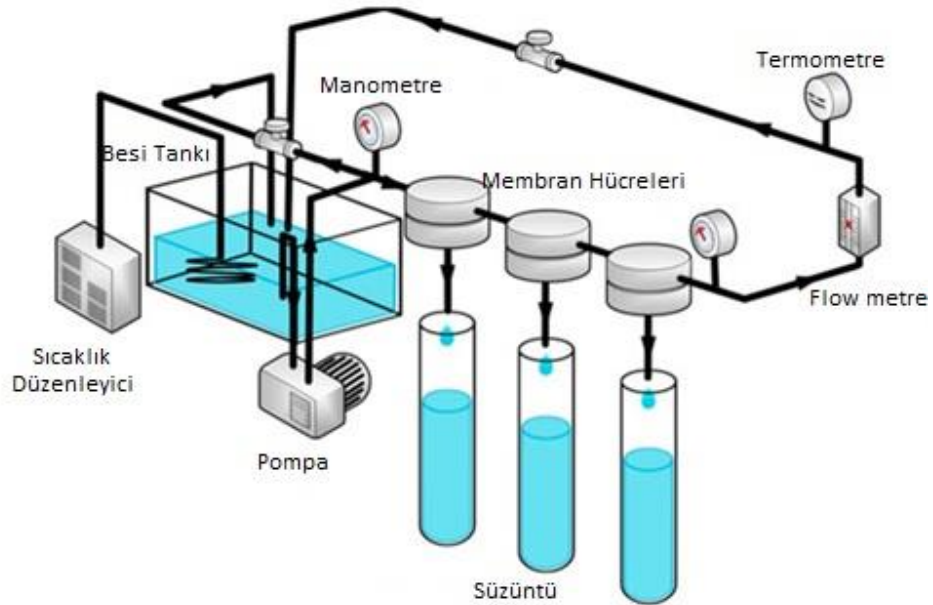
Gu ve arkadaşları, ZIF-8 nanopartiküllerini kırışık rGO nano tabakalarının arasına yerleştirerek süperhidrofobik ve süperoleofilik özelliklere sahip buruşuk 3D MOF@rGO mikro küreleri geliştirmişlerdir. Sentezlenen ZIF-8@rGO mikroküreler, daha sonra daldırma-kaplama ve termal çapraz bağlama yoluyla ticari bir PU süngere transfer edilerek yağ-su ayırımında emici olarak kullanılmıştır. Hazırlanan ZIF-8@rGO@sünger, bir dizi organik çözücü ve yağ üzerinde belirgin ayırma (% 98'in üzerinde ayırma verimliliği) ve adsorpsiyon (yağ çeşidine bağlı olarak ağırlıkça % 1400-2900 emme kapasitesi) performansları ile iyi geri dönüşüm (100 döngüden sonra hafif düşüş) sergilemiştir (Gu ve ark., 2019).

Alayande ve arkadaşları, PS nanoliflerini yüzeye zeolit ekleyerek modifiye etmişlerdir. Liflerin, su ve ham petrol için sırasıyla >150° ve 0° lik temas açıları ile süperhidrofobik ve süperoleofilik özellik sergilediği tespit edilmiştir. PS elyafa zeolit eklenmesi gözenek boyutunu arttırmış ve böylece yağın kompozit elyafa nüfuzunu artırarak filmin süperoleofilik özellik kazanmasını sağlamıştır. Bu tür bir elyafın, polimerik malzemelerin yağ adsorpsiyon özelliklerini geliştirebileceği ve atık polimerlerin yeniden kullanımı için yeni bir kullanım alanı oluşturabileceği öngörülmüştür (Alayande ve ark., 2015).

Ao ve arkadaşları, yerçekimine dayanan yağ/su ayırma işlemleri için yüksek ayırma verimliliği, mükemmel kirlenme direnci ve yüksek akıya sahip süperhidrofilik

GO@selüloz nanofiber membran üretmiştir. GO nano tabakalarının katkıldığı bu nanofiber membran, selüloz nanofiberin ağırlıkça % 0,01 GO süspansiyonuna daldırılmasıyla hazırlanmıştır (Ao ve ark., 2017).

Xu ve arkadaşları, PS destek üzerine yoğun seçici PA tabakasında dolgu olarak MIL-101(Cr)'u kullanmış ve üretilen TFN membranını RO ile su arıtma için (Şekil 2.1) kullanmışlardır. MIL-101(Cr), ZIF-8 ve UiO-66 gibi suya dayanıklı diğer MOF'lara kıyasla daha büyük gözenek boyutuna ve yüzey alanına sahiptir ve hidrofiliktir. Bu sebeple dolgu olarak bulunduğu membranın hidrofilikliğini artırır ve dolgu miktarı arttıkça, üretilen TFCM'nin temas açısı da azalır. Öte yandan, aynı işlemin membranın yüzey pürüzlülüğünü artırdığı belirtilmektedir. Farklı miktarda MIL-101(Cr)'i dolgu olarak içeren membranlar üzerinde 16 bar ve 25 °C'de 50 saat boyunca 2000 ppm tuz konsantrasyonunda kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir. Gözenekli TFCM'lerin, su moleküllerinin yoğun PA katmanı boyunca hızlı bir şekilde taşınması için tercihli yollar oluşturduğu tahmin edildiğinden saf PA membranına göre % 0,05 w/v dolgu miktarının su geçirgenliğini % 44 artırdığı tespit edilmiştir. Ancak, NaCl giderimi % 99'ın üzerinde sabit kalmıştır. Dolgu maddesinin % 0,05'in üzerine çıkarılması ise su geçirgenliğini artırırken tuz giderimi önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum PA tabakası ile MIL-101(Cr) iç boşluklarının arasındaki arayüzey kusurları ile açıklanabilir (Xu ve ark., 2016).



Şekil 2.1 Performans testlerinde kullanılan RO sistemi (Xu ve ark., 2016)

Ma ve arkadaşları,  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  ve  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 'yi bir kitosan polimer matrisinde dolgu olarak kullanıp pozitif yüklü bir NF membran sentezleyerek çok değerlikli katyonların gideriminde kullanmışlardır.  $\text{MIL-101(Al)}$ 'in yapısına  $\text{NH}_2$ 'nin eklenmesiyle kitosan fazındaki dağılım artırılmıştır. MOF morfolojisinin NF performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Ağırlıkça % 15 dolgu maddesi için 2000 ppm tuz konsantrasyonunda, çubuk benzeri  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ 'in, tanecikli yapıdaki  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 'den % 200 daha yüksek bir akıya sahip olduğu ölçülmüştür. Bu nedenle araştırmanın ilerleyen kısımları için dolgu maddesi olarak Al bazlı MOF membranlar seçilmiş ve çeşitli katyonlar için tuz giderimleri sırasıyla  $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$  olarak bulunmuştur. Maksimum giderim ağırlıkça %15'lik dolgu maddesinde  $\text{MgCl}_2$  için % 93,0 olarak kaydedilmiştir. Bu performans, boyut seçiciliği ve elektrostatik etkileşimlerin sinerjik etkisi ile açıklanabilir (Ma ve ark., 2017c).

Başka bir çalışmada Kadhom ve arkadaşları, ağırlıkça % 0,3'e kadar değişen miktarlarda  $\text{MIL-125 (Ti)}$  ve  $\text{UiO-66}$  ile katkılanmış PA'dan hazırlanan bir TFCM'nin tuz arıtma özelliklerini araştırmışlardır.  $\text{UiO-66}$  ile karşılaştırıldığında,  $\text{MIL-125}$ 'in polimer matrisinde daha zor dağıldığı ve hidrofilisiteyi daha az etkilediği tespit edilmiştir. Bu durum,  $\text{MIL-125}$ 'in yapısında metal iyonunu maskeleyen daha fazla ligand bulunmasına atfedilmiştir. Dolgu miktarının ağırlıkça % 0,3'ün üzerine çıkarılması, membranda çatlaklara neden olabilecek kümeleşmelerine neden olabilir. Bu durumun su moleküllerinin geçişini engelleyebildiği ve aynı zamanda tuzlu suyun membrandan geçmesine izin veren boşluklar oluşturarak sonuçta su akısının ve tuz gideriminin azalmasına neden olabildiği belirtilmiştir. Arıtma testleri 3000 psi basınçta 2000 ppm tuz konsantrasyonu için gerçekleştirilmiştir. % 0,3  $\text{MIL-125}$  dolgusu için, su geçirgenliği saf PA membrana göre  $62,5 \text{ L/m}^2\text{h}$ 'den  $85,0 \text{ L/m}^2\text{h}$ 'ye ciddi ölçüde artarken, tuz giderimi sadece % 0,2 oranında artmıştır. Öte yandan, ağırlıkça % 0,15  $\text{UiO-66}$  ilavesi su geçirgenliğinin  $74,9 \text{ L/m}^2\text{h}$ 'ye çıkmasını sağlamış ancak tuz giderimindeki artış % 98,4'ten % 98,8'e çıktığı için çok sınırlı kalmıştır (Kadhom ve ark., 2017).

Liu ve arkadaşları, bor gideriminde kullanmak üzere RO için  $\text{UiO-66}$ 'yı IP tekniği ile PA katmanına ekleyerek TFCM sentezlemişlerdir. Tuzlu suyun arıtma testi sırasında, artan dolgu konsantrasyonu ile hem tuz giderimi hem de su akısını artırmıştır. Optimum konsantrasyon olan % 0,05 w/v'ye ulaşıldığında, su akısında ( $56,83 \text{ L/m}^2\text{h}$ )

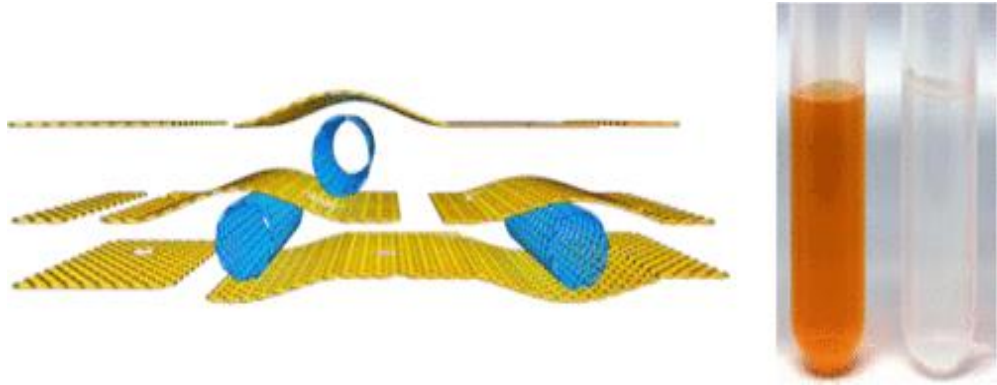
saf membranlara (36,76 L/m<sup>2</sup>h) göre önemli bir artış gözlenmiştir. Öte yandan, tuz gideriminde sadece % 0,27'lik bir artış tespit edilmiştir. Su akısındaki bu artış, artan gözeneklilik nedeniyle su geçişi için tercihli yolların oluşturulmasıyla açıklanabilir. Dolgu miktarının optimum oranın üzerinde artırılmasının akı ve tuz gideriminde düşüslere neden olduğu ifade edilmiştir. Bu durum daha kalın PA tabakası boyunca kütle transferine karşı direncin artmasına ve kümeleşmeye bağlanmıştır. Deniz suyu ile gerçekleştirilen testlerde, % 0,05 w/v için su akısı saf membrana göre % 19 oranında artarken tuz giderimi değişmemiş, bor giderimi ise saf membrana göre % 11 oranında artmıştır. Bu artış, UiO-66'nın bor için güçlü adsorpsiyon kapasitesine (11 mg/g) ve 1121,6 m<sup>2</sup>/g gibi yüksek yüzey alanına bağlanmıştır (Liu ve ark., 2019).

Zhao ve arkadaşları, MIL-53(Al), NH<sub>2</sub>-UiO-66 ve ZIF-8'i ayrı ayrı PA katmanına ekleyerek NF membranları üretmişler ve üretilen membranlar üzerinde MOF'ların etkisini araştırmışlardır (Zhao ve ark., 2019b). TFCM'ler PS desteği üzerinde IP tekniği ile sentezlenirken karıştırma ve ön yüklemeli olmak üzere iki farklı uygulama test edilmiştir. İki teknik arasındaki temel fark, MOF'ların polimer matrisine dahil edilme yöntemidir. Ön yükleme tekniğinde, MOF'lar IP işleminden önce doğrudan aktif PS katmanına yüklenirken, karıştırma yöntemi nanopartiküllerin ve trimesoil klorürün (TMC) n-hekzan içinde önceden dağıtılmasını ve ardından PS katmanına yüklenmesini içerir. Farklı MOF'ların eklenmesinin membran filtrasyon performansı üzerindeki etkisini tespit etmek için su geçirgenlik testlerinin yanı sıra şeker (ksiloz) ve tuz giderim testleri gerçekleştirilmiştir. Membran performansının MOF'ların bireysel özelliklerinin yanı sıra membran hazırlama tekniği ve dolgu maddesi kullanımından etkilendiği görülmüştür. Karıştırma tekniğiyle gözenek boyutları daha büyük olan ve daha yüksek miktarda -COOH grupları içeren çapraz bağlanma derecesi düşük olan bir PA tabakası elde edilmiştir. Sonuç olarak fazla miktarda karboksil grubunun varlığı, membran yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunu artırmış, dolayısıyla dolgu miktarı % 0,15'ten daha düşük membranlarda elektrostatik itme yoluyla NaCl giderimini artırmıştır. Ayrıca, su geçirgenliğini artırmasına rağmen şeker giderimini düşürdüğü bildirilmiştir. MOF'ların (MIL-53(Al) ve NH<sub>2</sub>-UiO-66) hidrofilik doğası sulu ve organik fazların karışabilirliğini arttırsa da, şeker giderimi, saf membrana kıyasla artmamıştır. TFCM'lerde ksilozun reddedilmesi, ksiloz molekülünün (0,73 nm) sırasıyla 0,86 nm, 0,60 nm ve 0,34 nm pencere boyutlarındaki MIL-53(Al), NH<sub>2</sub>-UiO-66 ve ZIF-8 tarafından boyut olarak dışlanmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, 0,28 nm

boyutundaki su moleküllerinin, ZIF-8'in hidrofobik doğası nedeniyle ZIF-8 partiküllerine nüfuz edemediklerinden polimer matrisinden geçmeyi tercih ettikleri ifade edilmiştir. Ön yükleme yönteminde MOF'lar doğrudan destek yüzeyinde biriktirildiğinde, çapraz bağlanma derecesinin, diğer teknikle hazırlanan membranlara kıyasla MOF'ların varlığından çok fazla etkilenmediği tespit edilmiştir. Ayrıca, NaCl gideriminde MOF katkılı TFCM ile saf PA membranı arasında belirgin bir farklılık olmadığı bulunmuştur. Bu durumda MOF'ların dahil edilmesinin en önemli etkisi PA katman morfolojisinin değiştirilmesi ve sonuç olarak su geçirgenliği için mevcut yüzeyin artırılması olmuştur. Her iki teknik için de giderimden ödün vermeden optimum su geçirgenliğinin elde edildiği MOF dolgusu % 0,1 ve 7,6  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 'dir. ZIF-8'in hidrofobik yapısı TFCM membranlarından su geçirgenliğini engellemiştir. Bu yüzden ZIF-8 ilavesinden kaynaklanan geçirgenlik artışının ihmal edilebilir düzeyde olduğu bulunmuştur (Zhao ve ark., 2019b).

### Boya Maddelerinin Giderilmesi

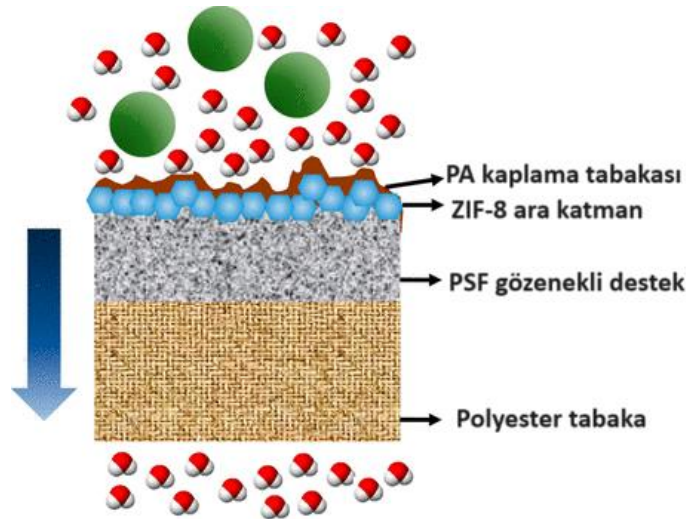
Han ve arkadaşları grafen ve çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWNT'ler) bir araya getirerek bu nanopartiküllerin sinerjik bir şekilde ortaya çıkmasını sağlamışlar ve yüksek akış hızına sahip yeni NF membran üretmişlerdir (Şekil 2.2). Grafen, moleküler elek rolünü üstlenirken MWNT'ler komşu grafen tabakaları arasındaki ara katman boşluklarını genişletmişlerdir. PVDF membranları üzerine immobilize edilmiş MWNT/grafen membran, Direk Sarı için >% 99 oranında ve MM için >% 96 oranında giderim sağlarken saf grafen NF membranına göre su debisi, 2 katından daha fazla artarak 11,3 L/m<sup>2</sup>hbar değerine ulaşmıştır (Han ve ark., 2015).



**Şekil 2.2** PVDF membranları üzerine immobilize edilmiş MWNT/grafen membranın şematik gösterimi ve Direk Sarı giderimi (Han ve ark., 2015).

Wang ve arkadaşları TFCM'ler için çok katmanlı bir yapıya sahip bir PA/ZIF-8 nanokompozit membran hazırlamak için LBL tekniğini tercih etmişlerdir. Bu membran gözenekli bir alt destek tabakası, üzerinde ZIF-8 ara katman ve en üstte ise bir PA kaplama tabakasından oluşmaktaydı (Şekil 2.3). Nanofiltrasyon uygulamaları için kullanılan bu PA/ZIF-8 (LBL) membranı, UF membranı üzerinde yerinde büyüme yoluyla ZIF-8 nanopartikül ara katmanının elde edilmesi ve ardından bu katmanın arayüzey polimerizasyonu yoluyla ultra ince bir PA tabakasıyla kaplanması ile hazırlanmıştır. Elde edilen membran, geleneksel PA/ZIF-8 TFCM'ye göre hem daha iyi geçirgenlik hem de seçicilik performansı göstermiştir. Saf PA membranı ile karşılaştırıldığında PA/ZIF-8 (LBL) membranlarında membran geçirgenliği 11.2 kg/m<sup>2</sup>h'den 22,1 değerine ve Kongo Kırmızısı boyasının giderimi % 99,6'dan % 99,8'e çıkmıştır (Wang ve ark., 2015).

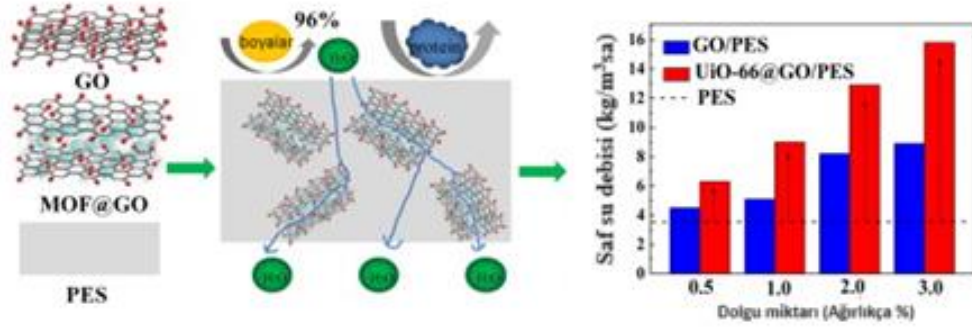
Guo ve arkadaşları, makro gözenekli PVDF hollow fiberin iç ve dış yüzeyini jelatin destekli büyütme tekniği kullanarak ZIF-8 tabakası ile kaplamışlardır. Üretilen ZIF-8/jelatin/PVDF, Rodamin B boyasını uzaklaştırmak için atık su arıtımında kullanılmıştır. İnorganik destekli membrana göre daha yüksek alan/hacim oranına ve daha yüksek paketleme yoğunluğuna sahip olduğu için PVDF içi boş fiber seçilmiştir. Rodamin B gibi küçük boya moleküllerinin sudan uzaklaştırılması işleminde 137 L/ m<sup>2</sup>hbar geçirgenlik ve %97,5'e varan giderim elde edilmiştir (Guo ve ark., 2016).



**Şekil 2.3** LBL tekniği ile üretilen ZIF-8/PA-PSF membranının yapısı (Wang ve ark., 2015)

Ma ve arkadaşları UiO-66 nanopartiküllerini, GO katmanlarının istiflenmesini engelleyen, kirlenme direnci ve arıtma performansı yüksek UiO-66@GO/PES kompozit membranlar elde etmekte kullanmışlardır. Bu membranda UiO-66 gözenekli modifiye

ediciler olarak solvotermal reaksiyonla hidrofilik GO nano katmanlarına bağlanmıştır. UiO-66@GO yüklemeli kompozit membranın su geçirgenliğinin, PES ve GO/PES membranlara kıyasla sırasıyla % 35 ve % 78 artış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.4). Ayrıca 200 mg/L Direk Kırmızı 80 boyası için giderim oranı % 98,3 olmuştur (Ma ve ark., 2017a).



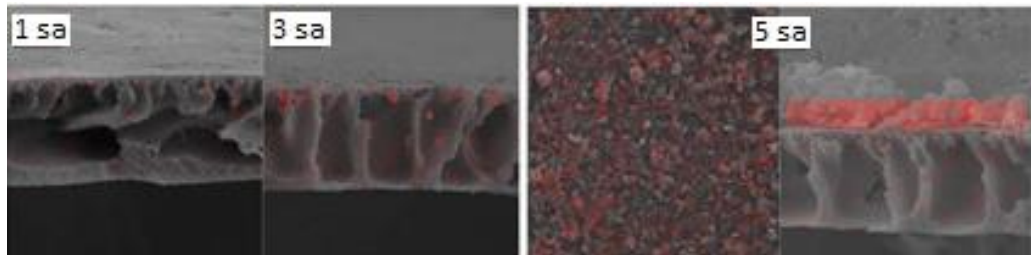
Şekil 2.4 UiO-66@GO/PES kompozit membranların hazırlanması ve su geçirgenliği

Makhetha ve arkadaşları ise faz inversiyonu tekniği ile GO içeren Cu(tereftalat) MOF kullanarak kompozit PES membranlar üretmişlerdir. Bu membranlarda dolgu nedeniyle hidrofilisite arttığı gibi su akışı, saf PES ve GO/PES membranlara kıyasla artış göstermiştir. Gözenekli MOF'lar aracılığıyla matris boyunca alternatif su akış yolları oluşturulmuş ve bu da Cu(tereftalat)@GO/PES kompozit membranlarda saf PES membrana kıyasla kıvrımlılığın azalmasına ve dolayısıyla süzüntü akışının artmasına neden olmuştur. Membranlarda MM, Kongo Kırmızısı ve Metil Oranj giderimi çalışılmış ve anyonik boyalar Kongo Kırmızısı ve Metil Oranj için giderim sırasıyla >% 80 ve >% 50 oranında gerçekleşirken katyonik MM boyası için <% 20'lik giderim gözlenmiştir (Makhetha ve Moutloali, 2018).

Liu ve arkadaşları, organik boya giderimi için selüloz asetat destek tabakası üzerinde PDA içeren kararlı HKUST-1/rGO nanokompozit membranlar üretmişlerdir. GO nano tabakalarına yerleştirilen HKUST-1'in, tabakalar arası aralık ve PDA'nın membran arıtma etkinliği üzerinde olumlu etkileri belirlenmiştir. Gözenekli HKUST-1'in eklenmesi ve PDA'nın çapraz bağlanma modifikasyonu ile PDA/rGO/HKUST-1 membranları mükemmel akı, ayırma ve kirlenme önleyici performans sergilerken hidrofilisite de artmıştır. Kompozit membranın giderim oranları MM ve Kongo Kırmızısı için sırasıyla % 99,8 ve % 89,2 olmuştur (Liu ve ark., 2018).

Maroofi ve arkadaşları ZIF-8/PVP-PES hibrit membran (ZPP) hazırlamış ve çapraz akışlı bir sistemde Malaşit Yeşili boyasının giderimi için kullanmışlardır. ZPP kompozit membranlar, ZIF-8 partiküllerinin (% 1-3) farklı konsantrasyonların PVP/PES polimer çözeltisiyle karıştırılmasıyla üretilmiş ve ardından membran filmlere dönüştürülmüştür. SEM görüntülemesi, ZIF-8 partiküllerinin gözenekler içinde ve membran matrisinin yüzeyinde düzgün bir şekilde dağıldığını göstermiştir. ZPP membranların performansı, sürekli bir membran sisteminde değerlendirilmiştir. Bu sistemde düz tabaka membran ile 30 mg/L boya çözeltisi için % 3 ZIF-8 katkılı ZPP membranında boya gideriminin maksimum % 99,74'e çıktığı ölçülmüştür. Ayrıca, sistemin çalışma süresinin artmasıyla boya giderim oranında artış görülmüş ve bu artışın, boya giderimindeki mekanizmanın pozitif yüklü katyonik boyanın negatif yüklü bölgelere adsorpsiyonu yoluyla olduğunu gösterdiği sonucuna varılmıştır (Maroofi ve Mahmoodi, 2019).

Karimi ve arkadaşları, ZIF-8 partiküllerini gözenekli PVDF membranı üzerinde karşı difüzyon yöntemiyle büyötmüştür. Bu yöntem,  $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$  çözeltisi ve 2-metil imidazol çözeltisi doldurulan iki bölme arasına PVDF membranın yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Belirli bir süre sonra,  $Zn^{2+}$  ve Hmim iyonlarının membranın ön ve arka tarafındaki gözeneklerden difüzyonu ve kristalleşmesi nedeniyle membran üzerinde ZIF-8 partiküllerinin oluştuğu görölmüştür. En iyi membran performansı için optimum süre üzerinde çalışılmıştır. Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) haritalama sonuçları (Şekil 2.5), 5 saatlik bir temas süresinde, sürekli ve eşit dağılımlı bir ZIF-8 nanokristal tabakasının PVDF membranın tüm yüzeyini kapladığını göstermiştir. Düşük temas sürelerinde, yetersiz temas nedeniyle oluşan nanokristallerin sayısı membranı kaplamak için yetersiz kalmıştır. Filtrasyon testleri, 5 saatlik reaksiyon süresinde hazırlanan membran için 134,56 L/m<sup>2</sup>h değerinde maksimum değere ulaştığını göstermiştir (Karimi ve ark., 2019).



**Şekil 2.5** ZIF-8/PVDF kompozit membranların 1 sa, 3 sa ve 5 sa reaksiyon sürelerine göre Zn için Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) haritalama sonuçları

Karimi ve arkadaşları performanstaki artışın bazı nedenlerden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. İlk olarak, ZIF-8 partiküllerinin hidrofobik yapısı, özel kanallar oluşturarak su molekülleri ile bu kanalların duvarları arasında sürtünmeyi azaltmıştır. İkinci olarak, suyun boyutu ZIF-8 pencere boyutundan (4-4,2 Å) daha küçük olduğundan ZIF-8 katmanından kolayca geçebilmiştir. Öte yandan, uzun temas sürelerinin tercih edildiği membranlarda su geçirgenliğinde bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum, su geçirgenliğini sağlayan hidrofobik kanalları bloke eden ve dolayısıyla akışı azaltan yoğun tabaka ile açıklanabilir. Sürenin artışı ile artan ZIF-8 tabakası aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünü de artırdığından kirlenme direncinin de azaldığı tespit edilmiştir. Bu bulgu, birikim oluşabilecek bölgelerin artmasından kaynaklanmaktadır. Membran giderim performansı, iki anyonik organik boyanın, Direkt Sarı 12 (DY12) ve Reaktif Mavi 21'in (RB21) giderimi araştırılarak incelenmiştir. Saf PVDF membran ile karşılaştırıldığında, ZIF-8/PVDF kompozit membranın giderim performansı RB21 ve DY12 için sırasıyla 1,2 ve 1,4 kat artmıştır ki bunun iki sebepten kaynaklandığı belirtilmiştir. İlk olarak, boyaların moleküler boyutu (1,1 nm) membran boşluklarından daha büyük oldukları için ZIF-8 tabakası tarafından kolayca bloke edilmişlerdir. İkincisi, ZIF-8 modifiye membranların ve boyaların yüzey yükleri aynı olduğundan aralarındaki itme etkisine bağlanabilir. Membranın yeniden kullanılabilirliği de 0,5 g/L sıgır serum albümini kullanılarak araştırılmış ve üç ardışık döngüden sonra su akısında % 36'lık bir düşüş tespit edilmiştir (Karimi ve ark., 2019).

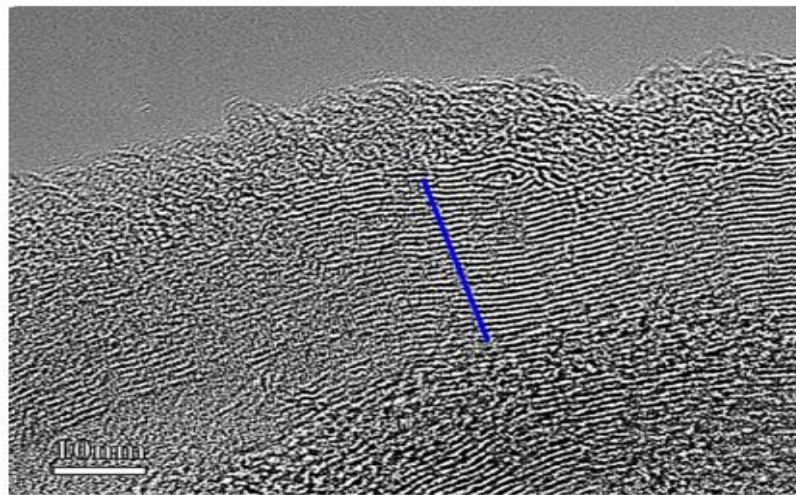
### **PAN Kompozit Membranlar**

Neghlani ve arkadaşları PAN nanoliflerini, üzerine amin grupları aşılıyarak modifiye etmiştir. Dietilentriamin, aminlenmiş poliakrilonitril (APAN) nanolifleri üretmek için kullanılmıştır. Cu(II) için absorpsiyon kapasitesi 116.522 mg/g olup APAN mikrofiberleri için bildirilen değerden beş kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Neghlani ve ark., 2011).

Zhang ve arkadaşları, PAN desteğinin yüzeyinde hibrit ZIF-8/PSS membran sentezi için koordinasyon odaklı yerinde kendi kendine montaj tekniğini kullanarak elde ettikleri membranı Metil Mavisi boyasının nanofiltrasyon yoluyla uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Bu süreçte ZIF-8, membran oluşumu sırasında metal kümeleri ve organik ligand arasında kovalent koordinasyonla üretilmiş ve polimer matris içerisinde daha iyi dağılması sağlanmıştır. Elde edilen hibrit membranın hidrofilikliği saf ZIF-

8'den daha yüksek ölçülmüştür. Bu çalışmada ayrıca elde edilen ZIF-8'in partikül boyutunun reaksiyonun başlangıcındaki öncül  $Zn(NO_3)_2$  konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Konsantrasyon 0.05'ten 0.5 mol/L'ye çıkarıldığında partikül boyutunun 150 nm'den 50 nm'ye indiği tespit edilmiştir. Ayrıca, membran yüzey pürüzlülüğü 0,12'den 0,271  $\mu m$ 'ye yükselmiş ve çatlaksız bir yüzeye sahip daha yoğun bir membran elde edilmiştir. ZIF-8/PSS hibrit membranın akı ve metil mavisi boya için giderim değerleri sırasıyla 265 L/m<sup>2</sup>hMPa ve %98,6 ölçülmüştür (Zhang ve ark., 2014).

Hung ve arkadaşları laminant GO tabakalarından basınç destekli kendiliğinden montaj tekniği ile seçici kompozit membranlar üretmişlerdir. Öncelikle N-metil-2-pirolidon içinde çözdükleri PAN'ı dokunmamış polyester tabaka üzerine döküm yapmışlar ve elde ettikleri PAN membranın yüzey hidrofilisitesini artırmak ve amin çözeltisinin yüzeyde dağılımını kolaylaştırmak için NaOH çözeltisi ile hidrolize etmişlerdir (mPAN). Sonrasında GO'ı basınç destekli montaj ile mPAN'a ekleyerek GO/mPAN kompozit membranlar elde etmişlerdir. Geçirimli Elektron Mikroskobu görüntüleri Şekil 2.6'da net bir şekilde GO'nun laminant yapısını göstermektedir. SEM/EDX ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi sonuçlarına göre GO tabakalarının kenarlarda hidrofilik ve merkezi kısımlarda hidrofobik olduğunu tespit etmişler ve bunun da % 70 lik izopropil alkol/su karışımının pervaporasyon işlemi sırasındaki geçirgenliği artırdığını ifade etmişlerdir. Süzüntüdeki su miktarı % 99,5 ve geçirgenlik akısı 2047 g/m<sup>2</sup>sa olarak ölçülmüştür (Hung ve ark., 2014).



**Şekil 2.6** GO/mPAN kompozit membranların Geçirimli Elektron Mikroskop görüntülemesi

Zhu ve arkadaşları, su geçirgenliğini arttırmak amacıyla IP tekniği ile PAN destek üzerinde TFCM üretmişlerdir. Bu amaçla PAN destek tabakasını hidrolize ettikten sonra modifiye ZIF-8 ile katkılanmış PA tabakasını eklemişlerdir. ZIF-8, poli(sodyum 4-stirensülfonat) (mZIF) ile modifiye edilmiş ve sonuçlar, bu uygulamanın ZIF-8'in kimyasal yapısını değiştirmediğini, ancak sulu çözeltilerdeki dağılımını ve kararlılığını artırdığını göstermiştir. Membran yüzeyinin inceleme sonuçları, dolgu maddesindeki artışın membran yüzey pürüzlülüğünü artırdığını ve sonuç olarak hem membran hidrofilitesinin hem de su akışının arttığını (membranın yüzey alanını artırarak) göstermiştir. % 0,1 w/v mZIF ilavesi, saf membranın 6,94 L/ (m<sup>2</sup>hbar) su geçirgenliğine kıyasla % 200'den fazla (14,9 L/m<sup>2</sup>hbar) artırmıştır. Bu artış, mZIF gözeneklerine ve mZIF ile PA arayüzey boşluklarına atfedilirken Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için yüksek giderim değerleri de korunmuştur. Bununla birlikte, dolgu maddesi miktarının % 0,2 w/v'ye çıkarılması membran geçirgenliğini 12 L/m<sup>2</sup>hbar'a düşürmüştür. Bu düşüş, IP işlemi sırasında mZIF partiküllerinin düzensiz dağılımına bağlı olarak kümeleşme oluşumu ve sonuç olarak kısmen kompakt yüzey yapısı oluşumu ile açıklanabilir. Ayrıca TFCM Reaktif Siyah 5 ve Reaktif Mavi 2 gibi boyaların yüksek oranda giderilmesini de sağlamıştır. Her iki boya için de sonuçlar oda sıcaklığında ve 4 bar çalışma basıncında % 99'un üzerinde olmuştur (Zhu ve ark., 2017).

Feng ve arkadaşları PAN/selüloz asetat kompozit nanofibröz membranları hazırladıktan sonra bunları hidroliz ve amidoksimasyon ile modifiye etmişler ve ağır metal iyonlarının giderimi için kullanmışlardır. Membranlarda Fe(III), Cu(II) ve Cd(II) için adsorpsiyon sırasıyla (25°C'de) 7.47 mmol/g, 4.26 mmol/g ve 1.13 mmol/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca membranlar mükemmel yeniden kullanılabilirlik göstermiştir (Feng ve ark., 2018).

Efome ve arkadaşları ise nanofiber membranlar hazırlamışlardır. Suyu dayanıklı MOF partikülleri olan Zr bazlı MOF-808 ve PAN çözeltisini birlikte elektroegirme işleminden geçirerek nanofiber kompozit membranlar üreterek bu membranların performanslarını kesikli filtrasyonda Cd<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonları için ağır metal iyonu adsorpsiyonu işlemi ile ölçmüşlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cd<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> için sırasıyla 225.05 mg/g ve 287.06 mg/g olmuştur. Hidraktifleştirilmiş PAN/MOF-808 kompozit membran 580 mL Cd çözeltisini arıtabilirken, geleneksel vakumla aktive edilmiş kompozit 464 mL'yi arıtmıştır. Üretilen membranların yüksek ayırma

performansı ve yeniden kullanılabilirliği su arıtımı için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir (Efome ve ark., 2018).

### **PAN Nanofiber Membranlar**

Nasreen ve arkadaşları elektroğirme ile üretilen nanofiber membranların farklı yöntemlerle modifikasyonunu ve su arıtımındaki uygulamalarını incelemiştir (Nasreen ve ark., 2013). Suja (2017), elektroğirme işleminde kullanılan polimerler, üretim prosedürleri ve üretilen membranlarının arıtma mekanizmaları hakkında ayrıntılı bir araştırma özeti hazırlamıştır. Khulbe ve Matsuura (2020) ise elektroğirme işlemi, bu fiberlerin farklı modifikasyon metotları ile geliştirilmeleri, nanofiberlerin farklı ayırma işlemlerinde kullanılmaları gibi fiberlerin membran teknolojisindeki gelişimleri hakkında çok detaylı bir çalışma yapmıştır.

Bu tez araştırmasında dolgu maddesi olarak kullanılan bileşiklerin modifiye edilmeden oldukları gibi karıştırma yoluyla karışık matris membranlar üretilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle bu aşamada hem üretim metodu, hem bileşenleri hem de boya giderimi ile ilgili benzerlikler taşıyanlar ve farklı olsalar da yol gösterici niteliği olanlar incelenmiş olup GO katkılı, sonra ZIF-8 katkılı ve en son olarak da GO + ZIF-8 katkılı PAN nanofiberler üzerinde durulmuştur.

Wang ve arkadaşları, elektroğirme işlemi ile ağırlıkça % 0,05-0,5 GO dolgusuna sahip GO/PAN membranlar hazırlayarak onların yüzey morfolojisi ile kimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Wang ve ark., 2013).

Wang ve arkadaşları nanofiltrasyon ile su arıtımı için grafen oksit (GO) içeren oldukça gözenekli bir nanofibröz mat (GO@PAN) üreterek son derece düşük bir basınç (1.0 bar) altında su akışını önemli ölçüde artırmış ve Kongo Kırmızısı için yaklaşık % 100 giderim sağlamışlardır (Wang ve ark., 2016b).

Chaúque ve arkadaşları, elektroğirme ile üretilen PAN nanoliflerin yüzeyini çapraz bağlayıcı olarak etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve etilendiamin (EDA) ile modifiye etmiştir. Modifiye PAN nanoliflerin Metil Oranj ve Reaktif Kırmızı için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 99.15 mg/g ve 110.0 mg/g olmuştur. Bu veriler, elde edilen nanofiberlerin seçilen boya molekülleri için atık sudan hedeflenen giderime ulaştıklarını göstermiştir (Chauque ve ark., 2016).

Almasian ve arkadaşları PAN nanofiber mat yüzeylerini dietilamin, dietilentriamin ve trietilentetramin dahil olmak üzere üç farklı amin içeren bileşik ile modifiye etmiştir. Farklı karakterizasyon analizlerinden, PAN'ın nitril grupları ile amin grupları arasında kimyasal bir reaksiyon meydana geldiği ve fiber yüzeyinde amid gruplarının olduğu ortaya çıkmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş PAN nanoliflerinin, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile renkli atık sulardan anyonik boyaların adsorpsiyonu için kullanılabileceği ve yüksek giderim kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir (Almasian ve ark., 2016).

Hou ve arkadaşları (Hou ve ark., 2019a; Hou ve ark., 2019b) ise PAN membranı sırasıyla CTAC ve PDDA ile modifiye edilmiş GO ile katkılayarak her iki çalışmada da sadece yapısal analiz üzerine yoğunlaşmışlardır. İkinci çalışmada maksimum katkı oranı ağırlıkça % 1'de kalırken birinci çalışmada ağırlıkça % 40'a kadar modifiye GO eklenebildiğini ancak % 30 dolgu için sağlıklı bir elektroegirme işlemi gerçekleştirilebildiğini göstermişlerdir.

Jang ve arkadaşları, elektroegirme ile ağırlıkça % 30'a kadar CTAC modifiyeli GO ekledikleri PAN/GO fiberlerini üreterek MM ve Metil Kırmızısının giderimi üzerinde çalışmışlardır (Jang ve ark., 2020). Giderim oranı MM için % 40 civarında kalırken Metil Kırmızısı için bu oranın %80'e kadar çıktığını kaydetmişlerdir.

Lee ve arkadaşları, PAN/GO nanofiberlerin sıcak baskı ile mekanik kararlılıklarını artırarak protein giderimi ve su debisi üzerindeki etkilerini çalışmışlardır (Lee ve ark., 2018).

Matysiak ve arkadaşları ağırlıkça % 0,05-0,5 GO katkılı PAN/GO fiberleri oluşturmuşlar ve elektroegirme süreç değişkenlerinin fiberler üzerindeki etkisini incelemişlerdir (Matysiak ve ark., 2018). Bu bağlamda, Ma ve arkadaşları hazırlama, karakterizasyon ve gelişmeler açısından GO bazlı membran araştırmalarını özetlemişlerdir (Ma ve ark., 2017b).

Ostermann ve arkadaşları tarafından 2011 yılında ZIF-8 ve PVP karışımından MOF nanofiber oluşturmak üzere elektroegirme yöntemi ile nanofiber oluşturmuş ve elde edilen fiberlerin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

Kullanım amacı farklı olsa da Zhang ve arkadaşları PAN ile ZIF-8, UiO-66-NH<sub>2</sub>, MOF-199 ve Mg-MOF-74 MOF'larını elektroğirme yöntemi ile ayrı ayrı ikili kombinasyonlar olarak bir araya getirip elde ettikleri nanolifleri hava filtrasyonunda kullanılmışlardır (Zhang ve ark., 2016).

Çizelge 2.1'de farklı polimerlerin yer aldığı ZIF-8/polimer ve ZIF-8/GO/polimerin farklı ikili ve üçlü kombinasyonlarına sahip membran matrisleri gösterilmiştir. İkili membranlarda farklı polimerlere elektroğirme, ikincil büyütme ve döküm tekniği ile ZIF-8 eklenmiştir. ZIF-8'in olduğu üçlü yapılara yerinde kristalizasyon, basınç destekli filtrasyon ve faz inversiyonu+döküm yoluyla dahil edilmiştir. Çizelge 2.1'de sadece Zhang ve arkadaşlarının (2021) çalışmasında (ZIF-8@fGO'da), membran bileşenleri elektroğirme olmadan olduğu gibi dahil edilmiştir.

**Çizelge 2.1** Çeşitli MOF/polimer membranlarının özellikleri

| Bileşenler                                 | Hazırlama Tekniği                        | Filtrasyon türü          | Referans                      |
|--------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| ZIF-8 + PVP                                | Elektroğirme                             | -                        | (Ostermann ve ark., 2011)     |
| ZIF-8 + PS                                 | Elektroğirme ve ikincil büyütme          | Gaz ayırma               | (Wu ve ark., 2012)            |
| ZIF-8 + PVDF                               | Döküm                                    | Çapraz akışlı filtrasyon | (İbrahim ve ark., 2018)       |
| ZIF-8 + Nylon6,6                           | Elektroğirme                             | Çapraz akışlı filtrasyon | (Abd Halim ve ark., 2019)     |
| ZIF-8 + PSF                                | Faz inversiyonu                          | Çapraz akışlı filtrasyon | (Aljundi, 2017)               |
| UiO-66@GO/PES                              | Solvotermal reaksiyon ve faz inversiyonu |                          | (Ma ve ark., 2017a)           |
| ZIF-8@GO + PES/PVP                         | Faz inversiyonu ve döküm                 | Hücre filtrasyonu        | (Makhetha ve Moutloali, 2020) |
| ZIF-8@f-GO + PDA modifiyeli seramik tüpler | Buz şablonlama ve yerinde kristalizasyon | Çapraz akışlı filtrasyon | (Zhang ve ark., 2021)         |

Literatür taramasından da görüldüğü üzere elektroğirme harici tekniklerle elde edilen membranlar yoğunluktadır. İçindeki katkıların MOF, GO ve polimer olması açısından birkaç çalışma örnek olarak incelenmiştir.

İbrahim ve arkadaşları döküm yoluyla ZIF-8/PVDF membranların üretimini rapor etmiştir (İbrahim ve ark., 2018). En yüksek geçirgenlik ZIF-8'in % 8 oranında eklenmesiyle elde edilmiş (ağırlıkça % 2-10 aralığı), su için 150 L/(m<sup>2</sup>hbar) ve atık su için 94 L/(m<sup>2</sup>hbar) değerleri kaydedilmiştir.

Ma ve arkadaşları tarafından 2 aşamalı bir süreç ile bir dizi yeni UiO-66@GO/PES kompozit membran hazırlanmıştır (Ma ve ark., 2017a). Öncelikle UiO-66 nanopartikülleri solvotermal metot ile GO'e eklenmiş ve sonra faz inversiyonu ile UiO-

66@GO/PES membran oluşturulmuştur. Burada farklı bir MOF çeşidi ile farklı bir üretim tekniği kullanılmıştır. Fakat kompozit membranlar yüksek hidrofilisite ve su arıtma performansı sergilemiş özellikle, ağırlıkça %3.0 UiO-66@GO katkılı membranın su akışı, PES ve GO/PES membrana kıyasla sırasıyla 3.5 kat ve %78 artış göstermiştir. Makhetha ve Moutlali benzer bir kompozit membranı PES üzerine ZIF-8@GO katkılı olarak faz inversiyonu ile hazırlamışlardır (Makhetha ve Moutloali, 2020). Kongo Kırmızısı gideriminde % 80'den iyi bir sonuç elde etmişlerdir.

PAN hazır tabaka membran üzerine yerinde büyütme yöntemi ile ZIF-8 ekleyerek bu membranı yağlı atıkların arıtılmasında kullanan Modi ve arkadaşları % 99,7 giderim sağladıklarını rapor etmişlerdir (Modi ve ark., 2022). Bu çalışmada ticari hazır membran kullanılmıştır. Zhao ve arkadaşları MIL-100(Fe)'i elektroegirme ve hidrotermal reaksiyonlar ile PAN'a eklemiş ve yağlı su ile boya karışımı (Amarant Kırmızısı ve Vanilik Aldehit) birlikte arıtılmıştır (Zhao ve ark., 2019a). Tüm bileşenlerin giderim oranının % 99'dan fazla olduğu rapor edilmiştir.

Ayrıca PAN nanofiber filtreler ağır metal giderimi, membran distilasyonu, su arıtımı, fotokatalitik uygulamalar, hava filtrasyonu, atık sulardan yağ giderimi gibi çok farklı uygulama alanlarında yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Ancak bu tez çalışmasında hem üretim metodu, hem bileşenleri hem de boya giderimi ile ilgili benzerlikler taşıyanlar incelenmiştir.

Abd Halim ve arkadaşları elektroegirme metodu ile Nylon 6,6'ya ağırlıkça % 0,2 ile 1 oranında ZIF-8 ekleyerek yağ süzme ve su geçirgenliği deneyleri yapmıştır (Abd Halim ve ark., 2019). Bu testler sonucunda % 0,2 ZIF-8 katkısı ile optimum sonuçlara ulaşarak yağ giderimi oranının % 89, su geçirgenliğinin 1967 L/(m<sup>2</sup>hbar) ve gerilme mukavemetinin saf polimere göre 2 kat fazla olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde ZIF-8 genellikle gaz depolama için tercih edilmiştir ve nanofiber ZIF8/GO membranların sulu ortamlarda kullanımına yönelik araştırmaların çok daha az olduğu görülmüştür. İçme suyu üretimi ve atık su arıtma süreçleri için, daha fazla modifikasyon ve fonksiyonelleştirmeye ihtiyaç duymadan benzersiz dolgu maddeleri ve polimerler yardımıyla nano ölçekli iki boyutlu gözenekli malzemeler geliştirmeyi planladık. Bu nedenle, araştırmamızın amacı, MB'yi sudan uzaklaştırmak için ZIF-8 ve GO'dan oluşan yeni bir MMM nanoyapılı PAN membran oluşturmaktır. Ayrıca, bu

Çalışmada inşa edilen nanolif hibrit membran, yüksek seçicilik ve verimlilik sergileyen nanoyapılı membranlara olan talebi karşılamayı amaçlamaktadır. Bu amaçla, değışen miktarlarda ZIF-8 ve GO içeren PAN nanofiber membranlar, tek adımlı bir prosedürde dokunmamış bir Hollytex 3329 destek üzerinde elektroğirme işlemi ile hazırlanmıştır. Literatür taramasından elde ettiğimiz bulgulara göre, ZIF-8/GO/PAN nanofiber membran daha önce kolay ve uygun maliyetli bir şekilde üretilmemiş ve taşıma işleminde kullanılmamıştır.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Kullanılan kimyasal maddeler

| Kimyasal Madde                            | Marka                  |
|-------------------------------------------|------------------------|
| ZIF-8                                     | Osmangazi Üniversitesi |
| Grafen oksit                              | Nanografi              |
| N,N'-dimetil formamit (DMF) (99%)         | Sigma-Aldrich          |
| Poliakrilonitril (PAN) (150 kDa)          | Sigma-Aldrich          |
| Metilen mavisi % 1 lik (w/v) sulu çözelti | Alfa Aesar             |
| Sodyum klorür                             | Merck                  |

Fiber membranlarda taşıma uygulamalarında kullanılan MM çözeltilerinin hazırlanmasında Milli-Q (Millipore) sistemiyle elde edilen ultra saf su kullanılmıştır. Ayrıca membranlarda destek malzemesi olarak Hollytex 3329 (Kavon Filter Products Company) kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

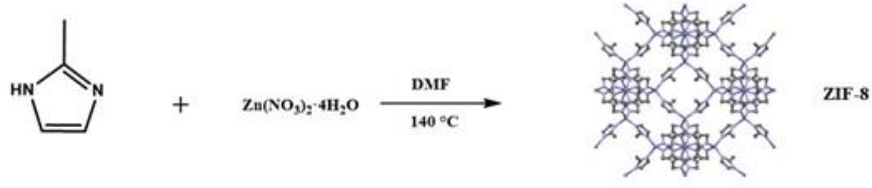
Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların listesi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

**Çizelge 3.2** Kullanılan cihazlar

| Cihaz                              | Marka            |
|------------------------------------|------------------|
| 2 Odacıklı teflon difüzyon hücresi | Özel üretim      |
| Manyetik karıştırıcı               | Wisestir MSH-20D |
| Hassas terazi                      | AND GR200        |
| Sonikatör                          | KUDOS            |
| UV Spektrofotometre                | Shimadzu UV-1800 |
| Elektroegirme Cihazı               | KRC Lab.         |
| Mikropipet                         | Brand            |

#### 3.3. ZIF-8 Sentezi

Bu çalışmada MOF yapıların özel bir sınıfı olan, geleneksel alüminosilikat zeolitlere benzer yapılara sahip, imidazolat bağlayıcılardan ve metal iyonlarından oluşan Zeolitik İmidazolat Kafes yapıların en bilinen ve en yaygın olarak kullanılan temsilcisi olan ZIF-8’in sentezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Hakan ERER tarafından gerçekleştirilmiştir. ZIF-8 literatüre göre solvotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 ZIF-8 Sentez reaksiyonu (Park ve ark., 2006)

ZIF-8, çinko nitrat tetrahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (0,210 g;  $8,03 \times 10^{-4}$  mol), 2-metilimidazol (0,060 g;  $7,31 \times 10^{-4}$  mol) ve 18 mL DMF'den oluşan karışım 50 mL'lik beher içerisine alınarak 50 °C'de 30 dk boyunca karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı teflon kaplı sızdırmaz asit sindirim bombalarına aktarılır ve 5 °C/dk sıcaklık artışıyla 140 °C'ye ayarlı etüv içerisine alınır. 24 saat sonra karışım soğutulularak süzülür ve elde edilen katı DMF (10 mL x 3) ile yıkanır ve kurutulur. Sentezlenen ZIF-8'in gözeneklerinin açılması ve nanoparçacığın aktivasyonu amacı ile vakum etüvünde 120 °C de 18 saat ısıtılarak aktivasyon işlemi tamamlanmıştır.

### 3.4. Elektroeğirme İçin Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektroeğirme ile fiber üretmek için hazırlanan polimer çözeltilerinin bileşenleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Çözücü olarak DMF kullanılarak PAN, PAN/GO, PAN/ZIF-8, PAN/GO+ZIF-8 nanofiberler için öncü polimer çözeltileri elde edilmiştir.

Çizelge 3.3 Nanofiber membranların bileşenleri

| Numune Adı | PAN (%) | GO (%) | ZIF-8 (%) |
|------------|---------|--------|-----------|
| PAN        | 10      | 0      | 0         |
| G05P1      | 10      | 0,05   | 0         |
| G1P1       | 10      | 0,1    | 0         |
| Z1P2       | 10      | 0      | 0,1       |
| Z2P1       | 10      | 0      | 0,2       |
| G05Z05P1   | 10      | 0,05   | 0,05      |
| G05Z1P1    | 10      | 0,05   | 0,1       |
| G05Z2P1    | 10      | 0,05   | 0,2       |
| G1Z05P1    | 10      | 0,1    | 0,05      |
| G1Z1P1     | 10      | 0,1    | 0,1       |
| G1Z2P1     | 10      | 0,1    | 0,2       |

PAN elektroeğirme çözeltisi ağırlıkça % 10 luk olarak hazırlanmış olup bu oran tüm fiberlerde kullanılmıştır. PAN çözeltisi hazırlanırken polimer toz olarak DMF'ye eklenmiş ve 50°C'de 2 saat 800 rpm hızında karıştırılmıştır. Polimerin tamamen çözünmesini takiben çözelti oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılmıştır.

PAN/GO polimer çözeltileri için öncelikle GO, bir miktar DMF içerisinde 53 KHz'de 30 dakika sonikasyon yoluyla dağılımı sağlanmış ve üzerine PAN ve kalan miktar kadar DMF eklenerek 2 saat boyunca 50°C'de 800 rpm hızında karıştırılmıştır. Sadece PAN çözeltisinde olduğu gibi gece boyunca karıştırılmıştır. PAN/ZIF-8 polimer çözeltileri de aynen PAN/GO çözeltisi gibi hazırlanmıştır. PAN/GO+ZIF-8 polimer çözeltileri için GO ve ZIF-8 birlikte eklenerek belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Tüm polimer çözeltileri, tercihen elektroğirme işleminden hemen önce hazırlanmışlar ve beklerken ağızları parafilm ile kapatılmıştır. Çözeltiler bir süre beklenerek kullanılması halinde yeniden 50°C'de 800 rpm hızında 30 dakika karıştırılmışlardır.

Nanopartikülleri yani GO ve ZIF-8'i elektroğirme için polimer çözeltisine eklerken, doğrudan karıştırmak yerine sonikasyon ile ön dağılım işlemi tercih edilmiştir. Bu şekilde GO ve ZIF-8'in daha az yoğun bir çözücü olan DMF içerisinde homojen olarak dağılımı sağlanmıştır.

### **3.5. PAN, GO/PAN, ZIF-8/PAN, GO+ZIF-8/PAN Nanofiber Membranların Hazırlanması**

Elektroğirme işlemi için çözelti 1 ml lik 22 Gauge ucu olan şırıngaya alındı ve cihazdaki otomatik pompaya yerleştirildi. Bu işlem sonrasında şırıngada hava kabarcığı kalmamasına dikkat edildi. Akış hızı ve iğne ucu-kollektör plaka arasındaki mesafe ayarlanarak pompa çalıştırıldıktan sonra voltaj ayarlanarak cihaz çalıştırıldı (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2** Elektroğirme cihazı

Elektroeğirme işlemi sürecinde fiberler 16x16 cm. boyutlarındaki kollektör üzerine yerleştirilen Hollytex 3329 destek üzerinde toplanarak fiber yapılı membranların oluşması sağlandı.

Elektroeğirme işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup tercih edilen değişkenler şöyledir: 0,4-0,5 ml/h, 11-13 kV, 17 cm. Elde edilen fiber örnekleri Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3 Elektroeğirme ile elde edilen fiber örnekleri

### 3.6. Adsorpsiyon Deneyleri

#### 3.6.1 Metilen Mavisinin Giderimi

MM'nin giderimi çalışmaları, hazırlanan 5 ppm lik boya çözeltisi ile 2 x 8 cm lik nanofiber membranlar bir beher içerisinde 100 rpm hızında oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiştir.

Başlangıçta ve 30 dakikalık periyotlar sonunda alınan numunelerin 664 nm dalga boyundaki absorbansı UV spektrofotometre ile (Shimadzu UV-1800) ölçülerek konsantrasyonları önceden oluşturulan kalibrasyon eğrisi ile hesaplanmıştır.

Boya giderim oranı (R), MM konsantrasyonuna göre aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

$C_o$  ve  $C_t$  sırasıyla boya çözeltisinin başlangıçtaki ve numune alınan süredeki konsantrasyonunu ppm olarak göstermektedir.

### 3.6.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi tespiti için nanofiber olarak giderim oranı en yüksek olan G1Z2P1 tercih edilirken çalışmalar, hazırlanan 2 x 8 cm lik nanofiber membranların farklı derişimlerdeki MM çözeltileri (1,8 ppm, 5 ppm, 10 ppm ve 14 ppm) ile bir beher içerisinde 100 rpm hızında oda sıcaklığında karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca G1P1 ve Z2P1 için de izoterm deneyleri yapılmıştır. Başlangıçta ve 30 dakikalık periyotlar sonunda alınan numunelerin konsantrasyonları önceden UV spektrofotometre ölçümleri ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak hesaplanmıştır.

Membranlarda adsorpsiyona dayalı uzaklaştırma mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için adsorban ile adsorplanan arasındaki ilişkiyi anlamak önemlidir. Bileşenlerin doğasına göre adsorpsiyon kimyasal veya fiziksel olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ve adsorplanan arasında kuvvetli iyonik veya kovalent bağlar olarak ifade edilirken fiziksel adsorpsiyon dipol-dipol, van der Waals ve London kuvvetleri gibi zayıf etkileşimleri kapsamaktadır. Bu etkileşim türlerinden hangisi olduğunu tespit etmek üzere Langmuir-Freundlich, Dubinin-Radushkevish, Brunauer-Emmet-Teller modelleri (Motitswe ve ark., 2022) gibi farklı modeller kullanılmaktadır. Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak adsorban ile adsorpsiyon ilişkisi araştırılmıştır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon için uygun tüm yerlerin eşit bağlanma enerjisine sahip olduğunu, homojen ve tek tabakalı bir bağlanma gerçekleştiğini kabul etmektedir. Adsorpsiyon tek tabakalı olduğundan moleküller lokalize olmuşlardır ve adsorban yüzeyinin adsorplanan madde ile doluncaya kadar devam ettiğini varsayar. Langmuir izoterminin formülü aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \quad (3.2)$$

$C_e$  (ppm) denge konsantrasyonunu ve  $q_e$  (mg/g) ise dengedeki adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Bu eşitliğin her iki tarafını da  $C_e$  'ye bölersek denklem aşağıdaki hali alır:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3.3)$$

Bu eşitlik dikkate alındığında  $1/q_e$  ye karşılık  $1/C_e$  grafiğinin y eksenini kestiği değerden tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi olan  $q_m$  (mg/g) ve eğiminde  $q_m$ 'yi yerine koyarak denge adsorpsiyon sabiti olan  $b$  (l/mg)'yi hesaplayabiliriz.

Freundlich adsorpsiyon izotermi, ideal olmayan sistemlerin heterojen adsorpsiyon için uygun alanlara sahip olduğunu ifade etmektedir. Tek tabaka sınırlaması olmadığından bu sistemlerde çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bu modelde fiziksel etkileşim olduğundan moleküller yüzey üzerinde hareketlidirler yani adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Bu durum da membranların yeniden kullanımlarına olanak sağladığından filtrasyon işlemlerinde avantaj sağlamaktadır. Freundlich adsorpsiyon izotermi üstel dağılım sağlayan bir formüle sahiptir.

$$q_e = K_x \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Yukarıdaki eşitliğin logaritması alındığında aşağıdaki şekilde düzenlenmiş olur.

$$\log q_e = \log K_x + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte  $K_x$  Freundlich sabiti ve  $n$  ise heterojenlik faktörüdür.

### 3.6.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği için nanofiber olarak G1Z2P1 tercih edilirken çalışmalar, izotermier için yapılan çalışmalarla aynı şekilde yürütölmüştür. Adsorpsiyon kinetiği dengeye ulaşmak için geçen zaman ve adsorpsiyon hızına yani temas süresinin etkilerine odaklanır. Kinetik modeller denge hız sabitlerinin hesaplanabildiği ve kütle transferi veya difüzyon süreçlerinden hangisinin hız belirleyici basamak olduğunu tespit edebildiğimiz muhtemel adsorpsiyon mekanizmaları hakkında bilgi verir.

Adsorpsiyon hızı; adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşime, adsorban miktarı, adsorplanan konsantrasyonu, adsorbanın yapısı, boş alanların sayısı gibi değişkenlere bağlıdır. Adsorban GO ve MOF gibi farklı nanopartiköllerin karışımı da olabilir. Bu çalışmada boya molekülleri içinde bulundukları çözeltiden nanofiber membrana doğru hareket ederken sıvı-katı ara fazında ayrıntıları aşağıda verilen süreçler meydana gelir:

1. Yığın difüzyonu-kütle transferi: adsorplanan moleküllerin çözelti içerisinde adsorbana ve etrafındaki ince sıvı film tabakasına doğru difüze olması
2. Dış difüzyon: adsorplanan maddenin sıvı film üzerinden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi
3. Gözenek içi difüzyon: adsorplanan maddenin adsorbandaki boşluklarda ilerlemesi (gözenek difüzyonu veya yüzey difüzyonu). Gözeneklilik ve pürüzlülük gözenek difüzyonunu etkilemektedir.
4. Adsorbanın yüzeyindeki alanlar ile adsorplanan madde arasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşim. Etkileşimin fiziksel olması durumunda desorpsiyonun da dikkate alınması gerekir.

Bu basamaklar arasında hız belirleyici basamak ikinci ve üçüncü basamak olabilir çünkü bunlar oldukça yavaşlardır (Sahoo ve Prelot, 2020).

Bu tezde MM ile fiberler arasındaki mekanizmayı analiz etmek üzere Yalancı-1. Derece (P1D) modeli, Yalancı-2. Derece (P2D) modeli, Elovich ve TİD modelleri kullanılmış ve formülleri Çizelge 3.4'te verilmiştir (Jang ve ark., 2020).

**Çizelge 3.4** Bu çalışmada kullanılan kinetik modeller, formülleri ve sabitleri

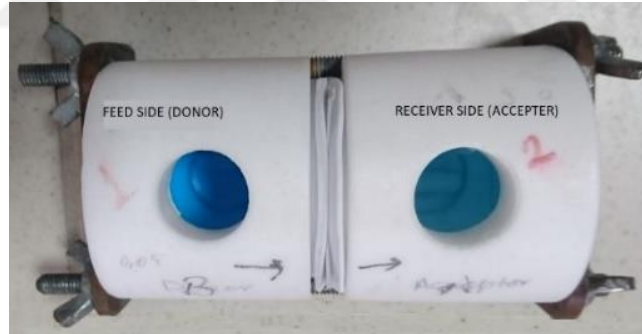
| Modelin Adı                      | Formül                                                           | Sabitler                                                                                                                                           | Özellikleri<br>(Sahoo ve Prelot, 2020)                                                                                                                             |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P1D Modeli<br>(Lagergren Modeli) | $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$                               | $q_e$ ve $q_t$ (mg/g) sırasıyla dengede ve ölçüm zamanında adsorplanan madde miktarıdır.<br>$k_1$ , 1. Derece hız sabitidir ( $\text{min}^{-1}$ ). | Hız, denge ve $t$ zamanındaki konsantrasyon farkına bağlıdır. Genellikle adsorpsiyonun ilk basamağına uygulanır.                                                   |
| P2D Modeli                       | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$            | $q_e$ ve $q_t$ (mg/g) sırasıyla dengede ve ölçüm zamanında adsorplanan madde miktarıdır.<br>$k_2$ , 2. Derece hız sabitidir (g/mg.min).            | Hız belirleyici basamağın kimyasal sorpsiyon olduğu varsayımına dayanır. Hız adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır, adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlı değildir. |
| Elovich Modeli                   | $q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$ | $\alpha$ (mg/g.min) ilk adsorpsiyon hızıdır.<br>$\beta$ (g/mg) desorpsiyon sabitidir.                                                              | Adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu varsayan 2. Derece kinetiktir.                                                                                               |
| TİD Modeli                       | $q_t = k_3 t^{0.5} + C$                                          | $k_3$ hız sabitidir [g/(mg. $\sqrt{\text{min}}$ )].<br>$C$ (mg/g), sınır tabakasının kalınlığıdır.                                                 | Tanecik içi gözenek difüzyonu temel alır. Adsorpsiyon etkilerini dikkate almaz (Simonin ve Bouté, 2016)                                                            |

### 3.7. Taşıma Mekanizması ve Kinetiği

#### 3.7.1. Taşıma Deneyleri

MM'nin taşıma deneyleri, Şekil 3.4'te görülen her biri 40 mL çözücü alabilen iki Teflon hazneden oluşan özel tasarlanmış bir düzenekte gerçekleştirilmiştir (Benosmane ve ark., 2022). Nanofiber membran bu hazneler arasına conta yardımı ile sızdırmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Deneylerde MM'nin sulu çözeltisi besleme fazı deiyonize su ise alıcı faz olarak kullanıldı. Deneylerimizde çözelti hacmi 30 ml ve etkin membran alanı 8 cm<sup>2</sup> idi. Sınır tabaka oluşumunu önlemek için hem besleme hem de alıcı faz manyetik balık ile deney süresince karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır.

Başlangıçta, MM konsantrasyonu, karıştırma hızı ve tuz miktarı parametreleri optimize edilmiş ve daha sonra G05Z2P1 kompozit nanofiber kullanılarak oda sıcaklığında denemeler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında, besleme ve alıcı tarafın MM absorbansı UV Spektrofotometre ile ölçülmüş ve konsantrasyonlar kalibrasyon eğrisinden hesaplanmıştır. Daha sonra taşıma ve kinetik çalışmalar, optimize edilmiş değişkenler kullanılarak ve bu deneyler gece boyunca sürmüştür.



Şekil 3.4 Teflon Permeasyon hücresi

Taşıma deneyleri, beslemedeki Dönüşüm faktörü (RF, %) ve alıcı tarafındaki transfer oranı (TR, %) açısından MM derişimi dikkate alınarak aşağıdaki formüllerle değerlendirilmiştir:

$$RF (\%) = \left(1 - \frac{[MB]_t}{[MB]_o}\right) \times 100 \quad (3.6)$$

$$TR (\%) = \left(\frac{[MB]_a}{[MB]_o}\right) \times 100 \quad (3.7)$$

Burada  $[MB]_o$  başlangıçtaki MM konsantrasyonunu,  $[MB]_t$  zaman içindeki MM konsantrasyonunu ve  $[MB]_a$  alıcı fazdaki MM konsantrasyonunu ifade eder. RF, nanofiber membran matrisinde tutulan MM ile alıcı faz tarafına aktarılan MM'nin toplamıdır. Bu nedenle, RF ve TR arasındaki fark, membranda tutulan MM yüzdesini verir.

### 3.7.2. Taşıma Kinetiği Deneyleri

Kütle transferi için akı (J) aşağıda verilen denklem ile hesaplanabilir; burada akı, MM akısı,  $V_a$  alıcı fazın hacmi,  $\Delta C$  besleme ve alıcı faz arasındaki MM derişim farkı, A aktif yüzey alanı,  $\Delta t$  ise tanımlanan zaman aralığıdır (Taoualit ve ark., 2016).

$$J = \frac{\Delta C \cdot V_a}{\Delta t \cdot A} \quad (3.8)$$

Permeasyon katsayısının (P) akı ile bağlantısı şu şekildedir:

$$\ln \frac{[C]_o}{[C]_t} = P \times \frac{A \cdot t}{V_a} \quad (3.9)$$

Buna ek olarak, taşıma deneylerinin kinetiği birinci dereceden bir reaksiyonla (Nghiem ve ark., 2006) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\ln \frac{[MB]_o}{[MB]_t} = k \times t \quad (3.10)$$

Burada k,  $h^{-1}$  cinsinden hız sabitidir ve eğrinin eğiminden hesaplanabilir. Ayrıca, akı formülü geçirgenlik katsayısı ve MM konsantrasyonunun çarpımı olarak da ifade edilebilir.

### 3.8. Karakterizasyon

Tüm nanofiber membranların Fourier-transform kızılötesi spektrumları, Bruker Vertex70 Attenuated Total Reflection (ATR) Modül ve elmas kristali olan FTIR Spektrometresi (Bruker Corporation, Karlsruhe, Almanya) ile kaydedilmiştir. Spektrumlar  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  arasında  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte ortalama 64 tarama ile kaydedilmiştir.

Hazırlanan nanoliflerin yüzey morfolojisini tanımlamak için taramalı elektron mikroskopu ölçümleri Zeiss GeminiSEM 500 (Zeiss GMBH, Almanya) ile 3kV hızlandırıcı voltajda yapılmıştır. Spektrumları kaydetmeden önce, iletkenliği artırmak

için tüm örneklere Leica EM ACE600 (Leica Microsystems, Viyana, Avusturya) ile İridyum pskrtllerek 4,5 nm kaplama yapılmıştır. Yüzeyin Enerji Dağııımlı X-ışını (EDX) element haritalaması da bir X-ışını detektörü ile gerçekleştirilmiştir. Nanofiber çaplarını hesaplama için görüntülerde ImageJ yazılımı kullanılmıştır. Fiber apı hesapları için her bir membran üzerinde en az 40 ölçüm gerçekleştirilmiştir.

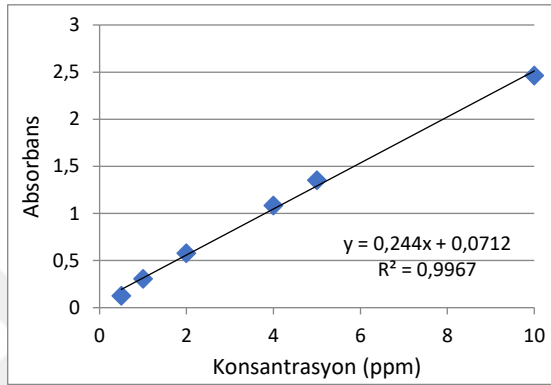
Temas açısı (TA) lmleri bilgisayara bağlı bir optik kamera ile donatılmış KSV CAM 200 Temas Açısı Cihazı (KSV, Helsinki, Finlandiya) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Hamilton şıringası ile yüzeye 4  $\mu$ l deiyonize su damlatılmıştır.



## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Kalibrasyon ve Derişim Hesaplamaları

Başlangıçta, MM'nin % 1 (w/v) sulu çözeltisinden 20 ppm'lik bir stok çözelti hazırlanmıştır. Kalibrasyon amacıyla, stok çözeltiden bir dizi MM standart çözeltisi (0,5-10 ppm) elde edilmiştir. Bunların 664 nm dalga boyundaki absorbanlarına karşılık konsantrasyon aşağıda Şekil 4.1'de görülen kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 4.1 MM için kalibrasyon grafiği

### 4.2 Adsorpsiyon Deney Sonuçları

#### 4.2.1 Metilen Mavisinin Giderimi

Üçlü yapıdaki tüm hibrit nanoliflerin MM boyası için R cinsinden performansları Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi % 89'un üzerinde olmuştur.

Çizelge 4.1 Derişimi 5 ppm olan MM mavisi için giderim oranları

| Numune Adı            | PAN   | Z1P2  | Z2P1  | G05P1 | G1P1   | G05Z1P1 | G1Z1P1 | G1Z2P1 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|--------|--------|
| Giderim Oranı (R) (%) | 84,76 | 81,69 | 85,92 | 93,3  | 93,245 | 89,26   | 95,22  | 97,93  |

ZIF-8, nanofiberlerin yapısını hafifçe etkilerken, GO'nun eklenmesi boya giderimini önemli ölçüde artırmıştır. Nanoliflerde hem GO hem de ZIF-8 kullanıldığında, bir sinerji göstermişler ve G1Z2P1, PAN ve ZIF-8 ve GO katkılı nanoliflere kıyasla en yüksek giderim oranına sahip olmuştur. Aynı şekilde bu nanolif, GO içeriğindeki artışın giderim oranını da artırmasını sağlayan eşdeğer grup arasında en

yüksek R değerine sahiptir. Membran ve boya molekülleri arasındaki etkileşim, GO'nin negatif yüklü yapısından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir.

MM katyonik bir boya olduğundan ve doğası gereği hidrofilik olduğundan, giderim hızı performansı GO'nun asidik fonksiyonel gruplarından, yani hidrofilik gruplardan kaynaklanmaktadır. Etkileşimi gerçekleştirmek için, MM muhtemelen PAN'da kolayca difüze olabilmekte ve polimer matrisi içerisindeki GO moleküllerine ulaşabilmektedir (Jang ve ark., 2020). MB'nin boyutu difüzyonu destekleyen bir diğer faktör olabilir.

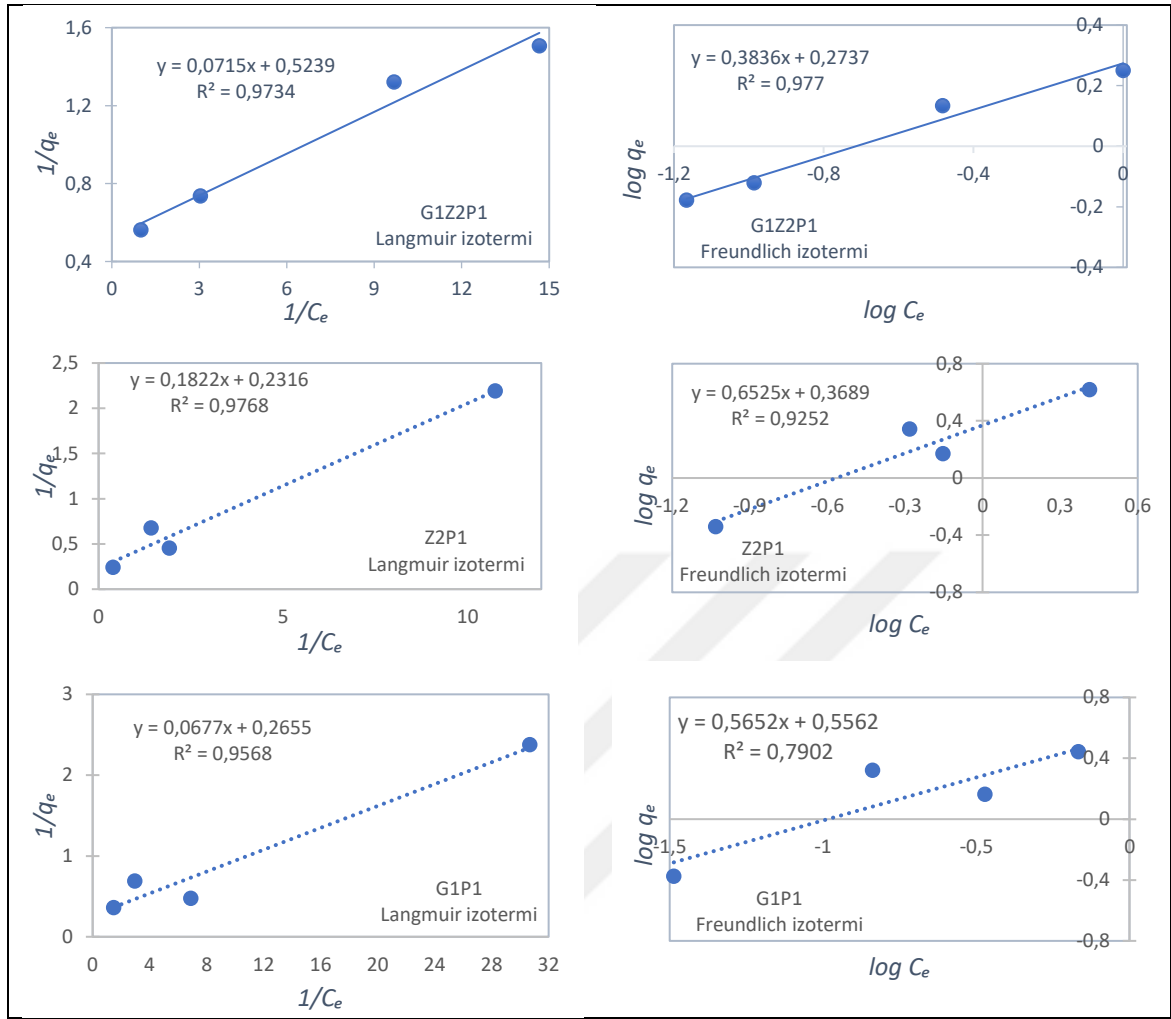
ZIF-8 ilavesi açısından, ZIF-8 hidrofobik doğası nedeniyle fiberler üzerinde çok küçük bir etkiye neden olmuştur. MM ile ZIF-8'in metalik merkezi ( $Zn^{2+}$ ) arasındaki etkileşim, MM pozitif yükü nedeniyle bir itmeye yol açmış olabilir. Bununla birlikte, ZIF-8'in hidrofobik olmasının, gözenek yapılarını koruduğu ve az bir suyun merkeze doğru girmesine izin verdiğinden "deswelling etkisi-şişmeyi önleyici etki" oluşturduğu ifade edilmiştir (Abd Halim ve ark., 2019). Son olarak, ZIF-8'in nanoliflere katkısı gözenekli yapısına bağlanabilir.

#### 4.2.2 Adsorpsiyon İzotermi

Z2P1, G1P1 ve G1Z2P1 fiberleri için parametreler Çizelge 4.2'de listelenmiş ve grafikler Şekil 4.2'de gösterilmiştir. G1Z2P1'in hem Langmuir hem de Freundlich izotermi için  $R^2$  değerleri birbirine çok yakın olmasına rağmen, genel olarak sonuçlar Langmuir izoterminin seçilen kompozit nanoliflerin tamamı için daha iyi olduğunu göstermektedir. Buna göre seçilen hibrit nanolifler üzerinde MB adsorpsiyonu için en iyi açıklamayı homojen ve tek katmanlı adsorpsiyon sağlamaktadır.

**Çizelge 4.2** MM adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm değişkenleri

| Numune adı | Langmuir İzothermi |            |       | Freundlich İzothermi |       |       |
|------------|--------------------|------------|-------|----------------------|-------|-------|
|            | $q_m$ (mg/g)       | $b$ (L/mg) | $R^2$ | $K_x$                | $n$   | $R^2$ |
| Z2P1       | 4,318              | 1,271      | 0,977 | 2,338                | 1,533 | 0,925 |
| G1P1       | 3,766              | 3,921      | 0,957 | 3,599                | 1,769 | 0,795 |
| G1Z2P1     | 1,908              | 7,326      | 0,973 | 1,878                | 2,607 | 0,977 |

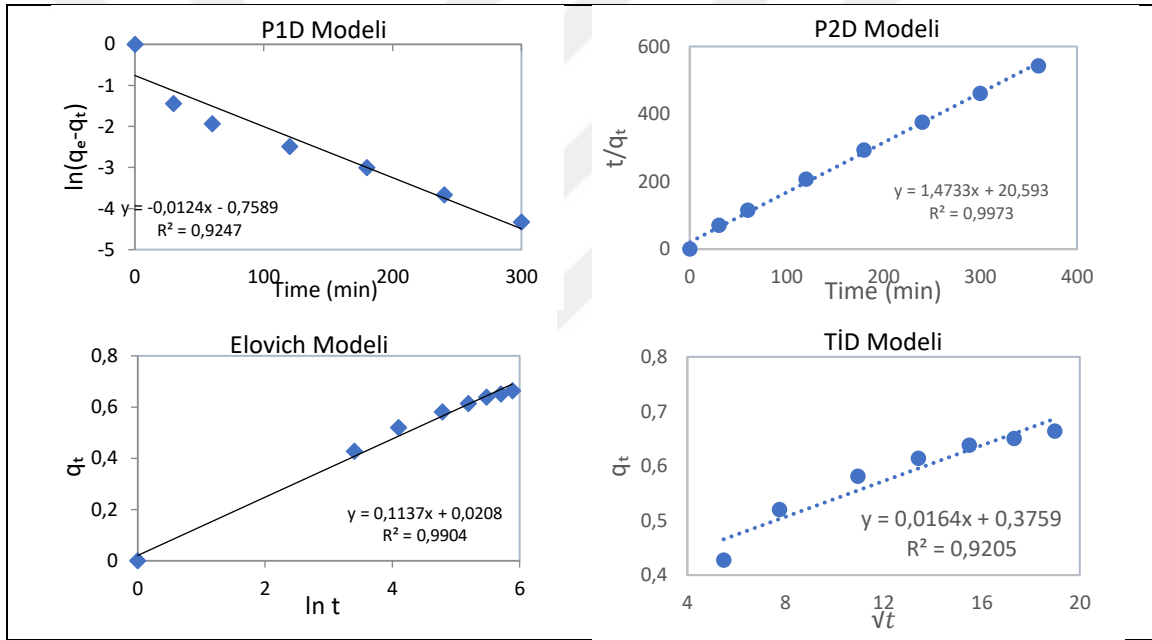


Şekil 4.2 MM adsorpsiyon izotermi

### 4.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği

G1Z2P1 nanofiberi için kinetik modellere ait grafikler Şekil 4.3'te ve parametreleri Çizelge 4.3'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3'ten de görüldüğü üzere P1D modeli, MM'nin G1Z2P1 üzerindeki adsorpsiyonu için uygun değildir ve bu modelin  $R^2$  değeri 4 model arasında en küçük olanıdır. Bu model için 0,4682'lik  $q_e$  değeri diğerlerinden önemli ölçüde farklılaşmaktadır ve deneysel  $q_e$  değeri olan 0,6635'ten oldukça düşüktür. Ayrıca,  $k_1$  hız sabiti değeri  $k_2$  değerinden 10 kat mertebesinde daha düşüktür ve P2D modelinin adsorpsiyon kapasitesini gösteren  $q_e$  değeri 0,6787 ile P1D modeline göre daha yüksektir.



Şekil 4.3 MM'nin G1Z2P1 nanofiberine adsorpsiyonu için kinetik model grafikleri

Çizelge 4.3 MM'nin G1Z2P1 nanofiberine adsorpsiyonu için kinetik model değişkenleri

| P1D Modeli             |                   |                         |        | P2D Modeli      |                                  |        |
|------------------------|-------------------|-------------------------|--------|-----------------|----------------------------------|--------|
| $q_e$ -dency<br>(mg/g) | $q_e$<br>(mg/g)   | $k_1$<br>( $min^{-1}$ ) | $R^2$  | $q_e$<br>(mg/g) | $k_2$<br>(g/mg.min)              | $R^2$  |
| 0,6635                 | 0,4682            | 0,0124                  | 0,9247 | 0,6787          | 0,1054                           | 0,9973 |
| Elovich Modeli         |                   |                         |        | TİD Modeli      |                                  |        |
| $\alpha$<br>(mg/g.min) | $\beta$<br>(g/mg) | $R^2$                   |        | C<br>(mg/g)     | $k_3$<br>[g/(mg. $\sqrt{min}$ )] | $R^2$  |
| 0,1365                 | 8,795             | 0,9904                  |        | 0,3759          | 0,0164                           | 0,9205 |

Diğer modellerin  $R^2$  değerlerini karşılaştırdığımız zaman P2D modeli ve Elovich modelinin sırasıyla 0,9973 ve 0,9904 olan değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. P2D modeli hız belirleyici basamağın kimyasal sorpsiyon olduğunu ve bunun da uygun olan alanların sayısı ile orantılı olduğunu kabul etmektedir (Sahoo ve Prelot, 2020).

Adsorpsiyonun kimyasal yapısını daha iyi anlamak için Elovich modeli çok uygundur çünkü bu model de adsorbandaki alanların ve adsorplanan maddenin ikinci derece bir kimyasal reaksiyon içerisinde olduklarını ifade etmektedir (Zand ve Abyaneh, 2020). Bu nedenle sonuçların birbiri ile örtüştüğü söylenebilir.

P1D ve P2D modellerinin dezavantajı adsorplanan maddenin taşınmasında difüzyonu ve hız belirleyen basamağı dikkate almamasıdır (Vo ve ark., 2020). Bu eksikliği gidermek amacıyla TİD modeline göre de adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. TİD modeli adsorpsiyon kinetiğindeki difüzyon mekanizmasını tanımlamaktadır. Bu modele ait  $q_t$  ile  $t^{0.5}$  arasında çizilen doğru orijinden geçiyorsa bu durumda TİD, adsorpsiyon olayını domine ediyor demektir ve TİD en yavaş basamaktır. Ancak TİD grafiğini incelediğinde grafiğin orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durumu C sabiti ile açıklamak mümkündür. Şöyle ki C sabiti MM ile G1Z2P1 nanofiber arasındaki sınır tabakasının kalınlığını tanımlamaktadır. Bu tabaka nanofiberin hidrofobik yapısının (Bölüm 4.4.3) doğal bir sonucudur. C değerinin büyük olması sınır tabakasının etkisinin fazla olduğunu göstermektedir. Grafikte y eksenini kestiği noktaya karşılık gelen C değeri 0,3759 olarak hesaplanmıştır ve bu değer yüksek olduğundan sistemin sınır tabakasının etkisi altında olduğu söylenebilir. Bu da  $R^2$  değerinin biraz düşerek 0,9205 olmasına neden olmuştur.

### **4.3 Taşıma Deney Sonuçları**

#### **4.3.1 Değişkenlerin Optimize Edilmesi**

G05Z2P1, nanofiber membran en iyi değişkenleri tanımlamak için başlangıçta 5 ppm MM ile test edilmiştir. Ancak, 24 saat sonra bile membrandan herhangi bir transfer gerçekleşmediği gözlenmiş ve bunun nanofiber üzerinde olduğu düşünülen sınır tabaka olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle, iyonik kuvveti artırmak için NaCl eklenerek deneyler tekrarlanmış ve kütle transferinin olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.4.a'da gösterilmektedir.

0,3 g NaCl ilavesi için RF % 41,0517 olup 0,6 g NaCl için %33,2951'den önemli ölçüde yüksek olmasına rağmen, 0,3 g NaCl çok düşük bir TR değerine sahip olmuştur. Bu nedenle, G05Z2P1'de MM miktarına göre 0,6 g NaCl ilavesi tercih edilmiştir.

NaCl miktarı sabitlendikten sonra karıştırma hızının etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4.4.b'den görüldüğü gibi veriler birbirine yakındır ancak 300 rpm için sonuçlar hem RF hem de TR açısından daha iyidir. Genel olarak, 5 ppm MM, 300 rpm karıştırma hızı ve 0,6 g NaCl ilavesi için elde edilen sonuçlar optimum çalışma değerleri olarak belirlenmiştir.

Son olarak, farklı MM konsantrasyonları için çalışmalar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.c'de görülmektedir. Buna göre 10 ppm MM konsantrasyonunun 2,5 ppm ve 5 ppm'den daha iyi olduğu tespit edilmiştir. 2,5 ppm MM için RF değerinin yüksek olması boya konsantrasyonunun düşük olmasından kaynaklanmıştır. Son değişken 10 ppm MM, tüm RF, TR ve membranın içinde kalan miktar dikkate alındığında diğerlerinden daha iyi performans göstermiştir. Sonuç olarak, G05Z2P1 nanofiber membrandan MM taşınması için optimize edilmiş değişkenler Çizelge 4.4.d'de listelenmiştir.

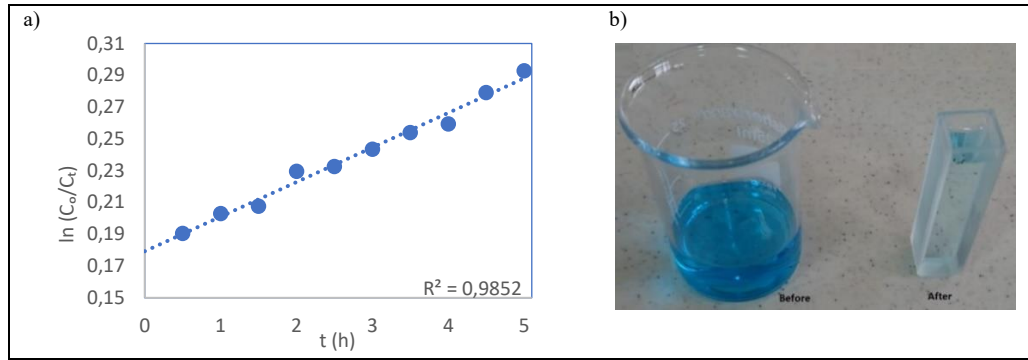
**Çizelge 4.4** MM'nin teflon hücredeki G05Z2P1 nanofiber membranı üzerinden taşınması için değişkenler

|    |                                                    |                  |                       |         |         |                     |
|----|----------------------------------------------------|------------------|-----------------------|---------|---------|---------------------|
| a. | NaCl miktarı tayini                                |                  |                       |         |         |                     |
|    | MM konsantrasyonu (ppm)                            | NaCl miktarı (g) | Karıştırma hızı (rpm) | RF (%)  | TR (%)  | Membranda kalan (%) |
|    | 5,0                                                | 0                | 100                   | 0       | 0       | 0                   |
|    |                                                    | 0,3              |                       | 41,0517 | 12,77   | 28,2817             |
|    |                                                    | 0,6              |                       | 33,2951 | 26,459  | 6,8361              |
| b. | Karıştırma hızı tayini                             |                  |                       |         |         |                     |
|    | 5                                                  | 0,6              | 100                   | 33,2951 | 26,459  | 6,8361              |
|    |                                                    |                  | 300                   | 34,6885 | 31,377  | 3,3115              |
| c. | MM konsantrasyonu tayini                           |                  |                       |         |         |                     |
|    | 2,5                                                | 0,6              | 300                   | 48,3934 | 17,50   | 30,8852             |
|    | 5                                                  |                  |                       | 34,6885 | 31,377  | 3,3115              |
|    | 10,0                                               |                  |                       | 39,0246 | 31,5902 | 7,4344              |
| d. | MM taşıma işlemi için optimize edilmiş değişkenler |                  |                       |         |         |                     |
|    | 10,0                                               | 0,6              | 300                   |         |         |                     |

#### 4.3.2 Kinetik Deneylerin Sonuçları

G05Z2P1'in lineer kinetik denklemi ve öncesi-sonrası fotoğrafları Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Araştırmamızda, bir dizi nanolif performans açısından test edilmiş ve hız sabitleri (k), geçirgenlik katsayıları (P) ve akı (J) değerleri verilen formüllerle

hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.5'te listelenmiştir. RF, TR ve membranda tutulan MM yüzdesi açısından G05Z2P1 en iyisidir.



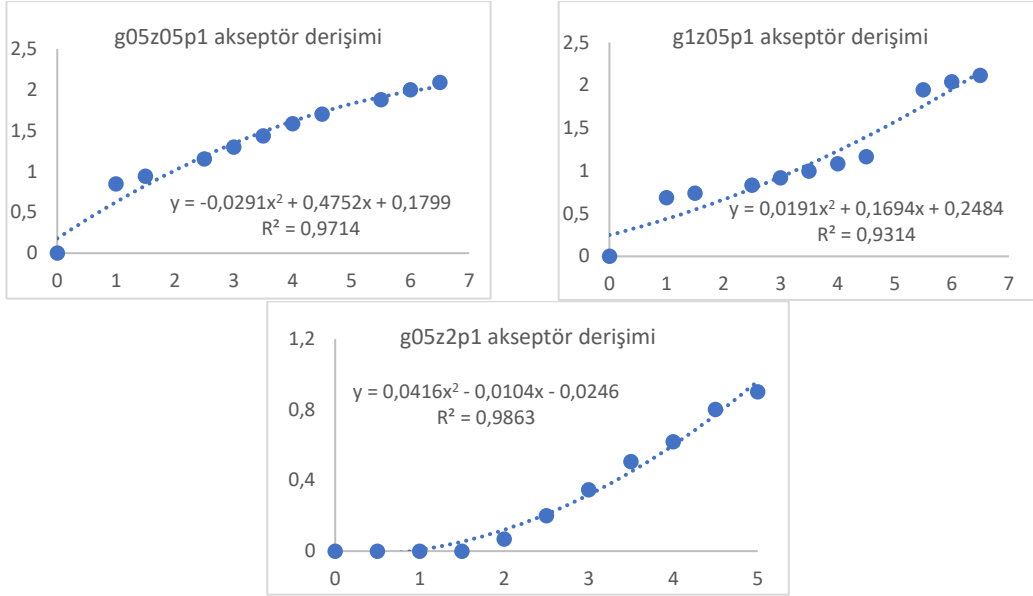
Şekil 4.4 a) G05Z2P1 için lineer kinetik eşitlik ve b) taşıma öncesi ve sonrası fotoğrafları

Çizelge 4.5'teki verilere dayanarak G05Z05P, G1Z05P1 ve G05Z2P1 nanolifleri arasındaki önemli farkın taşımaya hakim olan mekanizmadan kaynaklanabileceği sonucuna varılmaktadır. Akı sonuçlarından G05Z05P en yüksek akıya sahip olduğu, G1Z05P1 ikinci ve G05Z2P1 bu iki değerden daha düşük bir akıya sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5 10 ppm MM, 300 rpm ve 0,6 g NaCl için taşıma performansları ve TA değerleri

| Numune Adı | Taşıma Performansı |        |                     | Taşıma Kinetiği |                       |                  |                          |
|------------|--------------------|--------|---------------------|-----------------|-----------------------|------------------|--------------------------|
|            | RF (%)             | TR (%) | Membranda Kalan (%) | k ( $h^{-1}$ )  | $P \times 10^4$ (m/h) | J ( $mg/m^2.h$ ) | Temas Açısı ( $^\circ$ ) |
| PAN        | 45,62              | 30,40  | 15,22               | 0,0123          | 4,61                  | 4612             | 122                      |
| G05P1      | 38,78              | 19,66  | 19,12               | 0,0077          | 2,88                  | 2888             | 118                      |
| G1P1       | 53,66              | 37,41  | 16,25               | 0,0206          | 7,73                  | 7725             | 114                      |
| G05Z05P1   | 54,39              | 30,68  | 23,71               | 0,0224          | 8,4                   | 8400             | 109                      |
| G05Z1P1    | 38,29              | 17,45  | 20,84               | 0,077           | 2,88                  | 2888             | 107                      |
| G05Z2P1    | 39,02              | 31,59  | 7,43                | 0,0125          | 4,688                 | 4688             | 103                      |
| G1Z05P1    | 45,97              | 25,46  | 20,51               | 0,0162          | 6,08                  | 6075             | 122                      |
| G1Z1P1     | 41,89              | 25,11  | 16,78               | 0,0119          | 4,46                  | 4462             | 105                      |
| G1Z2P1     | 38,45              | 15,61  | 22,84               | 0,0096          | 3,6                   | 3600             | 113                      |
| Z1P2       | 44,84              | 32,49  | 12,35               | 0,0134          | 5,03                  | 5025             | 117                      |
| Z2P1       | 49,39              | 30,97  | 18,42               | 0,0152          | 5,7                   | 5700             | 108                      |

Şekil 4.5 farklı taşınım profillerine işaret eden taşıma mekanizmalarını göstermektedir. Şekil 4.5'e göre, G05Z05P membrandan daha hızlı bir salınımı göstermektedir ve itici güç MM'nin konsantrasyon gradyanı olabilir (Liu ve ark., 2021).



**şekil 4.5** G05Z2P1, G1Z05P1 ve G05Z2P1 nanofiberleri için taşıma mekanizması grafikleri

Ayrıca, membranların hidrofobiklik ve/veya hidrofiliklik olarak bilinen ıslanma davranışı da sonuçları etkileyen bir başka faktördür. TA ıslanabilirliğin ölçümüdür ve G05Z05P, G1Z05P1 ve G05Z2P1 için sırasıyla 109°, 122° ve 103° temas açılarına sahiptir. 103° en küçük aıdır ve en iyi RF ve TR sonuçlarını verdiği görölmektedir.

Islanabilirlik; membran morfolojisiyle ilgili nanofiber çapı, gözeneklilik ve gözenek boyutu gibi parametrelerle bağlantılıdır. G1Z05P1 en yüksek temas açısına sahip olmasına rağmen, konsantrasyon gradyanı ve geçirgenliğin bir kombinasyonuna sahiptir.

#### 4.4 Karakterizasyon

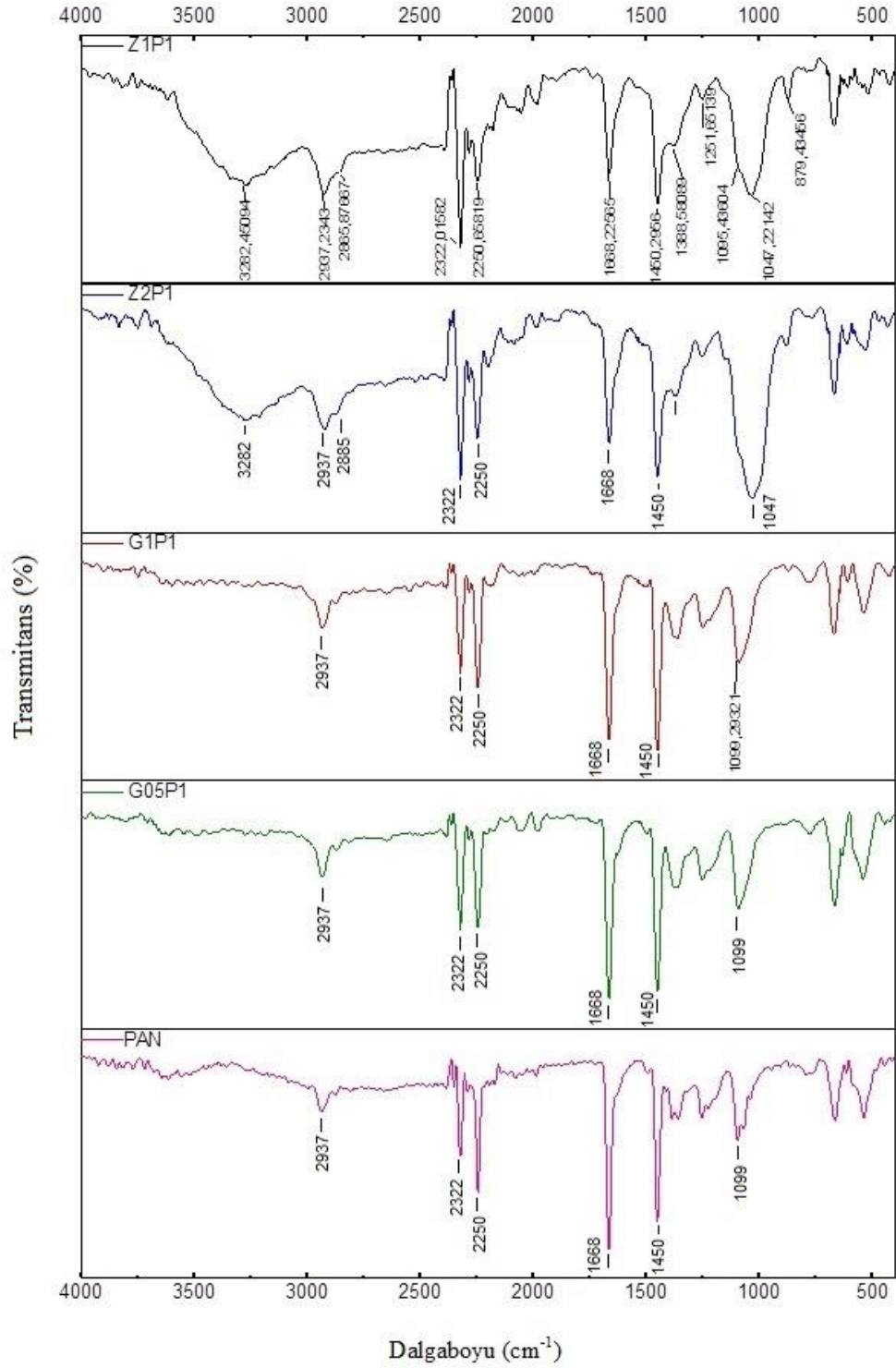
##### 4.4.1 FTIR Analiz Sonuçları

PAN, GO karışımlı ve ZIF-8 karışımlı PAN kompozit nanofiblerin FTIR spektrumları şekil 4.6'a da gösterilmiştir. 2937-2865  $\text{cm}^{-1}$  ve 2320-2250  $\text{cm}^{-1}$  'deki belirgin pikler PAN'a ait C-H gerilmesine ve  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilmesine atfedilmiştir. Ayrıca 1450, 1388 ve 1250  $\text{cm}^{-1}$  'deki pikler alifatik C-H gruplarına ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$ ) aittir. Ana absorpsiyon bantlarından biri olan 1668  $\text{cm}^{-1}$  'de görölen güçlü bant C=O bağlarına karşılık gelmektedir. Bu pikler tüm bileşiklerin spektrumları için ortaktır.

ZIF-8 karışımli nanofiberlerdeki (Z1P1 ve Z2P1) 3282  $\text{cm}^{-1}$  'de görülen belirgin geniş bant ZIF-8'in aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. diğer nanoliflere göre daha yüksektir. Bu pikin ortaya çıkması, nanofiber membran yüzeyinde ZIF-8 nanopartiküllerinin varlığını doğrulamıştır. Ayrıca, 1040  $\text{cm}^{-1}$  'deki pik imidazolat halkasının C-N gerilmesine karşılık gelir ve Z1P1 ve Z2P1 nanolifleri için ortaktır. Bu iki kompozit ayrıca 1040  $\text{cm}^{-1}$  deki pikle birlikte 1100  $\text{cm}^{-1}$  civarında C-O gerilmesine ait bir omuza sahiptir ve aynı bant diğer kompozit spektrumlarda da gözlenmiştir.

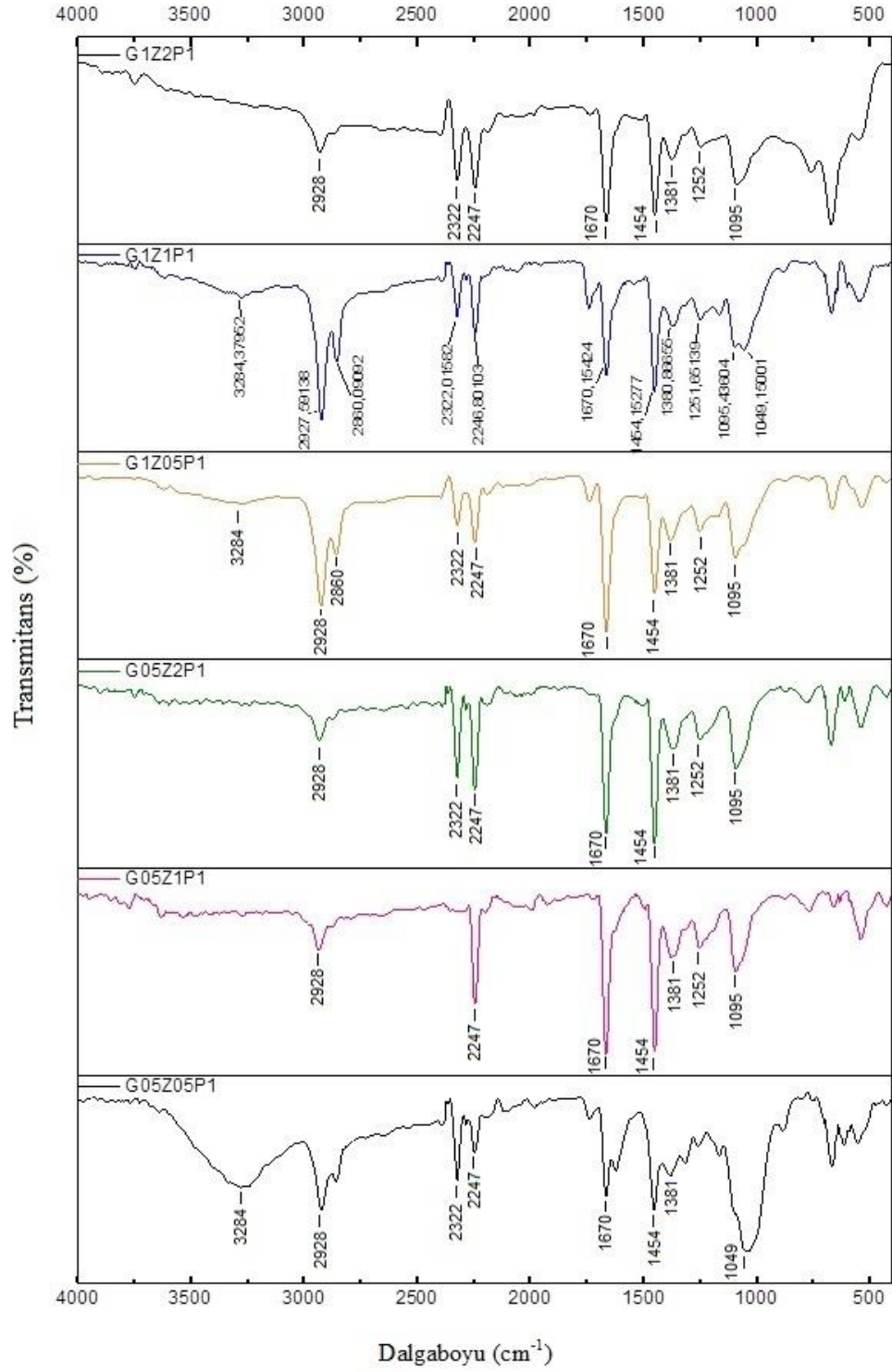
Z1P1 ve Z2P1 için FTIR spektrumlarında belirgin başka bir pik de 879  $\text{cm}^{-1}$  'de imidazol grubunun C-N bükülme titreşimlerine bağlı olan piktir. Bu pik, literatüre göre (Pillay ve ark., 2013; Binaeian ve ark., 2020) imidazol grubunun düzlem içi ve düzlem dışı bükülme pikleridir (692-744  $\text{cm}^{-1}$  ve 950-1177  $\text{cm}^{-1}$ ). Bu sonuçlar PAN'ın membranların yapısına ve dolayısıyla spektrumlarında baskın olduğunu göstermektedir.

a.



Şekil 4.6a Nanofiberler için FTIR spektrumları

b.



Şekil 4.6b Nanofiberler için FTIR spektrumları

Şekil 4.6.b'de gösterilen spektrumlar GO ve ZIF-8 karışımı bir dizi PAN kompozit nanofibere aittir. Başka bir deyişle bu fiber grubu farklı miktarlarda GO ve ZIF-8 içermektedirler. GO-ZIF-8 kompozitlerinin FTIR spektrumları, membranlarda nanopartikül entegrasyonundan kaynaklanan tüm ortak bantları göstermektedir. Bu bağlamda, ZIF-8'in aromatik C-H gerilme titreşimlerine ( $3282\text{ cm}^{-1}$ ) karşılık gelen ve ZIF-8 karakterinin bir işareti olan pik, G05Z05P1'de oldukça belirgindir. Öncelikle, G1Z05P1 ve G1Z1P1 de aynı pik azalan yoğunluklarda gözlemlenmektedir. İkinci olarak,  $\text{sp}^2$ 'nin alifatik C-H grubu ( $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) için kaydedilen pik yoğunlukları özellikle G1Z1P1, G1Z05P1 ve G05Z05P1 nanofiber membranlar için belirgin bir şekilde değişmiştir. Bu faktörlerin bir sonucu olarak, G05Z05P1, G1Z05P1 ve G1Z1P1 için gözlemlenen akılar hepsinden daha yüksek olmuştur. Diğer taraftan G05Z1P1 için  $2320\text{ cm}^{-1}$  'deki pikin kaybolması, geçirgenlik ve akıdaki azalmanın nedeni olabilir.

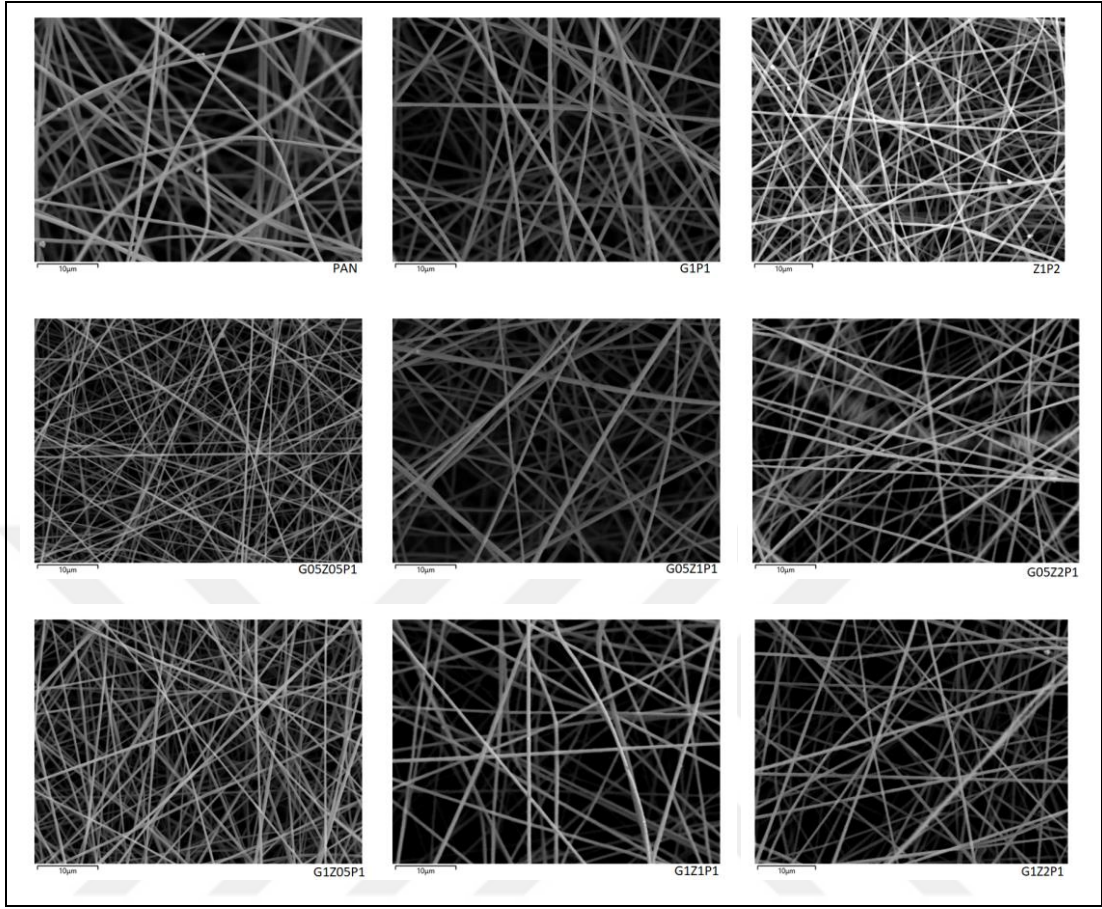
Ayrıca nanopartiküller PAN'a ısı uygulaması olmaksızın sonikasyon yoluyla eklenmiştir. Bu nedenle, fiberlerin bileşenleri arasında herhangi bir reaksiyon beklenmemektedir. Bununla birlikte, membran yüzeyindeki nanopartikül dağılımı heterojen olabilir ve son durumda gözlemlendiği gibi bazı beklenmedik davranışların nedeni olabilir.

#### 4.4.2 SEM-EDX Analiz Sonuçları

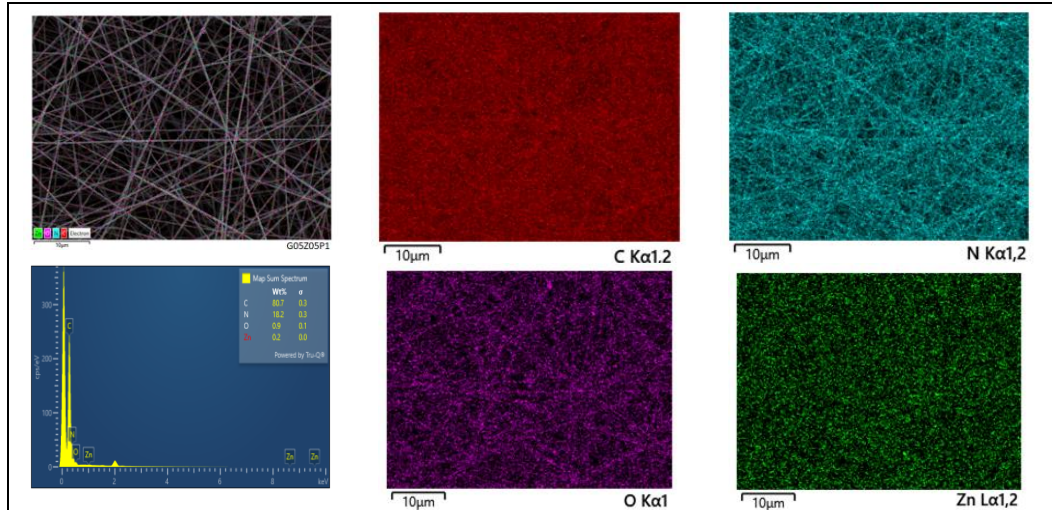
Nanofiber membranların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. SEM görüntüleri, nanofiber kompozit membranların yapısını belirlemek ve hazırlanan membranlardaki nanopartiküllerin varlığını doğrulamak için kullanılmıştır. İlk olarak görüntülerde kümeleşme veya agregatların olmaması, polimer çözeltilerin homojen bir şekilde karıştırıldığını göstermektedir. Ayrıca elektroegirme işlemi sırasında hiçbir faz ayrımı sorununun olmayışı ile de desteklenmiştir.

SEM görüntülerinin çoğunda küre şekline benzeyen küçük partiküller ve yığınlar tespit edilmiş olsa da genel olarak membranlarda ZIF-8 gözlemlenmemiştir.

ZIF-8 ve GO'nun membranlar üzerindeki dağılımını belirlemek için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, Şekil 4.8'de örnek olarak seçilen G05Z05P1 nanofiber kompozitin element içeriği ve elementlerin mikroskobik haritaları gösterilmektedir.



Şekil 4.7 Nanofiberler için SEM mikrografları



Şekil 4.8 G05Z05P1 Nanofiberi için SEM-EDX elementel dağılım

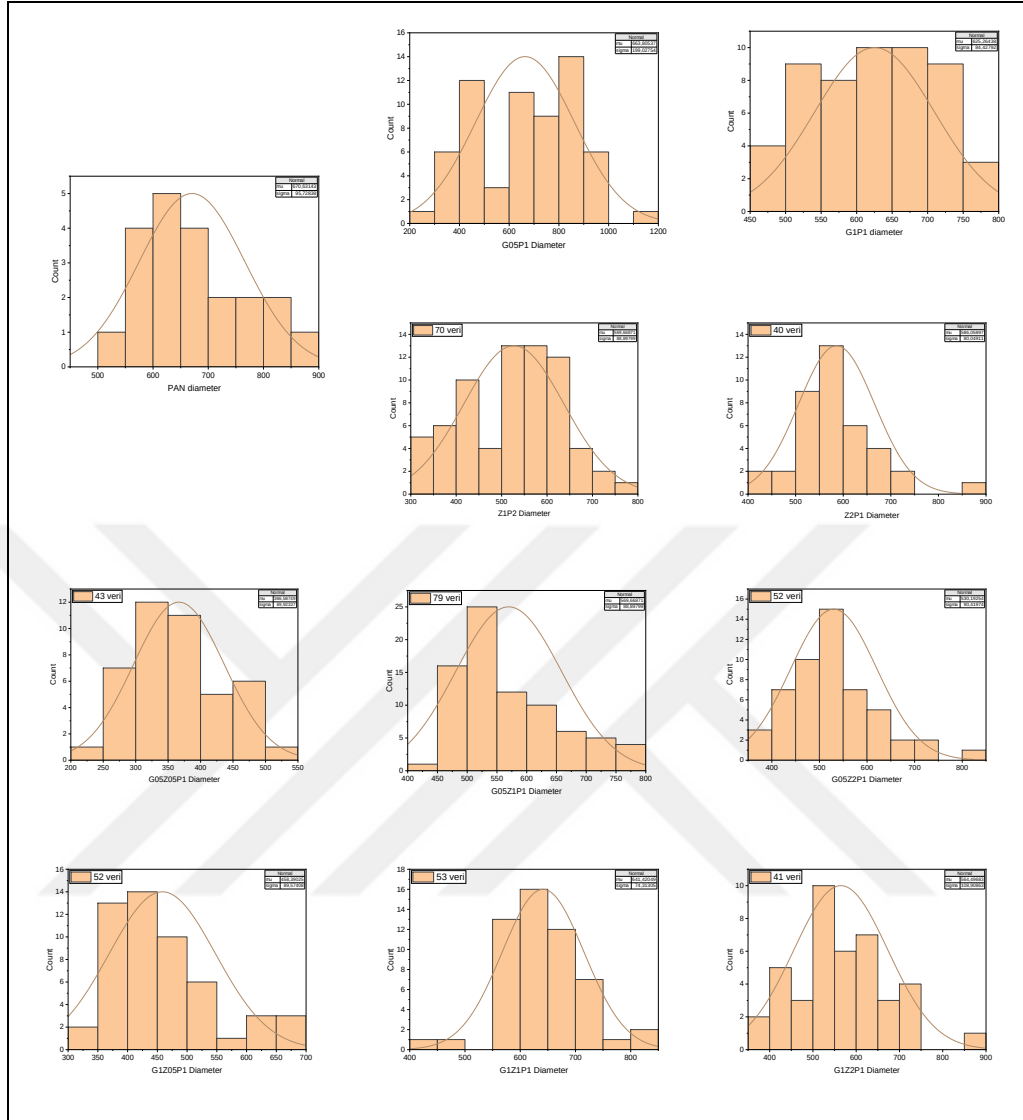
**Çizelge 4.6** Nanofiberler için EDX elementel dağılım oranları

| Numune Adı | Karbon (%) | Azot (%) | Oksijen (%) | Çinko (%) | Çap (nm)      |
|------------|------------|----------|-------------|-----------|---------------|
| PAN        | 75,9       | 22,7     | 1,6         | 0         | 670,63±95,73  |
| G05P1      | 80         | 19,5     | 0,5         | 0         | 663,80±199,03 |
| G1P1       | 78,2       | 20,3     | 1,4         | 0         | 625,26±84,43  |
| G05Z05P1   | 80,7       | 18,2     | 0,9         | 0,2       | 366,59±69,92  |
| G05Z1P1    | 80,6       | 18       | 1,2         | 0,2       | 569,67±88,90  |
| G05Z2P1    | 75,7       | 22,5     | 1,6         | 0,2       | 530,19±90,42  |
| G1Z05P1    | 76,4       | 21,9     | 1,6         | 0,2       | 458,39±89,57  |
| G1Z1P1     | 83,5       | 15,6     | 0,6         | 0,3       | 641,42±74,31  |
| G1Z2P1     | 77,3       | 21,2     | 1,3         | 0,2       | 564,50±108,91 |
| Z1P2       | 74,5       | 23,5     | 1,8         | 0,2       | 527,01±110,43 |
| Z2P1       | 75,1       | 22       | 1,7         | 0,2       | 586,06±80,05  |

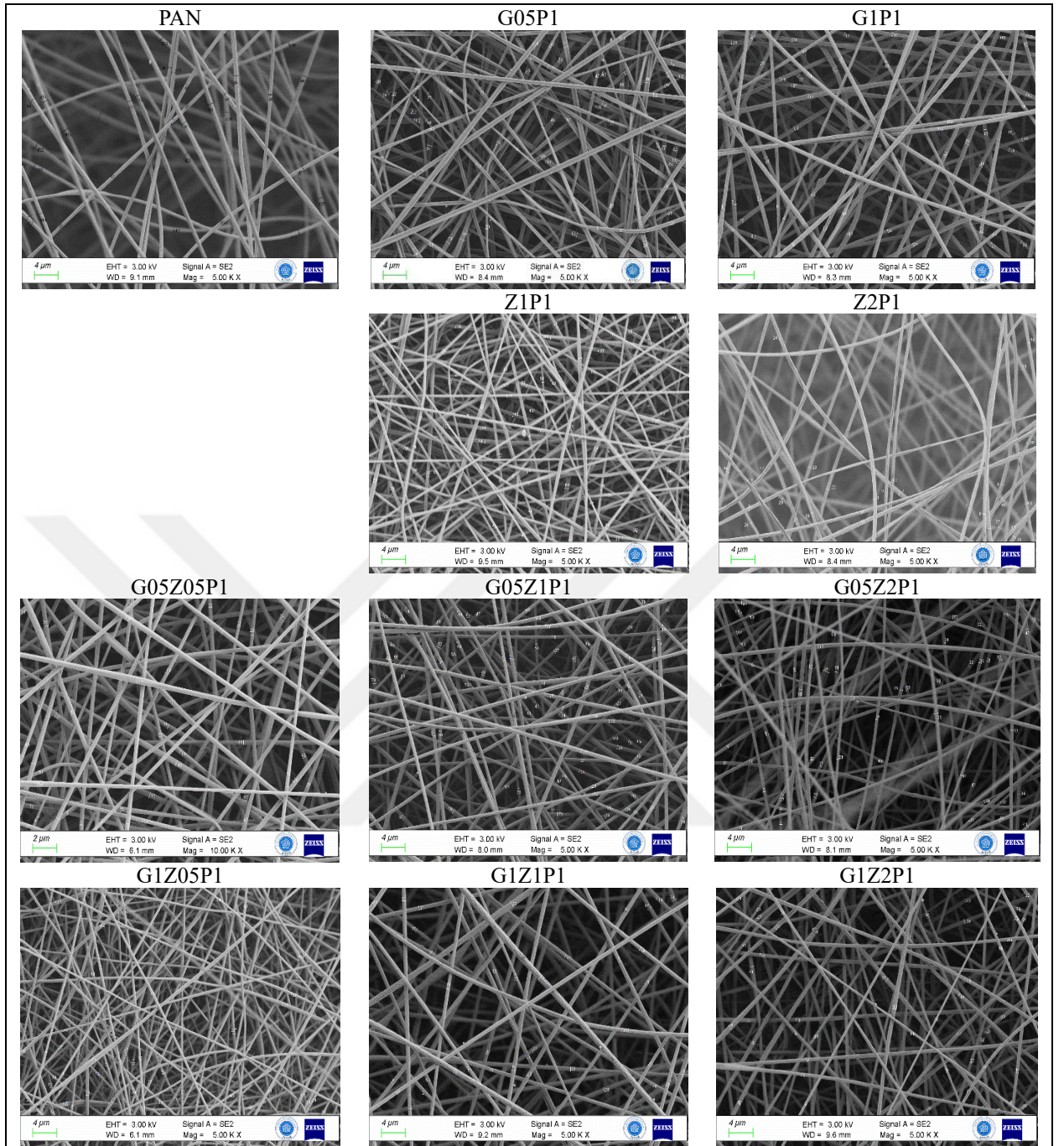
Tüm nanofiberlerin C, N, O ve Zn elementlerinin yüzde dağılımı Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Bu çizelgedeki verilerden Zn, ZIF-8'in karakteristik bir bileşenidir ve varlığı, membran yüzeylerinde ZIF-8 nanopartiküllerinin varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, bir tanesi hariç tüm elyaf lar için Zn element dağılımı hazırlama değerine yakın olarak ağırlıkça % 0,2'dir, G1Z2P1 için ise bu oran % 0,3'tür. Sonuç olarak, SEM ve EDX analiz sonuçları, nanopartiküllerin nanofiber membranlarda başarılı bir şekilde yerleştirildiğini göstermektedir ve FTIR spektrumlarıyla da uyumludur.

Nanoliflerin çapı ImageJ yazılımı kullanılarak SEM görüntüleri üzerinden ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.6'da listelenmiştir. Fiberlerin çap dağılım histogramları da Şekil 4.9'da ve ölçümlerin yapıldığı SEM görüntüleri Şekil 4.10'da görülmektedir. PAN nanoliflerinin ortalama çapı 0,67 µm (Liu ve ark., 2021) değeriyle uyumlu olmasına rağmen, diğer liflerin ortalama çapı literatürün (Lee ve ark., 2018; Hou ve ark., 2019a; Hou ve ark., 2019b; Liu ve ark., 2021) aksine Wang ve diğ., 2013 hariç nanopartikül ilavesiyle birlikte (GO, ZIF-8 ve GO+ZIF-8) azalmıştır (Wang ve ark., 2013). Bu farklılığın açıklaması elektroegirme işlemi sırasında, öncül polimer çözeltilerin buharlaşma hızının yavaş olmasından kaynaklanmaktadır (Abd Halim ve ark., 2019).

Ayrıca daha yoğun veya seyrek nanopartikül alanlarını oluşturan GO ve ZIF-8'in sınırlı dağılımı (Wang ve ark., 2013) nozül den ayrılan elektroegirme çözeltisinin özelliklerini değiştirdiğinden elektroegirmede kararsız bir çözelti ortaya çıkmasına neden olur. İçerdikleri nanopartiküllerden dolayı yüksek iletkenliğ e sahip olan polimer çözeltileri ise elektroegirme sırasında daha fazla gerilme kuvvetine maruz kalırlar.



Şekil 4.9 Hazırlanan nanofiberler için çap dağılım histogramları



Şekil 4.10 Hazırlanan nanofiberler için çap ölçüm mikrografları

Pillay ve arkadaşlarına (2013) göre nanolif çapları çözelti iletkenliğindeki artışla birlikte önemli ölçüde azalmaktadır. Ayrıca GO ve ZIF-8'in Zn metali polimer çözeltisinin iletkenliğine katkıda bulunabilir. Zhang ve arkadaşlarına göre ZIF-8, yüzey yükü ve yüksek bir zeta potansiyeli ile (47,5 mV) karakterize edilir (Zhang ve ark., 2016). Yüksek zeta potansiyeli, agregasyonu önlemede ve dispersiyonların kararlılığını korumada yararlı olsa da yüksek olmasının elektroegirme işleminde olumsuz bir katkısı olduğu görülmektedir.

Sonuçta tüm bu faktörler biraraya gelerek araştırmamızda düşük çaplı lifler oluşmasına sebep olmuşlardır.

#### 4.4.3 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Temas açısı, hidrofobisite ve/veya hidrofilisite açısından yüzey yapısını belirleyen önemli bir değişkendir. Tüm kompozit nanofiber membranlar için TA ölçüm sonuçları Çizelge 4.5'te listelenmiştir. TA değeri 90° veya daha büyük olan membranların hidrofobik ve 90°'den küçük olanların ise hidrofilik olduğu varsayılmaktadır. Çizelge 4.5'ten de görüldüğü üzere bu araştırmadaki tüm membranlar hidrofobiktir. Bu sonuç, G05Z2P1 üzerinden MM transferinin olmadığı taşıma deneyi ile uyumludur.

Öte yandan hidrofilisitenin yüksek olması daha fazla su molekülünü çekerek daha az miktarda kirleticinin adsorpsiyonuna izin verir (Makhetha ve Moutloali, 2020) ve bunun tersi durumda hidrofobik olması da daha fazla adsorpsiyon sağlar. Hazırlanan nanolifler önemli ölçüde hidrofobik olduğundan, MM moleküllerini kolayca çekmiş ve taşıma deneyleri sırasında ana mekanizmanın kimyasal adsorpsiyon olduğu bulunmuştur.

PAN nanofiber 122° lik TA değeri ile en hidrofobik membrandır. TA değerinin literatürdeki değerlerden (Çizelge 4.7) çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonucun altında yatan neden elektroegirme işleminin süresi de olabilir. Membran özelliklerini etkileyen bu değişken hakkında neredeyse hiç bilgi yoktur. Bu nedenle çalışmamızda, 24 saatten fazla süren taşıma deneyleri için dayanıklı bir fiber elde etmeye yetecek kadar uzun bir süre olması tercih edilmiştir.

**Çizelge 4.7** MOF polimer membranlar için bileşenler, fiber çapları ve temas açıları

| Bileşenler           | Saf Polimer Çapı<br>( $\mu\text{m}$ )-TA (°)                                                             | Dolgu Oranı<br>wt % | Çap<br>( $\mu\text{m}$ ) | TA (°) | Dolgu Oranı<br>wt % | Çap<br>( $\mu\text{m}$ ) | TA<br>(°) | Referans                  |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|--------|---------------------|--------------------------|-----------|---------------------------|
| PAN + GO             | Herhangi bir veri yoktur, sadece ortalama fiber çapının artan GO miktarı ile azaldığı bilgisi mevcuttur. |                     |                          |        |                     |                          |           | (Wang ve ark., 2013)      |
| PAN +GO              | 0,670 - 41                                                                                               | 0,1                 | 0,73                     | 39     | 0,2                 | 0,80                     | 35        | (Lee ve ark., 2018)       |
| PAN+PDDA modified GO | 0,563 - 43                                                                                               | 0,1                 | 0,566                    | 41     | 0,2                 | 0,594                    | 37        | (Hou ve ark., 2019a)      |
| PAN+CTAC modified GO | 0,470 - 41                                                                                               | 0,4 mod GO          | 0,580                    | 34     | 0,4 GO              | 0,570                    | 35        | (Hou ve ark., 2019b)      |
| PAN+CTAC modified GO | 0,456 - 42                                                                                               | 0,2                 | 0,552                    | 40     | 0,4                 | 0,560                    | 38        | (Jang ve ark., 2020)      |
| Nylon6,6 + ZIF-8     | 0,130 - 63                                                                                               | 0,2                 | 0,50                     | 67     | 0,4                 | 0,72                     | 71        | (Abd Halim ve ark., 2019) |
| PVDF + ZIF-8         | Fiber yok - 80.5                                                                                         | 2                   | -                        | 85,5   |                     |                          |           | (Ibrahim ve ark., 2018)   |

Ancak, G1Z05P1 hariç, karışım yapıdaki membranların PAN'dan daha küçük TA'lara sahip olduğu ölçülmüştür. ZIF-8'in hidrofobik bir MOF olduğu bilinmesine rağmen, yapısı nedeniyle TA'yı olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Muhtemelen GO bulunan farklı gruplar (karboksil, epoksi ve hidroksil grupları) ve ZIF-8'deki NH grupları, G05Z05P1, G05Z1P1 ve G05Z2P1 gruplarında gözlemlendiği gibi H bağı ile TA'ya olumlu katkıda bulunmuştur (Makhetha ve Moutloali, 2020).

PAN ile karşılaştırıldığında aynı pozitif eğilim G05P1-G1P1 ve Z05P1-Z1P1'de de görülmüştür. GO ve ZIF-8 kompozitlerine sahip nanofiber membranlar, nanopartikül içeriğindeki artışla birlikte artan hidrofilisite ile TA'da genel olarak azalan bir eğilim göstermişlerdir. Ancak, G1Z1P1 ve G1Z2P1 nanoliflerinde yani GO içeriği sabit tutulurken ZIF-8 içeriği artırıldığında bu eğilim tersine dönmüştür. Başka bir deyişle, TA olumsuz etkilenmiştir. Son olarak G1Z05P1'in PAN ile aynı TA'ya sahip olması, zayıf karıştırma ve elektroegirme koşullarından kaynaklanmış olabilir.

Genel olarak, hidrofobisite ve TA'daki artışla birlikte nanoliflerin çaplarında bir azalma kaydedilmiştir. Bu nedenle, SEM sonuçlarından da gözlemlendiği üzere, nanopartiküllerle katkılanmış membranlar, PAN membrana göre daha küçük TA değerlerine sahiptir. Öte yandan, muhtemelen daha küçük boyutlu nanoliflerin kompakt yapısı nedeniyle, hesaplanan TA değerleri Çizelge 4.7'de belirtilen literatürdeki değerlerden önemli ölçüde farklılık göstermiştir.

Son olarak, katılan partiküllerin hidrofilitliği TA'yı etkilemekte ve nanolif yapısı aracılığıyla gözenek boyutunu ve gözenekliliği şekillendirmektedir. Ayrıca TA'nın, kinetik taşıma deneyleri bölümünde bahsedilen akı ve geçirgenlik özelliklerini de etkilediği düşünülmektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının ilk amacı, sulu çözeltilerden MM giderimine yönelik olarak su arıtımı için yeni nanoyapılı GO/ZIF-8 hibrit membranlar üretmektir. Bu nedenle, değişen miktarlarda ZIF-8 ve GO içeren PAN nanofiber membranlar, tek aşamalı bir süreçte Hollytex (dokunmamış) destek üzerinde elektroegirme işlemi ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon izotermi ve kinetikleri incelenmiş ve hazırlanan membranlar TA, FTIR, SEM ve EDX ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan membranların, homojen ve tek tabakalı adsorpsiyon olan Langmuir izotermine ve ikinci dereceden kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Ayrıca, hazırlanan membranların taşıma mekanizması ve kinetiği, MM'nin sulu besleme fazından ZIF-8/GO/PAN nanofiber membranlar aracılığıyla deiyonize suyun alıcı fazına hareket ettiği özel bir hücre aracılığıyla analiz edilmiştir. MM transferi için koşullar optimize edildikten sonra (boya derişimi, karıştırma hızı ve iyonik güç), akı ve geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır. Sonuçlar, GO+ZIF-8/PAN nanofiber membranların MM giderim potansiyeline sahip olduğu ve üçlü yapıdaki hibrit nanofiberlerin boya giderimi performanslarının % 89'un üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu göstermektedir. Bunlardan biri, taşıma işleminde en iyi performansa sahip olan G05Z2P1, MM'nin sadece % 7,43'ünü kendi içinde tutmuştur.

SEM-EDX sonuçları ZIF-8 ve GO'nun varlığını doğrulasa da membranların performansını daha belirgin bir şekilde arttırmak için bu nanopartiküllerin katkılama miktarı artırılabilceği sonucuna varılmıştır. Son olarak, hazırlanan nanofiblerin özellikle endüstriyel kullanım için alternatif bir ayırma yolu olan nanofiltrasyon işleminde kullanılması planlanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Abd Halim, N. S., Wirzal, M. D. H., Bilad, M. R., Md Nordin, N. A. H., Adi Putra, Z., Mohd Yusoff, A. R., Narkkun, T. ve Faungnawakij, K., 2019, Electrospun Nylon 6,6/ZIF-8 Nanofiber Membrane for Produced Water Filtration, *Water*, 11 (10), 2111.
- Alayande, S., Dare, E., Msagati, T. A. M., Akinlabi, A. ve Aiyedun, P., 2015, Superhydrophobic and superoleophilic surface of porous beaded electrospun polystyrene and polystyrene-zeolite fiber for crude oil-water separation, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 92.
- Aljundi, I., 2017, Desalination characteristics of TFN-RO membrane incorporated with ZIF-8 nanoparticles, *Desalination*, 420, 12-20.
- Almasian, A., Chizari Fard, G., Parvinzadeh Gashti, M., Mirjalili, M. ve Mokhtari Shourijeh, Z., 2016, Surface modification of electrospun PAN nanofibers by amine compounds for adsorption of anionic dyes, *Desalination and Water Treatment*, 57 (22), 10333-10348.
- Alsaiani, N. S., Osman, H., Amari, A. ve Tahoon, M. A., 2022, The Synthesis of Metal–Organic-Framework-Based Ternary Nanocomposite for the Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solutions, *Magnetochemistry*, 8 (10), 133.
- Alsayed, A. F. ve Ashraf, M. A., 2021, Modified nanofiltration membrane treatment of saline water, In: *Water Engineering Modeling and Mathematic Tools*, Eds: Elsevier, p. 25-44.
- Ao, C., Yuan, W., Zhao, J., He, X., Zhang, X., Li, Q., Xia, T., Zhang, W. ve Lu, C., 2017, Superhydrophilic graphene oxide@electrospun cellulose nanofiber hybrid membrane for high-efficiency oil/water separation, *Carbohydrate Polymers*, 175, 216-222.
- Attia, H., Johnson, D. J., Wright, C. J. ve Hilal, N., 2018, Robust superhydrophobic electrospun membrane fabricated by combination of electrospinning and electrospraying techniques for air gap membrane distillation, *Desalination*, 446, 70-82.
- Baker, R. W., 2012, *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons, p.
- Balandin, A. A., 2011, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature materials*, 10 (8), 569-581.
- Barhate, R. ve Ramakrishna, S., 2007, Nanofibrous Filtering Media: Filtration Problems and Solutions from Tiny Materials, *Journal of Membrane Science*, 296, 1-8.
- Basu, S. ve Balakrishnan, M., 2017, Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams, *Separation and Purification Technology*, 179, 118-125.
- Benosmane, N., Boutemur, B., Hamdi, S. M. ve Hamdi, M., 2022, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions using polymer inclusion membrane technology, *Applied Water Science*, 12 (5), 104.
- Bhardwaj, N. ve Kundu, S. C., 2010, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology advances*, 28 (3), 325-347.
- Binaeian, E., Maleki, S., Motaghedi, N. ve Arjmandi, M., 2020, Study on the performance of Cd<sup>2+</sup> sorption using dimethylethylenediamine-modified zinc-based MOF (ZIF-8-mmen): optimization of the process by RSM technique, *Separation Science and Technology*, 55 (15), 2713-2728.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. ve Lillerud, K. P., 2008, A new zirconium inorganic building brick forming metal

- organic frameworks with exceptional stability, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (42), 13850-13851.
- Chapman, K. W., Halder, G. J. ve Chupas, P. J., 2009, Pressure-induced amorphization and porosity modification in a metal–organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (48), 17546-17547.
- Chauque, E., Ngila, J., Adelodun, A., Greyling, C. ve Dlamini, L., 2016, Electrospun polyacrylonitrile nanofibers functionalized with EDTA for adsorption of ionic dyes, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 100.
- Chen, D., Feng, H. ve Li, J., 2012, Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chemical reviews*, 112 (11), 6027-6053.
- Daels, N., 2015, Development and application of (functionalised) nanofibre membranes for water treatment, *Ghent University*.
- de Faria, A. F., Perreault, F., Shaulsky, E., Arias Chavez, L. H. ve Elimelech, M., 2015, Antimicrobial Electrospun Biopolymer Nanofiber Mats Functionalized with Graphene Oxide–Silver Nanocomposites, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (23), 12751-12759.
- Dechnik, J., Gascon, J., Doonan, C. J., Janiak, C. ve Sumbly, C. J., 2017, Mixed-matrix membranes, *Angewandte Chemie International Edition*, 56 (32), 9292-9310.
- Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. ve Tan, N. B., 2001, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 42 (1), 261-272.
- Deria, P., Mondloch, J. E., Karagiari, O., Bury, W., Hupp, J. T. ve Farha, O. K., 2014, Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement, *Chemical Society Reviews*, 43 (16), 5896-5912.
- Devic, T. ve Serre, C., 2014, High valence 3p and transition metal based MOFs, *Chemical Society Reviews*, 43 (16), 6097-6115.
- Doshi, J. ve Reneker, D. H., 1995, Electrospinning process and applications of electrospun fibers, *Journal of electrostatics*, 35 (2-3), 151-160.
- Dou, Y., Zhang, W. ve Kaiser, A., 2020, Electrospinning of metal–organic frameworks for energy and environmental applications, *Advanced Science*, 7 (3), 1902590.
- Duan, J., Pan, Y., Pacheco, F., Litwiller, E., Lai, Z. ve Pinna, I., 2015, High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8, *Journal of Membrane Science*, 476, 303-310.
- Efome, J. E., 2018, Development and Characterization of Novel Nanofibrous Metal–Organic Framework Adsorption Membranes for Water Treatment, *Université d'Ottawa/University of Ottawa*.
- Efome, J. E., Rana, D., Matsuura, T. ve Lan, C. Q., 2018, Insight Studies on Metal–Organic Framework Nanofibrous Membrane Adsorption and Activation for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solution, *ACS applied materials & interfaces*, 10 (22), 18619-18629.
- Elrasheedy, A., Nady, N., Bassyouni, M. ve El-Shazly, A., 2019, Metal organic framework based polymer mixed matrix membranes: Review on applications in water purification, *Membranes*, 9 (7), 88.
- Esfahani, M. R., Aktij, S. A., Dabaghian, Z., Firouzjaei, M. D., Rahimpour, A., Eke, J., Escobar, I. C., Abolhassani, M., Greenlee, L. F. ve Esfahani, A. R., 2019, Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications, *Separation and Purification Technology*, 213, 465-499.

- Feng, C., Khulbe, K., Matsuura, T., Tabe, S. ve Ismail, A. F., 2013, Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment, *Separation and Purification Technology*, 102, 118-135.
- Feng, Q., Wu, D., Zhao, Y., Wei, A., Wei, Q. ve Fong, H., 2018, Electrospun AOPAN/RC blend nanofiber membrane for efficient removal of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials*, 344, 819-828.
- Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S. ve Margiolaki, I., 2005, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science*, 309 (5743), 2040-2042.
- FØrey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F. ve Surble, S., 2004, ', J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed*, 43, 6296-6301.
- Fryczkowska, B., Biniś, D., Ślusarczyk, C., Fabia, J. ve Janicki, J., 2017, Influence of graphene oxide on the properties of composite polyacrylonitrile membranes, *Desal. Wat. Treat*, 81, 67-79.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2013, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 341 (6149), 1230444.
- Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y.-B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R. ve Yaghi, O. M., 2014, Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (11), 4369-4381.
- Gu, J., Fan, H., Li, C., Caro, J. ve Meng, H., 2019, Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Wrinkled Microspherical MOF@rGO Composites for Efficient Oil-Water Separation, *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (16), 5297-5301.
- Guo, Y., Wang, X., Hu, P. ve Peng, X., 2016, ZIF-8 coated polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber for highly efficient separation of small dye molecules, *Applied Materials Today*, 5, 103-110.
- Han, Y., Jiang, Y. ve Gao, C., 2015, High-Flux Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Intercalated by Carbon Nanotubes, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (15), 8147-8155.
- He, Z., Reddy, K., Karanikolos, G. ve Wang, K., 2018, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation (Natural Gas Purification) by Using Mixed Matrix Membranes, In, Eds, p. 155-181.
- Hogan Jr, C. J. ve Biswas, P., 2008, Narrow size distribution nanoparticle production by electrospray processing of ferritin, *Journal of Aerosol Science*, 39 (5), 432-440.
- Hou, J., Yun, J. ve Byun, H., 2019a, Fabrication and characterization of modified graphene oxide/PAN hybrid nanofiber membrane, *Membranes*, 9 (9), 122.
- Hou, J., Yun, J., Kim, S. ve Byun, H., 2019b, Highly controlled integration of graphene oxide into PAN nanofiber membranes, *Applied Sciences*, 9 (5), 962.
- Howarth, A. J., Liu, Y., Li, P., Li, Z., Wang, T. C., Hupp, J. T. ve Farha, O. K., 2016, Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks, *Nature Reviews Materials*, 1 (3), 1-15.
- Huang, Z.-M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S., 2003, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 63 (15), 2223-2253.
- Hung, W.-S., An, Q.-F., De Guzman, M., Lin, H.-Y., Huang, S.-H., Liu, W.-R., Hu, C.-C., Lee, K.-R. ve Lai, J.-Y., 2014, Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide, *Carbon*, 68, 670-677.

- Ibrahim, N., Wirzal, M., Nordin, N. ve Abd Halim, N., 2018, Development of polyvinylidene fluoride (PVDF)-ZIF-8 membrane for wastewater treatment, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 012021.
- Jang, W., Yun, J., Seo, Y., Byun, H., Hou, J. ve Kim, J.-H., 2020, Mixed dye removal efficiency of electrospun polyacrylonitrile–graphene oxide composite membranes, *Polymers*, 12 (9), 2009.
- Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z. ve Sedmidubský, D., 2022, Synthesis and applications of graphene oxide, *Materials*, 15 (3), 920.
- Julbe, A., 2007, Zeolite membranes-synthesis, characterization and application, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 168, 181-219.
- Jun, B.-M., Al-Hamadani, Y. A., Son, A., Park, C. M., Jang, M., Jang, A., Kim, N. C. ve Yoon, Y., 2020, Applications of metal-organic framework based membranes in water purification: A review, *Separation and Purification Technology*, 247, 116947.
- Kadhom, M., Hu, W. ve Deng, B., 2017, Thin Film Nanocomposite Membrane Filled with Metal-Organic Frameworks UiO-66 and MIL-125 Nanoparticles for Water Desalination, *Membranes*, 7 (2), 31.
- Karimi, A., Vatanpour, V., Khataee, A. ve Safarpour, M., 2019, Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 layer on polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes for improved water purification, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, 95-105.
- Kebria, M. R. S., Rahimpour, A., Bakeri, G. ve Abedini, R., 2019, Experimental and theoretical investigation of thin ZIF-8/chitosan coated layer on air gap membrane distillation performance of PVDF membrane, *Desalination*, 450, 21-32.
- Khulbe, K. C. ve Matsuura, T., 2020, The advances of electrospun nanofibers in membrane technology, *Journal of Membrane Science and Research*, 6 (3), 251-268.
- Kim, J. ve Van der Bruggen, B., 2010, The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, *Environmental Pollution*, 158 (7), 2335-2349.
- Klugman, J., 2011, Human Development Report 2011. Sustainability and Equity: A better future for all, *Sustainability and Equity: A Better Future for All (November 2, 2011). UNDP-HDRO Human Development Reports*.
- Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P. ve Hupp, J. T., 2012, Metal–organic framework materials as chemical sensors, *Chemical reviews*, 112 (2), 1105-1125.
- Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashaiekeh, R. ve Hilal, N., 2013, A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship, *Desalination*, 326, 77-95.
- Lalitha, A., 2020, Modelling of MOF/Graphene oxide composites and their performances for CO2 capture, *Université Montpellier*.
- Lee, J., Yoon, J., Kim, J. H., Lee, T. ve Byun, H., 2018, Electrospun PAN–GO composite nanofibers as water purification membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (7), 45858.
- Lee, T. H., Oh, J. Y., Hong, S. P., Lee, J. M., Roh, S. M., Kim, S. H. ve Park, H. B., 2019, ZIF-8 particle size effects on reverse osmosis performance of polyamide thin-film nanocomposite membranes: Importance of particle deposition, *Journal of Membrane Science*, 570-571, 23-33.

- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 1999, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *nature*, 402 (6759), 276-279.
- Li, X., Liu, Y., Wang, J., Gascon, J., Li, J. ve Van der Bruggen, B., 2017, Metal-organic frameworks based membranes for liquid separation, *Chemical Society Reviews*, 46 (23), 7124-7144.
- Li, Y., Wang, D., Xu, G., Qiao, L., Li, Y., Gong, H., Shi, L., Li, D., Gao, M. ve Liu, G., 2021, ZIF-8/PI nanofibrous membranes with high-temperature resistance for highly efficient PM0. 3 air filtration and oil-water separation, *Frontiers in Chemistry*, 9, 1116.
- Liao, W.-C. W., 1999, Flux enhancements in cross-flow microfiltration, The University of Tennessee, p.
- Liao, Y., Loh, C.-H., Tian, M., Wang, R. ve Fane, A. G., 2018, Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications, *Progress in Polymer Science*, 77, 69-94.
- Lin, R., Hernandez, B. V., Ge, L. ve Zhu, Z., 2018, Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2), 293-312.
- Liu, L., Xie, X., Qi, S., Li, R., Zhang, X., Song, X. ve Gao, C., 2019, Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane incorporated with UiO-66 nanoparticles for enhanced boron removal, *Journal of Membrane Science*, 580, 101-109.
- Liu, W., Walker, G., Price, S., Yang, X., Li, J. ve Bunt, C., 2021, Electrospun membranes as a porous barrier for molecular transport: membrane characterization and release assessment, *Pharmaceutics*, 13 (6), 916.
- Liu, Y., Zhu, M., Chen, M., Ma, L., Yang, B., Li, L.-L. ve Tu, W., 2018, A Polydopamine-modified reduced graphene oxide (RGO)/MOFs nanocomposite with fast rejection capacity for organic dye, *Chemical Engineering Journal*, 359.
- Loeb, S. ve Sourirajan, S., 1962, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, In, Eds: ACS Publications, p.
- Luanwuthi, S., Krittayavathananon, A., Srimuk, P. ve Sawangphruk, M., 2015, In situ synthesis of permselective zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide composites: rotating disk electrode and Langmuir adsorption isotherm, *RSC Advances*, 5 (58), 46617-46623.
- Ma, J., Guo, X., Ying, Y., Liu, D. ve Zhong, C., 2017a, Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@ GO with highly improved water purification performance, *Chemical Engineering Journal*, 313, 890-898.
- Ma, J., Ping, D. ve Dong, X., 2017b, Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review, *Membranes*, 7 (3), 52.
- Ma, X.-H., Yang, Z., Yao, Z.-K., Xu, Z.-L. ve Tang, C. Y., 2017c, A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 525, 269-276.
- Mahmood, H. S. ve Jawad, M. K., 2019, Antibacterial activity of chitosan/PAN blend prepared at different ratios, *AIP Conference Proceedings*, 020078.
- Makhetha, T. A. ve Moutloali, R. M., 2018, Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection, *Journal of Membrane Science*, 554, 195-210.
- Makhetha, T. A. ve Moutloali, R. M., 2020, Stable zeolitic imidazolate framework-8 supported onto graphene oxide hybrid ultrafiltration membranes with improved

- fouling resistance and water flux, *Chemical Engineering Journal Advances*, 1, 100005.
- Mao, H., Zhen, H.-G., Ahmad, A., Zhang, A.-S. ve Zhao, Z.-P., 2019, In situ fabrication of MOF nanoparticles in PDMS membrane via interfacial synthesis for enhanced ethanol permselective pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 573, 344-358.
- Maroofi, S. M. ve Mahmoodi, N. M., 2019, Zeolitic imidazolate framework-polyvinylpyrrolidone-polyethersulfone composites membranes: From synthesis to the detailed pollutant removal from wastewater using cross flow system, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 572, 211-220.
- Masibi, E. G., Makhetha, T. A. ve Moutloali, R. M., 2022, Effect of the Incorporation of ZIF-8@GO into the Thin-Film Membrane on Salt Rejection and BSA Fouling, *Membranes*, 12 (4), 436.
- Matsuura, T., Feng, C., Khulbe, K., Rana, D., G, S., R, G., Kaur, S., Barhate, R. ve Tabe, S., 2010, Development of Novel Membranes Based on Electro-spun Nanofibers and Their Application in Liquid Filtration, Membrane Distillation and Membrane Adsorption, *Membrane*, 35, 119-127.
- Matysiak, W., Tański, T. ve Smok, W., 2018, Electrospinning of PAN and composite PAN-GO nanofibres, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 91 (1), 18-26.
- Modi, A., Jiang, Z. ve Kasher, R., 2022, Hydrostable ZIF-8 layer on polyacrylonitrile membrane for efficient treatment of oilfield produced water, *Chemical Engineering Journal*, 434, 133513.
- Motitswe, M. G., Badmus, K. O. ve Khotseng, L., 2022, Development of Adsorptive Materials for Selective Removal of Toxic Metals in Wastewater: A Review, *Catalysts*, 12 (9), 1057.
- Mulder, M., 1996, Basic principles of membrane technology, Springer science & business media, p.
- Nasreen, S. A. A. N., Sundarrajan, S., Nizar, S. A. S., Balamurugan, R. ve Ramakrishna, S., 2013, Advancement in electrospun nanofibrous membranes modification and their application in water treatment, *Membranes*, 3 (4), 266-284.
- Neghlani, P. K., Rafizadeh, M. ve Taromi, F. A., 2011, Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: comparison with microfibers, *J Hazard Mater*, 186 (1), 182-189.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. ve Kolev, S. D., 2006, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *Journal of Membrane Science*, 281 (1-2), 7-41.
- Ostermann, R., Cravillon, J., Weidmann, C., Wiebcke, M. ve Smarsly, B. M., 2011, Metal-organic framework nanofibers via electrospinning, *Chemical Communications*, 47 (1), 442-444.
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2006, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (27), 10186-10191.
- Petit, C., Levasseur, B., Mendoza, B. ve Bandoz, T. J., 2012, Reactive adsorption of acidic gases on MOF/graphite oxide composites, *Microporous and mesoporous materials*, 154, 107-112.

- Petit, C. ve Bandosz, T. J., 2015, Engineering the surface of a new class of adsorbents: Metal–organic framework/graphite oxide composites, *Journal of colloid and interface science*, 447, 139-151.
- Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y. E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., du Toit, L. C. ve Ndesendo, V. M., 2013, A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications, *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- Razzaz, A., Ghorban, S., Hosayni, L., Irani, M. ve Aliabadi, M., 2016, Chitosan nanofibers functionalized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the removal of heavy metal ions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 333-343.
- Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Zheng, Y. X., Zeng, H. M., Walter, R. ve Friedrich, K., 2001, Structure–property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites, *Polymer*, 42 (1), 167-183.
- Sadmani, A. H. M., Andrews, R. ve Bagley, D., 2014, Rejection of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds by nanofiltration as a function of source water humic substances, *Journal of Water Process Engineering*, 2.
- Sahoo, T. R. ve Prelot, B., 2020, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology, In: *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*, Eds: Elsevier, p. 161-222.
- Saxena, M., Sharma, N. ve Saxena, R., 2020, Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Surfaces and Interfaces*, 21, 100639.
- Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Nogues, M., Marsolier, G., Louër, D. ve Férey, G., 2002, Very large breathing effect in the first nanoporous chromium (III)-Based solids: MIL-53 or CrIII(OH)⊙{O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>}⊙{HO<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>H} x⊙H<sub>2</sub>O y, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (45), 13519-13526.
- Shangguan, J., Bai, L., Li, Y., Zhang, T., Liu, Z., Zhao, G. ve Liu, Y., 2018, Layer-by-layer decoration of MOFs on electrospun nanofibers, *RSC Advances*, 8 (19), 10509-10515.
- Simonin, J.-P. ve Bouté, J., 2016, Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics, *Revista mexicana de ingeniería química*, 15 (1), 161-173.
- Suja, P., Reshmi, C. R., Sagitha, P. ve Sujith, A., 2017, Electrospun Nanofibrous Membranes for Water Purification, *Polymer Reviews*, 57, 467 - 504.
- Sun, H., Feng, J., Song, Y., Xu, L., Cui, X. ve Yu, B., 2022, Preparation of the Carbonized Zif-8@ PAN Nanofiber Membrane for Cadmium Ion Adsorption, *Polymers*, 14 (13), 2523.
- Talin, A., Andrea, C., Alexandra, F., Michael, F., Vitalie, S., Paul, H., Robert, K., Veronika, S., Farid El, G., Heayoung, Y., Francois, L. ve Mark, A., 2014, Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin film devices.
- Tang, Y., Cai, Z., Sun, X., Chong, C., Yan, X., Li, M. ve Xu, J., 2022, Electrospun Nanofiber-Based Membranes for Water Treatment, *Polymers*, 14 (10), 2004.
- Taoualit, N., Azzazi, F., Benkadi, N. ve Hadj-Boussaad, D., 2016, Extraction and transport of humic acid using supported liquid-membrane containing trioctyl phosphine oxide (TOPO) as the carrier, *Acta Physica Polonica A*, 130 (1), 115-121.

- Taoualit, N., Boutemak, K., Bensacia, N., Chemlal, S., Irriri, S. ve Hadj-Boussaad, D.-E., 2020, Extraction and Transport of Methylene Blue Dye Through a Plasticized Liquid Membrane Containing Trioctyl Phosphine Oxide (topo) as the Carrier: Parametric Study, *Chemical Engineering Transactions*, 82, 349-354.
- Ulbricht, M., 2006, Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47 (7), 2217-2262.
- UN-Water, F., 2007, Coping with water scarcity, *Challenge of the twenty-first century*.
- Vo, T. S., Hossain, M. M., Jeong, H. M. ve Kim, K., 2020, Heavy metal removal applications using adsorptive membranes, *Nano convergence*, 7, 1-26.
- Wang, C., Liu, X., Demir, N. K., Chen, J. P. ve Li, K., 2016a, Applications of water stable metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 45 (18), 5107-5134.
- Wang, J., Zhang, P., Liang, B., Liu, Y., Xu, T., Wang, L., Cao, B. ve Pan, K., 2016b, Graphene Oxide as an Effective Barrier on a Porous Nanofibrous Membrane for Water Treatment, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (9), 6211-6218.
- Wang, L., Fang, M., Liu, J., He, J., Li, J. ve Lei, J., 2015, Layer-by-Layer Fabrication of High-Performance Polyamide/ZIF-8 Nanocomposite Membrane for Nanofiltration Applications, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (43), 24082-24093.
- Wang, Q., Du, Y., Feng, Q., Huang, F., Lu, K., Liu, J. ve Wei, Q., 2013, Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibers by electrospinning, *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (2), 1152-1157.
- Wang, Y., Guo, L., Qi, P., Liu, X. ve Wei, G., 2019, Synthesis of three-dimensional graphene-based hybrid materials for water purification: A review, *Nanomaterials*, 9 (8), 1123.
- Werber, J., Osuji, C. ve Elimelech, M., 2016, Materials for Next-Generation Desalination and Water Purification Membranes, *Nature Reviews Materials*, 1, 16018.
- Wu, Y.-n., Li, F., Liu, H., Zhu, W., Teng, M., Jiang, Y., Li, W., Xu, D., He, D. ve Hannam, P., 2012, Electrospun fibrous mats as skeletons to produce free-standing MOF membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (33), 16971-16978.
- Xu, Y., Gao, X., Wang, X., Wang, Q., Ji, Z., Wang, X., Wu, T. ve Gao, C., 2016, Highly and Stably Water Permeable Thin Film Nanocomposite Membranes Doped with MIL-101 (Cr) Nanoparticles for Reverse Osmosis Application, *Materials*, 9 (11), 870.
- Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M. ve Kim, J., 2003, Reticular synthesis and the design of new materials, *nature*, 423 (6941), 705-714.
- Ying, Y., Liu, D., Zhang, W., Ma, J., Huang, H., Yang, Q. ve Zhong, C., 2017, High-Flux Graphene Oxide Membranes Intercalated by Metal-Organic Framework with Highly Selective Separation of Aqueous Organic Solution, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (2), 1710-1718.
- You, H., Li, X., Yang, Y., Wang, B., Li, Z., Wang, X., Zhu, M. ve Hsiao, B. S., 2013, High flux low pressure thin film nanocomposite ultrafiltration membranes based on nanofibrous substrates, *Separation and Purification Technology*, 108, 143-151.
- Yuan, C.-G., Guo, S., Song, J., Huo, C., Li, Y., Gui, B. ve Zhang, X., 2017, One-step fabrication and characterization of a poly(vinyl alcohol)/silver hybrid nanofiber

- mat by electrospinning for multifunctional applications, *RSC Advances*, 7 (8), 4830-4839.
- Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., Sun, Y., Qin, J., Yang, X. ve Zhang, P., 2018, Stable metal–organic frameworks: design, synthesis, and applications, *Advanced Materials*, 30 (37), 1704303.
- Zaharia, C. ve Suteu, D., 2012, Textile Organic Dyes ♦ Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents ♦ A Critical Overview, In, Eds, p.
- Zand, A. D. ve Abyaneh, M. R., 2020, Adsorption of Lead, manganese, and copper onto biochar in landfill leachate: implication of non-linear regression analysis, *Sustainable Environment Research*, 30, 1-16.
- Zhang, R., Ji, S., Wang, N., Wang, L., Zhang, G. ve Li, J.-R., 2014, Coordination-Driven In Situ Self-Assembly Strategy for the Preparation of Metal–Organic Framework Hybrid Membranes, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (37), 9775-9779.
- Zhang, W.-H., Yin, M.-J., Zhao, Q., Jin, C.-G., Wang, N., Ji, S., Ritt, C. L., Elimelech, M. ve An, Q.-F., 2021, Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport, *Nature Nanotechnology*, 16 (3), 337-343.
- Zhang, Y., Yuan, S., Feng, X., Li, H., Zhou, J. ve Wang, B., 2016, Preparation of nanofibrous metal–organic framework filters for efficient air pollution control, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (18), 5785-5788.
- Zhang, Y., Jia, Y., Li, M. ve Hou, L. a., 2018, Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature, *Scientific reports*, 8 (1), 9597.
- Zhao, R., Tian, Y., Li, S., Ma, T., Lei, H. ve Zhu, G., 2019a, An electrospun fiber based metal–organic framework composite membrane for fast, continuous, and simultaneous removal of insoluble and soluble contaminants from water, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (39), 22559-22570.
- Zhao, Y.-y., Liu, Y.-l., Wang, X.-m., Huang, X. ve Xie, Y. F., 2019b, Impacts of Metal–Organic Frameworks on Structure and Performance of Polyamide Thin-Film Nanocomposite Membranes, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (14), 13724-13734.
- Zhu, J., Qin, L., Uliana, A., Hou, J., Wang, J., Zhang, Y., Li, X., Yuan, S., Li, J., Tian, M., Lin, J. ve Van der Bruggen, B., 2017, Elevated Performance of Thin Film Nanocomposite Membranes Enabled by Modified Hydrophilic MOFs for Nanofiltration, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (2), 1975-1986.