



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Selüloz Nanofiber Takviyeli Kompozit Membranların Üretimi ve Sonlu Elemanlar
Yöntemi ile Modellenmesi**

Moayyad ALHAMMOD

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Kasım, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Moayyad ALHAMMOD tarafından, **Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ** danışmanlığında hazırlanan "**Selüloz Nanofiber Kompozit Membranların Üretimi ve Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Modellenmesi**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **23/11/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

	İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ	
	İstanbul Üniversitesi	☒ Kabul
	Cerrahpaşa	☐ Ret
	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	
ÜYE	Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA	☒ Kabul
	Yıldız Teknik Üniversitesi	☐ Ret
	Analitik Kimya Anabilim Dalı	
ÜYE	Doç. Dr. Naim SEZGİN	
	İstanbul Üniversitesi	☒ Kabul
	Cerrahpaşa	☐ Ret
	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Moayyad ALHAMMOD

(İmza)

BÜTÇE DESTEKLERİ

Selüloz Nanofiber Takviyeli Kompozit Membranların Üretimi ve Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Modellenmesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 35671

TEŞEKKÜR

Çalışmamda bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, beni yüreklendiren, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım tez danışmanım sayın Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, yardımlarını esirgemediği ve tez çalışmasında dikkat etmem gereken noktalarla ilgili bilgisi için de teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgileriyle ışık tutan, yüreklendirici sözleriyle bana akademik yolda yürüme şevki kazandıran İstanbul-Cerrahpaşa Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmanın uygulama sürecinde yardımlarını esirgemeyen Üniversite çalışanlarına, arkadaşlarıma ve hayatım boyunca beni destekleyen haklarını asla ödeyemeyeceğim Eşime annem ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesine maddi destek sağlayan İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri (İÜC BAP) Koordinasyon Birimi'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim. Proje Numarası: 35671

Eylül 2022

Moayyad ALHAMMOD

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	2
2.1. SURİYE’NİN SU KAYNAKLARI.....	2
2.1.1. Yağmur Suyu.....	2
2.1.2. Yüzey Suları.....	4
2.1.3. Yeraltı Suları	5
2.1.4. Arıtılmış Atıksu.....	6
2.2. SURİYE’DE SU KALİTESİ	6
2.2.1. Fırat Nehri	6
2.2.2. El-Cebul Gölü	7
2.2.3. Dicle Nehri	7
2.2.4. Kıyı Havzası.....	7
2.2.5. Badiye.....	8
2.2.6. Asi Nehri	8
2.2.7. Katine Gölü	8
2.2.8. Barada ve Avec Nehirleri	8
2.2.9. Yeraltı Suyu Kalitesi	8
2.2.10. Kanalizasyon Şebekesi ve Atıksu Arıtma	9

2.3. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ	9
2.4. MEMBRAN FİLTASYON TEKNİKLERİ	10
2.5. MALZEME TÜRÜNE GÖRE MEMBRANLAR.....	11
2.5.1. Organik Membranlar	11
2.5.2. İnorganik Membranlar.....	16
2.5.3. Nanokompozit Membranlar	18
2.6. BASINÇ SÜRÜCÜLÜ MEMBRANLAR.....	19
2.6.1. Mikrofiltrasyon Membranları.....	19
2.6.2. Ultrafiltrasyon Membranları	20
2.6.3. Nanofiltrasyon Membranları	20
2.6.4. Ters Ozmoz Membranları	20
2.7. MEMBRAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	22
2.7.1. İzotropik Membran Üretim Yöntemleri	22
2.7.2. Anizotropik Membran Üretim Yöntemleri	24
2.8. NANOMALZEMELER.....	24
2.8.1. Titanyum dioksit (TiO ₂).....	25
2.8.2. Silisyum dioksit (SiO ₂)	25
2.8.3. Gümüş (nAg).....	25
2.8.4. Karbon Nanotüpler (CNT'ler)	26
2.8.5. Halloysit Nanotüpler (HNT)	26
2.8.6. Nanoselülozlar.....	27
2.9. MEMBRANLARIN MEKANİK MODELLENMESİ	34
2.9.1. Sonlu Elemanlar Yöntemi	34
2.9.2. Çekme Deneyi.....	36
2.9. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	36
3. YÖNTEM	40
3.1. MALZEMELER	40
3.2. PES ve PES/CNF MEMBRANLARIN ÜRETİMİ	41
3.3. PES/PVP ve PES/PVP/CNF MEMBRANLARIN ÜRETİMİ.....	44
3.4. MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU	45
3.4.1 Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) Spektroskopisi	45
3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	45
3.4.3 Temas Açısı.....	46
3.4.4 Su Tutma Kapasitesi	47

3.4.5 Saf Su Akısı.....	47
3.4.6. Porozite.....	48
3.4.7. Ortalama Por Boyutu.....	49
3.5. MEMBRANLARIN MEKANİK MODELLEME ÇALIŞMALARI	49
3.5.1. Sayısal Modelleme Çalışmaları.....	49
3.5.2. Çekme Deneyi	50
4. BULGULAR	52
4.1. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI	52
4.1.1. FTIR	52
4.1.2. SEM.....	53
4.1.3. Membran Kalınlığı	57
4.1.4. Temas Açısı.....	58
4.1.5. Su Tutma Kapasitesi	60
4.1.6. Saf Su Akısı.....	61
4.1.7. Porozite.....	62
4.1.8. Ortalama Por Boyutu.....	63
4.2. MEKANİK MODELLEME SONUÇLARI.....	64
4.2.1. Sayısal Modelleme Sonuçları.....	64
4.2.2. Çekme Deneyi Sonuçları.....	67
5. TARTIŞMA.....	69
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ	Error! Bookmark not defined.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Suriye su havzalarında bulunan toplam su miktarı (Mahmoud ve Sayegh, 2017).....	4
Şekil 2.2: Membran filtrasyonu (Şengül, 2014).	9
Şekil 2.3: Membran filtrasyon teknikleri.....	11
Şekil 2.4: CA kimyasal formülü (Aslan, 2016).	12
Şekil 2.5: PES kimyasal formülü (Aslan, 2016).....	12
Şekil 2.6: PSf kimyasal formülü (Aslan, 2016).....	13
Şekil 2.7: PVDF kimyasal formülü (Aslan, 2016).	13
Şekil 2.8: PAN kimyasal formülü (Aslan, 2016).	14
Şekil 2.9: Nanokompozit membran yapıları (Wen et al., 2019).....	19
Şekil 2.10: Basınç sürücülü membranların giderdiği maddeler (Wu & Imai, 2012).....	22
Şekil 2.11: Karbon nanotüp türleri, A-Koltuk, B- Zikzak, C-Bükük (Erkoç, 2007).....	26
Şekil 2.12: a) Ham halloysit, b) Öğütülmüş halloysit, c) TEM görüntüsü, d) SEM görüntüsü ve e) HNT'nin kristal yapısı (Liu et al., 2014).	27
Şekil 2.13: Selüloz Nano Malzemelerin Sınıflandırılması (Omran et al., 2021).....	28
Şekil 2.14: Nanoselülozun hiyerarşik yapısı (Lin & Dufresne, 2014; Nelson et al., 2016).	29
Şekil 2.15: Nanofibril Selülozun Genel Görünümü (Gümüş, 2016).	31
Şekil 2.16: Selüloz Nanokristallerin AFM Görüntüsü (Yıldırım, 2018).....	32
Şekil 2.17: Sonlu eleman modeline örnekler (a) kauçuk burç, (b) uçak kanadı (Bi, Dimitrova and Eyl, 2015; Benaouali and Kachel, 2017).	35
Şekil 3.1: Membran üretiminde kullanılan malzemelerin görünümü: (a) PES, (b) PVP, (c) CNF.	41
Şekil 3.2: Isıtıcıli manyetik karıştırıcı.	42
Şekil 3.3: Ultrasonik su banyosu.	42

Şekil 3.4: Membran döküm bıçağı.	43
Şekil 3.5: Su banyosunda faz inversiyon yöntemiyle üretilen membran.	43
Şekil 3.6: FTIR cihazı.....	45
Şekil 3.7: SEM'e ait görüntü.	46
Şekil 3.8: Etüve ait görünüm.	47
Şekil 3.9: Dead-end filtrasyon sisteminin görüntüsü.....	48
Şekil 4.1: FTIR sonuçları.	53
Şekil 4.2: Membranların SEM yüzey ve enkesit görüntüleri: (a) PES, (b) PES-CNF0.5, (c) PES-CNF1, (d) PES-PVP (e) PES-PVP-CNF0.5 (f) PES-PVP-CNF1.	55
Şekil 4.3: Membranların kalınlığı.....	58
Şekil 4.4: Temas açısı sonuçları.	60
Şekil 4.5: Su tutma kapasitesi sonuçları.	61
Şekil 4.6: Membranların saf su akısı.	62
Şekil 4.7: Membranların porozitesi.	63
Şekil 4.8: Membranların ortalama por boyutu.....	64
Şekil 4.9: Temsili hacim elemanı üzerindeki gerilme dağılımları.....	66

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Suriyenin su havzaları (Suriye Su Müdürlüğü).....	3
Tablo 2.2: Suriye'deki nehirler (Suriye Su Müdürlüğü).	4
Tablo 2.3: Suriyedeki göller (Suriye Su Müdürlüğü).....	5
Tablo 2.4: Suriye'de arıtılmış atık su kullanımı (Suriye Su Müdürlüğü).	6
Tablo 2.5: Polimerik membran malzemeleri ve özellikleri (Aslan, 2016).	14
Tablo 2.6: Polimerik materyallerin membran proses tiplerindeki uygulamaları (Aslan, 2016).	15
Tablo 2.7: İnorganik membranların polimerik membranlara göre avantajları ve dezavantajları.	17
Tablo 2.8: Basınç sürücülü membranlara ait özellikler (Ezugbe & Rathilal, 2020; Jørgen Wagner & Sc Chem Eng, 2001).	21
Tablo 2.9: Su arıtımında membran materyali olarak kullanılan selüloz nanofibril ve selüloz nanokristalin özellikleri (Santos et al., 2020).	29
Tablo 2.10: Farklı kaynaklardan CNC'nin kristallliği ve boyutları (Sarul, 2019).	33
Tablo 3.1: Membran üretiminde kullanılan malzemeler.	40
Tablo 3.2: Üretilen membranların bileşimi.	44
Tablo 4.1: Sayısal modelleme ile elde edilen elastisite modülü değerleri.....	65
Tablo 4.2: Membran çekme deneyi sonuçları.	68

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Membran alanı
J	: Akı
<i>l</i>	: Membran kalınlığı
P	: Porozite
ΔP	: İşletme basıncı
t	: Zaman
V	: Süzüntü hacmi
η	: Su viskozitesi

Kısaltmalar	Açıklama
BNS	: Bakteriyel nanoselüloz
CNC	: Selüloz nanokristal
CNF	: Selüloz nanofiber
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
PES	: Polietersülfon
TO	: Ters ozmoz
UF	: Ultrafiltrasyon

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[SELÜLOZ NANOFİBER KOMPOZİT MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE SONLU ELEMENLAR YÖNTEMİ İLE MODELLENMESİ]

[Moayyad ALHAMMOD]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

[Danışman : Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ]

Polimerik membranlar üretim kolaylıkları ve ucuz maaliyetleri nedeniyle su arıtımı amacıyla bilimsel araştırmalarda ve pratikte sıkça tercih edilmektedirler. PES; membran üretiminde yaygın olarak kullanılan kimyasal, termal ve mekanik dayanımı yüksek bir polimerdir. PES membranların dezavantajı hidrofobik yapıda olmalarıdır. Hidrofilik özellikteki nanomalzemelerin membran matrisine dahil edilerek hazırlanan nanokompozit membranlar ile hidrofobik yapı hidrofilik yapıya dönüştürülebilir. Membranlarda hidrofilisitenin artırılması yalnızca saf su akısının artışına katkıda bulunmaz aynı zamanda membran kirlenmesine karşı direnci arttırarak membranın daha uzun ömürlü kullanılmasına olanak sağlar.

Bu çalışmada, faz inversiyon yöntemiyle üretilen ve ağırlıkça %16 PES içeren polimerik membranlara PVP, CNF ve PVP-CNF ilavesinin membranın kimyasal parmak izine, morfolojisine, yüzey hidrofilisitesine, su tutma kapasitesine, saf su akısına, gözenekliliğine ve ortalama gözenek boyutuna ve kalınlığına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, artan CNF miktarının membrana etkisinin incelenmesi amacıyla membranlara ağırlıkça %0,5 ve %1 CNF ilavesi yapılmıştır. Membranların kimyasal parmak izi Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) spektroskopisi ile, morfolojisi ise Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile belirlenmiştir. Yüzey hidrofilisitesi temas açısı ölçümüyle karakterize edilirken, su tutma kapasitesi, ortalama gözenek boyutu ve gözeneklilik gravimetrik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Dead-end filtrasyon sistemiyle membranlardan 3 bar basınçta distile su geçirilerek saf su akısı tespit edilmiştir. PES membran içerisinde artan CNF miktarıyla birlikte gözeneklilik, ortalama gözenek boyutu, su tutma kapasitesi, yüzey hidrofilisitesi, saf su akısı artmıştır. PES

membranın saf su akısı %0,5 CNF ve %8 PVP ilavesiyle 221 L/m².sa'den 373 L/m².sa'e yükselmiştir.

Ayrıca CNF ilave edilerek üretilen polimerik membranların mekanik karakterizasyonu yapılmış ve mekanik parametreler açısından en uygun olan nanokompozit membran kombinasyonu belirlenmiştir. Bu doğrultuda da membranların mekanik modellenmesinde hem deneysel hem de sayısal yaklaşımlardan faydalanılmıştır. Membranların mekanik karakterizasyonu için deneysel yöntemlerden biri olan çekme deneyine başvurulmuş, sayısal yöntemlerden de sonlu elemanlar yöntemi uygulanmıştır. |

Kasım 2022 , |.99| sayfa.

Anahtar kelimeler: | Membran, Membran karakterizasyonu, PES, PVP, CNF |



ABSTRACT

M.Sc. THESIS

MANUFACTURING OF CELLULOSE NANOFIBER COMPOSITE MEMBRANES AND MODELİNG BY USING THE FINITE ELEMENT METHOD

Moayyad ALHAMMOD

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Environmental Engineering Programme

Supervisor : Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ

Polymeric membranes are frequently preferred in scientific research and practice for water treatment purposes due to their ease of production and low cost. PES; It is a polymer with high chemical, thermal and mechanical resistance, which is widely used in membrane production. The disadvantage of PES membranes is that they are hydrophobic. The hydrophobic structure can be converted to the hydrophilic structure with nanocomposite membranes prepared by incorporating hydrophilic nanomaterials into the membrane matrix. Increasing the hydrophilicity of the membranes not only contributes to the increase in pure water flux, but also increases the resistance against membrane contamination and allows the membrane to be used for a longer life. In this study, the effects of PVP, CNF and PVP-CNF additions on the chemical fingerprint, morphology, surface hydrophilicity, water holding capacity, pure water flux, porosity and average pore size and thickness of the polymeric membranes produced by the phase inversion method and containing 16% by weight PES were investigated. In addition, 0.5% and 1% CNF were added to the membranes in order to examine the effect of increasing CNF amount on the membrane. The chemical fingerprints of the membranes were determined by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, and the morphology was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM). Surface hydrophilicity was characterized by contact angle measurement, while water holding capacity, average pore size and porosity were calculated using the gravimetric method. Pure water flow was determined by passing distilled water at 3 bar pressure through the membranes with a dead-end filtration system. The porosity, average pore size, water holding capacity, surface hydrophilicity and pure water flux increased with the increasing amount of CNF in the PES membrane. The pure water flux of the PES

membrane increased from 221 L/m².h to 373 L/m².h with the addition of 0.5% CNF and 8% PVP.

In addition, the mechanical properties of polymeric membranes manufactured by adding CNF were characterized, and the most suitable nanocomposite membrane combination was determined in terms of mechanical loading. In this direction, experimental and numerical approaches were used in the mechanical modelling of membranes. For experimental studies, the tensile test was applied, and for numerical studies, the finite element method was chosen.

November 2022, 99 pages.

Keywords: Membrane, Membrane characterization, PES, PVP, CNF



1. GİRİŞ

Artan nüfusla birlikte sınırlı olan su kaynakları hızla azalmaktadır. Bu sebeple kullanılmış suların arıtılarak yeniden kullanımı sağlanmalıdır. Su arıtımında yaygın olarak kullanılan membran filtrasyon teknikleri her geçen gün geliştirilmektedir. Membran filtrasyonunun en önemli problemlerinden bir tanesi ise membran kirliliğidir ve çalışmalar membran kirliliğini azaltacak yeni membran üretim malzemelerinin araştırılması ile devam etmektedir. Membran üretim malzemesi olarak organik ve inorganik maddeler kullanılmaktadır. Organik maddeler polimerlerden, inorganik maddeler ise seramik ve metallere oluşmaktadır. Polimerler, farklı malzemelerle karıştırılarak üretildiğinde filtrasyon açısından ve membran karakteristiklerinin iyileştirilmesi açısından olumlu sonuçlar elde edildiği yapılan çalışmalarla ispatlanmaktadır. Polimerlere eklenen malzemelerden bir tanesi de nanoselüloz ve türevleridir. Nanoselüloz ve türevleri kullanılarak üretilen membranlarda membranın hidrofilitesi artmakta dolayısıyla kirlenmesi gecikmektedir. Bununla birlikte membran akısı da artış göstermektedir. Araştırmalar nanoselüloz türevleri olan selüloz nanofiber ve kristal nanofiber ile üretilen membranların mekanik özelliklerinin de iyileştiğini göstermektedir.

Bu çalışmada, PVP içeren ve PVP içermeyen polietersülfon (PES) membranlara ağırlıkça %0,5 ve %1 CNF eklenmiş ve faz inversiyon yöntemiyle membranlar üretilmiştir. Üretilen membranların kimyasal yapısı, morfolojisi, kalınlığı, hidrofilitesi, porozitesi ve ortalama por boyutu karakterize edilmiştir. Membranların karakterizasyonunda FTIR, SEM, su tutma kapasitesi, temas açısı, su akısı analizleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlardan elde edilen veriler kullanılarak membranların ortalama por boyutu ve porozitesi hesaplanmıştır. Ayrıca membranların mekanik modellenmesi çalışmaları kapsamında her bir membran kombinasyonu için deneysel ve sayısal yöntemlerden yararlanılmıştır. Bu bağlamda deneysel yöntemlerden çekme deneyine başvurulmuş, sayısal yöntemlerden de Mori-Tanaka homojenizasyon metodu ve/veya sonlu elemanlar analizi uygulanmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. SURİYE’NİN SU KAYNAKLARI

Suriye, Orta Doğu ve Kuzey Afrika bölgesindeki çoğu ülke gibi mevcut su talebini karşılayamamaktadır ve durumun daha da kötüye gitmesi muhtemeldir. Savaş sonrası ekonomik kalkınma, yeniden yapılanma ve yüksek nüfus artış hızı ile suya olan talebin daha da artması beklenmektedir. İklim değişikliği nedeniyle değişen yağış düzenleri ve uluslararası paylaşılan su kaynaklarına nispeten yüksek bağımlılık, Suriye’de su kaynakları yönetiminin karşılaştığı zorluklar arasında yer almaktadır.

Suriye’nin büyük bir kısmı rakımı 200 ila 1000 metre arasında değişen çöl platolarından oluşmaktadır. Yağışların düşüklüğü, su kaynaklarının yetersiz olduğu anlamına gelir. Sanayileşme ile birlikte kırsal alanlardan hızlı insan akışının bir sonucu olarak, yeraltı suyu rezervuarlarının aşırı tüketimiyle birlikte kentsel alanlar su sıkıntısı çekmektedir. Suriyedeki toplam su kaynaklarının yaklaşık üçte biri ülke dışından gelmektedir. Dolayısıyla su kaynaklarının sürdürülebilir ve stratejik olarak planlanmış bir şekilde yönetimi gerekmektedir.

2.1.1. Yağmur Suyu

Suriye’de yağmur suyu diğer tüm su kaynaklarının kullanılabilirliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Suriye’de yıllık ortalama yağmur suyu 46 milyar metreküptür. Kurak yıllarda ise bu değer önemli ölçüde azalmaktadır. Ayrıca, yağışlar yer ve zaman bakımından eşit olmayan bir dağılıma sahiptir. Suriye, yıllık ortalama yağış miktarına göre beş bölgeye ayrılmıştır (Suriye Su Kaynakları Bakanlığı).

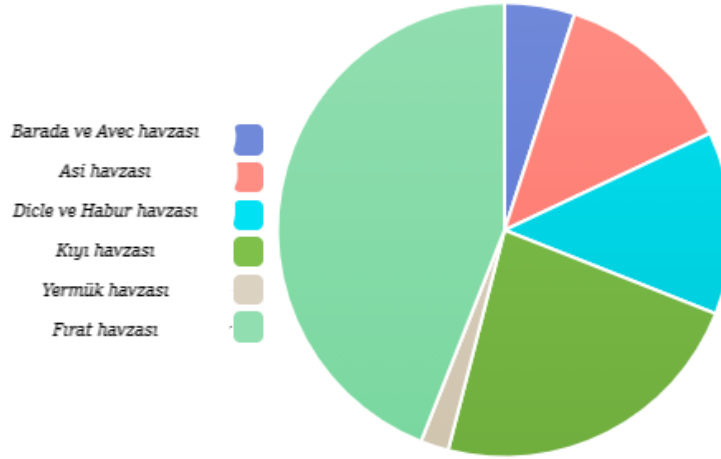
- Bölge 1: Yaklaşık 2,7 milyon hektarlık bir alanı kaplamakta ve yıllık ortalama 400 ile 650 mm arasında yağış almaktadır.
- Bölge 2: Yaklaşık 2,5 milyon hektarlık bir alana sahip olan bölgenin yıllık ortalama yağış miktarı 300 ila 400 mm arasındadır.
- Bölge 3: Yaklaşık 1,3 milyon hektarlık bir alana yayılan bölge, yıllık ortalama 300 ila 400 mm yağış almaktadır.

- Bölge 4: Yaklaşık 1,8 milyon hektar alana sahip olup yıllık ortalama 100 ile 200 mm arasında yağış almaktadır.
- Bölge 5: Yaklaşık 8,3 milyon hektarlık bir alanı kaplayan çöl bölgesinin ortalama yağışı 100 mm'den daha azdır.

Yağışların sadece %20'si içme suyu kaynaklarına katkıda bulunmaktadır. Suriye hidrolojik açıdan yedi havzaya bölünmüştür. Ortalama yüzey suyu kaynaklarının yaklaşık 10 milyar metreküp olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, sayısal değerler içilebilir yeraltı su kaynakların yaklaşık 6 milyar metreküp olduğunu göstermektedir (Mahmoud ve Sayegh, 2017; Mourad ve Berndtsson, 2012). Tablo 2.1 ve Şekil 2.1'de sırasıyla Suriye'nin su havzaları ve su havzalarında bulunan toplam su miktarı yer almaktadır.

Tablo 2.1: Suriyenin su havzaları (Suriye Su Müdürlüğü).

Su havzası	Yağış miktarı (milyon m ³)	Havza alanı (hektar)	Toplam mevcut ortalama su miktarı (milyon m ³)
Barada ve Avec Havzası	2297	8596	881
Asi Havzası	6603	21624	2246
El-Suhub Havzası	1930	70786	179
Dicle ve Habur Havzası	10691	21129	2207
Kıyı Havzası	8493	5086	4160
Yermük Havzası	6822	6721	332
Fırat Havzası	9800	51238	7933
Toplam	46636	185180	17938



Şekil 2.1: Suriye su havzalarında bulunan toplam su miktarı (Mahmoud ve Sayegh, 2017).

2.1.2. Yüzey Suları

Suriye'de 16 nehir ve bu nehirlerle ait kollar bulunmaktadır. Bu nehirlerden beşi (Fırat, Dicle, Asi, Yermük ve Büyük Güney Nehri) uluslararası paylaşımına sahiptir. Bu nehirler ve nehirlerin kolları, ülkedeki toplam düzenli yüzey suyu kaynaklarının yaklaşık %75'ini oluşturmaktadır. Bu su kaynaklarının %45'inden fazlası kullanılabilir. Ayrıca Suriyenin toplam yüzey suyu kaynakları (Dicle Nehir hariç) 10 milyar m³/yıl'dır. Suriye'de başlıca 9 büyük göl bulunmakta olup toplamda 1,174 km² alanı kaplamaktadır. Suriyedeki nehirler ve göllere ait bilgiler sırasıyla Tablo 2.2'de ve Tablo 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2.2: Suriye'deki nehirler (Suriye Su Müdürlüğü).

Nehir adı	Toplam uzunluğu (km)	Suriye topraklarındaki uzunluğu (km)	Ortalama debi (m ³ /sn)	En yüksek debi (m ³ /sn)	En düşük debi (m ³ /sn)
Fırat	2880	610	583	1474	77
Habur	477	402	2.09	60	0
Cağcağ	124	100	0.36	4	0
Belih	202	116	-	-	-
Sacur	122		0.79	4.18	0.03
Asi	485	366	4.8	7.4	3.3
Afrin	136	74	1.67	11.06	0
Kavik	202	155	5.13	8_08	3.62

Kuzey büyük	96	96	5.7	23.02	0.45
El-Sin	6	6	5	12.13	0.18
Barada	81	81	0.91	1_35	08
Avec	70	70	0.95	222	70
Yermük	60	48	1.73	1.8	1.4
Güney büyük	76	56	14.47	105.25	0.1
Sibrani	32	32	0.28	4.01	0
Ebu Kubeys	6	6	0.3	1.2	0.02
Toplam	5055	2245	627.18	1719.7	156.9

Tablo 2.3: Suriyedeki göller (Suriye Su Müdürlüğü).

Göl adı	Konumu	Alanı (km ²)
Esed	Sevra yakını	665
Cebul	Halep yakını	239
Tiştirin	Halep yakını	166
Katine	Humus yakını	61
Atibe	Şam yakını	11
Hatuniye	Haseke yakını	3
Mezirib	Dera yakını	1
Baas	Rakka yakını	27
Masada	Kunaytara yakını	1
Toplam		1174

2.1.3. Yeraltı Suları

Ülkenin birçok bölgesinde jeoloji araştırmalara göre yeraltı suları mevcuttur. Ancak bazı büyük rezervler (fosil sular) yenilenebilir değildir. Tarihsel ve gerçek veriler dayanarak neredeyse tüm bölgelerde yeraltı doğal suların kullanım oranının yeniden dolun oranını çok fazla aştığını göstermektedir. Başlıca yeraltı suyu rezervleri, Doğu Lübnan sıradağlarında (Kalamun Dağları) ve Alevi Dağları'nda bulunmaktadır. Bu sınır ötesi yer altı suyu rezervlerinden Ariye, Barada, Ancer-Şemsin ve Rasulayn gibi birkaç kaynak yer almaktadır. Yeraltı sistemini besleme süreci, dağlık alanlardaki yoğun yağışların karstik katmanlardan sızması sonucu meydana gelmektedir. Suriye'de fiili toplam yeraltı suyu akışının 1,33 km³/yıl olduğu ve bunun 1,20 km³'ünün Türkiye'den ve 0,13 km³'ünün ise Lübnan'dan (al-Dan Pınarı) geldiği

bilinmektedir. Suriye’den İsrail ve Ürdün’e akan yeraltı sularının ise sırasıyla 0,25 km³/yıl ve 0,09 km³/yıl olduğu tahmin edilmektedir.

2.1.4. Arıtılmış Atıksu

Ülkede faaliyette olan 26 adet arıtma tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerin toplam kapasitesi 821.000 m³/gün veya 299 milyon m³/yıl’dır. Büyük şehirlerde sadece dört merkezi atıksu arıtma tesisi bulunmaktadır. Bunlar: Şam, Hama, Humus ve Halep atıksu arıtma tesisleridir. Diğer 22 atıksu arıtma tesisi ise merkezlerde yer almamaktadır. Günlük üretim kapasiteleri 400 ile 10.000 m³ arasında değişmektedir. Ancak, çoğu atık su arıtma tesisi tam olarak işlevsel değildir. Büyük atık su arıtma tesislerinden yılda sadece 8 milyon m³ arıtılmış atık su sulama amaçlı kullanılmaktadır. Arıtılmış atık su kullanımı, Suriye'deki toplam su talebinin %3'ünü karşılama kapasitesine sahiptir. Suriye’de arıtılmış atık su kullanımına ilişkin bilgiler Tablo 2.4’te verilmiştir.

Tablo 2.4: Suriye'de arıtılmış atık su kullanımı (Suriye Su Müdürlüğü).

Vilayet	Atıksu arıtma tesisi sayısı	Arıtılan su miktarı (m ³ /gün)
Dera	2	475
Humus	5	10490
Hama	2	15000
Halep	1	371520
Lazkiye	4	2100
Tartus	2	1000
Rakka	5	2500
Haseke	1	5000
Şam ve kırsalı	4	413300
Toplam	26	821385

2.2. SURİYE’DE SU KALİTESİ

2.2.1. Fırat Nehri

Fırat Nehri, sulama mevsimi boyunca sulama suyu kullanımı nedeniyle yüksek tuzluluk sorununa sahiptir. Tuzluluk, Türkiye sınırındaki Cerablus'ta 400 mS/cm'den Irak sınırındaki Bukemal'da 1000 mS/cm'ye yükselmektedir. Yüksek tuzluluk, özellikle kuraklık dönemlerinde

büyük bir tehdit oluşturmakta olup toprağın tuzlanmasına ve mahsul üretiminin azalmasına yol açmaktadır. Deir ez-Zor gibi kentsel alanlardan gelen kanalizasyon atıklarının bir sonucu olarak bazen bakteriyel kirlenme meydana gelmektedir. Ancak Baas Barajı, Dena'dan gelen kanalizasyon atığına bağlı olarak bakteriyel kontaminasyon göstermektedir.

2.2.2. El-Cebul Gölü

Bu doğal rezerv, çevredeki tarım alanları ve besin maddelerinden gelen atık su ve pestisitlerden kaynaklanan kirlilik nedeniyle tehdit altındadır. Fırat'ın bir kolu olan Sajur Nehri, yüksek düzeyde biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve amonyak konsantrasyonuna sahiptir.

Üzüm bağları üzerindeki Kavik nehri ise Halep'ten gelen tabakhane ve kanalizasyon atıklarından kaynaklanan kirlilik nedeniyle standartların üzerindeki seviyelerde krom içermektedir. Bu durum Halep'te içme suyunu tehdit etmektedir. Sabha bölgesindeki sulama ise, Kavik nehrinden gelen yüksek oranda kirli suyun kullanılmasının bir sonucu olarak halk sağlığına yönelik bir tehdit oluşturmaktadır.

2.2.3. Dicle Nehri

Dicle Nehri'nin karşı karşıya olduğu en büyük kirlilik sorunu, rezervlerinin artırılmamış kanalizasyon suyuyla kirlenmesidir. Bu durum özellikle, Suriye'nin en kuzey doğusundaki Haseke'den gelen kanalizasyon ve taban petrol sahasındaki petrol arıtımı nedeniyle kirlenen Esed gölü için geçerlidir. Genel olarak Dicle nehri üzerindeki diğer rezervlerdeki su kalitesi, sulama ve içme suyu tüketimine uygundur. Bununla birlikte sulama mevsiminde yeraltı su kaynaklarının tuzluluk seviyelerinde de artış yaşanmaktadır.

2.2.4. Kıyı Havzası

Kıyı havzasının su kaynakları içme suyu ve diğer kullanımlar için yeterli kaliteye sahiptir. Bazen yüzey suları yüksek düzeyde askıda katı madde, nitrat, amonyak ve Escherichia coli bakterisi içerebilir. Ancak bunların çoğu sulama için kullanılmaktadır. Özellikle Tartus ve Difa'da zeytin işleme tesislerinden çıkan atıklar yeraltı sularını ve kaynakları kirletmektedir ve bu durum içme suyu kaynakları için tehdit oluşturmaktadır. Bazı derin kuyular da tuz girişi nedeniyle yüksek düzeyde tuzluluk göstermektedir. Ayrıca bazı kıyı rezervleri yüksek düzeyde besi maddesi içerir. Birçok plaj ise, kanalizasyon atıklarından kaynaklanan mikrobiyal kontaminasyon tehdidi altındadır.

2.2.5. Badiye

Sulama suyu akışı ve yüksek buharlaşma oranı nedeniyle yeraltı suyu bazı bölgelerde oldukça tuzludur.

2.2.6. Asi Nehri

Asi Nehri'nin yatağındaki bölge yüksek askıdaki katı madde, nitrat ve BOİ'ye bağlı olarak su kalitesi standartların altındadır. Bunun nedeni nüfus merkezlerinin yanı sıra yoğun tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerdir. Humus'taki gübre fabrikası ve birçok şeker rafinerisi bu endüstriyel faaliyetlere örnek verilebilir. Sonuç olarak, yüksek kirlilik seviyeleri nedeniyle Asi Nehri yatağındaki bölgedeki içme suyu kaynakları risk altındadır.

2.2.7. Katine Gölü

Katine Gölü'nde öne çıkan kirletici parametreler nitrat, fosfat ve endüstriyel atıklar nedeniyle mevcut olan ağır metallerlerdir. Katine Gölü'nde yaşayan canlılar tehlike altında olmakla birlikte bölgedeki yeraltı suyu kalitesi halen tarım sektöründe kullanıma uygundur.

2.2.8. Barada ve Avec Nehirleri

Barada nehri yatağında kentsel ve kırsal alanlardaki evsel atık su, standarttan daha yüksek BOİ seviyelerine neden olmaktadır. Avec nehri ise Barada nehrinden biraz daha iyi bir su kalitesine sahiptir. Kaynaklara ve yeraltı sularına kanalizasyon karışması nedeniyle yüksek seviyelerde Escherichia coli bakterisi bulunmaktadır. İçme suyu için birçok kuyunun kullanıldığı Guta ve Şam kırsalında, nitrat konsantrasyonları 120-200 mg/L arasında değişmektedir. Bu konsantrasyon değeri, Dünya Sağlık Örgütü'nün bildirdiği standartın dört katıdır. Yüzey sularında 5 mg/L'ye ulaşan yüksek krom konsantrasyonları ise, Şam şehri çevresindeki tabaklama endüstrisinden çıkan atıkların sonucudur. Bu durum, havzadaki içme suyu kaynağı için tehdit oluşturmaktadır.

2.2.9. Yeraltı Suyu Kalitesi

Avec havzasındaki kuyu ve kaynak suları, kanalizasyon suyunun karışması nedeniyle bakteriyolojik olarak kirlenmiştir. Guta'daki bazı kuyulardaki nitrat konsantrasyonu, içme suyu için belirtilen limitleri aşmaktadır. Kıyı bölgesinde içme suyu amaçlı kullanılan kuyular, kanalizasyon karışımı ve gübre kullanımı nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda nitrat ve amonyak ile kirlenmiş durumdadır. Ayrıca, deniz suyunun tatlı yeraltı suyu akiferlerine girmesi nedeniyle bazı kuyularda su tuzluluğu da yüksektir.

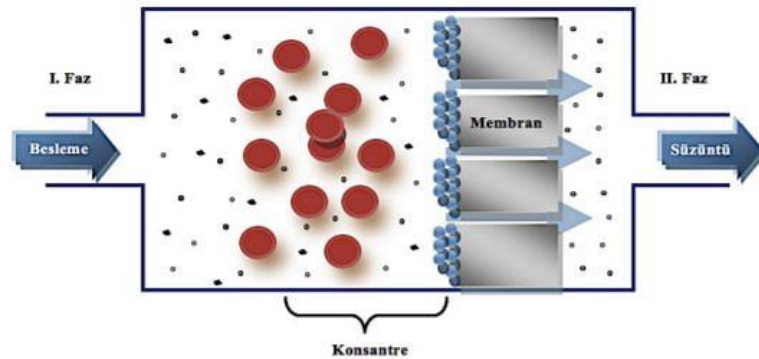
2.2.10. Kanalizasyon Şebekesi ve Atıksu Arıtma

Mevcut su kalitesi verileri, ülke genelinde tüm büyük yerleşim bölgelerinin yakınlarında yeraltı ve yüzey sularının evsel ve endüstriyel atıklarla kirlenmesi durumunun söz konusu olduğunu açıkça göstermektedir. 2011 yılında kentsel nüfusun yaklaşık %89'u ve kırsal nüfusun %69'u kanalizasyon şebekesine bağlıken, kentsel nüfusun sadece %71'i ve kırsal nüfusun sadece %7'si atık su arıtma tesislerine bağlı bulunmuştur.

2.3. MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

Membran teknolojisi, son 30 yılda önemli bir ayırma teknolojisi haline gelmiştir. Tüketici su kalitesi için düzenleyici kısıtlamalarda ve estetik kriterlerde devam eden ilerlemeler, araştırmacıları yeni teknolojiler aramaya itmiştir. Bu teknolojiye, membranlar çeşitli uygulamalarda ayırma işlemlerinde filtre olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, iyon değiştiriciler ve kum filtreleri gibi ilgili teknolojilere etkili alternatifler sağlar (Basile & Nunes, 2011). Başlıca kullanım alanları, su filtrasyonu (tuzdan arındırma dahil) ve arıtma (yeraltı suyu ve atık su dahil), proses suyu temini, zehirli son ürünlerin ayrılması, değerli metallerin geri kazanımı ile yiyecek ve içecek ve biyoteknoloji gibi endüstrilerdir (Acarer, 2020; Basile & Nunes, 2011). Diyaliz gibi tıbbi kullanım alanları da vardır (Basile & Nunes, 2011).

Membran; basınç farkı, sıcaklık farkı, konsantrasyon farkı veya elektriksel potansiyel farkı varlığında sudan belirli türlerin ayrılmasını sağlayan yarı geçirgen bir bariyer olarak tanımlanabilir (Mulder, 1996). Membran filtrasyonuna ait genel gösterim Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Membran filtrasyonu (Şengül, 2014).

1. faz besleme (feed) fazı olarak adlandırılır. Membrandan filtre edilerek arıtmak istenen su, besleme fazını temsil eder. Membrandan geçen ve nispeten arıtılmış su ise süzüntü (permeat) olarak adlandırılır. Membrandan geçemeyen kısım ise konsantre (konsantrat) olarak adlandırılır. Membran proseslerinde ayırma işlemi, membranın fiziksel ve kimyasal özellikleriyle belirlenir. Basınç farkı, konsantrasyon farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya bunların kombinasyonlarıyla ortaya çıkan itici kuvvetler sayesinde membranlarda ayırma işlemi gerçekleştirilir. Bir başka deyişle, besleme fazındaki bir bileşen yukarıda belirtilen dört sürücü kuvvetten birinin veya bunların birkaçının kombinasyonunun etkisiyle membranın öteki tarafına diğer bileşenlerden daha kolay geçer. Membrandan geçemeyen kısım (konsantrat) derişik bir çözelti iken, membrandan geçen kısım (permeat, süzüntü) büyük ölçüde temiz sudan oluşur (Eren, 2006).

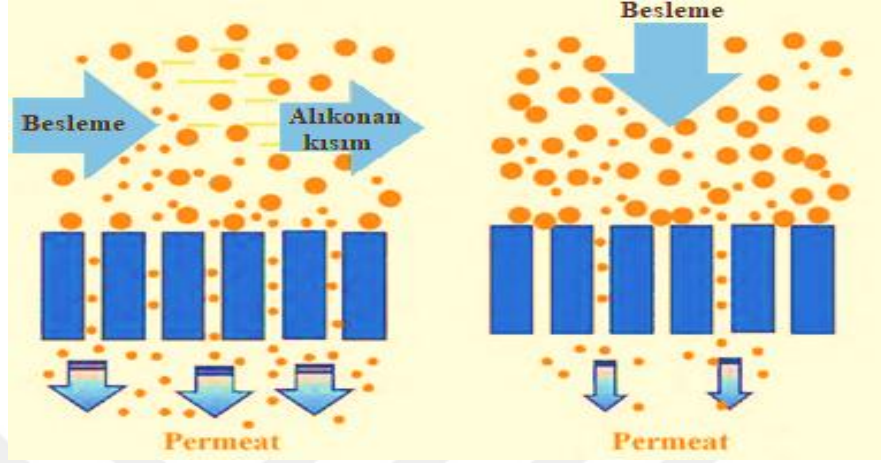
2.4. MEMBRAN FİLTASYON TEKNİKLERİ

Membran filtrasyonunda dikey akışlı (dead-end filtrasyon) ve çapraz akışlı (cross-flow) olmak üzere iki filtrasyon tekniğı bulunmaktadır. Membran filtrasyonunda kullanılan tekniklere ait gösterim Şekil 2.3'te verilmiştir. Dikey akışlı filtrasyon tekniğinde, besleme akımı membranın yüzeyinde dik olarak geçirilir. Membrandan geçemeyen partiküler ve çözünmüş kısım membran yüzeyinde birikir ve permeat kısmından ayrılır. Dikey akışlı filtrasyon tekniğı genel olarak katı madde içeriğı %0,1'den daha az olan ve 0,1-10 µm boyut aralığında partikül madde içeren sıvıların ayırımında kullanılan mikrofiltrasyon membranlarında tercih edilir (Scott, 1995).

Çapraz akış filtrasyonunda “çapraz akış” terimi, membran yüzeyine paralel akan sıvıyı ifade eder. Çapraz akışlı filtrasyonun dikey akışlı filtrasyondan farkı, çapraz akışlı filtrasyon tekniğinde besleme ve permeattan farklı olarak filtrelenmemiş (alıkonulan) bir kısım olmasıdır. Filtre edilemeyen kısım sisteme belirli bir hızda geri devretilir. Çapraz akışlı filtrasyon tekniğinin besleme suyundaki katı içeriğı %0,5'ten daha büyük olduğu durumlarda kullanılması daha uygundur (Bhave, 2014).

Dikey akış ve çapraz akış tekniğı birbiriyle kıyaslandığında, dikey akışlı filtrasyon tekniğinde zamanla membran yüzeyinde birikim giderek artar ve süzüntü akısı azalır. Basınç ve/veya akı sınır değerlerine ulaşıldığında, membranların temizlenmesi veya başka bir membran ile değiştirilmesi gerekir. Çapraz akış filtrasyonunda ise, sistemde geri devreden kısmın varlığı

membran yüzeyinde kirlenici birikimini azaltır. Dolayısıyla membranın çabuk tıkanması nispeten engellenir ve membranın daha uzun süre kesintisiz olarak kullanılması sağlanır (Bhave, 2014).



Şekil 2.3: Membran filtrasyon teknikleri.

2.5. MALZEME TÜRÜNE GÖRE MEMBRANLAR

Membran proseslerinde membran tıkanması nedeniyle filtrasyon sırasında akı azalması en büyük sorundur. Bundan dolayı, membran malzemesi seçilirken arıtılacak suyun özelliklerine uygun olarak kolay temizlenebilir ve yeniden kullanılabilir membran türleri tercih edilmelidir. Malzeme türüne göre membranlar polimerik ve inorganik membranlar olarak ikiye ayrılmaktadır. (Saleh ve Gupta, 2016).

2.5.1. Organik Membranlar

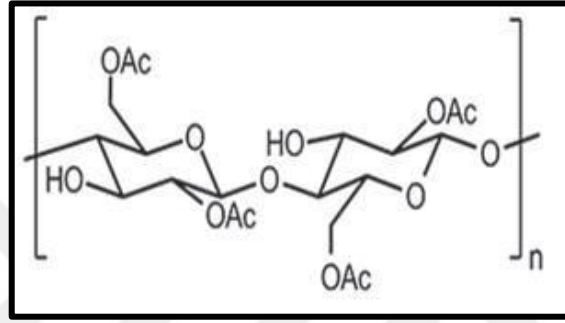
Endüstriyel membran proseslerin çoğu, doğal veya sentetik polimerlerden yapılmıştır. Membran üretiminde temel olarak birçok polimerik materyal kullanılabilirse de arıtılacak suyun özelliklerine uygun olacak şekilde polimerin fiziksel ve/veya kimyasal özellikleri polimer seçiminde dikkate alınır (Aslan, 2016).

1960-1970 yılları arasındaki dönemde, polimerik membranlar ayırma teknolojilerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu dönemde membranlar en fazla tuzsuzlaştırma (desalinasyon) uygulamalarında kullanılmış olmakla beraber en fazla tercih edilen polimerik membran selüloz asetat (CA) olmuştur.

Selüloz asetat (CA), Polietersülfon (PES), Polisülfon (PSf), Poliviniliden florür (PVDF), Poliakrilonitril (PAN), Poliamid (PA) gibi polimerler üstün özellikleri nedeniyle polimerik su

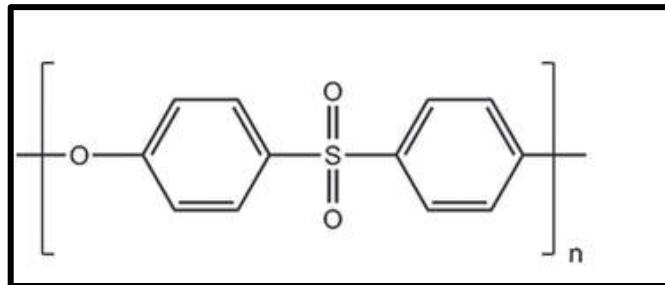
arıtım membranlarının hazırlanması yaygın olarak kullanılan polimerlerdir. Her bir polimere ait özellikler ve polimerlerin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.

Selüloz asetat (CA) membranlar: Selüloz ve sülüloz türevlerinden yapılırlar. Bu tür membranların maliyetleri diğer membranlara kıyasla oldukça düşük olduğundan yaygın olarak kullanılırlar. Üretimleri kolaydır. Ancak bu tür membranlar yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun değildir. Bu tür membranların kullanılması için uygun pH değeri 3-8 aralığıdır. Selüloz asetata ait kimyasal formül Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



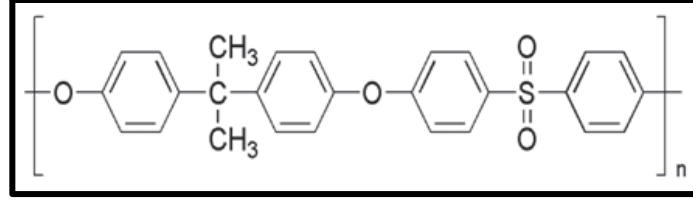
Şekil 2.4: CA kimyasal formülü (Aslan, 2016).

Polietersülfon (PES) membranlar: Bu tür membranlar düşük maliyetleri, yüksek performansları ve modifikasyon çalışmalarına uygunlukları sebebiyle yaygın olarak tercih edilen membranlardır. PES polimerinden üretilen membranlar yüksek sıcaklıklarda ve geniş pH aralıklarında kullanılabilirler. Kimyasallara karşı dirençleri yüksektir. Ancak, bu tür membranların en büyük dezavantajı hidrofobik olmaları nedeniyle kirlenmeye karşı eğilimlerinin yüksek olmasıdır. Öte yandan, modifiye edilmeye uygun olmalarından dolayı kirlenmeye karşı eğilim dezavantajının üstesinden modifikasyon uygulamalarıyla gelinebilir. Polietersülfona ait kimyasal formül Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



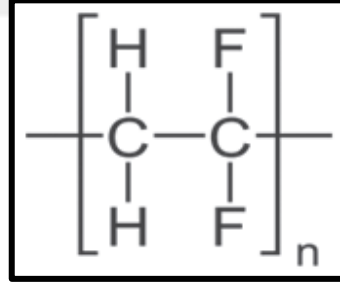
Şekil 2.5: PES kimyasal formülü (Aslan, 2016).

Polisülfon (PSf) membranlar: Bu tür membranlar geniş sıcaklık ve geniş pH aralığında kullanılabilirler. Üretimleri kolaydır. Diğer membranlarla karşılaştırıldığında aşındırıcı kimyasal maddelere karşı dirençleri yüksektir. Ancak, CA ve PA gibi bazı polimerik membranlara kıyasla daha düşük hidrofilik özelliğe sahiptirler. Polisülfona ait kimyasal formül Şekil 2.6’da gösterilmektedir.



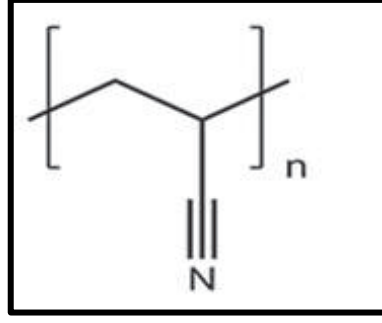
Şekil 2.6: PSf kimyasal formülü (Aslan, 2016).

Polivinilidenflorür (PVDF) membranlar: Hidrofobik özellik gösterirler. PVDF polimerinden üretilen membranlar aşındırıcı kimyasallara karşı dirençlidir. Yüksek termal kararlılığa sahip olmaları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kullanımları uygundur. Bu tür membranların mekanik özellikleri oldukça iyidir. Poliviniliden florüre ait kimyasal formül Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7: PVDF kimyasal formülü (Aslan, 2016).

Poliakrilonitril (PAN) membranlar: Yaygın kullanılan bir polimerdir. Az hidrofobiktir. Esneklik ve hidrofobik özelliğini arttırmak için vinil asetat veya methakrilat gibi bir komonomer ilave edilerek imal edilirler. Poliakrilonitrile ait kimyasal formül Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8: PAN kimyasal formülü (Aslan, 2016).

Tablo 2.5'te polimerik membran malzemeleri ve özellikleri ve Tablo 2.6'da polimerik materyallerin membran proses tiplerindeki uygulamaları gösterilmiştir.

Tablo 2.5: Polimerik membran malzemeleri ve özellikleri (Aslan, 2016).

Membran Materyali	Karakteristikleri
Polipropilen (PP)	Düşük kimyasal ve sınırlı pH direnci İyi mekanik direnç ve geçirgenlik Kimyasallara karşı düşük oksidant toleransı
Polietilen (PE)	Hidrofobiklik ve düşük kimyasal direnç MF için uygun Oksidantlara karşı tolerans ve geniş pH aralığı (1-12) Yağ ve greslere karşı direnç gösterme Organik solventlere karşı dayanıksızlık
Polietersülfon (PES)	En iyi uygulaması UF ve polimer harmanlama
Polisülfon (PSf)	Geniş pH aralığında (1-13) kullanıma uygun ve oksidantlara karşı dirençli

	Solvent ve aşındırıcı kimyasallara karşı üstün direnç
	Hidrofobik
	Hidrofilik özelliklerinin modifikasyonu kolay
	Kimyasal modifiyeleri zor
	MF için kullanımı yaygın
	Esnek
	Orta sıcaklıklarda (30-45 °C) işletmeye uygun
Polivinilidin florür (PVDF)	
	Hidrofilik ve selüloz asetat içerir
	Düşük sıcaklık (<35 °C) ve pH larda (4-8) işletmeye uygun
Selüloz türevleri (CD)	
	Oksidantlara karşı orta derece tolerans
	Bakterileri kolayca bağlama
	Düşük mekanik ve kimyasal direnç
	Orta derece sıcaklık ve pH larda (3-9) işletme
	Düşük membran kirlenmelerinde hidrofilik
Poliakrilonitril (PAN)	
	Kimyasal ve asitlere karşı orta derece direnç

Tablo 2.6: Polimerik materyallerin membran proses tiplerindeki uygulamaları (Aslan, 2016).

Materyal	Proses Tipi					
	MF	UF	NF/RO	GS	PV	MD
Selüloz asetat	*	*	*	*	*	

Selüloz ester	*				
Selüloz nitrat	*				
Polivinil alkol	*				
Polivinil klorür	*				
Poliakrilonitril		*			*
PVC kopolimer	*				
Arotmatik poliamid	*	*	*		
Alifatik poliamid	*	*			
Poliamid	*	*	*	*	
Polisülfon	*	*			
Polietereterketon (PEEK)	*	*		*	
Polikarbonat	*	*			
Polyester	*				
Polipropilen	*			*	*
Polietilen	*			*	*
Politetrafloroetilen(PTFE)	*	*		*	
Polivinilidenflorür (PVDF)	*	*		*	*
Polidimetilsiloksan (PDMS)				*	*

2.5.2. İnorganik Membranlar

İnorganik membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) yapılarda bulunurlar. Mikro gözenekli yapıda bulunan inorganik membranlar kristal seramik ve amorf membranları kapsar. Gözeneksiz yapıda bulunan inorganik membranlar metal ve polikristal seramikten üretilirler (Fried, 2003; Xu, 2005).

Seramik membranlar alüminyum oksit (Al_2O_3), zirkonyum oksit (ZrO_2), titanyum oksit (TiO_2) ve silikon oksitler (SiO_2) ve gibi inorganik malzemelerden veya bunların kombinasyonlarıyla hazırlanırlar. Seramik membranlar yüksek mekanik, termal ve kimyasal dirence sahiptirler. Bu nedenle bu tip membranlar özellikle solvent direnci ve termal stabilitenin gerekli olduğu MF ve UF uygulamalarında tercih edilirler. Dayanıklı olmaları nedeniyle uzun ömürlüdürler. Genellikle gaz ayırma ve üretme proseslerinde seramik membranlar kullanılmaktadır.

Seramik membranların özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- Gözenek çapı dağılımları düzgündür.
- Yüksek sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Bu tür membranlar 350 °C sıcaklığa kadar dayanabilmektedir.
- Kimyasal dayanımları oldukça yüksektir. HF ve H_3PO_4 dışında birçok kimyasala inert davranış sergilemektedirler.
- Geniş pH aralıklarında çalışabilmektedir. Bu tür membranlar ile pH 1-13 aralığında uzun süreli çalışılabilmektedir.
- Biyolojik bozunmalara karşı dayanıklıdır.

İnorganik membranlar polimerik membrana göre daha maliyetlidir. Öte yandan inorganik membranların kararlı gözenek yapısı, yüksek mekanik kararlılığı, uzun kullanım ömrü, aşındırıcı kimyasallara karşı yüksek dayanımı gibi üstün özellikleri avantajları arasındadır (Aslan, 2016; Childress et al., 2005; Koyuncu, 2018). İnorganik membranların dezavantajları olarak yüksek maliyetleri, üretim proseslerindeki zorluklar, polimerik membranlara göre daha ağır olmaları ve daha fazla yer kaplamaları sayılabilir (Aslan, 2016). Tablo 2.7’de inorganik membranların polimer membranlara göre avantaj ve dezavantajları verilmektedir.

Tablo 2.7: İnorganik membranların polimerik membranlara göre avantajları ve dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Yüksek sıcaklıklarda uzun süreli dayanıklılık	Yüksek maliyet
Ağır çevre koşullarına dayanıklılık (Kimyasal ayrışma, pH ve diğer koşullar gibi)	Kırılganlık

Yüksek basınca karşı dayanıklılık	Modül hacmine oranla düşük membran yüzey alanı
Mikrobiyolojik bozunmalara karşı dayanıklılık	Geniş çaplı mikro gözenekli membranlarda yüksek seçiciliği sağlamanın zorluğu
Kirlenmeden sonra kolay temizlenebilme	Düşük akı
Kolay katalitik aktiflik	Yüksek kirlenme ve tıkanma

2.5.3. Nanokompozit Membranlar

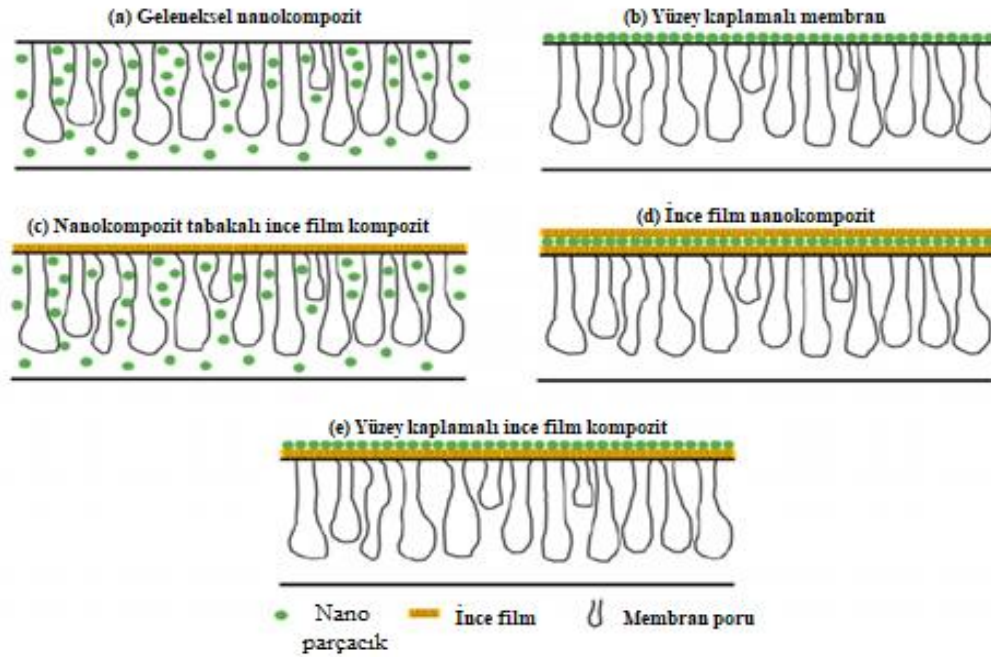
Nanokompozit membranlar polimerik matris içine nanometre boyutundaki malzemenin katılmasıyla oluşan membranlardır. Nanokompozit membran üretiminde amaç polimerin özelliklerinin yanı sıra nanomalzemenin üstün özelliklerinden de faydalanmaktır. Nanomalzemeler membran döküm çözeltisine karıştırılabileceği gibi membran yüzeyine de kaplanabilirler (Rehan et al., 2020; Ursino et al., 2018).

Nanokompozit membran yapılarına ait görünüm Şekil 2.9’da verilmiştir. Nanokompozit membranlar nanomalzemelerin membran içerisindeki yerine ve membran yapısına göre aşağıdaki şekilde dört grupta sınıflandırılırlar;

- Geleneksel nanokompozit
- İnce film nanokompozit (TFN)
- Nanokompozit alt tabakalı ince film kompozit (TFC)
- Nanokompozit yüzeyli kompozit (Subasi & Cicek, 2017).

Nanomalzemelerin membran matrisi içerisine katkısıyla veya membran yüzeyine kaplanması ile elde edilen nanokompozit polimerik membranların geçirgenliğinin, seçiciliğinin, kirlenmeye karşı direncinin artırılması gibi performansa yönelik iyileştirmeler sağlanabilir. Bu gelişmelere ek olarak, membranın kimyasal, termal ve mekanik mukavemetinde de iyileşmeler sağlanabilir (Ursino et al., 2018).

Nanokompozit su arıtım membranlarının hazırlanması çinko oksit, bakır oksit, silisyum dioksit, titanyum dioksit, demir oksitler, karbon nanotüpler, grafen oksit, gümüş nanoparçacıkları gibi pek çok nanomalzeme kullanılabilir (Ursino et al., 2018).



Şekil 2.9: Nanokompozit membran yapıları (Wen et al., 2019).

2.6. BASINÇ SÜRÜCÜLÜ MEMBRANLAR

Günümüzde en çok tercih edilen ve kullanımı giderek daha da yaygınlaşan membranlar sürücü kuvveti basınç olan membranlardır. Basınç sürücülü membranlar mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (TO) olmak üzere dört sınıfa ayrılır.

2.6.1. Mikrofiltrasyon Membranları

Mikrofiltrasyon (MF) membranları por boyutu 0,1-10 μm aralığında olan membranlardır (Aslan, 2016). MF membranları diğer basınç sürücülü membranlara göre daha düşük basınçta (<2 bar) işletilirler. Bu sebeple, bu tür membranlarda enerji tüketimi diğer membranlara göre daha azdır. MF uygulamalarında, membranın por çapından daha büyük olan maddeler membranın yüzeyinde tutulur ve membrandan geçemez. Sulardan askıda katı madde (AKM), koloidal madde, bulanıklık, bakteri, alg, organik madde gideriminde ve yağ/su karışımının ayrılmasında kullanılır (Aslan, 2016; Pal et al., 2020; Saleh & Gupta, 2016). Gıda, meşrubat, alkol ve ilaç endüstrisinde MF membranlarının kullanıldığı endüstriler arasındadır. Arıtım yöntemlerinin dışında, MF membranları diğer basınç sürücülü membranlardan önce (UF, NF, TO) ön arıtım amacıyla da tercih edilir (Aslan, 2016; Çakmakçı, 2012; Koyuncu, 2001; Zaidi et al., 1992).

2.6.2. Ultrafiltrasyon Membranları

Ultrafiltrasyon (UF) membranları 1–100 nm aralığında por boyutunda olan 1-10 bar basınç aralığında işletilen membranlardır. UF membranları moleküler ağırlık ayırma sınırları (MWCO) ile karakterize edilirler. Sudan moleküler ağırlıkları 1000 Dalton'dan (Da) büyük olan maddelerin gideriminde kullanılırlar (Aslan, 2016; Moslehyani et al., 2018).

UF membranları sulardan askıda katı maddelerin, kolloidal maddelerin, bakterilerin ve virüslerin gideriminde kullanılır. Bu tür membranlar belirli moleküler ağırlığa sahip değerli maddelerin geri kazanımında da kullanılır (Aslan, 2016; Çakmakçı, 2012; Koyuncu, 2018). Nanofiltrasyon ve ters ozmoz membranların önce UF membranları kirlenme yükünü hafifletmek amacıyla bir ön arıtım olarak kullanılabilir. UF membranların yaygın olarak kullanıldığı endüstriler arasında tekstil, deri, kağıt, kimya endüstrileri bulunmaktadır. Genellikle UF membranlarında PSf, PES, PVDF, PA gibi polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır (Koyuncu, 2018).

2.6.3. Nanofiltrasyon Membranları

Nanofiltrasyon (NF) membranları UF ve TO membranları arasında bulunan membranlardır. NF membranlarının por çapları genel olarak 0,5-2 nm aralığındadır. MWCO değerleri ise genel olarak 50-500 g/mol aralığındadır. NF membranlarının diğer membran proseslerden önemli bir farkı yüzeylerinin hafif yüklü olmasıdır. Bu etki, farklı değerliklere sahip iyonların ayrılmasında kullanılabilir. NF membranların işletimi için ihtiyaç duyulan basınç değeri 3-15 bar aralığındadır (Fane et al., 2011). NF membranları sulardan çok değerlikli iyonların tutulmasında, düşük moleküler ağırlıklı organik maddelerin gideriminde, pestisitlerin gideriminde, mikrokirleticilerin gideriminde kullanılabilir. Ayrıca, NF membranlarının TO membranlarından önce kullanılarak TO membranlarının kirlenmesini önleyebilir. Bu sebeple, deniz suyunun tuzsuzlaştırılmasında kullanılan TO membranlarından önce NF membranları kullanılabilir.

2.6.4. Ters Ozmoz Membranları

Ters ozmoz (TO) membranlarının por boyutu 0,1-1 nm aralığında değişim gösterir. TO uygulamalarında suyun membrandan geçişine izin veren ancak tuzun geçişine engel olan membranlar kullanılır (Baker, 2000). TO membranı için ideal tuz giderimi %99'dan fazladır (Warsinger et al., 2018; Zirehpour & Rahimpour, 2016). TO membranlarında taşıma mekanizması MF, UF gibi poröz membranlarda olduğu gibi eleme mekanizmasına değil

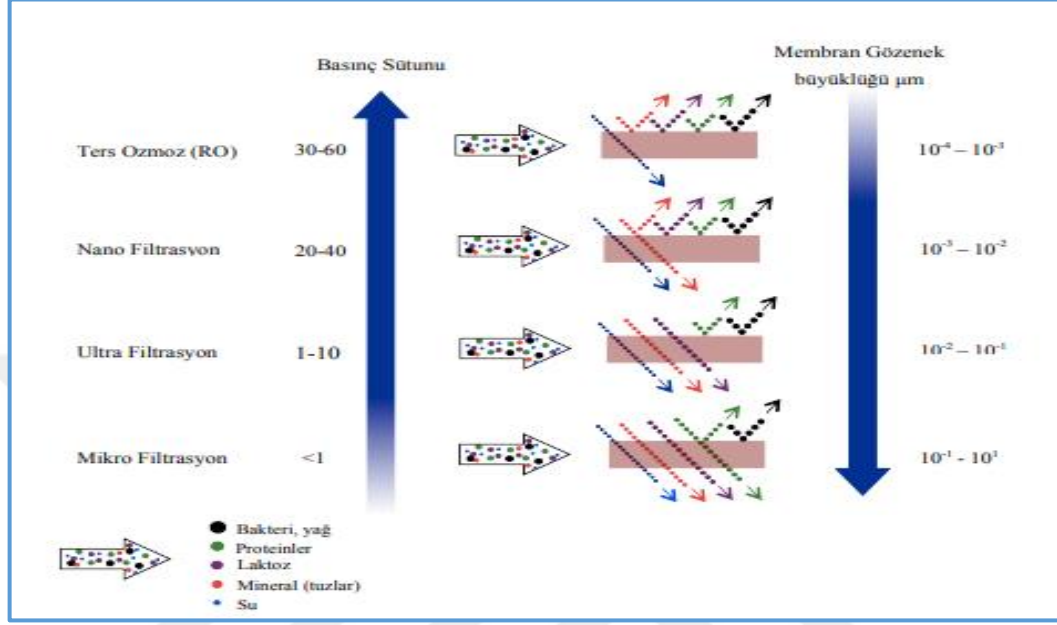
çözünme-difüzyon mekanizmasına dayanır (Koyuncu, 2018). TO membranları yoğun (dense) membranlardır. Membran yüzeyinin oldukça yoğun olması nedeniyle bu membranlardan suyun geçişi için yüksek basınç uygulamaları gerekir. Dolayısıyla, diğer basınç sürücülü membranlara kıyasla en yüksek enerji tüketimi TO membranlarında gerçekleşir. Deniz suyunun desalinasyonunda kullanılan TO membranları 40-75 bar basınç uygulaması gerektirir (Zirehpour & Rahimpour, 2016).

Basınç sürücülü membranlara ait özellikler Tablo 2.8’de ve basınç sürücülü membranların giderdiği maddeler Şekil 2.10’da verilmiştir.

Tablo 2.8: Basınç sürücülü membranlara ait özellikler (Ezugbe & Rathilal, 2020; Jørgen Wagner & Sc Chem Eng, 2001).

	MWCO (kDa)	Tutma boyutu (μm)	Basınç (bar)	Membran materyali	Membran tarafından alıkonan maddeler
MF	100-500	10^{-1} -10	1-3	Seramik, PP, PS, CA	Bakteri, yağ ve gres, kolloidler, organikler ve mikropartiküller
UF	20-150	10^{-3} -1	2-5	Seramik, PS, PVDF, CA, İnce film	Proteinler, pigmentler, yağlar, şekerler, mikropartiküller
NF	2-20	10^{-3} - 10^{-2}	5-15	Selüloz asetat, İnce film	Pigmentler, sülfatlar, iki değerlikli katyonlar ve anyonlar, laktoz, süktroz, sodyum klorür

TO	0.2-2	10^{-4} - 10^{-3}	15-75	Selüloz asetat, İnce film	Tek değerlikli iyonlar dahil tüm kirleticiler
----	-------	-----------------------	-------	------------------------------	--



Şekil 2.10: Basınç sürücülü membranların giderdiği maddeler (Wu & Imai, 2012).

2.7. MEMBRAN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Membranların hazırlanması amacıyla birçok yöntem kullanılmaktadır. Sinterleme, gerdirme, boşluk oluşturma (track-etching) ve kalıp filtreleme (template leaching) bu yöntemlerden bazılarıdır. Fakat gözenekli membranların hazırlanması ve uygun maliyeti sebebiyle faz dönüşüm yöntemi en yaygın olanıdır.

2.7.1. İzotropik Membran Üretim Yöntemleri

2.7.1.1. Sinterleme

Sinterleme organik ve inorganik malzemelerin kullanımıyla porlu membranların üretimini sağlamaktadır. Yöntem, bir çapta parçacık içeren toz halindeki polimerlerin levha ya da film halinde preslenerek erime noktasının hemen altındaki bir sıcaklıkta sinterlenmesine dayanır. Yüksek basınç ve sıcaklığın hakim olduğu koşullarda çözücü içerisinde çözünmeyen malzemeye film oluşacak biçimde baskı uygulandığından termal ve kimyasal dirençli membranların üretilmesi için uygun bir yöntemdir. Sinterleme ile 0,1 mikrondan daha büyük por çapına sahip membranlar üretilir (Acarer, 2020; Wienk, 2013).

2.7.1.2. Gerdirme (Stretching)

İstenilen özellikte bir gözenekli membran elde etmek için gerçekleştirilmesi gereken germe yönteminde dört ardışık aşama vardır. Birincisi, istenen katmanlı morfolojiyi içeren bir öncü film yaratmaktır; bu, eriyik ekstrüzyon yoluyla elde edilebilir. İkincisi, kristal yapıyı iyileştirmek için öncü filmin yüksek sıcaklıklarda tavlanmasıdır. Üçüncüsü soğuk gerdirme, genellikle oda sıcaklığında lamellerin ayrılmasıyla gözenekler oluşturmak için sıcak gerdirmeden önce gözenekleri büyütmek için sıcaklığı yükseltir. Son aşama ise, boyutsal kararlılığı korumak ve büzülmeyi önlemek için zarı ısıyla sabitlemektir (Komaladewi et al., 2018).

2.7.1.3. Boşluk Oluşturma (Track Etching)

Polimerik film, bir ışıınım kaynağının alt kısmına yerleştirildikten sonra yüksek enerjili parçacık ışıınımına dikey olarak maruz bırakılır. Yüksek enerjili parçacıklar membranın polimerik tabakasından geçerek polimer matrisinde tahribata yol açar veya matrisi kimyasal olarak değiştirir. Bir sonraki aşama olarak film tabakası asit ya da alkali çözeltisine batırılırsa yüksek enerjili parçacıkların geçtikleri yol boyunca gözenekler oluşur (Acarer, 2020). Boşluk oluşturma tekniği membran üretiminin endüstriyel uygulamasına bir örnektir. Boşluk oluşturma ile üretilmiş membranlar kesin olarak belirlenmiş yapıları nedeniyle geleneksel membranlara göre belirgin avantajlar sunar. Gözenek boyutu, şekli ve yoğunluk, kontrol edilebilir bir şekilde değiştirilebilir, böylece gerekli taşıma ve tutma özelliklerine sahip bir membran üretilmiş olur (Apel, 2001).

2.7.1.4. Kalıp Filtreleme (Template Leaching)

Kalıp filtreleme; farklı dış şekillere ve iç yapılara sahip gözenekli katı malzemeleri hazırlamak için kullanışlı bir yöntemdir; örneğin, gözenek boyutu 0,05 μm kadar küçük olan gözenekli silika cam membranların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Genel olarak, bu yöntem, çok bileşenli bir kompozitin ilk oluşumunu ve ardından polimer membranda gözenekler bırakacak şekilde bazı türlerin süzülmesini içerir. Kompozitin oluşum parametrelerinin (bileşim, sıcaklık ve harmanlama yöntemi gibi) kontrol edilmesiyle, kompozitte ayrılmış faz alanlarının boyutu ve yapısı ayarlanabilir. Sonuç olarak, çok çeşitli yapı ve gözenekliliğe sahip gözenekli matrislere erişilebilir. Polimerik mikro gözenekli membranlar bu yöntemle kolaylıkla hazırlanır (Chang et al., 2010).

2.7.2. Anizotropik Membran Üretim Yöntemleri

2.7.2.1. Faz Dönüşüm Yöntemi

1950'lerin sonunda Loeb ve Sourirajan, selüloz asetat membranların hazırlanması için faz dönüşümü (phase inversion) metodunu geliştirmişlerdir. Bu metotta esterinin bir çözücünde çözünmesiyle elde edilen viskoz çözelti, ince bir tabaka halinde cam üzerine dökülmekte ve ester, filmin üst yüzeyinin soğuk suyla teması sonucu katılaşmaktadır (Erdem, 2010). Faz dönüşümü termal olarak ve difüzyon olarak başlatılan faz ayrımı olarak ikiye ayrılır.

Termal Olarak Başlatılmış Faz Ayrımı

Yüksek sıcaklıktaki polimer çözeltisi öncelikle soğutulur. Çözücü buharlaştığında üst katmandaki polimer konsantrasyonundaki artış asimetrik yapıya sahip bir membran oluştuğunu gösterir (Acarer, 2020; Wienk, 2013).

Difüzyon ile Başlatılmış Faz Ayrımı

Difüzyonel değişim için polimer çözeltisi su buharıyla ya da bir sıvı ile temas ettirilir. Sıvının buharı polimer çözeltisine difüze olur. Difüzyon esnasında sıvı ile polimer çözeltisindeki çözücü yer değiştirir. Bu teknik, buhar fazı ile çöktürme (Solvent olmayan bir sıvının buharı ile temas), solvent buharlaştırılması ile çöktürme ve solvent olmayan bir sıvı içerisine daldırma yöntemi olarak üç şekilde yapılabilir (Acarer, 2020):

2.8. NANOMALZEMELER

1-100 nm boyutlarındaki malzemelere nanomalzemeler denir (Sohail et al., 2019). Nanomalzemeler eski zamanlardan beri kullanılsa da asıl gelişmeler 20. Yüzyılın ortalarından sonra başlamıştır. Nanomalzemeler, boyut, şekil, yüzey alanı ve reaktivite dahil olmak üzere birçok özellik bakımından dökme malzemelerden farklıdır. Boyut ve moleküler iç yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Nanomalzeme ile oluşturulan malzemelerin özelliklerinin önemli ölçüde değiştiğini söylemek mümkündür.

Nanomalzemelerin iç yapısı göz önüne alındığında, atomun son yörüngelerindeki serbest elektronların boyutlarında, bu elektronların serbestlik ve hareketlilik derecelerinde önemli bir varyasyon olduğu bulunmuştur. Örneğin, atomun son yörüngelerindeki serbest elektronlar üç farklı yönde eksenel hareket edebiliyorsa katı maddeli (üç boyutlu) bir yapı, serbest elektronlar çift yönlü hareket edebiliyorsa iki boyutlu bir yapı ve serbest elektronlar tek yönde hareket

edebilme, tek yönlü nanoteller veya nanotüp yapıları oluşturma yeteneğine sahiptirler. Serbest elektronlar eksenel migrasyon yapamıyorsa, sıfır boyutlu nanotüp veya toprak gibi yapılar elde edilecektir (Tüylek et al., 2016).

Genellikle membran üretiminde kullanılan nanomalzemeler, titanyum dioksit (TiO_2), silisyum dioksit (SiO_2), Gümüş (Ag), karbon nanotüpler (CNT), halloysit nanotüpler (HNT) ve nanoselülözlerdir.

2.8.1. Titanyum dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit, geniş bir kullanım alanı olan ve oksijenle reaksiyona giren beyaz bir titanyum elementidir. TiO_2 ; üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip beton malzemeleri geliştirmek, hidrofilik özelliklere sahip kendi kendini temizleyen yüzeyler oluşturmak ve kaplamalar elde etmek gibi amaçlarla kullanılır. TiO_2 nanoparçacıklar, organik kirleticileri, uçucu organik bileşikler ve zararlı maddeleri, güçlü fotokatalitik reaksiyonla organik kimyasalları parçalar ve bakterileri öldürür (Yılmaz, 2014). Literatür taraması, TiO_2 'nin membran özellikleri (örneğin hidrofiliklik) ve performanslar (örneğin geçirgenlik) üzerinde faydalı bir etkiye sahip olabileceğini göstermektedir (Méricq et al., 2015). Bununla birlikte membranın hidrofilikliğini arttırdığına dair birçok çalışma bulunsun da (Hamid et al., 2011; Y. Yang et al., 2006; Yu et al., 2009; Yuliwati & Ismail, 2011), bazı çalışmalar TiO_2 'nin membranın hidrofilikliğini azalttığını savunmaktadır (Damodar et al., 2009; Yuliwati & Ismail, 2011). Ayrıca TiO_2 membranlarda aşırı boşluklu yapının oluşumunu engellenerek dayanıklılığın azaltılması önlenmektedir (Ng et al., 2010).

2.8.2. Silisyum dioksit (SiO_2)

Silisyum dioksit (SiO_2), oksijenle reaksiyona girmiş bir silisyum elementidir (Yılmaz, 2014). Geniş bir yüzey alanına sahiptir ve sulu çözeltide eşit olarak dağılır. Çevreye karşı inert bir maddedir. Membran üretiminde kullanımı organik-inorganik karışık filmlerin oluşmasını sağlar. Boyutu genellikle 20-50 nm'dir. Polimer zincirlerinin serbest hareketini kısıtladıkları için filmin çekme mukavemetini arttırırlar. Diğer nanomalzemelere benzer şekilde, membranın boşluk oranını ve hidrofilikliğini arttırırlar. Özellikle yağlı atıksuların arıtımında kirlilik açısından yüksek verim göstermişlerdir (Ng et al., 2010).

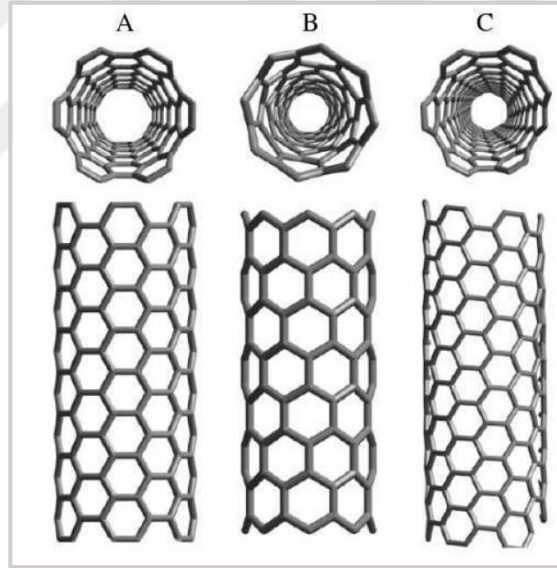
2.8.3. Gümüş (nAg)

Gümüş, etkili antibakteriyel özelliği, geniş spektrumu, düşük sitotoksitesi ve membran teknolojisinde direnç oluşturmaması nedeniyle yaygın bir antibakteriyel ajan olarak

kullanılmaktadır. Antibakteriyel film oluşumunda, tıbbi cihaz kaplamalarında, cerrahi yara pansumanlarında ve ticari ürünlerde kullanılırlar. Gümüş, son birkaç on yılda gözenekli zarın modifikasyonunda çok dikkat çekmiştir. Antibakteriyel özelliği, kirlilik önleme kapasitesi ve kimyasal kararlılığı nedeniyle membran yüzey modifikasyonu için mükemmel bir maddedir (Akram, 2018).

2.8.4. Karbon Nanotüpler (CNT'ler)

CNT'ler ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmiş (Iijima, 1991) ve kısa sürede kullanım alanları genişlemiştir. CNT'ler her iki uçta da boru şeklindedir ve çeşitli boyutlarda gelir. Tek katmanlı CNT'ler (SWCNT'ler) tek bir grafen yapısına sahiptir, çok katmanlı CNT'ler birden fazla grafen yapısına sahiptir (Şekil 2.11). Polimerik film üretiminde kullanılmadan önce uygun bir solvent ile aktive edilmelidir. Bu konuyla ilgili çok fazla araştırma olmamasına rağmen, protein kontaminasyonunu önlemede belirli bir avantaj sunduğu doğrulanmıştır (Qiu et al., 2009).

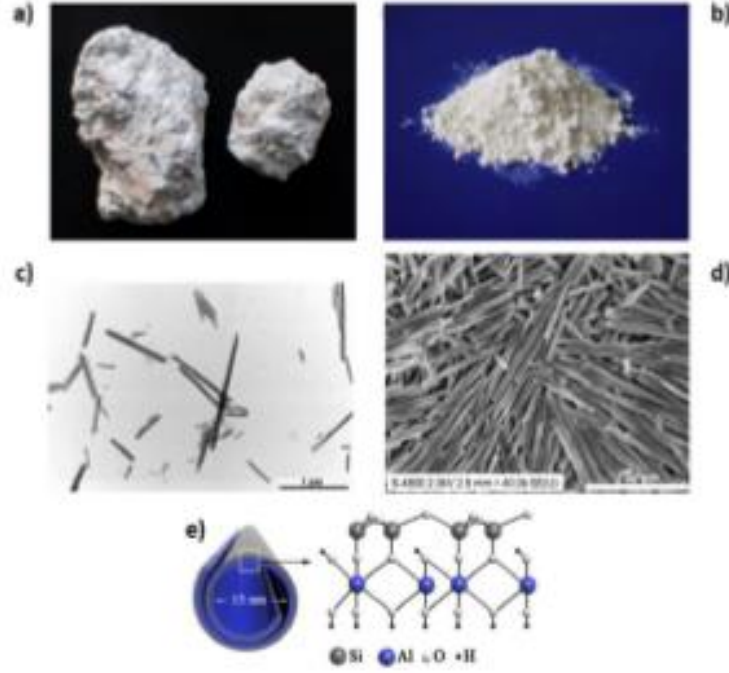


Şekil 2.11: Karbon nanotüp türleri, A-Koltuk, B- Zikzak, C-Bükük (Erkoç, 2007).

2.8.5. Halloysit Nanotüpler (HNT)

HNT, doğal mevcudiyet, düşük yoğunluk, geniş en-boy oranı, iyi biyouyumluluk, zengin işlevsellik ve yüksek mekanik özellikler gibi bir dizi ilginç özellik sergiler ve bu da onu polimer nanokompozitler alanında umut verici bir nanodolgu maddesi yapar (Şekil 2.12). 8 ila 50 arasında değişen yüksek uzunluk-çap oranına sahiptir. HNT'nin polimer matrislere dahil edilmesi, karbon nanotüplere kıyasla düşük maliyetle erişilebilen olağanüstü mekanik, termal, alev geciktirici ve bariyer özellikleri getirir (Gönüldaş, 2017; Kaybal, 2019; Turp et al., 2020).

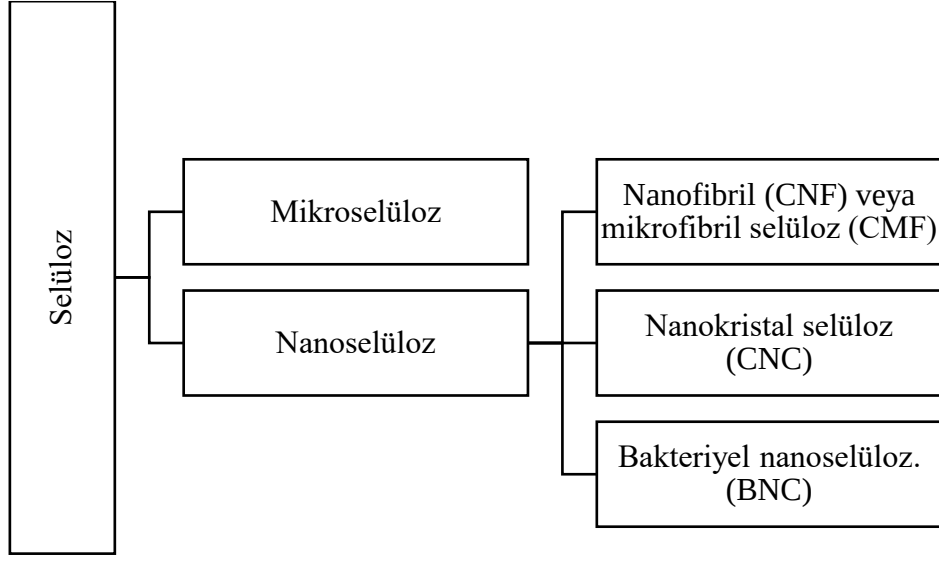
Doğal maden depolarında ham halloysitler bulunmaktadır. Beyaz renkte olan halloysitler kimi zaman kırmızıya çalan renge de sahip olabilmektedir. Taş gibi yapıda bulunan ham halloysitler toz haline rahatlıkla öğütülerek getirilebilmektedir. Ancak, ara yüzey modifikasyonu, HNT'lerin dış yüzeyinde etkili fonksiyonel grupların eksikliğinden dolayı HNT/polimer nanokompozitlerin üretimindeki en büyük zorluklardan biri olmaya devam etmektedir.



Şekil 2.12: a) Ham halloysit, b) Öğütülmüş halloysit, c) TEM görüntüsü, d) SEM görüntüsü ve e) HNT'nin kristal yapısı (Liu et al., 2014).

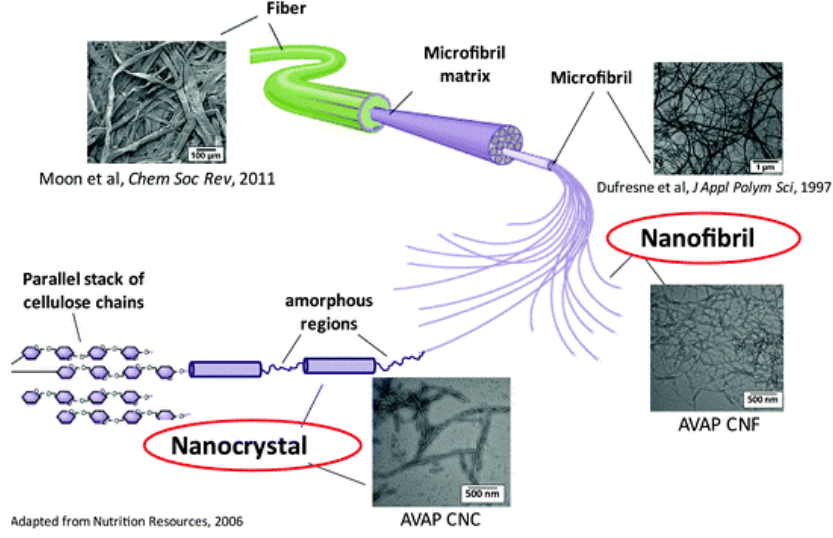
2.8.6. Nanoselülozlar

Çevre dostu bir nanomalzeme olan ve lignoselülozik hammadde kaynaklarından nanoselüloz eldesi gerçekleştirilmektedir. Endüstri alanında fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleriyle olumlu etkiler kazandıran bir malzeme haline gelmiştir (Poyraz, 2018). Selüloz, boyutlarına göre mikroselüloz ve nanoselüloz olmak üzere iki tipte sınıflandırılabilirken, nanoselüloz üç tipte sınıflandırılabilir: (1) nano-veya mikrofibril selüloz (CNF)/(CMF), (2) nanokristal selüloz (CNC), ve (3) bakteriyel nanoselüloz (BNC) (Şekil 2.13) (Ferrer et al., 2017; Klemm et al., 2011; Omran et al., 2021).



Şekil 2.13: Selüloz Nano Malzemelerin Sınıflandırılması (Omran et al., 2021).

Selüloz gruplarından olan CNF ve CNC, son on yılda membran malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde incelenmektedir (Carpenter et al., 2015; Santos et al., 2020). CNF, kimyasal reaksiyonlar veya ön-enzimler ve/veya yüksek basınçlı homojen olan elyaflardan sonra hücre duvarlarının delaminasyonu ile gerçekleşmektedir. CNF, CNC'ye göre düşük polimerizasyon derecesine (DP) sahiptir (Poyraz, 2018). Bazı uygun fiziksel malzemelerin üretiminde kullanılması ve en boy yüksek değerde DP'ye sahip nanoselüloz çoğu malzemenin üretiminde çoğunlukta kullanılmakta olsa da en büyük sorunu olan enerji tüketimin yüksek olması olumsuzlukları arasında yer almaktadır (Lin & Dufresne, 2014). CNF'ler esas olarak ahşap veya bitki lifleri gibi selüloz besleme stoklarının homojenleştirilmesi yoluyla izole edilir (Carpenter et al., 2015). CNF'lerin amorf bölgeleri asit hidrolizi yoluyla çıkarılabilir ve CNC'ler elde edilebilir. Adından da anlaşılacağı gibi, CNC'ler, CNF'lere kıyasla daha az amorf bölge ile oldukça kristallidir (H. Bai et al., 2012). Nanoselülozun hiyerarşik yapısı Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14: Nanoselülozun hiyerarşik yapısı (Lin & Dufresne, 2014; Nelson et al., 2016).

Selüloz için yeni malzeme uygulamalarının yaygınlaşması ile geri dönüşüm ve sürdürülebilirlik gibi kavramların ön plana çıktığı günümüzde kompozitlerde doğal liflerin kullanımı hızla artmaktadır. Nanoselülozun biyokompozitlerde takviye olarak kullanımı artmıştır, çünkü takviye malzemesi olarak kullanılan selüloz lifleri nano boyutlu olması biyolojik parçalanabilirlik ve geri dönüştürülebilir, düşük yoğunluklu ve dayanıklı, yüksek özgül mukavemet ve ayrıca bitki kaynaklı yenilenebilir olması biyokompozit malzemelerde destek olarak nanoselüloz kullanımı artmaktadır (Khelifa et al., 2016). Tablo 2.9’da su arıtımında membran materyali olarak kullanılan selüloz nanofibril ve selüloz nanokristalin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.9: Su arıtımında membran materyali olarak kullanılan selüloz nanofibril ve selüloz nanokristalin özellikleri (Santos et al., 2020).

CNF ve CNC özellikleri	Su arıtımında membranlar üzerindeki pozitif etki	Kaynak
Hidrofilisite	Membran kirliliğini azaltır.	(Kong et al., 2014)
Daha yüksek yüzey alanı	Daha iyi adsorpsiyon kapasitesi sağlar.	(Carpenter et al., 2015; Sato et al., 2011; Wang et al., 2013)
Porlar	Geçirgenliği ve reddetme verimliliğini artırır.	(Visanko et al., 2014)

Geniş yüzey alanı olasılığı	Kirleticilerin etkileşimleri için daha büyük aktif alanlar sağlar.	(R. Yang et al., 2014)
Yüksek mekanik sertlik	Membranın dayanımını artırır.	(Karim et al., 2016)
Tekrar kullanılabilirlik	Yüksek rejenerasyon verimliliği sağlar.	(Wang et al., 2013; R. Yang et al., 2014)
Antibakteriyel	Bakteriyel direnci artırır.	(Hassan et al., 2017)
Yüksek kristalleşme derecesi	Bakteriyel direnci artırır.	(Ma et al., 2014)

2.8.6.1. Nanofibril Selüloz (CNF)

CNF, yaklaşık 3 nm'lik bir çapa ve hem kristal hem de amorf kesitleri gösteren mikron ölçeğinde uzunluklara sahiptir. Selüloz mikro liflerinden üretilebilirler. CNF, selüloz kaynağına ve ön işlemlere göre selüloz biyokütlesinin homojenizasyon, mikroakışkanlaştırma veya ultra ince öğütme işlemlerini içeren mekanik fibrilasyon ile geliştirilir. Bir süre, enzimatik ön işlem, kimyasal ön işlem veya mekanik ön işlem gibi ön işlemler, enerji girdisini azaltmak, CNF kalitesini iyileştirmek veya başka amaçlara ulaşmak için CNF üzerinde gerçekleştirilir (Jawaid & Khan, 2018; Santos et al., 2020). Selülozdan elde edilen nanoselülozlardan biri olan selüloz nanofibriller (CNF), yüksek yüzey alanı, düşük termal genleşme, yüksek özgül mukavemet ve modül, özel yüzey kimyası gibi dikkate değer özelliklere sahip olmanın yanı sıra iyi biyobozunurluk ve çevre dostu faydalara sahiptir. Bu sebeple sentetik polimerlerle kombinasyon halinde kullanılmaktadır (Abdul Khalil et al., 2012; Chun et al., 2012).

Kompozitlerde CNF sentetik malzemelerin temel zorluğu, matriste indirilen selüloz nanofibrilin homojen dağılımıdır. Nano boyuttaki selüloz fibrillerinin polimerlerinin sıcaklık özelliklerini ve mekanik özelliklerini daha iyi hale getirmesiyle nano kompozit üretiminde kullanılmaktadır. Nanoselülozun en dikkat çekici özellikleri; hafif olması, emici olması ve iletkenliğinin iyi olmasıdır (Şekil 2.15). Paslanmaz çeliğin sekiz katı kadar olmasını sağlayan iğneye benzeyen kristallerin sıkıca bir araya gelmesiyle birlikte nanoselülozün özgül dayanımı artmaktadır. Aynı zamanda çelikten çok daha ucuz olabilir (Nechyporchuk et al., 2016).



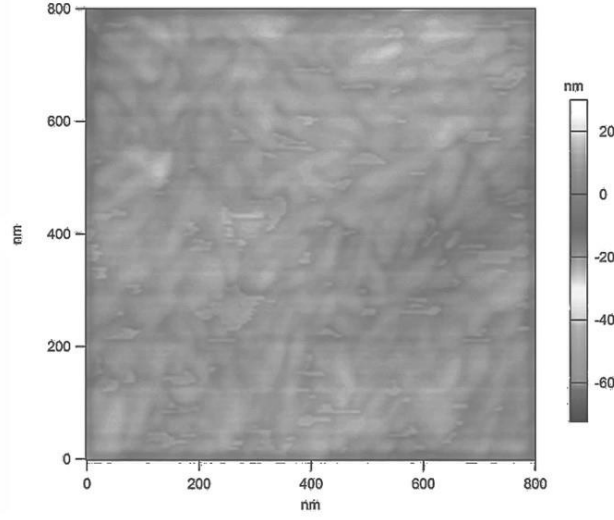
Şekil 2.15: Nanofibril Selülozun Genel Görünümü (Gümüş, 2016).

Sıralı nanokristal alanlardan oluşan bir selüloz türevi türü olan CNF'ler, su filtrasyon membranlarında kullanılmaktadır. Membran üretiminde kullanılan CNF membrana arttırılmış gerilme mukavemetleri ve geçirgenlik sağlar. Bunun nedeni, CNF'lerin iyi mekanik özelliklere sahip olması, termal kararlılık, biyolojik olarak parçalanabilirlik, hidroksil gruplarından kaynaklanan yüksek düzeyde reaktif yüzeyler, yüksek en-boy oranı ve spesifik yüzey alanı gibi belirgin avantajlara sahip olmasıdır (S. Yang et al., 2020).

2.8.6.2. Selüloz Nanokristaller (CNC)

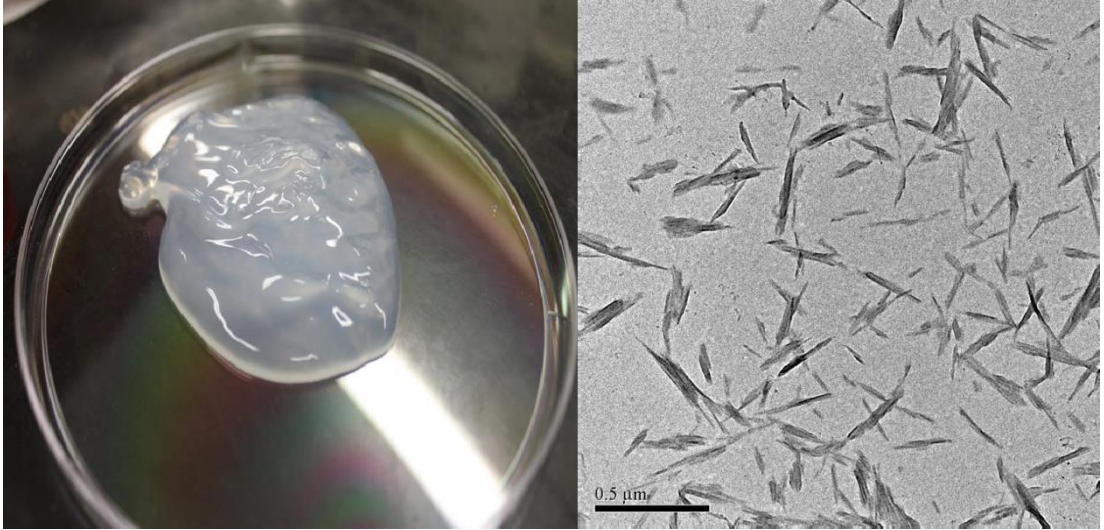
CNC sadece kristalin alanları içerir. Bunlar 5-70 nm genişliğinde ve 100-200 nm uzunluğundadır. CNC'ler ayrıca nano kıl, nano çubuklar veya çubuk benzeri selüloz kristalleri olarak da bilinir. Bunlar esas olarak, ağartılmış selüloz liflerinin ve fibrillerin tipik olarak sülfürik asit veya hidroklorik asit kullanılarak asit hidrolizi ile hazırlanır, bu da amorf bölgeyi bozar ve yüksek oranda kristalli nanopartiküller açığa çıkarır (Santos et al., 2020).

Selüloz nanokristalleri, ağaç liflerinin, bitki liflerinin, selüloz mikro kristallerinin, selüloz mikro liflerinin veya selüloz nanoliflerinin asit hidrolizinden sonra elde edilebilen çubuklar, kıllar veya pirinç taneleridir (Garcia de Rodriguez et al., 2006). Şekil 2.16'da atomik kuvvet mikroskobu ile alınan bu parçacıkların 3 boyutlu görüntülerini göstermektedir. Derinlik ölçümü maksimum 100 nanometre derinlikte yapıldı ve partikül çapı 100 nanometreden az olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2.16: Selüloz Nanokristallerin AFM Görüntüsü (Yıldırım, 2018).

Bu parçacıklar literatürde selüloz nanokristalleri, selüloz nanoçubukları ve selüloz mikrokristalleri olarak adlandırılmaktadır. Selüloz nanokristallerinin yüksek bir görünüş oranına (3-5 nanometre genişliğinde, 50-500 nanometre uzunluğunda), yüksek kristalli yapıya (%54-88) sahip olduğu ve birçok 1β kristal yapısı içerdiği bilinmektedir (%68-94). Ek olarak, asit hidrolizinin kullanılmasına rağmen, farklı boyutlarda (en-boy) selülozunda da üretilmektedir (Bai ve ark., 2009; Rodriguez ve ark., 2006). Şekil 2.17’de CNC süspansiyonu ve TEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.17: CNC süspansiyonu (%12 katı içerik) (solda) ve TEM görüntüsü (sağda) (Tanış, 2019).

Hidroliz işlemi yeterli olmadığı sürece, kristaller ve değişiklikler biçimindeki azalma nedeniyle amorf alanlarda sabit çıkarma alanları oluşabilir. Hidrolizin şiddetini artırarak (güçlü asitler

kullanmak veya kullanılan asit miktarını artırmak, reaksiyon süresini uzatmak gibi), kristal selülozu depolimerize etmek mümkün kılınmaktadır. Hidroliz şiddetindeki artışla, partikül uzunluğunu azaltacaktır en-boy oranı azaltacaktır. Bu işlem küresel parçacık yapısının oluşumunu da sağlar (Yıldırım, 2018). Tablo 2.6’da farklı kaynaklardan CNC’nin kristallliği ve boyutları verilmiştir.

Tablo 2.10: Farklı kaynaklardan CNC'nin kristallliği ve boyutları (Sarul, 2019).

Selüloz Tipi	Uzunluk (nm)	En	Kristallik (%)
Bakteri	100 nm-birkaç μ m	5-10 nm ya da 30-50 nm	72-74
Alg	>1000 nm	10 ya da 20 nm	-
Pamuk	200-350 nm	5 nm	70-90
Odun	100-300 nm	3-5 nm	70-85

2.8.6.3. Bakteriyel Nanoselüloz (BNS)

BNS, mikroorganizmalar tarafından hücre dışı olarak üretilir. Bu mikroorganizmalar arasında *Gluconacetobacter xylinum* en etkili olarak kabul edildi. Bakteriyel, bitki ve ahşap nanoselüloz gibi kaynaklardan farklı olarak, asit hidrolizinden önce ön işleme tabi tutulmadan tamamen sentezlenir (Abitbol et al., 2016). Normalde, *Acetobacter* tarafından üretilen mikrolifler dikdörtgen bir kesite (6-10 nm x 30-50 nm) sahiptir, ancak 1 α kristal yapıya sahiptir (Moon et al., 2011).

Anhidro-D-glikoz ve farklı bakteriyel selüloz fibrilleri, iç ve dış hidrojen içinde kristalli bir yapı oluşturmak için birbirleriyle yakından etkileşime girer, su da tamamen çözünmeyen fakat hidratlanan liflerin sıkışmasına neden olmaktadır (Lynd et al., 2002). İnce narofibril, birim başına geniş bir alanla NM 20-100 çapındadır; BNC'nin hidrofilik yapısı ile bu özellik, yüksek su emilimine neden olur, en iyi yapışmaya ve nem içeriği artmaktadır. Bu özellikler, doğal olmayan biyobozunur, gerilme mukavemeti, elastikiyet, dayanıklılık, toksisite ve elastikiyet, dayanıklılık, toksik ve mekanik özellikler gibi mekanik, yapay deri gibi BNC tedavisinde kullanılabilir ve bazı kozmetikler üretebilir. Yüksek katma değeri ile idealdir (Tanış, 2019).

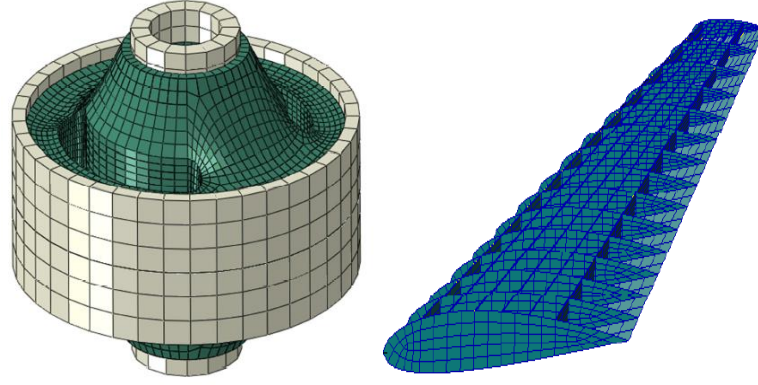
2.9. MEMBRANLARIN MEKANİK MODELLENMESİ

Membranların belirli bir yük altında mekanik davranışlarının incelenmesi membranların servis ömürlerinin tahmin edilebilirliği doğrultusunda önem taşımaktadır. Membranların servis ömürlerinin tahmin edilmesi amacıyla membranların mekanik olarak modellenmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda membranların mekanik modellenmesinde sayısal yöntemlere ve deneysel yöntemlere başvurulmaktadır. Bu yöntemlerin ışığında membranların rijitliği hakkında ve membranlar üzerindeki gerilme dağılımları hakkında bilgi edinebilmek mümkündür. Ayrıca membranlara çeşitli katkı malzemeleri eklenmesi ile membranların mekanik özellikleri geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda membranlara yapılan katkı malzemeleri ile membranların mekanik özelliklerinin değişimi de sayısal yöntemler ve deneysel yöntemler ile incelenebilmektedir. Membranların mekanik modellenmesinde kullanılan yöntemlere sonlu elemanlar yöntemi örnek verilebilir, deneysel yöntemlere ise çekme deneyi örnek verilebilir.

2.9.1. Sonlu Elemanlar Yöntemi

Sonlu elemanlar yöntemi (SEY), mühendislik problemlerinin yaklaşık çözümlerini elde etmek için kullanılan sayısal bir hesaplama tekniğidir (Erhan, 2011). Yöntem, fiziksel sistemleri tamamen bir bütün olarak incelemek yerine bu sistemi alt elemanlara (sonlu elemanlar) ayırarak inceleme esasına dayanmaktadır (Ertuğ, 2006). SEY, ilk kez 1956 yılında uçak gövdelerinin gerilme analizinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Daha sonraki senelerde, çeşitli mühendislik problemlerinde uygulanabileceği anlaşılmış ve günümüzde çoğu problemin çözümü için kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Farklı mühendislik bilimlerinde SEY'nin çok tercih edilen bir yöntem olmasının temel sebebi olarak bilgisayar programındaki giriş verilerinin probleme uygun bir şekilde değiştirilip girilmesiyle özel bir problemin çözümünün yapılabilir olması gösterilebilir (Erhan, 2011).

SEY'de analiz edilecek sistem birbirine bağlı sonlu sayıda birçok parçaya ayrılmaktadır. Her bir birleşme noktasına düğüm noktası (nod) denir. Düğüm noktalarından birbirine bağlı olan birim hücrelere (parçalara) ise eleman denir. Elemanların bütünü ise ağ yapı olarak isimlendirilir. Şekil 2.12'de sonlu eleman yöntemi ile modellenen iki farklı sistem gösterilmektedir.



Şekil 2.17: Sonlu eleman modeline örnekler (a) kauçuk burç, (b) uçak kanadı (Bi, Dimitrova and Eyl, 2015; Benaouali and Kachel, 2017).

Analiz edilecek modelin, sonlu sayıda birleşme noktasıyla birbirine bağlı elemanlardan oluştuğu kabul edildiğinde problem sonsuz sayıda bilinmeyenden sonlu sayıda bilinmeyene indirgenir. Böylece, incelenen malzemenin fiziksel bir büyüklüğe karşı göstereceği tepki sayısal olarak hesaplanabilir (Çilingir, 2005)

2.9.1.1. Sonlu Elemanlar Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sonlu eleman yönteminin avantajları şunlardır:

- Sonlu eleman yöntemi ile karmaşık geometriler kolay incelenebilir.
- Yöntem, değişik malzeme özellikleri olan sistemlerde kolayca uygulanabilir.
- Yöntemde; değişken, süreksiz veya sürekli yükler kolayca incelenebilir.
- Sistemin temel denklem takımının oluşturulmasının ardından, sınır koşulları basit işlemlerle sisteme dahil edilebilir.
- Yöntem, matematiksel olarak geliştirilebilir ve aynı model birçok problemin çözümü için kullanılabilir.
- Yöntemin fiziksel anlamın yanı sıra matematiksel temeli de vardır (Erhan, 2011).

Sonlu eleman yönteminin dezavantajları arasında ise aşağıdaki maddeler yer almaktadır:

- Sonlu eleman tipinin veya büyüklüğünün yanlış seçilmesinden, fiziksel büyüklüğün malzeme üzerine etkisinin ihmal edilmesinden ya da yayılı bir yükün programa noktasal yük olarak girilmesi gibi durumlardan kaynaklanan hatalar meydana gelebilir. Doğru sonuç elde edilmesi için giriş bilgilerinin muhakkak hatasız olması gerekir.
- Yöntemde gerçekçi sonuçların elde edilebilmesi, malzeme parametrelerinin iyi bir şekilde tanımlanmasıyla mümkün olmaktadır.

- Problemin türüne bağlı olarak yüksek kapasiteli belleğe sahip bilgisayarlara ve zamana ihtiyaç duyulabilir (Çilingir, 2005; Erhan, 2011).

2.9.2. Çekme Deneyi

Membranların mekanik karakterizasyonu aşamalarında deneysel yöntemlere de başvurulmaktadır. Bir malzemenin belirli durumlar altındaki davranışını incelemek için deneysel yöntemlere başvurulur. Ayrıca kompozitlerde çeşitli takviye kombinasyonlarında da takviye malzemesinin mekanik özelliklere etkisi deneysel yöntemlerle tayin edilebilmektedir.

Çekme deneyi de bu deneysel yöntemlere örnek olarak verilebilir. Çekme deneyi uygulaması kolay ve basit olduğundan ve tutarlı sonuçlar verdiği için sıklıkla tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Çekme deneyinde malzemeye eksenel bir yük uygulanmaktadır ve uygulanması kolay ve basit olduğundan çok tekrar sayısı ile deney yapılabilir. Deneylerden elde edilen sonuçlar ışığında malzemeye ait gerilme-şekil değiştirme diyagramları çizilebilmekte, malzemenin elastisite modülü ve kopma uzaması değerleri hesaplanabilmektedir. Elde edilen verilerin ışığında ise deneyi yapılan malzemenin mekanik davranışı yorumlanabilmektedir.

2.9. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

CNF'lerin ve CNC'lerin doğada bol miktarda bulunması, yenilenebilirlik ve sürdürülebilirlik ile benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, biyopolimer dünyasında çok dikkat çekmektedir. Yüksek en boy oranı, yüksek yüzey alanı, yüksek kristallik, şeffaflık ve yüksek mekanik özellikler gibi bu benzersiz özellikler, CNF'leri ve CNC'leri membran endüstrisinde önemli bileşenler haline getirmektedir.

Bai ve diğerleri (2012) saf PVDF ve CNC ile karıştırılmış PVDF membranların performanslarını karşılaştırmışlardır. Kompozit membranlar, Loeb-Sourirajan (L-S) faz dönüşümü işlemi ile hazırlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde CNC ilavesi ile saf su akısının %47,5'a kadar artış gösterdiği, sığır albümin çözeltisinin reddedilme oranının %92,5'e çıktığı ve kristallik derecesinin de %52,1'e yükseldiği tespit edilmiştir. Bu veriler membranın mekanik özelliklerinin iyileştiğini göstermiştir (H. Bai et al., 2012).

Bai ve diğerleri (2018) üzerine 0,01 0,025 ve 0,05 gram selüloz nanokristal (CNC) ve CNF kaplanan PES membranlarını kıyaslamışlardır. Membranlarda artan CNC ve CNF miktarıyla birlikte membranların ortalama pürüzlülüğü artmıştır. CNC kaplamalı membranların su akıları

sırasıyla 2.0, 5.0 ve 10.0 g/m² kaplamalı CNF membranlarından yaklaşık %8,5, %8,5 ve %4,1 daha düşük bulunmuştur. Membranların kirlenmesi CNC ve CNF kaplamasıyla önemli ölçüde azalmıştır (L. Bai et al., 2019).

Bai ve diğerleri (2017) hidrofilik CNC'lerin PES membranlara eklenmesiyle solvent, non-solvent arasındaki değişim hızının artmasına bağlı olarak membranların daha gözenekli, daha pürüzlü olduğunu bildirmiştir. PES membranın temas açısı CNC ilavesiyle giderek azalmış, membranlar daha hidrofilik hale gelmiştir. Artan CNC miktarıyla membranların akı değeri artmıştır. Ayrıca, PES membranın Young modülü %2 CNC ilavesiyle 1,5 kat artmıştır (L. Bai et al., 2017).

Battirola ve diğerleri (2017) ağırlıkça %1,2-%10 aralığında CNF katkılı CA membranlarını faz inversiyon yöntemiyle hazırlamışlardır. CNF katkısız CA membranı için su geçirgenliği 40 L/m².sa.bar bulunurken %10 CNF katkısıyla su geçirgenliği 940 L/m².sa.bar'a yükselmiştir. CA/CNF membranların içerdiği CNF miktarı arttıkça membranların termal olarak bozunmaya başladığı sıcaklık değerlerinde düşüş görülmüştür (Battirola et al., 2017).

Gopakumar ve diğerleri (2017) PVDF membran, CNF katkılı PVDF membran ve Meldrum asit ile modifiye edilmiş CNF katkılı PVDF membranın temas açısını sırasıyla 142,6°, 121° ve 123° olarak bulmuştur. Temas açısının düşmesi, CNF'nin PVDF membranın hidrofilikliğinde artış sağladığını göstermiştir. Çalışmada, 10 mg/L crystal violet (CV) boya-su solüsyonu için PVDF, CNF-PVDF ve modifiye edilmiş CNF-PVDF membranlar için adsorpsiyon kapasite sırasıyla 1,368 mg/g, 2,948 mg/g ve 3,984 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışma sonuçları CNF katkılı membranların daha yüksek boya adsorpsiyonu kapasitesi sahip olması nedeniyle boya gideriminde başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir (Gopakumar et al., 2017).

Rafieian ve diğerleri (2019), matris olarak polietersülfon (PES) ve bakır iyonu ve sudan doğrudan red-16 giderimi için nanodolgu maddesi olarak amin fonksiyonelleştirilmiş selüloz nanokristal (CNC) bazlı yeni membranlar geliştirmiştir. CNC'nin yüzey modifikasyonu (3-aminopropil)trioksasilan (APTES) kullanılarak yapılmış ve Fourier Transform Infrared spektroskopisi ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Daha sonra, modifiye CNC'nin (MCNC) çeşitli konsantrasyonları (%0, %0.1, %0.5 ve ağırlıkça %1) ile PES membranları hazırlanmıştır. Sonuçlar, ağırlıkça %1 MCNC içeren membranlar için bakır iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesinin %90 olduğunu göstermiştir. Boya giderim yüzdesi, saf PES için %89 ve ağırlıkça %1 MCNC için %99 olarak tespit edilmiştir. Bu

çalışmanın sonuçları, bu tip modifiye CNC'nin PES membranlarına dahil edilmesinin, sudaki kirleticilerin giderilmesinde verimi arttırdığını ve su filtrasyonu için basit bir teknik olarak önerilebileceğini göstermiştir (Rafieian et al., 2019).

Bai ve diğerleri (2020) PES membranın içerdiği CNC miktarı arttıkça suyun taşınmasını kolaylaştıran boşluk sayısının arttığını bildirmiştir. Artan CNC miktarıyla membranların temas açısı giderek azalmış ve su akısı artmıştır. Bir diğer ifadeyle membranlar daha hidrofilik hale gelmiştir. Membranların doğal organik madde (NOM) giderim performansı da artan CNC miktarı ile birlikte artmıştır (L. Bai et al., 2020).

Lv ve diğerleri (2018) ağırlıkça %4,2'ye kadar CNC'yi PVDF membran içerisine dahil ederek faz inversiyon yöntemiyle nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. PVDF membranlar içerisinde artan CNC miktarıyla beraber membran pürüzlülüğünün, ortalama por boyutunun giderek arttığını bildirmiştir. PVDF membranın temas açısı %0,7 CNC ilavesiyle 81°'den 74°'ye düşmüştür. CNC katkısına devam ettikçe membranların temas açısı artmaya başlamıştır. Araştırmacılar en yüksek CNC katkısında (%4,2) temas açısının 83°'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. PVDF membrana yüksek miktarda CNC katkısı (%4,2), CNC'nin polimer matris içerisinde iyi bir dağılım sergilememesi ve kümelenmesiyle ilişkilendirilmiştir. Membranların saf su akıları artan CNC miktarıyla beraber artmıştır. PVDF membranın saf su akısı 9,8 L/m².sa olarak bulunurken %4,2 CNC katkısıyla akı 206,9 L/m².sa değerine yükselmiştir (Lv et al., 2018).

Asempour ve diğerleri (2018) ince film kompozit (TFC) ve CNC katkılı CNC-TFN (ince film nanokompozit) membranları kıyaslamışlardır. Artan CNC miktarıyla birlikte membranların temas açısı azalmıştır. TFC membrana %0,1 CNC katkısıyla akı 30 L/m².sa'den 63 L/m².sa değerine yükselmiştir (Asempour et al., 2018).

Daraei ve diğerleri (2017) PES membranın temas açısının CNC ilavesiyle azaldığını bildirmiştir. Sonuçlar, CNC katkılı membranların daha hidrofilik yapıda olduğunu göstermiştir. Membranların NaCl, MgSO₄ ve AO7 boyasını giderme verimleri artan CNC miktarıyla kademeli olarak artmıştır. PES membrana %0,8 CNC katkısıyla membranın NaCl giderim verimi %5'ten %15,6'ya; MgSO₄ giderim verimi %11,3'ten %33,2'ye; AO7 boya giderim verimi ise %56,4'ten %75'ye yükselmiştir (Daraei et al., 2017).

Zhao ve diğerlerinin (2012) yaptığı çalışmada PSf membranlara CNC %0,2'ye kadar CNC katkısı membranların çekme mukavemetinin arttığını bulmuşlardır. %0,2'nin üzerinde CNC katkısı CNC/PES membranların çekme mukavemetini azaltmıştır. Yüksek CNC yüklemeleri membranda birçok gözenek kusurunun meydana gelmesine neden olmuş, bu nedenle membranların çekme mukavemetinde azalma meydana gelmiştir (Zhou et al., 2012).

Balcik-Canbolat ve Bruggen (2020) PES ve ağırlıkça %0,1-1 CNC içeren CNC/PES membranlarını faz inversiyon yöntemi ile üretmişlerdir. Çalışmada, PES membranın süngerimsi bir yapı sergilerken CNC/PES membranların parmaklı bir yapı sergilediği görülmüştür. PES membranın 355 L/m².sa ile en düşük akıya sahip olduğu bulunurken %1 CNC katkılı PES membranda akı 560 L/m².sa değerine yükselmiştir (Balcik-Canbolat & van der Bruggen, 2020).

Literatürde membranların mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu doğrultuda membranların mekanik dayanımının artırılması amacıyla membranlara çeşitli takviye malzemelerinin eklendiği çalışmalar da mevcuttur. Polimerik malzemelerin elastisite modülü ve çekme mukavemeti, çok az miktarda inorganik takviye eklenmesiyle bile önemli ölçüde artabilir (Acarer *et al.*, 2021). Polimer bazlı membranların mukavemeti ve diğer fonksiyonel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla literatürde (GO) (Liu *et al.*, 2015), çinko oksit (ZnO) (Rajabi *et al.*, 2015), titanyum dioksit (TiO₂) (Abba *et al.*, 2021), alüminyum oksit (Al₂O₃) (Garcia-Ivars *et al.*, 2014), karbon nanotüp (CNT) (Chen *et al.*, 2020), HNT (Mohamed *et al.*, 2020) ve SiO₂ (Mavukkandy *et al.*, 2017) gibi nanomalzemelerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmalarda ise yapılan bu takviyelerle birlikte polimer matrisli membranların mekanik özelliklerinde artış gözlemlenmiştir.

Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi çeşitli deneyler ile mümkündür. Bu doğrultuda malzemelere çeşitli deneyler uygulanabilir. Polimer matrisli membranların mekanik karakterizasyonu amacıyla uygulanan bu deneylere eksenel çekme deneyi, dinamik mekanik analiz örnek verilebilir (Bai *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017; Tüfekci *et al.*, 2020; Acarer *et al.*, 2021). Ayrıca literatürde bulunan benzer çalışmalarda ıslak ve kuru durumlarda farklı mekanik davranışlar incelenmiştir ve yapılan çalışmalar doğrultusunda kuru numunelerin ıslak numunelere kıyasla daha rijit oldukları görülmüştür (Qu *et al.*, 2010; Raz *et al.*, 2019; Soni, Asoh and Uyama, 2020). Bu doğrultuda membranların mekanik karakterizasyonu yapılırken ıslak ve kuru durumları da dikkate alınabilmektedir.

Ayrıca polimer matrisli membran numunelerin hazırlanması, deneylerin yapılması ve deney sonuçlarının değerlendirilmesi zaman ve kaynak tüketen bir süreçtir. Bu bağlamda partikül takviyeli malzemelerin geliştirilmesinde sayısal modelleme yöntemleri önemli bir rol oynamaktadır (Banerjee and Sankar, 2014; Das Lala, Sadikbasha and Deoghare, 2020). Sayısal modelleme sürecinde hesaplamaları ve analizleri kolaylaştırmak için homojen ve izotrop malzeme kabulü yapılmaktadır. Literatürde malzemelerin modellenmesinden çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Sonlu elemanlar yöntemi de bu yöntemlerden biridir ve kompozit malzemelerin mekanik davranışının modellenmesinde kullanılmaktadır (David Müzel *et al.*, no date). Burada matrisin elastoplastik bir malzeme olduğu, takviyelerin ise tam elastik olduğu varsayımı yapılır. Sonlu elemanlar yönteminin (FEM) kullanılmasıyla, kompozit statik ve dinamik yükleme, farklı sıcaklık ve basınçlar gibi ağır koşullara maruz kaldığında matriste, partikül takviyesinde ve bunların ara yüzeyinde meydana gelen hasarları analiz etmek mümkündür (David Müzel *et al.*, no date).

3. YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Membran hazırlama çalışmalarında Veradel® 3000P polietersülfon (PES) kullanılmıştır. Solvent (çözücü) olarak Emplura® marka N-metil-2-pirolidon (NMP) kullanılmıştır. Gözenek oluşturuca ajan olarak kullanılan polivinilpirolidon (PVP) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Nanomalzeme olarak kullanılan selüloz nanofiber (CNF) ise Nanografi'den temin edilmiştir. Membran üretiminde kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Membran üretiminde kullanılan malzemeler.

Malzeme	Marka	Moleküler Ağırlık (Dalton)	Kullanım Amacı
Polietersülfon (PES)	Veradel® 3000P	63000	Polimer
Polivinilpirolidon (PVP)	Sigma-Aldrich	40.000	Gözenek oluşturuca polimer

N-metil-2-pirolidon (NMP)	Emplura®	-	Solvent
Selüloz nanofiber (CNF)	Nanografi	-	Nanomalzeme

Membran üretiminde kullanılan PES, PVP ve CNF'ye ait görüntüler Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Membran üretiminde kullanılan malzemelerin görünümü: (a) PES, (b) PVP, (c) CNF.

3.2. PES ve PES/CNF MEMBRANLARIN ÜRETİMİ

Membranlar faz inversiyon yöntemiyle üretilmiştir. Membranların üretimi için kapaklı bir şişe içerisine 84 gram NMP solventi eklenmiş ve WiseStir marka ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde 60 °C'de karıştırırken 16 gram PES yavaş yavaş ilave edilmiştir. Isıtıcı manyetik karıştırıcıya ait görünüm Şekil 3.2'de verilmiştir. Polimer (PES) tamamen çözününceye kadar çözelti 24 saat boyunca 60 °C'de karıştırılmaya bırakılmıştır. Homojen bir görünüm alan çözelti oda sıcaklığında bulunan Weightlab marka ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiştir. Ultrasonik su banyosuna ait görüntü Şekil 3.3'te verilmiştir. Ultrasonik su banyosu membran dökümünden önce çözelti içerisinde kabarcıkların giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Ardından, membran döküm işlemine geçilmiştir. Membran dökümü için cam tabaka ve 200 µm kalınlıkta Sheen marka döküm bıçağı kullanılmıştır. Döküm bıçağına ait görüntü Şekil 3.4'te verilmiştir. Cam tabaka üzerine dökülen çözelti 200 µm kalınlıktaki bıçak ile düzgünce yayılmıştır. Hemen ardından cam tabaka distile su içeren su banyosuna (koagülasyon banyosuna) daldırılmıştır. Su

banyosuna daldırılan membranlara ait görünüm Şekil 3.5'te verilmiştir. Membranlar cam tabakadan ayrılıp su yüzeyine yükselinceye kadar distile su içerisinde tutulmuştur. Yüzeye yükselen membranlar, distile su içeren kaplara konmuştur. Üretilen membranlar +4 °C'de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Üretimi tamamlanan membranların karakterizasyon çalışmalarına geçilmiştir.



Şekil 3.2: Isıticılı manyetik karıştırıcı.



Şekil 3.3: Ultrasonik su banyosu.



Şekil 3.4: Membran döküm bıçağı.



Şekil 3.5: Su banyosunda faz inversiyon yöntemiyle üretilen membran.

PES/CNF membranlarının üretiminde CNF miktarının membrana etkisini belirleyebilmek için ağırlıkça %0,5 ve %1 olmak üzere iki farklı CNF miktarı kullanılmıştır. Belirli oranda NMP içeren şişelere öncelikle CNF eklenerek ısıtıcıli manyetik karıştırıcı üzerinde dağıtılması sağlanmıştır. 60°C’de 200 rpm’de 10 dakika boyunca dağıtılan çözeltiye 16 gram PES kademeli olarak eklenmiştir. 60°C’de 24 saat boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Homojen bir görünüm alan çözeltilerin dökümünden önce, çözeltilerde kabarcık kalmaması ve CNF’lerin çözelti içerisinde birbirine yapışarak kümelenmesini önlemek amacıyla çözelti şişeleri 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Membran dökümü, yukarıda anlatıldığı şekilde faz inversiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranlar +4 °C’de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Üretimi tamamlanan membranların karakterizasyon çalışmalarına geçilmiştir.

3.3. PES/PVP ve PES/PVP/CNF MEMBRANLARIN ÜRETİMİ

Membranlar faz inversiyon yöntemiyle üretilmiştir. PES/PVP membranların üretiminde PVP membranlarda gözenek oluşumunu arttırıcı polimer olarak kullanılmıştır. PES/PVP membranlarında da PES ve PVP oranı sırasıyla %16 ve %8 olmak üzere sabit tutulmuştur. PES/PVP membranların üretiminde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde yer alan kapaklı şişe içerisindeki 76 gram NMP solventi içerisine 8 gram PVP kademeli olarak eklenmiştir. Gözenek oluşturucu PVP, NMP içerisinde tamamen çözünene kadar 60 °C’de karıştırılmaya devam edilmiştir. PVP çözündükten sonra 16 gram PES kademeli olarak eklenmiştir. Çözelti içerisinde PES tamamen çözünüp homojen bir görünüm alıncaya kadar 24 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta çözeltiler karıştırılmaya bırakılmıştır. Dökümden önce çözelti şişeleri oda sıcaklığında 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Cam tabaka üzerine 200 µm kalınlıkta çözelti dökülmüş ve ardından distile su banyosuna daldırılmıştır. Hazırlanan membranlar distile su içeren kapların içerisinde +4 °C’de 24 saat boyunca bekletilmiştir.

PES/PVP/CNF membranların üretimi için NMP solventi içerisine öncelikle belirli oranlarda CNF ilave edilmiştir. Çözeltide 60°C’de 200 rpm’de 10 dakika boyunca CNF dağıtılmıştır. Ardından 8 gram PVP kademeli olarak ilave edilmiştir. PVP tamamen çözündükten sonra, 16 gram PES polimeri kademeli olarak ilave edilmiştir. Çözelti homojen bir görünüm alıncaya kadar 60 °C’de 24 saat boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Ardından, çözelti şişeleri oda sıcaklığında 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Membranların dökümü yukarıda anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan membranlar distile su içeren kapların içerisinde +4 °C’de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Üretilen membranların bileşimi Tablo 3.2’de verilmiştir.

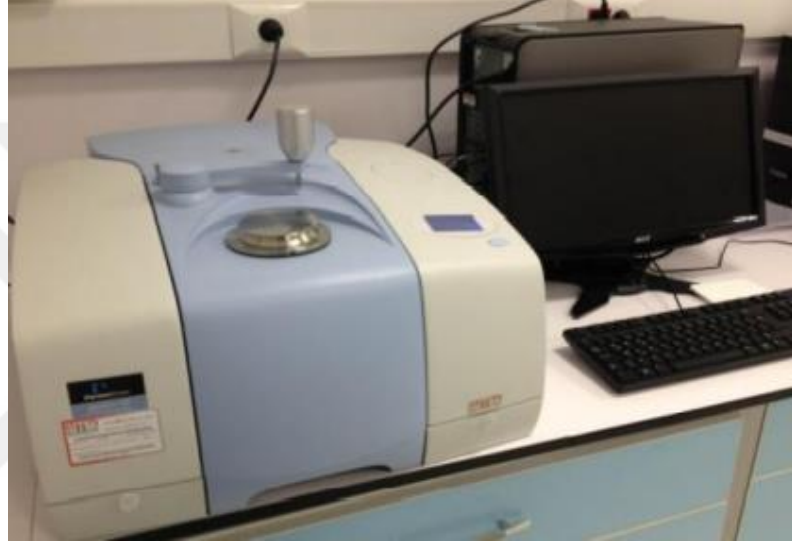
Tablo 3.2: Üretilen membranların bileşimi.

PES	PVP	NMP	CNF
16	-	84	-
16	-	83,5	0,5
16	-	83	1
16	8	76	-
16	8	75,5	0,5
16	8	75	1

3.4. MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

3.4.1 Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) Spektroskopisi

Membranların yüzeylerindeki kimyasal gruplar FTIR spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum 100) kullanılarak analiz edilmiştir. Membranların FTIR spektraları $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. FTIR analizinde kullanılan cihaz Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6: FTIR cihazı.

3.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Membranların yüzey ve enkesit görüntülerinin belirlenmesi amacıyla FEI marka Quanta Feg 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Membranlar oda sıcaklığında kurutulduktan sonra SEM analizi için Au-Pt ile belirli sürede ve voltajda kaplanmıştır. Membranların yüzey ve enkesit görüntüleri 20 kV'da 5000x 1500x büyütme oranlarında elde edilmiştir. Ölçümlerin yapıldığı SEM cihazı Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7: SEM'e ait görüntü.

3.4.3 Temas Açısı

Temas açısı ölçümleri membranların yüzey hidrofilikliğinin belirlenmesi için yapılır. Temas açısı, katı membran yüzeyi ile membran yüzeyine temas eden sıvı (su) ara yüzünün üst kısmı arasında kalan açıdır. Membran yüzeyine damlatılan su ile membran arasındaki etkileşim düşük ise temas açısı 90° 'den büyük olur. Bu durum, membranın hidrofobik yapıda olduğunu gösterir. Eğer membran ile membran yüzeyine damlatılan su arasında yüksek bir etkileşim söz konusu ise temas açısı 90° 'den küçük olur. Bu durum ise membranın hidrofilik yapıda olduğunu gösterir. Su arıtımında kullanılan membranlarda, daha fazla akı elde edilmek istendiğinden su ile membran arasındaki etkileşimin yüksek olması istenir. Bir başka deyişle, su arıtım membranlarının hidrofilik özellikte olması beklenir.

Çalışma kapsamında üretilen membranların hidrofilik ya da hidrofobik özellikte olduğunu belirlemek amacıyla KSV CAM 101 temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Temas açısı ölçümlerinde lam üzerine çift taraflı bant yapıştırıldıktan sonra üstüne membranlar yapıştırılmıştır. Membran yüzeyine şırınga ile distile su damlatılarak temas açısı ölçülmüştür. Her bir membran için en az 3 kez ölçüm yapılmıştır. Membranların ortalama temas açısı ve standart sapması hesaplanmıştır.

3.4.4 Su Tutma Kapasitesi

Membranların su tutma kapasitesi membranların ıslak ve kuru hallerinin ağırlıklarının ölçülmesiyle belirlenmiştir. 24 saat boyunca 60 °C sıcaklıkta Nuve EN 500 marka etüvde kurutulan membranların kuru ağırlıkları Kern 573 marka hassas terazi ile belirlenmiştir. Etüve ait görünüm Şekil 3.8’de verilmektedir. Ardından membranlar distile su içerisine daldırılmış ve membranların üstünde bulunan fazla su kurutma kağıdı ile hemen alındıktan sonra membranların ıslak ağırlığı tekrar hassas terazi ile belirlenmiştir. Membranların su tutma kapasiteleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = \frac{W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{ıslak}}} \times 100 \quad (4.1)$$



Şekil 3.8: Etüve ait görünüm.

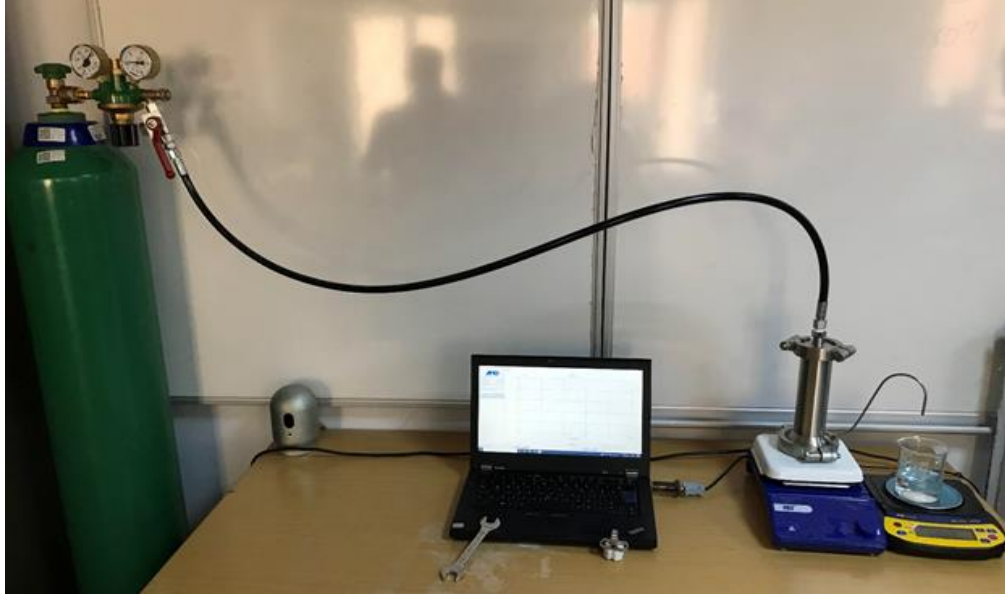
3.4.5 Saf Su Akısı

Birim zamanda birim alandan geçen su miktarı akı olarak tanımlanır. Akının birimi L/m².sa’dır. Membranların saf su akı deneyleri Tin Mühendislik’ten alınan Dead-end filtrasyon sistemi kullanılarak yapılmıştır. Membrandan su geçirilmesi için kullanılan Dead-end filtrasyon sisteminin görüntüsü Şekil 3.9’da verilmiştir. Membranlardan suyun geçişini sağlayan sürücü kuvvetin (basınç) oluşturulması için azot gazı kullanılmıştır. Membranlar filtrasyon hücrelerine yerleştirilmek üzere uygun boyutlarda kesilmiştir. Aktif alanı 5 cm² olan membranlar filtrasyon hücrelerine yerleştirildikten sonra, filtrasyon hücresi distile su ile doldurulmuştur. Homojen bir karışımın elde edilmesi için dead-end filtrasyon hücresi JKI marka manyetik karıştırıcı üzerine

koyulmuştur. Membranlardan gözeneklerin açılması ve kararlı akının elde edilmesi amacıyla azot gazı kullanılarak 5 bar basınç altında membranlardan distile su geçirilmiştir. Bu işlemten sonra, Dead-end sisteminin filtrasyon hücresi distile su ile doldurulmuş ve 3 bar basınçta membranlardan distile su geçirilmiştir. Membranlardan geçen su (permeat, süzüntü) AND EJ-610 marka hassas terazi üzerinde yer alan bir beher içerisinde biriktirilmiştir. Hassas terazinin ölçtüğü su ağırlığı (g) 11 dakika boyunca bilgisayar ortamına aktarılmıştır. Elde edilen değerlerden her bir membranın 3 bar basınçtaki saf su akısı $L/m^2.sa$ cinsinden hesaplanmıştır. Membranların saf su akısı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$J = \frac{V}{A \Delta t} \quad (4.2)$$

Burada; J akı ($L/m^2.sa$), V süzüntü hacmi (L), A membran alanı (m^2), Δt ise zamandır (saat).



Şekil 3.9: Dead-end filtrasyon sisteminin görüntüsü.

3.4.6. Porozite

Membranların gözenekliliği (P) gravimetrik metotla belirlenmiştir ve aşağıdaki eşitlik uygulanarak hesaplanmıştır:

$$P (\%) = \frac{W_{islak} - W_{kuru}}{A l \rho} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada; W_{islak} ve W_{kuru} sırasıyla membranın ıslak ve kuru ağırlığı (g), A membranın alanı (cm^2), l membran kalınlığı (cm) ve ρ suyun yoğunluğudur ($0.998 g/cm^3$).

3.4.7. Ortalama Por Boyutu

Membranların ortalama por boyutu aşağıdaki Guerout-Elford-Ferry eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Ortalama por boyutu} = \sqrt{\frac{(2.9-1.75P) \times 8\eta l Q}{P \times A \times \Delta P}} \quad (4.4)$$

Burada P membran porozitesi, η suyun viskozitesi (8.9×10^{-4} Pa.s), l membran kalınlığı (m), Q birim zamandaki permeat hacmi (m^3/s), A efektif membran alanı (m^2), ΔP işletme basıncı (0.3 MPa).

3.5. MEMBRANLARIN MEKANİK MODELLEME ÇALIŞMALARI

3.5.1. Sayısal Modelleme Çalışmaları

Membranların sonlu eleman analizi kısmı, üretilen ve karakterize edilen membranların sonlu elemanlar yöntemiyle modellenmesini kapsamaktadır. CNF katkısının membranların mekanik özelliklerine olan etkisinin çalışılması amacıyla bu çalışma kapsamında CNF katkılı PES membranlar sonlu elemanlar yöntemi ile modellenmiştir. Bu kapsamda bilgisayar programlarından faydalanılmıştır. İlk olarak kompozit membran için matris fazının ve takviye fazının belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda saf PES membranlar matris fazı olarak ele alınmış, CNF katkısı da ilgili kombinasyonlar uyarınca ağırlıkça %0,5 ve %1 şeklinde belirlenmiştir. Daha sonra nanokompozit membranların matris kısmını oluşturan membran ve takviye kısmını oluşturan CNF'ye ait malzeme özellikleri programa girilmiştir, girilen bu değerler saf membranlara yapılmış çekme deneyi sonuçlarından alınmıştır. Matris ve takviye fazlarına ait yoğunluk, elastisite modülü, boy/çap oranı ve ortalama çap değerleri programda girdi olarak kullanılmıştır. Sonlu elemanlar yönteminde kullanılan matris ve takviye malzemelerine ait özellikler Tablo 3.3'te verilmiştir.

Daha sonra matris ve takviye fazları ile geometri oluşturulmuş, ilgili geometrilere ait ağ kurulmuştur. Son olarak da periyodik sınır koşulları seçilerek malzemeye eksenel gerilme uygulanmıştır.

Tablo 3.3: Sonlu elemanlar yönteminde matris ve takviye elemanlarına ait girdiler.

	Elastisite modülü (MPa)	Ortalama çap (nm)	Uzunluk/çap oranı
PAN/NMP Islak	51,57	-	-
PAN/NMP Kuru	98,22	-	-

PAN/DMSO Islak	35,52	-	-
PAN/DMSO Kuru	55,95	-	-
CNF	78000	10-20	~166,667

Nanokompozit membranlara uygulanan sonlu elemanlar yönteminde aşağıdaki kabuller yapılmıştır:

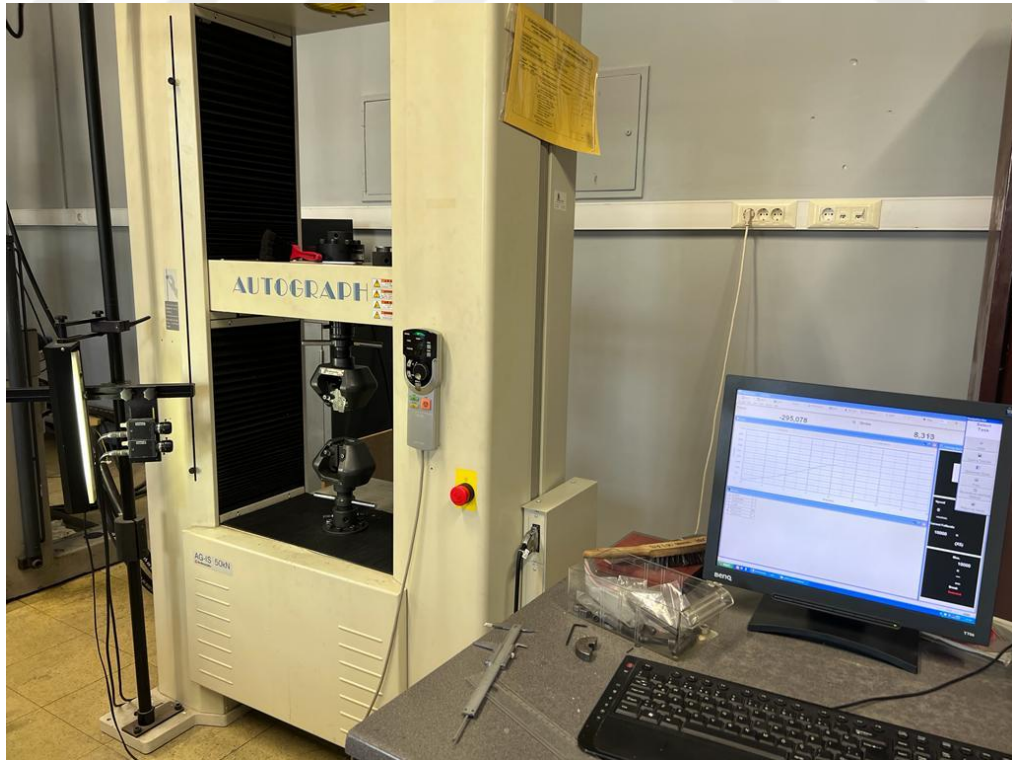
- Polimerik matris lineer elastik davranış göstermekte, homojen ve izotropik yapı sergilemektedir.
- Takviye malzemesi olan CNF lineer elastik davranış sergilemekte ve homojen ve izotropik yapı sergilemektedir.
- CNF, matris içerisinde rastgele bir dağılıma sahiptir.
- Kompozit malzeme lineer elastik davranış göstermektedir ve izotropik yapıdadır.

3.5.2. Çekme Deneyi

Çekme deneyleri malzemelerin mekanik karakterizasyonu için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntemde numuneye tek eksenden eksenel çekme yükü uygulanmakta ve bu uygulanan yük doğrultusunda numunenin şekil değiştirme davranışı ölçülmektedir. Uygulanması kolay ve ucuz bir yöntemdir. Elde edilen veriler doğrultusunda malzemenin gerilme-şekil değiştirme bağlantısı/davranışı elde edilir. Bu çalışma kapsamında PES/NMP ıslak ve kuru membranlara ve PES/PVP ıslak ve kuru membranlara ve bu membranların ağırlıkça %0,5 ve %1 CNF takviyeli kombinasyonlarına çekme deneyi yapılmıştır, deneylerde membranların statik çekme altındaki davranışları incelenmiş bu doğrultuda çekme hızı %1 birim şekil değiştirme/dakika olarak belirlenmiştir. Membran numunelerinin ince olmasından dolayı çekme deneyleri sırasında çekme çenelerinden kayma riski bulunmaktadır, bu durum da elde edilecek sonuçların doğruluğunu etkilemektedir. Numunelerin kaymasının engellenmesi için her bir numune alüminyum plakalar ile desteklenmiştir. Deneyler Shimadzu AG-IS 50kN universal test machine ile yapılmıştır. Tutarlı sonuçlar alınması amacıyla her bir numune için deneyler 3 kere tekrarlanmıştır. Deney numunelerine ait görsel ve deney tesisatına ait görseller Şekil 3.10 ve 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.10: Çekme deneyi yapılan membran numunesine ait görsel.



Şekil 3.11: Çekme deneyi düzeneği

4. BULGULAR

4.1. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

4.1.1. FTIR

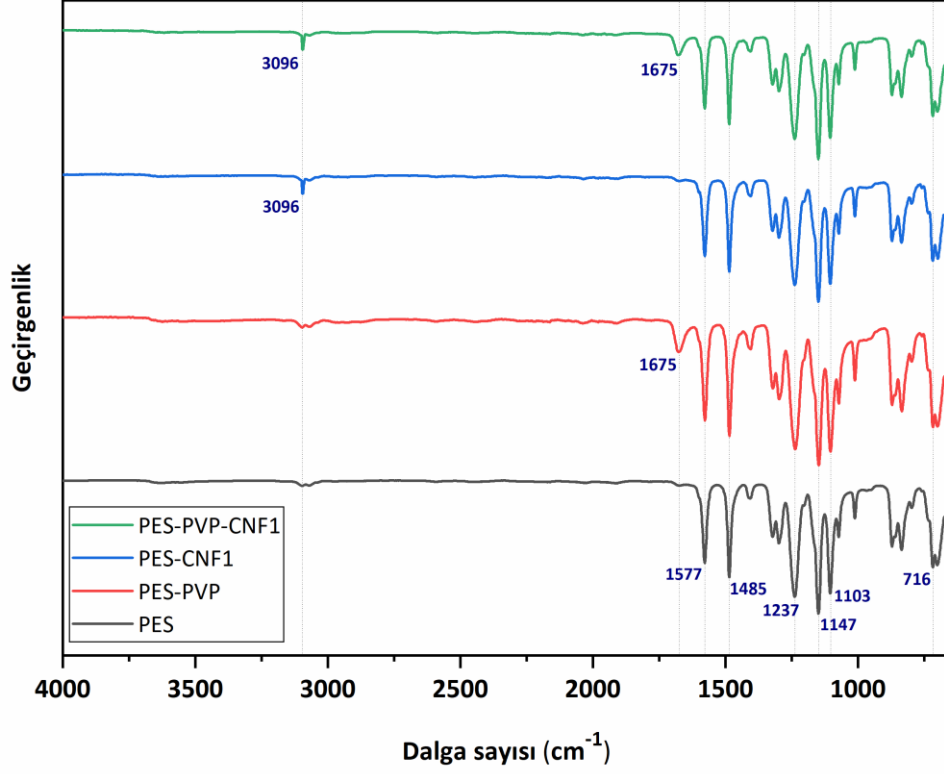
Membranların kimyasal yapısının aydınlatılması amacıyla FTIR spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Membranlara ait $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmektedir.

PES’in kimyasal yapısı benzen, sülfon ve eter olmak üzere üç fonksiyondan oluşur. 1485 ve 1577 cm^{-1} ’deki pikler aromatik benzen halkalarından kaynaklanan C=C gerilme titreşimiyle ilişkilendirilebilir (Ghiggi *et al.*, 2017; Parani and Oluwafemi, 2020). Aromatik eterin (C-O-C) varlığı 1237 cm^{-1} ’deki pik ile doğrulanmıştır (Ghiggi *et al.*, 2017; Parani and Oluwafemi, 2020). 1147 cm^{-1} ve 1103 cm^{-1} ’de görülen pikler sülfon grubunun (O=S=O) varlığını göstermektedir (Parani and Oluwafemi, 2020). PES’in yapısında O-H bağı bulunmamasına rağmen 3096 cm^{-1} ’de görülen pik su moleküllerinin O-H bağıyla ilişkilendirilebilir. PES membranların faz inversiyon yöntemi ile üretiminde koagülasyon banyosundaki suyun içine daldırılması ve su içerisinde bekletilmesi sonucunda gözenekli membran yapısı içerisinde bir miktar su bulundurulabilir (Ghiggi *et al.*, 2017). 716 cm^{-1} ’deki pik ise C-S gerilme titreşiminden karşılık gelmektedir.

PES-PVP membranın FTIR spektrumuna bakıldığında PES membranın spektrumundan farklı olarak 1675 cm^{-1} ’de yeni bir pik meydana gelmiştir. Bu pik PVP’ye ait karbonil (C=O) grubundan kaynaklanmaktadır (Vatsha, Ngila and Moutloali, 2014). Dolayısıyla, yeni meydana gelen bu pik ile PVP’nin PES içerisindeki varlığı kanıtlanmıştır. PES-PVP’nin FTIR spektrumundaki diğer pikler PES’in FTIR spektrumu ile benzer kalmıştır.

PES membranından farklı olarak PES-CNF1 membranında 3096 cm^{-1} ’de daha keskin olarak meydana gelen pik CNF’nin yapısındaki O-H gerilme titreşiminden kaynaklanmıştır. PES-PVP-CNF1 membranında ise PES membrandan farklı olarak hem PVP’ye ait 1675 cm^{-1} ’de hem de CNF’ye ait 3096 cm^{-1} ’deki görülen pikler PVP ve CNF’nin membran içerisindeki varlığını kanıtlamıştır.

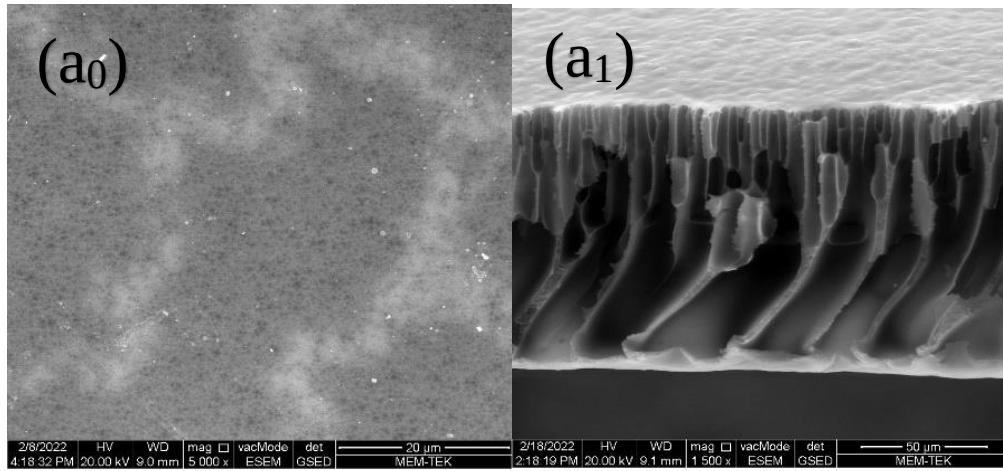
PES-CNF1’nin FTIR spektrumu ile PES-CNF0.5’in ve PES-PVP-CNF1’in FTIR spektrumu ile PES-PVP-CNF0.5’in spektrumu benzerlik gösterdiğinden yalnızca Şekil 4.1’de en yüksek CNF içeren (ağırlıkça %1 CNF) membrana ait spektrumlar karşılaştırmaya sunulmuştur.

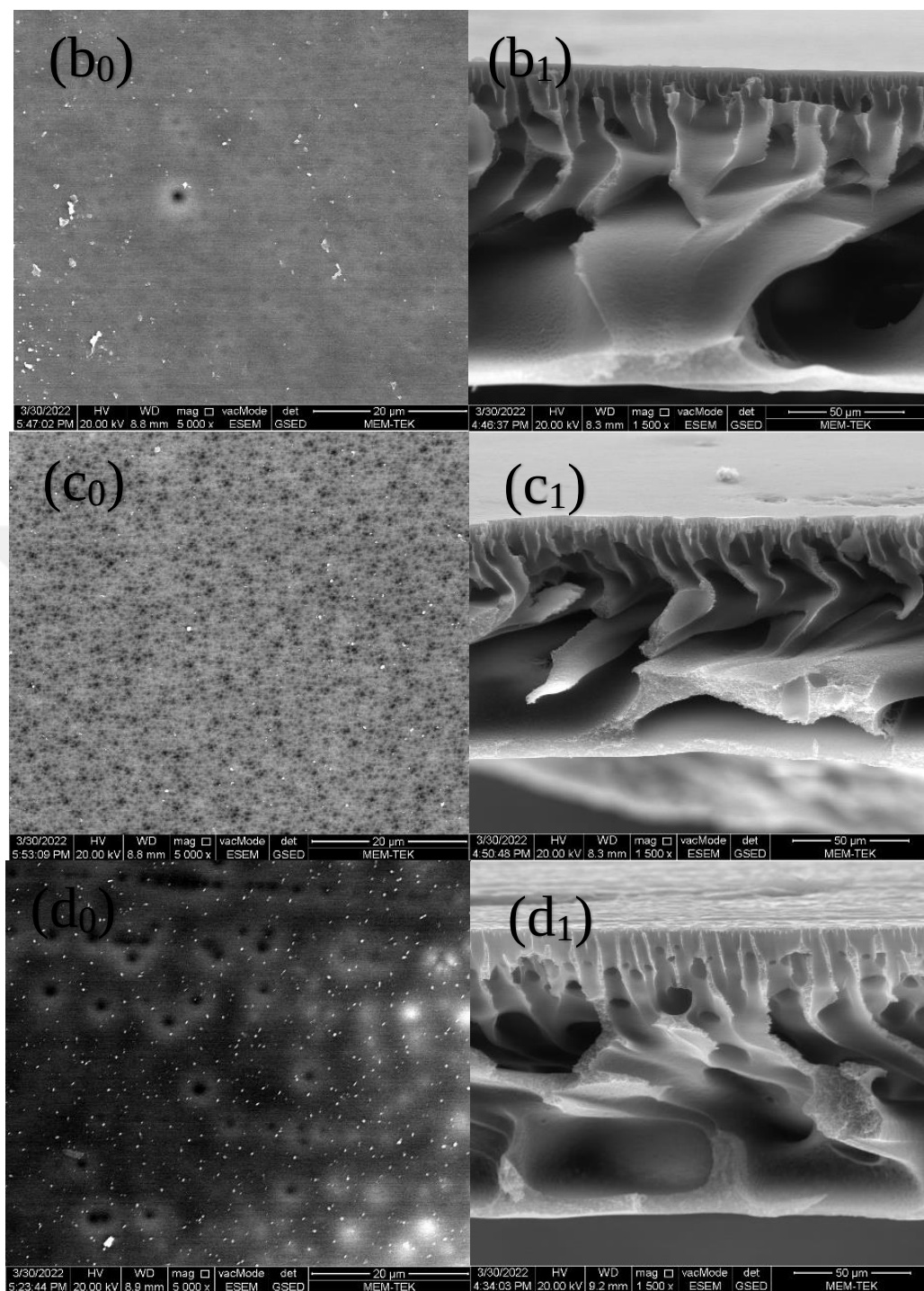


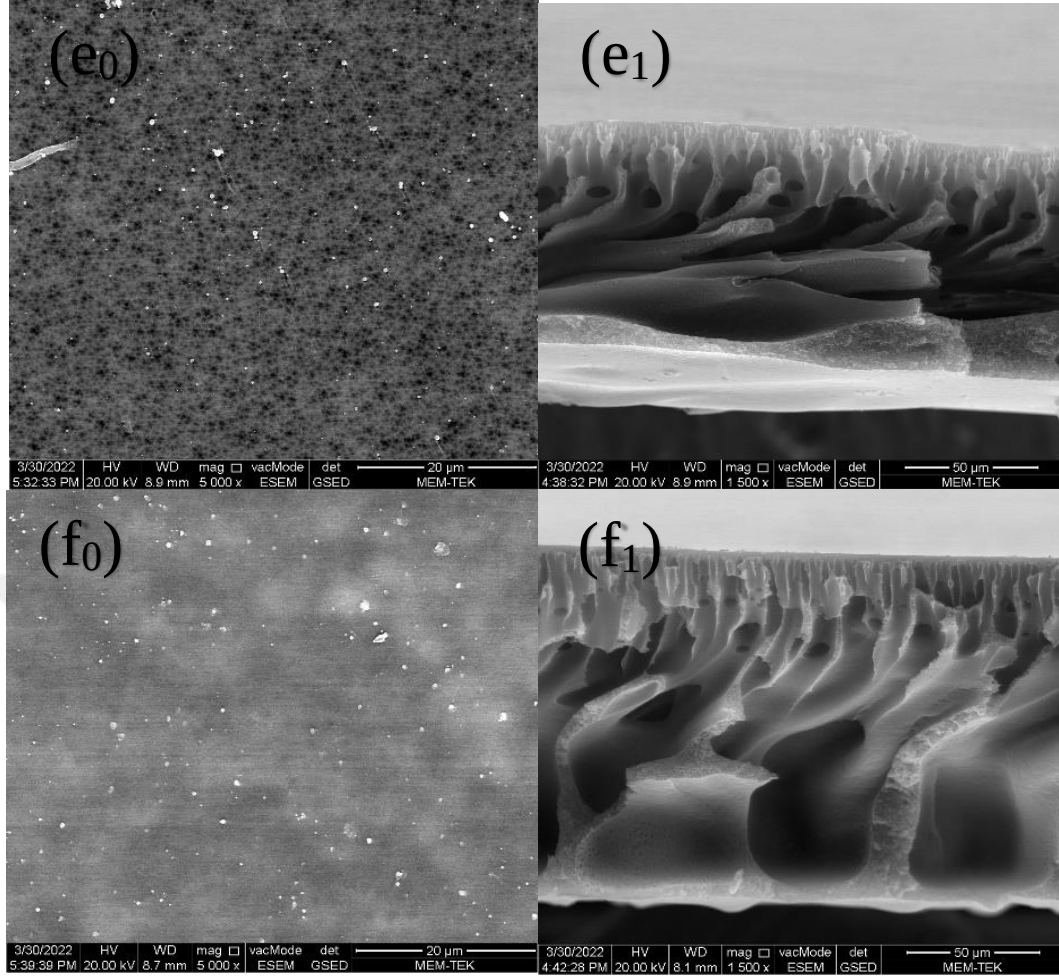
Şekil 4.1: FTIR sonuçları.

4.1.2. SEM

Membranların morfolojisi SEM kullanılarak incelenmiştir. Üretilen membranların SEM yüzey ve enkesit görüntüleri sırasıyla 5000x ve 1500x büyütme oranları kullanılarak elde edilmiştir. Membranlara ait SEM yüzey ve enkesit görüntüleri Şekil 4.2’de gösterilmektedir.







Şekil 4.2: Membranların SEM yüzey ve enkesit görüntüleri: (a) PES, (b) PES-CNF0.5, (c) PES-CNF1, (d) PES-PVP (e) PES-PVP-CNF0.5 (f) PES-PVP-CNF1.

4.1.2.1. PVP'nin PES Membran Morfolojisine Etkisi

PES membranın SEM yüzey görüntüsünden gözenekli (poröz) yapıda bir membran elde edildiği anlaşılmaktadır. PES membranın SEM en kesit görüntüsünden ise, membran yüzeyinden alt katmana doğru parmakı (finger-like) boşlukların uzandığı asimetrik bir yapı olduğu görülmektedir.

PVP, membran üretiminde gözenekliliği arttırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan hidrofilik bir polimerdir. PES membrana PVP katkısıyla membranın yüzeyindeki porların sayısında ve boyutunda değişiklik meydana gelmiştir. PES-PVP membranın yüzeyinde oluşan gözeneklerin boyutları PES membrana kıyasla daha yüksektir. Bu durum PVP'nin suyu seven yapısından kaynaklanması ile açıklanabilir. PVP'nin suda yüksek çözünürlüğe sahip olması, faz inversiyon yöntemiyle membran üretimi sırasında solvent (NMP) ve su arasında değişim meydana gelirken PVP'nin bir noktadan diğer noktaya hareket etmesi sonucunda gözenek boyutunun artmasına

neden olmuştur (Mansur *et al.*, 2018). Benzer şekilde, PVP katkısıyla PES membranın iç yapısında da bir farklılaşma meydana gelmiştir. Membranın seçiciliğinden asıl sorumlu olan üst katman, PVP ilavesiyle daha yoğun ve daha kalın bir hale gelmiştir. Ayrıca, PES-PVP membranın alt katmanında yatay makroboşluklar meydana gelmekle birlikte membran yapısı PES membrana kıyasla daha yoğun bir hal almıştır. Membranın üst katmanının (seçici tabaka) ve nispeten iç yapısının PVP ilavesiyle daha yoğun hale gelmesi PES-PVP döküm çözeltisinin PES döküm çözeltisine göre viskozitesinin daha yüksek olması ile ilişkilendirilebilir (Mansur *et al.*, 2018).

4.1.2.2. CNF'nin PES Membran Morfolojisine Etkisi

Şekil 4.2'den PES-CNF-0.5 ve PES-CNF-1 membranlarının poröz yapıda olduğu görülmektedir. PES membranda olduğu gibi CNF katkılı PES membranlar da asimetrik bir membran yapı sergilemiştir. CNF katkısıyla PES membranların yüzey gözenekliliğinde, gözenek boyutunda ve membranın iç yapısında değişim meydana gelmiştir. PES membrana ağırlıkça %0.5 ve %1 CNF ilavesiyle membran yüzeyinde oluşan gözenek boyutunda artış meydana gelmiş ve iç yapısındaki yüzeyden alt katmana doğru uzanan parmaklı boşlukların yerini makroboşluklar almıştır. Membranlara CNF ilavesiyle gözenekliliğin ve gözenek boyutunun artması CNF'nin yapısında çok sayıda bulunan hidroksil (-OH) grubu ile ilişkilendirilebilir. CNF'nin yapısında yer alan -OH grupları, faz-inversiyon tekniği ile membran üretimi sırasında solvent (NMP) ve su arasındaki değişim hızını artırarak membranın gözenekliliğinde ve gözenek boyutunda bir artışa neden olmuştur (Qu *et al.*, 2010).

PES döküm çözeltisindeki CNF miktarı %0,5'ten %1'e atırıldığında membranın yüzeyinde daha fazla sayıda gözenek oluşmuş ve membranın iç yapısının genelinde gözenekler daha dengeli bir dağılım sergilemiştir.

4.1.2.3. PVP ve CNF'nin PES Membran Morfolojisine Etkisi

PES membran ile PES-PVP-CNF0.5 membranı karşılaştırıldığında, PES-PVP-CNF0.5 membranın yüzey gözenekliliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. PES-PVP-CNF0.5 membranın iç yapısında PES membranın iç yapısından farklı olarak alt ve orta katmanda yatay makro boşluklar oluşmuştur.

PES-PVP-CNF1 membranı ile PES membranı karşılaştırıldığında ise, membran yüzeyinin ve iç yapısının daha yoğun yapıda olduğu görülmektedir.

PES-PVP-CNF membranlarında CNF içeriği %0,5'ten %1'e yükseldiğinde membran yüzey gözenekliliğinin azalmış ve membran yüzeyi daha yoğun hale gelmiştir. Ayrıca, PES-PVP-CNF membranlarında CNF içeriği %0,5'ten %1'e yükseldiğinde membran iç yapısının alt kısımlarında oluşan makroboşlukların boyutu artmış ancak orta ve üst katmanları daha yoğun hale gelmiştir.

PES-PVP-CNF1 membranının hem yüzeyinin hem de iç yapısının daha yoğun ve daha az gözenekli yapıda olması PES-PVP-CNF1 membran döküm çözeltisinin yüksek viskozitesiyle açıklanabilir. Yüksek viskoziteli döküm çözeltisi, membran üretimi sırasında solvent ve su arasındaki değişim hızını azaltarak daha yoğun bir membran oluşumuyla sonuçlanmıştır.

Üretilen tüm membranların SEM yüzey ve enkesit görüntüleri değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

PES membrana PVP katkısının;

- Membran yüzeyinde oluşan gözenek boyutunu önemli ölçüde attırdığı,
- Membranın iç yapısında değişime neden olarak parmaklı boşlukları makro boyutlu gözenek oluşumuna yol açtığı,
- Membran seçiciliğin sorumlu üst katman kalınlığını önemli ölçüde attırdığı ve
- Membran iç yapısını daha yoğun hale getirdiği gözlenmiştir.

PES membrana CNF katkısının;

- Membranın yüzey gözenekliliğini ve gözenek boyutunu arttırdığı ve
- Membranın iç yapısında değişime neden olarak parmaklı boşlukları makro boyutlu gözenek oluşumuna yol açtığı gözlenmiştir.

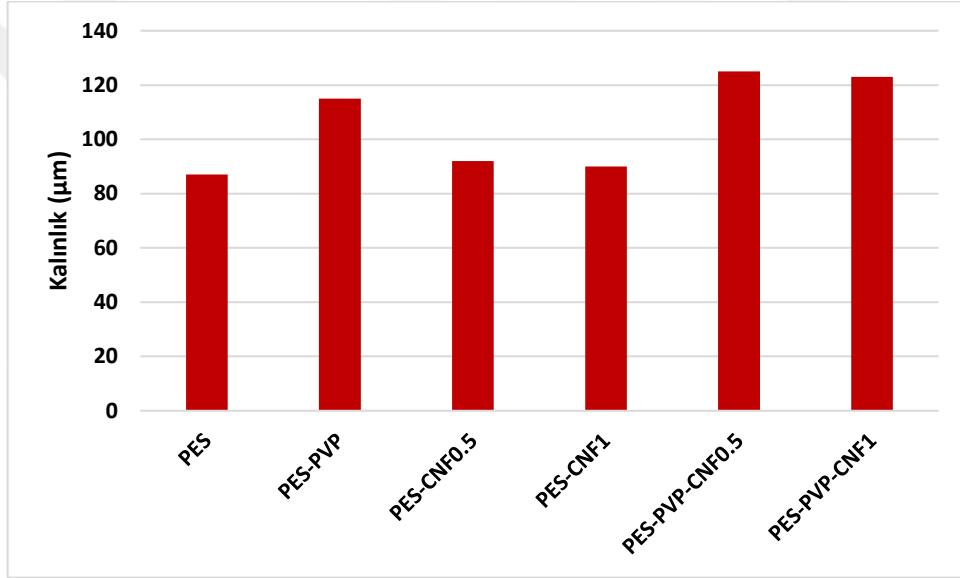
PES membrana PVP ve CNF katkısının;

- Uygun miktarda CNF katkısı koşuluyla yüzey gözenekliliği ve membranın iç yapısındaki gözenekliliğini arttırdığı,
- Yüksek miktarda CNF katkısı durumunda PVP katkılı döküm çözeltisinin viskozitesinin artması nedeniyle daha yoğun yüzeye ve daha yoğun membran iç yapısına neden olduğu gözlenmiştir.

4.1.3. Membran Kalınlığı

Membran kalınlığı membranın su geçirgenliği ve mekanik dayanımını etkileyen bir parametredir. Üretim sırasında, tüm membranların döküm çözeltileri cam tabaka üzerine

döküm bıçağı kullanılarak 200 μm kalınlıkta yayılmıştır. Faz inversiyon sırasında döküm çözeltilerindeki solvent (NMP) ile koagülasyon banyosundaki su arasında değişim sonucu polimer çözeltisi katılaşmakta (solidifikasyon) ve membranlar elde edilmektedir. Şekil 4.3'te üretilen membranların kalınlıkları yer almaktadır. Membranların kalınlıkları 87 μm – 125 μm arasında değişim göstermiştir. PVP, CNF ve PVP-CNF katkılı PES membranların tümünün kalınlığı saf PES membrandan daha fazladır. Membran döküm çözeltisine PVP, CNF ve PVP-CNF ilavesi döküm çözeltisinin viskozitesini arttırdığından aynı üretim koşulları altında membran kalınlığının da arttığı düşünülmektedir (Torrestiana-Sanchez, Ortiz-Basurto and Brito-De La Fuente, 1999). PVP ve CNF'yi bir arada içeren PES membranlar daha viskoz özellikte olduğundan kalınlıkları diğer membranlara kıyasla daha yüksektir.



Şekil 4.3: Membranların kalınlığı.

4.1.4. Temas Açısı

Temas açısı ölçümü membranların yüzey hidrofilisitesinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Düşük temas açısı yüksek hidrofilikliği ifade etmektedir. Şekil 4.4'te membranların temas açısı sonuçları gösterilmektedir. En yüksek temas açısı (94°) PES membranda elde edilirken en düşük temas açısı (78°) PES-PVP-CNF0.5 membranında elde edilmiştir. Yani, en hidrofobik ve en hidrofilik membran sırasıyla PES ve PES-PVP-CNF0.5'tir.

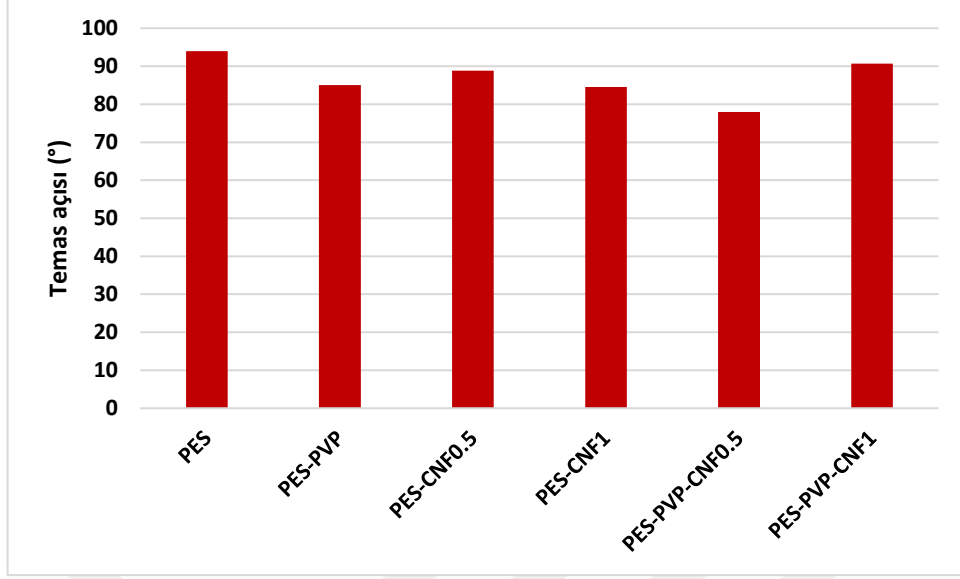
PES membrana PVP ilavesiyle membranın temas açısı 85°'ye düşmüş ve membran yüzeyi daha hidrofilik hale gelmiştir. Temas açısında meydana gelen bu azalma, hidrofobik özellikteki PES'e hidrofilik özellikteki PVP'nin dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır (Guo *et al.*, 2015).

Junaidi vd. (2019), bu çalışmada olduğu gibi PES membrana PVP ilavesiyle temas açısında azalmanın meydana geldiğini rapor etmiştir (Junaidi *et al.*, 2019).

PES içerisine %0,5 ve %1 CNF ilavesiyle temas açısı 94° 'den sırasıyla $88,8^\circ$ ve $84,5^\circ$ 'ye düşmüştür. Membran yüzeyine ve iç yapısına dağılan yapısında bol miktarda -OH grubu CNF membran ile su arasındaki afiniteyi artırarak membran hidrofilitésinin gelişmesine katkı sağlamıştır (Zhang *et al.*, 2018). PES membranın içerdiği CNF miktarının artması aynı zamanda membran içerisindeki -OH grubunun da artması anlamına gelir. Dolayısıyla, CNF miktarı %0.5'ten %1'e çıktığında membran içerisinde -OH grubu sayısının artması temas açısının daha fazla düşmesine ve membranın daha hidrofilik hale gelmesine katkıda bulunmuştur.

CNF'nin -OH yanı sıra membran yüzey gözenekliliği de temas açısı üzerinde etkili bir faktördür. Membranın yüzey gözenekliliği ve/veya yüzeyindeki gözeneklerin boyutu ne kadar büyük ise temas açısının daha düşük (hidrofilitésinin daha yüksek) olabileceğini söylemek mümkündür. PES, PES-CNF-0.5 ve PES-CNF-1 membranın SEM yüzey görüntülerine bakıldığında, CNF katkılı PES membranların saf PES membrana göre daha büyük gözenek boyutuna ve daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, SEM sonuçları temas açısı sonuçlarıyla da uyumludur.

PES-PVP-CNF0.5 ve PES-PVP-CNF1 membranların temas açıları sırasıyla 78° ve $90,7^\circ$ olmak üzere bu membranlar PES membrandan daha hidrofilik yapı sergilemişlerdir. PES-PVP-CNF0.5 membranı aynı miktarda yalnızca PVP içeren (PES-PVP) ve CNF içeren (PES-CNF0.5) membranlara göre de daha hidrofilik yapı sergilemiştir. Bir başka ifadeyle ağırlıkça %8 PVP ve ağırlıkça %0.5 CNF'nin sinerjik etkisi, bu malzemelerin membran içerisinde tek başına etkisine kıyasla membranların hidrofilikliğini geliştirme üzerinde daha iyi sonuç vermiştir. Ancak, PES-PVP-CNF1 membranı için bu durum farklılık göstermekte olup PES-PVP-CNF1 membranın temas açısı PES-PVP ve PES-CNF1 membranından daha yüksektir. Bu durum PES-PVP-CNF1 membran döküm çözeltisinin viskozitesinin diğer döküm çözeltilerine kıyasla daha yüksek olması nedeniyle CNF'nin membran yapısı içerisinde iyi bir dağılım sergileyememesi sonucu CNF'nin -OH grupları ile su molekülleri arasındaki çekimden yeterince faydalanılamamasından kaynaklanmış olabilir. PES-PVP-CNF1 membranın yüzeyinin, PES-PVP ve PES-CNF1 membrandan daha yoğun (daha az gözenekli) bir yapıda olması temas açısının artması üzerinde bir diğer etkili faktör olabilir.



Şekil 4.4: Temas açısı sonuçları.

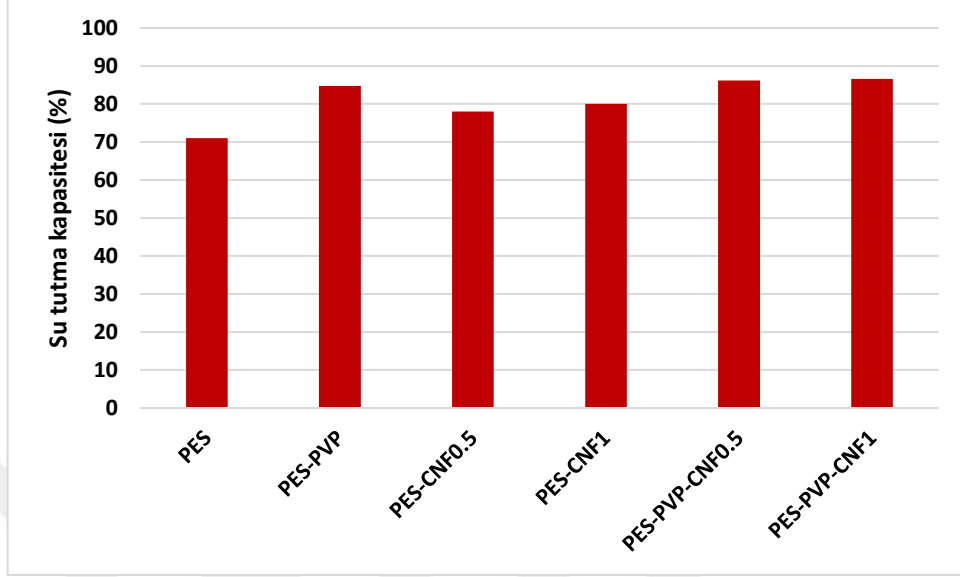
4.1.5. Su Tutma Kapasitesi

Membranların hidrofilisitesiyle ilgili bir diğer parametre su tutma kapasitedir. Membranların su tutma kapasitesi sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Üretilen membranların su tutma kapasitesi %71-%86,7 aralığında değişim göstermiştir. En düşük su tutma kapasitesine (%71) sahip membran PES membrandır. PES-PVP membranın su tutma kapasitesinin (%84,8) PES membrana kıyasla daha yüksek olması, PVP'nin hidrofilik özellikte olması ve PVP'nin membran yüzeyinde daha büyük boyutta gözeneklerin oluşumuna katkıda bulunması ilişkilendirilebilir.

PES membran içerisine ağırlıkça %0,5 ve %1 CNF katkısıyla PES membranın su tutma kapasitesi sırasıyla %78 ve %80'e yükselmiştir. CNF'nin membranların varlığı membran gözenekliliğin artmasına neden olduğundan suyun adsorpsiyonu ve penetrasyonu kolaylaşmış ve su tutma kapasitesi artmış olabilir. Ayrıca, CNF'de bulunan -OH grupları ile su molekülleri arasında hidrojen bağı kurulması su tutma kapasitesinde artışa katkı sağlar. Literatürde, CNF'nin yapısına benzer şekilde yapısında bol miktarda -OH grubu içeren CNC ile yapılan bir çalışmada CNC'nin selüloz diasetat (CDA) membranın su içeriğini arttırdığı rapor edilmiştir (Lv *et al.*, 2017).

PES-PVP-CNF0.5 ve PES-PVP-CNF1 membranlarının su tutma kapasitesi birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu durum, döküm çözeltisi içerisindeki CNF'nin miktarı %0.5'ten %1'e arttırıldığında su tutma kapasitesinde önemli bir değişimin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. PES-PVP-CNF1 membranın içerdiği CNF miktarı PES-PVP-CNF0.5 membrana kıyasla daha

fazla olmasına rağmen, membran iç yapısının daha yoğun olması su tutma kapasitesinin azalmasına neden olmuş olabilir.



Şekil 4.5: Su tutma kapasitesi sonuçları.

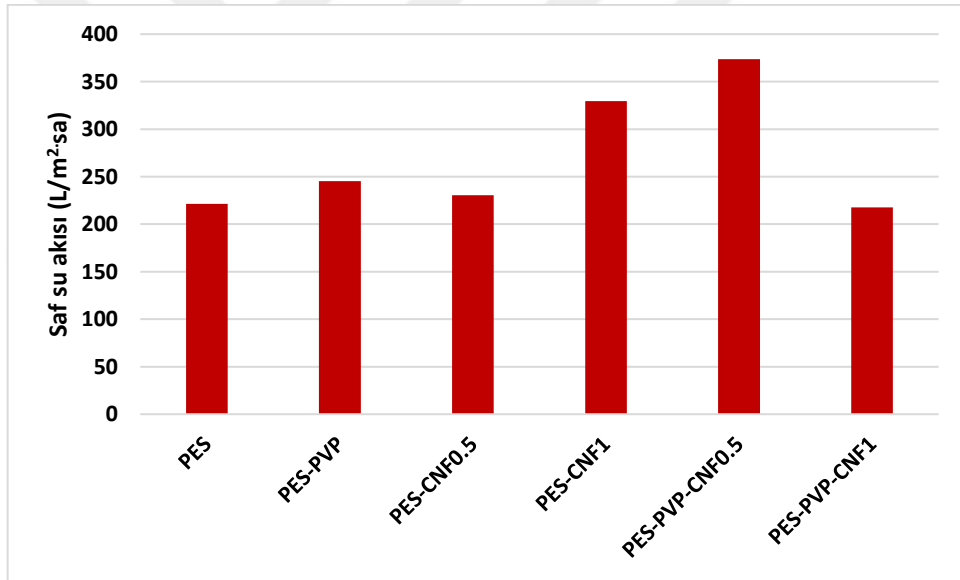
Temas açısı sonuçları ve su tutma kapasitesi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, en yüksek hidrofilisiteye sahip membranın PES-PVP-CNF0.5 membrandır.

4.1.6. Saf Su Akısı

Membranların 3 bar basınç altındaki saf su akıları Şekil 4.6’da verilmiştir. Üretilen tüm membranların 3 bar basınçtaki saf su akıları 200 L/m².sa’dan yüksektir. Saf PES membranın akısı 221 L/m².sa olarak tespit edilmiştir. PES içerisine PVP katkısıyla akı 245 L/m².sa’e yükselmiştir. Bu durum, SEM yüzey görüntülerinden de görüldüğü üzere PVP’nin yüzeyinde oluşan geniş porlar ile ilişkilendirilebilir. PES-PVP’nin yüzeyindeki porların PES membrana kıyasla daha büyük olması suyun daha rahat geçişine imkan sağlamıştır. Benzer şekilde, PES-PVP’nin porozite ve por boyutu sonuçları da PES’e göre yüksektir. Dolayısıyla, SEM görüntüleri, porozite ve por boyutu hesaplamaları ile saf su akısı sonuçları PES-PVP için uyum içerisinde.

PES içerisine ağırlıkça %0,5 ve %1 CNF ilavesiyle membranın saf su akısı sırasıyla 230,33 L/m².sa’e ve 329,67 L/m².sa’e yükselmiştir. Bu durum, membran yapısı içerisindeki hidrofilik CNF’lerin suya karşı afinitiyi arttırmasından ve membranın porozitesini ve por boyutunu yükseltmesinden kaynaklanmıştır.

En düşük saf su akısına sahip membran 217,7 L/m².sa ile PES-PVP-CNF1 iken en yüksek saf su akısına sahip membran 373,78 L/m².sa ile PES-CNF0.5'tir. PES-PVP-CNF-0.5 membranının akısı hem PES-PVP hem de PES-CNF0.5 membrana göre daha yüksektir. Bu sonuç, uygun miktarda PVP ve CNF'nin sinerjik etkisinin tek başına etkilerine göre saf su akısını arttırma üzerinde daha etkili olacağını göstermektedir. Ancak, PES-PVP-CNF1 membranının saf su akısının azalması viskozitenin oldukça artmasına neden olarak membran iç yapısını ve yüzeyini oldukça yoğunlaştırmıştır. Yoğun bir membran hidrolik direnci yüksek bir membran anlamına da geldiğinden saf su akısının düşmesi beklenen bir sonuçtur. PES-PVP-CNF1 membranının saf su akı performansı PES, PES-PVP ve PES-PVP-CNF1 membranından daha düşük bulunmuştur. Sonuç olarak, membran saf su akısının ancak uygun miktarda CNF ve PVP ile arttırılabileceği, fazla miktardaki yüklemelerde membranın saf su akı performansının saf halinden bile daha düşük olacağı görülmektedir.

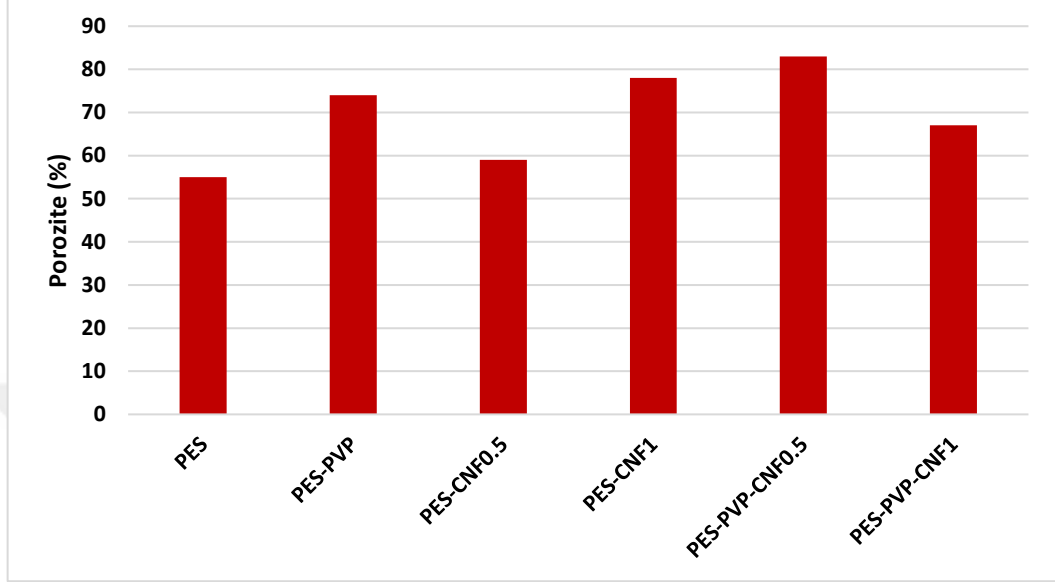


Şekil 4.6: Membranların saf su akısı.

4.1.7. Porozite

Şekil 4.7'de membranların porozite sonuçları yer almaktadır. Tüm membranların porozitesi %50'nin üzerinde bulunmuştur. En düşük porozite (%55) PES membrana ait iken en yüksek porozite (%83) ile PES-PVP-CNF0.5 membrana ait bulunmuştur. Hesaplamalar doğrultusunda, PVP, %0,5 CNF ve %1 CNF eklenmesiyle membranın porozitesi %74'e, %59'a ve %78'e yükselmiştir. PES-PVP-CNF0.5 membranın gözenekliliği (%83), PES-PVP ve PES-CNF0.5 membrana kıyasla sırasıyla %9 ve %24 daha yüksek bulunmuştur. Ancak, PES-PVP-CNF1 membranının porozitesi PES-PVP ve PES-CNF1 membrana göre daha düşük bulunmuştur.

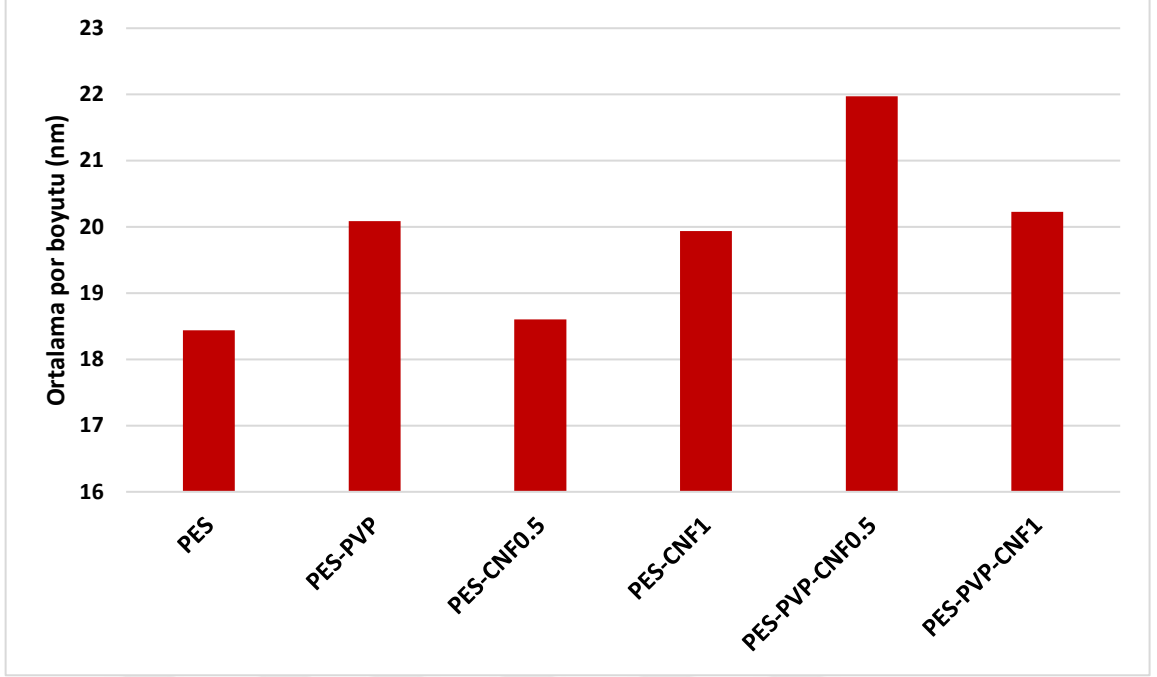
Porozite hesaplaması, membranın suyu bünyesinde tutabilmesiyle ilişkisine dayandığından PES-PVP-CNF1 membranın yoğun yapısının porozitesinin düşük olması sonuçlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.7: Membranların porozitesi.

4.1.8. Ortalama Por Boyutu

Membranların ortalama por boyutu Şekil 4.8’de verilmektedir. Tüm membranların ortalama por boyutları 18,4-21,9 nm aralığında değişim göstermiştir. PVP ve CNF ilavesiyle membranın ortalama por boyutu artmıştır. PVP’nin tek başına etkisi ağırlıkça %0,5 CNF ve %1 CNF ilavesine göre daha fazla olmuştur. En yüksek ortalama por boyutu PES-PVP-CNF0.5 membranında elde edilmiştir. PES-PVP-CNF1 membranın ortalama por boyutu ise PES-PVP-CNF0.5 membrana kıyasla biraz daha düşük bulunmuştur. Bu durum, PES-PVP-CNF1 membranın kalınlığının, porozitesinin ve saf su akısının daha düşük olması ile ilgili ve uyumludur.



Şekil 4.8: Membranların ortalama por boyutu.

4.2. MEKANİK MODELLEME SONUÇLARI

Bu tez kapsamında membranların ıslak ve kuru durumun, membranlara yapılan partikül takviyesinin ve gözenek oluşturu polimer olan PVP'nin membranların mekanik davranışına olan etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda membranlar hem sayısal olarak modellenmiş hem de deneysel çalışmalardan da yararlanılmıştır. Sayısal modellemede sonlu elemanlar analizi yapılmış, deneysel çalışma kapsamında da çekme deneyi yapılmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçları ise bu bölüm kapsamında verilmiştir.

4.2.1. Sayısal Modelleme Sonuçları

Bu çalışma kapsamında imal edilen membran kombinasyonlarının mekanik davranışının modellenmesi amacıyla sonlu elemanlar yöntemine başvurulmuştur. Bu doğrultuda malzeme kombinasyonları bilgisayar ortamında modellenmiş ve çeşitli simülasyonlar koşturulmuştur. Simülasyon sonuçları bu bölümde verilmiştir. Bu sonuçların ışığında modellenen malzemelere ait elastisite modülü değerleri elde edilmiş ve malzeme üzerindeki gerilme dağılımları tayin edilmiştir.

Malzeme kombinasyonlarına ait sayısal modelleme ile hesaplanan elastisite modülü değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde ağırlıkça CNF katkısının saf membranın mekanik özelliklerine etkisi görülebilmekte ve membran matrise CNF katkısı ile

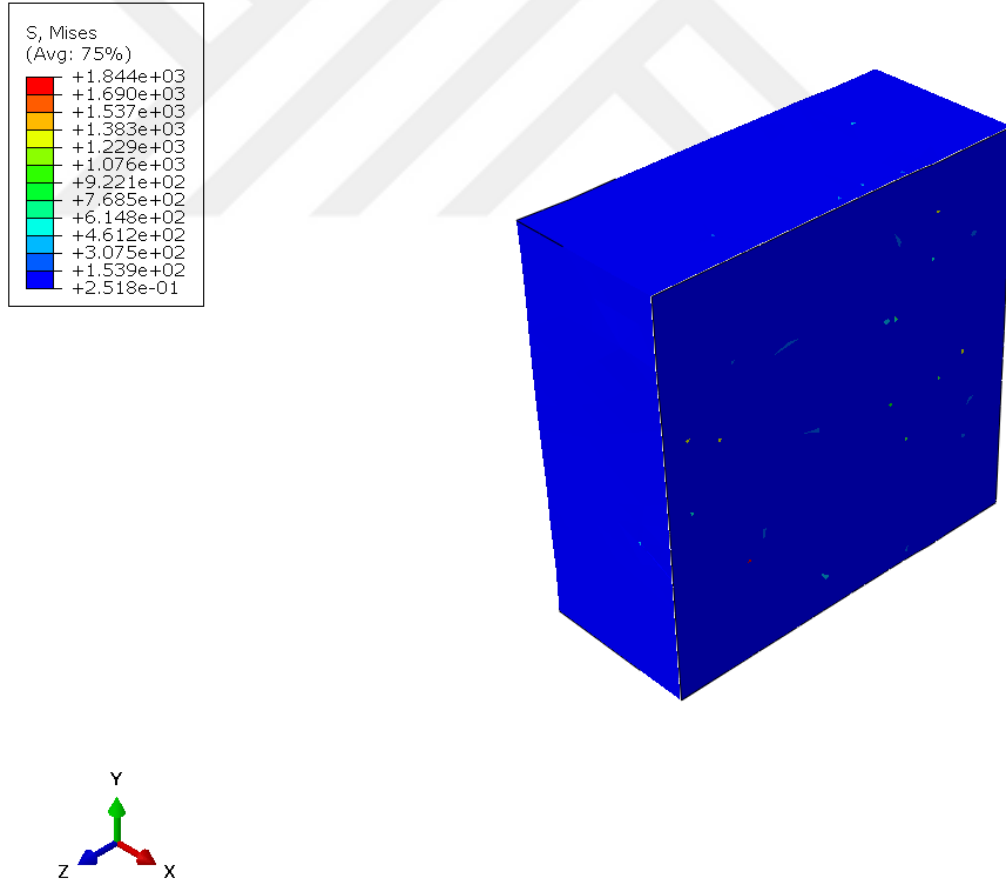
birlikte kompozit malzemenin elastisite modülü değerlerinde bir artış görülmektedir. Bunun nedeni olarak da CNF partiküllerinin elastisite modüllerinin matris malzemesine göre daha fazla olması ve yapı içerisinde yük taşıma görevini üstlenmesi verilebilir.

Tablo 4.1: Sayısal modelleme ile elde edilen elastisite modülü değerleri.

Matris	Takviye	Durum	Elastisite Modülü
PES/NMP		Kuru	98.22
PES/NMP		Islak	51.57
PES/NMP	%0.5 CNF	Kuru	134.14
PES/NMP	%0.5 CNF	Islak	77.82
PES/NMP	%1 CNF	Kuru	171.73
PES/NMP	%1 CNF	Islak	102.38
PES/DMSO		Kuru	101.35
PES/DMSO		Islak	81.7
PES/PVP		Kuru	55.95
PES/PVP		Islak	35.52
PES/PVP	%0.5 CNF	Kuru	84.61
PES/PVP	%0.5 CNF	Islak	45.95

PES/PVP	%1 CNF	Kuru	110.42
PES/PVP	%1 CNF	Islak	62.18

Ayrıca sonlu elemanlar analizlerinden temsili hacim elemanı üzerinde elde edilen gerilme dağılımları da bu bölüm kapsamında incelenmektedir. Kompozit malzeme üzerindeki gerilme dağılımını temsil eden sonlu elemanlar modeline ait çıktı görsel Şekil 4.9’da verilmiştir. Verilen şekilde temsili hacim elemanı üzerinde oluşan gerilme dağılımlarına bakıldığında partikül takviyelerinin etrafındaki gerilme değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun da kompozit malzeme davranışında beklenen bir sonuç olduğunu söylemek mümkündür. Matris fazının malzemeye uygulanan yükü partiküllere dağıttığı ve malzemeye uygulanan yükün partiküller tarafından taşındığı görülmektedir.



Şekil 4.9: Temsili hacim elemanı üzerindeki gerilme dağılımları.

4.2.2. Çekme Deneyi Sonuçları

İmal edilen nanopartikül takviyeli membranlara çekme deneyi uygulanmıştır. Uygulanan çekme deneyleri sonucunda elde edilen bulgular bu bölüm kapsamında verilmiştir. Bu bölüm kapsamında deneyi yapılan membranlara ait elastisite modülü (E), çekme mukavemeti (σ_c) ve kopma uzaması (ϵ_k) değerleri elde edilmektedir. Bu değerlerin ışığında ise malzemenin eksenel çekme yükündeki davranışı yorumlanmış ve imal edilen numuneler bu bölümde karşılaştırılmıştır. Yapılan deneylerin ışığında her bir numune için elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Islak ve kuru numunelerin mekanik özellikleri incelendiğinde bu numunelerin farklı mekanik karaktere sahip oldukları görülmektedir. Çekme deneylerinden elde edilen elastisite modülü değerlerine bakıldığında kuru numunelerin ıslak numunelere kıyasla daha rijt olduğu bütün membran kombinasyonlarında görülmektedir. Ayrıca kuru ve ıslak numunelerin kopma uzaması değerleri de göz önünde bulundurulduğunda ıslak numunelerin kopma uzaması değerlerinin kuru numunelere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum ıslak numunelerin kuru numunelere kıyasla daha sünek davranış sergilediğini göstermektedir.

Ayrıca ağırlıkça CNF katkısının hem ıslak numuneler hem de kuru numuneler için rijitliği arttıran bir etkisinin olduğunu söylemek mümkündür. CNF partiküllerin elastisite modülleri matris malzemesi ile karşılaştırıldığında bu durumun beklenen bir sonuç olduğu söylenebilmektedir. CNF katkısı ile birlikte PES/NMP matrisli kompozit membranlarda kuru durum için sırası ile %34,33 ve %82,48’lik bir artış gözlemlenmiştir. Islak durumdaki PES/NMP membranlarda yapılan çekme deneylerinde ise CNF katkısına bağlı artış sırası ile %47,1 ve %87,22 olarak bulunmuştur.

Son olarak polimer matrise gözenek oluşturuucu polimer malzeme eklendiğinde saf NMP solventli membranların rijitliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür, bunun nedeni olarak da polimer matrise PVP katkısının daha çok gözenekli yapı oluşturduğu ve bu nedenden dolayı da rijitlikte düşüşün meydana gelmiş olabileceğini söylemek mümkündür.

Tablo 4.2: Membran çekme deneyi sonuçları.

Matris	Takviye	Durum	Çekme Mukavemeti	Kopma Uzaması	Elastisite Modülü
PES/NMP		Kuru	13.13	0.04	98.22
PES/NMP		Islak	23.14	0.08	51.57
PES/NMP	%0.5 CNF	Kuru	15.79	0.05	131.94
PES/NMP	%0.5 CNF	Islak	23.4	0.09	75.86
PES/NMP	%1 CNF	Kuru	17.3	0.07	179.23
PES/NMP	%1 CNF	Islak	24.22	0.1	96.55
PES/DMSO		Kuru	13.48	0.05	101.35
PES/DMSO		Islak	19.04	0.1	81.7
PES/PVP		Kuru	11.11	0.04	55.95
PES/PVP		Islak	17.35	0.07	35.52
PES/PVP	%0.5 CNF	Kuru	12.16	0.06	86.87
PES/PVP	%0.5 CNF	Islak	18.77	0.09	40.97
PES/PVP	%1 CNF	Kuru	14.24	0.04	92.37
PES/PVP	%1 CNF	Islak	19.42	0.1	64.48

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, literatürde en yaygın kullanılan membran üretim tekniği olan faz inversiyon tekniği ile membranların üretimi gerçekleştirilmiştir. Faz inversiyon tekniği ile üretilen PES, PES-PVP, PES-CNF ve PES-PVP-CNF membranların karakterizasyonu yapılmıştır.

Membranların kimyasal parmak izinin belirlendiği FTIR sonuçları literatürdeki çalışmalar ile uyum içerisindedir. PES'e ait C=C, C-O-C, O=S=O ve C-S bağlarının varlığı literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak FTIR spektrumunda tespit edilmiştir (Ghiggi *et al.*, 2017; Parani and Oluwafemi, 2020). Benzer şekilde PVP'nin PES içerisine dahil edilmesiyle literatürle uyumlu olarak karbonil (C=O) grubunun varlığı 1675 cm^{-1} 'de belirlenmiştir (Vatsha, Ngila and Moutloali, 2014). Literatürde iyi bilindiği üzere, CNF'nin yapısında bol miktarda -OH grubu bulunmaktadır. FTIR spektrumunda -OH grubu genellikle $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. CNF katkılı membranların yapısında 3096 cm^{-1} 'de meydana gelen yeni bir pik CNF'nin membran matrisi içerisindeki varlığını kanıtlar niteliktedir.

SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, PVP'nin PES membranın yüzey gözenek boyutunu önemli ölçüde arttırdığı açıkça görülmektedir. PVP hidrofilik bir polimer olmakla birlikte, literatürde yapılan çalışmalarda gözenekliliği ve/veya gözenek boyutunu arttırmada sıkça kullanılan bir membran katkı malzemesidir. PVP katkılı membranların gözenek boyutunun PVP katkısız PES membrana kıyasla daha büyük olması literatürdeki çalışmalarla uyumludur. Örnek olarak, Mansur ve diğ. (2018) hazırladıkları membranlarda PVP'nin gözenek boyutunu arttırdığını tespit etmiş ve bu durumu membran üretim aşamasındaki solvent-su arasındaki değişim gerçekleşirken PVP'nin bir noktadan diğer noktaya hareket ederek gözenek boyutunu arttırmaya katkı sağlamasına atfetmiştir.

Membranlara CNF ilavesi edildiğinde ise literatürle uyumu olarak gözeneklilik ve membran iç yapısındaki gözenek boyutlarında artış meydana gelmiştir. Bu durum, literatürdeki çalışmalarda CNF'nin içerisinde bulunan -OH grupları ile ilişkilendirilmiştir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi yapılan bu çalışmada da CNF'nin içerisindeki -OH grupları

faz inversiyon sırasında değişim hızını arttırdığından daha gözenekli ve/veya daha büyük gözenekli (makroboşluklu) yapı ile membranlar sonuçlanmıştır.

PES-PVP-CNF-1'in yüzeyinin ve iç yapısının daha yoğun bir membran yapısı ile sonuçlanması direkt olarak membran döküm çözeltisinin viskozitesi ile ilişkilendirilebilir. Literatürde, membran döküm çözeltisinin viskozitesinin artması daha yoğun bir membran yapısı elde edilmesine neden olduğuna ilişkin çalışmalar mevcuttur. Bu durum, viskozitesi daha yüksek olan çözeltinin solvent-su arasındaki değişim hızını yavaşlatmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek miktarda CNF (ağırlıkça %1) ve PVP içeren membranın viskozitesi fazla artması daha yoğun membranın elde edilmesine neden olmuştur.

Membranların temas açısı sonuçlarına bakıldığında, PES membranın temas açısı (94°) literatürdeki çalışmalarda üretilen PES membranlara kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Ancak, PES membranın hidrofobik özellikte olduğu iyi bilinen bir gerçektir. Dolayısıyla literatürde halen çok fazla sayıda çalışma PES membranın hidrofobikliğini azaltmak amacıyla içerisine hidrofilik özellikte nanomalzemelerin katkısı konusunu ele almaktadır. Temas açısı 90°'den yüksek olan membranların hidrofobik özellikte olduğu bilinmektedir. Bu nedenle hidrofobik özellikte bir membran elde edilmesi literatür ile tutarlıdır. PES içerisine hidrofilik bir polimer olan PVP ilavesiyle ve hidrofilik -OH gruplarını bol miktarda içeren CNF ilavesiyle temas açısının azalarak daha hidrofilik özellikte membranların elde edilmesi diğer çalışmalarla uyum içerisinde. Temas açısı sonuçlarına benzer yorumlar, su tutma kapasitesi sonuçları için de yapılabilir. PVP'nin ve CNF'nin membran içerisine katkısıyla gerek hidrofilik özellikte olmaları gerekse gözenekliliği ve/veya gözenek boyutunu arttırmaları su tutma kapasitesinin artmasına neden olmuştur.

Hesaplamalara göre, PVP ve CNF ilavesi membranın porozitesini ve ortalama por boyutunu arttırmıştır. Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da elde edilmiştir. SEM görüntüleri ile ortalama por boyutu ve porozite hesaplarının sonuçları genel olarak birbiriyle uyum içerisinde bulunmuştur.

PVP ve ağırlıkça %5 ve %1 CNF ilavesiyle PES membranların saf su akısında artış gerçekleşmiştir. Literatürde birçok çalışmada hem PVP'nin hem de CNF'nin membran akısını arttırdığına ilişkin sonuçlar rapor edilmiştir. Ancak, bu çalışmada PES-PVP-CNF1 membranın saf su akısı (217 L/m².sa) PES membranın saf su akısından (221 L/m².sa) daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç, PVP ve CNF, membranın saf su akısının artmasına katkı

sağlasa da membran içerisindeki miktarının belirli bir düzeyde olması gerektiğini göstermektedir. PES-PVP-CNF1 membranın viskozitesinin yüksek olması nedeniyle nispeten yoğun bir yüzey ve yoğun bir iç yapı ile sonuçlanması membranın su geçişine karşı direncini arttırdığından saf su akısının düşmesine neden olmuştur. Bu sebeple, CNF'nin membran yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağılmasına izin verecek viskoziteli membran döküm çözeltilerinin hazırlanması saf su akısının arttırılması açısından göz önünde bulundurulması gereken önemli bir durumdur.

Sayısal modelleme ile elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında partikül takviyesinin matris malzeme içerisinde dağılımı, ağırlıkça yüzde oranı ve partikül takviyesinin mekanik özellikleri kompozit malzemenin rijitlik değerini ve gerilme dağılımlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çalışmada yürütülen sonlu eleman analizleri kapsamında CNF takviyesi ile birlikte membranların rijitlik değerleri arttığı ve gerilme dağılımlarının ise partikül takviyeleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

Çekme deneylerinden elde edilen tüm sonuçlar toparlandığında, mekanik özelliklerde CNF partikül takviyesinden kaynaklanan değişim lineer değildir ve bu değişim hem malzemelerin higrotermal koşullarına hem matris malzemesine hem de takviye malzemesinin kompozit malzeme içerisindeki ağırlıkça yüzdesine bağlıdır. Ayrıca gözenek oluşturuucu polimer olan PVP'nin matrisin rijitliğinde düşüş oluşturduğu görülmüştür. Hem gözenekli hem de rijit bir membran yapısı elde etmek için PVP ve CNF katkıları belirli oranlarda kullanılarak hibrit bir yapı elde edilebilir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, faz inversiyon yöntemi kullanılarak PES, PES-PVP, PES-CNF, PES-PVP-CNF membranların üretimi gerçekleştirilmiştir. CNF'nin membran içerisindeki artan miktarının membran özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla ağırlıkça %0,5 ve %1 olarak iki farklı CNF yüzdesiyle membranlar üretilmiştir. Bu çalışmanın amacı PVP, CNF ve PVP-CNF'nin bir arada bulunmasının membran özelliklerine etkisini tespit etmektir. Literatürde, PVP'nin PES membrana etkisi ve CNF'nin PES membrana etkisini konu alan çalışmalar bulunmakla birlikte hem PVP'nin hem de CNF'nin PES membran özelliklerine etkisini karşılaştırmalı olarak inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmaması nedeniyle bu çalışma özgün çalışmadır.

Çalışma sonucunda;

PVP'nin ve CNF'nin membran gözenekliliğini ve gözenek boyutunu arttırdığı SEM görüntülerinin yanı sıra, porozite ve ortalama por boyutu hesaplamalarıyla tespit edilmiştir. PVP ve CNF'nin membran matrisi içerisinde bir arada bulunması membran döküm çözeltisinin viskozitesini fazla miktarda arttırabileceğinden üretim sırasında solvent-su arasındaki değişim hızının yavaşlaması, CNF'nin döküm çözeltisi içerisinde homojen yayılmasını kısıtlanması, CNF'nin -OH gruplarından yeterince yararlanılamaması daha yoğun yapıda membranların üretilebileceğini göstermiştir. En yüksek poroziteye (%83) en yüksek por boyutuna (21 nm) sahip membranın PES-PVP-CNF0.5 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, uygun miktarda CNF-PVP'nin bir arada etkisi PVP ve CNF'nin membran içerisinde ayrı ayrı kullanılmasına göre poroziteyi ve por boyutunu daha fazla arttıracığını göstermiştir.

Membranların yüzey hidrofilitesi temas açısı ölçümüyle karakterize edilmiştir. PVP'nin, CNF'nin ve uygun miktarda CNF-PVP'nin membran temas açısını azaltarak membranların daha hidrofilik hale gelmesini sağlamıştır. PES-CNF membranlarında CNF miktarı arttıkça membran daha hidrofilik hale gelmiştir. En yüksek hidrofiliteye sahip membran PES-PVP-CNF0.5 olarak belirlenmiştir. Yüksek miktarda CNF (ağırlıkça %1) ve PVP'nin membran içerisinde bir arada bulunması CNF'nin yüksek viskoziteli çözelti içerisinde dağılamamasına neden olduğundan hidrofilitesi azalmıştır.

PVP, CNF, CNF-PVP katkısıyla membranların su tutma kapasitesi artmıştır. PES-CNF membranlarında artan CNF içeriğiyle birlikte su tutma kapasitesi artmıştır. PES-PVP-CNF membranların su tutma kapasite si PES, PES-PVP ve PES-PVP-CNF membranlarından daha yüksek bulunmuştur.

PES membranın saf su akısı ($221 \text{ L/m}^2.\text{sa}$) PVP ilavesiyle ($245 \text{ L/m}^2.\text{sa}$) artmıştır. PES membrana %0,5 ve %1 CNF ilavesiyle saf su akısı sırasıyla $230 \text{ L/m}^2.\text{sa}$ ve $329 \text{ L/m}^2.\text{sa}$ 'e yükselmiştir. En yüksek akı PES-PVP-CNF0.5 membranında $374 \text{ L/m}^2.\text{sa}$ olarak tespit edilmiştir. PES-PVP-CNF1 membranın saf su akısı ($217 \text{ L/m}^2.\text{sa}$) PES membran da dahil olmak üzere diğer membranlardan daha düşüktür. Sonuçlar, PVP-CNF'nin membranda birlikte katılması halinde viskozitenin artmasına, daha yoğun ve daha az gözenekli bir yapıda membran elde edilmesine, CNF'nin yeterince homojen dağılamaması ve CNF'nin yapısındaki hidrofilik -OH gruplarından yeterince yararlanılamaması nedeniyle saf su akısının azalacağını göstermiştir.

Mekanik karakterizasyon sonuçları ele alındığında ise membranların higrotermal koşullar altındaki mekanik özellikleri incelenmiş ve ıslak membranların kuru membranlara göre daha sünek özellikler gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca kuru membranların da ıslak membranlara kıyasla daha rijit bir davranış sergilediği ortaya çıkmıştır. Higrotermal koşullara ek olarak CNF partikül takviyesi ile membranların mekanik özelliklerinin değişimi araştırılmış ve CNF katkısı ile membranların elastisite modülü değerlerinde ve kopma uzaması değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Mekanik açıdan en rijit membranın ise ağırlıkça %1 CNF katkılı PES/NMP membran olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan bu çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde su sıkıntısı çeken tüm ülkelerde olduğu gibi Suriye'de de içmesuyu arıtımında güvenli ve etkili bir şekilde kullanılabileceğini söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR

Abba, M.U., Man, H.C., Azis, R.S., Isma Idris, A., Hazwan Hamzah, M., Yunus, K.F. and Katibi, K.K. (2021) 'Novel PVDF-PVP Hollow Fiber Membrane Augmented with TiO₂ Nanoparticles: Preparation, Characterization and Application for Copper Removal from Leachate', *Nanomaterials*, 11(2), p. 399. doi:10.3390/nano11020399.

Abdul Khalil, H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). search advanced search Browse People Groups Collections Review Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2(87), 963–979. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.08.078>

Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S., & Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 39, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>

Acarer, S. (2020). *Polimerik Nanokompozit Membran Üretimi ve Modellenmesi*. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>

Acarer, S., Pir, İ., Tüfekci, M., Türkoğlu Demirkol, G. and Tüfekci, N. (2021) 'Manufacturing and characterisation of polymeric membranes for water treatment and numerical investigation of mechanics of nanocomposite membranes', *Polymers*, 13(10). doi:10.3390/polym13101661.

Akram, S. (2018). A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. *Journal of Membrane Science & Technology*, 8(1), 1000179. <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000179>

Apel, P. (2001). Track etching technique in membrane technology Related papers Track etching technique in membrane technology. *Radiation Measurements*, 34, 559–566. www.elsevier.com/locate/radmeas

Asempour, F., Emadzadeh, D., Matsuura, T., & Kruczek, B. (2018). Synthesis and characterization of novel Cellulose Nanocrystals-based Thin Film Nanocomposite membranes for reverse osmosis applications. *Desalination*, 439, 179–187. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2018.04.009>

Aslan, M. (2016). *Membran Teknolojileri* (1. Baskı). Türkiye Çevre Koruma Vakfı.

Bai, H., Wang, X., Zhou, Y., & Zhang, L. (2012). Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(3), 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.04.011>

Bai, L., Bossa, N., Qu, F., Winglee, J., Li, G., Sun, K., Liang, H., & Wiesner, M. R. (2017). Comparison of Hydrophilicity and Mechanical Properties of Nanocomposite Membranes with Cellulose Nanocrystals and Carbon Nanotubes. *Environmental Science and Technology*, 51(1), 253–262. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.6B04280/SUPPL_FILE/ES6B04280_SI_001.PDF

- Bai, L., Liu, Y., Ding, A., Ren, N., Li, G., & Liang, H. (2019). Surface coating of UF membranes to improve antifouling properties: A comparison study between cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibrils (CNFs). *Chemosphere*, 217, 76–84. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.219>
- Bai, L., Wu, H., Ding, J., Ding, A., Zhang, X., Ren, N., Li, G., & Liang, H. (2020). Cellulose nanocrystal-blended polyethersulfone membranes for enhanced removal of natural organic matter and alleviation of membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122919. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122919>
- Baker, R. W. (2000). *Membrane Technology and Applications* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Ltd. .
- Balcik-Canbolat, C., & van der Bruggen, B. (2020). Efficient removal of dyes from aqueous solution: the potential of cellulose nanocrystals to enhance PES nanocomposite membranes. *Cellulose*, 27(9), 5255–5266. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03157-Y/FIGURES/9>
- Basile, A. (Angelo B., & Nunes, S. P. (Suzana P. (2011). *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*. Woodhead Pub.
- Battirola, L. C., Andrade, P. F., Marson, G. V., Hubinger, M. D., & Gonçalves, M. do C. (2017). Cellulose acetate/cellulose nanofiber membranes for whey and fruit juice microfiltration. *Cellulose*, 24(12), 5593–5604. <https://doi.org/10.1007/S10570-017-1510-8/TABLES/4>
- Bhave, R. R. (2014). Chapter 9 – Cross-Flow Filtration. *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook*, 149–180.
- Çakmakçı, M. (2012). *Membran Uygulamaları Ders Notları*.
- Carpenter, A. W., de Lannoy, C. F., & Wiesner, M. R. (2015). Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environmental Science and Technology*, 49(9), 5277–5287. https://doi.org/10.1021/ES506351R/ASSET/IMAGES/ES506351R.SOCIAL.JPEG_V03
- Chang, H. H., Yao, L. C., Lin, D. J., & Cheng, L. P. (2010). Preparation of microporous poly(VDF-co-HFP) membranes by template-leaching method. *Separation and Purification Technology*, 72(2), 156–166. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2010.02.001>
- Childress, A. E., Le-Clech, P., Daugherty, J. L., Chen, C., & Leslie, G. L. (2005). Mechanical analysis of hollow fiber membrane integrity in water reuse applications. *Desalination*, 180(1–3), 5–14. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2004.12.026>
- Chun, S. J., Choi, E. S., Lee, E. H., Kim, J. H., Lee, S. Y., & Lee, S. Y. (2012). Eco-friendly cellulose nanofiber paper-derived separator membranes featuring tunable nanoporous network channels for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32), 16618–16626. <https://doi.org/10.1039/C2JM32415F>

Damodar, R. A., You, S. J., & Chou, H. H. (2009). Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1321–1328. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.139>

Daraei, P., Ghaemi, N., & Sadeghi Ghari, H. (2017). An ultra-antifouling polyethersulfone membrane embedded with cellulose nanocrystals for improved dye and salt removal from water. *Cellulose*, 24(2), 915–929. <https://doi.org/10.1007/S10570-016-1135-3>

David Müzel, S., Pires Bonhin, E., Guimarães, N.M. and Guidi, E.S. (no date) ‘polymers Application of the Finite Element Method in the Analysis of Composite Materials: A Review’. doi:10.3390/polym12040818.

Erdem, S. (2010). *Hidrokarbon İçeren Tuzlu Atıksuların Membran Prosesler ile Arıtımı*.

Eren, B. (2006). *Yapay Sinir Ağları ile Membran Proses Verimine Etki Eden Parametrelerin Analizi*.

Erkoç, S. (2007). *Nanobilim ve nanoteknoloji*. ODTÜ Yayıncılık.

Ezugbe, E. O., & Rathilal, S. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* 2020, Vol. 10, Page 89, 10(5), 89. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES10050089>

Fane, A. G. (Tony), Wang, R., & Jia, Y. (2011). Membrane Technology: Past, Present and Future. In L. K. Wang, J. P. Chen, Y. T. Hung, & N. K. Shammam (Eds.), *Membrane and Desalination Technologies* (1st ed.). Humana Press. <http://www.springer.com/series/7645>

Ferrer, A., Pal, L., & Hubbe, M. (2017). Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*, 95, 574–582. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2016.11.012>

Fried, J. R. (2003). *Polymer science and technology* (2nd ed.). Prentice Hall Professional Technical Reference. <http://books.google.com.my/books?id=g69vQgAACAAJ>

Garcia-Ivars, J., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A. and Pastor-Alcañiz, L. (2014) ‘Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase-inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al₂O₃ nanoparticles’, *Separation and Purification Technology*, 128, pp. 45–57. doi:10.1016/j.seppur.2014.03.012.

Garcia de Rodriguez, N. L., Thielemans, W., & Dufresne, A. (2006). Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose* 2006 13:3, 13(3), 261–270. <https://doi.org/10.1007/S10570-005-9039-7>

Gönüldaş, H. (2017). *Nanoparçacık ile Fonksiyonelleştirilmiş Pes/Grafen Oksitli Kompozit Membran Sentezi ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi*

Gopakumar, D. A., Pasquini, D., Henrique, M. A., de Moraes, L. C., Grohens, Y., & Thomas, S. (2017). Meldrum’s acid modified cellulose nanofiber-based polyvinylidene fluoride microfiltration membrane for dye water treatment and nanoparticle removal. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(2), 2026–2033.

https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B02952/ASSET/IMAGES/ACSSUSCHEMENG.6B02952.SOCIAL.JPEG_V03

Gümüş, H. (2016). *Polilaktik Asit ve Polihidroksibutirat Biyopolimer Nanokompozit Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. https://acikbilim.yok.gov.tr/bitstream/handle/20.500.12812/594238/yokAcikBilim_10091943.pdf?sequence=-1&isAllowed=y

Hamid, N. A. A., Ismail, A. F., Matsuura, T., Zularisam, A. W., Lau, W. J., Yuliwati, E., & Abdullah, M. S. (2011). Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. *Desalination*, 273(1), 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.052>

Hassan, M., Abou-Zeid, R., Hassan, E., Berglund, L., Aitomäki, Y., & Oksman, K. (2017). Membranes Based on Cellulose Nanofibers and Activated Carbon for Removal of Escherichia coli Bacteria from Water. *Polymers* 2017, Vol. 9, Page 335, 9(8), 335. <https://doi.org/10.3390/POLYM9080335>

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991 354:6348, 354(6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

Jawaid, M., & Khan, M. M. (2018). *Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications*.

Jørgen Wagner, by, & Sc Chem Eng, B. (2001). *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints*.

Karim, Z., Mathew, A. P., Kokol, V., Wei, J., & Grahm, M. (2016). High-flux affinity membranes based on cellulose nanocomposites for removal of heavy metal ions from industrial effluents. *RSC Advances*, 6(25), 20644–20653. <https://doi.org/10.1039/C5RA27059F>

Kaybal, H. B. (2019). *Tuzlu Su Yaşlandırmasının Cıvata Bağlantılı Halloysit Nanotüp-Epoksi/Bazalt Fiber Nanokompozitlerin Düşük Hızlı Darbe Davranışlarına Etkisi*.

Khelifa, F., Habibi, Y., & Dubois, P. (2016). Nanocellulose-Based Polymeric Blends for Coating Applications. *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*, 131–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44248-0.00005-5>

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201001273>

Komaladewi, A. A. I. A. S., Aryanti, P. T. P., Lugito, G., Wayan Surata, I., & Gede Wenten, I. (2018). Recent progress in microfiltration polypropylene membrane fabrication by stretching method. *E3S Web of Conferences*, 67. <https://doi.org/10.1051/E3SCONF/20186703018>

Kong, L., Zhang, D., Shao, Z., Han, B., Lv, Y., Gao, K., & Peng, X. (2014). Superior effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (TOCNs) on the performance of cellulose triacetate (CTA) ultrafiltration membrane. *Desalination*, 332(1), 117–125. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2013.11.005>

Koyuncu, İ. (2001). *Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*.

Koyuncu, İ. (Ed.). (2018). *Suların Arıtılması ve Geri Kazanımında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları* (Vol. 1). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. <http://www.cevreshirkutuphanesi.com/assets/files/slider/cilt-1.pdf>

Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, 6(10), 5384–5393. <https://doi.org/10.1039/C3NR06761K>

Liu, H., Zhang, G., Zhao, C., Liu, J. and Yang, F. (2015) ‘Hydraulic Power and Electric Field Combined Antifouling Effect of Novel Conductive Poly(aminoanthraquinone)/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid Blended PVDF Ultrafiltration Membrane’, *Journal of Materials Chemistry A* [Preprint]. doi:10.1039/C5TA05306D.

Liu, M., Jia, Z., Jia, D. and Zhou, C. (2014) ‘Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite’, *Progress in Polymer Science*, 39(8), pp. 1498–1525. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004.

Lv, J., Zhang, G., Zhang, H., Zhao, C., & Yang, F. (2018). Improvement of antifouling performances for modified PVDF ultrafiltration membrane with hydrophilic cellulose nanocrystal. *Applied Surface Science*, 440, 1091–1100. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.01.256>

Lynd, L. R., Weimer, P. J., van Zyl, W. H., & Pretorius, I. S. (2002). Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(3), 506–577. <https://doi.org/10.1128/MMBR.66.3.506-577.2002/ASSET/38C13E20-0334-4477-8327F000A9C877DC/ASSETS/GRAPHIC/MR032001411T.JPEG>

Ma, H., Burger, C., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2014). Fabrication and characterization of cellulose nanofiber based thin-film nanofibrous composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 454, 272–282. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.11.055>
Mahmoud, DH and Sayegh, C. 2017. Syrian Water Situation – Analytical Study and Future Prospects. Homs: Baath University.

Méricq, J. P., Mendret, J., Brosillon, S., & Faur, C. (2015). High performance PVDF-TiO₂ membranes for water treatment. *Chemical Engineering Science*, 123, 283–291. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2014.10.047>

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>

Moslehyani, A., Fauzi Ismail, A., Matsuura, T., Rahman, M. A., & Sean Goh, P. (2018). Chapter 3 - Recent Progresses of Ultrafiltration (UF) Membranes and Processes in Water Treatment. *Membrane Separation Principles and Applications*, 85–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812815-2.00003-X>

Mourad, K and Berndtsson, R. 2012. 'Water Status in the Syrian Water Basins'. *Open Journal of Modern Hydrology* Vol. 2, No. 1, pp.15-20.

Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology* (2nd ed.). Kluwer Academic Publishers.

Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2–25. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2016.02.016>

Nelson, K., Retsina, T., Iakovlev, M., van Heiningen, A., Deng, Y., Shatkin, J. A., & Mulyadi, A. (2016). American Process: Production of Low Cost Nanocellulose for Renewable, Advanced Materials Applications. *Springer Series in Materials Science*, 224, 267–302. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-23419-9>

Ng, J., Zhang, X., Zhang, T., Pan, J. H., Du, J. H. A., & Sun, D. D. (2010). Construction of self-organized free-standing TiO₂ nanotube arrays for effective disinfection of drinking water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(8), 1061–1066. <https://doi.org/10.1002/JCTB.2395>

Omran, A. A. B., Mohammed, A. A. B. A., Sapuan, S. M., Ilyas, R. A., Asyraf, M. R. M., Koloor, S. S. R., & Petru, M. (2021). Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 231, 13(2), 231. <https://doi.org/10.3390/POLYM13020231>

Pal, M., Malhotra, M., Mandal, M. K., Paine, T. K., & Pal, P. (2020). Recycling of wastewater from tannery industry through membrane-integrated hybrid treatment using a novel graphene oxide nanocomposite. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101324. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101324>

Poyraz, B. (2018). Nanocellulose Production and It's Modification with TEMPO, PINO, Periodate. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 18(1), 357–365. <https://doi.org/10.5578/fmbd.66797>

Qiu, S., Wu, L., Pan, X., Zhang, L., Chen, H., & Gao, C. (2009). Preparation and properties of functionalized carbon nanotube/PSF blend ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 342(1–2), 165–172. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2009.06.041>

Rajabi, H., Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Daraei, P., Astinchap, B., Zinadini, S. and Razavizadeh, S.H. (2015) 'Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance', *Applied Surface Science*, 349, pp. 66–77. doi:10.1016/j.apsusc.2015.04.214

- Rafieian, F., Jonoobi, M., & Yu, Q. (2019). A novel nanocomposite membrane containing modified cellulose nanocrystals for copper ion removal and dye adsorption from water. *Cellulose*, 26(5), 3359–3373. <https://doi.org/10.1007/S10570-019-02320-4>
- Raz, P., Brosh, T., Ronen, G. and Tal, H. (2019) ‘Tensile Properties of Three Selected Collagen Membranes’, *BioMed Research International*. Edited by D. Deligianni, 2019, p. 5163603. doi:10.1155/2019/5163603.
- Rehan, Z. A., Zahid, M., Akram, S., Rashid, A., & Rehman, A. (2020). Prospects of nanocomposite membranes for water treatment by pressure-driven membrane processes. *Nanocomposite Membranes for Water and Gas Separation*, 237–256. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816710-6.00010-9>
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). An Overview of Membrane Science and Technology. *Nanomaterial and Polymer Membranes*, 1–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804703-3.00001-2>
- Santos, E. C. C., Kaldeus, T., Senoro, D. B., Malmström, E., & Hult, A. (2020). Current Cellulose Nanofibrils and Cellulose Nanocrystals as Water Purification Functional Membrane Materials. *Journal of Environmental Science and Management*, 1, 48–64.
- Sato, A., Wang, R., Ma, H., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2011). Novel nanofibrous scaffolds for water filtration with bacteria and virus removal capability. *Journal of Electron Microscopy*, 60(3), 201–209. <https://doi.org/10.1093/JMICRO/DFR019>
- Scott, K. (1995). Handbook of Industrial Membranes. In *Elsevier Advanced Technology* (1st ed.). Elsevier Advanced Technology.
- Şengül, A. B. (2014). *İçme Suyundaki Siyanotoksinlerin Aktif Karbonla Zenginleştirilmiş Koagülasyon-Batık Membran Sistemi ile Arıtımı*.
- Sohail, M. I., Waris, A. A., Ayub, M. A., Usman, M., Zia ur Rehman, M., Sabir, M., & Faiz, T. (2019). Environmental application of nanomaterials: A promise to sustainable future. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 87, 1–54. <https://doi.org/10.1016/BS.COAC.2019.10.002>
- Soni, R., Asoh, T.-A. and Uyama, H. (2020) ‘Cellulose nanofiber reinforced starch membrane with high mechanical strength and durability in water’, *Carbohydrate Polymers*, 238, p. 116203. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116203>.
- Subasi, Y., & Cicek, B. (2017). Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II. *Membrane Technology*, 2017(11), 5–11. [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(17\)30233-1](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(17)30233-1)
- Tanış, S. N. (2019). *E. coli Tayini için ALtın Selüloz Nanofibril Materyal Geliştirilmesi*. https://acikbilim.yok.gov.tr/bitstream/handle/20.500.12812/473146/yokAcikBilim_10274139.pdf?sequence=-1&isAllowed=y

- Turp, O., Bekin Acar, S., Ozdemir, K., Ezzahra Bouharras, F., Raihane, M., Atilla Tasdelen, M., Turp, O., Acar, S. B., Ozdemir, K., Tasdelen, M. A., Bouharras, F. E., & Raihane, M. (2020). Halloysite Containing Thermoset Nanocomposites via Free Radical Photocrosslinking Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 221(21), 2000197. <https://doi.org/10.1002/MACP.202000197>
- Tüfekci, M., Durak, S.G., Pir, İ., Acar, T.O., Demirkol, G.T. and Tüfekci, N. (2020) 'Manufacturing, characterisation and mechanical analysis of polyacrylonitrile membranes', *Polymers*, 12(10), pp. 1–21. doi:10.3390/polym12102378.
- Tüylek, Z., Üniversitesi, İ., Myo, Y., & Cihaz Teknolojisi Bölümü, B. (2016). Küçük Şeylerin Hikayesi: Nanomalzeme Story of Smallthings: Nanomaterial. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt*, 5(2), 130–141. <https://doi.org/10.17100/nevbiltek.284737>
- Ursino, C., Castro-Muñoz, R., Drioli, E., Gzara, L., Albeirutty, M. H., & Figoli, A. (2018). Progress of Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *Membranes 2018*, Vol. 8, Page 18, 8(2), 18. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES8020018>
- Visanko, M., Liimatainen, H., Sirviö, J. A., Haapala, A., Sliz, R., Niinimäki, J., & Hormi, O. (2014). Porous thin film barrier layers from 2,3-dicarboxylic acid cellulose nanofibrils for membrane structures. *Carbohydrate Polymers*, 102(1), 584–589. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.12.006>
- Wang, R., Guan, S., Sato, A., Wang, X., Wang, Z., Yang, R., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2013). Nanofibrous microfiltration membranes capable of removing bacteria, viruses and heavy metal ions. *Journal of Membrane Science*, 446, 376–382. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.06.020>
- Warsinger, D. M., Chakraborty, S., Tow, E. W., Plumlee, M. H., Bellona, C., Loutatidou, S., Karimi, L., Mikelonis, A. M., Achilli, A., Ghassemi, A., Padhye, L. P., Snyder, S. A., Curcio, S., Vecitis, C. D., Arafat, H. A., & Lienhard, J. H. (2018). A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Progress in Polymer Science*, 81, 209–237. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2018.01.004>
- Wen, Y., Yuan, J., Ma, X., Wang, S., & Liu, Y. (2019). Polymeric nanocomposite membranes for water treatment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(4), 1539–1551. <https://doi.org/10.1007/S10311-019-00895-9/FIGURES/4>
- Wienk, I. M. (2013). Ultrafiltration membranes from a polymer blend [Uniwersytet Śląski. Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii]. In G. Balint, B. Antala, C. Carty, J.-M. A. Mabieme, I. B. Amar, & A. Kaplanova (Eds.), *Uniwersytet śląski*. <https://doi.org/10.2/JQUERY.MIN.JS>
- Wu, P., & Imai, M. (2012). Novel Biopolymer Composite Membrane Involved with Selective Mass Transfer and Excellent Water Permeability. *Advancing Desalination*. <https://doi.org/10.5772/50697>

- Xu, T. (2005). Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*, 263(1–2), 1–29. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2005.05.002>
- Yang, R., Aubrecht, K. B., Ma, H., Wang, R., Grubbs, R. B., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2014). Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (II) adsorption. *Polymer*, 55(5), 1167–1176. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2014.01.043>
- Yang, S., Wang, T., Tang, R., Yan, Q., Tian, W., & Zhang, L. (2020). Enhanced permeability, mechanical and antibacterial properties of cellulose acetate ultrafiltration membranes incorporated with lignocellulose nanofibrils. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151, 159–167. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.02.124>
- Yang, Y., Wang, P., & Zheng, Q. (2006). Preparation and properties of polysulfone/TiO₂ composite ultrafiltration membranes. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44(5), 879–887. <https://doi.org/10.1002/POLB.20715>
- Yıldırım, N. (2018). Nanoteknoloji ve Geleceğin Çevreci Polimeri Nanoselüloz. *Ormancilık Araştırma Dergisi*. <https://doi.org/10.17568/OGMOAD.419758>
- Yılmaz, S. (2014). *Nanomalzemelerin Mimaride Kullanım Olanakları*.
- Yu, L. Y., Shen, H. M., & Xu, Z. L. (2009). PVDF-TiO₂ composite hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by TiO₂ sol-gel method and blending method. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(3), 1763–1772. <https://doi.org/10.1002/APP.29886>
- Yuliwati, E., & Ismail, A. F. (2011). Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment. *Desalination*, 273(1), 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.023>
- Zaidi, A., Simms, K., & Kok, S. (1992). The Use of Micro/Ultrafiltration for the Removal of Oil and Suspended Solids from Oilfield Brines. *Water Science and Technology*, 25(10), 163–176. <https://doi.org/10.2166/WST.1992.0245>
- Zhou, Y., Zhao, H., Bai, H., Zhang, L., & Tang, H. (2012). Papermaking effluent treatment: a new cellulose nanocrystalline/polysulfone composite membrane. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.020>
- Zirehpour, A., & Rahimpour, A. (2016). Membranes for Wastewater Treatment. *Nanostructured Polymer Membranes*, 2, 159–207. <https://doi.org/10.1002/9781118831823.CH4>

