



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLARIN SU
ARITIMINDA KİRLENME ÖZELLİKLERİNİN QCM-D
TEKNİĞİ İLE ARAŞTIRILMASI

Eda Hazal BARAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

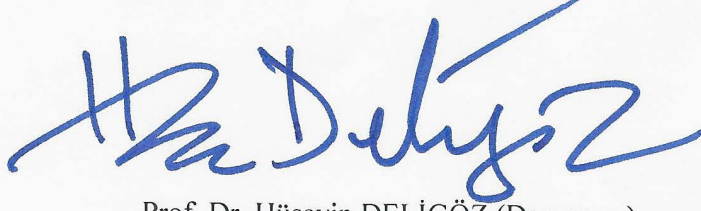
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Haziran, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 24 / 06 / 2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ (Danışman)

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



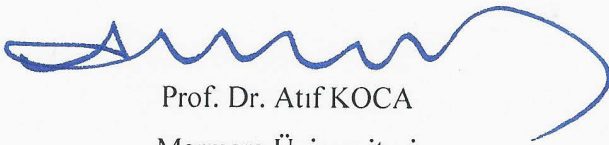
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Atıf KOCA
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca sabrı, disiplini, bilgi birikimi ve sevecenliği ile her daim yol gösterici olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Mühendislik Araştırma Grubu tarafından desteklenmiş olan 114Y537 numaralı, 'LbL Çok Tabakalı Kompozit Membranların Ters Osmoz Arıtma Performansları ile Kirlenme Özelliklerinin Yüzey Özelliklerine ve Aktif Tabaka Kompozisyonuna Bağlı Olarak Kontrol Edilmesi' isimli projenin çalışmalarında görev almamı sağladığı ve bursiyer öğrenci olarak desteklediği için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince her imkanı sağlayan saygıdeğer Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK hocama, desteği ve sevgisini hissettiren Doç. Dr. M.A. Faruk ÖKSÜZÖMER'e, değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI ve Yrd. Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e, tez çalışmalarım ve yazım aşamalarımda bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren Araş Gör. Dr. Hasan ÖZDEMİR ve Araş. Gör. Vedat SARIBOĞA'ya teşekkür ederim. Tez ve proje çalışmaları süresince yanımda olan ve olmaya devam etmesini istediğim, küçük sürprizleriyle beni daima mutlu eden sevecen ekürim Ayça ERGÜN'e, lisans dönemimden beri her ihtiyaç duyduğumda yanımda olan ve verdiği değeri hissettiren ortağım M. Begüm ALANALP'e ve geç tanıştığımızı düşündüğüm çok değer verdiğim kardeşim Merve DOĞU'ya, sevimlilikleri, cana yakınlıkları, güler yüzlülükleri ve eğlenceli kişilikleri ile beni her zaman motive eden çok sevdiğim arkadaşlarım Mehtap DER ve Burcu AYGÜN'e, pozitif enerjileri ve samimiyetleri ile desteklerini esirgemeyen Esra SEZGİN ve Merve ESEN'e, sevgilerini ve verdikleri değeri hissettiren arkadaşlarım Dilara YILMAZ, Öznur YOLAÇAN, Araş. Gör. Gökür DÖNMEZ ve Araş. Gör. Merve OKUTAN DENİZ'e, sakinliği ile huzur veren Ezgi ÖZTÜRK YILMAZ'a, yüksek lisans öğrenimim boyunca manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Eren YILDIRIM'a, lise yıllarımdan beri her derdimi sabırla dinleyen dostum, kardeşim Murat ŞENTÜRK'e ve hayatımdaki yeri çok önemli ve özel olan, her konuda yanımda olduğunu hissettiren Orkun TÜMER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde emekleri çok büyük olan canım annem, kıymetli babam, canımdan çok sevdiğim biricik ablam ve enişteme, sevgi ve tecrübeleriyle desteklerini esirgemeyen teyzem ve anneanneme teşekkür ederim.

Haziran, 2016

Eda Hazal Baran

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. MEMBRAN NEDİR?	4
2.1.1. İZOTROPİK MEMBRANLAR	4
2.1.1.1. Mikrogözenekli Membranlar	4
2.1.1.2. Gözeneksiz, Yoğun Membranlar	5
2.1.1.3. Elektriksel Olarak Yüklenmiş Membranlar	6
2.1.2. ANİZOTROPİK MEMBRANLAR.....	6
2.1.3. SERAMİK, METAL VE SIVI MEMBRANLAR.....	7
2.1.4. İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLAR (TFC).....	8
2.2. BAŞLICA MEMBRAN AYIRMA PROSESLERİ.....	8
2.2.1. Mikrofiltrasyon (MF)	8
2.2.2. Ultrafiltrasyon (UF).....	10
2.2.3. Nanofiltrasyon (NF)	11
2.2.4. Ters Osmoz (TO).....	13
2.2.4.1. TO Prosesinin Tarihçesi	15
2.2.5. Gaz Ayrımı (GA).....	15
2.2.6. Pervaporasyon (PV).....	16
2.2.7. Buhar Permeasyonu (VP)	17
2.2.8. Diyaliz (D).....	18
2.2.9. Elektrodializ (ED).....	19
2.2.9.1. Elektrodializ Mekanizması.....	21
2.2.10. Donnan Diyaliz (DD).....	22

2.3.	DÜNYA VE TÜRKİYE’DE SU KULLANIMI	24
2.4.	DÜNYADAKİ MEVCUT SU REZERVLERİ	24
2.5.	TÜRKİYE’DE SU DURUMU	25
2.6.	SU ARITIM TEKNOLOJİLERİ	26
2.7.	KİRLENME MEKANİZMASI VE TEORİSİ	27
2.7.1.	TO Proseslerinde Kirlenme Tipleri	28
2.7.2.	Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer, LbL) Yöntemi	29
3.	MALZEME VE YÖNTEM	34
3.1.	KİMYASAL MADDELER	34
3.2.	KULLANILAN POLİELEKTROLİTLER HAKKINDA BİLGİ	35
3.2.1.	KATYONİK POLİELEKTROLİTLER	35
3.2.1.1.	<i>Poli(Alilamin Hidroklorit) (PAH)</i>	35
3.2.1.2.	<i>Polivinilamin Hidroklorit (PVA)</i>	35
3.2.1.3.	<i>Polietilenimin (PEI)</i>	36
3.2.2.	ANYONİK POLİELEKTROLİTLER	36
3.2.2.1.	<i>Poli(4-Stiren Sülfonik Asit) Sodyum Tuzu (PSS)</i>	36
3.2.2.2.	<i>Polivinilsülfat (PVS) Potasyum Tuzu</i>	37
3.2.2.3.	<i>Poliakrilik Asit (PAA)</i>	38
3.3.	POLİELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI	38
3.4.	QCM-D (KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS DİSSİPASYON)	39
3.5.	QCM-D SİSTEMİ İLE ÇOK TABAKALI FİMLERİN HAZIRLANMASI	41
3.6.	TERS OSMOZ SİSTEMİ	42
3.7.	UV-VIS ÇALIŞMALARI	43
3.8.	YÜZEY TEMAS AÇISI ÇALIŞMALARI	44
3.9.	SEM ÇALIŞMALARI	45
4.	BULGULAR	46
4.1.	GENEL KISIM	46
4.2.	QCM-D SONUÇLARI	46
4.2.1.	PAH/PSS, PAH/PAA, PAH/PVS’TEN HAZIRLANAN AKTİF TABAKALI ÜRÜNLERİN QCM-D SONUÇLARI	49
4.2.1.1.	<i>PAH-PSS, PAH-PAA ve PAH-PVS’ten Hazırlanan Aktif Tabaka Oluşumunun Frekans Dissipasyon ve Kütle Değişimi Grafikleri</i>	49
4.2.1.2.	<i>PAH/PSS, PAH/PAA ve PAH/PVS’ten Hazırlanan Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının Kütle Değişimi Grafikleri</i>	57
4.2.1.3.	<i>PAH/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesinin Etkisi</i>	68

4.2.1.4.	<i>PAH/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesiyle Elde Edilen Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının İncelenmesi</i>	71
4.2.2.	PVA/PSS, PVA/PAA, PVA/PVS'TEN HAZIRLANAN AKTİF TABAKALI ÜRÜNLERİN QCM-D SONUÇLARI	79
4.2.2.1.	<i>PVA/PSS, PVA/PAA ve PVA/PVS'ten Hazırlanan Aktif Tabaka Oluşumunun Frekans Dissipasyon ve Kütle Değişimi Grafikleri</i>	79
4.2.2.2.	<i>PVA-PSS, PVA-PAA ve PVA-PVS'ten Hazırlanan Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının Kütle Değişimi Grafikleri</i>	83
4.2.2.3.	<i>PVA/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesinin Etkisi</i>	90
4.2.2.4.	<i>PVA/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesiyle Elde Edilen Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının İncelenmesi</i>	93
4.2.2.5.	<i>PEI-PSS'ten Hazırlanan Aktif Tabaka Oluşumunun Frekans Dissipasyon ve Kütle Değişimi Grafikleri</i>	101
4.2.2.6.	<i>PEI/PSS'ten Hazırlanan Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının Kütle Değişimi Grafikleri</i>	102
4.3.	SEM ÖLÇÜMLERİ	104
4.4.	UV ÖLÇÜMLERİ	110
4.5.	TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ	115
4.6.	TO DENEMELERİ	118
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	122
	KAYNAKLAR	145
	ÖZGEÇMİŞ	152

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: LbL tekniği ile çok tabaka oluşumu.	2
Şekil 2.1: Yapısal olarak başlıca membran tipleri [1].	4
Şekil 2.2: Mikrogözenekli polipropilen membranın (Sterlitech) kristal morfolojisi.	5
Şekil 2.3: Kompozit bir membranın elektron mikroskobu görüntüsü.	7
Şekil 2.4: Mikrofiltrasyon prosesi.	9
Şekil 2.5: Ultrafiltrasyon prosesi çalışma prensibi	10
Şekil 2.6: Nanofiltrasyon çalışma prensibi.	12
Şekil 2.7: TO prosesi çalışma prensibi.	14
Şekil 2.8: Ters Osmoz tarihi gelişimindeki önemli olaylar [26].	15
Şekil 2.9: Gaz ayırma membranları.	16
Şekil 2.10: Pervaporasyon membran çalışma sistemi.	17
Şekil 2.11: Buhar permeasyonu proses şeması.	18
Şekil 2.12: Diyaliz prosesinin şematik gösterimi.	19
Şekil 2.13: Elektrodializ prosesi, a) Elektriksel akım olmadığında, b) Elektriksel akım uygulandığında iyon dağılımları (Katyon, Anyon), A: Anyon Secici Membran K: Katyon Secici Membran.	20
Şekil 2.14: Elektrodializ prosesi.	22
Şekil 2.15: Bir Hücrede Yalnızca Katyon Değiştirici Membran Kullanılarak Na ⁺ ve Ca ²⁺ İyonlarının Değiştirilmesi ile Donnan Diyalizi Su Yumuşatma Prosesinin Şematik Gösterimi.	23
Şekil 2.16: Dünyadaki su kaynaklarının oranları [46].	24
Şekil 2.17: 2011 yılına ait dünya genelindeki su kullanılabilirliği.	25
Şekil 2.18: 1995'teki su stresi ve 2025'te olması öngörülen su stresi karşılaştırması [46].	25
Şekil 2.19: Membran kirlenme mekanizması.	27
Şekil 2.20: Layer-by-Layer Tekniği.	30
Şekil 3.1: Denemelerde kullanılan PAH ve molekül yapısı.	35

Şekil 3.2: Denemelerde kullanılan PVA ve molekül yapısı.....	36
Şekil 3.3: Denemelerde kullanılan PEI lineer ve molekül yapısı.....	36
Şekil 3.4: Denemelerde kullanılan PSS Sodyum Tuzu ve molekül yapısı.....	37
Şekil 3.5: Denemelerde kullanılan PVS ve molekül yapısı.	37
Şekil 3.6: Denemelerde kullanılan PAA ve molekül yapısı.....	38
Şekil 3.7: Ultra saf su cihazı ve ultrasonik su banyosu görüntüsü.....	39
Şekil 3.8: QCM-D cihazından elde edilen zamana karşı frekans-dissipasyon grafiği.	40
Şekil 3.9: QCM-D Sistemi (A) Elektronik Ünite (B) Peristaltik Pompa (C) Hücre Platformu (D) UV Ozon Ünitesi (E) QSoft401 yazılımı.	41
Şekil 3.10: Ev yapımı olarak yaptırılan Ters Osmoz sistemi.....	43
Şekil 3.11: Yüzey temas açısı cihazı.....	45
Şekil 3.12: a) SEM cihazına ait Au kaplama ünitesi b) SEM cihazı.....	45
Şekil 4.1:QCM-D cihazında (PAH _{5,5} /PSS _{5,5}) _{7,5} 'tan hazırlanan aktif katmanın göstermiş olduğu davranış.....	48
Şekil 4.2: (PAH _{5,5} /PSS _{5,5}) _{7,5} ile oluşturulan aktif tabakada birim cm ² alan başına adsorplanan madde miktarı.....	48
Şekil 4.3:(PAH _{5,5} -PAA _{5,5}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.	50
Şekil 4.4:(PAH _{5,5} -PAA _{1,8}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.	51
Şekil 4.5:(PAH _{5,5} /PSS _{1,8}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.	51
Şekil 4.6: (PAH _{5,5} /PSS _{5,5}) _{7,5} 'ten hazırlanan aktif katmanın kütle değişimi grafiği.	52
Şekil 4.7:(PAH _{5,5} /PAA _{5,5}) _{7,5} 'ten hazırlanan aktif katmanın kütle değişimi grafiği.	52
Şekil 4.8: (PAH _{5,5} -PAA _{1,8}) _{7,5} 'ten hazırlanan aktif katmanın kütle değişimi grafiği.....	53
Şekil 4.9:(PAH _{5,5} /PSS _{1,8}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği 53	
Şekil 4.10: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.	54
Şekil 4.11: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.	55
Şekil 4.12: (PAH _{1,8} /PVS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.	56

Şekil 4.13: (PAH _{1,8} /PVS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.....	56
Şekil 4.14: (PAH _{5,5} /PSS _{5,5}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.....	60
Şekil 4.15: (PAH _{5,5} /PAA _{5,5}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.....	61
Şekil 4.16: (PAH _{5,5} /PAA _{1,8}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.....	61
Şekil 4.17: (PAH _{5,5} /PSS _{1,8}) _{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.....	62
Şekil 4.18: (PAH _{5,5} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	62
Şekil 4.19: (PAH _{5,5} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	63
Şekil 4.20: (PAH _{5,5} /PSS _{5,5}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.....	63
Şekil 4.21: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	65
Şekil 4.22: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	66
Şekil 4.23: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	66
Şekil 4.24: (PAH _{1,8} /PVS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	67
Şekil 4.25: (PAH _{1,8} /PVS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	67
Şekil 4.26: (PAH _{1,8} /PVS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	68
Şekil 4.27: (PAH _{1,8} /PSS _{5,5}) _{10/NaCl} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.....	69
Şekil 4.28: (PAH _{1,8} /PSS _{5,5}) _{10/NaCl} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.....	69
Şekil 4.29: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) _{10/NaCl} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.....	70
Şekil 4.30: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) _{10/NaCl} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.....	71

Şekil 4.31: (PAH _{1,8} /PSS _{5,5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.	72
Şekil 4.32: (PAH _{1,8} /PSS _{5,5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.	73
Şekil 4.33: (PAH _{1,8} /PSS _{5,5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.	73
Şekil 4.34: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.	74
Şekil 4.35: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.	76
Şekil 4.36: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.	76
Şekil 4.37: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.	77
Şekil 4.38: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.	78
Şekil 4.39: (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.	78
Şekil 4.40: (PVA _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.	80
Şekil 4.41: (PVA _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.	81
Şekil 4.42: (PVA _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.	81
Şekil 4.43: (PVA _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.	82
Şekil 4.44: (PVA _{1,8} /PVS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.	82
Şekil 4.45: (PVA _{1,8} /PVS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.	83
Şekil 4.46: (PVA _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.	84
Şekil 4.47: (PVA _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.	84
Şekil 4.48: (PVA _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.	85

Şekil 4.49: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	87
Şekil 4.50: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	87
Şekil 4.51: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	88
Şekil 4.52: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	88
Şekil 4.53: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	89
Şekil 4.54: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	89
Şekil 4.55: (PVA _{1.8} /PSS _{5.5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.....	91
Şekil 4.56: (PVA _{1.8} /PSS _{5.5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.....	91
Şekil 4.57: (PVA _{1.8} /PSS _{1.8}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.....	92
Şekil 4.58: (PVA _{1.8} /PSS _{1.8}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.....	92
Şekil 4.59: (PVA _{1.8} /PSS _{5.5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	94
Şekil 4.60: (PVA _{1.8} /PSS _{5.5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	95
Şekil 4.61: (PVA _{1.8} /PSS _{5.5}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	95
Şekil 4.62: (PVA _{1.8} /PSS _{1.8}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	96
Şekil 4.63: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	98
Şekil 4.64: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	99
Şekil 4.65: (PVA _{1.8} /PAA _{1.8}) ₁₀ /NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	99
Şekil 4.66: (PVA _{1.8} /PVS _{1.8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	100

Şekil 4.67: (PVA _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.....	100
Şekil 4.68: (PEI _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.....	101
Şekil 4.69: (PEI _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği. 102	
Şekil 4.70: (PEI _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.....	103
Şekil 4.71: (PEI _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl ₂) kütle değişim grafiği.....	104
Şekil 4.72: UV Suprasil camın 2500x ve 30000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri..	105
Şekil 4.73: UV Suprasil cam destek üzerine (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ filmi kaplandığında elde edilen yüzeyin SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.74: UV Suprasil cam destek üzerine (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ /NaCl filmi kaplandığında elde edilen yüzeyin SEM görüntüsü.....	106
Şekil 4.75: NF-90 ve NF-270 kodlu ürünlerin SEM fotoğrafları.....	107
Şekil 4.76: NF-90 kodlu ürüne destek veren elyafın SEM görüntüsü.	107
Şekil 4.77: NF-90 kodlu ürünün kesit SEM görüntüsü.....	108
Şekil 4.78: NF-90 kodlu ürünün kesit SEM görüntüsü.....	108
Şekil 4.79: NF-90 ürünü üzerine oluşturulan (PAH _{1,8} -PAA _{1,8}) aktif filminin yüzeyden SEM görüntüsü.	109
Şekil 4.80: NF-270 üzerine gerçekleştirilen (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ /NaCl ürününün yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü.	110
Şekil 4.81: NF-270 üzerine gerçekleştirilen (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ ürününün yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü.	110
Şekil 4.82: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ filmine aittabaka sayısı-absorbans grafiği.....	112
Şekil 4.83: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ filmine aitdalga boyu-absorbans grafiği.....	113
Şekil 4.84: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ /NaCl filmine aittabaka sayısı-absorbans grafiği.....	113
Şekil 4.85: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ /NaCl filmine aitdalga boyu-absorbans grafiği.....	114
Şekil 4.86: (PEI _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ filmine aittabaka sayısı-absorbans grafiği.	114
Şekil 4.87: (PEI _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ filmine aitdalga boyu-absorbans grafiği.	115
Şekil 4.88: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ aktif tabakasına ait temas açısı ölçümü.	116
Şekil 4.89: (PAH _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ /NaCl aktif tabakasına ait temas açısı ölçümü.	116

Şekil 4.90: (PEI _{1,8} /PSS _{1,8}) ₁₀ aktif tabakasına ait temas açısı ölçümü.	117
Şekil 4.91: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.	120
Şekil 4.92: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine üzerine kaplanmış (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) _{10/NaCl} filmine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.	120
Şekil 4.93: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine üzerine kaplanmış (PAH _{1,8} /PAA _{1,8}) ₁₀ filmine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.	121
Şekil 4.94: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.	121



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Mikrofiltrasyon membranının tipik uygulamaları ve karakteristikleri.....	9
Tablo 2.2: UF için membran polimerleri ve karakteristikleri.....	11
Tablo 2.3: Türkiye'nin su kaynakları potansiyeli [DSİ, 2009].....	26
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler.....	34



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
ΔF	: Frekans Değişimi
ΔM	:Kütle Değişimi
ΔD	: Dissipasyon Değişimi
n	:QCM-D Cihazında kullanılan harmonik sayısı
c	: Kütle Hassasiyeti
θ	:Temas Açısı

Kısaltmalar	Açıklama
QCM-D	: Kuartz Kristal Mikrobalans-Dissipasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
LbL	:Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer)
PAH	:Poli(alilamin hidroklorit)
PSS	:Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu
PVA	:Poli(vinilamin hidroklorit)
PAA	:Poli(akrilik asit)
PVS	: Poli(vinil sülfat) potasyum tuzu
PEI	: Polietilenimin
USS	: Ultra Saf Su

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLARIN SU ARITIMINDA KİRLENME ÖZELLİKLERİNİN QCM-D TEKNİĞİ İLE ARAŞTIRILMASI

Eda Hazal BARAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Dünyada su kıtlığı konusu önem kazandıkça deniz suyunun arıtılması yoluyla tatlı su eldesi prosesi önem kazanmaktadır. Bu amaçla kullanılan proseslerin içerisinde membranla arıtma yöntemleri son yıllarda öne çıkmaktadır. Deniz suyundan tatlı su eldesi için Elektrodializ(ED) ve Ters Osmoz (TO), çoğunlukla uygulanmakta olup tez kapsamında Ters Osmoz prosesi ele alınmıştır. Membran kullanımında önemli bir problem olan membran kirlenmesini (fouling) minimize etmek amacıyla son yıllarda elektrostatik etkileşimle bir membran destek üzerinde aktif tabaka oluşturan tabakalı kaplama (LbL) yöntemikullanılmaktadır. Tabakalı kaplama yöntemi ile aktif tabaka hazırlamak için Kuartz Kristal Mikrobalans-Dissipasyon (QCM-D) cihazı kullanılmıştır.

Tez kapsamında, tabakalı kaplama (Layer-by-Layer/LbL) yöntemi ile katyonik ve anyonik saf polielektrolitlerden elde edilen çok tabakalı fonksiyonel ince filmlerin hazırlanması ve bu aktif filmlerin tuz adsorpsiyon ve tuz çözelti kararlılıklarının incelenmesi hedeflenmiştir. Denemelerde katyonik polielektrolitler olarak Poli(alilamin hidroklorür) (PAH), Poli(vinilamin hidroklorür) (PVA), Polietilenimin (PEI) ve anyonik polielektrolitler olarak ise; Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS), Poli(vinil sülfat) potasyum tuzu (PVS) ve Poli(akrilik asit) (PAA), kullanılmıştır. Bununla birlikte,

hazırlanan aktif tabakaların viskoelastik özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen aktif tabakaların tuz dayanımı ve tuz adsorpsiyonunu incelemek üzere farklı tuz tipleri ve konsantrasyonlarının yanı sıra uzun süreli tuz çözeltisi dayanım testleri yapılmıştır. Ayrıca, cam destek ve NF-90, NF-270 kodlu ticari membran desteklerin üzerine tabakalı kaplama yöntemi ile oluşturulan ince film kompozit membranların UV-Vis analizleri, Yüzey Temas Açısı (Tensiyometre) ölçümleri ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tez kapsamında ticari membran destek ve kompozit membranların ev yapımı TO sisteminde akı değerleri hesaplanarak elde edilen ön sonuçlar rapor edilmiştir.

QCM-D cihaz sonuçlarından kullanılan polielektrolitlerden çok tabakalı filmlerin başarıyla hazırlanabildiği ve kullanılan polielektrolit türüne bağlı olarak tuz adsorpsiyon ve tuz çözeltisi dayanımlarının kontrol edilebildiği tespit edilmiştir. Genel olarak, PAA'nın kullanıldığı çok tabakalı aktif filmlerin tuzu daha fazla adsorplamasına karşın çok tabaka kararlılıklarının PSS'ten hazırlanan ürünlere göre yüksek olduğu saptanmıştır. TO sonuçlarından uygulanan basıncın artmasıyla akı değerinin arttığı ve kompozit membranların ticari membran desteklere göre daha düşük akı değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, arıtım amaçlı tuz dayanımı ve kararlı TO akısına sahip membranların hazırlanması için yenilikçi ekonomik ve pratik bir yaklaşım olan LbL tekniği önerilmiştir. Ayrıca tezde, ince film kompozit ürünlerin membran uygulamalarında arıtım performansını önemli oranda düşüren membran kirlenmesinin (fouling) belirlenmesi için yenilikçi olarak QCM-D tekniğinin kullanımı sunulmuştur. Aktif tabaka oluşumu ve tuza dayanımı QCM-D tekniğiyle takip edilerek kontrol edilebilen özelliklerde film hazırlanması ve realize ters osmoz uygulaması için yeterli akı değerini sağlaması nedeniyle elde edilen sonuçlar ümit verici olarak değerlendirilmiştir.

Haziran 2016, 169 Sayfa.

Anahtar kelimeler: QCM-D, Tabakalı Kaplama (LbL), Kirlenme, Ters Osmoz (TO), İnce Film

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF FOULING PROPERTIES OF THIN FILM COMPOSITE MEMBRANES BY QCM-D TECHNIQUE IN WATER PURIFICATION

Eda Hazal BARAN

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

The purification of sea water for obtaining fresh water has gained great importance considering the water scarcity in the world. Among the processes that can be used for this purpose, the purification methods with membrane has attracted more attention in the last years. Electrodialysis (ED) and reverse osmosis (RO) processes are commonly used in the obtaining of fresh water from seawater. In this thesis RO process has been focused. In the recent years, Layer-by-Layer (LbL) method, which forms an multilayer active layer on the support is used to minimize the fouling problem which is one of the important properties restricting the membrane usage in purification. Quartz Crystal Microbalance-Dissipation (QCM-D) device has been used for the preparation of multilayer via LbL method.

In the thesis, it has been targeted that the preparation of multilayer functional thin films from cationic and anionic polyelectrolytes by LbL technique and the investigation of salt adsorption and stability to salt solution of these films. In the experiments, poly (allylamine hydrochloride) (PAH), poly (vinylamine hydrochloride) (PVA), polyethyleneimine (PEI) are used as cationic polyelectrolytes and poly (4-styrene sulfonic acid) sodium salt (PSS), poly (vinyl sulfate) potassium salt (PVS) and poly (acrylic acid) (PAA) are used as the anionic polyelectrolytes. Moreover, it has been studied to determine the viscoelastic properties of prepared active layers. In addition to salt adsorption and salt solution stability tests of the obtained active layers depending on different types of salt and concentration, long term tests have also been carried out. Also, UV-Vis analysis, surface contact angle (Tensiometer) measurements and SEM (scanning electron microscope) analysis of the UV suprasil glass support and the

composite membranes obtained from NF-90 and NF-270 coded different supports have been performed. Furthermore, the flux values of commercial membrane support and composite membranes have been calculated using a new home-made reverse osmosis system and the obtained primary results have been reported in this thesis.

From QCM-D results, it has been found that multilayered films can be successfully prepared from the used polyelectrolytes and salt adsorption and salt solution stability of the prepared films can be controlled depending on the polyelectrolyte types used in this thesis. Generally, it has been determined that the multilayer stability of PAA based films are higher than that of PSS based products although PAA based active films adsorb more salt. From TO results, it has been observed that the fluxes were improved with applied pressure and the composite membranes had lower flux values than that of the commercial membrane support.

Consequently, in this thesis, the LbL method which is an economical and innovative approach has been offered for the preparation of membranes with having multilayer stability to salt solutions and steady RO flux. In addition, the use of QCM-D technique as an innovative approach has been reported for the following of membrane fouling which decreases the membrane performance a considerable amount, the QCM-D technique is suggested as an innovative approach to determine membrane fouling which decreases the purification performance significantly. The obtained results have been evaluated as promising in accordance with the preparation of active films having controllable properties and providing sufficient flux values for realized RO application.

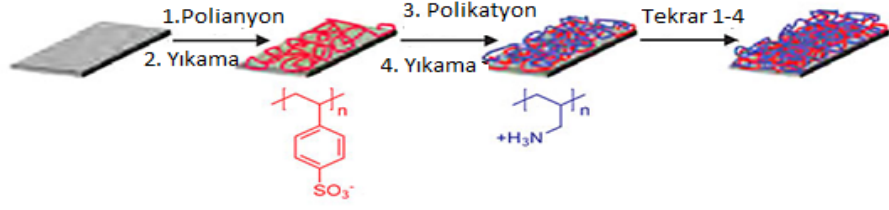
June 2016, 169 pages.

Keywords: QCM-D, Layer-by-Layer(LbL), Fouling, Reverse Osmosis (RO), Thin Film

1. GİRİŞ

Membranlar, bir molekül, iyon ya da küçük parçacığın geçişine izin veren diğerlerini ise geri çeviren seçici geçirgen bariyerler olup polimer, sıvı ya da metal malzemelerden gözenekli-gözeneksiz, simetrik-asimetrik ya da kompozit olarak hazırlanabilirler [1]. Ayırma için gerekli itici güç, basınç farkı, derişim farkı ya da elektriksel potansiyel farkı olabilir. Membranın performansını belirleyen en önemli parametreler ise yüksek seçicilik ve akıdır. Bu doğrultuda kullanılan membran prosesleri, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (TO), gaz ayırma (GS), pervaporasyon (PV), sıvı membranlar, diyaliz (D), elektrodializ (ED) ve membran destilasyonu (MD) şeklinde sınıflandırılır.

Günümüzde ekstraksiyon, destilasyon gibi geleneksel ayırma yöntemlerinin yanı sıra öne çıkan modern bir yöntem olan membranla ayırmanın kullanıldığı bazı endüstriyel uygulamalar; deniz suyunun tuzsuzlaştırılması [2], atık su iyileştirme [3], süt ve süt ürünlerinin kalite arttırımı [4], petrokimya [5], gaz ayırma [6], biyoyakıt ayırma [7] ve çözücü saflaştırma [8] prosesleridir. Bu uygulamalarda karşılaşılan en önemli sorun membran kirlenmesi dolayısıyla gözlenen akı değerinde önemli bir düşme yaşanmasıdır. Çünkü membranın kirlenmesi akıyı düşürür [9]. Kirlenmeyi minimuma indirmek için yüzey modifikasyonuna yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar arasında son zamanlarda en yaygın kullanılan yöntem tabakalı kaplama (Layer-by-Layer, LbL) yaklaşımıdır. LbL tekniğine ait ilk çalışmalar Gero Decher tarafından 1990lı yıllarda gerçekleştirilmiştir [10]. LbL tekniği, membran desteği üzerine anyonik ve katyonik polielektrolitlerin sırayla yüklenmesi ve nano kalınlıkta ince filmin yüzeyde oluşumu şeklinde gerçekleşmektedir [11]. Şekil 1.1'de LbL tekniği ile çok tabaka oluşumunun temsili şekli görülmektedir.



Şekil 1.1:LbL tekniği ile çok tabaka oluşumu.

QCM-D (Kuartz Kristal Mikrobaleans-Dissipasyon), LbL tekniğiyle oldukça hassas sonuçlar veren çok tabakalı polielektrolit filmlerin eldesinde son yıllarda kullanılan bir cihazdır [12]. Bununla birlikte, QCM-D, yüksek duyarlılık, dayanıklılık ve kullanılan malzemenin kütlesine lineer cevap vermesi sebebiyle yaygın olarak kullanılan bir sensör cihazıdır [13]. Bu tekniğin tercih edilmesindeki etkenler, oldukça ufak kütle değişimlerine bile hassas olması ve adsorban ile adsorbent arasındaki etkileşimin hassas bir şekilde tespit edilebilmesidir. Böylece, LbL ince filmlerin QCM-D sensör üzerinde oluşumu ve çok tabakalı yapının kontrolüne imkan sağlanmaktadır [14].

Bu tez çalışmasında, QCM-D cihazı kullanılarak, LbL tekniği ile farklı türde ve pH değerlerinde polielektrolitler kullanılarak çok tabakalı filmler hazırlanmış ve elde edilen filmlerin farklı tuz çözeltilerine karşı dayanımı (kirlenme özellikleri) QCM-D analizi ile detaylı biçimde incelenmiştir. Bu kapsamda, UV-Vis, Temas Açısı ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Ayrıca tez kapsamında kirlenme özellikleri düşük ve sentetik deniz suyuna dayanıklı ince film tabakalar ticari NF-90 ve NF-270 nolu ürünlere kaplanarak hazırlanan kompozit (TFC) membranların ev yapımı (home-made) ters osmoz (TO) sisteminde kullanımları ile çok tabakalı saf film oluşumlarının TO akışı üzerine etkileri incelenmiştir.

Bu amaçla,

- PAH, PVA, PEI ile PAH ve PVA'nın 0,3 M NaCl içeren tuzlu çözeltileri katyonik polielektrolit olarak kullanılmıştır. Bu polielektrolitlere karşılık olarak, PAA ve PSS anyonik polielektrolit olarak kullanılmıştır.
- Farklı tabaka sayılarında kaplama yapılarak elde edilen çok tabakalı filmlerin NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyuna karşı dayanımları incelenmiştir.
- Tuz testleri, düşükten yüksek molariteye doğru ve tek tuz tipiyle uzun süreli tuz yükleme olmak üzere iki grup halinde yapılmıştır.

Tez çalışmalarında, saf katyonik ve anyonik polielektrolitlerden QCM-D cihazı yardımıyla hazırlanan çok tabakalı aktif filmler ile cam destek ve NF-90, NF-270 ticari membran desteklerin üzerine farklı tabaka sayılarında kaplama yapılarak elde edilen ince film kompozit membranların tuz dayanım ve tuz adsorpsiyonu özellikleri incelenmiştir. TO cihazı kullanılarak ticari membranların akı değerleri incelenmiş ve anyonik polielektrolit olarak kullanılan PAA ile elde edilen filmlerin PSS'ten elde edilen filmlere göre daha dayanıklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. TO akı sonuçlarına göre, basıncın artmasıyla akı değerinin arttığı ancak üzerinde aktif tabaka bulunan membranlarda kaplama olmayanlara göre daha düşük akı elde edildiği gözlenmiştir.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. MEMBRAN NEDİR?

Membran, belli büyüklükteki maddelerin geçişini (permeasyonunu) kontrol eden ince bir ara yüzeydir. Diğer bir ifade ile seçici geçirgen bir zardır. Bu zar moleküler yapı ve kompozisyon olarak homojen ya da farklı özelliklerde bölgelere sahip heterojen yapıda olabilir. Membranlar gözeneklerin dağılımına göre sınıflandırılabilirler: Buna göre, gözenekler membran boyunca homojen bir şekilde dağılıyorsa membran simetrik, heterojen bir dağılım söz konusu ise asimetrik adını almaktadır. Yapısal olarak başlıca membran türleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



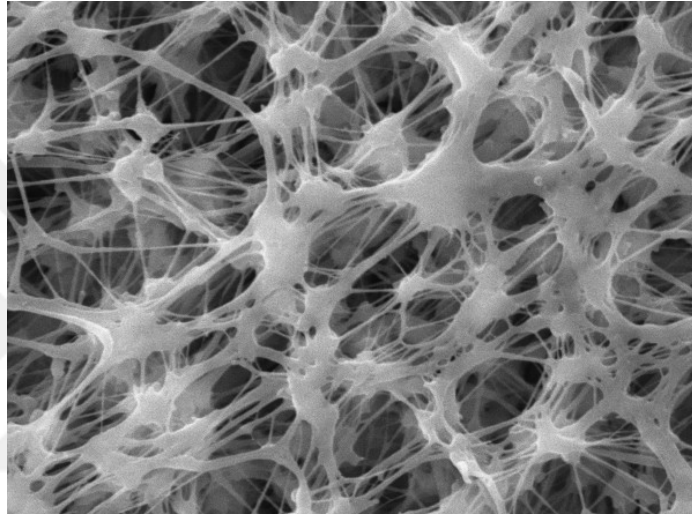
Şekil 2.1: Yapısal olarak başlıca membran tipleri [1].

2.1.1. İZOTROPİK MEMBRANLAR

2.1.1.1. Mikrogözenekli Membranlar

Yapı ve işlev olarak konvansiyonel filtreler ile benzerdir. Fakat filtreler süspansiyon içindeki katı parçacık çapı 1-10 μm 'den büyük parçacık ayırması nedeniyle sınırlı bir ayırım sağlamaktadır. Mikrogözenekli membranlar da gözenekli birbiriyle bağlantılı gözenekler dağınık olarak yerleşmiş ve çapları 0,01-10 μm arasında değişmektedir. En büyük gözenek çapından daha fazla büyüklüğe sahip olan parçacıklar membranından geçemezken en büyük gözenek çapından daha ufak fakat en

küçük gözenek çapından daha fazla büyüklüğe sahip olan parçacıklar, membranın gözenek büyüklüğü dağılımına göre kısmen geçiş yapmaktadırlar. En küçük gözenekten daha küçük olan türler ise membrandan geçebilmektedir. Bu membran yapısı ile ayırma işlemi moleküler büyüklük ve gözenek büyüklüğü dağılımının bir fonksiyonu olarak davranmaktadır. Mikrogözenekli membranlar ile mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon uygulamalarındaki gibi molekül boyutları önemli ölçüde farklılık gösteren moleküller ayrılabilir [1]. Şekil 2.2’de mikrogözenekli membrana ait bir SEM resmi gösterilmiştir.



Şekil 2.2:Mikrogözenekli polipropilen membranın (Sterlitech) kristal morfolojisi.

2.1.1.2. Gözeneksiz, Yoğun Membranlar

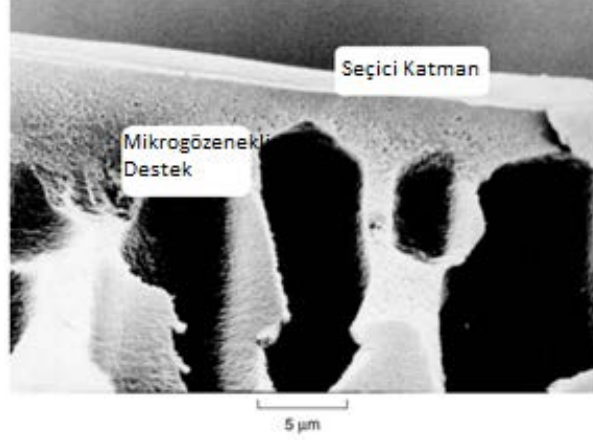
Gözenek barındırmayan, yoğun yapılı membranlar; basınç, konsantrasyon ya da elektriksel potansiyel alanlarının oluşturduğu itici güçler altında permeatların difüzyon ile iletimini sağlayan yoğun bir filmde meydana gelmektedirler. Karışımdaki komponentlerin ayrılması, komponentlerin membran içerisindeki difüzyon hızları ve çözünürlükleri ile belirlenen bağıl transfer oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Yoğun membranlar ile gaz separasyonu, pervaporasyon, ters osmoz uygulamalarındaki gibi eş boyutlu ancak membrandaki konsantrasyonları yani çözünürlükleri önemli ölçüde farklılık gösteren maddeler ayrılabilir [1].

2.1.1.3. *Elektriksel Olarak Yüklü Membranlar*

Bu tip membranlar yoğun veya mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir. Bu membranlarda gözenek duvarları pozitif ve negatif yüklü iyonları taşımaktadır. Pozitif yüklü sabit iyon taşıyan membranlar anyon değiştirici membranlar olarak adlandırılırken negatif yüklü sabit iyon taşıyan membranlara ise kation değiştirici membranlar adı verilmektedir. Anyon değiştirici membranlar anyonları geçirip, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ gibi kationların geçişini engellemektedirler. Buna karşın kation değiştirici membranlar ise kationların geçişine izin verip $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ gibi anyonların geçişini engellemektedirler. Yüklü membranlarla ayırma işleminde, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla ayırma yapılırken ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve konsantrasyonundan etkilenmektedir [1].

2.1.2. ANİZOTROPİK MEMBRANLAR

Anizotropik terimi membran yapısının çapraz kesitinde değişimler olduğunu ifade etmektedir. Bir membrandaki transfer hızı membranın kalınlığıyla ters orantılı olup endüstriyel proseslerde ekonomik sebeplerden dolayı yüksek transfer hızı istendiği için oldukça ince membranlar kullanılmaktadır. Konvansiyonel film üretim teknolojisi ile ortalama 20 μm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve bozulmaya dayanıklı film üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit anizotropik membranlar büyük gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey katmanından oluşmaktadır. Yüzeydeki tabaka ve destek yapısı tek bir prosesle ya da ayrı ayrı olarak üretilebilmektedir. Şekil 2.3'te kesit görünümü verilen kompozit bir membranda tabakalar genellikle farklı polimerlerden üretilmektedir. Ayırmaya ait spesifik özellikler ve permeasyon hızları yüzeydeki aktif tabaka tarafından belirlenirken alt tabaka mekanik destek işlevi görmektedir. Bu membranların yüksek akıda işlem sağlaması bu membranların kullanım alanının genişlemesine neden olmaktadır [1].



Şekil 2.3: Kompozit bir membranın elektron mikroskobu görüntüsü.

2.1.3. SERAMİK, METAL VE SIVI MEMBRANLAR

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilmektedir. Bununla beraber son yıllarda membran üretiminde diğer malzemelerin kullanımında da artış görülmektedir. İnorganik membranlar mikrogözenekli veya yoğun yapıda olup mikrogözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar ise polikristalin seramik veya metalden üretilmektedir. Seramik membranlar, çözücülere karşı direnç ve ısı kararlılığın gerekli olduğu ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılabilir. Ancak başta paladyum membranlar olmak üzere metal membranların başlıca kullanım alanı gaz karışımlarından hidrojenin ayrılmasında kullanılır.

Sıvı membranlar emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Destekli sıvı membranlar bir destek üzerinde toplanmış yüzey aktif madde (surfaktan) türleriyle yapılandırılıp genellikle, bir taşıyıcı vasıtasıyla kolaylaştırılmış transfer işlemlerinde kullanılmaktadırlar. Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikrogözenekli polimer yapıyı sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikrogözenekli yapı mekaniksel gücü sağlarken, sıvıyla dolu gözenekler ise seçici bir ayırma engeli gibi davranmaktadır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sıvı membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulmaktadır.

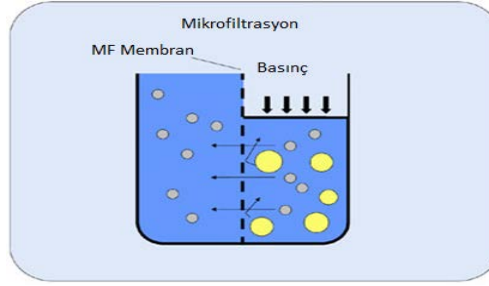
2.1.4. İNCE FİLM KOMPOZİT MEMBRANLAR (TFC)

İnce film kompozit membranlar, bir polimer gözenekli destek üzerine yüzey tabakasından farklı ince polimer bariyerden oluşur. Üst tabaka, membranın ayırma karakteristiklerini gösterirken gözenekli alt tabaka seçici tabaka için sadece destek görevi görmekte olup iyonların membrandan geçiş özelliklerine etkisi bulunmamaktadır. Temelde, ince film kompozit membran malzemeleri, iki ya da daha fazla tabakalı malzemedan oluşan moleküler bir elektir. İnce film kompozit membranlar, malzemedan bağımsız olarak performansı optimize etmek için uygundur. İnce film kompozit membranlar prensip olarak, su saflaştırma veya su tuzsuzlaştırma proseslerinde kullanımı için üretilmiştir. Ayrıca su arıtımı, pil ve yakıt hücrelerinde kimyasal reaksiyon tamponu olarak ve endüstriyel gaz ayırma uygulamalarında kullanılmaktadırlar [16].

2.2. BAŞLICA MEMBRAN AYIRMA PROSESLERİ

2.2.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon, 0,6 µm'den daha büyük parçacıkları buldukları ortamdan ayırmak amacıyla kullanılmaktadır. MF uygulamalarında düşük basınç farkı ile (0-2bar) ayrıştırılacak çözelti membran yüzeyine paralel olarak uygulanmaktadır. MF virüsler için engel olmayıp, dezenfeksiyon ile birlikte kullanıldığında sudaki benzer türdeki mikroorganizmaların giderilmesinde etkin rol oynayabilmektedir. Membrandan geçemeyen derişik kısım zamanla membran yüzeyinde birikerek membranın sıvı geçişine karşı direncini arttırmaktadır. Bu sebeple, MF uygulamalarında karşılaşılan en büyük sorun, zamanla akının azalmasıdır. Arıtma prosesinde akıyı iyileştirmek için membranların belirli bir süre sonra kirlenmeye bağlı olarak çeşitli kimyasal maddeler ile temizlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, mikrofiltrasyonda, işletme sırasında konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmanın etkisini azaltmak için vorteksli akımlar, ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar vb. çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [18]. Şekil 2.4'te mikrofiltrasyon prosesine ait gösterim, Tablo 2.1'de ise mikrofiltrasyon prosesinde kullanımı uygun olan membranların karakteristikleri ve uygulama alanları gösterilmektedir.



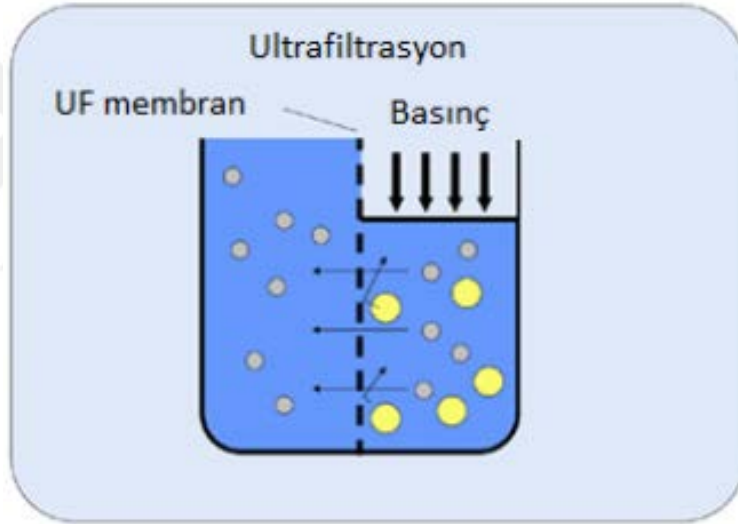
Şekil 2.4:Mikrofiltrasyon prosesi.

Tablo 2.1:Mikrofiltrasyon membranının tipik uygulamaları ve karakteristikleri [19].

Polimerik Malzeme	Karakteristik	Uygulama Alanları
Polisülfon	İyi akış hızına sahip olup yapısı gereği hidrofilitir, geniş yelpazede kimyasal uyum, yüksek mekanik dayanım ve sıcaklık dayanımına sahiptir.	Yiyecek ve içecek, ilaç, yarıiletken su, serum
Naylon	Yüksek çekme dayanımına sahip hidrofilik bir membrandır. Çok yüksek akış hızı ve uzun ömre sahip. Mükemmel kimyasal uyumluluğa sahiptir.	Yarıiletken su, kimyasallar İçecek
PTFE	Ekstra sağlamlık ve dayanım için polipropilen destek üzerinde çok katlı hidrofobik bir membrandır. Üstün kimyasal ve sıcaklık dayanımına sahiptir.	İlaç, hasar vermeye yatkın kimyasallar
Akrilik Kopolimer	Güçlü işlenmemiş polyester çatı desteğiyle doğal hidrofilik kopolimerdir. Yüksek akış hızı, düşük diferansiyel basınç sunar.	Yarıiletken su, ilaç Yiyecek ve içecek
Polipropilen	Hidrofobik bir membrandır ve kimyasal olarak inerttir. Geniş pH kararlılığı, yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek akış hızına sahiptir.	Kimyasallar, mikroelektronik İlaç
Cam	Nominal 1 mm ince borosilikat cam fiber şeklinde kullanılır. Farklı basınçlarda yüksek akış hızına izin verir. İyi ıslanma dayanımı ve yüksek kir tutma kapasitesine sahiptir.	Kimyasallar, serum İçecekler
Polikarbonat	Eşsiz por yapısına sahip hidrofilik membrandır. Esnek, güçlü, yüksek akış hızı, ısı kararlılık	İlaç, hava kirliliği Laboratuvar analizi
Selüloz	Hidrofilik membrandır. Genel amaç için kullanılır. Sınırlı ısı ve mekanik kararlılığa sahiptir.	Hava kirliliği Mikrobiyoloji. Gıda ve ilaç

2.2.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Gözenekte akış ve boyuta göre geri çevrim temeline dayanan mekanizma sebebiyle, polimer malzemenin parçacık büyüklüğü UF'da akı ve seçimliliği doğrudan etkilemektedir. UF membranlar genellikle bütünsel olarak asimetrik yapıda olup gözenekli seçici engel (gözenek büyüklüğü ve kalınlık aralığı sırasıyla 2-50 nm ve 0,1-1 μm) makrogözenekli alt tabaka tarafından desteklenen üst tabakada yer almaktadır. Bununla birlikte, gözenekli engeldeki gözenek büyüklük dağılımı genellikle nispeten daha geniştir. Bu da sınırlı boyut seçimliliğine sebep olmaktadır.Şekil 2.5'te ultrafiltrasyon prosesinin çalışma prensibi,Tablo 2.2'de UF uygulamalarında kullanılan membran polimerleri ve karakteristik özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.5: Ultrafiltrasyon prosesi çalışma prensibi.

Tablo 2.2: UF için membran polimerleri ve karakteristikleri.

Polimer Membran	Yaygın Çözücü	Tg (°C)	pH aralığı
Polisülfon	DMAc, DMF, DMSO, NMP	198	2-13
Polietersülfon	DMAc, DMF, DMSO, NMP	225	2-13
Polivinilidenflorür	DMAc, DMF, NMP, DMSO,	-40	2-11
Poliakrilonitril	DMAc, DMF, Nitrik Asit	100	2-10
Selüloz Asetat	Aseton, dioksan, DMAc, DMF, DMSO, THF	Yaklaşık 135°C	3-7
Rejenere Selüloz	Organik solventlerin çoğunda kararlı (sıklıkla selüloz asettan hazırlanır)	Yüksek kristalin içerik	4-9
^a Asetilasyonun derecesine bağlı			

UF uygulamasında en büyük problem kirlenmedir. UF prosesinde polimerik membranların optimizasyonu için aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır:

- 1) Yüksek geçirgenlik ve geri çevrim
- 2) Hidrofiliklik ve kirlenme dayanımı
- 3) Yüksek maksimum sıcaklık ve geniş pH çalışma aralığı ve
- 4) İyi mekanik özellikler ve özellikle temizleme ajanlarına karşı yüksek kimyasal dayanım

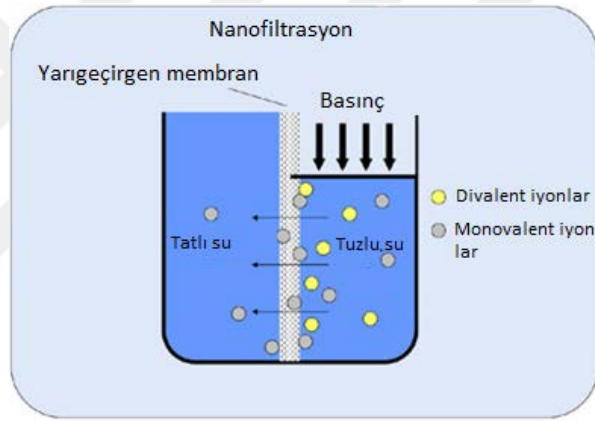
UF membranın yüzey modifikasyonu ile ıslanabilirlik ve kirlenmeye direnç özellikleri iyileştirilebilmektedir [17].

2.2.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon, son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmış olup Ultrafiltrasyon (UF) ile Ters Osmoz (TO) arasında moleküler ağırlık engelleme sınırı (200–2.000 Da) olan bir membran ayırma prosesidir. NF membranlar daha yoğun ve ince olmalarına rağmen daha az geçirgendir ve dolayısıyla akıya karşı daha fazla direnç göstermektedir. Bu sebeple nanofiltrasyon uygulamaları MF ve UF'den daha yüksek basınçlar altında işletilmektedir (10–20 bar). NF yöntemi genellikle sulardaki

bakterilerin, virüslerin, organik kalıntıların ve kimyasal sertliğe neden olan iyonların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır[20].

NF membranları, çok değerli anyonların tutulması (endüstride proses ve içme sularının yumuşatılması, iyon değiştirici veya TO tesisleri için ön arıtma olarak vb.), organik bileşiklerin uzaklaştırılması (tekstil ve kağıt endüstrisi atık sularının renk giderimi, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin eldesi vb.) ve sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması (şaraptan alkol uzaklaştırılması, biyolojik arıtmadan önce atık sudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması vb.) amaçlarıyla kullanılmaktadır [21]. Şekil 2.6'da nanofiltrasyon prosesinin çalışma prensibi gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Nanofiltrasyon çalışma prensibi.

NF yöntemi ile tek değerlikli tuzların büyük bir kısmı tutulamamaktadır. NF prosesi ters osmoz (TO) prosesine göre daha düşük işletme basınçlarında çalışıp ters osmozdan farklı olarak yüksek tuz derişimlerinde ve daha düşük basınçlarda bile yüksek akı sağlayabilmektedir. Fakat NF yöntemi ile monovalent ve divalent tuz giderme verimi ters osmoz membranlarından oldukça düşük kalmaktadır. UF ile karşılaştırıldığında ise NF ile daha yüksek miktarlarda organik madde giderimi gerçekleşmektedir [22]. NF membranlarının önemli ve farklı bir diğer özelliği de iyon seçici olmalarıdır. Tek değerlikli iyonlar NF membrandan büyük oranda geçerlerken sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar büyük miktarda tutulmaktadır. Son zamanlarda yapılan

araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır:

Katyonlar : H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

Anyonlar : NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}

Buna göre bakır, kalsiyuma göre daha çok, kalsiyum da sodyuma göre membran tarafından daha çok tutulmaktadır [23].

2.2.4. Ters Osmoz (TO)

Osmoz yarı geçirgen bir membrandan çözünen madde derişiminin küçük olduğu yerden çözünen maddenin derişiminin yüksek olduğu yere her iki taraftaki kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar su geçişinin meydana geldiği kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Denge durumunda membranın her iki tarafındaki basınç farkı osmotik basınç farkına eşittir. Suyun akış yönünü ters çevirmek için osmotik basınç farkından daha büyük bir basınç uyguladığımızda doğal olarak çözültiden suyun ayrımı gerçekleşmektedir. Bu olaya Ters Osmoz denmektedir. Bir Ters Osmoz membranı bazı türlerin geçmesine izin verirken diğer türlerin ise kısmen ya da tamamen geçişini engellemektedir. Bir Ters Osmoz membranın akısı;

- 1) Membran malzemesinin seçimine,
- 2) Membranın hazırlama şekline ve
- 3) Membranın bariyer tabakasına bağlı olarak değişmektedir.

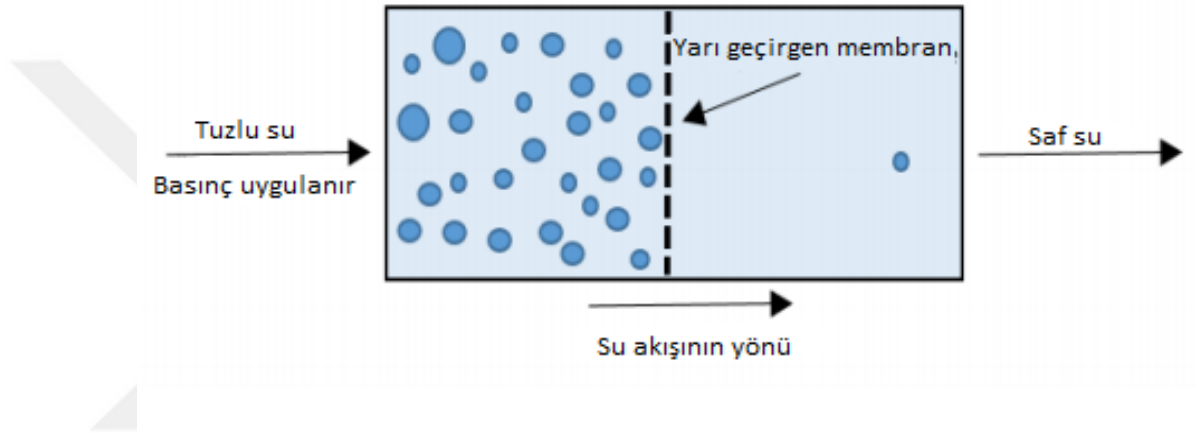
znen maddelerin ilk ayrımı ince film bariyer tabakasında meydana gelmektedir. Çözücünün ve çözünen maddenin sorpsiyonu çözücü-membran ve çözünen madde-membran benzerliğinin büyüklüğüne bağlı olarak arttırılabilmektedir [22].

Ters osmoz prosesi 3 farklı türdedir:

- 1) Yüksek basınçlı ters osmoz (deniz suyunun desalinasyonu gibi),
- 2) Düşük basınçlı ters osmoz (tuzlu suların desalinasyon) ve
- 3) Nanofiltrasyondur [23].

Yüksek ve düşük basınçlı ters osmoz prosesleri, inorganik bileşiklerin yüksek oranda geri çevrilmesi (% 99-99,9) ve düşük molekül ağırlığına sahip organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında

membranın yapısı ve türü ile membran-çözünen madde arasındaki etkileşimi önem taşımaktadır. Ters osmoz çalışmaları üzerine etkili olan faktörler besleme akımının oranı, çözünmemiş maddelerin konsantrasyonu, çözünen maddenin türü, membrandan geçiş basıncı, pH, sıcaklık ve askıda kalan maddelerin konsantrasyonudur [23]. Bir membran prosesinde membrandan geçen kısım (süzüntü veya permeat) ve membrandan geçmeyen yani geri çevrilen kısım ise retentat olarak adlandırılmaktadır [24]. Şekil 2.7'de ters osmoz prosesinin çalışma prensibine ait bir gösterim yer almaktadır.

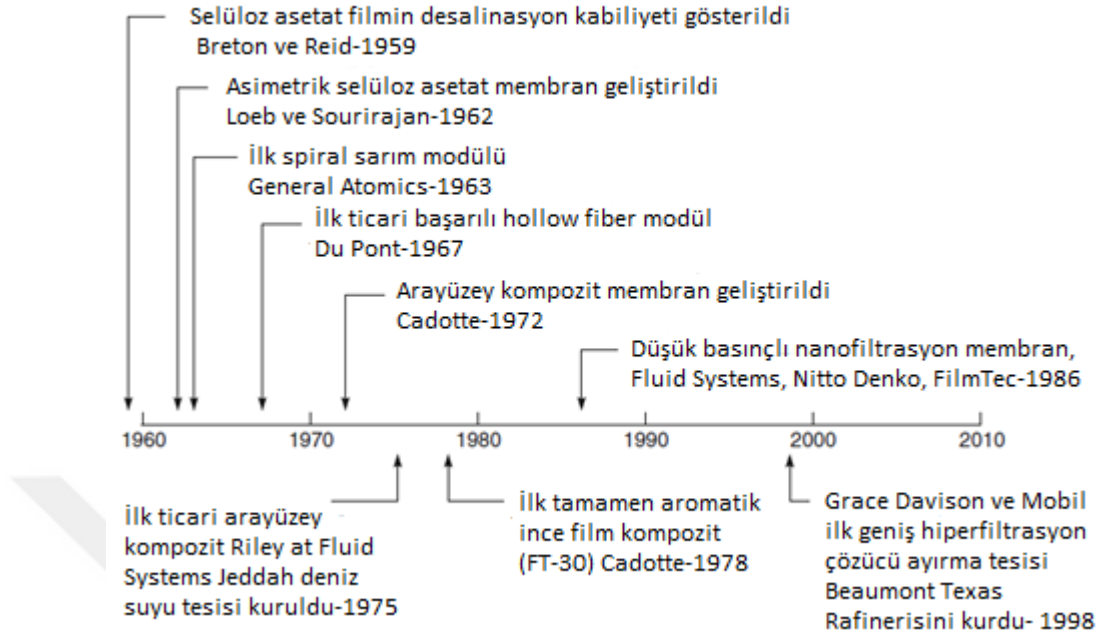


Şekil 2.7: TO prosesinin çalışma prensibi.

TO, itici gücün basınç olduğu bir prosesdir ve bu processte besleme akımındaki çözülmüş bileşenler yarı geçirgen zarla birbirlerinden ayrılmaktadır. Ayırma mekanizması, ayrılacak iyonun ya da parçacığın büyüklüğüne, yüke, çözücü, çözünen ve membran arasındaki fiziksel-kimyasal etkileşimlere bağlı olarak değişmektedir. (Malaeb et al, 2011) [25].

TO membranlar deniz suyunun tuzsuzlaştırılması ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan proseslerdir (M.R. Hibbs et al., 2016) [26].

2.2.4.1. TO Prosesinin Tarihi



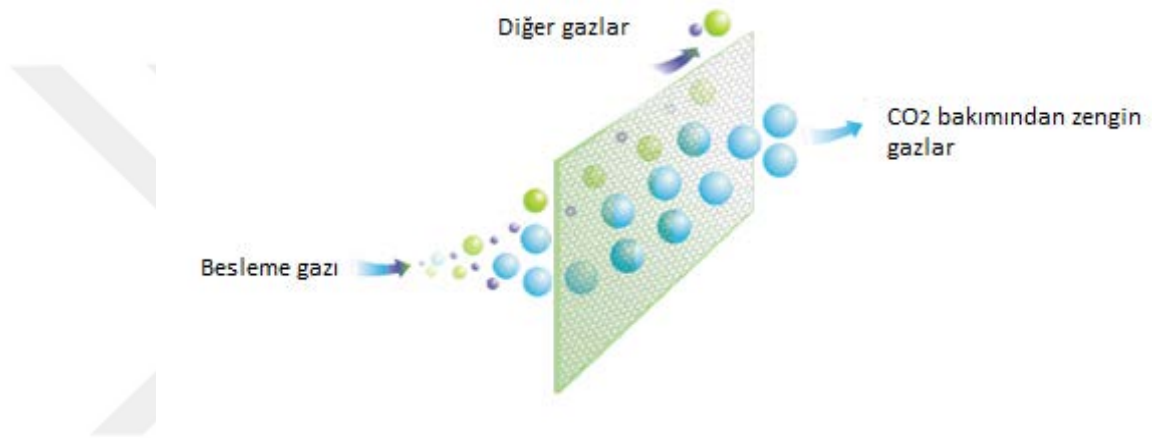
Şekil 2.8: Ters Osmoz tarihi gelişimindeki önemli olaylar [26].

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi TO membranının suyun tuzsuzlaştırılmasında kullanımındaki keşfi 1950’li yıllara rastlamaktadır. TO membranının ilk bulunuşu 1962 yılında Loeb-Sourirajan tarafından olmuş ve bu çalışma ile birlikte mevcut su üretim tesislerinde endüstriyel seviyede kullanımı sağlayacak bir yöntem geliştirilmiştir. İlk üretilen membran selüloz asetat bazlı olup Loeb-Sourirajan’ın keşfinden sonra asimetrik düz levha membranlar kullanılmış ve spiral sarım unsurları çeşitli Amerikan ve Japon firmaları tarafından geliştirilmiştir. TO membran teknolojileri yaklaşık 1964’ ten beri, membran pazarında yerini almaktadır [27].

2.2.5. Gaz Ayrımı (GA)

Membran esaslı gaz ayırma yöntemi, gazları ayırmak için kullanılan birkaç teknikten biridir. Membran esaslı gaz ayırma prosesi iki ortam arasındaki, konsantrasyon ve basınç farkına dayanarak gerçekleşmektedir. Bir gaz ayırma membranında olması beklenen özellikler[16]:

1. Membran, gaz akışını çözünme-difüzyon mekanizması ile kontrol edebilmelidir. Bunun yanı sıra film yapısında zayıf bölgeler ve delikler şeklinde kusurlar bulunmamalıdır.
2. Membran, ayırım verimini arttıracak kadar kalın, aynı zamanda yeterli akışı sağlayacak kadar da ince olmalıdır.Şekil 2.9'da gaz ayırma membranı örneği görülmektedir.
3. Polimer segmentinin sertliği artarsa hareketlilik seçimliliği artmaktadır. Bu sebeple gaz ayırımı için camsı polimerler ya da seramik membranların kullanımı daha uygundur.

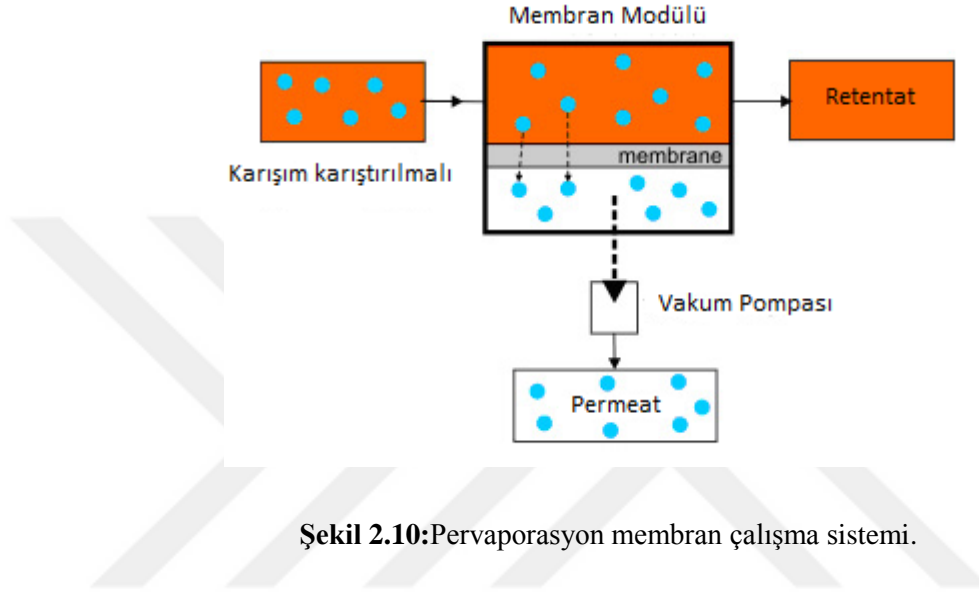


Şekil 2.9:Gaz ayırma membranları.

2.2.6. Pervaporasyon (PV)

PV, ayrılması güç ya da geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında ve geri kazanımda kullanılan önemli membran proseslerinden biridir. (Salt vd., 2005; Athayde, 1997) [28],[29]. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi PV prosesinde besleme karışımı, membranın bir yüzüyle temas halinde olup membranın diğer kısmınının alt tarafına vakum uygulanmaktadır. Permeat buharı yoğuşturucuda sıvı hale döndürülerek ürün akımı olarak geri kazanılmaktadır (Richardson, 2002) [27]. PV difüzyon kontrollü bir proses olup, beslemede bileşenler düşük yüzdeli olduğunda proses daha ekonomik olmaktadır (Shah vd., 1999)[31]. PV uygulamaları genel olarak üç kategoride incelenmektedir:

- i) Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması,
- ii) Sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması ve
- iii) Organik karışımların ayrılması (Smitha vd., 2004) [32]-[33].



Şekil 2.10:Pervaporasyon membran çalışma sistemi.

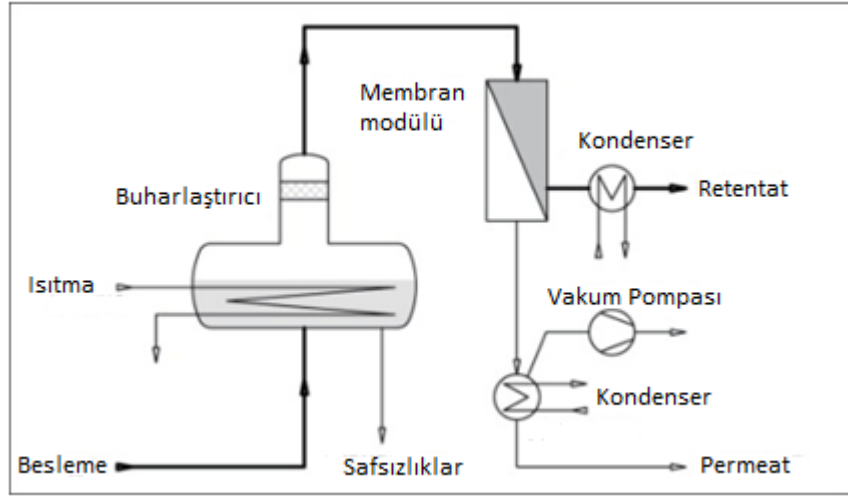
2.2.7. Buhar Permeasyonu (VP)

VP, sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenmektedir [33]. Diğer bir ifadeyle gazların membranlarla ayırımındaki önemli faktörler burada da aynen geçerlidir.

Buhar permeasyonu, kondense olmayan gazlardan ya da buhar bileşenlerden oluşan karışımlardan buhar ayrılması için kullanılabilir. Tercih edilen membranlar gözeneksiz olup malzemeler pervaporasyondakine benzer özelliktedir. Şekil 2.11’de buhar permeasyonuna ait proses şeması verilmiştir.

Ayırma difüzyon mekanizmasına göre gerçekleşmektedir. Besleme membranla gaz fazında ve temas halindedir. Bu yüzden potansiyel uygulamalar beslemenin buhar halinde olduğu uygulamalardır. Örneğin destilasyon kolonunun tepesinden alınan

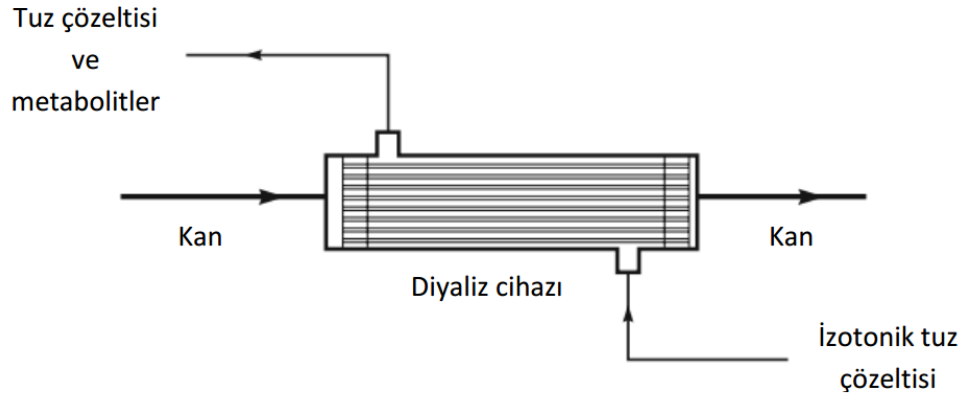
ürünün ayrılması için PV yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemin ana dezavantajı, besleme akımı tarafındaki basınç kaybına ve çalışma sıcaklık limitlerine duyarlı olmasıdır. Buhar permeasyonu, membran akışı ve bu yüzden daha düşük membran gereksinimleri açısından pervaporasyondan daha üstündür. Daha yüksek volumetrik akış hızı ve buhar fazında daha iyi difüzyon katsayısı dolayısıyla konsantrasyon polarizasyonu PV den daha az önemlidir [19].



Şekil 2.11: Buhar permeasyonu proses şeması.

2.2.8. Diyaliz (D)

Diyaliz membranlar, endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik metabolitlerin uzaklaştırılması gibi çok önemli bir işlevi olup medikal alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Diyaliz yöntemi Ar-Ge faaliyetleri sonucunda zamanla birçok değişime uğrayarak içi boş lif membranların kullanıldığı bir proses haline gelmiştir. Şekil 2.12'de Diyaliz prosesi gösterilmektedir.



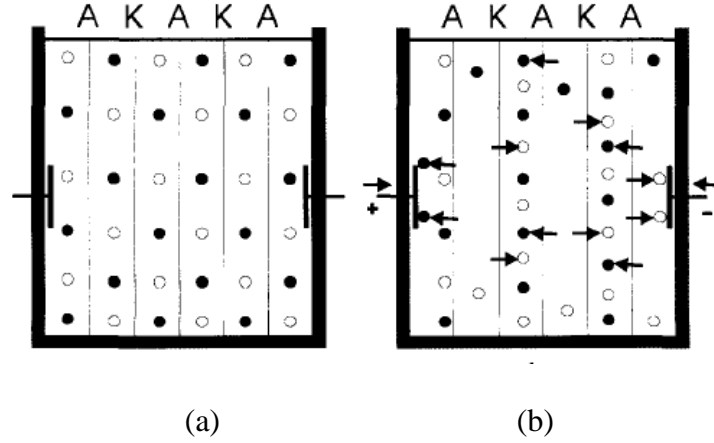
Şekil 2.12: Diyaliz prosesinin şematik gösterimi.

Diyalizde izotonik tuz çözeltisi (dializat) liflerin dışından çapraz akımla pompalanırken; kan, liflerin merkezinden sirküle ettirilmektedir. Kandaki üre, kreatinin ve düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarlarından difüze olarak tuz çözeltisiyle uzaklaştırılmaktadır. Ayırma için itici güç konsantrasyon gradyanı olup işlem oldukça yavaştır ve gerekli miktarda metabolitin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşmektedir.

Diyalitik ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşmektedir. Buna Donnan diyalizi (DD) adı verilmektedir. DD membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanmaktadır[1].

2.2.9. Elektrodyaliz (ED)

ED, diyaliz ve elektrolizin bir arada kullanıldığı elektriksel alan etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların iletiildiği elektrokimyasal bir ayırma sürecidir. Elektrodyaliz, diyaliz ve elektrolizin bir arada kullanılmasıyla elde edilen bir süreçtir[34].



Şekil 2.13:Elektrodializ prosesi, a) Elektriksel akım olmadığında, b) Elektriksel akım uygulandığında iyon dağılımları (Katyon, Anyon), A: Anyon Secici Membran K: Katyon Secici Membran.

Elektrik akımı uygulanmadan önce (Şekil 2.13a) anyon ve katyonlar cihazın bölmelerinde homojen olarak bulunmaktadır. (Şekil 2.13b)'de elektriksel akım uygulandığında ise katyonlar katoda, anyonlar anoda hareket etmektedirler [35]. ED her ne kadar bir giderme mekanizması olsa da aynı zamanda geri kazanım prosesi olarak da yaygın bir kullanım alanına sahiptir. ED sistemleri yaygın olarak saflaştırmada, ayırmada, kimyasal, petrokimyasal ve metalürjik proseslerden kıymetli bileşenlerin geri kazanımında kullanılmaktadır[36].

ED prosesi 20 yıldan daha uzun süredir mineralleri saflaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır[37]. ED proseslerinin sofru tuzu ve deniz suyunun tuzsuzlaştırılmasında kullanımının yanı sıra çevresel ve biyoteknolojik uygulamaları da bulunmaktadır [38].ED yöntemi, tuzlu ve acı sulardan içilebilir su elde edilmesi, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi, ağır metal geri kazanımı, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, atık sulardan çeşitli iyonların uzaklaştırılması; organik bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması gibi çalışmalar için kullanılabilir. [39].

Elektromembran proseslerinde performansı etkileyen parametreler: tuz konsantrasyonu, sıcaklık, pH, iyonik kuvvet gibi parametreler elektrikli membran proseslerinde verim performansını etkilemektedir[39].

ED sistemleri enerjiyi verimli kullanırken iyon değiştirici reçinelerde yapılan rejenerasyon işlemine gerek duyulmaması ve işletme kolaylığı sağlaması nedeniyle diğer arıtma sistemlerine alternatif olabilmektedir [40]. ED prosesinin en fazla kıyaslandığı proses ters osmozdur. Ters Osmoza ve diğer arıtma yöntemlerine göre avantaj ve dezavantajlarından bazıları aşağıda verilmiştir [41].

ED Prosesinin Avantajları;

- Bu proses öncesinde küçük ve basit bir ön arıtım yapmak membranın ömrünü uzatması,
- Düşük basınçlarda çalışmaya uygun olması,
- Membran koruyucuya (antiscalant) gerek duyulmaması,
- Muadil proseslere oranla işletme ve bakım maliyetinin daha düşük olması,
- Birçok iyon tipi üzerinde etkili olması,
- Yoğun kirli sularda da oldukça etkili olması, (10.000 mg/L TDS)
- Ters osmoz gibi diğer yöntemlerin aksine permeat miktarının giriş suyunun yaklaşık %90'ı kadar ve yine ters osmozun aksine konsantre kısmın da %10 oranında olması ve
- Ters osmoza nispeten yaklaşık 5 kat daha fazla uzun ömürlü olması (ters osmoz 1-2 yıl, ED ise 8-10 yıl) şeklindedir.

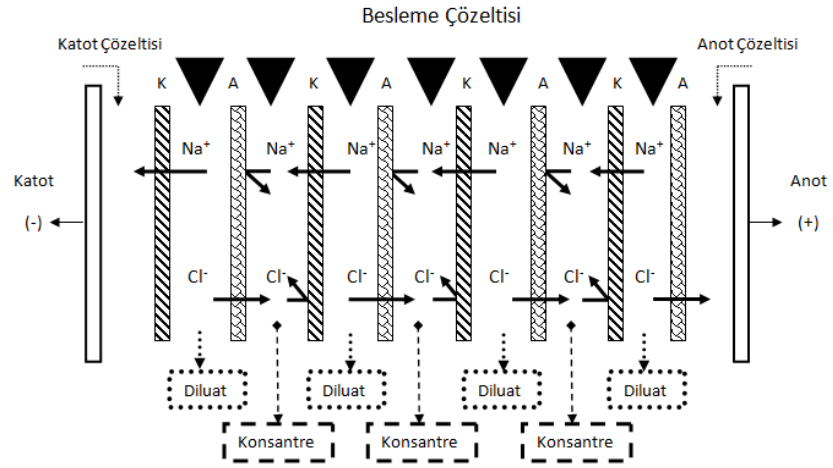
ED Proseslerinin Dezavantajları;

- Yüksek elektrik tüketimi,
- Yetişmiş eleman azlığı ve
- Mikroorganizmalar ve organik kirleticiler üzerinde çok etkili olmaması şeklindedir [42].

2.2.9.1. Elektrodiyaliz Mekanizması

İyon seçici membranlar kullanılarak ayırım yapan elektrodiyaliz, genelde itici kuvvet olarak hem elektriksel potansiyel hem de derişim farkını kullanmaktadır [43]. Elektrodiyaliz hücresi, katot ve anot arasına yerleştirilmiş, sırasıyla katyon ve anyon seçici membranlardan oluşmaktadır. Örneğin; tuz çözeltisi gibi iyonik bir çözelti

elektrodiyaliz sistemine verildiğinde, akım geçtiğinde elektriksel potansiyel fark oluşacak ve bu potansiyel fark sayesinde pozitif yüklü katyonlar katoda doğru, negatif yüklü anyonlar da anoda doğru yönelmektedir. Katyonlar katyon seçici membranlardan geçerken, anyon seçici membranlarda tutulmaktadır. Benzer şekilde anyonlar için de geçerlidir. Sonuçta bazı bölümlerde iyon konsantrasyonu düşük iken bazı bölümlerde yüksek olmaktadır. Şekil 2.14’te çok bölmeli bir elektrodiyaliz prosesi görülmektedir. Her bir bölmeye yapılan besleme çözeltisi ve bunun yanında anot, katot çözeltisi girişi sonucunda iyonlarına ayrılan (arınmış) su çıkışı diluat olarak ifade edilmektedir. İyon konsantrasyonu daha yüksek olan su çıkışı ise konsantre olarak gösterilmektedir [43].

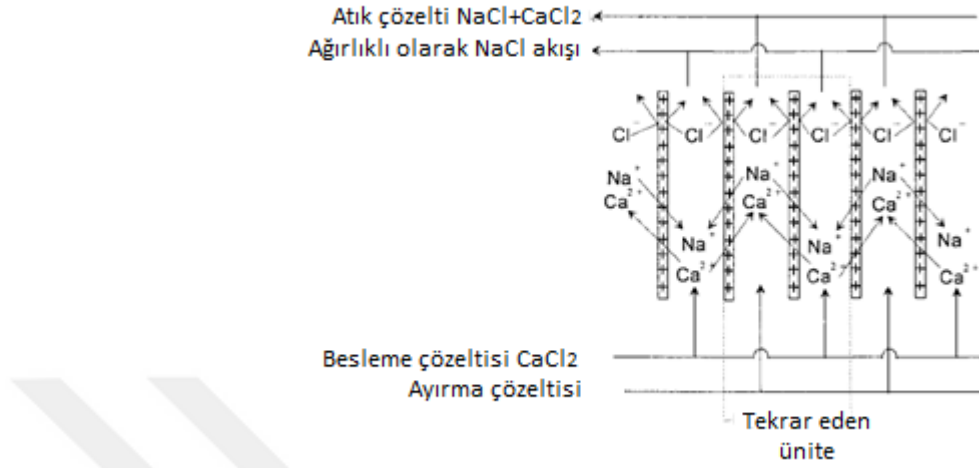


Şekil 2.14:Elektrodiyaliz prosesi.

2.2.10. Donnan Diyaliz (DD)

Donnan Diyaliz yönteminde, anyon ya da katyon değiştirici membranlar Şekil 2.15’deki gibi bir hücre içine yerleştirilmektedir. İyonların membrandan taşınımı için itici güç, membranla ayrılan iki faz arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır. Donnan diyalizin tipik bir uygulaması, besleme akımındaki Ca^{2+} gibi divalent iyonların,

su yumuşatmak için Na^+ gibi monovalent iyonlarla değiştirilerek uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Bu işlem Şekil 2.15’da gösterilmiştir.



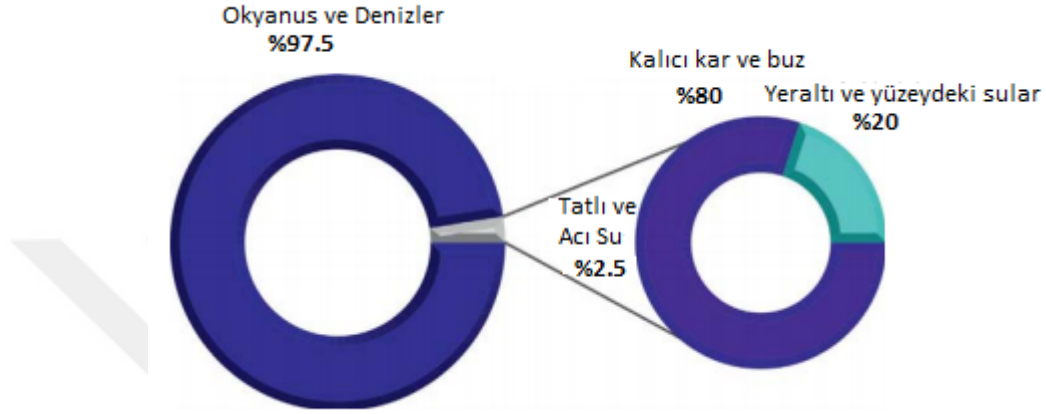
Şekil 2.15: Bir Hücrede Yalnızca Katyon Değiştirici Membran Kullanılarak Na^+ ve Ca^{2+} İyonlarının Değiştirilmesi ile Donnan Diyalizi Su Yumuşatma Prosesinin Şematik Gösterimi.

Örnek bir uygulamada nispeten düşük konsantrasyonlu CaCl_2 içeren bir besleme çözeltisi ve daha yüksek NaCl konsantrasyonuna sahip sıyırma çözeltisi katyon değiştirici membranlardan oluşan hücreden geçirilmektedir. Besleme akımındaki konsantrasyon farkından ve Na^+ iyonlarını içeren sıyırma çözeltisi katyon değiştirici membrandan difüzlenerak besleme akımına geçmektedir. Cl^- iyonları negatif yüklü katyon değiştirici membrandan geçemediği için iki çözelti arasında bir elektriksel potansiyel oluşturarak Ca^{2+} iyonlarının besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine geçmesi için itici güç olarak davranmaktadır. Aynı tip yüklerin elektronötralite gerekliliğinden dolayı, 1 Ca^{2+} iyonunu gidermek için 2 Na^+ iyonu sıyırma çözeltisinden besleme çözeltisine geçmektedir. Donnan Diyalizinde iyon taşınımı, karşı akım taşınımı olarak adlandırılmaktadır [44].

Donnan Diyalizin (DD) atık su iyileştirme ve endüstriyel atıklardan ağır metal giderimi gibi laboratuvar ölçekli çeşitli uygulamaları mevcuttur[45].

2.3. DÜNYA VE TÜRKİYE'DE SU KULLANIMI

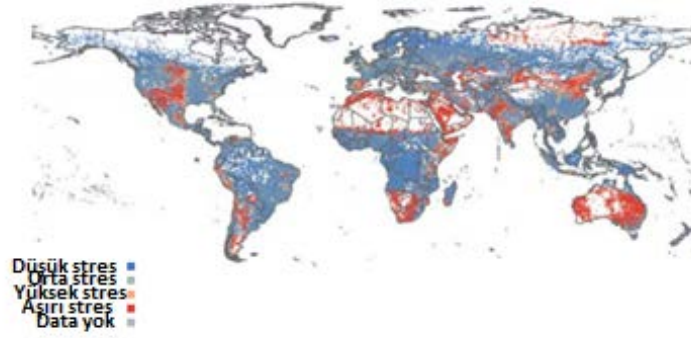
Dünyadaki su rezervlerinin %97'si, diğer bir ifadeyle 1,338 milyon km³'ü deniz suyudur. Geri kalan suyun %80'i buzul ya da donmuş toprak şeklindedir. Bu yüzden su rezervlerinin sadece %0,5'i insanların doğrudan kullanabileceği tuz oranı düşük yer altı sularıdır. Dünyadaki su kaynaklarının dağılımı Şekil 2.16'de gösterilmektedir:



Şekil 2.16: Dünyadaki su kaynaklarının oranları[46].

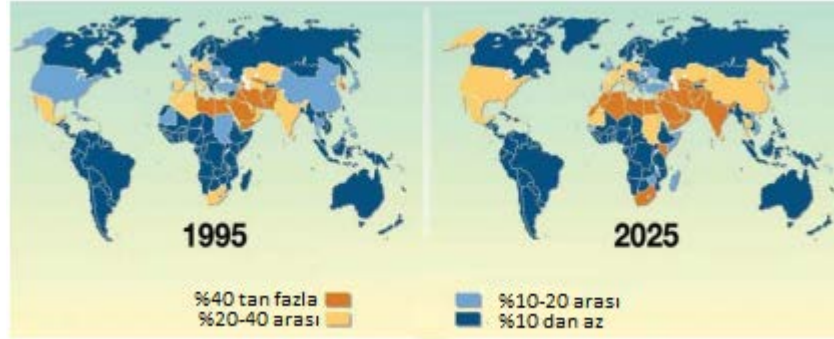
2.4. DÜNYADAKİ MEVCUT SU REZERVLERİ

Dünyanın bazı bölgelerinde bol miktarda tatlı su bulunmaktadır. Bu alanlarda popülasyon düşük olup su kaynakları yüzeye yakındır (Kuzey Rusya, İskandinav ülkeleri, Güney Amerika'nın merkez ve güney kıyıları, Kuzey Kanada (Alaska)). Nüfus yoğunluğunun daha fazla olduğu yerleşim alanlarında ve endüstriyellemeye bağlı olarak su stresine sebep olmaktadır. Su stresi, kullanıma hazır su miktarları karşılaştırarak bulunmakta olup Şekil 2.17'de 2011 yılında dünya üzerinde kullanılabilir nitelikte olan su kaynaklarının dağılımı verilmektedir.



Şekil 2.17:2011 yılına ait dünya genelindeki su kullanılabilirliği.

Dünyada su kaynağı kıtlığı olan bölgelerde hızlı ve sabit olmayan populasyon ile artan endüstriyellemenin gelecekte su stresini önemli ölçüde hızlandırması öngörülmektedir. Şekil 2.18’de 1995 yılına ait ve 2025 yılında olması beklenen su stresi karşılaştırması gösterilmektedir. 2025’te 2,8 milyar insanın su stresi ya da kıtlığı ile karşılaşması, 2050 yılında ise bu sayının 4 milyar insana ulaşması öngörülmektedir.



Şekil 2.18: 1995’teki su stresi ve 2025’te olması öngörülen su stresi karşılaştırması [46].

2.5. TÜRKİYE’DE SU DURUMU

Türkiye üç tarafı su ile çevrili bir ülke olsa da tatlı su varlığı açısından zengin bir ülke olarak değerlendirilmemektedir. Türkiye ılıman, yarı-kurak ve sıcaklıklarda aşırılıkların yaşandığı bir iklim kuşağında olup Türkiye genelinde yıllık ortalama yağış miktarı yaklaşık 643 mm olup, dünya ortalamasının (800 mm) altında kalmaktadır. Bu miktar, yılda ortalama 501 km³ suya tekabül etmektedir. Bu suyun 274 km³’ü toprak ve su

yüzeyi ile bitkilerden olan buharlaşmalar yoluyla atmosfere geri dönmekte, 69 km³'lük kısmı yeraltı suyunu beslemekte, 158 km³'lük kısmı ise akışa geçerek çeşitli büyüklükteki akarsular vasıtasıyla denizlere ve kapalı havzalardaki göllere boşalmaktadır. Yeraltı suyunu besleyen 69 km³'lük suyun 28 km³'ü pınarlar vasıtasıyla yerüstü suyuna tekrar katılmaktadır. Ayrıca komşu ülkelerden gelen yılda ortalama 7 km³ su bulunmaktadır. Böylece Türkiye'nin brüt yerüstü suyu potansiyeli 193 km³ olmaktadır. Yeraltı suyunu besleyen 41 km³'de dikkate alındığında, toplam yenilenebilir su potansiyeli brüt 234 km³ olarak hesaplanmaktadır. Ancak günümüz teknik ve ekonomik şartları çerçevesinde tüketilebilecek yerüstü suyu potansiyeli yurt içindeki akarsulardan 95 km³, komşu ülkelerden gelen akarsulardan 3 km³ olmak üzere, yılda ortalama toplam 98 km³'tür. 14 km³ olarak belirlenen yeraltı suyu potansiyeli ile birlikte Türkiye'nin tüketilebilir yerüstü ve yeraltı su potansiyeli yılda ortalama toplam 112 km³'tür. Tablo 2.3'te görüldüğü gibi Türkiye 2023 yılına kadar toplam kullanılabilir su potansiyelinin (112 km³) tamamını kullanmayı hedeflemektedir (DSİ, 2009).

Tablo 2.3: Türkiye'nin su kaynakları potansiyeli [DSİ, 2009] [47].

Yıllık ortalama yağış	643 mm/yıl
Yıllık yağış miktarı	501 km ³
Buharlaşma	274 km ³
Yeraltına sızma	41 km ³
Kullanılmayan su	88 km ³
Kullanılabilir yüzeysel su	98 km ³
Çekilebilir yeraltı suyu	14 km ³
Toplam kullanılabilir su (net)	112 km ³

2.6. SU ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Su arıtım teknolojileri kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtma olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Kimyasal yöntemler, koagülasyon, flokülasyon, flotasyon ve filtrasyonun kombine şekilde kullanıldığı sistemler, çöktürme ve iyon değiştirmedir. Fiziksel yöntemler, nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (TO), elektrodializ (ED) gibi membran filtrasyon prosesleri ve adsorpsiyon teknikleri olup biyolojik arıtmada ise, biyodegradasyon yöntemi uygulanmaktadır.

TO prosesi ile suyun tuzsuzlaştırılması işlemi, enerji etkinliği diğer teknolojilerle karşılaştırıldığında daha iyi olduğundan en güncel kullanılan membran prosesidir. TO membranlar da, çok yüksek tuz geri çevrimi sağlarken akı düşük olmakta, buna karşın nanofiltrasyon membranlarında akı yüksek iken tuz geri çevrimi daha düşük kalmaktadır. Ayrıca NF membranların çalışma basıncının ters osmoza membranlara göre daha düşük olması önemli avantaj sağlamaktadır.

TO membranlarda yaşanan en önemli kısıtlardan biri gözeneksiz olmaları nedeniyle kirlenmeden daha fazla etkilenmekte, iç kirlenme olayında kirlenme büyük oranda tersinmezdir ve membranın içine giren makromoleküllerin giderilmesi kolay olmayıp sert kimyasal veya mekanik işlemler uygulamak gerekmektedir. TO prosesine besleme akımı olarak verilecek çözültiden makromoleküllerin uzaklaştırılması için yapılan ön arıtma işlemi TO membranın ömrünü uzatmaktadır [48].

2.7. KİRLENME MEKANİZMASI VE TEORİSİ

Şekil 2.19’da mikrogözenekli membranların kirlenebileceği 3 mekanizma gösterilmiştir.

- (a) Gözenekler kapanabilir ya da kısıtlanabilir
- (b) Gözenekler veya gözeneklilik engellenebilir ya da tıkanabilir veya
- (c) Membran yüzeyi kek ya da tabakasıyla kaplanabilir.

Membranlarda kirlenme bu üç mekanizma ile de gerçekleşebilir, a, b ve c sırasıyla da olabilir. Gözenekli olmayan membranlar ise kek veya yüzey tabakası ile kirlenmektedir [49].



Şekil 2.19: Membran kirlenme mekanizması.

Su saflaştırma için membran kullanımında ana problem membran yüzeyine yapışan kirletici tabakası ve dolayısıyla uzun süreli membran performansının sağlanamamasıdır. Kirletici tabakasının ana kaynağı, besleme suyundaki farklı türler olup, bu türlerin membran duvarındaki konsantrasyonuzamana bağlı olarak artmaktadır. Su membrandan geçtikten sonra, tüm geri çevrilen türler membran yüzeyinde birikmektedir.

Ana kirlenme tipleri:

1. Askıdaki parçacıklar,
2. Aşırı doygunluk yüzünden tuz çökmesi,
3. Çözünmüş organik madde ve
4. Biyokirlenme şeklindedir [49].

2.7.1. TO Proseslerinde Kirlenme Tipleri

Membran kirlenmesi, karmaşık bir proses olup besleme suyunun çeşidine ve çalışma koşullarına göre farklı kirlenme davranışları gözlenmektedir. Kirlenmenin doğasına göre, TO proseslerinde kirlenme genellikle koloidal kirlenme, organik kirlenme, biyolojik kirlenme ve kireçlenme olarak sınıflandırılmaktadır.

Koloidal parçacıklar, tüm membran prosesleri için ana kirleticiler olup koloidal parçacıkların boyutu birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişmektedir. Bu parçacıklar, yaygın olarak doğal sularda ve metal oksit, kil, koloidal silika ve silikon içeren inorganik kolloid halinde bulunmaktadır. Koloidal parçacıkların çoğu organik ve biyolojik kökenli olup kolloidlerin çoğu doğal suların pH aralığında negatif yüzey yükü taşımaktadır. Bu koloidal parçacıklar, permeat akısının sürüklenme gücü altında, kek tabakası oluşturmak üzere TO membran üzerinde birikmektedir. Birikmiş koloidal parçacıkların kek tabakasının oluşumu membran direncinin üzerinde ek bir direnç oluşturmakta ve bu durum koloidal kirlenme olarak bilinmektedir.

Organik kirlenme su iyileştirme ve tesis performansını artırmada bir diğer önemli problemdir. Yaygın bir organik kirletici, organik makromoleküllerin kompleks heterojen bir karışımı olan doğal organik madde olup diğer bir organik kirletici atık su arıtım tesislerinin çıkış akımındaki atık organik maddedir. Organik kirleticilerin

membranları kirletme kabiliyeti TO membran için benzerliğine, molekül ağırlığına ve fonksiyonalitesine bağlı olarak değişmektedir[50].

Biyolojik kirlenme veya biyokirlenmede, besleme suyundaki yaşayan mikroorganizmalar, membran yüzeyine adsorplandığı ya da yapıştığı durumda ince bir kirlenme tabakası oluşturmaktadırlar [49]. Mikroorganizmalar bir kez tutunduklarında büyüyebilir ve beslemedeki besinler arttıkça çoğalarak biyolojik film ya da biyofilm oluşturabilirler. Biyofilm kirli membran yüzeyinin mikroskopik incelemesiyle doğrudan tespit edilebilir ya da membran özellikleri ve sistem performansı üzerine biyofilmin sonucunun ölçülmesi ile dolaylı yoldan takip edilebilmektedir (örneğin; çözünen maddenin geri çevrimi ve permeat akısı). [50].

Membran yüzeyi üzerinde geçirgen olmayan bir tabaka oluşturmak üzere kontrollü olarak çözünmeyen minerallerin çökmesi ile meydana gelen kirlenme olayı kireçlenme olarak bilinmektedir. Besleme akımındaki tuz konsantrasyonu artarken, alt akım; permeasyonla su kaybı, kalsiyum, magnezyum ve demirin karbonat/sülfatı ve bazı silika mineralleri yüzünden çözünürlük limitlerine ulaşarak membran yüzeyine çökebilmektedir. Çökmeye sebep olan bir diğer sebep konsantrasyon polarizasyonudur. Kireçlenmeyi önlemek için, asit ilavesiyle besleme suyundaki anyonik türleri için indirgeme işlemi yapılabilir. Heksametafosfat gibi antikireçlenme ajanı ilavesi ve kireçlenmeye sebep olan metalleri gidermek için kireç sertliğinin giderilmesi ön işlemleri de uygulanabilmektedir [50].

2.7.2. Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer, LbL) Yöntemi

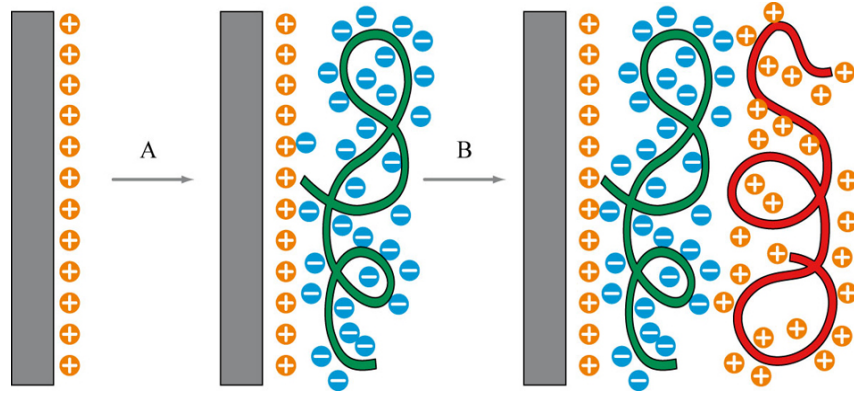
Tabakalı kaplama (Layer-by-Layer) yönteminde; yüzeyi yüklenmiş bir desteğin, sırayla zıt yüklü iki polielektrolitin sulu çözeltilerine daldırılarak elektrostatik kuvvetler aracılığıyla kaplanması gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde yüklü destek üzerinde her bir tabakanın kaplanmasından sonra, bir sonraki tabakanın kaplanmasına olanak sağlayacak şekilde karşıt yüklü polielektrolit çözeltisine daldırılarak güçlü elektrostatik kuvvetlerle çok tabakalı bir filmin gelişimi sağlanmaktadır [51].

Tabakalı kaplama yöntemine ait ilk çalışmalar 1990'lı yıllarda G. Decher tarafından gerçekleştirilmiş ve takip eden yıllarda bu yöntemin farklı uygulamalar için kullanılması amacıyla farklı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir [51].

LbL tekniğinin tercih sebeplerinden ilki, bu yöntemle ince filmin nano kalınlıkta hazırlanması ve kompozisyonun net bir şekilde kontrolü ile geleneksel membranların fabrikasyon proseslerine göre LbL prosesinin daha basit, ekonomik ve çevre dostu olmasıdır [11].

Ayrıca polielektrolit çok tabakalı membranların biyouyumlu ve hidrofilik olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple membran destek üzerinde LbL birikimi, TO membranın kirlenmesini azaltmaya yardımcı olabilmektedir [9].

LbL yöntemi uygulanırken öncelikle kullanılan polimer ya da kuartz destek hidrofilye edilmektedir. Bunun için UV ozon ünitesi veya gerek görülürse kimyasallarla yükseltgeme işlemleri yapılabilir. Takiben negatif yüklenmiş olan yüzey 10 dk boyunca polikasyon çözeltisi içinde bekletilmekte ardından yüzeyde zayıf bağlanmış ya da bağlanmamış iyonların giderilmesi amacıyla 5 dk boyunca ultra saf su ile yıkanmaktadır. Daha sonra pozitif yüklü yüzeyin üzerine negatif yüklü iyonların elektrostatik etkileşim ile tutturulması amacıyla destek, polianyon çözeltisine daldırılmaktadır. 10 dk boyunca burada bekletilen destek son olarak daha önce belirtildiği şekilde yıkanmakta ve bu şekilde 1 çift tabaka elde edilmektedir.



Şekil 2.20: Layer-by-Layer Tekniği.

Bu tez çalışmasında, LbL tekniği ile saf çok tabakalı fonksiyonel kompozit membranların kontrol edilebilir kalınlıkta, kompozisyonda ve yüzey morfolojisinde hazırlanarak Ters Osmoz (TO) uygulamalarında kullanımlarının araştırılması ve arıtma performanslarının yüzey özellikleri ile aktif tabaka kompozisyonuna bağımlılıkların ortaya konulması amaçlanmaktadır. Tez kapsamında, QCM-D sensörü ile cam, NF-90, NF-270 destekler üzerine geliştirilecek aktif tabakaya sahip LbL çok tabakalı membranların yüzey özelliklerinin ve aktif tabaka kompozisyonunun LbL koşullarına bağlı olarak incelenmesi ve yüzey morfolojisi ile ayırma performansı arasındaki ilişkinin araştırılarak, bu konuda temel kazanımların elde edilmesi hedeflenmiştir.

Bu konuda daha önce yapılmış olan çalışmalarda, Membranın kirlenmeye karşı direncini artırmak için yüzey modifikasyonunda plazma aşılama, iyon gömme, plazma veya redoks ile başlatılmış aşı polimerizasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin yanı sıra LbL tekniği de yüzey özelliklerini kontrol edebilmekle birlikte Mohammad ve arkadaşları tarafından benzer bir çalışma 2013 yılında yayımlanmıştır [52]. Benzer şekilde 2007 yılında Li ve arkadaşları tarafından membran yüzey özellikleri ve başlangıç permeat akısı veya çalışma basıncının ikincil atık su çıkışındaki biyopolimerlerin membranın kirletilmesi üzerindeki rolünün araştırılarak kirlenmenin azaltılması için yüzey modifikasyonu geliştirilmeye çalışılmıştır. Pürüzlülük, zeta potansiyeli ve hidrofobluk özelliklerini içine alan 3 ticari, 2 özel modifiye membranın önemli yüzey özellikleri dikkatlice karakterize edilerek, farklı çalışma koşulları altında kirlenmeyle bağlantı kurulmuştur. Daha yüksek basıncın daha hızlı kirlenmeye ve membran üzerinde daha fazla baskıya sebep olduğu bildirilmiştir [53]. 2010 yılında Yu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada, termo cevaplı kopolimer içeren ticari aromatik poliamid membranın Ters Osmoz uygulaması için yüzey modifikasyonu ve modifiye membranların özelliklerinin geliştirilmesi konusunda çalışılmıştır. Modifikasyon koşulları ve elde edilen membranın özellikleri tartışılarak, Ters Osmoz membran performansını değerlendirmek için yapılan testlerde modifiye membranların ortalama tuz tutma performansının %97-98 olduğu tespit edilmiştir [54]. 2012 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ise LbL yöntemiyle yüzeyi modifiye edilen Ters Osmoz membranların antifouling özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmış, ayrıca substrat olarak kullanılan Ters Osmoz membranın su geçirgenliği ve tuz tutma kapasitesi de araştırılmıştır. Bu çalışmada, LbL kaplama tabaka sayısının su

geçirgenliği, NaCl tutulması ve membranın kirlenmeye karşı dirençleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak, çok tabakalı kompozit membranlarla yüksek oranda tuz giderilirken Ters Osmoz membranının kirlenme direncini (antifouling) geliştirdiği saptanmıştır. Membran yüzeyindeki hidrofilitikliğinin artması ve daha düzgün bir yüzey morfolojisi oluşması sebebiyle artan tabaka sayısı ile antifouling kabiliyetinin arttığı rapor edilmiştir [9]. Diğer bir çalışmada, Liu ve arkadaşları tarafından rapor edilen LbL ince polielektrolit/karbon nanotüp membranları üretimi ve su arıtımında protein kirlenmesine karşı direnç özelliklerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Bu çalışmada, ultrafiltrasyon membranı polietersülfonun (PES), negatif yüklü fonksiyonize çok tabakalı karbon nanotüp ve PSS harmanına karşı pozitif yüklü polydialilaminmetilamonyum klorür (PDADMAC) ile LbL tekniğiyle hazırlanmış ve model protein olarak bovine serum albumin (BSA) kullanılarak protein kirlenmesi belirlenmiştir [55]. Farklı bir yaklaşım olarak LbL tekniğiyle antibakteriyel nanoparçacık içeren polielektrolitlerin kullanımı [56]-[57] veya antibakteriyel özellik gösteren dallanmış (branched) grupların çok tabaka içerisine yerleştirilmesiyle biyokirlenmeye karşı direnç gösteren kompozit membranlar tasarlanmıştır [57]-[58]. Membran uygulamaları için önemli problemlerden olan biyokirlenmenin/kirlenmenin tespiti için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde son dönemde quartz kristal mikrobals-dissipasyon (QCM-D) tekniği ile biyokirlenme/kirlenmenin tayini rapor edilmiştir [60]-[62]. Ticari Ters Osmoz membranlarda ve membran biyoreaktör (MBR) sistemlerde biyokirlenmenin minimize edilmesi için membran yüzeyi ile bakteri ve kirlenmeye neden olan türlerin arasındaki etkileşimin açıklanmasının gerekliliği ortaya konulmuştur [60]-[61]. Bu çalışmalarda poliamid kaplı veya altın kaplı quartz kristal sensörler üzerinde bakteri veya kirlenmeye neden olan türlerin adsorpsiyonu Sauerbrey denklemi ile kantitatif olarak incelenmiştir. Ayrıca, Sweity ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada QCM-D grafiğinden elde edilen frekans değişimleri Voigt modeline göre kullanılarak adsorplanan kirlenmenin kalınlığı, kesme modül ve kesme viskozitesi gibi viskoelastik özellikleri de araştırılmıştır [61]. LbL çok tabakalı kompozit membranların QCM-D tekniğiyle kirlenmesinin belirlenmesi için literatürde tek bir çalışma bulunmaktadır [9]. Bu çalışma da, 2012 yılında Ishigami ve arkadaşları tarafından yayımlanan ve Ters Osmoz membranının LbL yöntemiyle yüzey modifikasyonu ve aktif tabakanın hidrofilitesine bağlı olarak kirlenmesinin düşürülmesini içermektedir. Bu çalışmada

ayrıca, polielektrolit çok tabakanın kirletici adsorpsiyonu düşürdüğü ve bununda QCM-D tekniği ile irdelendiği belirtilmiştir. Sadece bu çalışmaya karşın, QCM-D tekniğiyle LbL harman çok tabakalı Ters Osmoz membranı üzerine adsorplanacak sentetik deniz suyu bileşimindeki tuz miktarının belirlenmesi ve tuz ile aktif tabaka arasındaki etkileşiminin belirlenmesine yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Frank Caruso ve grubu tarafından geliştirilen, iki veya daha fazla sayıda harman polielektrolit çözeltilerinden harman LbL membranların klasik film hazırlama yöntemlerine göre film kalınlığı ve morfolojisinin çok daha hassas biçimde kontrol edilebilmesi nedeniyle son derece önem taşımaktadır [63]-[65].

Sunulan tez ile farklı polielektrolitlerden hazırlanan çok tabakalı aktif filmlerin ters osmoz uygulamalarında kullanılacak kompozit membranların kirlenme özelliklerini nasıl etkiledikleri incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmanın QCM-D tekniği gibi literatürde son yıllarda önem kazanan oldukça yeni bir yaklaşımla ele alınmasının ve ilgili tekniği kullanarak hazırlanan aktif tabakanın ters osmoz uygulamalarında tuz konsantrasyonuna bağlı olarak çok tabaka degradasyonunun araştırılmasının literatüre önemli katkı yapması beklenmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1:Kullanılan kimyasal malzemeler.

Poli(alilamin hidroklorit)(PAH) (Mw: 15.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli(vinilamin hidroklorit) (PVA) (Mw: 25.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Polietilenimin, dallanmış (PEI) (Mw: 800 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) (Mw: 70.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli(vinil sülfat) potasyum tuzu (PVS) (Mw: 170.000 g/mol)	Sigma-Aldrich
Poli(akrilik asit) (PAA) (Mw: 450.000 g/mol)	Polysciences
Sodyum Klorür (NaCl)	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit (HCl) (37%)	Riedel-de-Haen
Hidrojen peroksit (34,5-36,5%)	Sigma-Aldrich
Amonyum hidroksit (26%)	Riedel-de-Haen
Sülfürik asit H ₂ SO ₄ (%95-97)	Riedel De Haen
İzopropanol (2-propanol)	Sigma-Aldrich
Potasyum Hidroksit (KOH)	Sigma-Aldrich
Metanol	Sigma-Aldrich
Toluen	Sigma-Aldrich
(3-Aminopropil)trimetoksi-silan	Sigma-Aldrich
Potasyum Klorür (KCl)	Sigma-Aldrich
Azot gazı (99.9%)	Linde
Ultra saf su	Millipore
NF-90	Dow
NF-270	Dow

3.2. KULLANILAN POLİELEKTROLİTLER HAKKINDA BİLGİ

3.2.1. KATYONİK POLİELEKTROLİTLER

3.2.1.1. *Poli(Alilamin Hidroklorit) (PAH)*

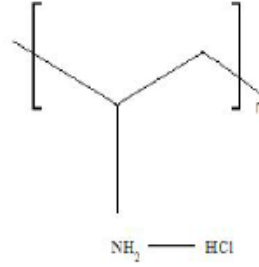
Zayıf bir polielektrolit olup alilaminin polimerizasyonu ile hazırlanır. Biyomedikal alanda birçok uygulaması mevcuttur. Hidrofilik bir malzemedir. Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 15.000 g/mol dür. Şekil 3.1’de tez süresince denemelerde kullanılan PAH ve molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.1:Denemelerde kullanılan PAH ve molekül yapısı.

3.2.1.2. *Polivinilamin Hidroklorit (PVA)*

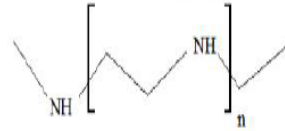
Polialilaminhidroklorit (PAH)’ebenzer şekilde zayıf bir polielektrolittir. Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 25.000 g/mol dür. Şekil 3.2’de denemelerde kullanılan PVA ve molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.2: Denemelerde kullanılan PVA ve molekül yapısı.

3.2.1.3. Polietilenimin (PEI)

Polietilenimin katyonik bir polimer olup halka açılma polimerizasyonu kullanılarak elde edilebilir. Polimer zincirindeki sekonder amin grupları dallanmayı sağlarken ve organik grupların bağlanmasıyla fonksiyonelliği arttırmaktadır [66]. Şekil 3.3'te denemelerde kullanılan PEI ve molekül yapısı gösterilmiştir.



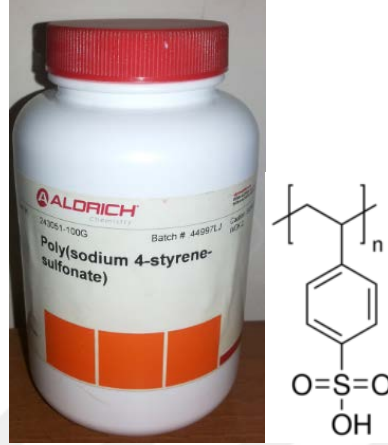
Şekil 3.3: Denemelerde kullanılan PEI lineer ve molekül yapısı.

3.2.2. ANYONİK POLİELEKTROLİTLER

3.2.2.1. Poli(4-Stiren Sülfonik Asit) Sodyum Tuzu (PSS)

Sülfonik asit veya sülfonat tuzu halindeki polistirendir. Molekül ağırlığı yaklaşık 70.000 g/mol'dür. Beyaz renkli bir madde olup lineer zincir yapısına sahip olanları suda çözünmektedir. Ancak çapraz bağlı yapıdayken (reçine) suda çözünmemektedir. Teknik

ve medikal uygulamalarda ortamdaki iyonun uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Şekil 3.4'te denemelerde kullanılan PSS ve molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Denemelerde kullanılan PSS Sodyum Tuzu ve molekül yapısı.

3.2.2.2. Polivinilsülfat (PVS) Potasyum Tuzu

Kuvvetli bir polielektrolit olup ortalama molekül ağırlığı 170.000 g/mol civarındadır. Şekil 3.5'te denemelerde kullanılan PVS ve molekül yapısı sunulmuştur.



Şekil 3.5: Denemelerde kullanılan PVS ve molekül yapısı.

3.2.2.3. *Poliakrilik Asit (PAA)*

Akrilik asitin yüksek molekül ağırlıklı sentetik polimeridir. Nötral pH'ta su içindeki çözeltisi anyonik bir polielektrolittir. Molekül ağırlığı yaklaşık olarak 450.000 g/mol'dür. Şekil 3.6'de denemelerde kullanılan PAA ve molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Denemelerde kullanılan PAA ve molekül yapısı.

3.3. POLİELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI

Tez çalışmasında kullanılan tüm polielektrolitler ultra saf su (18,2 MΩ) içinde çözülmüştür. Polielektrolitler literatürdeki çalışmalar doğrultusunda 10^{-2} monomol konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlandıktan sonra pH ayarlaması seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri ile yapılmıştır. LbL tekniğine göre uygulama yapılırken kullanılan polielektrolitlerin iyonizasyon derecelerine uygun pH'lar seçilmiştir. Bu doğrultuda pH=1,8 ve 5,5'a ayarlama yapılmıştır. PAH, PSS ve PAA çözeltileri için bu durum geçerlidir. pH ayarlaması yapılırken seyreltik KOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. Denemelerde Şekil 3.7'de verilmekte olan Merck firmasına ait MilliQ Water ultra saf su cihazı kullanılmıştır. Ayrıca polielektrolit çözeltilerinin MilliQ su içerisinde çözünmesini kolaylaştırmak amacıyla ultrasonik su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 3.7: Ultra saf su cihazı ve ultrasonik su banyosu görüntüsü.

3.4. QCM-D (KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS DİSSİPASYON)

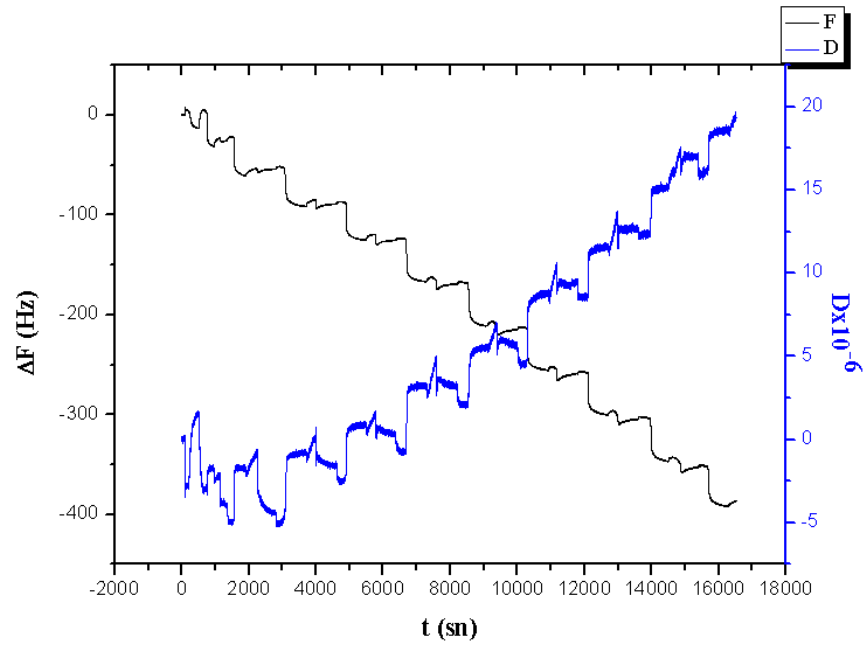
Membranların yüzey özelliklerinin arıtma performansı ve kirlenme özelliklerini doğrudan etkilediği bilinmektedir[17]. Polimerik membranları ideal ayırma proseslerine dönüştürmek için uygulanan en önemli yöntemlerden birisi membranının yüzey modifikasyonudur. Membranın kirlenmeye karşı direncini artırmak için yüzey modifikasyonunda plazma aşılama, iyon gömme, plazma veya redoks ile başlatılmış aş polimerizasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bunların dışında tabakalı kaplama (LbL) yöntemi de uygulamasının kolay oluşu, istenen kalınlıkta filmler hazırlanabilmesi ve tabakalı kaplama sonucunda elde edilen film yüzeylerinin daha pürüzsüz olması, bu yöntemin daha kullanışlı olmasını sağlamıştır.

QCM-D cihazı salınımlı kuartz kristalin frekans ve dissipasyonundaki değişimi ölçmektedir. Kristal yüzeyi üzerindeki malzemenin sertliğinde kütle birikimi ya da değişimi ölçülebilmektedir. Negatif frekans (Δf) değişimi pozitif dissipasyon değişimi varken kütle birikimini göstermektedir. 5 MHz ve harmoniklerinde QCM-D ölçümü yapılabilmektedir [67].

QCM-D sensörü disk şeklinde olup, piezoelektrik kuartz kristal, iki tarafın üzerine metalik elektrotlarla kaplıdır. Destek olarak 100 nm kalınlığında Au kaplı elektrot kullanılmıştır.

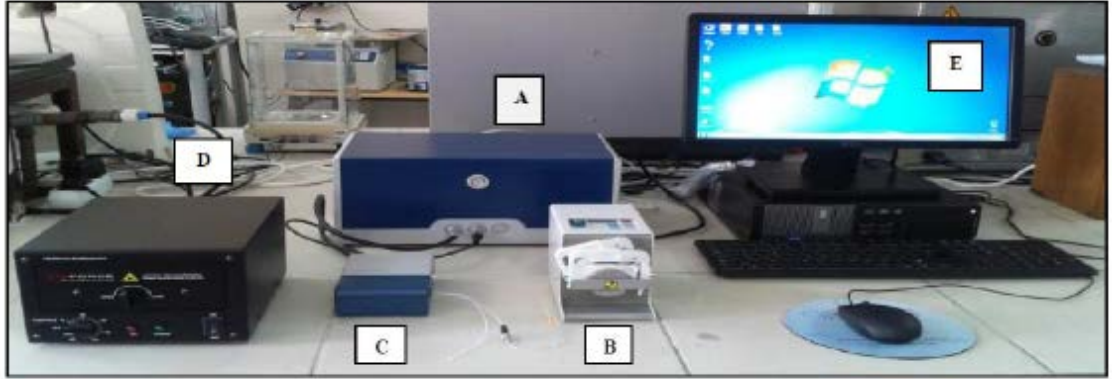
QCM-D, 1'den 13'e kadar 7 farklı harmonikte değişimleri ve bu değişimlere karşılık gelen dissipasyon faktörlerini ölçmektedir. Piezoelektrik kuartz kristalin rezonans frekans değişimi, sensör yüzeyinde biriken ve yüzeyden desorplanan kütle miktarı ile ilişkili olup frekans ve dissipasyon (F ve D) değişimleri olarak ölçülmektedir.

1 ve 3. Harmoniklerde gürültü seviyeleri yüksek olduğundan 5. Harmonikte çalışmak daha uygundur. Böylece zamana karşı 5. Harmonikteki frekans grafiği ve dissipasyondaki değişim grafiği elde edilmektedir [66].Şekil 3.8ve Şekil 3.9'da sırasıyla QCM-D cihazından elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği ve QCM-D cihazı görülmektedir.



Şekil 3.8: QCM-D cihazından elde edilen zamana karşı frekans-dissipasyon grafiği.

Denemelerde QCM-D analizi için kullanılan sistem Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9:QCM-D Sistemi (A) Elektronik Ünite (B) Peristaltik Pompa (C) Hücre Platformu (D) UV Ozon Ünitesi (E) QSoft401 yazılımı.

3.5. QCM-D SİSTEMİ İLE ÇOK TABAKALI FİMLERİN HAZIRLANMASI

Öncelikle 10 dk boyunca UV ozon ünitesinde yüzeyi negatif yüklendirilmiş olan Au kaplı kuartz sensör üzerinden 10 dk boyunca polikasyon çözeltisi geçirilmiştir. Ardından yüzeyde zayıf bağlanmış ya da bağlanmamış iyonların giderilmesi amacıyla sensör 5 dk boyunca ultra saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra pozitif yüklü sensör yüzeyinin üzerinden negatif yüklü iyonların elektrostatik etkileşim ile tutturulması amacıyla destek, polianyon çözeltisine daldırılmıştır. 10 dk boyunca üzerinden çözelti geçirilen destek, son olarak daha önce belirtildiği şekilde yıkanarak 1 çift tabaka elde edilmiştir. Denemelerde bu şekilde 7,5 ve 10 çift tabakalar elde edilerek bunların tuz çözeltilerine karşı dayanımı incelenmiştir. Tuz dayanımı denemelerinde, tabaka kaplama işlemi bittikten sonra NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyu çözeltileri farklı süre veya konsantrasyonlarda geçirilerek tabakalı kaplama yöntemi ile elde edilen aktif tabakanın tuz çözeltilerine dayanıklılığı incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda farklı konsantrasyonlarda NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyu hazırlanmıştır. Sentetik deniz suyu formülasyonu şu şekilde oluşturulmuştur:

1. 28 g NaCl
2. 7 g MgSO₄.7 H₂O
3. 5 g MgCl₂.6 H₂O
4. 1,6 g CaCl₂.2 H₂O

5. 0,2 g NaHCO₃
6. 985 mL MilliQ Su

QCM sisteminde kuartz kristal sensörler kullanılmakta olup kristalin yüzeyine bağlanan madde miktarıyla orantılı olarak QCM sisteminde sinyal üretilmektedir. Yüzeğe bağlanan madde miktarının artmasıyla titreşim azalmakta ve bu durum frekans düşmesi olarak gözlenmektedir [68]. QCM-D sisteminde ise QCM' den farklı olarak dissipasyon ölçümü yapılabilmektedir. Dissipasyon, ince filmin viskoelastik özellikleri incelenebilmektedir. Eğer elde edilen dissipasyon değeri 0 ile 10×10^{-6} değerleri arasında ise film rijit iken, 10×10^{-6} üzerindeki değerlerde ise hazırlanan filmin yumuşak olduğu düşünülmektedir [66].

Denemelerden sağlıklı sonuç almak için QCM-D sensörlerin temiz olması son derece önemlidir. Sensör temizliği yapılırken ultra saf su, H₂O₂ ve NH₄OH çözeltileri sırasıyla 5:1:1 oranlarında alınarak teflon ünite içine yerleştirilmiş, sensörler bu çözelti içine daldırılmıştır. 80°C'ye ısıtılan çözelti içinde sensörler yaklaşık 20 dk boyunca bekletilmekte ve daha sonra çıkarılarak ultra saf su içinde soğumaya bırakılmıştır. Her sensör kullanımdan önce N₂ gazı ile kurutulmuştur.

3.6. TERS OSMOZ SİSTEMİ

Hazırlanacak LbL kompozit membranların Ters Osmoz su arıtım çalışmaları Şekil 3.10'da görülen özel ev yapımı bir sistemin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sistem, paslanmaz çelikten imal edilmiş olup 1-40 bar basınca dayanıklı 1,8 litre hacmindeki dead-end prensibine göre çalışan bir Ters Osmoz sistemi olup membran boyunca difüzlenen permeat miktarı (akı) belirlenmiştir. Akı değeri (J), membran alanı boyunca (A) belli bir zaman aralığında (Δt) geçen hacimsel miktar (V) olarak ölçülerek aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir. Buna göre,

$$J (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) = V/A \cdot \Delta t$$

Bu sistemde basınç ayarlaması paslanmaz çelikten yapılan sisteme azot gazının manometreden kontrollü gönderilmesi ile sağlanmaktadır. Yine paslanmaz çelikten yapılmış bu sistem üzerinde yerleştirilecek bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla konsantrasyon polarizasyonu engellenmiştir. Dairesel boyutlu olarak tasarlanan hücrenin gerçek aktif alanı 95 cm² civarındadır.



Şekil 3.10: Ev yapımı olarak yaptırılan Ters Osmoz sistemi.

3.7. UV-VIS ÇALIŞMALARI

Tez kapsamında yapılan denemelerde Perkin Elmer marka Lambda 35 modeli UV-Vis Spektrofotometresi kullanılmıştır. Cihazda absorbans ölçümü yapılırken; UV Suprasil cam desteklerden faydalanılarak, bu cam destekler üzerine aktif katman oluşumu sağlanmış ve takiben bu aktif katmanların dalga boyuna karşı absorbans ve tabaka sayısına karşı absorbans grafikleri elde edilmiştir.

Tez kapsamındaki UV-vis analizlerinde kullanılmak üzere özel olarak temin edilen UV Suprasil cam destekler, birtakım kimyasal işlemlerle modifiye edilmek suretiyle yüzeyi tabakalı kaplamaya uygun hale getirilmiştir. Bu amaçla, cam yüzeyinin modifikasyonu için aşağıdaki işlemler sırasıyla gerçekleştirilmiştir:

- Camlar ilk etapta hacimce 70:30 oranında (100 mL) hazırlanan $H_2SO_4-H_2O_2$ (Pirana çözeltisi) karışım çözeltisinde 1 saat bekletilmiş,
- 50 mL izopropanolde 2,5 g KOH içeren çözelti (%5'lik) hazırlanarak, camlar bu çözeltinin içerisinde ultrasonik su banyosunda $50^\circ C$ 'de 1 saat boyunca bekletilmiş,
- Ardından UV Suprasil camlar metanol ile yarım saat boyunca yıkanmış,
- Hacimce 1:1 oranında metanol-toluen karışımı hazırlanarak camlar bu çözeltisinde yarım saat boyunca bekletilmiş,

- Camlar sadece toluen ile yarım saat yıkanmış,
- Toluen'deki 3-Aminopropilmetil-trietoksisilan çözeltisinde camlar 24 saat boyunca bekletilmiş,
- Camlar toluen ve toluen-metanol karışımında yarım saat boyunca yıkanarak ardından metanol içerisinde yarım saat bekletildikten sonra ultra saf su ile yıkanmış ve sonrasında azot gazı ile kurutulmuştur.

3.8. YÜZEY TEMAS AÇISI ÇALIŞMALARI

NF-90, NF-270 ticari membran destekleri ve cam destek üzerine hazırlanan filmlerin yüzey özelliklerinin (hidrofilite) incelenmesi amacıyla temas açısı analizleri KSV Attension THETA marka yüzey temas açısı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. .

Bu çalışmada, katı yüzeye bir su damlatıldığında, su damlasının yüzeyin özelliğine göre farklı açılarda şekil alır. Eğer damla yüzeye tamamen yayılıyorsa temas açısı 0° olup yüzey tamamıyla ıslanır. Buna karşın, yüzey enerjisi düşük olan yüzeylerde su damlaları termodinamik olarak kararlı hali seçerek küresel şekillerini korumaya çalışırlar. Bu tür malzemelerde temas açısı 90° üzerindedir ve böyle yüzeylere hidrofobik (su sevmeyen) yüzeyler adı verilir. Tez kapsamında, destek üzerine kaplanan tabaka sayısı arttıkça hidrofilitenin arttığı gözlenmiştir.

Yüzey temas açısı ölçümlerinde pendant drop yöntemi kullanılmış olup, $5\mu\text{L}$ hacmindeki damla yüzeye damlatılarak düşüşü boyunca 10 adet fotoğrafı çekilmiş ve bu görüntüler üzerinden yüzey temas açısı hesaplatılmıştır.



Şekil 3.11: Yüzey temas açısı cihazı

3.9. SEM ÇALIŞMALARI

UV Suprasil cam destek ve NF-90 ile NF-270 ticari ürünleri üzerine kaplanan aktif tabakaların yüzey morfolojilerini incelemek üzere taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda örneklerin üzeri altın ile kaplanarak daha sonra SEM cihazı içine yerleştirilmiş ve ardından vakum ortamı altında farklı büyütme oranlarında yüzeyden ve kesitten fotoğrafları çekilerek aktif katmanların yüzey morfolojileri hakkında yorumlamalar yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.12: a) SEM cihazına ait Au kaplama ünitesi b) SEM cihazı.

4. BULGULAR

4.1. GENEL KISIM

Artan nüfusa bağlı olarak dünya genelinde su kullanımının giderek fazlalaşması ve temiz su kaynaklarının kısıtlı olması su arıtımını önemli ve zorunlu hale getirmiştir. Bu kapsamda özellikle membran teknolojisinin gelişmesi ile birlikte son yıllarda hassas arıtım teknikleri olan Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (TO) uygulamaları dikkat çekmektedir. Membran uygulamalarında en önemli problemlerden birisi membranın kullanım ömrünü belirleyen membran kirlenmesidir. Bu amaçla ticari pek çok üründe membran kirlenmesini minimize edebilecek yenilikçi yaklaşım ve yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Tez kapsamında TO uygulaması için kullanılacak membranların kullanım ömrünü arttırabilecek ve dolayısıyla kirlenme direncini arttırabilecek yeni yaklaşımların önerilmesi genel amacı oluşturmaktadır.

QCM-D tekniği, özellikle son 10 yıl içerisinde gelişen teknolojiye bağlı olarak adsorpsiyon uygulamalarında yüzeyde biriken madde miktarının yüzey ile adsorplanan madde arasındaki etkileşiminin ve viskoelastik özelliklerinin irdelenmesinde kullanılan güncel ve hassas bir tekniktir. Gerçekleştirilen tez kapsamında, tabakalı kaplama(Layer-by-Layer, LbL) tekniği ile QCM-D de hazırlanan aktif tabakaların sentetik deniz suyu ve diğer tuzlara karşı tuz adsorplama kapasiteleriyle aktif tabakanın söz konusu tuz ortamında bozunma durumu incelenmiştir. Ayrıca ticari NF-90 ve NF-270 nolu ürünlerin yüzeyine kaplanan bu aktif tabakalardan hazırlanan kompozit membran kullanılarak TO sisteminde akı değerleri araştırılmıştır. Özellikle literatürde QCM-D tekniği ile ince film kompozit membranlardaki aktif tabaka yapısına bağlı olarak kompozit membranın tuz adsorplama ve söz konusu tuz çözeltisi içerisinde bozunması incelenmediğinden tez çalışmalarının yenilikçi bir yönü bulunmaktadır.

4.2. QCM-D SONUÇLARI

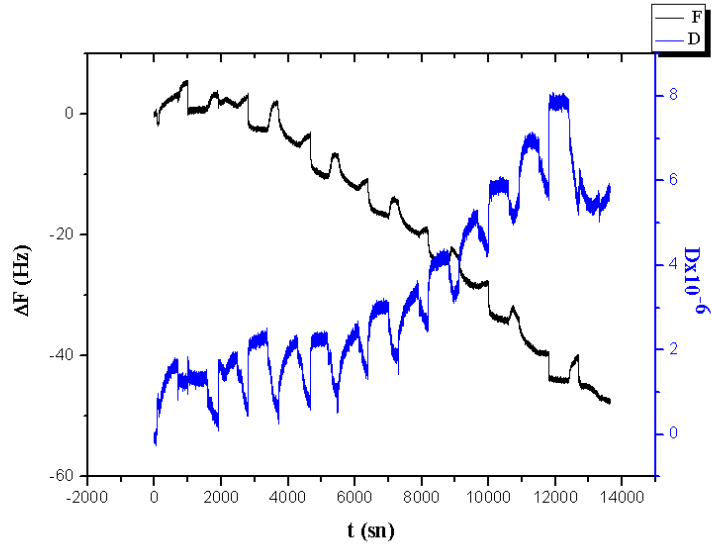
Tez çalışmalarında, kompozit ince film membrandaki aktif tabakayı oluşturan katmanın LbL tekniği ile polielektrolit çözeltilerinden çoklu tabaka kaplamasıyla geliştirilmesi yapılmıştır. Bu kapsamda farklı katyonik ve anyonik polielektrolitleri kullanmak suretiyle QCM-D sensörü üzerinde istenen tabaka sayısında filmler oluşturulmuş ardından bu tabakalar üzerinden belli konsantrasyon ve belli sürelerde farklı tuz

çözeltileri geçirilerek tuzların ilgili aktif tabaka üzerinde adsorplanma (birikme) ve aktif tabakanın bozunma durumu incelenmiştir. Ayrıca QCM-D tekniği için oldukça yenilikçi olan dissipasyon değerlerinden hazırlanan aktif tabakanın viskoelastik özellikleri araştırılarak, viskoelastik özellikleri ile tuz adsorpsiyonu ve aktif tabaka bozunması arasında bir ilişki ortaya konulmaya çalışılmıştır. QCM-D analizleri frekans(ΔF) ve dissipasyon(D) değerlerinin süreye ve kaplama sayısına bağlı olarak gösterilmesinin yanısıra Sauerbrey denklemi kullanılarak alan başına düşen adsorplanan tuz miktarı da nanogram cinsinden hesaplanmıştır ve grafik halinde sunulmuştur. Tuz adsorpsiyonunda oldukça hassas sonuçlar veren QCM-D tekniği ile aktif tabaka dekompozisyonuna ait genel ve kabul edilen bir kriter bulunmamakla birlikte tez çalışmamızda aktif tabakanın yüzeyden geçirilen tuz türüne bağlı olarak dekompozisyonun kriterize edilmesinde kütle kaybının %10'un üzerinde olduğu durumlarda tabakada degradasyonun meydana geldiği yaklaşımı kabul edilmiştir.

Aktif tabakaların tuz tipi ve konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon/desorpsiyon özelliği QCM-D cihazıyla takip edilip frekans ve dissipasyon değişimleri incelenmesine karşın bu bölümde sonuçları daha iyi ifade ettiği için alan başına kütle değişiminin süreye bağlı grafiği gösterilmiştir.

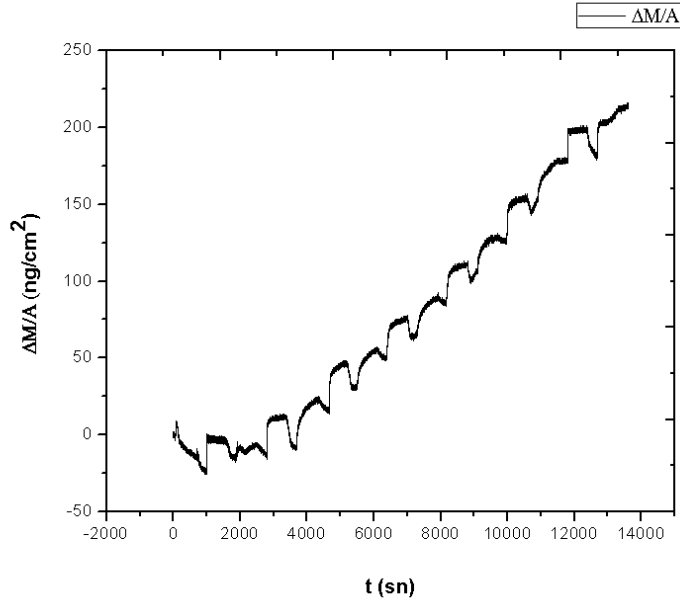
Polielektrolit çözeltileri olarak farklı katyonik ve anyonik, suda çözünebilen hammaddeler kullanılmıştır. Katyonik polielektrolitler olarak PAH, PVA,PEI; anyonik polielektrolitler olarak da PSS,PAA, PVS çözeltileri kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla, bazı polielektrolit çözeltilerine harici olarak tuz eklenmiştir(0,3 M). Ayrıca polielektrolit çözeltileri iyonizasyon derecelerinin kirlenme özelliğine ve aktif tabakanın bozunma karakteristiğine etkilerini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde polielektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. pH değerleri olarak genel olarak 1,8 ve 5,5 değerleri tercih edilmiştir.

Tabaka sayısının etkisini görmek amacıyla PAH ve PSS'ten hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın QCM-D cihazında göstermiş olduğu davranış Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: QCM-D cihazında $(PAH_{5.5}/PSS_{5.5})_{7.5}$ 'tan hazırlanan aktif katmanın göstermiş olduğu davranış.

Aynı zamanda Sauerbrey denkleminde hesaplanan birim cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: $(PAH_{5.5}/PSS_{5.5})_{7.5}$ ile oluşturulan aktif tabakada birim cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı.

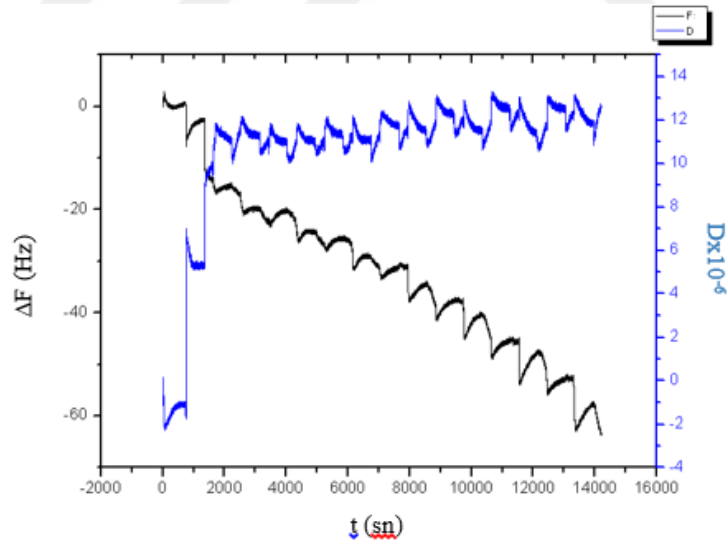
4.2.1. PAH/PSS, PAH/PAA, PAH/PVS'TEN HAZIRLANAN AKTİF TABAKALI ÜRÜNLERİN QCM-D SONUÇLARI

4.2.1.1. PAH-PSS, PAH-PAA ve PAH-PVS'ten Hazırlanan Aktif Tabaka Oluşumunun Frekans Dissipasyon ve Kütle Değişimi Grafikleri

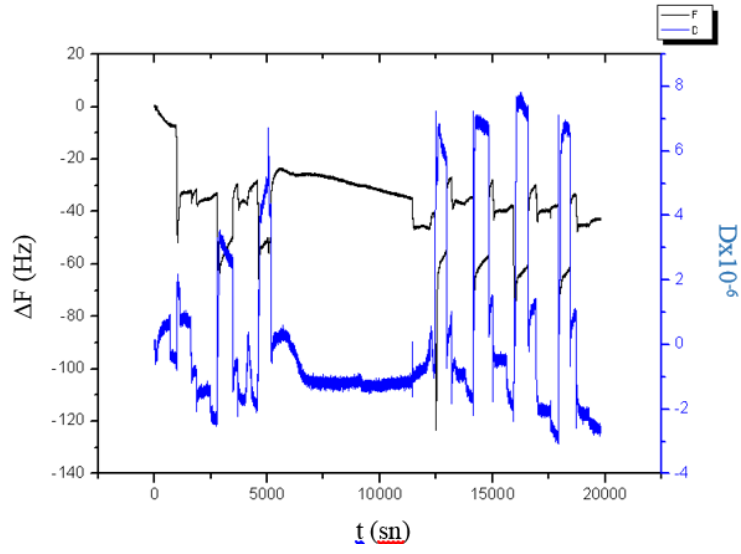
Bir seri denemede tabaka sayısının etkisini görmek üzere katyonik polielektrolit olarak PAH ve anyonik polielektrolit olarak PSS ve PAA kullanılarak hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın frekans ve dissipasyon değişimleri Şekil 4.1, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te sunulmuştur. Ayrıca bu ürünlerin cm^2 alan başına yüzeye adsorplanan madde miktarlarının değişimleri de Şekil 4.6-Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Buna göre Şekil 4.1'de $\text{pH}=5,5$ olan PAH ve PSS çözeltilerinden 7,5 tabakalı olarak hazırlanan kompozit aktif tabakanın frekans değeri $-47,3$ Hz iken bu denemenin analogu olan PAH-PAA'dan hazırlanan aktif tabakanın ise $-63,6$ Hz frekans değişimi verdiği gözlenmiştir. Bu durum PAA'nın zincirsel konformasyon yapısının belirtilen pH 'ta PSS'e göre daha yumağimsi yapıda olması nedeniyle yüzeye daha fazla adsorpsiyonu şeklinde açıklanabilir. Benzer şekilde bu iki ürünün dissipasyon değerleri incelendiğinde PAH-PSS' ten hazırlanan aktif tabakanın 7,5 katman sonrasında dissipasyon değeri $5,7 \times 10^{-6}$ iken PAH/PAA'dan hazırlanan örneğin dissipasyon değişimi ise $12,7 \times 10^{-6}$ 'dır. Bu durum da biraz önce ifade edilen PAA'nın daha yumağimsi yapısı nedeniyle oluşan yapının daha esnek olduğunu göstermektedir[14]. Yine bu çalışmayı karşılaştırabilmek amacıyla PAH'ın $\text{pH}=5,5$ olarak sabit tutulmuş, PSS ve PAA'nın pH değerleri 1,8 olarak düzenlenmiştir. Bu durumda hazırlanan ürünlerin frekans değişimleri PAH/PSS için -134 Hz, PAH/PAA için $-42,6$ Hz olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, PSS'in asidik koşullarda PAA'ya göre daha iyi iyonize olmasına bağlı olarak yüzey yük yoğunluğunun artışı ve buna bağlı olarak yüzeyde daha fazla miktarda polielektrolit çiftinin adsorplanmasıyla açıklanabilmektedir.

Bu seri denemede gerçekleştirilen ürünlerin frekans değişimlerinin Sauerbrey denklemi kullanılarak cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı hesaplanarak Şekil 4.6-Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Buna göre $\text{pH}=5,5$ PAH/PSS ve yine aynı pH 'ta PAH/PAA dan hazırlanan aktif tabakanın QCM-D sensörü üzerinde birikme miktarları $213,5 \text{ ng/cm}^2$ ve $286,7 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Buna karşın pH değerlerinin 1,8'e düşürülmesiyle elde edilen aktif tabakanın kalınlığının ise sırasıyla $604,3 \text{ ng/cm}^2$ ve $192,1 \text{ ng/cm}^2$ oldukları tespit edilmiştir.

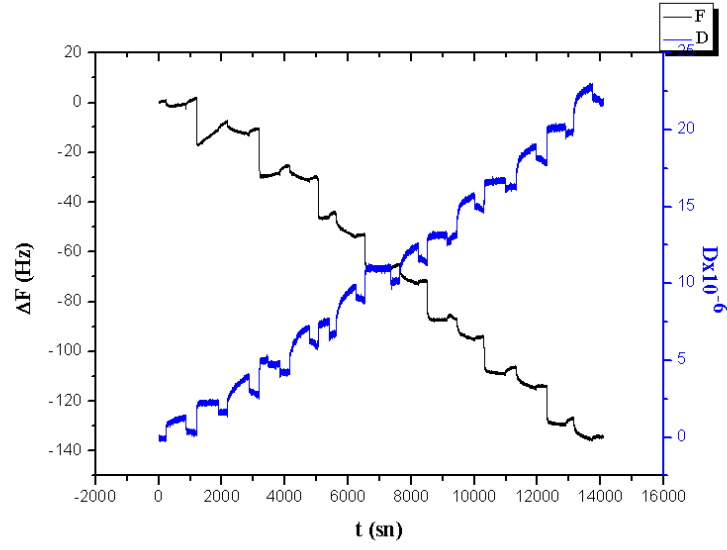
7,5 çift tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA aktif tabakalarının hazırlanmasına analog olarak aynı polielektrolit çiftlerinden 10 tabakalı yapılar elde edilmiştir. QCM-D altın sensörü üzerine geliştirilen bu yapılara ait frekans dissipasyon değişimleri ile Sauerbrey denklemi ile türetilmiş alan başına kütle değişim grafikleri Şekil 4.3- Şekil 4.5’lerde sunulmuştur. Buna göre 10 tabakalı (PAH_{1,8}/PSS_{1,8})’den hazırlanan aktif tabakanın frekans değişimi -180 Hz olup alan başına kütle değişimi 811,6 ng/cm² olarak tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada 10 tabakalı PAH/PSS ürünüde PSS’in pH değeri 5,5 olarak ayarlanmış ve hazırlanan ürünün frekans değişimi -139,4 Hz olarak saptanmıştır. Bu frekans değişimine karşılık gelen kütle değişimi ise 628,5ng/cm² dir. Yukarıda verilen 7,5 tabakalı PAH/PSS ürünlere göre 10 tabakalı ürünlerin cm² başına yüzeye adsorplanma değerleri önemli oranda arttığı gözlenmiştir. Örneğin; pH=5,5 değerindeki PAH ve PSS’ten hazırlanan 7,5 çift tabakalı ürünün alan başına kütle değişimi 213,5 ng/cm² iken tabaka sayısının 10’a çıkması ile bu değer 628,5 ng/cm² ye ulaştığı hesaplanmıştır. Bu durum özellikle QCM-D gibi bir yüzey üzerine kaplama ile hazırlanan aktif tabaka gelişiminin ilk birkaç tabaka dışında belirgin ve lineer olarak arttığını göstermektedir (Şekil 4.2ve Şekil 4.6).



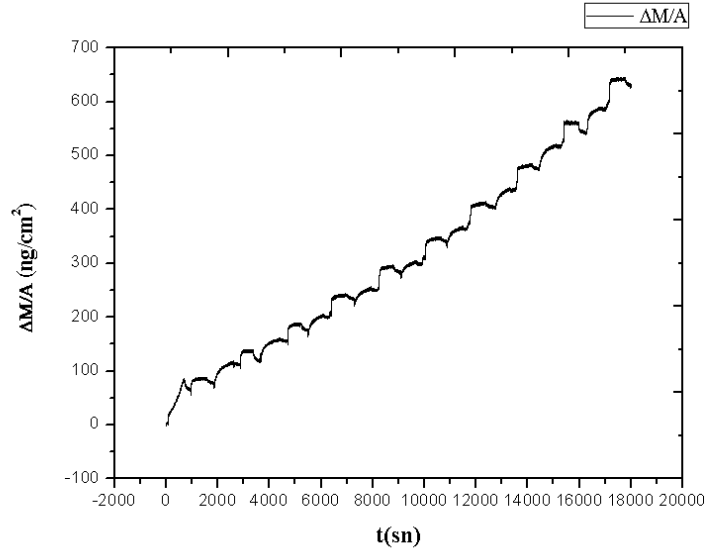
Şekil 4.3:(PAH_{5,5}-PAA_{5,5})_{7,5}polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.



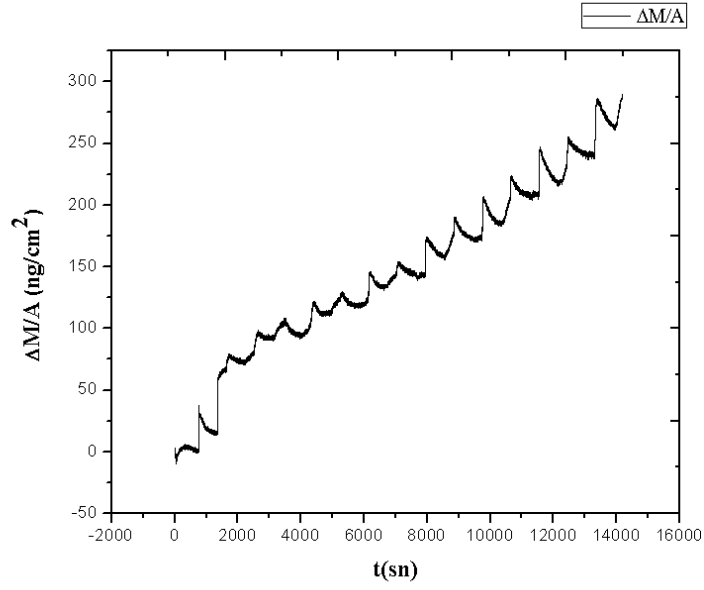
Şekil 4.4: $(\text{PAH}_{5.5}\text{-PAA}_{1.8})_{7.5}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.



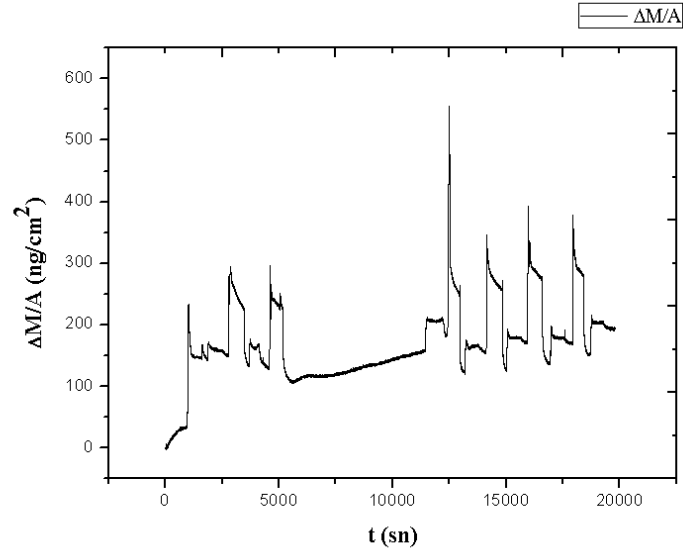
Şekil 4.5: $(\text{PAH}_{5.5}/\text{PSS}_{1.8})_{7.5}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.



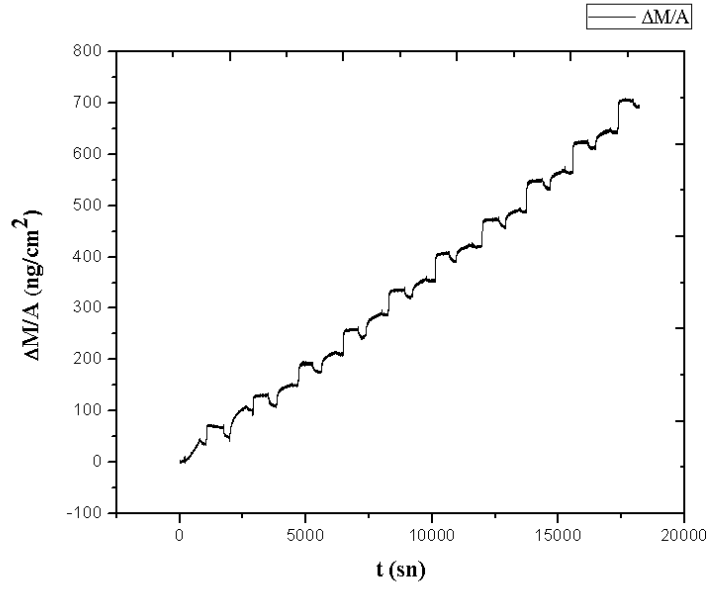
Şekil 4.6: (PAH_{5.5}/PSS_{5.5})₁₀'ten hazırlanan aktif katmanın kütle değişimi grafiği.



Şekil 4.7: (PAH_{5.5}/PAA_{5.5})_{7.5}'ten hazırlanan aktif katmanın kütle değişimi grafiği.

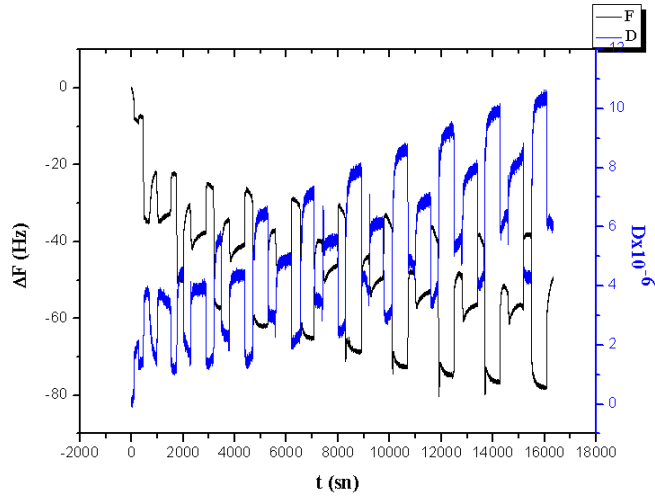


Şekil 4.8: (PAH_{5.5}-PAA_{1.8})₁₀'ten hazırlanan aktif katmanın kütle değişimi grafiği.

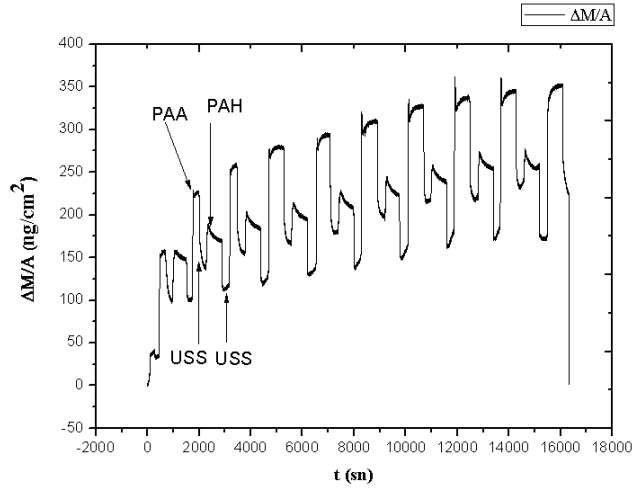


Şekil 4.9: (PAH_{5.5}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

10 Tabakalı PAH/PSS'e analog olacak PAH/PAA yapısında aktif tabakalar hazırlanarak bu ürünlerin NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyuna karşı dayanımları ile tuz adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Buna göre pH=1,8'deki PAH ve PAA'dan hazırlanan aktif tabakaların frekans-dissipasyon değişimleri ile birim alan başına kütle değişimleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'den görüleceği üzere 10 tabaka kaplama sonucunda frekans değişimi -77,7 Hz olup buna tekabül eden kütle değişimi ise 350,3 ng/cm² olarak saptanmıştır. PAA'dan hazırlanan örneğin dissipasyon değeri 6x10⁻⁶ olup PAA'nın yumağımsı konformasyonuna karşılık PAH'ın 1,8'de yüksek oranda iyonize olması nedeniyle kısmen sert filmler oluşturduğunu göstermektedir [14].

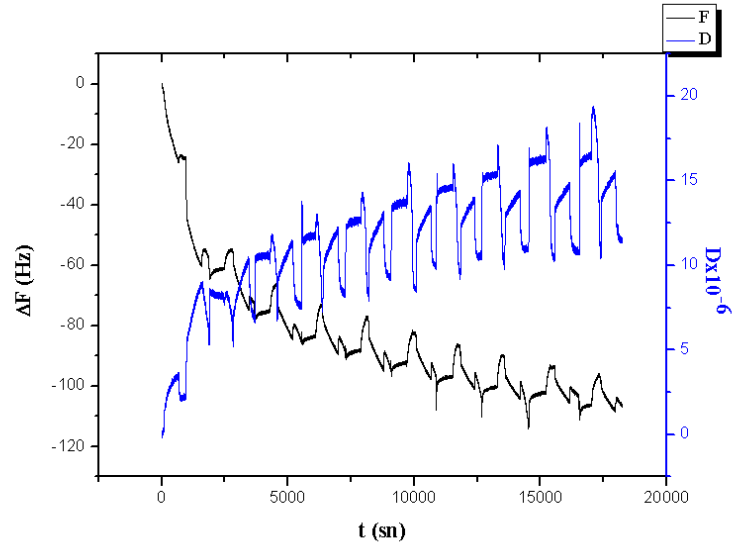


Şekil 4.10: (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.

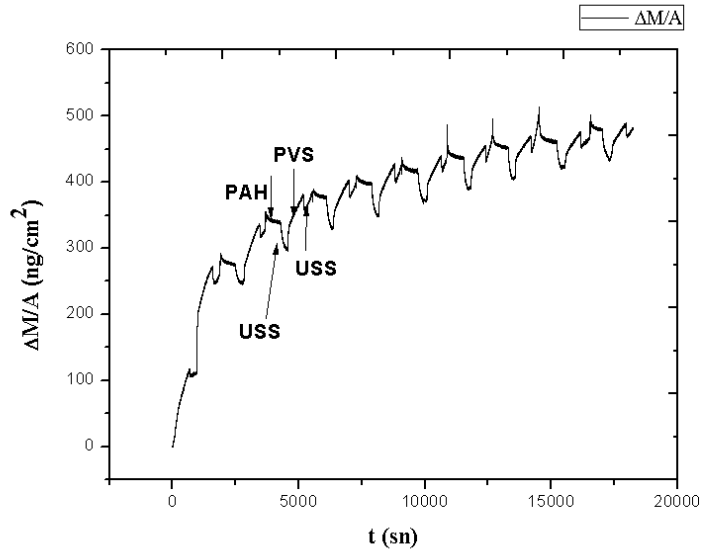


Şekil 4.11: (PAH_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

PAH'a karşı farklı polielektrolit çözeltilerinin kullanımı ve buna bağlı olarak hem tuz adsorpsiyonunun hem de oluşan aktif tabakanın tuz çözeltisine karşı dayanımının incelenmesi amacıyla anyonik polielektrolit olarak daha yüksek yük yoğunluğuna sahip Polivinilsülfat (PVS) kullanılmıştır. Bu çalışmalarda hem PAH hem de PVS'in pH değeri 1,8 olarak kullanılmıştır. QCM-D sensörü üzerinde ilgili polielektrolit çözeltileri kullanılarak hazırlanan aktif tabakanın oluşumuna ait F-D grafiği Şekil 4.12 ve süreye bağlı kütle değişimleri Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Şekilde görüleceği üzere PAH/PVS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı polielektrolit tabakası ile kaplanması sonrasında frekans değişimi -105,1 Hz olarak bulunmuştur. Bu değer, birim alan başına Sauerbrey denklemi kullanılmak suretiyle adsorplanan kütle $473,9 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bu ürüne ait dissipasyon değeri incelendiğinde 10 çift tabaka sonrasında 11×10^{-6} değerine ulaştığı ve bunun da malzemenin yarıelastik olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.12: $(PAH_{1.8}/PVS_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen zamana karşı frekans dissipasyon grafiği.



Şekil 4.13: $(PAH_{1.8}/PVS_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

4.2.1.2. PAH/PSS, PAH/PAA ve PAH/PVS'ten Hazırlanan Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının Kütle Değişimi Grafikleri

7,5 tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan aktif tabakaların tuz dayanımlarının QCM-D cihazıyla incelenmesi amacıyla öncelikle QCM-D altın sensörü üzerinde 7,5 tabakanın oluşumu sağlanmış ardından farklı konsantrasyonlarda monovalent NaCl ve sentetik deniz suyu sürekli olarak hazırlanan bu aktif tabaka üzerinden geçirilerek frekans ve dissipasyon değişimleri gözlenmiştir. Ayrıca, frekans değişimindeki orana bağlı olarak hazırlanan aktif tabakanın tuz çözeltisi geçirilmesiyle birlikte bozunup bozunmadığı hakkında bilgi edinilmiştir. Bu amaçla kaplanan aktif tabakanın frekansça veya kütlece %10'un üzerinde kayba uğradığı durumlarda tabaka degradasyonu olduğu sonucuna ulaşılabileceği yaklaşımı kullanılmıştır. 7,5 tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA aktif tabakalarının tuz dayanımlarının incelenmesi için farklı konsantrasyonlarda NaCl kullanılmış olup bu konsantrasyonlarda 10^{-2} , 1, 2, 4 ve 6 M (doygunluk noktası) olarak belirlenmiştir. 7,5 tabakada PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan aktif tabakaların üzerinden farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltisi geçirilmiştir. Elde edilen alan başına kütle değişim-süre grafikleri Şekil 4.14-4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.614'ten görüleceği üzere 10^{-2} M NaCl tuzunun PAH/PSS 7,5 tabaka üzerinden geçirilmesiyle kütlede çok az miktarda arttığı ve herhangi bir tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği, buna karşın 1 M NaCl yüklemesinde ise aktif tabaka kütlelerinin neredeyse tamamının yüzeyden kalktığı ve tabakaların degradasyona uğradığı tespit edilmiştir. PSS yerine aynı pH değerinde (5,5) PAA kullanımı durumunda süreye bağlı kütle değişimi Şekil 4.15'te gösterilmiş olup, 10^{-2} M NaCl konsantrasyonunda kütle kaybı gözlenmezken 1 M ve 2 M NaCl yüklenmesi durumunda kütle kaybının önemli oranda gerçekleştiği tespit edilmiştir. QCM-D tekniğiyle tuz çözeltisi sürekli olarak aktif tabaka üzerinden geçirildiği için sürenin daha uzun tutulabilmesine yönelik çalışmalar da önümüzdeki bölümlerde izah edilmiştir. Tuz konsantrasyonuna bağlı olarak, LbL aktif tabakanın dekompozisyona uğraması olası bir sonuç olup bu tabaka degradasyonunun tuz konsantrasyonuna bağlı olarak QCM-D tekniğiyle incelenmesi yenilik ve özgünlük taşımaktadır.

Benzer şekilde 7,5 tabakadan hazırlanan polielektrolitlerden anyonik olan PSS ve PAA'nın pH değerleri 1,8 olarak ayarlanmış ve hazırlanan aktif tabakaların tuz dayanımları incelenerek Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'de

görülebileceği üzere 1, 2 ve 4 M NaCl yüklemesi durumunda artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak aktif tabaka yüzeyinde adsorplanan tuz miktarı belirli oranda artmaktadır. Bu durum, PAH/PSS çiftinden 7,5 tabakalı hazırlanan ürünlerin pH=1,8'de daha yüksek oranda iyonize olmasına bağlı olarak tabaka yapısının korunduğu ancak yüklenen tuzun çoklu tabakalar arasına adsorbe olabildiğini göstermektedir. Burada önemli diğer bir husus her yükleme sonrası ultra saf su ile yıkanan aktif yüzeyi yine başlangıç kütesine geri dönerek adsorplanmış olan tuzun aktif tabaka yüzeyinden ayrılması diğer bir ifade ile temizlendiğini göstermektedir. Yine Şekil 4.17'den görüleceği üzere, tuz çözeltisi olarak 6 M konsantrasyonda doygun NaCl çözeltisi kullanıldığında başlangıçta kütle artışı gözlenmekte ancak saf su ile yıkanma durumunda ürünün kütle kaybına uğrayarak kısmen bozunmaya başladığı gözlenmektedir. Bu durumun açıklaması olarak aşağıda verilen denklemde gösterildiği şekilde tepkimenin sağ tarafında oluşan tuzla birlikte harici tuz ilavesinin dengeyi sol tarafa kaydıracağı ve polielektrolit kompleksin bozulmasıyla çok tabakalı yapının degradasyona uğradığı şeklinde açıklanmaktadır.



p^+ =pozitif yüklü polielektrolit

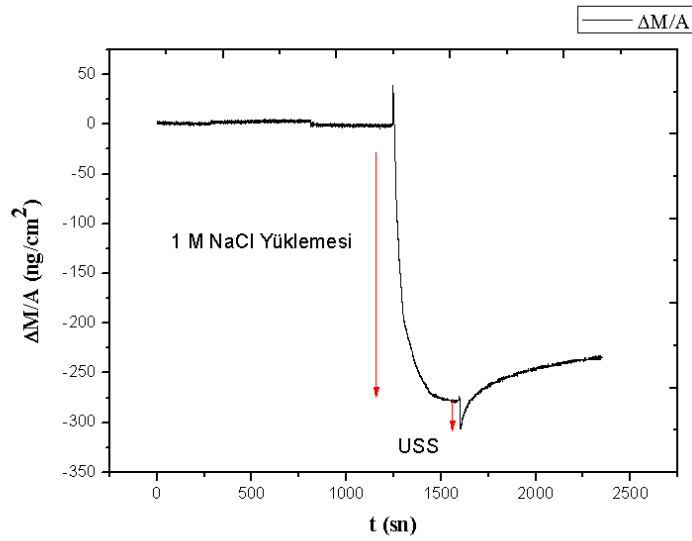
p^- =negatif yüklü polielektrolit

Şekil 4.16'da ise pH=1,8 olan PAA ve pH=5,5 olan PAH'tan hazırlanan 7,5 tabakalı aktif tabakanın 10^{-2} M ve 1 M NaCl çözeltisi ile muamelesi sonucunda meydana gelen süreye bağlı kütle değişim grafiği verilmiştir. Grafiğe göre 10^{-2} M NaCl çözeltisinin 7,5 çift tabaka üzerinden geçirilmesi sonucunda kütlede değişim gözlenmezken 1 M NaCl çözeltisi geçirilmesi durumunda çok tabakanın tamamen degradasyona uğradığı saptanmıştır.

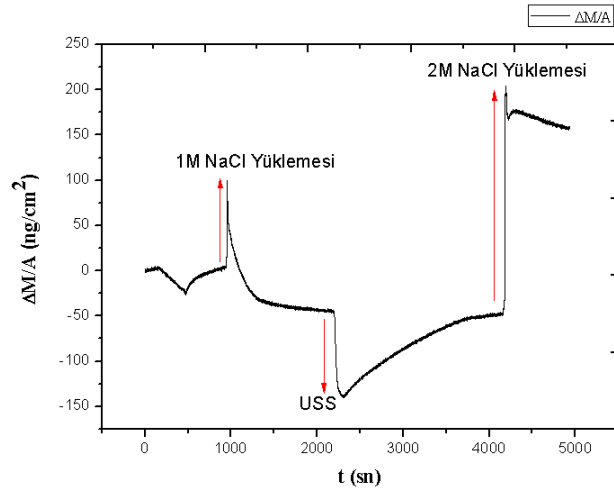
Tuz olarak NaCl çözeltisinin kullanılmasının yanı sıra divalent bir tuz olan $MgCl_2$ ve sentetik olarak hazırlanmış deniz suyu kullanılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen bir çalışmada pH değeri 5,5 olan PAH ve PSS ten hazırlanan 7,5 çift tabakalı ürünün üzerinden sentetik deniz suyu geçirilmiş ve önce tuz ile birlikte yaklaşık 120 ng/cm^2 kütle artışı gözlenmiş takiben ultra saf su ile yıkamakla aktif tabaka içerisindeki tuz miktarının önemli oranda uzaklaştığı tespit edilmiştir. Aktif tabaka üzerinde/içerisinde kalan miktar yaklaşık 20 ng/cm^2 dir.

Diğer bir seri çalışmada gerçekleştirilen pH=1,8 ve 5,5 olan PAH/PSS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı aktif tabakanın tuz adsorpsiyonu ve dayanımını incelemek amacıyla NaCl ve MgCl₂ kullanılmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Grafiklere göre 10 tabakalı hazırlanan (PAH_{1,8}/PSS_{1,8}) ürün üzerinden farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltileri geçirilmiş ve artan tuz konsantrasyonlarına bağlı olarak aktif tabaka/yüzey arasında adsorplanan miktarın belirgin biçimde arttığı tespit edilmiştir. Özellikle 4 M NaCl yüklemesine kadar ultra saf su ile yıkama durumunda dahi herhangi bir kütle kaybı gözlenmezken 6 M doygun NaCl çözeltisi kullanımını durumunda önce kütle artışı meydana gelmiş daha sonra ultra saf su ile yıkama durumunda cm² alan başına yaklaşık 200 ng kütle kaybı tespit edilmiştir. Buna karşın Şekil 4.19'da gösterilen aynı yapıdaki 10 çift tabakada PAH/PSS aktif tabakasının üzerinden 10⁻¹, 1 ve 2 M konsantrasyonlarında MgCl₂ çözeltileri geçirilmiş ve 2M'lık MgCl₂ çözeltisine kadar suyla yıkansa dahi herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Ancak MgCl₂ çözeltisi konsantrasyonunun 2 M olması durumunda öncelikle aktif tabaka yüzeyine/içerisine biriken tuz miktarının belirgin bir biçimde artmış akabinde ultra saf su ile yıkandığında cm² alan başına yaklaşık 100 ng lık bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu sebeple hazırlanan (PAH/PSS)₁₀aktif tabakasının 1M MgCl₂ karşısında herhangi bir bozunmaya uğramazken 2M MgCl₂ kullanılması durumunda kısmi olarak bozulmaya başladığı saptanmıştır. Aynı ürün üzerinde NaCl kullanılması durumunda 6 M (doygun) çözeltide çok tabaka degradasyonu gözlenirken MgCl₂ kullanılması durumunda çok tabaka degradasyonunun 2 M'lık çözeltide meydana gelmesi ilgi çekici bir sonuç olup kullanılan tuzun divalent karakterde olması nedeniyle polielektrolit kompleksi oluşturan yüklerin birbirini daha kolay itmesini sağladığı görece düşük konsantrasyonda böyle bir ağırlık kaybını meydana getirdiği düşünülmektedir. Şekil 4.20'de pH=5,5 olan PAH/PSS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı aktif katmanı sırasıyla 0,1,1 ve 2 M'lık MgCl₂ çözeltisi ve son olarak doygun NaCl çözeltisi ile muamelesi sonrasındaki süreye bağlı kütle değişimi gösterilmiştir. Buna göre, 1 ve 2 M MgCl₂ çözeltisinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi ve sonrasında ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Ayrıca tuz konsantrasyonundan bağımsız olarak ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda aktif tabaka yüzeyine/içine biriken tuzun tamamı yıkama sonrasında tamamen aktif tabakadan uzaklaşmaktadır. 2 M'lık MgCl₂ kullanımında dahi tabaka degradasyonu gözlenmemesi üzerine son olarak aktif tabaka üzerinden doygun NaCl çözeltisi

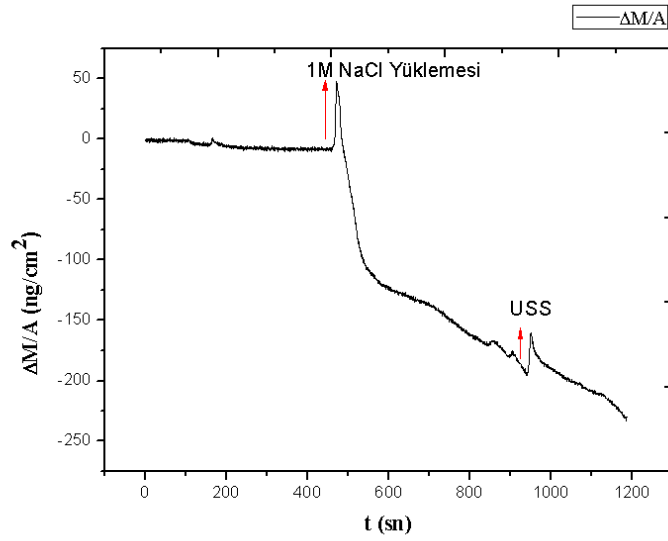
geçirilmiş ve önce tuzun aktif tabakaya adsorpsiyonu sonrasında ultra saf su ile yıkama sonucunda kısmen çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği tespit edilmiştir. pH'ı 1,8 olan PSS'ten hazırlanan (PAH_{5,5}/PSS_{5,5})₁₀ filminin pH'ı 5,5 olan PSS'ten hazırlanan analog filme göre 2 M'luk MgCl₂ çözeltisinde daha kolay çok tabaka degradasyonuna uğramasının ana nedeninin oluşan filmlerin viskoelastik özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şöyle ki pH'ı 1,8 olan PSS'ten hazırlanan filmin dissipasyon değeri $35,3 \times 10^{-6}$ iken pH=5,5'tan hazırlanan ürünün dissipasyon değeri 31×10^{-6} olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç pH=1,8'den hazırlanan filmlerde görece olarak yapısal sertliği pH=5,5'ta hazırlanan filme göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu da uygulanan tuz çözeltisinin esnek filmde aktif tabaka yüzeyine ve içerisinde adsorpsiyonunun ve beraberinde çok tabakalı degradasyonunun daha kolay olabileceğini düşündürmektedir.



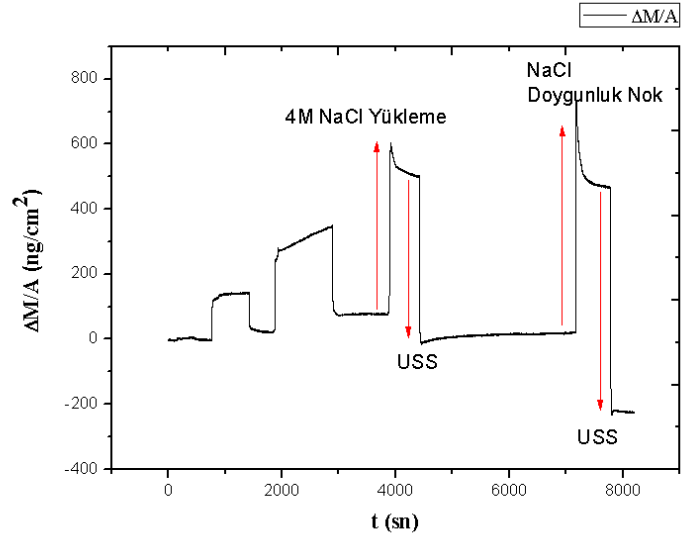
Şekil 4.14: (PAH_{5,5}/PSS_{5,5})_{7,5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.



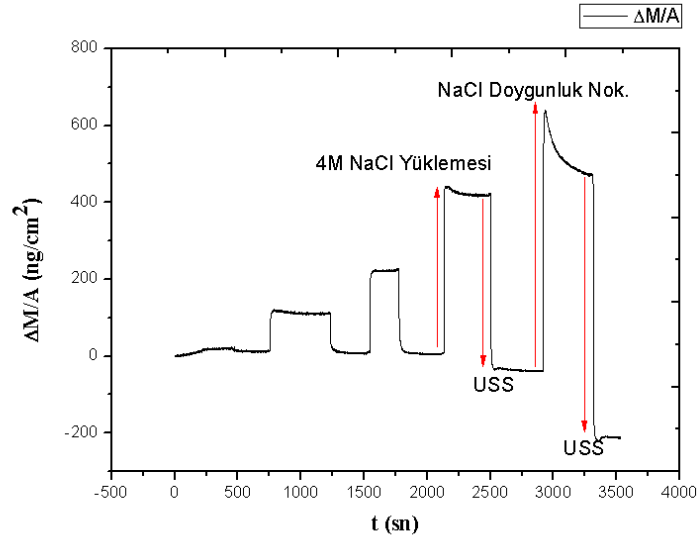
Şekil 4.15:(PAH_{5.5}/PAA_{5.5})_{7.5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.



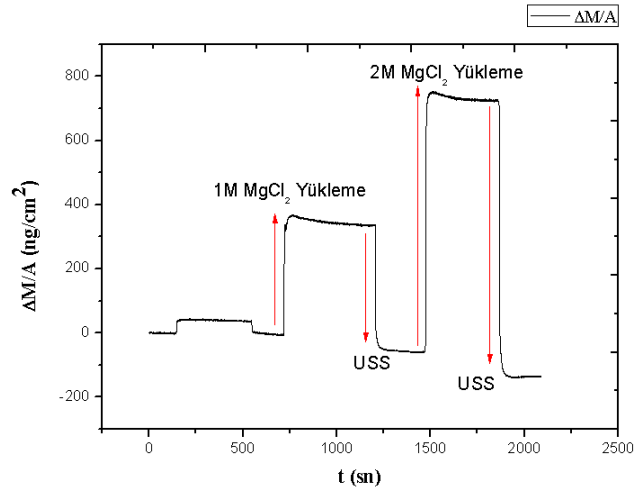
Şekil 4.16:(PAH_{5.5}/PAA_{1.8})_{7.5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.



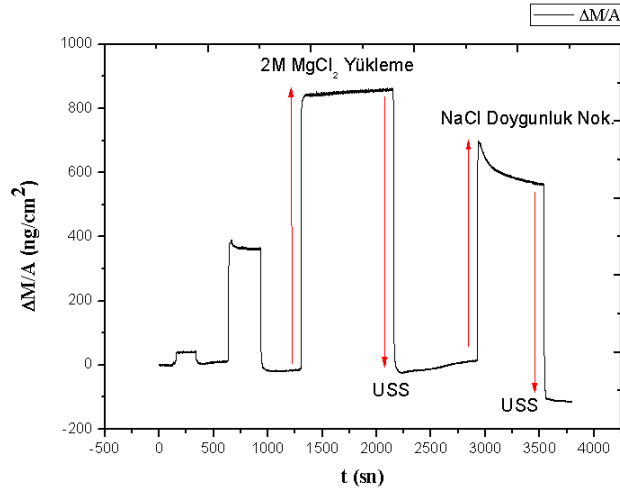
Şekil 4.17: (PAH_{5.5}/PSS_{1.8})_{7.5} polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.



Şekil 4.18: (PAH_{5.5}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.19: (PAH_{5.5}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (MgCl₂) kütle değişim grafiği.



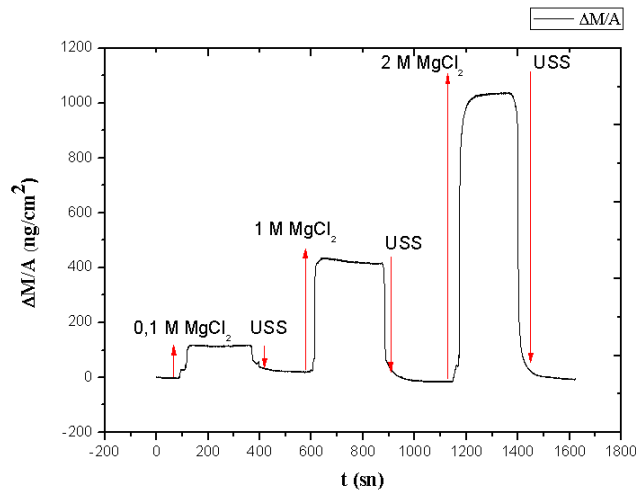
Şekil 4.20: (PAH_{5.5}/PSS_{5.5})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.

PAH/PSS'le karşılaştırma amacıyla pH=1,8'deki PAH/PAA çözeltilerinden hazırlanan 10 çift tabakalı ürünlerin NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyuna karşı davranışları ve aktif tabaka üzerinde/içerisinde tuz adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Buna göre elde

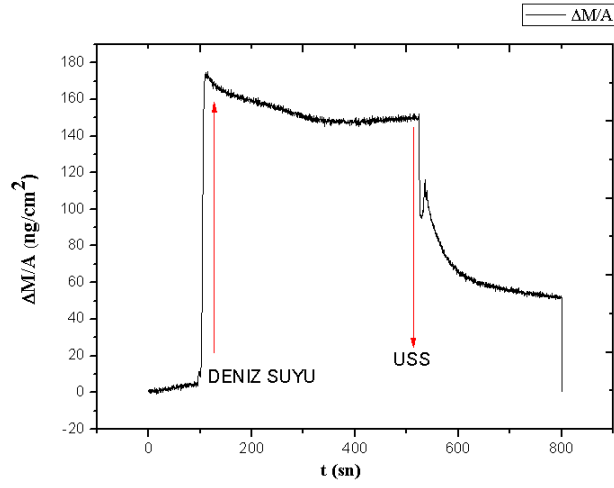
edilen süreye bağlı kütle değişim grafikleri Şekil 4.21-Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Buna göre farklı konsantrasyonlarda (0,01,1,2,4,doygunluk) NaCl çözeltileri aktif tabaka üzerinden geçirildiğinde 4M NaCl'e kadar herhangi bir çok tabaka degradasyonunun bulunmadığı ancak 6 M'lık doygun NaCl çözeltisi geçirilmesi durumunda önce belirgin bir adsorplanma olduğu, takiben ultra saf suyla yıkama ile önemli oranda kütle degradasyonunun meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu aktif tabakanın yeni bir QCM-D sensörü üzerinde oluşturulmasının ardından farklı konsantrasyonlarda MgCl₂(0,1,1,2 M)çözeltisi oluşan filmin yüzeyinden geçirilmiş ve elde edilen sonuç Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Buna göre 0,1 M, 1 M ve 2 M MgCl₂ geçirilmesi durumunda daha önceki örneklere de benzer şekilde öncelikle tuz birikimi meydana gelmiş takiben ultra saf su ile yıkamayla birlikte adsorplanan biriken miktarın tamamı aktif tabakadan ayrılmıştır. Bu örnek için 2 M'lık MgCl₂ çözeltisinin geçirilmesinin ardından herhangi bir kütle degradasyonu gözlenmemiştir. Benzer şekilde bu ürünün sentetik deniz suyuna karşı dayanımını gözlemlemek amacıyla yeni hazırlanan film üzerinden sentetik deniz suyu geçirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Buna göre, diğer tüm tuz çözeltileri ile muamele işlemlerinde olduğu gibi önemli oranda adsorpsiyon olmuş takiben ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda yüklenen tüm tuzun aktif tabaka yapısından ayrılarak başlangıç ağırlığına geri döndüğü tespit edilmiştir. Bu ürün için sentetik deniz suyu ile muamelesinde herhangi birçok tabaka degradasyonuna rastlanılmamıştır.

PAH'a karşı farklı anyonik polielektrolitlerin kullanılmasının tuz adsorpsiyonu ve tuz çözeltilerine karşı kararlılığını incelemek amacıyla kuvvetli bir polielektrolit olan PVS kullanılmıştır. pH=1,8'deki PAH/PVS'ten elde edilen 10 çift tabakalı ürünlerin NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyu ile muamelesi sonrasında aktif tabakadaki tuz miktarına bağlı kütle artışı ve tabakaların tuz tipi ve konsantrasyonuna bağlı olarak dayanımları incelenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen grafikler Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 grafiklerinde sunulmuştur. Şekil 4.24'te görüleceği üzere, 10-2, 1, 2, 4 ve 6 M (Doygun) NaCl çözeltisinin PAH/PVS 10 çift tabakasından geçirilmesiyle birlikte belirgin bir kütle artışının meydana geldiği ve bu artışın tuz konsantrasyonu arttıkça paralel olarak lineer denilebilecek şekilde arttığı gözlenmiştir. Örneğin; doygun NaCl çözeltisinin söz konusu aktif tabaka üzerinden geçirilmesi sonucunda yaklaşık 600 ng/cm² kütle artışı meydana gelmiştir. Yine benzer şekilde

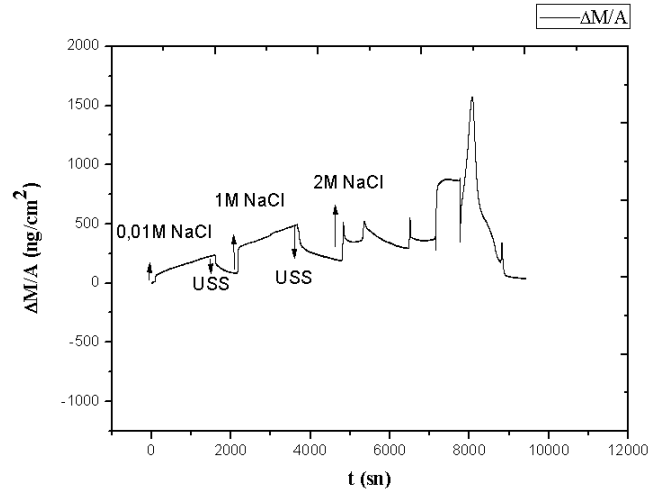
kullanılan tuz konsantrasyonundan bağımsız olarak adsorplanan tuzun ultra saf su ile yıkanması durumunda adsorplanmış tüm tuzun aktif tabakadan uzaklaştırıldığı ve tuz yükleme öncesi ağırlığına döndüğü tespit edilmiştir. Burada özellikle NaCl tuz çözeltisinin konsantrasyonunun 2 M'ın üzerinde olması durumunda çoklu tabakaların kısmen bozunmaya uğradığı saptanmıştır. Bir diğer tuz olan $MgCl_2$ ün ilgili aktif tabakadan geçirilmesi sonucunda NaCl ile gerçekleştirilen denemelere benzer şekilde artan tuz konsantrasyonu ile birlikte gelişen kütle artışına neden olduğu ve ultra saf su ile yıkama süresince adsorplanan tüm tuzun aktif tabaka yapısından uzaklaştığı belirlenmiştir. $MgCl_2$ ile gerçekleştirilen denemenin NaCl yüklemesi yapılan denemeden farkı 2 M $MgCl_2$ tuz çözeltisinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi durumunda dahi herhangi bir çoklu tabaka degradasyonunun meydana gelmediğinin gözlenmesidir. Bu aktif tabakaya analog olarak sentetik deniz suyu yüklemesi gerçekleştirilmiş, yaklaşık 75 ng/cm^2 kütle artışının ardından yıkama işlemi ile adsorplanan bu miktarın tamamen yapıdan uzaklaştığı ve bu olay olurken hiçbir tabaka bozunmasının meydana gelmediği tespit edilmiştir.



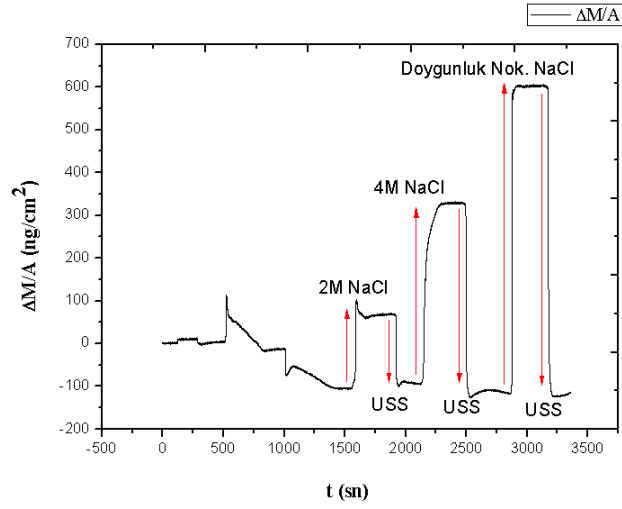
Şekil 4.21: (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme ($MgCl_2$) kütle değişim grafiği.



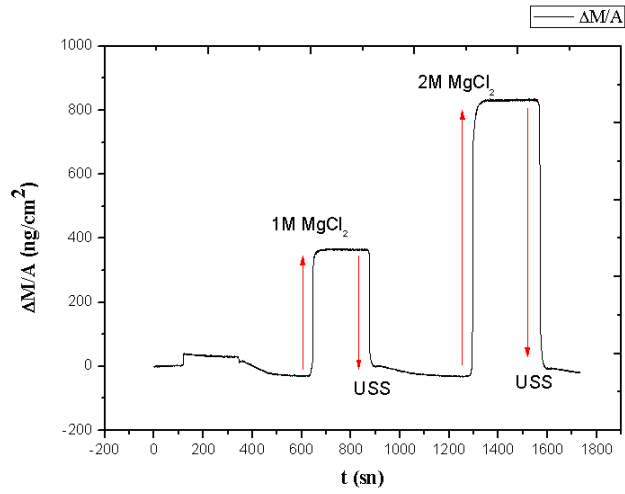
Şekil 4.22: $(\text{PAH}_{1.8}/\text{PAA}_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.



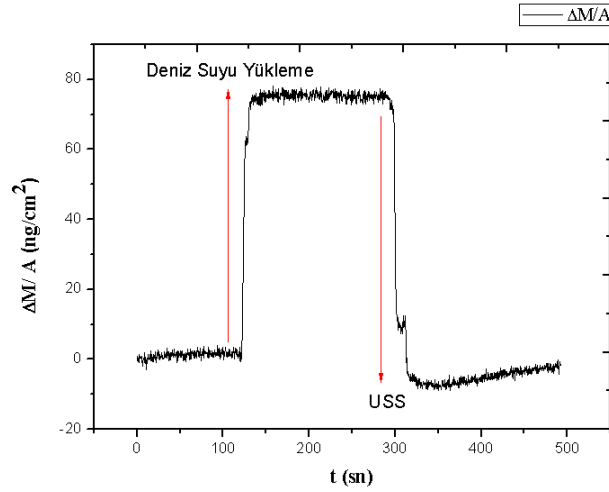
Şekil 4.23: $(\text{PAH}_{1.8}/\text{PAA}_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.24: (PAH_{1.8}/PVS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



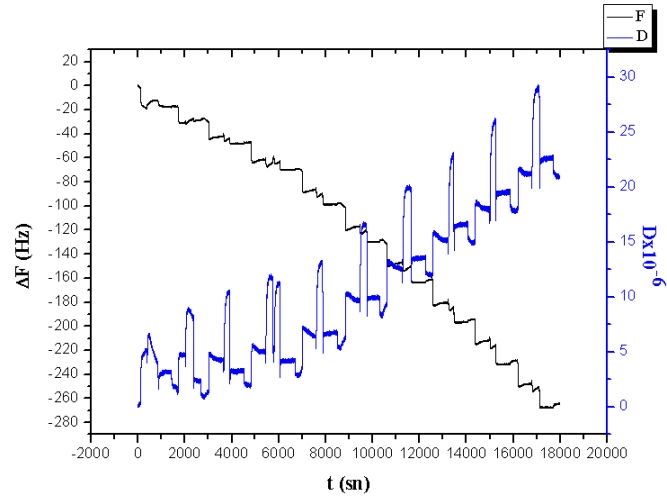
Şekil 4.25: (PAH_{1.8}/PVS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (MgCl₂) kütle değişim grafiği.



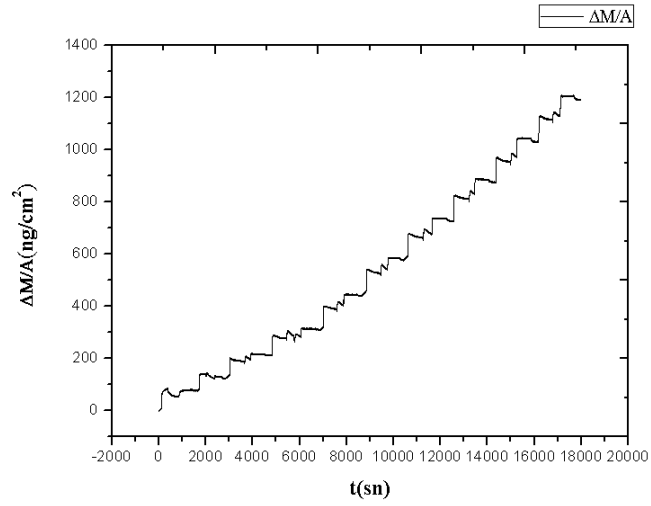
Şekil 4.26: (PAH_{1,8}/PVS_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakadan elde edilen tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.

4.2.1.3. PAH/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesinin Etkisi

PAH/PSS filmleri harici tuz ilavesi gerek çok tabaka oluşumu gerekse de tuz ile muamele sonrası aktif tabakaya adsorpsiyon ve aktif tabakanın degradasyonuna etkilerinin incelenmesi amacıyla bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, PSS'in pH değeri 5,5 ve 1,8 olarak ayarlanmış PAH'ınki ise 1,8 olarak alınmıştır. Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de 0,3M NaCl içeren PAH ve PSS ten hazırlanan 10 tabakalı filmin frekans değişimi -267,4 Hz iken kütle değişimi 1206 ng/cm² olarak hesaplanmıştır. Birim alan başına yüksek oranda adsorplanmanın birinci nedeni harici tuz ilavesi nedeniyle kullanılan PAH'ın konformasyonel yapısının elektrostatik yüklerin birbirlerini itim kuvvetlerini düşürmesi ve buna bağlı yumağımsı yapının meydana gelmesidir [14]. İkinci bir sebep ise PAH'ın asidik koşullarda nötral ortama göre daha iyi iyonize olmasından kaynaklanmaktadır.

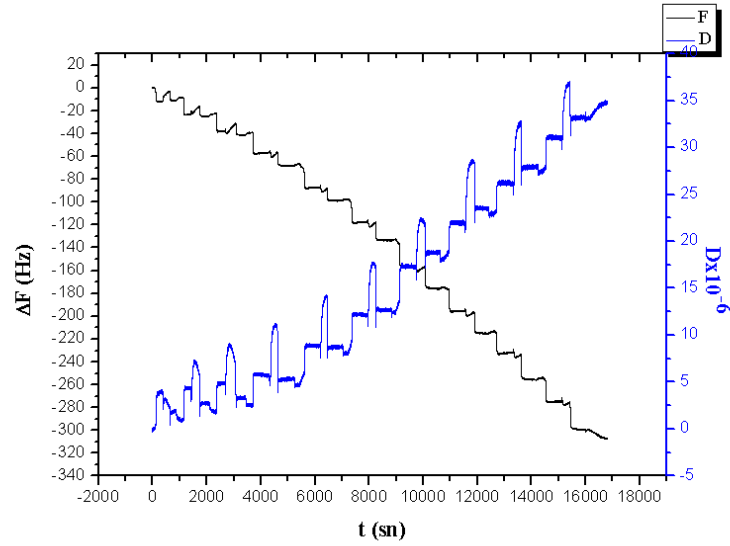


Şekil 4.27: $(PAH_{1.8}/PSS_{5.5})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.

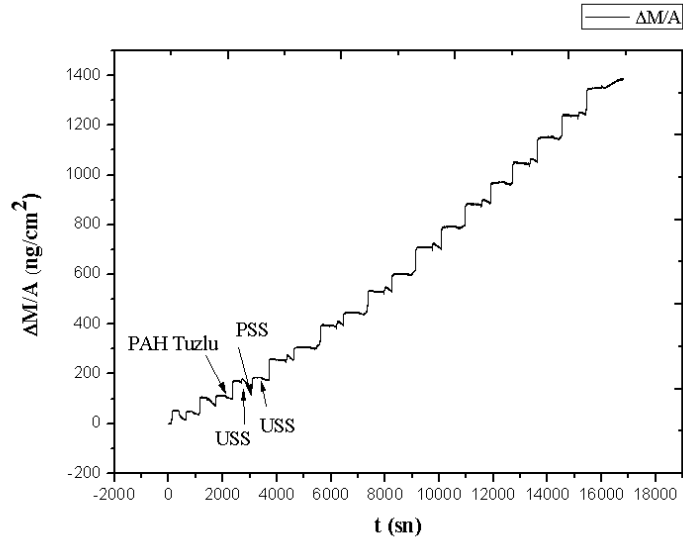


Şekil 4.28: $(PAH_{1.8}/PSS_{5.5})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

Bir diğ er ç alışmada PSS'in pH değeri 1,8'e d uşurularak 0,3 M NaCl içeren PAH ç ozeltisiyle 10 ç ift tabakada u r u n l e r h a z ı r l a n m ı ř v e h a z ı r l a n a n u r u n e a i t f r e k a n s d i s s i p a s y o n d e ğ i ř i m i i l e s u r e y e b a ğ l ı k u t l e d e ğ i ř i m i ř e k i l 4.29 v e ř e k i l 4.30'da g o ř t e r i l m i ř t i r . B u n a g o r e p H ' ı 1,8 v e h a r i c i t u z iç e r e n P A H v e P S S ç o z e l t i l e r i n d e n h a z ı r l a n a n ç o k t a b a k a l ı a k t i f k a t m a n n ı n f r e k a n s d e ğ i ř i m i -304,7 Hz k u t l e d e ğ i ř i m i i s e 1373,8 ng/cm² o l a r a k b u l u n m u ř t u r . B u s o n u ç t a P S S ' i n p H d e ğ e r i n i n 5,5'tan 1,8 d e ğ e r i n e d u ř u r u l m e s i y l e b i r l i k t e y u z e y e a d s o r p l a n a n m i k t a r ı p H ' ı 5,5 o l a n P S S ' t e n h a z ı r l a n a n f i l m e g o r e b i r a z d a h a y u k s e k a d s o r p l a n m a g o ř t e r m i ř t i r . B u d u r u m k u v v e t l i b i r p o l i e l e k t r o l i t o l a n P S S ' i n a s i d i k k o ř u l l a r d a i y o n i z a s y o n d e r e c e s i n i n e n y u k s e k s e v i y e d e o l m a s ı y l a a ç ı k l a n a b i l i r .



ř e k i l 4.29: (PAH_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀/NaCl polielektrolit ç ift i l e o l u ř t u r u l a n a k t i f t a b a k a n n ı n f r e k a n s - d i s s i p a s y o n g r a f i ğ i .

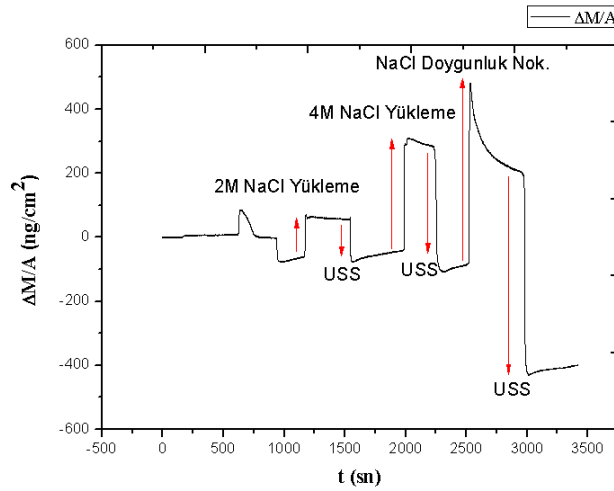


Şekil 4.30: $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

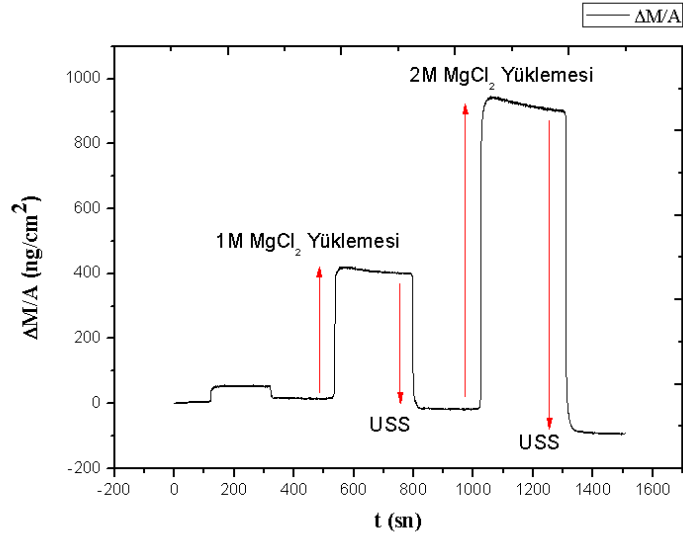
4.2.1.4. *PAH/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesiyle Elde Edilen Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının İncelenmesi*

Harici tuz kullanımının etkisini görmek amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda tuz çözeltileri olarak $NaCl$, $MgCl_2$ ve sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Buna göre pH'ı 5,5 olan PSS ve pH'ı 1,8 olan 0,3 M $NaCl$ içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan aktif filmin $NaCl$ ile farklı konsantrasyonlardaki çözeltileriyle muamelesi sonrasında yüzeyden tuz geçirilmesi durumunda kütlede artış diğer bir ifadeyle aktif tabaka yüzeyi ve içerisinde tuz birikmesi ultra saf su ile yıkama durumunda ise biriken bu tuzun aktif tabaka yüzey ve içerisinden tamamen desorbe olduğu gözlenmiştir. 4 M konsantrasyonunda $NaCl$ yüklenmesinde dahi herhangi bir kütle kaybı gözlenmezken doymuş $NaCl$ çözeltisi kullanımında diğer analog ürünlere benzer şekilde çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği ve doymuş çözeltiyi takiben ultra saf su ile yıkama sonrasında yaklaşık 450 ng kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 4.31). Bu ürünün $MgCl_2$ 'e karşı tuz adsorpsiyonu ve tuz dayanım testlerini gerçekleştirmek üzere bu örnek yeni bir QCM-D sensörü üzerinde tekrar hazırlanmış ve takiben divalent $MgCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmiştir. Bu örnekte Şekil 4.32'den görüleceği üzere 1 M $MgCl_2$ yüklemesi ile önce kütlede artış takiben ultrasaf su ile yıkama sonrasında biriken tüm tuzun

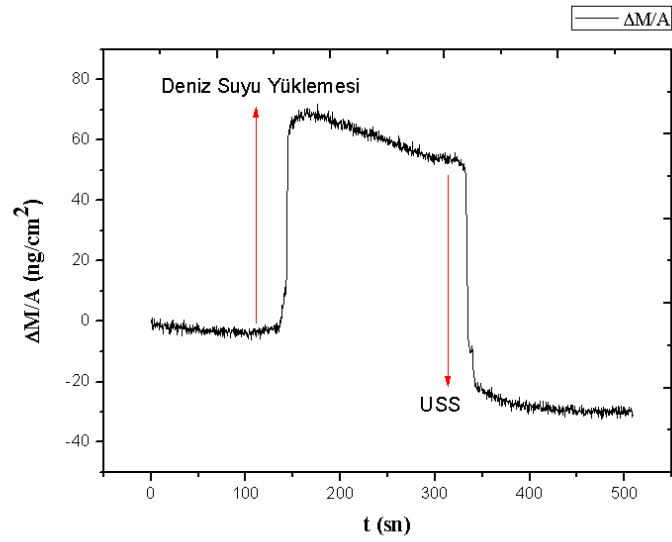
uzaklaştırıldığı saptanmıştır. Buna karşın aktif tabaka üzerinden 2 M $MgCl_2$ çözeltisinin geçirilmesi durumunda önce tuzun aktif film üzerine önemli oranda biriktiği yıkama işlemine takiben biriken tuzun uzaklaşmasıyla birlikte kısmi degradasyonun neden olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde tekrar hazırlanan örneğe sentetik deniz suyu yüklemesi yapılmış ve oldukça düşük oranda çok tabaka degradasyonuna atfedilebilecek kütle kaybı gözlenmiştir. Ancak çalışmamızda yaklaşım olarak aldığımız kütle kaybının toplam çok tabaka ağırlığının %10'unu geçmemesi durumunda degradasyon olmadığı yönündeki düşüncemiz gereği bu ürün için sentetik deniz suyu ile herhangi bir dekompozisyon olmadığı sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 4.33). Karşılaştırma yapmak üzere pH'ı 1,8 değerine düşürülen ve 0,3 M NaCl içeren PAH çözeltisinden hazırlanan 10 çift tabakalı filmin 1, 2, 4 M ve doymuluktaki NaCl ile muamele edilmiştir. Şekil 4.34'te görüleceği üzere aktif tabaka üzerinden 1 ve 2 M NaCl geçirilmesini takiben ultra saf su işlemleri yıkama sonrasında kütle değişiminin olmadığı ancak hem 4 M NaCl ve özellikle doymuş NaCl çözeltisi kullanımı durumunda ise kütle kaybının önemli oranda gerçekleştiği tespit edilmiştir.



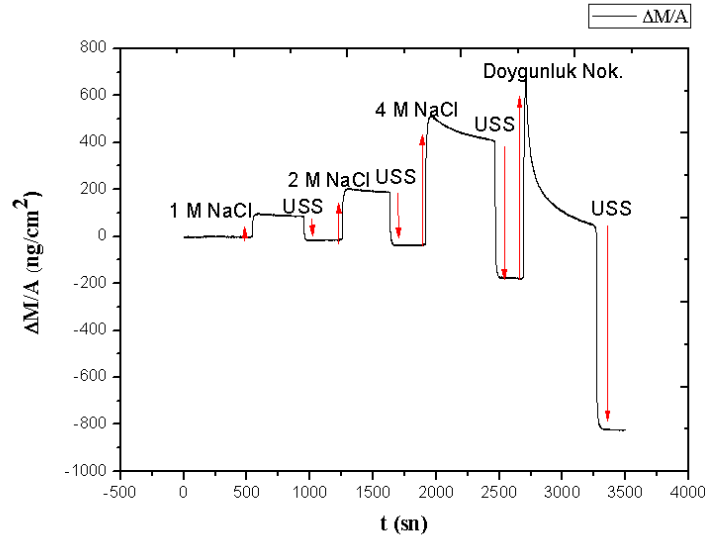
Şekil 4.31: $(PAH_{1,8}/PSS_{5,5})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yüklemesi (NaCl) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.32: $(PAH_{1.8}/PSS_{5.5})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yüklemesi ($MgCl_2$) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.33: $(PAH_{1.8}/PSS_{5.5})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yüklemesi (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.



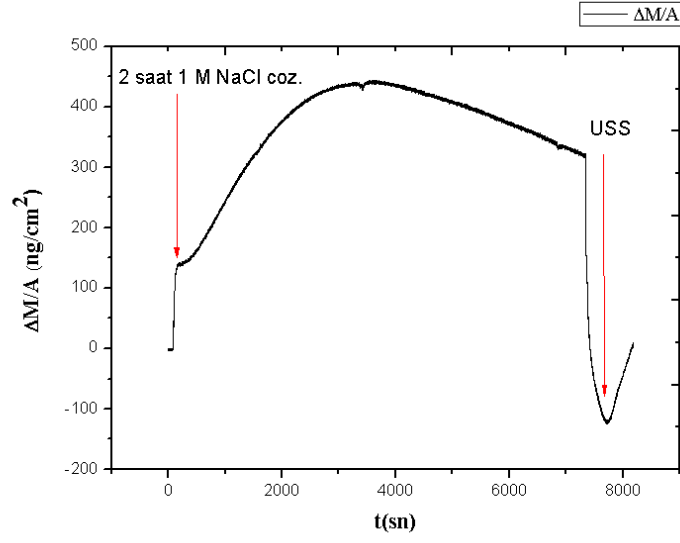
Şekil 4.34: $(\text{PAH}_{1.8}/\text{PSS}_{1.8})_{10}/\text{NaCl}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme kütle değişim grafiği.

Uzun Süreli Tuz Dayanım Testleri

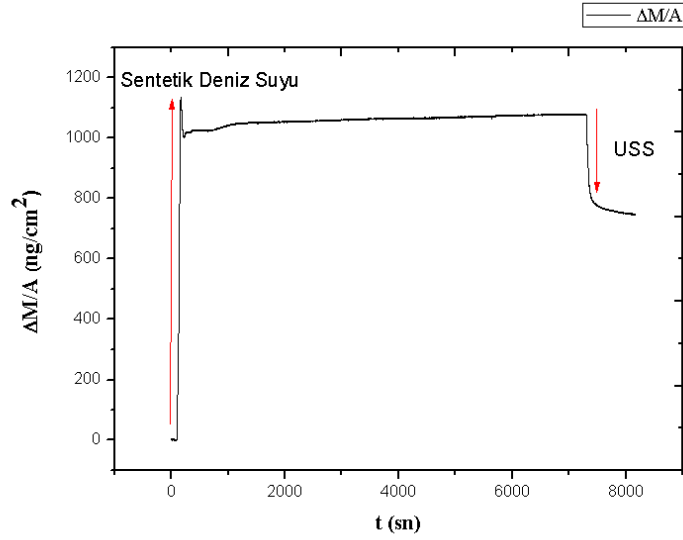
Tez kapsamında QCM-D sensörü üzerinde geliştirilen tüm aktif tabakaların tuz adsorpsiyon/desorpsiyon özellikleri doğrudan kompozit membran aktif tabakasını oluşturacak bu yapıya bağlı olduğundan uzun süreli tuz çözeltilerine dayanım testleri önem taşımaktadır. Özellikle ters osmoz membranı olarak kullanılabilen bu tür aktif tabakaya sahip kompozit membranlarda membran kirlenmesine neden olabilecek aktif tabakanın tuz ile yüklenmesinin önemli olduğu açıktır ve bu sebeple gerek adsorplanan tuzun ultra saf su ile yıkama sonrasında aktif tabaka bünyesinden uzaklaşması ve bu söz konusu aktif tabakanın uzun süreli olarak tuz çözeltilerine dayanıklı olması hedeflenmektedir. Bu kapsamda tez çalışmasında farklı polielektrolitlerden hazırlanan ürünlerin uzun süreli tuz çözeltileriyle muamele edilerek QCM-D grafiklerinden çok tabaka içerisinde degradasyon olup olmadığı araştırılmıştır. Bu kapsamda tuz çözeltisi olarak 1 M konsantrasyonda NaCl ve 1 M konsantrasyonda MgCl_2 çözeltisi ile sentetik deniz suyu ayrı ayrı kullanılmıştır.

pH=1,8 PAH/PAA'dan hazırlanan 10 çift aktif tabakanın öncelikle 2 saat süreyle 1M konsantrasyondaki NaCl çözeltisiyle ve yine 2 saat boyunca sentetik deniz suyu ile muamelesi sonucunda elde edilen tuz yüklemesine ait QCM-D grafikleri Şekil 4.35 ve

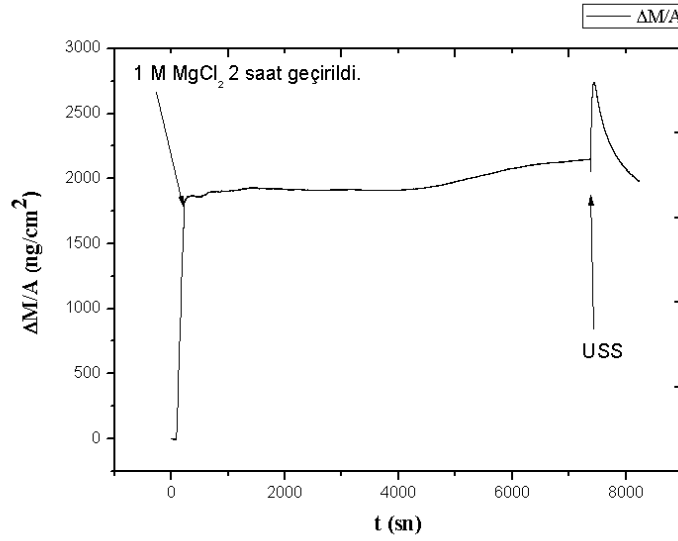
Şekil 4.36'da sunulmuştur. Şekil 4.35'te görüleceği üzere 2 saat boyunca 1 M konsantrasyonda NaCl çözeltisinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi ile küttele yaklaşık 320 ng/cm^2 ağırlık artışı meydana gelmiştir. Burada özellikle grafik incelendiğinde ilk etapta tuz yüklemesinin başlangıcında adsorpsiyon artışının kuvvetli bir şekilde arttığı, ardından adsorplanan tuz miktarının düşmeye başladığı gözlenmiştir. Bu durumun PAH/PAA yapısındaki PAA'nın yumağımsı yapısından dolayı tuzun hızlı bir şekilde boşluklu yapıda birikmeye başladığı, ardından sürekli beslenen tuz çözeltisi nedeniyle belli bir değerde dengede kalmaya çalıştığı düşünülmektedir [14]. 2 saat sonunda ultra saf su ile yıkama işleminde ise çoklu tabakanın kısmen degradasyona uğradığı ve uzun süreli NaCl çözeltisine daldırma durumunda çok tabakada dekompozisyonun ilerleyebileceği görülmüştür. Buna karşın Şekil 4.36'da sentetik deniz suyunun (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ ürünü üzerinden geçirilmesi ile çok keskin ve belirgin olarak kütle artışı olduğu görülmüştür. Örneğin, aynı örnek üzerinden 2 saat boyunca 1 M NaCl çözeltisi geçirildiğinde 320 ng/cm^2 kütle artışı gözlemlenirken yine 2 saat boyunca sentetik deniz suyu geçirildiğinde çok daha kararlı olarak yaklaşık 1050 ng/cm^2 ağırlık artışı meydana gelmektedir. Diğer bir ilginç sonuç 2 saat sonrasında tuz yüklenmiş bu ürün üzerinden ultra saf su geçirildiğinde yaklaşık 700 ng/cm^2 civarında bir tuz yüklemesinin aktif tabaka üzerinde kaldığı ve adsorplanan tuzun tamamının yapıdan uzaklaşmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuç gelecek çalışmalar için özellikle membran kirlenmesi(fouling)ne yönelik olarak geliştirilmesi ve ultra saf su ile yıkama durumunda aktif tabakaya biriken tuz miktarının çok büyük oranda yapıdan uzaklaşması (desorpsiyonu) hedeflenmektedir. Benzer şekilde, aynı kimyasalları aynı koşullarda kullanarak QCM-D sensörü üzerinde hazırlanan (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ örneğinin 2 saat boyunca 1 M konsantrasyondaki MgCl₂ çözeltisi ile etkileşimi gözlemlenmiş ve elde edilen grafik Şekil 4.37' de verilmiştir. Buna göre, (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ aktif tabakası üzerine gönderilen 1 M MgCl₂ çözeltisiyle birlikte yaklaşık 1700 ng/cm^2 kütle artışı meydana gelmiş takiben 2 saat sonunda hafif bir artışla 2000 ng/cm^2 değerine ulaşacak şekilde bir birikim meydana gelmiştir. Takiben, ultra saf su ile muamele edildiğinde belli oranda kütle kaybı meydana gelse dahi aktif tabakada biriken tuzun yaklaşık %90'ının yapıda kaldığı ve uzaklaşmadığı saptanmıştır.



Şekil 4.35: (PAH_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



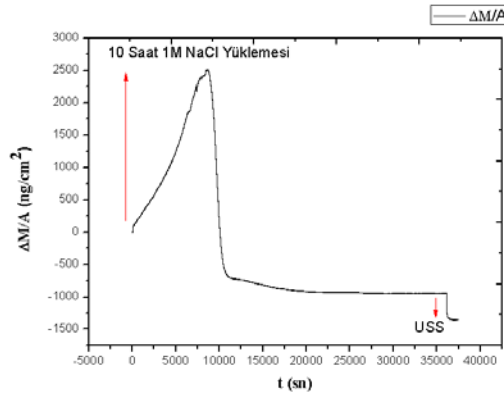
Şekil 4.36: (PAH_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.



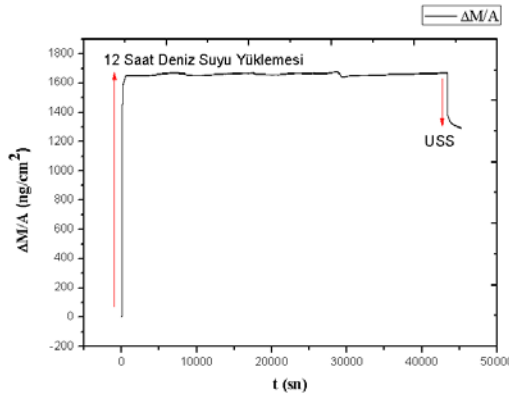
Şekil 4.37: (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl₂) kütle değişim grafiği.

(PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ ürününün 2 saat 1 M konsantrasyonda NaCl ile muamele süresini arttırarak yine aynı polielektrolitlerden hazırlanan yeni ürün üzerinde 10 saat boyunca 1 M konsantrasyonda NaCl çözeltisi geçirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.38’de gösterilmiştir. Şekilden görüleceği üzere 1 M konsantrasyonundaki NaCl çözeltisinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesiyle birlikte 2 saat içerisinde yaklaşık 2500 ng/cm² gibi oldukça yüksek bir birikme değerine ulaşılmış, takiben ultra saf su kullanılmaksızın bu süreden sonra çok tabaka degradasyonu gözlenmiştir. Bu sonuç net olarak pH=1.8 olan çözeltilerden hazırlanan (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ un yaklaşık 2 saat 1 M NaCl çözeltisi ile muamelesi sonucunda çok tabaka bozunmasına uğradığı ve bu sürenin sonunda aktif tabakanın görevi yapamayacağı anlamına gelmektedir. Bu sonuçlar bize ince film kompozit membranlarda pH, sıcaklık gibi parametrelerin önemli olduğu kadar artırılacak sistemdeki tuz miktarı ve tuz tipine bağlı olarak aktif tabaka degradasyonunda son derece önemli olduğu ve ya seçilecek polielektrolitlerden hazırlanacak çok tabakalı katmanın kimyasal yapısının yahut artırılacak atık su, deniz suyu gibi beslemenin tuz içeriğinin kontrolü ile arıtım performansının ayarlanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç üzerine hazırlanan (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ aktif tabakasının 2 saat boyunca deniz suyu ile etkileşim süresini 12 saate çıkararak çeşitli incelemeler yapılmış ve elde edilen süreye bağlı kütle değişimini gösteren QCM-D grafiği Şekil 4.39’da sunulmuştur. 2 saat

sentetik deniz suyu ile etkileşimde bulunan $(PAH_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ aktif filmindekine benzer şekilde tabaka üzerinde çok hızlı bir şekilde tuz adsorpsiyonu meydana gelmiş ve 10 dk içerisinde yaklaşık 1650 ng/cm^2 kütle artışı meydana gelmiştir. Ümit verici bir şekilde 12 saat boyunca herhangi bir ekstra kütle artışı meydana gelmemiş ve 12 saatin sonunda yaklaşık 1680 ng/cm^2 kütle artışı olmuştur. Takiben ultra saf su geçirildiğinde kütlede kısmen düşüş meydana gelmiş ve yaklaşık 1250 ng/cm^2 olacak şekilde tuzun yapı içerisinde tutuklandığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.38: $(PAH_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.39: $(PAH_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.

4.2.2. PVA/PSS, PVA/PAA, PVA/PVS'TEN HAZIRLANAN AKTİF TABAKALI ÜRÜNLERİN QCM-D SONUÇLARI

4.2.2.1. PVA/PSS, PVA/PAA ve PVA/PVS'ten Hazırlanan Aktif Tabaka Oluşumunun Frekans Dissipasyon ve Kütle Değişimi Grafikleri

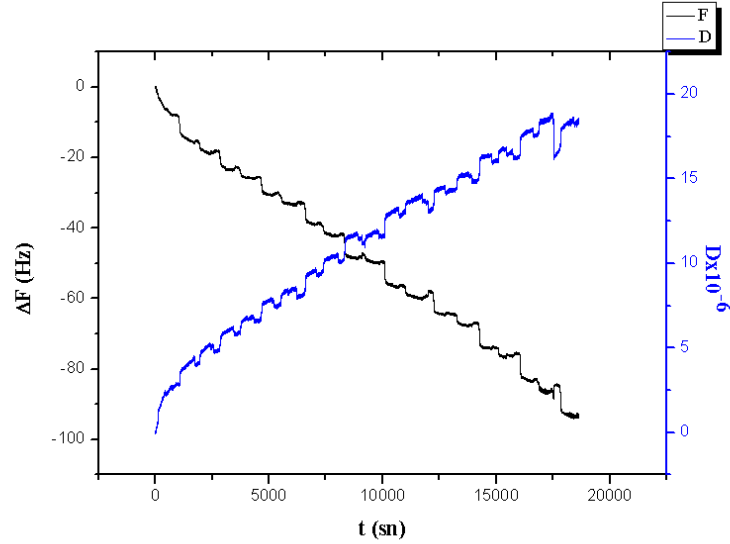
Katyonik polielektrolit olarak sıkça kullanılan ve zayıf bir polielektrolit olan PAH'ın yanı sıra yük yoğunluğu daha yüksek Polivinilaminin (PVA) kullanımı gerçekleştirilmiş ve PVA'ya karşılık 3 farklı negatif yüklü polielektrolit kullanılarak QCM-D sensörü üzerinde 10 çift tabaka halinde filmler hazırlanmış ve takiben tuz adsorpsiyonu ve tuz çözeltilerine karşı dayanımları tespit edilmiştir.

Bir seri çalışmada pH=1,8 olan PVA karşısında PSS kullanılarak (PVA/PSS)₁₀ filmi hazırlanmıştır. Bu tabakanın gelişimine ait QCM-D grafiği Şekil 4.40 ve süreye bağlı kütle değişimi Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Buna göre, hazırlanan (PVA_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ filminin frekans değişimi -92,8 Hz olup Sauerbrey denklemine göre birim alan başına düşen adsorplanan polielektrolit miktarı 418,4 ng/cm² olarak tespit edilmiştir. Bu ürünün dissipasyon değeri 10 tabaka sonrasında yaklaşık 17x10⁻⁶ olarak gözlenmiş olup PAH/PSS ten hazırlanan 10 tabakalı analoglarına göre dissipasyon değerinin daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Karşılaştırmalı olarak (PAH_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ ile (PVA_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ filmleri değerlendirildiğinde PVA'nın PAH'a göre daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olması nedeniyle oluşan polielektrolit kompleksin görece olarak daha sıkı biçimde bağlanması ve bunun da oluşan ürünün dissipasyon değerinin daha düşük olmasına sebebiyet vermesiyle açıklanabilir.

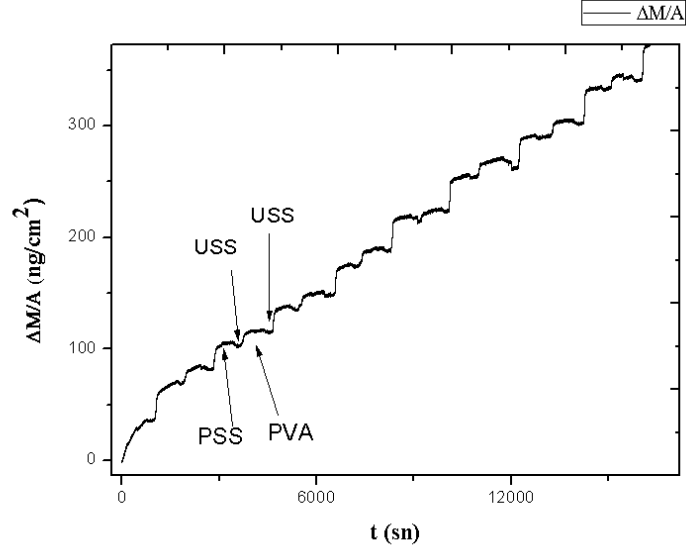
Diğer bir seri çalışmada PVA'ya karşılık pH=1,8 ve zayıf bir polielektrolit olan PAA kullanılmıştır. 10 çift tabakada PVA/PAA'dan hazırlanan aktif tabakanın frekans-dissipasyon değişimleri Şekil 4.42 ve süreye bağlı kütle değişimleri Şekil 4.43'te gösterilmiştir. Şekil 4.42 grafiğinden görüleceği üzere 10 çift tabaka sonucunda -345,7 Hz frekans değişimi olup, Sauerbrey denklemine göre sensörün birim alanı başına adsorplanan madde miktarı 1559 ng/cm² olarak hesaplanmıştır. Bu filmin dissipasyon değeri de yaklaşık 20x10⁻⁶ olduğu grafikten gözükmekte olup hazırlanan fiilmin esnek yapılı olduğu söylenebilir. Eğer (PVA_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ filmine ait dissipasyon değeri (PVA_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ filmine göre karşılaştırılacak olursa PVA/PAA esaslı fiilmin diğer filme oranla daha esnek olduğu söylenebilir. Bu durum PAA'nın zayıf bir polielektrolit

olması ve zincirsel konformasyonunun pH'a bağlı olarak değişmesi ve daha ziyade sarmal yapıda olmasıyla açıklanabilir bir durumdur.

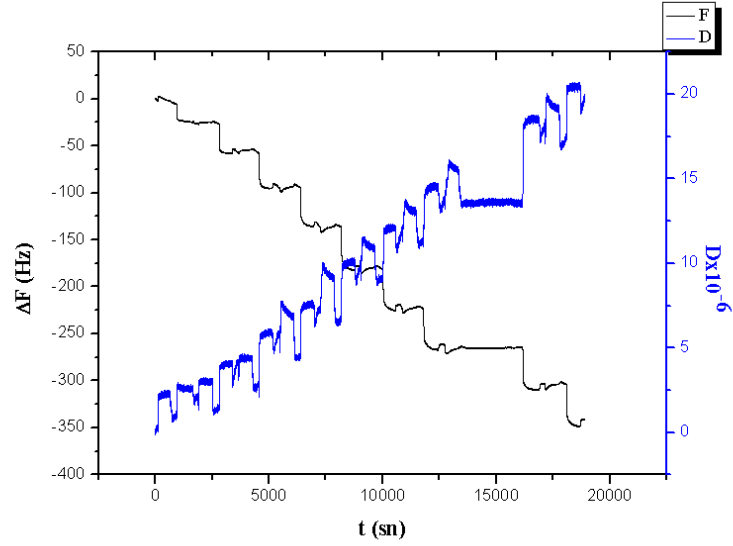
Diğer bir seri çalışmada, anyonik polielektrolit olarak PVA gibi yük yoğunluğu yüksek bir polielektrolit olan PVS kullanılmıştır. (PVA/PVS)₁₀ filminin hazırlanmasında kullanılan polielektrolitlerin pH=1,8 olup QCM-D sensörü üzerinden öncelikli olarak çok tabakalı aktif filmler hazırlanmış takiben NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyuna karşı tuz adsorpsiyonları ile tuz dayanıklılıkları incelenmiştir. (PVA_{1,8}/PVS_{1,8})₁₀ filminin gelişimine ait QCM-D grafiğinde frekans ve dissipasyon değişimleri Şekil 4.44 grafiği ve süreye bağlı kütle değişimi ise Şekil 4.45'te gösterilmiştir. Buna göre, 10 çift tabakalı PVA/PVS ten hazırlanan çok tabakalı filmin frekans değişimi -94,1 Hz olup Sauerbrey denkleminde göre birim alan başına kütle değişimi 424,5 ng/cm² olarak hesaplanmıştır. (PVA_{1,8}/PVS_{1,8})₁₀ filminin dissipasyon değişimi 10 tabaka sonunda 11×10^{-6} seviyesinde olup bu değer PVA/PVS'e analog olan PVA/PSS ve PVA/PAA ürünlerinin dissipasyon değerlerinden daha düşüktür. Bu durum zaten yüksek yük yoğunluğuna sahip PVA gibi PVS'in de yük yoğunluğunun yüksek olması ve bu haliyle bu ikiliden oluşturulacak aktif tabakanın diğer ürünlere göre görece olarak daha sert olmasıyla açıklanabilir.



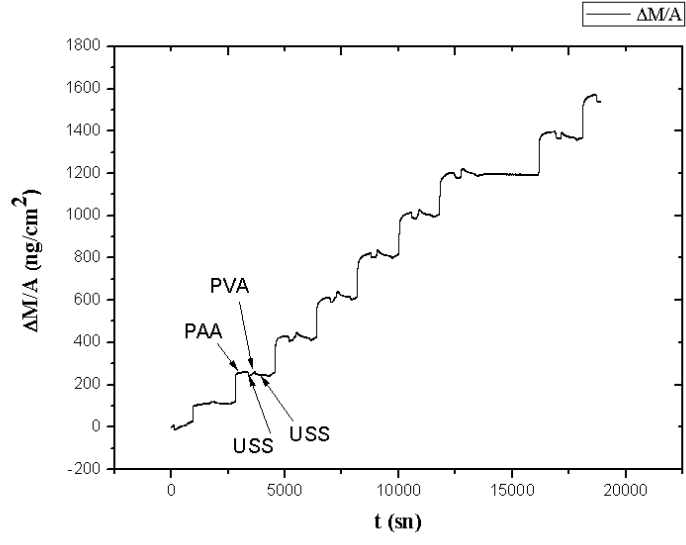
Şekil 4.40: (PVA_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.



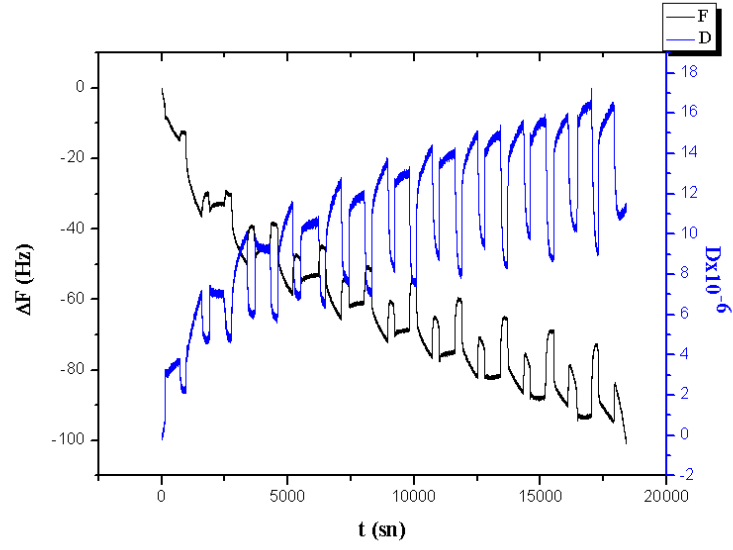
Şekil 4.41: (PVA_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.



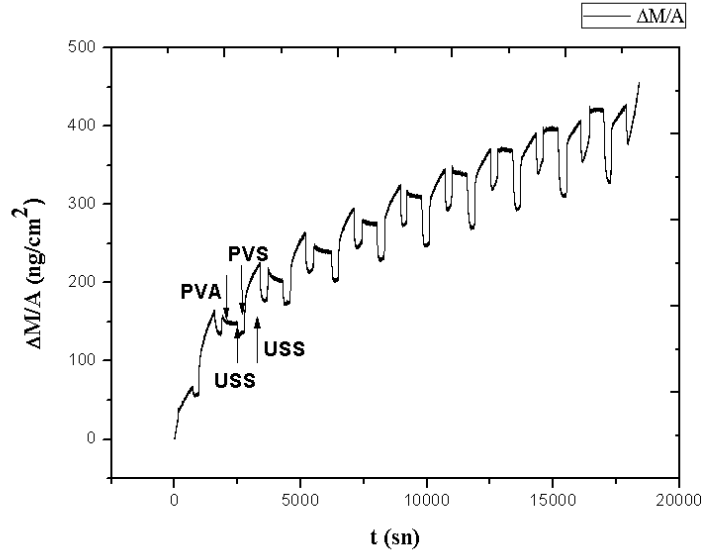
Şekil 4.42: (PVA_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.



Şekil 4.43: $(\text{PVA}_{1.8}/\text{PAA}_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.



Şekil 4.44: $(\text{PVA}_{1.8}/\text{PVS}_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.

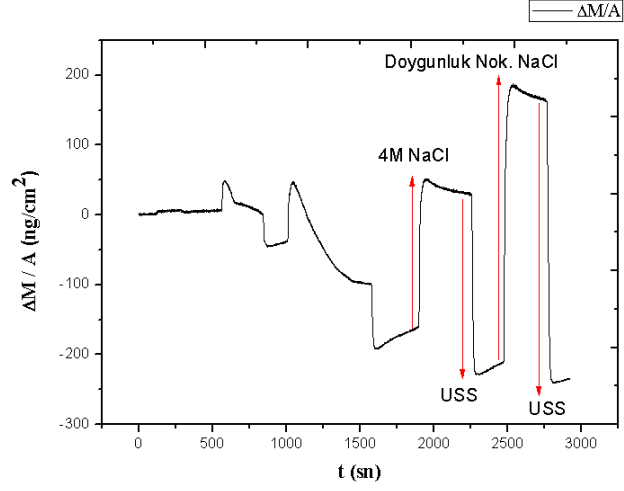


Şekil 4.45: $(PVA_{1.8}/PVS_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

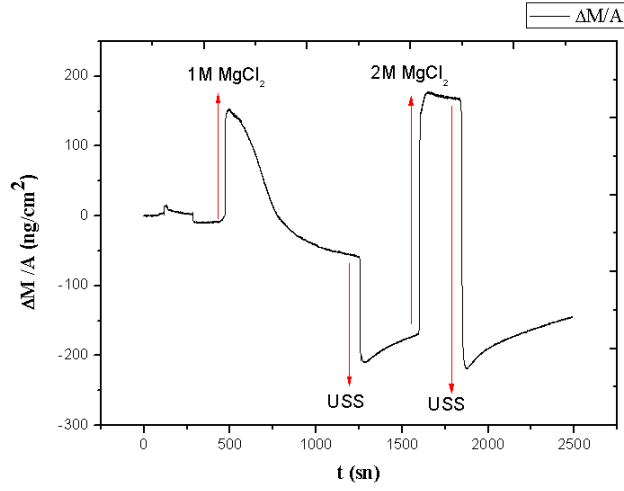
4.2.2.2. *PVA-PSS, PVA-PAA ve PVA-PVS'ten Hazırlanan Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının Kütle Değişimi Grafikleri*

pH=1,8 değerindeki PVA/PSS ten hazırlanan 10 çift tabakalı aktif filmin tuz adsorpsiyonu ve tuzlara karşı dayanımının incelenmesi amacıyla NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyuyla muamele edilerek süreye bağlı kütle değişim grafikleri Şekil 4.46- Şekil 4.48'de gösterilmiştir. Grafiklere göre, PVA/PSS'ten hazırlanan aktif filmin 1 M NaCl ile muamelesi sonrası aktif tabakada kütle düşüşlerinin meydana gelmeye başladığı ve özellikle 4 M NaCl ve doymuş NaCl çözeltilerinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi durumunda QCM-D sensör üzerinde biriken polielektrolit çoklu tabakanın önemli oranda degradasyona uğradığı ve bütünlüğünü kaybettiği belirlenmiştir. QCM-D cihazında yine aynı koşullardaki polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan aktif tabaka üzerinden 1 M ve 2 M konsantrasyonlarındaki MgCl₂ tuzu geçirildiğinde çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği ve özellikle ultra saf su ile yıkama sonrasında yüzeyden ayrılan polielektrolit çoklu tabaka kompleksinin yaklaşık 200 ng/cm² civarında olduğu saptanmıştır. PVA/PSS'ten hazırlanan görece olarak PAH/PSS'e göre dissipasyon sonuçlarından yola çıkılarak görece daha sert olduğu düşünülen PVA/PSS'in NaCl ve MgCl₂ tuzlarında degradasyona uğraması nedeniyle karşılaştırma

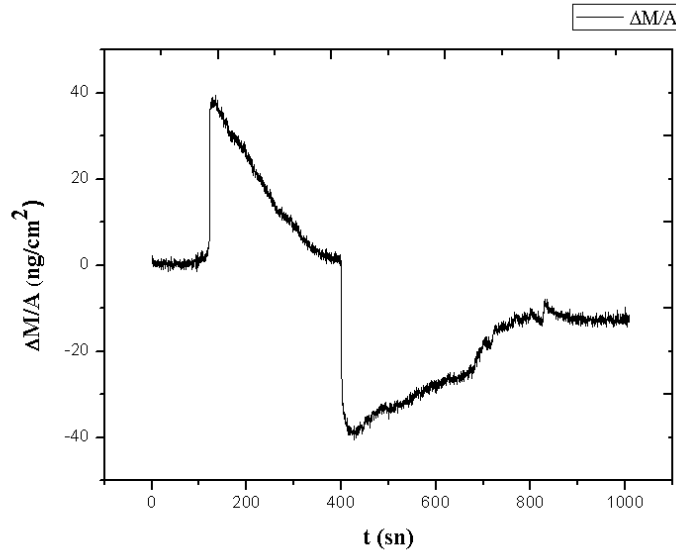
amacıyla sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Bu durumda da aktif tabaka üzerinde tuz çözeltisinin geçirilmeye başlanmasıyla birlikte ve özellikle yıkama sonrasında düşük dahi olsa çoklu tabaka degradasyonu gözlenmiştir.



Şekil 4.46: (PVA_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yüklemesi (NaCl) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.47: (PVA_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yüklemesi (MgCl₂) kütle değişim grafiği.

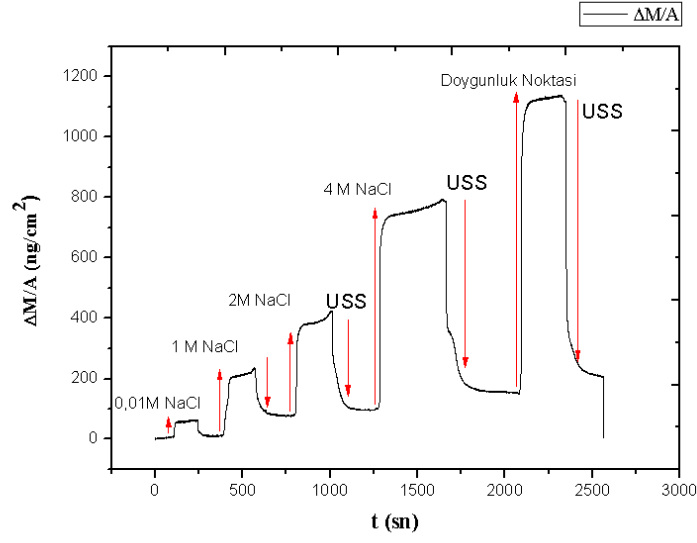


Şekil 4.48: (PVA_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.

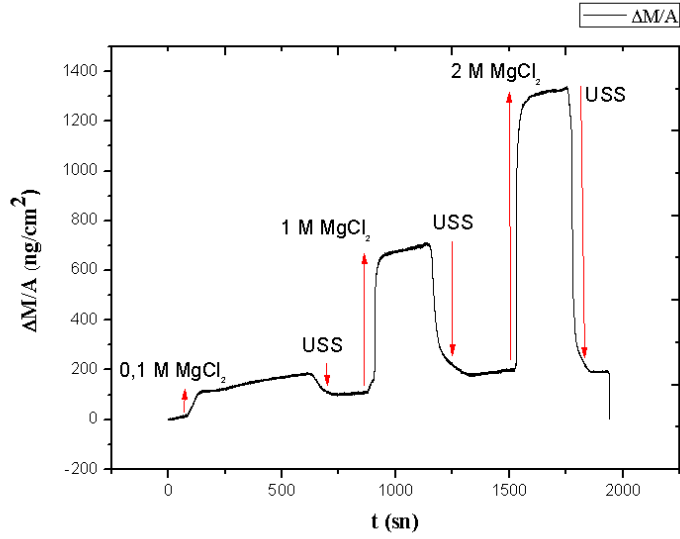
PVA'nın karşısına pH'ı 1,8 olan zayıf polielektrolit PAA kullanımı ile hazırlanan 10 çift tabakalı filmlerin tuz adsorpsiyon ve tuz dayanımı testleri QCM-D cihazı ile gerçekleştirilerek süreye bağlı kütle değişim grafikleri Şekil 4.49-Şekil 4.51 grafiklerinde sunulmuştur. Bu grafiklerde her biri için yeni hazırlanan PVA/PAA aktif tabakası üzerinden sırasıyla NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyunun geçirilmesiyle test edilmiştir. Buna göre, Şekil 4.49 grafiğinden görüleceği üzere 10⁻² M'dan doygunluk noktasındaki NaCl'e kadar tüm tuz çözeltilerinin (PVA_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ filmi üzerinden geçirilen tuzun konsantrasyonuna bağlı olarak lineer bir şekilde adsorplanan kütle miktarında artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte tuz çözeltilerinin aktif tabakadan geçirilmesinin ardından sentetik deniz suyu ile yıkama işlemleri sonucunda aktif tabakada adsorplanan tüm tuzun yapıdan tamamen uzaklaştığı ve hemen hemen tuz yükleme öncesindeki değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bir diğer çalışma da yeni hazırlanan film üzerinden geçirilen MgCl₂ çözeltisi ile de tamamen benzer bir davranış gözlenilmiş olup çoklu tabakalarda herhangi bir degradasyonun meydana gelmediği ve ultra saf su ile yıkama işlemi sonrasında adsorplanan tüm tuzun aktif tabaka yapısından uzaklaştığı tespit edilmiştir. Son olarak, (PVA_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ filmi üzerinden sentetik deniz suyu geçirilmiş ve kısa bir sürede yaklaşık 750 ng/cm² kütle artışı meydana

gelmiştir. Ardından ultra saf su ile yıkama sonrasında adsorplanan sentetik deniz suyu içerisindeki tuzlardan kaynaklanan bu kütle artışının başlangıç seviyesine döndüğü ve aktif tabakada adsorplanan birikimin uzaklaştığı belirlenmiştir. Ayrıca bu örneğin sentetik deniz suyuna karşı çoklu tabaka kararlılığını koruyabildiği de saptanmıştır.

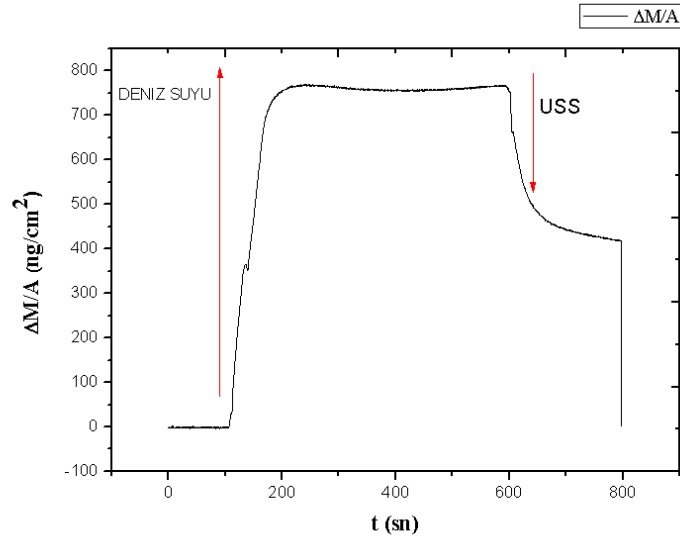
PVA karşısında yük yoğunluğu yüksek bir polielektrolit olan PVS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı filmin NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyu ile muamelesi sonucunda tuz adsorpsiyonları ve tuz çözeltilerine dayanıklılıkları incelenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen tuzla muamele çalışmalarında elde edilen QCM-D grafiklerinden türetilen süreye bağlı birim alan başına kütle değişimleri Şekil 4.52-Şekil 4.54'te gösterilmiştir. Buna göre, 10 çift tabakada PVA/PVS' ten elde edilen aktif tabakanın 10⁻² M- 6 M NaCl arasında kütle değişiminin tuz konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı ve 4M NaCl beslenmesi durumunda yaklaşık 500 ng/cm² kütle artışı olurken doygun konsantrasyonda NaCl çözeltisinin kullanımı ile bu artışın 850 ng/cm² mertebesinde olduğu belirlenmiştir. NaCl konsantrasyonundan bağımsız olarak adsorplanan miktarın ultra saf su ile yıkanması sonucunda aktif tabakadan tamamen uzaklaştığı ve yapı içerisinde 4 M'lık NaCl kullanımına kadar herhangi bir tuz birikiminin olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar PVA/PVS ten hazırlanan filmin suya yıkama sonrasında aktif tabakada birikime neden olan tüm tuzun neredeyse tamamının uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. İlgili aktif tabakanın NaCl çözeltisiyle muamelesiyle doygun konsantrasyonda dahi herhangi bir çok tabaka degradasyonuna uğramadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde MgCl₂ tuzuna karşı PVA ve PVS'ten hazırlanan çok tabakalı aktif filmin 1 M ve 2 M MgCl₂ ile muamelesinde çok hızlı bir şekilde kütle artışının meydana geldiği ve ardından ultra saf su ile yıkama işleminin ardından aktif tabakada biriken tüm kütlenin yapıdan hızlı bir şekilde uzaklaştığı tespit edilmiştir. MgCl₂ ile yapılan denemelerde de NaCl ile muamele işleminde olduğu gibi herhangi bir çok tabaka degradasyonunun meydana gelmediği gözlenmiştir. PVA/PVS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı yapının sentetik deniz suyu ile muamelesi sonrasında tuz adsorpsiyon ve kararlılığı test edilmiştir. Sentetik deniz suyu kullanımında da hızlı bir şekilde kütle artışı meydana gelerek yaklaşık 110 ng/cm² tuz adsorpsiyonunun meydana geldiği belirlenmiştir. Takiben ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda çok tabaka yapısının çok düşük de olsa çok tabaka degradasyonuna uğrayabileceği gözlenmiştir.



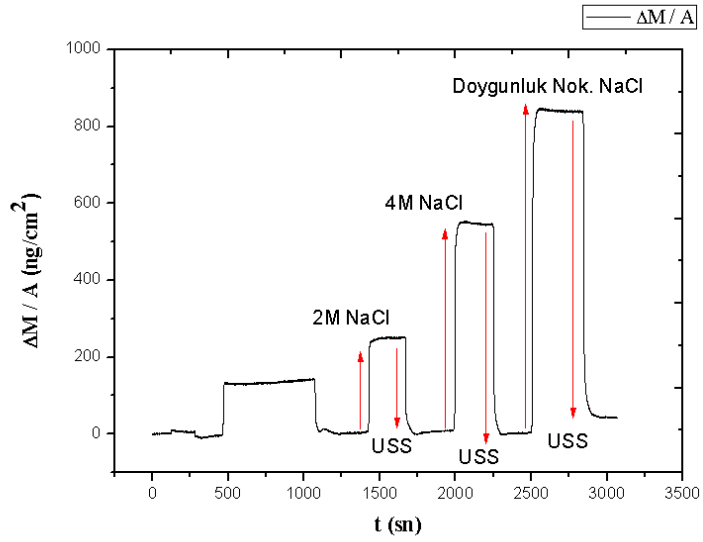
Şekil 4.49: (PVA_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



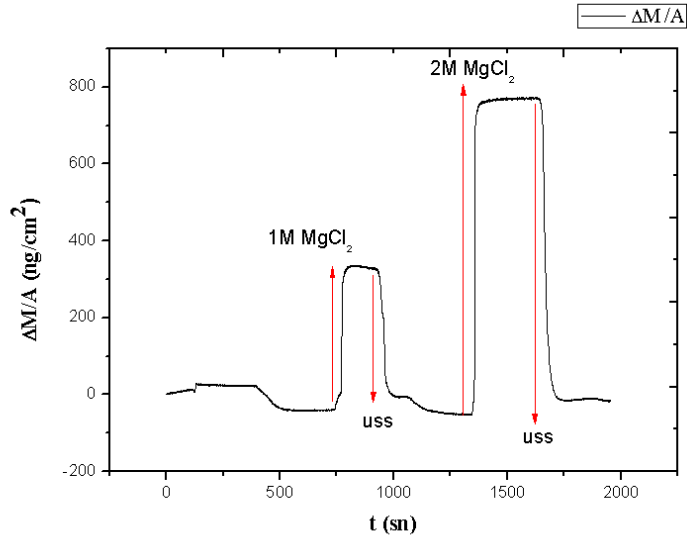
Şekil 4.50: (PVA_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl₂) kütle değişim grafiği.



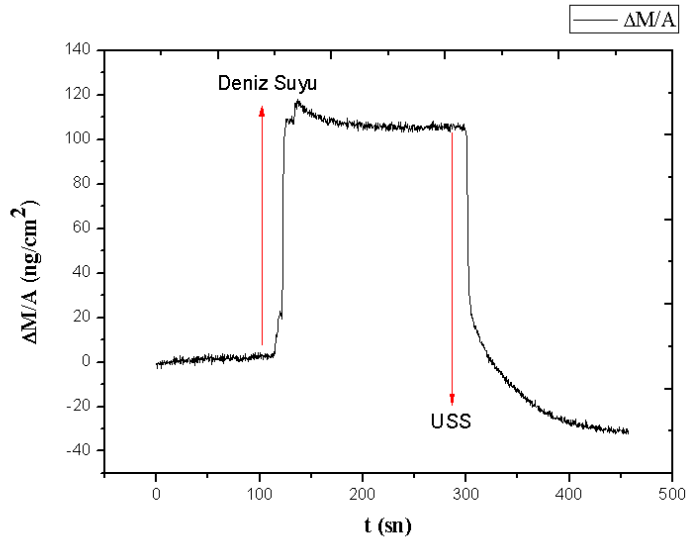
Şekil 4.51: (PVA_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.52: (PVA_{1.8}/PVS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.53: (PVA_{1.8}/PVS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl₂) kütle değişim grafiği.

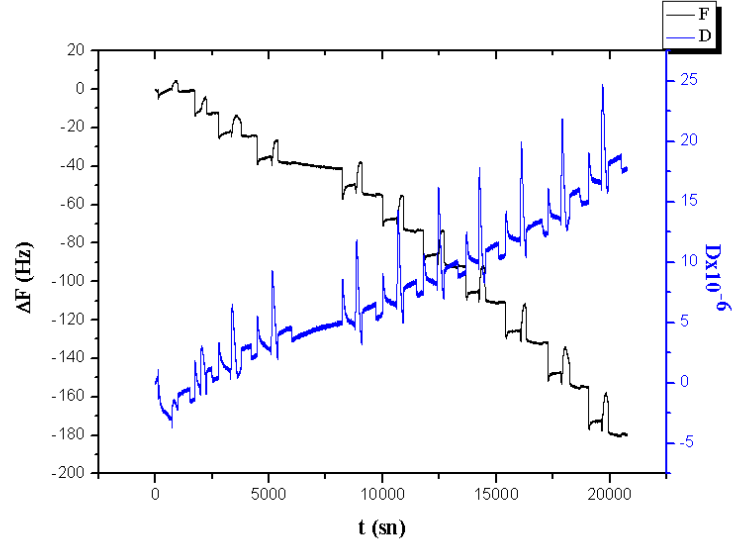


Şekil 4.54: (PVA_{1.8}/PVS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.

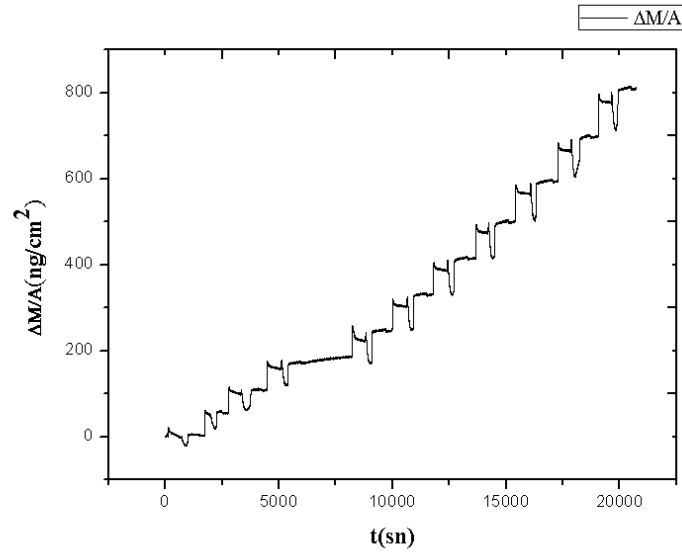
4.2.2.3. *PVA/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesinin Etkisi*

Tez kapsamında polielektrolit komplekslerin oluşumuna önemli oranda etki eden harici tuz ilavesinin tuz adsorpsiyonu ve çok tabakanın tuzla birlikte bozunup bozunmadığının anlaşılması için bir seri denemede PVA çözeltisi içerisine 0,3 M NaCl katılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda negatif yüklü polielektrolit olarak kullanılan PSS in pH değeri 5,5 olarak ayarlanmıştır. Öncelikli olarak hazırlanan aktif tabakanın QCM-D analizi ile frekans ve dissipasyon değişimleri incelenerek Şekil 4.55'te gösterilmiş, süreye bağlı birim alan başına kütle değişimleri ise Şekil 4.56'da sunulmuştur. Buna göre, Şekil 4.55'ten görüleceği üzere, 10 çift tabaka kaplama sonrasında frekans değişimi -179,4 Hz ve buna tekabül eden Sauerbrey denklemiyle hesaplanan birim alan başına kütle değişimi $808,8 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. QCM-D sensörü üzerinde elde edilen bu polielektrolit kompleksin tuz içermeyen PVA/PSS tabakasına göre daha yüksek miktarda adsorplanması polielektrolit çözeltisine harici tuz ilavesinin bir sonucudur. Şöyle ki, harici tuz ilavesine bağlı olarak polielektrolit zincirleri arasındaki yüklerin birbirine etki kuvveti azaldığı için polielektrolitler daha yumağımsı bir hal almakta ve yumağımsı bu halde yüzey üzerinde daha fazla miktarda polielektrolit kompleksin birikmesine neden olmaktadır [14]. Bu ürünün dissipasyon değişimi incelendiğinde yaklaşık $17,5 \times 10^{-6}$ değeri bulunmuş olup tuz içermeyen PVA/PSS örneği ile hemen hemen benzer dissipasyon değerleri gözlenmiştir.

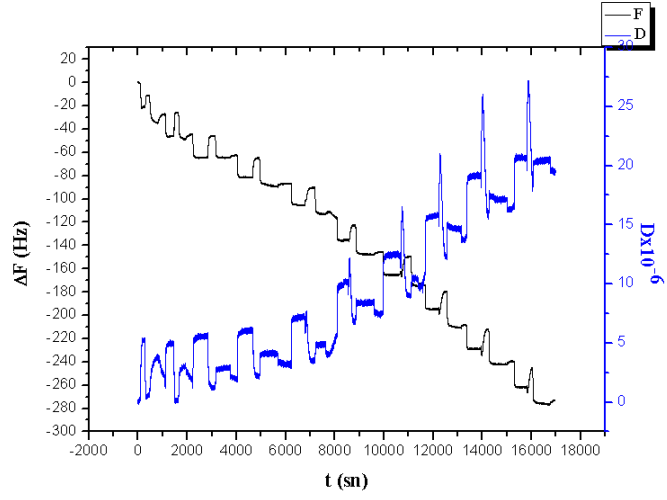
Bir başka çalışmada yine 0,3 M NaCl içeren PVA üzerine pH'ı bu sefer 1,8 olan PSS ile birlikte çok tabakalı filmler oluşturulmuştur. Bu ürün için 10 çift tabaka sonrasında meydana gelen frekans değişimi -276,5 Hz olup buna karşılık gelen birim alan başına kütle değişimi ise $124,8 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. İlgili ürüne ait frekans dissipasyon değişimleri Şekil 4.57 grafiği ve süreye bağlı olarak birim alan başına kütle değişimi Şekil 4.58 grafiğinde gösterilmiştir. Bu ürünün analogu olan pH=5,5'teki PSS'ten hazırlanan ürüne göre pH=1,8 olan PSS'ten hazırlanan filmin yüzeyde daha çok adsorplanmasının nedeni PSS'in pH=1,8'de daha iyi iyonize olmasına bağlı olarak yüzeyde daha fazla miktarda elektrolitin adsorplanmasıyla açıklanabilir. Dissipasyon değişim değeri de yaklaşık 19×10^{-6} seviyesinde olup analog ürünlerle hemen hemen benzer dissipasyon değişim değerleri göstermektedir.



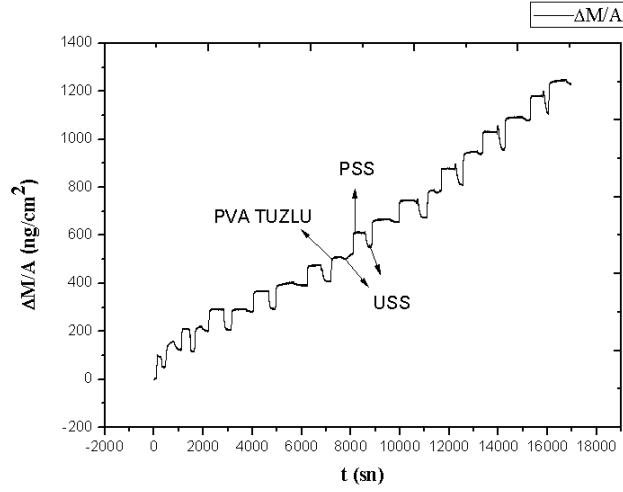
Şekil 4.55: $(PVA_{1.8}/PSS_{5.5})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.



Şekil 4.56: $(PVA_{1.8}/PSS_{5.5})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.



Şekil 4.57: $(PVA_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.

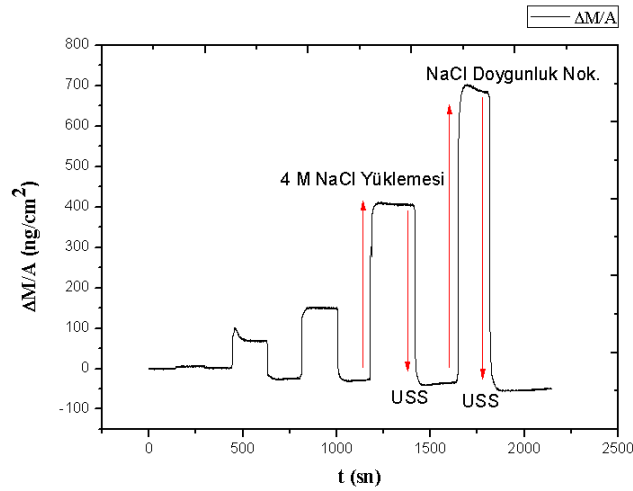


Şekil 4.58: $(PVA_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

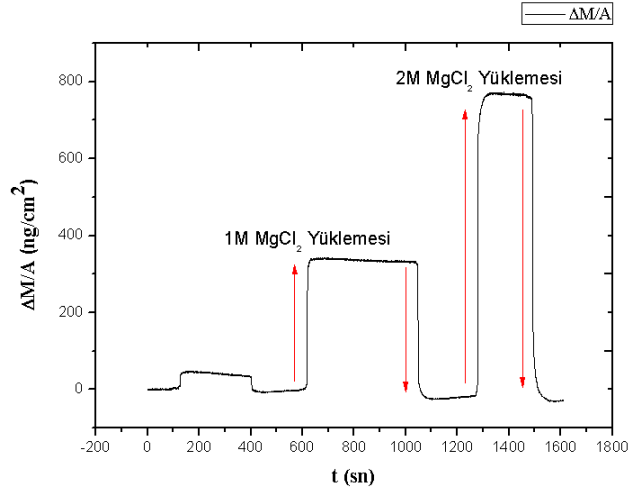
4.2.2.4. PVA/PSS Filmlerine Harici Tuz İlavesiyle Elde Edilen Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının İncelenmesi

Harici tuz ilave edilmiş PVA'nın PSS ile birlikte iki farklı pH'ta (5,5 ve 1,8) hazırlanan 10 çift tabakada (PVA_{1,8}/PSS_{5,5})₁₀ aktif tabakaları NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyu ile muamele edilerek tabakalardaki tuz adsorpsiyonu ve tabakaların tuz çözeltilerine dayanımları incelenmiştir. Her bir tuzla muamele öncesinde 10 çift tabakalı ilgili polielektrolit film QCM-D sensörü üzerine hazırlanmış daha sonra tuz çözeltileri bu örnek üzerinden geçirilmiştir. 0,3 M NaCl içeren PVA'nın PSS ile birlikte 10 çift tabaka filmine yukarıda belirtilen tuzlarla muamelesi sonucunda filmin tuz adsorpsiyon ve tuz çözeltilisine dayanımı için QCM-D grafikleri Şekil 4.59-Şekil 4.61'de gösterilmiştir. pH=5,5 değerinde olan PSS ve pH'ı 1,8 olan aynı zamanda 0,3 M NaCl içeren PVA'dan hazırlanan 10 çift tabakalı LbL filmin 1, 2, 4 M, doymuş (6 M) konsantrasyonda NaCl çözeltisi ile muamelesi sonrasında aktif film üzerinde tuz yüklemesinin son derece hızlı bir şekilde geliştiği ve tuz konsantrasyonuna bağlı olarak bu değerlerin belirgin biçimde geliştiği saptanmıştır. Örneğin; 4 M NaCl ile muamele sonrasında birim alan başına yaklaşık 400 ng tuz birikirken kullanılan NaCl çözeltisinin doymuş olması durumunda bu değerlerin 650 ng/cm² değerine ulaştığı gözlenmiştir. Şekil 4.59'dan görüleceği üzere tuz yüklemesi sonrasında kısa bir sürede dengeye gelen yüklenmiş tuz miktarı ultra saf su ile yıkama sonrasında hızlı bir şekilde aktif tabakadan ayrılmaktadır ve başlangıçtaki kütleye dönmektedir. Bu durum su ile yıkama sonrasında aktif tabaka içerisinde yer alan tuzların yıkama sonrasında tamamen uzaklaşabildiğini göstermektedir. Burada diğer üstünde durulabilecek husus, 6 M'lık doymuş NaCl çözeltisi kullanımı dışında hemen hemen hiçbir çok tabaka degradasyonu gözlenmezken, bu konsantrasyonun ötesinde NaCl çözeltisinin çok tabaka degradasyonuna düşük oranda neden olduğu belirlenmiştir. Tuz olarak MgCl₂ kullanılması durumunda daha önce NaCl ile muamele edilen aktif tabakanın davranışına benzer şekilde 1M ve 2 M'lık MgCl₂ yüklemesi sonucunda hemen hemen hiç çok tabaka degradasyonu gözlenmemiştir. Benzer şekilde MgCl₂ çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak aktif tabakaya biriken tuz miktarı artmış ve 2 M MgCl₂ kullanılması durumunda aktif tabakanın birim alanı başına 750 ng tuz birikiminin meydana geldiği saptanmıştır. Ancak ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda bu tuzun neredeyse tamamının yüzeyden ayrıldığı tespit edilmiştir. Son

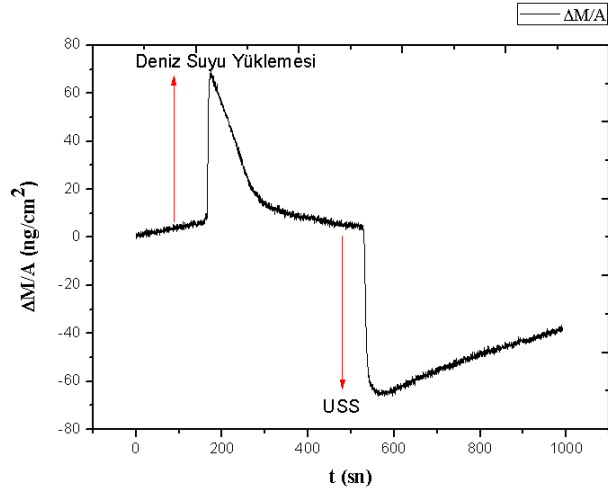
olarak, bu örneğe sentetik deniz suyu yüklemesi yapıldığında ilginç bir şekilde önce oldukça hızlıca kütle birikimi meydana gelmiş ve 70 ng/cm^2 kütle değerine ulaşılmış, takiben tuz yüklemesinin dengeye gelmesi beklenirken biriken tuz miktarının giderek düşmeye başladığı ve 10 ng/cm^2 'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Sonrasında ultra saf su ile yıkama yapıldığında çok tabaka degradasyonuna atfedilen kütlede kayıp gözlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla PSS'in pH değeri 1,8'e düşürülmüş ve bu çözeltiden hazırlanan filmin farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisi geçirilerek tuz birikimi ve tuza karşı kararlılığı incelenmiştir. Elde edilen QCM-D sonuçlarından türetilen birim alan başına kütle birikim grafiği Şekil 4.62'de gösterilmiştir. Buna göre, artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak aktif tabakada biriken kütle birikimi neredeyse belirgin bir şekilde artmıştır. Örneğin; söz konusu aktif tabakanın 2 M'lık NaCl çözeltisi ile muamelesi durumunda aktif tabakadaki birikim 200 ng/cm^2 iken doymun NaCl çözeltisinde bu değer cm^2 alan başına 850 ng 'a yükselmiştir. Bu durum beklenen bir durum olup tuz konsantrasyonundan bağımsız olarak her örneğin ultra saf su ile yıkama sonrasında kütle artışına neden olan birikimin tamamen uzaklaştırıldığı saptanmıştır. Son olarak, bu işlemler sonucunda ilgili üründe herhangi birçok tabaka dekompozisyonu gözlenmemiştir.



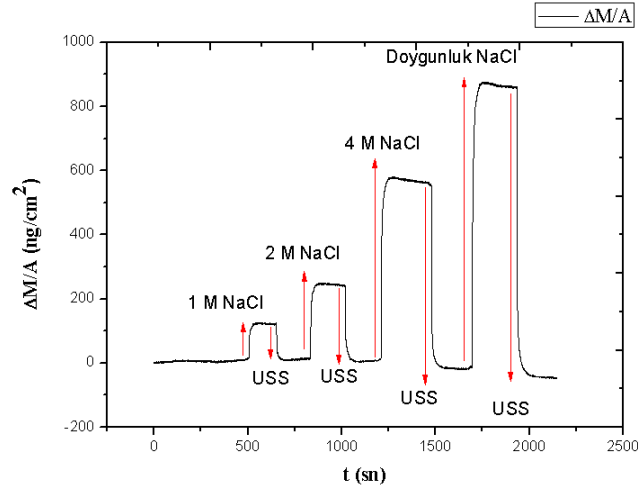
Şekil 4.59: $(\text{PVA}_{1.8}/\text{PSS}_{5.5})_{10}/\text{NaCl}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (NaCl) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.60: $(\text{PVA}_{1.8}/\text{PSS}_{5.5})_{10}/\text{NaCl}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl_2) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.61: $(\text{PVA}_{1.8}/\text{PSS}_{5.5})_{10}/\text{NaCl}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.62: $(PVA_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme ($NaCl$) kütle değişim grafiği.

Uzun Süreli Tuz Dayanım Testleri

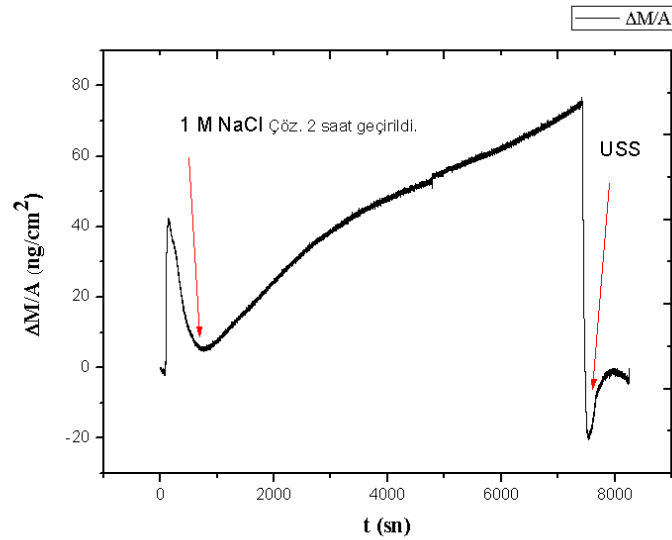
Hazırlanan LbL çok tabakalı aktif filmlerin QCM-D sensörü üzerinde geliştirilmesi ardından kısa süreli tuz adsorpsiyon ve tuz çözeltilerine dayanıklılık testleri önceki bölümlerde anlatılmıştı. Elde edilen, özellikle hazırlanan aktif tabakaların ince film kompozit membranlarda bir membran destek üzerinde ayırıcı tabaka olarak kullanılması düşünülen ve bu membranların da deniz suyunun tuzsuzlaştırılması veya atık su arıtımı gibi uygulamalarda değerlendirileceği düşünüldüğünde geliştirilen çoklu tabakaların uzun süreli olarak tuz çözeltilerine maruz bırakılarak davranışlarının incelenmesi önem taşımaktadır. Bu kapsamda, katyonik polielektrolit olarak PVA esaslı ürünlerin uzun süreli tuz adsorpsiyon ve tuz dayanımı incelenmiştir. $(PVA_{1.8}/PAA_{1.8})_{10}$ örneğinin farklı tuzlara ($NaCl$, $MgCl_2$ ve sentetik deniz suyu) 2 saat boyunca maruz bırakılarak tuz adsorpsiyonu ve tuz dayanımları incelenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen QCM-D sonuçları Şekil 4.63-Şekil 4.65'te sunulmuştur. Buna göre, Şekil 4.63'ten görüleceği üzere 1 M'lık $NaCl$ çözeltisinin aktif tabakadan geçirilmesi durumunda ilgili tuzun aktif tabakaya adsorpsiyonu belli bir hızda olmuş ve 2 saat sonunda yaklaşık 70 ng/cm^2 birikim meydana gelmiştir. Takiben ultra saf su ile aktif tabakanın yıkanması sonucunda adsorplanan kütlenin aktif tabaka yapısından uzaklaştığı ve hatta az miktarda çok tabaka degradasyonuna başladığı tespit edilmiştir. Aynı örnek aynı yapıda ancak QCM-D

sensörü üzerinde yeni hazırlanan örnek üzerinde 1 M $MgCl_2$ çözeltisi 2 saat boyunca geçirilmiş ve ilgili grafik Şekil 4.65'te gösterilmiştir. Buna göre, tuz geçişi ile birlikte aktif tabaka üzerinde kütle birikimi meydana gelmiş ve yaklaşık 16,7 dk sonunda adsorpsiyon özelliğinin yavaşlamaya başladığı ve 2 saat sonrasında aktif tabakada yaklaşık 1800 ng/cm^2 birikim olduğu belirlenmiştir. 2 saat sonunda aktif tabaka üzerinden ultra saf su geçirilmeye başlandığında kısa süreli tuzla muamele çalışmalarının aksine aktif tabakada adsorplanan tuzun tamamının değil ancak yaklaşık 600 ng'lık bir kısmının uzaklaştığı ve yapıda biriken tuzun kütlece 2/3'lük bir kısmının uzaklaştırılmadığı tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada sentetik deniz suyunun 2 saat boyunca $(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ filmi üzerinden geçirilmesiyle önce hızlı bir şekilde aktif tabaka adsorpsiyon olmuş, daha sonra dengeye gelecek şekilde kütle birikimi yavaşlamış ve 2 saat sonunda aktif tabaka üzerinde yaklaşık 700 ng/cm^2 birikim meydana gelmiştir. Takiben ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda 580 ng/cm^2 kütle aktif tabaka içerisinde kalmıştır. Özellikle bu ürün için $MgCl_2$ ve sentetik deniz suyu ile muamele sonrasında yıkanan ürünlerde aktif tabakada artış şeklinde belirlenen tuz miktarının giderilememesi önemli bir sonuç göstergesidir. Şöyle ki eğer uzun süreli olarak bu tür tuzlar polielektrolit kompleksle birlikte temasta bulunursa fiziksel adsorpsiyondan daha ziyade kimyasal bir adsorpsiyonun meydana geldiği ve bu nedenle sadece ultra saf su ile yıkama işlemiyle aktif tabaka içerisinde yer alan kütlelerin tam olarak uzaklaştırılmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Diğer bir çalışmada 12 saat süresince sentetik deniz suyu ile muamele edilecek $(PVA_{1,8}/PVS_{1,8})_{10}$ ürünü tuz adsorpsiyon ve tuz dayanım grafikleri QCM-D sonuçlarından türetilerek Şekil 4.66 grafiğinde sunulmuştur. $(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ filmini 2 saat boyunca deniz suyuyla muamele edildiği çalışmada elde edilen sonucun aksine $(PVA_{1,8}/PVS_{1,8})_{10}$ filmi üzerinden 12 saat boyunca sentetik deniz suyu geçirilmesiyle ilk etapta tuz adsorpsiyonunun çok hızlı bir şekilde geliştiği ve 12 saat sonunda yaklaşık 80 ng/cm^2 değerine ulaştığı, akabinde ultra saf su ile aktif tabakanın yıkanması durumunda sensör üzerindeki aktif tabakanın içerdiği adsorplanan tuzun tamamen yapıdan uzaklaştığı ve neredeyse hiçbir çok tabaka bozunmasına uğramadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.66 ve Şekil 4.67 grafiği karşılaştırıldığında çok önemli iki sonuç karşımıza çıkmaktadır.

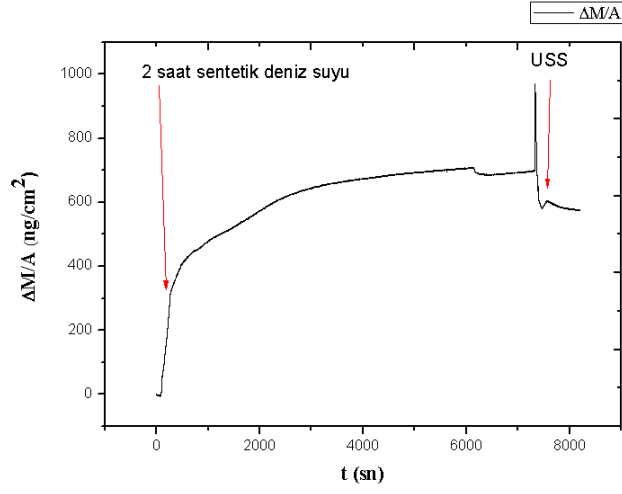
Bunlar;

1) Kullanılan polielektrolit tipine bağı olarak uzun süreli dahi olsa daha düşük miktarda aktif tabaka üzerinde tuz birikimi meydana gelebilmektedir. Örneğin; $(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ aktif tabakasının 2 saat süresince sentetik deniz suyu ile muamelesi durumunda yaklaşık 700 ng/cm^2 tuz birikimi meydana gelirken $(PVA_{1,8}/PVS_{1,8})_{10}$ ürünü için bu değer 12 saat sonunda 80 ng/cm^2 olarak gerçekleşmiştir.

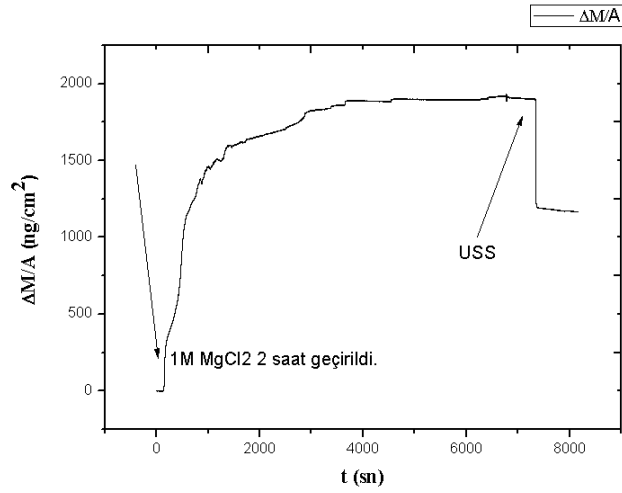
$(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ şeklindeki aktif tabakada PAA'nın yumağımsı yapı nedeniyle kullanılan tuzun çok daha kolay olarak aktif tabakanın yüzeyi ve içerisine difüzlenebildiği ancak $(PVA/PSS)_{10}$ filmi gibi yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitlerden hazırlanan daha zincirsel yapı (rigit rod) ürünlerde ise adsorpsiyonun göreceli olarak daha zor olduğu gözlenmiştir [14].



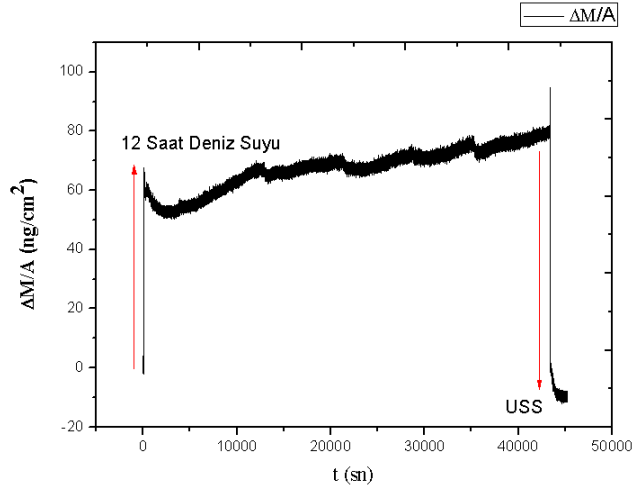
Şekil 4.63: $(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yüklemesi (NaCl) kütle değişim grafiği.



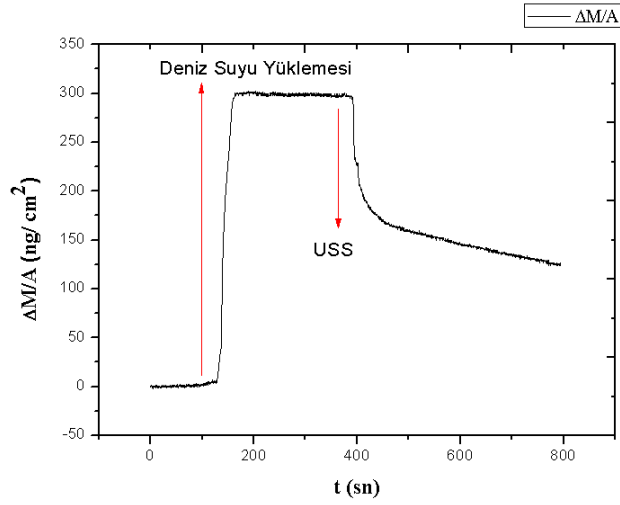
Şekil 4.64: $(PVA_{1.8}/PAA_{1.8})_{10}$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.



Şekil 4.65: $(PVA_{1.8}/PAA_{1.8})_{10}/NaCl$ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme ($MgCl_2$) kütle değişim grafiği.



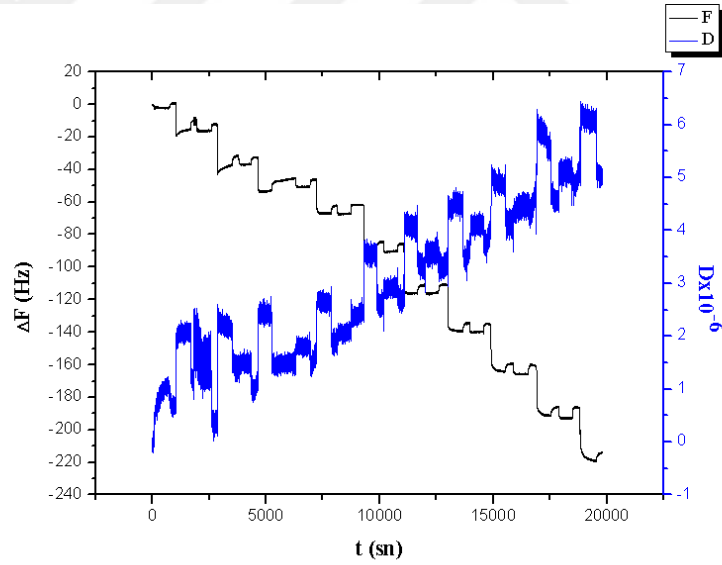
Şekil 4.66: (PVA_{1.8}/PVS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.



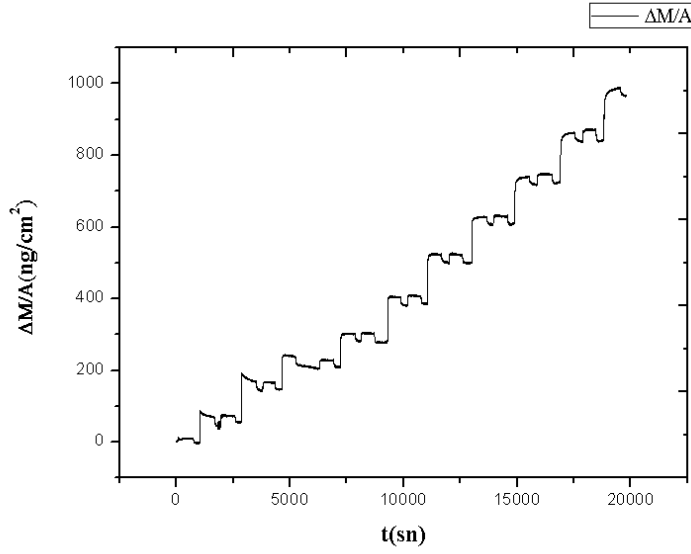
Şekil 4.67: (PVA_{1.8}/PAA_{1.8})₁₀/NaCl polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (sentetik deniz suyu) kütle değişim grafiği.

4.2.2.5. PEI-PSS'ten Hazırlanan Aktif Tabaka Oluşumunun Frekans Dissipasyon ve Kütle Değişimi Grafikleri

En yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitlerden biri olan PEI'den hazırlanacak LbL çok tabakalı aktif filmlerin QCM-D analizi sonucunda frekans ve dissipasyon değişimleri Şekil 4.68 grafiği ve süreye bağlı kütle değişim grafiği Şekil 4.69 grafiğinde sunulmuştur. Buna göre, pH=1,8 olan PEI ve PSS'ten hazırlanan 10 tabakalı filmin frekans değişimi yaklaşık -214 Hz iken bu frekans değişimine karşılık gelen birim alan başına kütle değişimi $965,3 \text{ ng/cm}^2$ olduğu tespit edilmiştir. Bu ürünün Şekil 4.68 grafiğinde gözlemlenen dissipasyon değeri 5×10^{-6} seviyesinde olup hazırlanan filmin oldukça sert ve düzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum biraz önce de ifade edildiği gibi PEI kullanımı durumunda oldukça yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak daha düzlemsel ve sert yapıları oluşturma eğilimi ve kabiliyetinden ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.68: (PEI_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın frekans-dissipasyon grafiği.

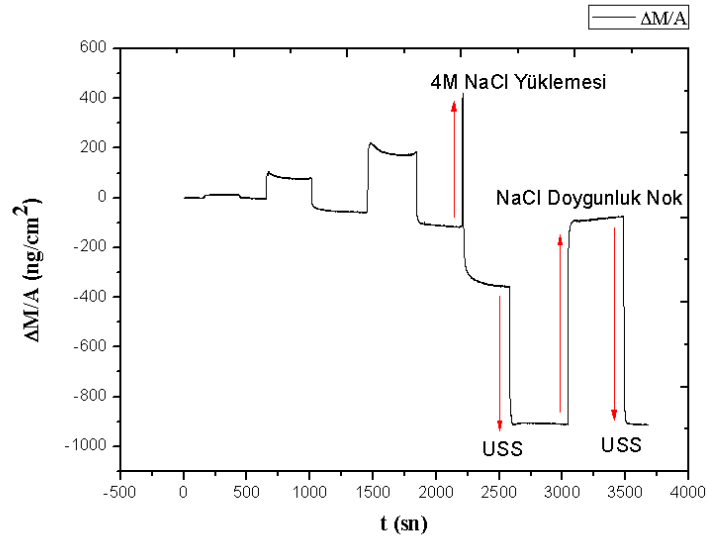


Şekil 4.69: (PEI_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın kütle değişim grafiği.

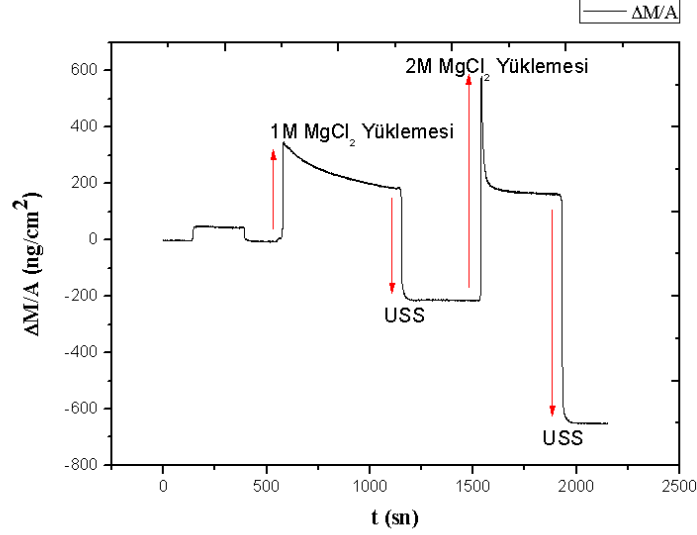
4.2.2.6. PEI/PSS'ten Hazırlanan Aktif Tabakanın Tuz Adsorpsiyonu ve Tuz Dayanımının Kütle Değişimi Grafikleri

PEI'in asidik koşullarda çözünmesi nedeniyle PEI de dahil kullanılan tüm polielektrolitlerin pH değeri 1,8 olarak ayarlanmıştır. Bu koşullarda QCM-D sensörü üzerinde 10 çift tabakalı olarak hazırlanan ürünlere NaCl ve MgCl₂ beslemeleri yapılarak süreye bağlı olarak kütle değişimleri QCM-D grafiklerinden türetilmiş ve Şekil 4.70 ve Şekil 4.71'de gösterilmiştir. Buna göre, 1M NaCl çözeltisinin aktif tabaka üzerine beslenmesi durumunda hızlı bir kütle birikimi olmuş (yaklaşık 50 ng/cm²) ardından ultra saf su ile yıkama işlemi sonunda hemen hemen başlangıç noktasında geri dönmüştür. 2 M'lık NaCl çözeltisi ile muamelesi durumunda aktif tabaka üzerinde yaklaşık 150 ng/cm² kütle artışı meydana gelmiş ve ultra saf su ile yıkama işleminin ardından aktif tabakanın düşük de olsa kütle kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. Bunun üzerine 4 M'lık NaCl ve doymuş NaCl çözeltisi yüklemesi yapıldığında ürünün veya aktif tabakanın tamamen bozunduğu ve 4 M konsantrasyonun ötesinde tuza dayanıksız olduğu gözlenmiştir. Tuz olarak MgCl₂ kullanılması durumunda da bu ürün için Şekil 4.71'de gösterilen MgCl₂ yüklemesi için de benzer sonuç elde edilmiş olup 1 M

MgCl₂ yüklemesi sonrasında önce adsorplanan kütlede hızlı bir artış meydana gelmiş ardından ultra saf su geçirilmesiyle birlikte çoklu tabakanın bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Özellikle 2 M MgCl₂ ile aktif tabakanın muamelesi sonrasında aktif tabakanın büyük oranda çok tabaka degradasyonuna uğradığı tespit edilmiştir. Aslında sert bir yapıya sahip olan PEI/PSS'ten oluşan LbL çok tabakalı yapının özellikle tuz ilaveleriyle birlikte pH değişimi ve PEI'in asidik koşullar dışında diprotonize olması nedeniyle çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.70: (PEI_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yüklemesi (NaCl) kütle değişim grafiği.

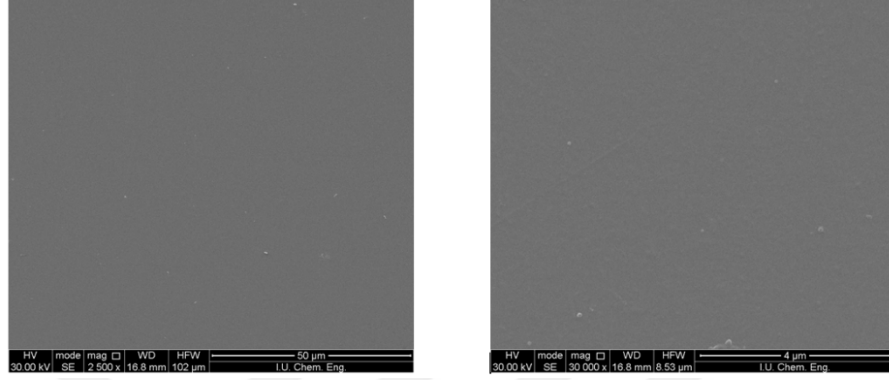


Şekil 4.71: (PEI_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀ polielektrolit çifti ile oluşturulan aktif tabakanın tuz yükleme (MgCl₂) kütle değişim grafiği.

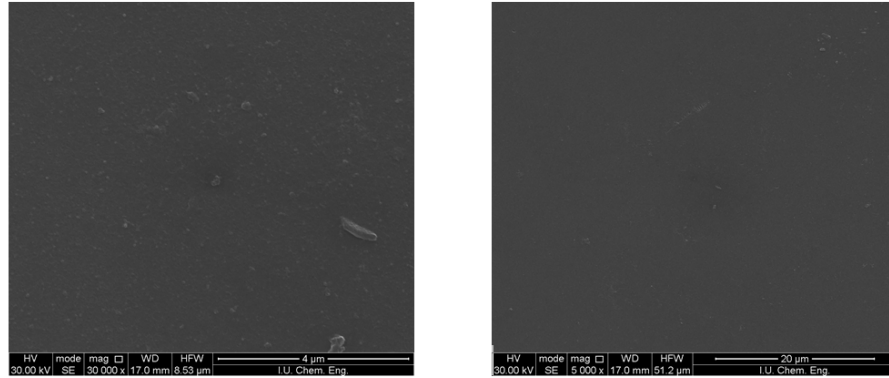
4.3. SEM ÖLÇÜMLERİ

Tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı ince filmlerin SEM analizleri gerçekleştirilerek Şekil 4.73-Şekil 4.79'larda verilmiştir. Bu analizlerde cam destek üzerine geliştirilen LbL çok tabakalı filmler kadar ticari NF-90 ve NF-270 kodlu ürünler üzerine geliştirilen çok tabakalı filmlerin de SEM görüntüleri incelenmiştir. Öncelikli olarak cam üzerine geliştirilen LbL filmlerin morfolojik özelliklerine değinilecek olursa karşılaştırma sağlamamız amacıyla ilk aşamada üzerine kaplama yapılan UV Suprasil camın SEM fotoğrafı farklı büyütme oranlarında (2500x ve 30000x) çekilerek Şekil 4.72'de gösterilmiştir. Bu resimlerde kimyasal yöntemle yüzeyi modifiye edilmiş camın gözeneksiz ve düz olduğu gözlenmektedir. Sadece 30000x büyütme ile bakıldığında cam yüzeyinde küçük bazı noktaların bulunduğu, cam yüzeyinde daha önce kaplama yapılan ürünlerden kalmış olabileceği düşünülmektedir. Bu cam yüzeyi üzerine (PAH_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀ filmi kaplandığında elde edilen yüzeyin resmi Şekil 4.73'te sunulmuştur. Sırasıyla 5000x ve 30000x olacak şekilde sunulan bu resimlerde yüzeyin görece olarak düzgün ve bazı ufak parçacıklar dışında homojen yapıda olduğu

görülmektedir. Resmin yakınlaştırma oranı arttırıldığında film yüzeyinde irili ufaklı bir takım oluşumların yer aldığı ancak herhangi bir delik ya da gözenegin bulunmadığı tespit edilmiştir. Film içinde gözlenen bu oluşumların polielektrolitlerin elektrostatik etkileşimi ile hazırlanan LbL yapı içerisindeki kompleksler olduğu düşünülmektedir.



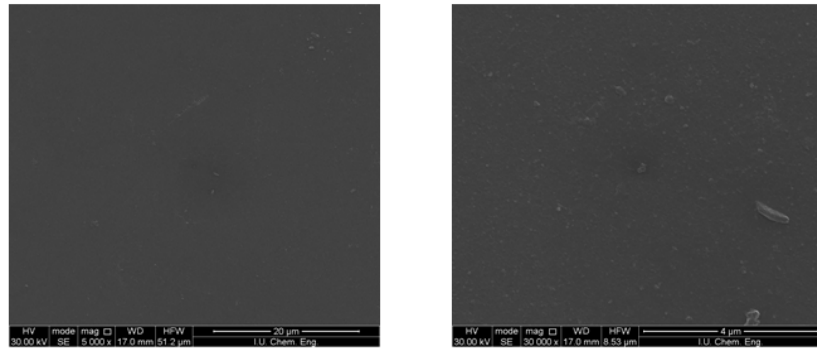
Şekil 4.72: UV Suprasil camın 2500x ve 30000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.



Şekil 4.73: UV Suprasil cam destek üzerine $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmi kaplandığında elde edilen yüzeyin SEM görüntüsü.

$(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ örneği ile karşılaştırma amacıyla tuz içeren polielektrolitten hazırlanan $(PAH/PSS)_{10}/NaCl$ örneğinin SEM fotoğrafları alınmış ve Şekil 4.74'te gösterilmiştir. Her iki resimde de $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine göre yüzeydeki oluşumların çok daha net ve belirgin olarak meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu kapsamda, resimler detaylıca

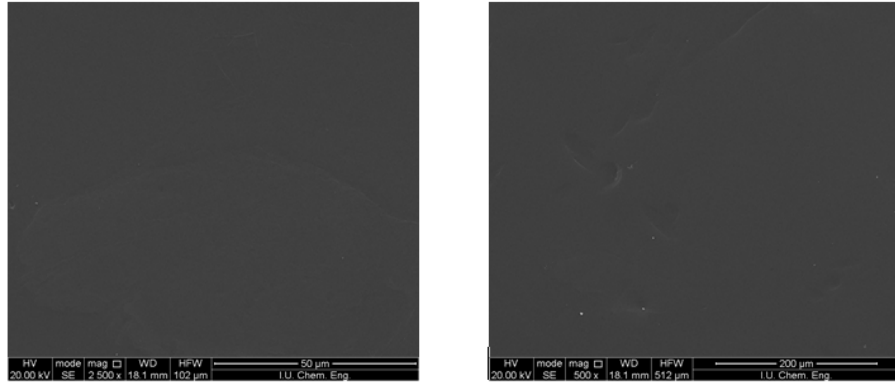
incelendiğinde yüzeyin gözeneksiz olduğu ve beraberinde farklı katı oluşumlarının net biçimde gözleendiği tespit edilmiştir. Bu oluşumların yukarıda da belirtildiği gibi polielektrolitlerin iyonik etkileşimi sonucunda meydana getirdiği polielektrolit kompleksten olduğu düşünülmektedir. Bu konudaki daha önceki raporlarda yer alan sonuçlarda elde edilen yorumu destekler niteliktedir [13]. $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ örneğinde bu oluşumların daha net şekilde gözlenmesinin ana nedeninin harici tuz ilavesine bağlı olarak daha yumağımsı yapılı polielektrolit komplekslerin meydana gelmesi onların da yüzeyde daha büyük şebekeleri oluşturmasıyla açıklanır [14].



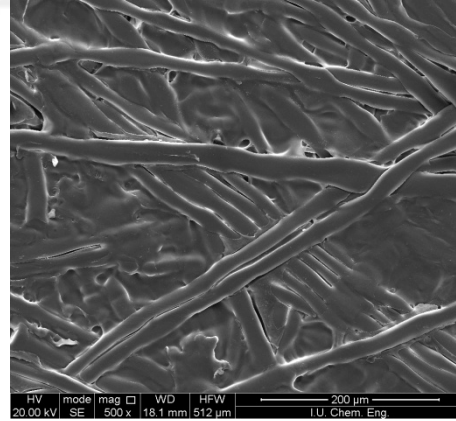
Şekil 4.74: UV Suprasil cam destek üzerine $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ filmi kaplandığında elde edilen yüzeyin SEM görüntüsü.

Bir diğer seri çalışmada da hazırlanan aktif tabakaların arıtım amaçlı membran uygulamaları alanında kullanımı düşünüldüğünde NF-90 ve NF-270 ticari membranlarının üzerine kaplanarak hazırlanan oluşumların SEM analizleri gerçekleştirilerek ilgili fotoğraflar Şekil 4.79-Şekil 4.81’lerde verilmiştir. Bu kapsamda, ilk etapta, ticari olarak temin edilen NF-90 ve NF-270 kodlu ürünlerin yüzey fotoğrafları alınmış ve Şekil 4.75’te gösterilmiştir. Bu resimlerde ticari örneğin aktif tabaka yapısının homojen ve deliksiz yapıda olduğu görülmektedir. Bu ürünlerin diğer yüzeyinin SEM analizi çekildiğinde de yüzeyinde önemli bir katman olmadığı ve ürüne destek veren elyaflar net bir şekilde gözükmemektedir (Şekil 4.76). Bu ticari örneklerin aynı zamanda kesitten fotoğrafları da alınmıştır. Şekil 4.77’ de görüleceği üzere ürünün kesitinde elyaf şeklindeki bir destek üzerinde gözeneksiz (yoğun) bir aktif tabakanın yer aldığı görülmüştür. Bu gözeneksiz yapının NF-90 membranı üzerinde nanofiltrasyon amacıyla kullanılan poliamid yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer yapı

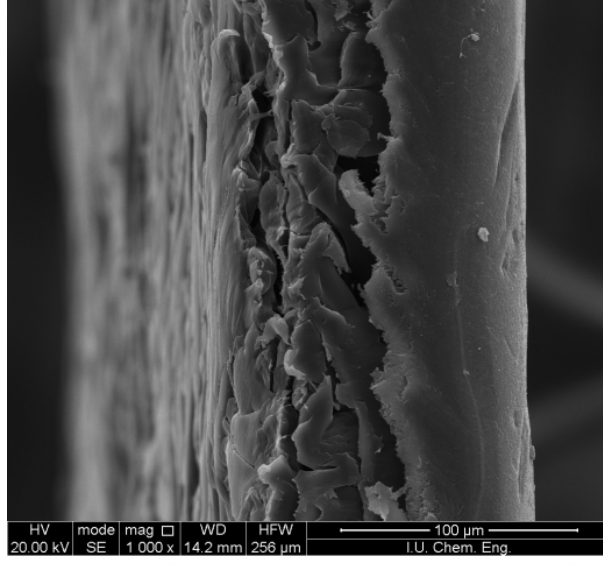
NF-270 ticari ürünü için de gözlenmiş olup Şekil 4.78 fotoğrafında gösterilmiştir. Ticari bu ürünlere ait SEM fotoğraflarından yapılabilecek bir başka çıkarım da aktif tabakanın desteğin sadece bir tarafına yapıldığı diğer tarafında ise bulunmadığı şeklindedir. Bu destekler üzerine, $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ filmini NF-90 aktif tabakası üzerine kaplaması yapılarak elde edilen resimler Şekil 4.79'da gösterilmiştir. Buna göre poliamid aktif tabakası üzerinde yeni bir katmanın oluştuğu ancak bu katmanın içerisinde çözünmez polielektrolit komplekslere atfedilen birtakım katı oluşumları gözlenmiştir.



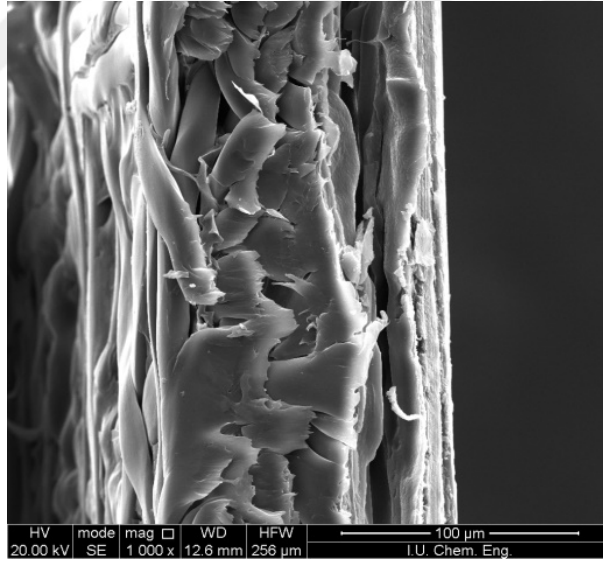
Şekil 4.75: NF-90 ve NF-270 kodlu ürünlerin SEM fotoğrafları.



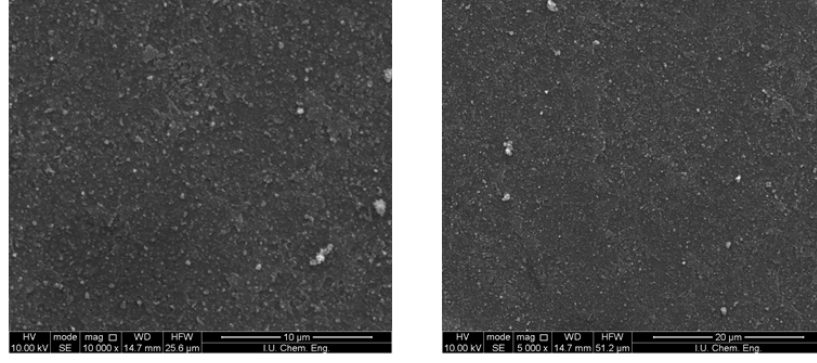
Şekil 4.76: NF-90 kodlu ürüne destek veren elyafın SEM görüntüsü.



Şekil 4.77: NF-90 kodlu ürünün kesit SEM görüntüsü.

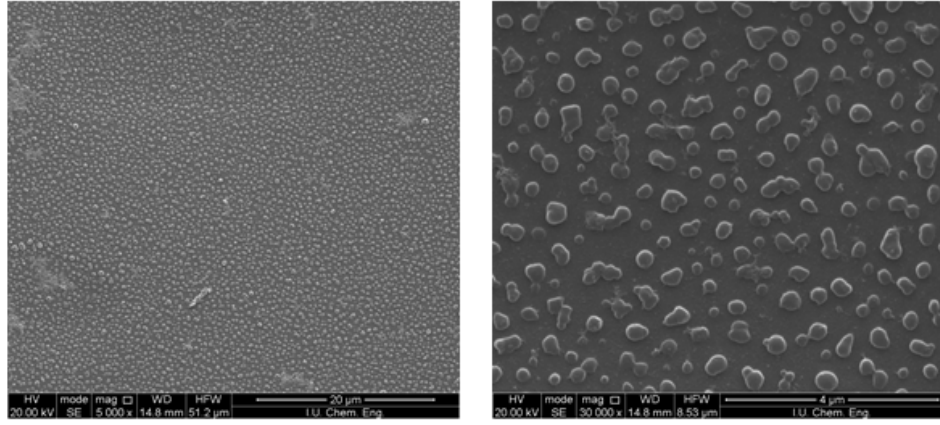


Şekil 4.78: NF-90 kodlu ürünün kesit SEM görüntüsü.

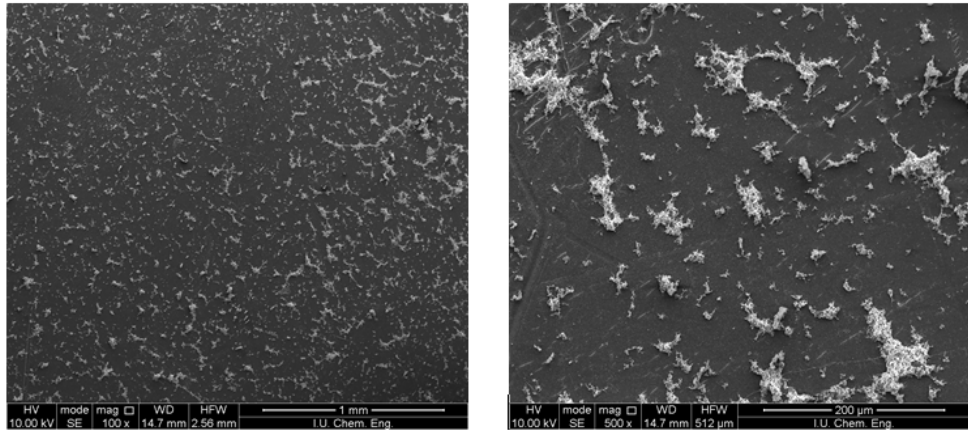


Şekil 4.79: NF-90 ürünü üzerine oluşturulan (PAH_{1,8}-PAA_{1,8}) aktif filminin yüzeyden SEM görüntüsü.

NF-270 üzerine gerçekleştirilen (PAH/PSS)₁₀/NaCl ürününün yüzey morfolojisinin de oldukça ilginç olduğu şekillerden görülmekte, ilgili resimler Şekil 4.80’de sırasıyla 5000x ve 10000x büyütme ile gösterilmiştir. Buna göre NF-270 kodlu ticari ürünün yüzeyinde homojene yakın biçimde dağılmış farklı boyutlarda katı oluşumların yer aldığı görülmektedir. Hatta resim biraz büyütülerek 30000x’te bu partiküller arası çeşitli fiziksel köprülerin bulunduğu da gözlenmiştir. Bu durumun polielektrolit komplekslerinin oluşumunun yanısıra PAH polielektroliti içerisinde kullanılan NaCl ‘ün her ne kadar yıkama yapılsa dahi tam olarak film yüzeyinden ayrılmaması nedeniyle de oluşabileceği değerlendirilmektedir. Yine NF-270 ticari destek üzerine (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ tabakalı ürünün yüzey fotoğrafları Şekil 4.81’te gösterilmiştir. Bu resimlerde de yine ticari ürünün aktif tabakası üzerinde doğrudan polielektrolit kompleksi oluşumuna atfedilen agrega yapıları tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu ürünlerin kesit yüzey analiz yapılarak kaplama kalınlıkları test edilmeye çalışılmış ancak hazırlanan filmlerin sıvı azot altında kırılmaması nedeniyle sağlıklı sonuç alınamadığından burada rapor edilememiştir.



Şekil 4.80: NF-270 üzerine gerçekleştirilen $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ ürününün yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.81: NF-270 üzerine gerçekleştirilen $(PAH_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ ürününün yüzey morfolojisinin SEM görüntüsü.

4.4. UV ÖLÇÜMLERİ

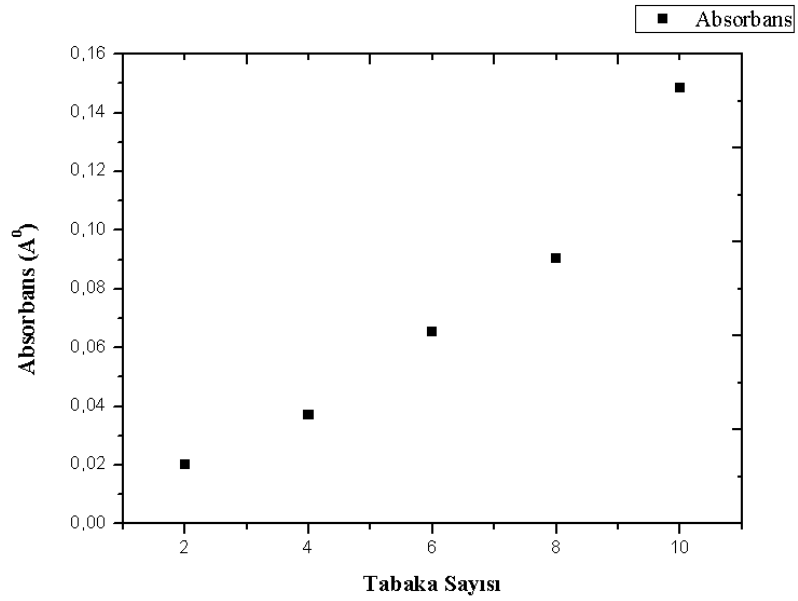
QCM-D analizlerinin yanı sıra tabaka oluşumunu takip edebilmek amacıyla bazı örneklerin UV-Vis analizleri gerçekleştirilmiştir ve ilgili şekiller Şekil 4.82-Şekil 4.87'lerde gösterilmiştir. UV-Vis analizi ile çok tabaka gelişiminde takip edebilmek için LbL çok tabakalı filmi oluşturan polielektrolitlerden en az birini UV alan içerisinde absorplama yapması gerektiğinden seçilen ürünlerde anyonik polielektrolit olarak PSS kullanılmıştır. PSS'in UV alanda absorpsansı 226 nm'de olup Şekillerde 226 nm'de

gözlenen pikin tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değerleri incelenmiş ve tabaka gelişiminin oluşumu hakkında bilgi edinilmiştir.

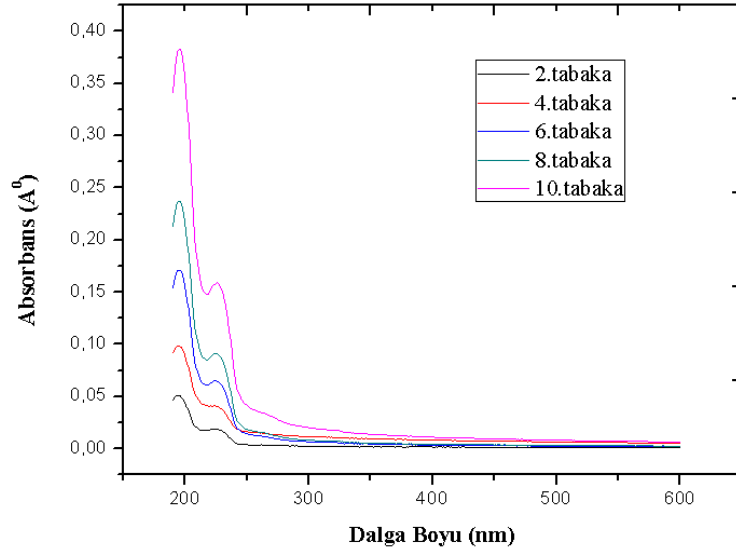
UV-Vis analizleri için 3 farklı LbL polielektrolit kompleksi UV Suprasil camı üzerine yöntem kısmına belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. UV-Vis analizi ile ölçümleri alınan LbL filmler $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ ve $(PEI_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ şeklindedir. Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'te $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine ait UV-Vis analizi dalga boyuna bağlı absorbans değeri olarak gösterilmiştir ve genel olarak 226 nm'de PSS gruplarına atfedilen pikin tabaka sayısına bağlı olarak geliştiği gözlenmiştir. Yine aynı şeklin içerisinde yer alan tabaka sayısına bağlı absorbans değerleri ile de cam yüzey üzerinde gelişiminin ne şekilde ilerlediği belirlenmiştir. Buna göre, cam yüzey üzerinde 2 tabaka geliştirilmesi durumunda $0,019A^\circ$ olan absorbans değeri, 10 tabaka sonunda yaklaşık $0,16A^\circ$ a yükselmiştir. Yine şekilden görüleceği üzere, 8 tabakaya kadar absorbanstaki artışın lineer olarak geliştiği ancak 8 ile 10 tabaka arasındaki tabaka gelişiminin parabolik bir şekle dönüştüğü gözlenmiştir.

Benzer şekilde, harici tuz ilavesinin tabaka oluşumu ve absorbans değeri üzerine etkisini incelemek üzere dalga boyu ve tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değişimi incelenerek Şekil 4.84 ve Şekil 4.85'te gösterilmiştir. Buna göre, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine göre tuz içeren, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ filminin absorbans değerinin tabaka sayısına bağlı olarak belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Tuz içeren polielektrolitten hazırlanan filmle harici tuz kullanılmayan polielektrolitten hazırlanan filmlerin absorbans değerleri incelendiğinde, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ örneğinin 10 tabaka sonucunda absorbans değeri $0,38A^\circ$ iken, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filminin aynı tabaka için absorbans değeri $0,16A^\circ$ dır. Bu durum beklenen bir durum olup tuz içeren polielektrolitlerden hazırlanan LbL filmlerin daha yumağimsi yapıda olması nedeniyle yüzey üzerine kaplanan PSS miktarı artmakta ve bunun doğal sonucu olarak da UV-Vis analizinde PSS varlığına atfedilen pikin absorbans değeri daha yüksek olmaktadır. Aynı örneğin tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değeri incelendiğinde tabaka sayısının artmasıyla 226 nm'deki pikin lineer olarak artış gösterdiği, diğer bir ifadeyle PSS'in yüzeyinin lineer biçimde geliştiği tespit edilmiştir. Bazı durumlarda tuz içeren sistemler için parabolik tabaka gelişimleri gözlenmiş olsa dahi tez çalışmasında gözlediğimiz lineer tabaka gelişimine ait literatürde benzer çalışmalar da bulunmaktadır [66].

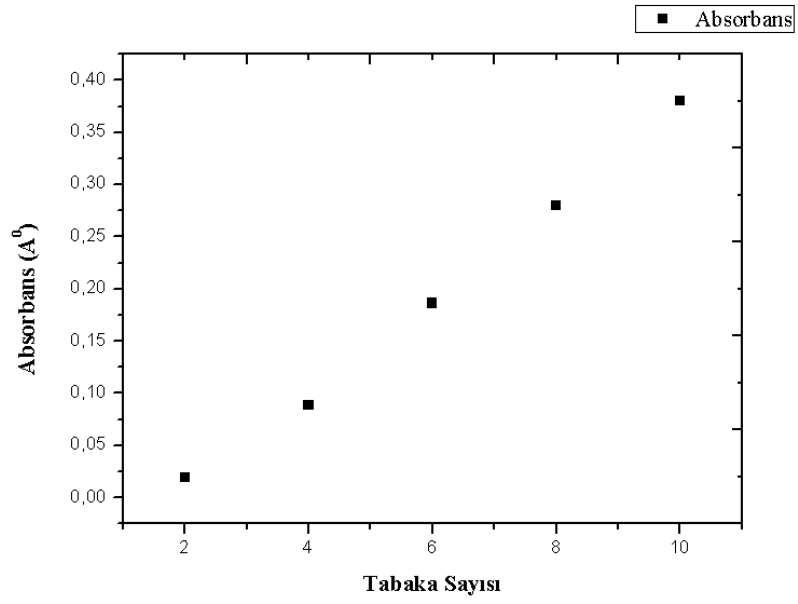
Diğer bir örnekte katyonik polielektrolit olarak yüksek yük yoğunluğuna sahip PEI'inin PSS ile birlikte 10 çift tabakalı filmi hazırlanarak tabaka gelişimin UV-Vis analizi ile takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.86 ve Şekil 4.87'de sunulmuştur. Şekilden görüleceği üzere artan tabaka sayısına bağlı olarak 6 çift tabakaya kadar absorbans değerinde önemli bir artış gözlenmezken bu tabaka sayısından itibaren absorbans değerinin belirgin biçimde arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.86'da verilen tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değişimini gösteren grafikte tabaka gelişimi parabol şeklinde gözükse dahi bunun bir nedeninin şunu da gözden kaçırmamak gerekebilir: QCM-D analiz sonuçlarında da görüldüğü üzere bir yüzey üzerine ilk birkaç adet kaplamada yüzeye tam anlamıyla birikme meydana gelmediği ve bir alt katman oluşturarak daha sonraki tabakalara oluşum imkanı sağladığı bilinmektedir. $(PEI_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmi için de gözlenen bu durumun bu şekilde bir açıklaması olabileceği de düşünülmektedir.



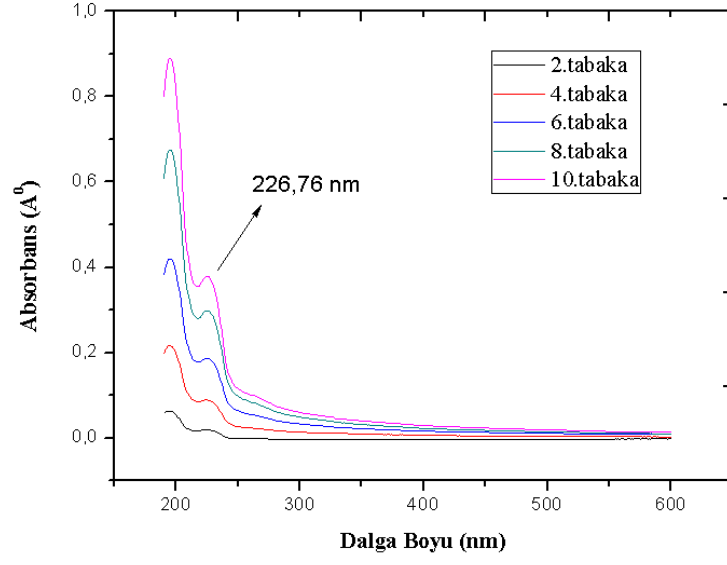
Şekil 4.82: $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine aittabaka sayısı-absorbans grafiği.



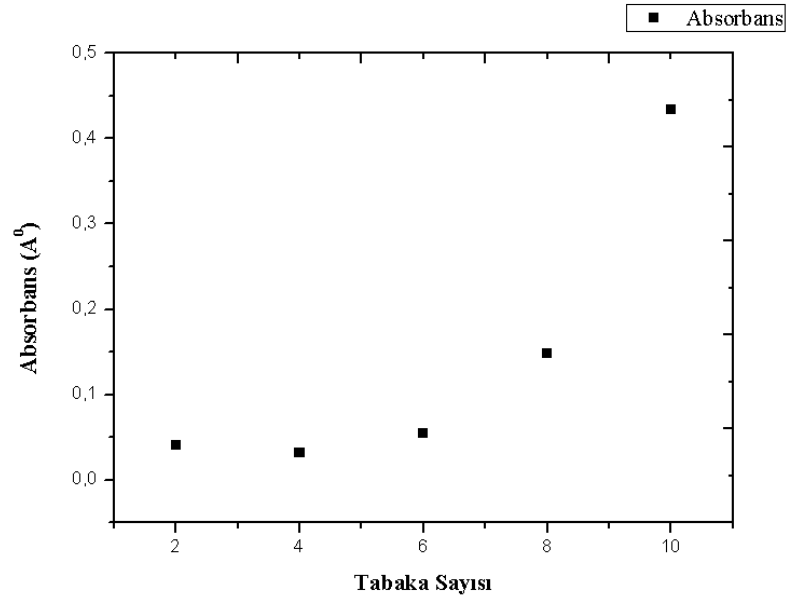
Şekil 4.83: $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine ait dalga boyu-absorbans grafiği.



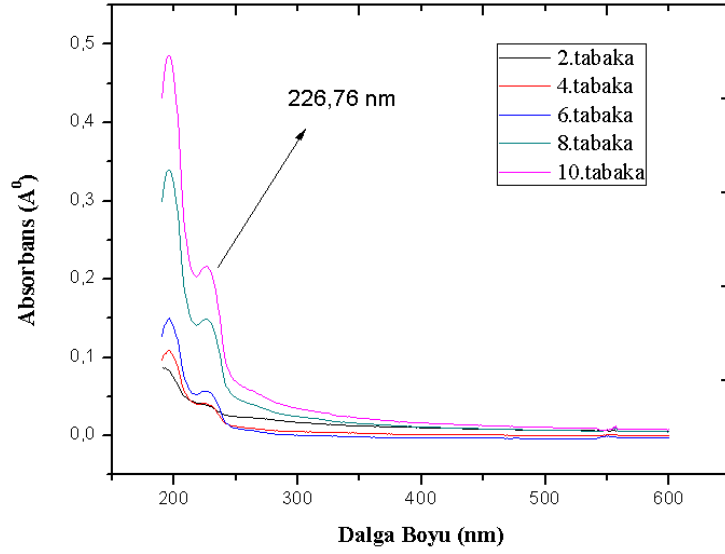
Şekil 4.84: $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ filmine ait tabaka sayısı-absorbans grafiği.



Şekil 4.85: $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ filmine ait dalga boyu-absorbans grafiği.



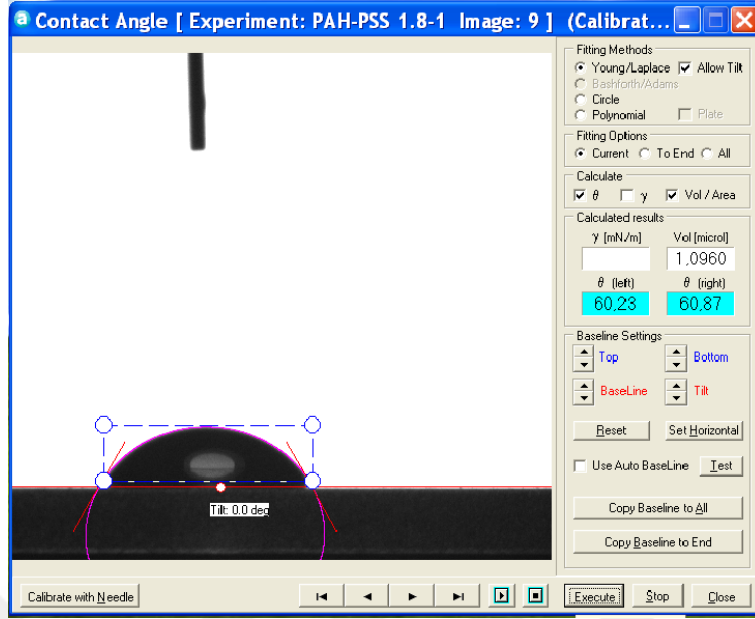
Şekil 4.86: $(PEI_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine ait tabaka sayısı-absorbans grafiği.



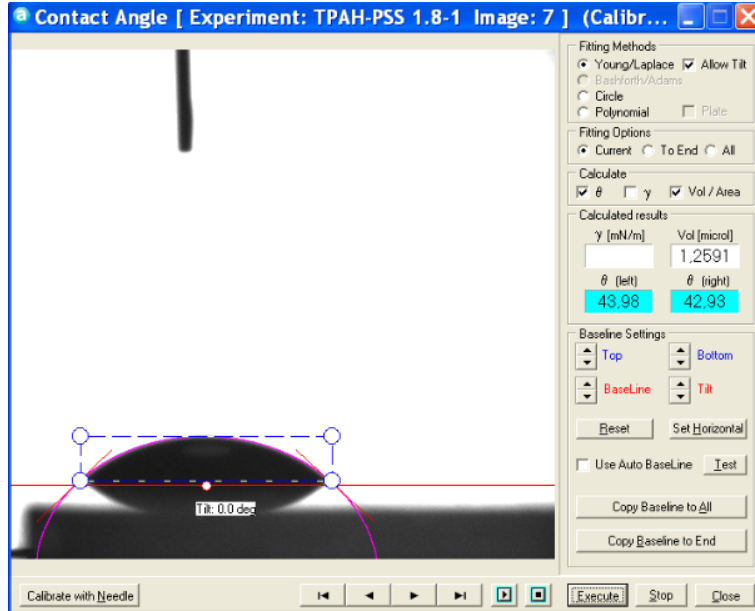
Şekil 4.87: $(PEI_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ filmine ait dalga boyu-absorbans grafiği.

4.5. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

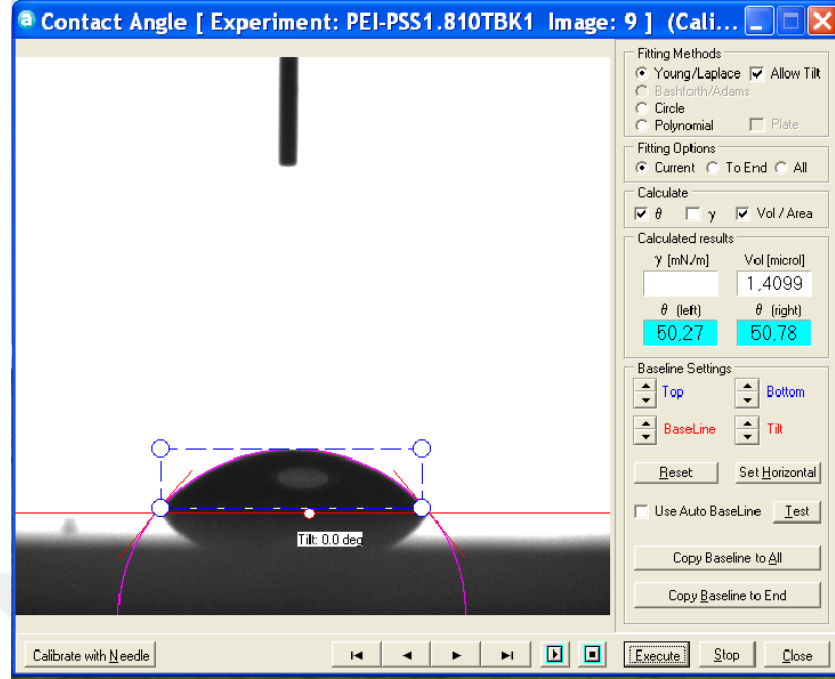
Bu tez çalışmasında Attension Theta marka Temas Açısı cihazı kullanılmıştır. Membran kullanımında önemli bir problem olan kirlenme sorununun yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik olmasıyla ilişkili olduğu düşünüldüğünden UV suprasil cam üzerine kaplanan örnekler için temas açısı ölçümleri yapılmış ve ilgili temas açısı resimleri Şekil 4.88-Şekil 4.90’larda verilmiştir. İlk seri denemede cam destek üzerinde $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ aktif tabakası oluşturulmuş daha sonra, elde edilen filmin hidrofiliklik özelliğini incelemek üzere temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı ölçümleri yapılırken aktif tabakanın iki yüzeyinin de farklı birkaç noktasından ölçüm alınmıştır. $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ aktif tabakasından elde edilen temas açısı değeri ortalama $60,5^\circ$ olup bu denemenin karşılaştırılması amacı ile hazırlanan $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ çok tabakalı aktif katman için ortalama temas açısı değerinin 43° civarında olduğu görülmüştür. Buna göre, bu filmler arasında tuz içeren $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ ‘ın daha suyu seven (hidrofilik) yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebinin, polielektrolit içerisinde yer alan harici tuz olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yine UV suprasil cam destek üzerine hazırlanan $(PEI_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ aktif tabakasının temas açısının da yaklaşık 50° olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.88:(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀ aktif tabakasına ait temas açısı ölçümü.



Şekil 4.89:(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})₁₀/NaCl aktif tabakasına ait temas açısı ölçümü.



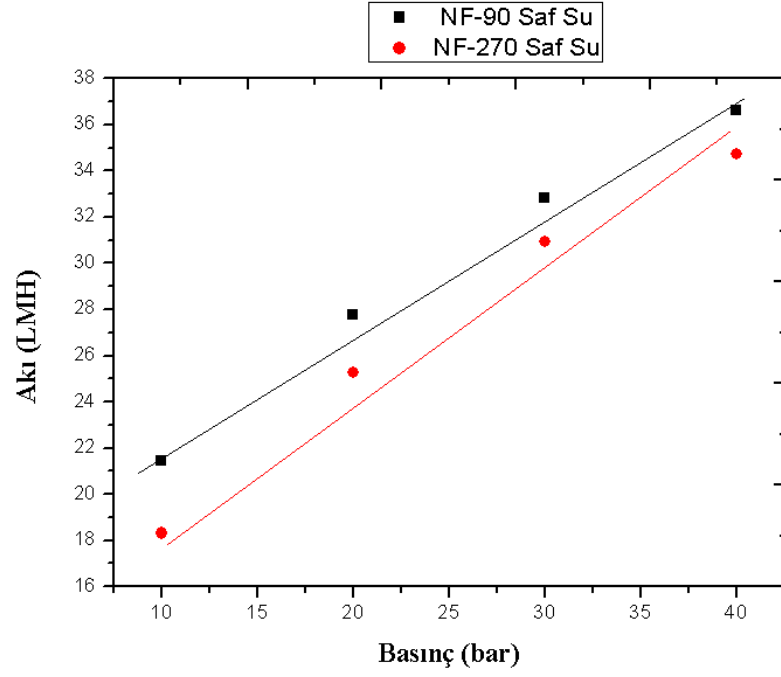
Şekil 4.90: $(PEI_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ aktif tabakasına ait temas açısı ölçümü.

Temas açısı ölçümündeki LbL polielektrolitlerden hazırlanan filmlerin denenen tüm örnekleri için hidrofilik yapıda olması için iyonik gruplar içeren polielektrolitlerin kullanılması ve bir örnekte de su seven tuz kullanımı nedeniyle son derece anlaşılabilir bir sonuçtur. Tez kapsamında farklı polielektrolitler de kullanıldığı halde onların da benzer şekilde hidrofilik yapıda olacağı öngörüldüğünden ilave temas açısı ölçümü yapımına ihtiyaç duyulmamıştır. LbL filmlerin hidrofilik olduğu sonucu aslında bu aktif tabakaların kullanım alanını oluşturacak arıtım amaçlı membran uygulamaları için son derece uygun bulunmuştur. Şöyle ki yukarıda belirtildiği gibi arıtma amaçlı membran uygulamalarında en önemli kısıtlardan biri membranın kirlenmesi olup bunun önüne geçmek için yapılabilecek önemli girişimlerden birisi yüzeyin hidrofilik özelliğini arttırmaktır. Literatürde de belirtildiği üzere hidrofilik membranların görece daha hidrofobik membranlara göre kirlenmeye karşı dirençlerinin daha yüksek olduğu ve daha uzun süre kararlı membran performansı gösterdiği rapor edilmiştir. Bu sebeple tez kapsamında hazırlanan LbL modifiye çok tabakalı yüzeylerin oluşturulmasını membran kirlenmesinin önlenmesinde avantaj sağlayacağını göstermektedir.

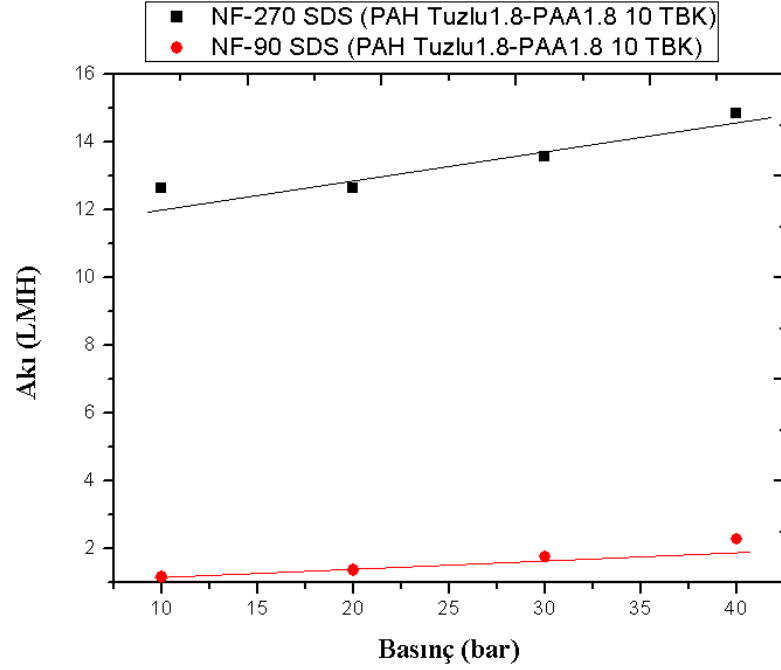
4.6. TO DENEMELERİ

Tez kapsamında hazırlanan ve çeşitli yöntemlerle analizleri yapılan LbL çok tabakaların asıl kullanım alanını oluşturması düşünülen arıtım için membran uygulamalarının gerçekliğini test edebilmek amacıyla malzeme ve yöntem kısmında belirtilen ev yapımı ters osmoz sistemiyle gerçekleştirmek, sentetik deniz suyunun ve ultra saf suya ait akı değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Elde edilen bu sonuçlar grubumuzda bu konuda yapılmış ilk çalışmalar olup söz konusu aktif tabakaların membran performansına yönelik sonuçların diğer grubumuz üyelerince ileriki dönemlerde tez ve makaleler halinde sunulması planlanmaktadır. Bu amaçla öncelikli olarak ticari olarak bulunann Dow ürünü NF-90 ve NF-270 kodlu nanofiltrasyon membranlarının ultra saf su ile akı değerleri farklı basınçlar altında hesaplanmıştır. Şekil 4.91'de NF-90 ve NF-270'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ters Osmoz uygulamaları için 10-40 bar aralığında 10 bar artışla gerçekleştirilen denemelerde NF-90 için 10 bar'da 21,5 L/m²h (LMH) iken bu değer 40 barda 36,6 LMH'a yükselmiştir. NF-270'in ters osmoz sisteminde ultra saf su geçirgenliği incelendiğinde 10 barda 18,3 LMH, 40 barda ise 34,7 LMH değerine ulaşılmıştır. İlgili figür incelendiğinde (Şekil 4.91) gerek NF-90 gerekse de NF-270 ticari membranlar kullanılarak ters osmoz uygulamalarını basınca bağlı olarak akı değerinin lineer bir biçimde arttığı gözlenmiş olup bu sonuç beklenen bir netice olarak değerlendirilmiştir. Takiben yine NF-90 ve NF-270 ticari membranlarının sentetik deniz suyu karşısında ters osmoz koşullarında akı değerleri incelenmiş ve değerlerin NF-270 için 10 bar'da 12,6 LMH, 40 bar'da ise 22,7 LMH değerlerinde olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.94). Özellikle ticari membran uygulamaları için ters osmoz uygulamalarında akı değerinin 10 LMH ve üzerinde olması kullanım potansiyeli bulacağından NF-270 membranının sentetik deniz suyu arıtımı için ticari öneme sahip olduğu düşünülmektedir. Burada ilginç bir sonuç olarak NF-90 membranının sentetik deniz suyu karşısında akı değerinin önemli miktarda düşmesi öngörülmektedir. Örneğin; NF-90 membranının saf suya karşı 10 bar'da 21,5 LMH olan akı değeri sentetik deniz suyuna karşı 2,9 LMH olarak önemli oranda düşmüştür. Benzer sonuç, tüm basınçlarda gözlenmiştir. Aslında sentetik deniz suyu kullanımı durumunda veyahut tuzlu herhangi bir çözelti kullanımında saf suya göre osmotik basınç yüksekliğinden dolayı belli oranda akı düşüşünün meydana gelmesi beklenen bir olay olup NF-90 ticari membranı için sentetik deniz suyuna karşı oldukça düşük akı değerleri elde edilmesinin başlıca nedeninin membran yapısı olabileceği beklenebilir.

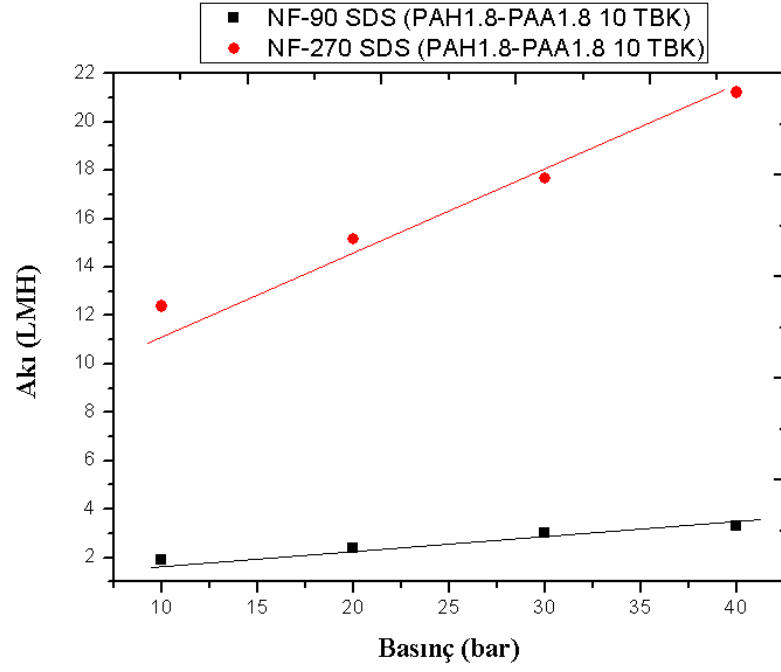
Sentetik deniz suyuna karşı NF-270 membranlarının endüstriyel uygulamalarda kullanılma potansiyeli dikkate alındığında tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı filmler ticari NF-270 üzerine kaplanmış ve hazırlanan ince film kompozit yapılı membranın akı özellikleri Şekil 4.93'te verilmiştir. Buna göre, $(PAH_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ kaplı NF-270'in sentetik deniz suyu kullanımı durumunda 10 bardaki akı değeri 12,4 LMH ve 40 bardaki akı değeri 21,2 LMH olarak gözlenmiştir. Bu değerler kaplama yapılmamış ürünle karşılaştırıldığında kaplama yapılmış NF-270 membranının sentetik deniz suyu kullanımı durumunda elde edilen akı değerleriyle karşılaştırıldığında akı değerlerinin çok az bir şekilde düştüğü ve bunun da NF-270 üzerindeki LbL kaplamasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bir başka denemede tuz içeren PAH çözeltisinden hazırlanan örneği yine sentetik deniz suyu kullanımı durumunda akı değerleri incelenmiş ve 10 bar'da 12,6 LMH, 40 barda 14,8 LMH değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.92). Özellikle tuzlu polielektrolit çözeltisi kullanıldığında NF-270 membran üzerine LbL kaplamasıyla hazırlanan ince kompozit yapılı membranın akı değerini önemli oranda düştüğü ancak yine de belirtilen ticari olabilecek membranlar için belirtilen 10 LMH sınırının üzerinde yer aldığı tespit edilmiştir. Tuzlu polielektrolit kullanımı durumunda ince kompozit filmin akı değerinde gözlenen büyük düşüşün nedeninin, tuz kullanımına bağlı olarak yük itme etkisinin azlaması nedeniyle polielektrolit zincirlerinin daha yumağımsı bir konformasyonda bulunması ve yüzeye daha fazla miktarda birikimin olması nedeniyle açıklanabilmektedir. Bu durumda, tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ürünlerin kalınlıklarının da tuz içermeyen çözeltilerden hazırlanan ürünlere göre daha yüksek olması sebebiyle akı değerlerinde belirtilen düşüşlerin yaşandığı düşünülmektedir. Benzer sonuç tuz içeren ve içermeyen PAH ve PAA'dan NF-90 üzerine hazırlanmış 10 çift tabakalı ince kompozit membranların akı değerleri sırasıyla 2,29 ve 3,28 LMH olarak saptanmıştır.



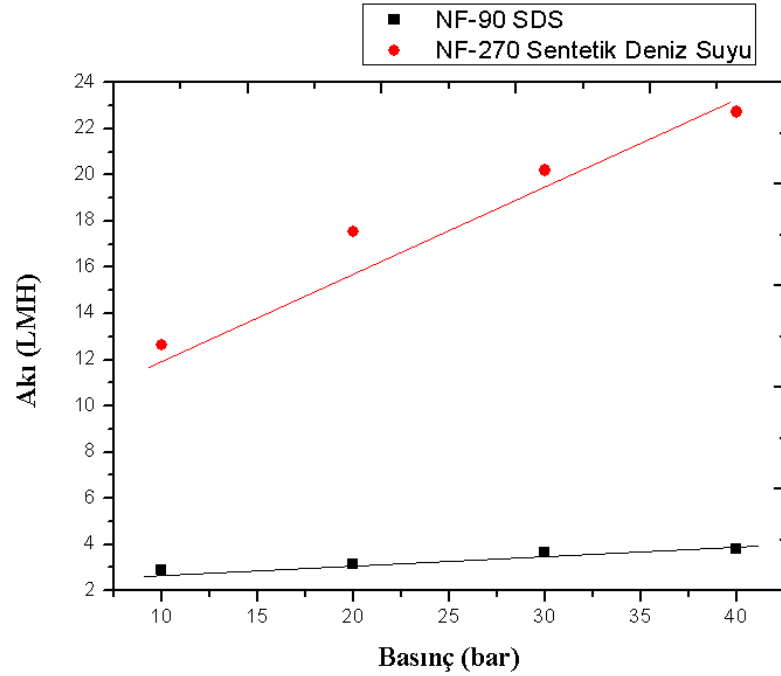
Şekil 4.91: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.



Şekil 4.92: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine üzerine kaplanmış $(PAH_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}/NaCl$ filmine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.



Şekil 4.93: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine üzerine kaplanmış (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ filmine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.



Şekil 4.94: NF-90 ve NF-270 ticari ürünlerine ait zamana karşı akı değişimi grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

QCM-D SONUÇLARI

Tez çalışmalarında arıtma uygulamaları için membran geliştirilmesinde önemli yer tutan aktif tabakaların hazırlanması ve tuz çözeltilerine karşı dayanıklılıklarının tespit edilerek ters osmoz uygulamasında akı değerine etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda, aktif tabaka hazırlanması son dönemde literatürde yoğun olarak çalışılan son ürün özellikleri kontrol edilebilen pratik ve ekonomik bir yöntem olan LbL yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, tez kapsamında getirilen en önemli yenilik bu aktif tabakaların tuz bileşiklerine karşı dayanımlarının araştırılması amacıyla QCM-D tekniğinin önerilmiş olmasıdır. Bu teknik son birkaç yıl içerisinde özellikle nano seviyede ölçüm yapabilen adsorbent ve adsorban arasındaki iletişimi ortaya koyabilen ve oluşturulan aktif tabakaların çeşitli kimyasallara dayanımını gösteren oldukça hassas ve yenilikçi bir yöntemdir.

Tez kapsamında polielektrolit çözeltileri olarak farklı katyonik ve anyonik, suda çözünebilen hammaddeler kullanılmıştır. Katyonik polielektrolitler olarak PAH, PVA,PEI; anyonik polielektrolitler olarak da PSS,PAA, PVS çözeltileri kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla, bazı polielektrolit çözeltilerine harici olarak tuz eklenmiştir(0,3 M). Ayrıca polielektrolit çözeltileri iyonizasyon derecelerinin kirlenme özelliğine ve aktif tabakanın bozunma karakteristiğine etkilerini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde polielektrolit çözeltileri hazırlanmıştır.

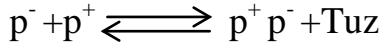
Bir seri denemede tabaka sayısının etkisini görmek üzere katyonik polielektrolit olarak PAH ve anyonik polielektrolit olarak PSS ve PAA kullanılarak hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın frekans ve dissipasyon değişimleri ile cm^2 alan başına yüzeye adsorplanan madde miktarlarının değişimleri incelenmiştir. pH=5,5 olan PAH ve PSS çözeltilerinden 7,5 tabakalı olarak hazırlanan kompozit aktif tabakanın frekans değeri - 47,3 Hz iken bu denemenin analogu olan PAH-PAA'dan hazırlanan aktif tabakanın ise - 63,6 Hz frekans değişimi verdiği gözlenmiştir. Bu durum PAA'nın zincirsel konformasyon yapısının belirtilen pH'ta PSS'e göre daha yumağımsı yapıda olması nedeniyle yüzeye daha fazla adsorpsiyonu şeklinde açıklanabilir. Benzer şekilde bu iki ürünün dissipasyon değerleri incelendiğinde PAH-PSS' ten hazırlanan aktif tabakanın

7,5 katman sonrasında dissipasyon değeri $5,7 \times 10^{-6}$ iken PAH/PAA'dan hazırlanan örneğin dissipasyon değişimi ise $12,7 \times 10^{-6}$ 'dır. Bu durum da biraz önce ifade edilen PAA'nın daha yumağımsı oluşu nedeniyle yapının daha esnek olduğunu göstermektedir. Yine bu çalışmayı karşılaştırabilmek amacıyla PAH'ın pH=5,5 olarak sabit tutulmuş, PSS ve PAA'nın pH değerleri 1,8 olarak düzenlenmiştir. Bu durumda hazırlanan ürünlerin frekans değişimleri PAH/PSS için -134 Hz, PAH/PAA için -42,6 Hz olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, PSS'in asidik koşullarda PAA'ya göre daha iyi iyonize olmasına bağlı olarak yüzey yük yoğunluğunun artışı ve buna bağlı olarak yüzeyde daha fazla miktarda polielektrolit çiftinin adsorplanmasıyla açıklanabilmektedir. Hazırlanan bu ürünlerin frekans değişimlerinin Sauerbrey denklemini kullanılarak cm^2 alan başına adsorplanan madde miktarı hesaplanmıştır. Buna göre pH=5,5 PAH/PSS ve yine aynı pH'ta PAH/PAA'dan hazırlanan aktif tabakanın QCM-D sensörü üzerinde birikme miktarları $213,5 \text{ ng/cm}^2$ ve $286,7 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Buna karşın pH değerlerinin 1,8'e düşürülmesiyle elde edilen aktif tabakanın kalınlığının ise sırasıyla $604,3 \text{ ng/cm}^2$ ve $192,1 \text{ ng/cm}^2$ oldukları tespit edilmiştir.

7,5 çift tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA aktif tabakalarının hazırlanmasına analog olarak aynı polielektrolit çiftlerinden 10 tabakalı yapılar elde edilmiştir. Buna göre 10 tabakalı $(\text{PAH}_{1,8}/\text{PSS}_{1,8})_{10}$ 'dan hazırlanan aktif tabakanın frekans değişimi -180 Hz olup alan başına kütle değişimi $811,6 \text{ ng/cm}^2$ olarak tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada 10 tabakalı PAH/PSS ürününde PSS'in pH değeri 5,5 olarak ayarlanmış ve hazırlanan ürünün frekans değişimi -139,4 Hz olarak saptanmıştır. Bu frekans değişimine karşılık gelen kütle değişimi ise $628,5 \text{ ng/cm}^2$ dir. Yukarıda verilen 7,5 tabakalı PAH/PSS ürünlere göre 10 tabakalı ürünlerin cm^2 başına yüzeye adsorplanma değerleri önemli oranda arttığı gözlenmiştir. Bu durum özellikle QCM-D gibi bir yüzey üzerine kaplama ile hazırlanan aktif tabaka gelişiminin ilk birkaç tabaka dışında belirgin ve lineer olarak arttığını göstermektedir.

7,5 tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan aktif tabakaların tuz dayanımları QCM-D cihazıyla incelenmiştir. Bu kapsamda farklı konsantrasyonlarda monovalent NaCl ve sentetik deniz suyu sürekli olarak QCM-D sisteminde hazırlanan aktif tabaka üzerinden geçirilerek frekans ve dissipasyon değişimleri gözlenmiştir. Ayrıca, frekans değişimindeki orana bağlı olarak hazırlanan aktif tabakanın tuz çözeltisi geçirilmesiyle

birlikte bozunup bozunmadığı hakkında bilgi edinilmiştir. Bu amaçla, kaplanan aktif tabakanın frekansça veya kütlece %10'un üzerinde kayba uğradığı durumlarda tabaka degradasyonu olduğu sonucuna ulaşılabacağı yaklaşımı kullanılmıştır. 7,5 tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA aktif tabakalarının tuz dayanımlarının incelenmesi için farklı konsantrasyonlarda NaCl kullanılmış olup bu konsantrasyonlarda 10^{-2} , 1, 2, 4 ve 6 M (doyguluk noktası) olarak belirlenmiştir. 7,5 tabakada PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan aktif tabakaların üzerinden farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltisi geçirilmiştir. 10^{-2} M NaCl tuzunun PAH/PSS 7,5 tabaka üzerinden geçirilmesiyle kütlede çok az miktarda arttığı ve herhangi bir tabaka dekompozisyonunun meydana gelmediği, buna karşın 1 M NaCl yüklemesinde ise aktif tabaka kütlelerinin neredeyse tamamının yüzeyden kalktığı ve tabakaların degradasyona uğradığı tespit edilmiştir. PSS yerine aynı pH değerinde (5,5) PAA kullanımı durumunda 10^{-2} M NaCl konsantrasyonunda kütle kaybı gözlenmezken 1 M ve 2 M NaCl yüklenmesi durumunda kütle kaybının önemli oranda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Tuz konsantrasyonuna bağlı olarak, LbL aktif tabakanın dekompozisyona uğraması olası bir sonuç olup bu tabaka degradasyonunun tuz konsantrasyonuna bağlı olarak QCM-D tekniğiyle incelenmesi yenilik ve özgünlük taşımaktadır. Benzer şekilde 7,5 tabakadan hazırlanan polielektrolitlerden anyonik olan PSS ve PAA'nın pH değerleri 1,8 olarak ayarlanmış ve hazırlanan aktif tabakaların tuz dayanımları incelenmiştir. Bu ürün için 1, 2 ve 4 M NaCl yüklemesi durumunda artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak aktif tabaka yüzeyinde adsorplanan tuz miktarı belirli oranda artmaktadır. Bu durum, PAH/PSS çiftinden 7,5 tabakalı hazırlanan ürünlerin pH=1,8'de daha yüksek oranda iyonize olmasına bağlı olarak tabaka yapısının korunduğu ancak yüklenen tuzun çoklu tabakalar arasına adsorbe olabildiğini göstermektedir. Burada önemli diğer bir husus, her yükleme sonrası ultra saf su ile yıkanan aktif yüzeyi yine başlangıç kütlelerine geri dönerek adsorplanmış olan tuzun aktif tabaka yüzeyinden ayrılması diğer bir ifade ile temizlendiğini göstermektedir. Bu ürün için 6 M konsantrasyonda doygun NaCl çözeltisi kullanıldığında başlangıçta kütle artışı gözlenmekte ancak saf su ile yıkanma durumunda ürünün kütle kaybına uğrayarak kısmen bozunmaya başladığı gözlenmektedir. Bu durumun açıklaması olarak aşağıda verilen denklemde gösterildiği şekilde tepkimenin sağ tarafında oluşan tuzla birlikte harici tuz ilavesinin dengeyi sol tarafa kaydıracağı ve polielektrolit kompleksin bozularak çok tabakalı yapının degradasyona uğradığı şeklinde açıklanmaktadır [70].



p^+ =pozitif yüklü polielektrolit

p^- =negatif yüklü polielektrolit

pH'ı 1,8 olan PAA ve pH'ı 5,5 olan PAH'tan hazırlanan 7,5 tabakalı aktif tabakanın 10^{-2} M ve 1 M NaCl çözeltisi ile muamelesi sonucunda, meydana gelen süreye bağlı kütle değişim grafiği verilmiştir. Grafiğe göre 10^{-2} M NaCl çözeltisinin 7,5 çift tabaka üzerinden geçirilmesi sonucunda kütlede değişim gözlenmezken 1 M NaCl çözeltisi geçirilmesi durumunda çok tabakanın tamamen degradasyona uğradığı saptanmıştır.

Tuz olarak NaCl çözeltisinin kullanılmasının yanı sıra divalent bir tuz olan $MgCl_2$ ve sentetik olarak hazırlanmış deniz suyu kullanılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen bir çalışmada pH değeri 5,5 olan PAH ve PSS'ten hazırlanan 7,5 çift tabakalı ürünün üzerinden sentetik deniz suyu geçirilmiş ve önce tuz ile birlikte yaklaşık 120 ng/cm^2 kütle artışı gözlenmiş takiben ultra saf su ile yıkamakla aktif tabaka içerisindeki tuz miktarının önemli oranda uzaklaştığı tespit edilmiştir. Aktif tabaka üzerinde/içerisinde kalan miktar yaklaşık 20 ng/cm^2 dir.

10 Tabakalı PAH/PSS'e analog olacak PAH/PAA yapısında aktif tabakalar hazırlanmıştır. Buna göre; 10 tabaka kaplama sonucunda frekans değişimi $-77,7 \text{ Hz}$ olup buna tekabül eden kütle değişimi ise $350,3 \text{ ng/cm}^2$ olarak saptanmıştır. PAA'dan hazırlanan örneğin dissipasyon değeri 6×10^{-6} olup PAA'nın yumağımsı konformasyonuna karşılık PAH'ın 1,8'de yüksek oranda iyonize olması nedeniyle kısmen sert filmler oluşturduğunu göstermektedir.

Diğer bir seri çalışmada anyonik polielektrolit olarak daha yüksek yük yoğunluğuna sahip Polivinilsülfat (PVS) kullanılmıştır. PAH/PVS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı polielektrolit tabakası ile kaplanması sonrasında frekans değişimi $-105,1 \text{ Hz}$ olarak bulunmuştur. Bu değer, birim alan başına Sauerbrey denklemi kullanılmak suretiyle adsorplanan kütle $473,9 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bu ürüne ait dissipasyon değeri

incelendiğinde 10 çift tabaka sonrasında 11×10^{-6} değerine ulaştığı ve bunun da malzemenin yarı elastik olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

10 tabakalı hazırlanan LbL ince filmlerin tuz adsorpsiyon ve tuz dayanım testlerinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir: 10 tabakalı hazırlanan PAH_{1,8}/PSS_{1,8} ürün üzerinden farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltileri geçirilmiş ve artan tuz konsantrasyonlarına bağlı olarak aktif tabaka/yüzey arasında adsorplanan miktarın belirgin biçimde arttığı tespit edilmiştir. Özellikle 4 M NaCl yüklemesine kadar ultra saf su ile yıkama durumunda dahi herhangi bir kütle kaybı gözlenmezken 6 M doygun NaCl çözeltisi kullanımını durumunda önce kütle artışı meydana gelmiş daha sonra ultra saf su ile yıkama durumunda cm² alan başına yaklaşık 200 ng kütle kaybı tespit edilmiştir. Buna karşın, aynı yapıdaki 10 çift tabakada PAH/PSS aktif tabakasının üzerinden 10⁻¹, 1 ve 2 M konsantrasyonlarında MgCl₂ çözeltileri geçirilmiş ve 2 M'lık MgCl₂ çözeltisine kadar suyla yıkansa dahi herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Ancak MgCl₂ çözeltisi konsantrasyonunun 2 M olması durumunda öncelikle aktif tabaka yüzeyine/içerisine biriken tuz miktarının belirgin bir biçimde artmış akabinde ultra saf su ile yıkandığında cm² alan başına yaklaşık 100 ng lık bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu sebeple, hazırlanan (PAH/PSS)₁₀aktif tabakasının 1 M MgCl₂ karşısında herhangi bir bozunmaya uğramazken 2 M MgCl₂ kullanılması durumunda kısmi olarak bozulmaya başladığı saptanmıştır. Aynı ürün üzerinde NaCl kullanılması durumunda 6 M (doygun) çözeltide çok tabaka degradasyonu gözlenirken MgCl₂ kullanılması durumunda çok tabaka degradasyonunun 2 M'lık çözeltide meydana gelmesi ilgi çekici bir sonuç olup kullanılan tuzun divalent karakterde olması nedeniyle polielektrolit kompleksi oluşturan yüklerin birbirini daha kolay itmesini sağladığı görece düşük konsantrasyonda böyle bir ağırlık kaybını meydana getirdiği düşünülmektedir. pH=5,5 olan PAH/PSS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı aktif katmanı sırasıyla 0,1, 1 ve 2 M'lık MgCl₂ çözeltisi ve son olarak doygun NaCl çözeltisi ile muamelesi sonrasında, 1 ve 2 M MgCl₂ çözeltisinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi ve sonrasında ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Ayrıca tuz konsantrasyonundan bağımsız olarak ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda aktif tabaka yüzeyine/içine biriken tuzun tamamı yıkama sonrasında tamamen aktif tabakadan uzaklaşmaktadır. 2 M'lık MgCl₂ kullanımında dahi tabaka degradasyonu gözlenmemesi üzerine son olarak aktif tabaka üzerinden doygun NaCl çözeltisi

geçirilmiş ve önce tuzun aktif tabakaya adsorpsiyonu sonrasında ultra saf su ile yıkama sonucunda kısmen çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği tespit edilmiştir. pH'ı 1,8 olan PSS'ten hazırlanan (PAH/PSS)₁₀ filminin pH'ı 5,5 olan PSS'ten hazırlanan analog filme göre 2 M'lık MgCl₂ çözeltisinde daha kolay çok tabaka degradasyonuna uğramasının ana nedeninin oluşan filmlerin viskoelastik özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Şöyle ki pH'ı 1,8 olan PSS'ten hazırlanan filmin dissipasyon değeri $35,3 \times 10^{-6}$ iken pH=5,5'tan hazırlanan ürünün dissipasyon değeri 31×10^{-6} olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç pH=1,8'den hazırlanan filmlerde görece olarak yapısal sertliği pH=5,5'ta hazırlanan filme göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu da uygulanan tuz çözeltisinin esnek filmde aktif tabaka yüzeyine ve içerisinde adsorpsiyonunun ve beraberinde çok tabakalı degradasyonunun daha kolay olabileceğini düşündürmektedir.

PAH/PSS' le karşılaştırma amacıyla pH=1,8'deki PAH/PAA çözeltilerinden hazırlanan 10 çift tabakalı ürünlerin NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyuna karşı davranışları ve aktif tabaka üzerinde/içerisinde tuz adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde 4 M NaCl'e kadar herhangi bir çok tabaka degradasyonunun bulunmadığı ancak 6 M'lık doygun NaCl çözeltisi geçirilmesi durumunda önce belirgin bir adsorplanma olduğu, takiben ultra saf suyla yıkama ile önemli oranda kütle degradasyonunun meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu ürünün 0,1 M, 1 M ve 2 M MgCl₂ geçirilmesi durumunda daha önceki örneklere de benzer şekilde öncelikle tuz birikimi meydana gelmiş takiben ultra saf su ile yıkamayla birlikte adsorplanan biriken miktarın tamamı aktif tabakadan ayrılmış ancak herhangi bir kütle degradasyonu gözlenmemiştir. Benzer şekilde bu ürünün sentetik deniz suyuna karşı dayanımını araştırmak amacıyla yeni hazırlanan film üzerinden sentetik deniz suyu geçirilmiş ve yüklenen tüm tuzun aktif tabaka yapısından ayrılarak başlangıç ağırlığına geri döndüğü tespit edilmiştir. Bu ürün için sentetik deniz suyu ile muamelesinde herhangi birçok tabaka degradasyonuna rastlanılmamıştır.

PAH'a karşı farklı anyonik polielektrolitlerin kullanılmasının tuz adsorpsiyonu ve tuz çözeltisine karşı kararlılığını incelemek amacıyla kuvvetli bir polielektrolit olan PVS kullanılmıştır. pH=1,8'deki PAH/PVS'ten elde edilen 10 çift tabakalı ürünlerin NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyu ile muamelesi sonrasında aktif tabakadaki tuz miktarına bağlı kütle artışı ve tabakaların tuz tipi ve konsantrasyonuna bağlı olarak dayanımları incelendiğinde NaCl çözeltisinin PAH/PVS 10 çift tabakasından geçirilmesiyle birlikte

belirgin bir kütle artışının meydana geldiği ve bu artışın tuz konsantrasyonu artışına paralel olarak lineer denilebilecek şekilde arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde kullanılan tuz konsantrasyonundan bağımsız olarak adsorplanan tuzun ultra saf su ile yıkanması durumunda adsorplanmış tüm tuzun aktif tabakadan uzaklaştırıldığı ve tuz yükleme öncesi ağırlığına döndüğü tespit edilmiştir. Burada özellikle NaCl tuz çözeltisinin konsantrasyonunun 2 M'in üzerinde olması durumunda çoklu tabakaların kısmen bozunmaya uğradığı saptanmıştır. Bir diğer tuz olan MgCl₂ ün ilgili aktif tabakadan geçirilmesi sonucunda NaCl ile gerçekleştirilen denemelere benzer şekilde artan tuz konsantrasyonu ile birlikte gelişen kütle artışına neden olduğu ve ultra saf su ile yıkama süresince adsorplanan tüm tuzun aktif tabaka yapısından uzaklaştığı belirlenmiştir. MgCl₂ ile gerçekleştirilen denemenin NaCl yüklemesi yapılan denemeden farkı 2 M MgCl₂ tuz çözeltisinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi durumunda dahi herhangi bir çoklu tabaka degradasyonunun meydana gelmediğinin gözlenmesidir. Bu aktif tabakaya analog olarak sentetik deniz suyu yüklemesi gerçekleştirilmiş, yaklaşık 75 ng/cm² kütle artışının ardından yıkama işlemi ile adsorplanan bu miktarın tamamen yapıdan uzaklaştığı ve bu olay olurken hiçbir tabaka bozunmasının meydana gelmediği tespit edilmiştir.

PAH/PSS filmleri harici tuz ilavesi gerek çok tabaka oluşumu gerekse de tuz ile muamele sonrası aktif tabakaya adsorpsiyon ve aktif tabakanın degradasyonuna etkilerinin incelenmesi amacıyla bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. 0,3 M NaCl içeren PAH ve PSS'ten hazırlanan 10 tabakalı filmin frekans değişimi -267,4 Hz iken kütle değişimi 1206 ng/cm² olarak hesaplanmıştır. Birim alan başına yüksek oranda adsorplanmanın birinci nedeni harici tuz ilavesi nedeniyle kullanılan PAH'ın konformasyonel yapısının elektrostatik yüklerin birbirlerini itim kuvvetlerini düşürmesi ve buna bağlı yumağımsı yapının meydana gelmesidir. İkinci bir sebep ise PAH'ın asidik koşullarda nötral ortama göre daha iyi iyonize olmasından kaynaklanmaktadır. Bir diğer çalışmada, PSS'in pH değeri 1,8'e düşürülerek 0,3 M NaCl içeren PAH çözeltisiyle 10 çift tabakada ürünler hazırlanmış ve pH'ı 1,8, harici tuz içeren PAH ve PSS çözeltilerinden hazırlanan çok tabakalı aktif katmanın frekans değişimi -304,7 Hz kütle değişimi ise 1373,8 ng/cm² olarak bulunmuştur. Bu sonuç, PSS'in pH değerinin 5,5'tan 1,8 değerine düşürülmesiyle birlikte yüzeye daha fazla adsorplanma olduğunu

göstermiştir. Bu durum, kuvvetli bir polielektrolit olan PSS'in asidik koşullarda iyonizasyon derecesinin en yüksek seviyede olmasıyla açıklanabilir.

Harici tuz kullanımının hazırlanan LbL çok tabakalı aktif filmin tuz adsorpsiyon ve tuz dayanımının etkisini görmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiş ve tuz çözeltileri olarak NaCl, MgCl₂ ve sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Buna göre, pH'ı 5,5 olan PSS ve pH'ı 1,8 olan 0,3 M NaCl içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan aktif filmin NaCl ile farklı konsantrasyonlardaki çözeltileriyle muamelesi sonrasında kütlede artış diğer bir ifadeyle aktif tabaka yüzeyi ve içerisinde tuz birikmesi ultra saf su ile yıkama durumunda ise biriken bu tuzun aktif tabakadan tamamen desorbe olduğu gözlenmiştir. 4 M konsantrasyonunda NaCl yüklenmesinde dahi herhangi bir kütle kaybı gözlenmezken doymuş NaCl çözeltisi kullanımında diğer analog ürünlere benzer şekilde çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği ve doymuş çözeltiyi takiben ultra saf su ile yıkama sonrasında yaklaşık 450 ng kütle kaybı gözlenmiştir. Yine bu aktif film için 1 M MgCl₂ yüklemesi ile önce kütlede artış takiben ultra saf su ile yıkama sonrasında biriken tüm tuzun uzaklaştırıldığı saptanmıştır. Buna karşın aktif tabaka üzerinden 2 M MgCl₂ çözeltisinin geçirilmesi durumunda önce tuzun aktif film üzerine önemli oranda biriktiği yıkama işlemine takiben biriken tuzun uzaklaşmasıyla birlikte kısmi degradasyonun neden olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde tekrar hazırlanan örneğe sentetik deniz suyu yüklemesi yapılmış ve oldukça düşük oranda çok tabaka degradasyonuna atfedilebilecek kütle kaybı gözlenmiştir. Ancak çalışmamızda yaklaşım olarak aldığımız kütle kaybının toplam çok tabaka ağırlığının %10'unu geçmemesi durumunda degradasyon olmadığı yönündeki düşüncemiz gereği bu ürün için sentetik deniz suyu ile herhangi bir dekompozisyon olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Karşılaştırma yapmak üzere pH'ı 1,8 değerine düşürülen ve 0,3 M NaCl içeren PAH çözeltisinden hazırlanan 10 çift tabakalı filmin üzerinden 1 ve 2 M NaCl geçirilmesini takiben ultra saf su işlemiyle yıkama sonrasında kütle değişiminin olmadığı ancak hem 4 M NaCl ve özellikle doymuş NaCl çözeltisi kullanımı durumunda ise kütle kaybının önemli oranda gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Tez kapsamında QCM-D sensörü üzerinde geliştirilen tüm aktif tabakaların tuz adsorpsiyon/desorpsiyon özellikleri doğrudan kompozit membran aktif tabakasını oluşturacak bu yapıya bağlı olduğundan uzun süreli tuz çözeltilerine dayanım testleri önem taşımaktadır. Özellikle ters osmoz membranı olarak kullanılabilir bu tür aktif

tabakaya sahip kompozit membranlarda membran kirlenmesine neden olabilecek aktif tabakanın tuz ile yüklenmesinin önemli olduğundan gerek adsorplanan tuzun ultra saf su ile yıkama sonrasında aktif tabaka bünyesinden uzaklaşması gerekse de bu söz konusu aktif tabakanın uzun süreli olarak tuz çözeltilerine dayanıklı olması, hedeflenmektedir. Bu kapsamda tez çalışmasında farklı polielektrolitlerden hazırlanan ürünlerin uzun süreli tuz çözeltileriyle muamele edilerek QCM-D grafiklerinden çok tabaka içerisinde degradasyon olup olmadığı araştırılmıştır. Bu kapsamda tuz çözeltisi olarak 1 M konsantrasyonda NaCl ve 1 M konsantrasyonda MgCl₂ çözeltisi ile sentetik deniz suyu ayrı ayrı kullanılmıştır.

PAH_{1,8}/PAA_{1,8}'dan hazırlanan 10 çift aktif tabakanın öncelikle 2 saat süreyle 1 M konsantrasyondaki NaCl çözeltisiyle ve yine 2 saat boyunca sentetik deniz suyu ile muamelesi sonucunda, 2 saat boyunca 1 M konsantrasyonda NaCl çözeltisinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi ile kütlede yaklaşık 320 ng/cm² ağırlık artışı meydana gelmiştir. Burada ilk etapta tuz yüklemesinin başlangıcında adsorpsiyon artışının kuvvetli bir şekilde arttığı, ardından adsorplanan tuz miktarının düşmeye başladığı gözlenmiştir. Bu durumun PAH/PAA yapısındaki PAA'nın yumağımsı yapısından dolayı tuzun hızlı bir şekilde boşluklu yapıda birikmeye başladığı, ardından sürekli beslenen tuz çözeltisi nedeniyle belli bir değerde dengede kalmaya çalıştığı düşünülmektedir. 2 saat sonunda ultra saf su ile yıkama işleminde ise çoklu tabakanın kısmen degradasyona uğradığı ve uzun süreli NaCl çözeltisine daldırma durumunda çok tabakada dekompozisyonunun ilerleyebileceği görülmüştür. Buna karşın sentetik deniz suyunun (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ ürünü üzerinden geçirilmesi ile çok keskin ve belirgin olarak kütle artışı olduğu görülmüştür. Diğer bir sonuç, 2 saat sonrasında tuz yüklenmiş bu ürün üzerinden ultra saf su geçirildiğinde yaklaşık 700 ng/cm² civarında bir tuz yüklemesinin aktif tabaka üzerinde kaldığı ve adsorplanan tuzun tamamının yapıdan uzaklaşmamasıdır. Bu sonuç, gelecek çalışmalar için özellikle membran kirlenmesi(fouling)ne yönelik olarak geliştirilmesi ve ultra saf su ile yıkama durumunda aktif tabakaya biriken tuz miktarının çok büyük oranda yapıdan uzaklaşması (desorpsiyonu) hedeflenmektedir. Benzer şekilde, (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ örneğinin 2 saat boyunca 1 M konsantrasyondaki MgCl₂ çözeltisi ile etkileşimi incelenmiş ve (PAH/PAA)₁₀ aktif tabakası üzerine gönderilen 1 M MgCl₂ çözeltisiyle birlikte yaklaşık 1700 ng/cm² kütle artışı meydana gelmiş takiben 2 saat sonunda hafif bir artışla 2000

ng/cm² değerine ulaşacak şekilde bir birikim meydana gelmiştir. Takiben, ultra saf su ile muamele edildiğinde belli oranda kütle kaybı meydana gelse dahi aktif tabakada biriken tuzun yaklaşık %90'ının yapıda kaldığı ve uzaklaşmadığı saptanmıştır.

Tuz çözeltileriyle hazırlanan LbL aktif tabakaların temas süresi arttırılarak degradasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur: (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ ürünü 10 saat boyunca 1 M konsantrasyonunda NaCl çözeltisi ile muamele edildiğinde 2 saat içerisinde yaklaşık 2500 ng/cm² gibi oldukça yüksek bir birikme değerine ulaşılmış, takiben ultra saf su kullanılmaksızın bu süreden sonra çok tabaka degradasyonu gözlenmiştir. Bu sonuç net olarak pH=1,8 olan çözeltilerden hazırlanan (PAH/PAA)₁₀ un yaklaşık 2 saat 1 M NaCl çözeltisi ile muamelesi sonucunda çok tabaka bozunmasına uğradığı ve bu sürenin sonunda aktif tabakanın görevi yapamayacağı anlamına gelmektedir. Bu sonuç üzerine hazırlanan (PAH_{1,8}/PAA_{1,8})₁₀ aktif tabakasının 2 saat boyunca deniz suyu ile etkileşim süresini 12 saate çıkarıldığında ümit verici bir şekilde 12 saat boyunca herhangi bir ekstra kütle artışı meydana gelmemiş ve 12 saatin sonunda yaklaşık 1680 ng/cm² kütle artışı olmuştur. Takiben ultra saf su geçirildiğinde kütlede kısmen düşüş meydana gelmiş ve yaklaşık 1250 ng/cm² olacak şekilde tuzun yapı içerisinde tutuklandığı tespit edilmiştir.

Tez çalışmasında katyonik polielektrolit olarak zayıf ve görece düşük yük yoğunluğuna sahip PAH'ın yerine bir seri çalışmada pH=1,8 olan PVA karşısında PSS kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan (PVA/PSS)₁₀ filminin frekans değişimi -92,8 Hz olup Sauerbrey denkleminde göre birim alan başına düşen adsorplanan polielektrolit miktarı 418,4 ng/cm² olarak tespit edilmiştir. Bu ürünün dissipasyon değeri 10 tabaka sonrasında yaklaşık 17×10^{-6} olarak gözlenmiş olup PAH/PSS ten hazırlanan 10 tabakalı analoglarına göre dissipasyon değerinin daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Karşılaştırmalı olarak (PAH_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ ile (PVA_{1,8}/PSS_{1,8})₁₀ filmleri değerlendirildiğinde PVA'nın PAH'a göre daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olması nedeniyle oluşan polielektrolit kompleksin görece olarak daha sıkı biçimde bağlanması ve bunun da oluşan ürünün dissipasyon değerinin daha düşük olmasına sebebiyet vermesiyle açıklanabilir. Diğer bir seri çalışmada PVA'ya karşılık pH=1,8 olan ve zayıf bir polielektrolit olan PAA kullanıldığında 10 çift tabaka sonucunda -345,7 Hz frekans değişimi olup, Sauerbrey denkleminde göre sensörün birim alanı başına adsorplanan madde miktarı 1559 ng/cm² olarak hesaplanmıştır. Bu filmin dissipasyon değeri de

yaklaşık 20×10^{-6} olduğu grafikten gözükmekte olup hazırlanan filmin esnek yapılı olduğu söylenebilir. Eğer $(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ filmine ait dissipasyon değeri $(PVA_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine göre karşılaştırılacak olursa PVA/PAA esaslı filmin diğer filme oranla daha esnek olduğu söylenebilir. Bu durum, PAA'nın zayıf bir polielektrolit olması ve zincirsel konformasyonunun pH'a bağlı olarak değişmesi ve daha ziyade yumağimsı yapıda olmasıyla açıklanabilir bir durumdur. Diğer bir seri çalışmada, anyonik polielektrolit olarak PVA gibi yük yoğunluğu yüksek bir polielektrolit olan PVS kullanılmıştır. $(PVA_{1,8}/PVS_{1,8})_{10}$ filminin frekans değişimi $-94,1$ Hz olup Sauerbrey denklemine göre birim alan başına kütle değişimi $424,5$ ng/cm² olarak hesaplanmıştır. $(PVA_{1,8}/PVS_{1,8})_{10}$ filminin dissipasyon değişimi 10 tabaka sonunda 11×10^{-6} seviyesinde olup bu değer PVA/PVS'e analog olan PVA/PSS ve PVA/PAA ürünlerinin dissipasyon değerlerinden daha düşüktür. Bu durum zaten yüksek yük yoğunluğuna sahip PVA gibi PVS'in de yük yoğunluğunun yüksek olması ve bu haliyle bu ikiliden oluşturulacak aktif tabakanın diğer ürünlere göre görece olarak daha sert olmasıyla açıklanabilir.

pH=1,8 değerindeki PVA/PSS ten hazırlanan 10 çift tabakalı aktif filmin tuz adsorpsiyonu ve tuzlara karşı dayanımı incelenmiştir. Bu kapsamda aktif filmin 1 M NaCl ile muamelesi sonrası aktif tabakada kütle düşüşlerinin meydana gelmeye başladığı ve özellikle 4 M NaCl ve doygun NaCl çözeltilerinin aktif tabaka üzerinden geçirilmesi durumunda QCM-D sensör üzerinde biriken polielektrolit çoklu tabakanın önemli oranda degradasyona uğradığı ve bütünlüğünü kaybettiği belirlenmiştir. QCM-D cihazında yine aynı koşullardaki polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan aktif tabaka üzerinden 1 M ve 2 M konsantrasyonlarındaki MgCl₂ tuzu geçirildiğinde çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği ve özellikle ultra saf su ile yıkama sonrasında yüzeyden ayrılan polielektrolit çoklu tabaka kompleksinin yaklaşık 200 ng/cm² civarında olduğu saptanmıştır. PVA/PSS'ten hazırlanan görece olarak PAH/PSS'e göre dissipasyon sonuçlarından yola çıkılarak görece daha sert olduğu düşünülen PVA/PSS'in NaCl ve MgCl₂ tuzlarında degradasyona uğraması nedeniyle karşılaştırma amacıyla sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Bu durumda da aktif tabaka üzerinde tuz çözeltilerinin geçirilmeye başlanmasıyla birlikte ve özellikle yıkama sonrasında düşük dahi olsa çoklu tabaka degradasyonu gözlenmiştir. PVA'nın karşısına pH'ı 1,8 olan zayıf polielektrolit PAA kullanımı ile hazırlanan 10 çift tabakalı film 10^{-2} M'dan

doymuluk noktasındaki NaCl'ye kadar tüm tuz çözeltileri ile muamele edilmiş ve tuzun konsantrasyonuna bağlı olarak lineer bir şekilde adsorplanan kütle miktarında artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte tuz çözeltilerinin aktif tabakadan geçirilmesinin ardından sentetik deniz suyu ile yıkama işlemleri sonucunda aktif tabakada adsorplanan tüm tuzun yapıdan tamamen uzaklaştığı ve hemen hemen tuz yükleme öncesindeki değerine ulaştığı belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada yeni hazırlanan film üzerinden geçirilen $MgCl_2$ çözeltisi ile de tamamen benzer bir davranış gözlenmiş olup çoklu tabakalarda herhangi bir degradasyonun meydana gelmediği ve ultra saf su ile yıkama işlemi sonrasında adsorplanan tüm tuzun aktif tabaka yapısından uzaklaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu örneğin sentetik deniz suyuna karşı çoklu tabaka kararlılığını koruyabildiği de saptanmıştır.

PVA karşısında yük yoğunluğu yüksek bir polielektrolit olan PVS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı filmin NaCl, $MgCl_2$ ve sentetik deniz suyu ile muamelesi sonucunda kütle değişiminin uygulanan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı ve 4 M NaCl beslenmesi durumunda yaklaşık 500 ng/cm^2 kütle artışı olurken doymuş NaCl çözeltisinin kullanımı ile bu artışın 850 ng/cm^2 mertebesinde olduğu belirlenmiştir. NaCl konsantrasyonundan bağımsız olarak adsorplanan miktarın ultra saf su ile yıkanması sonucunda aktif tabakadan tamamen uzaklaştığı ve yapı içerisinde 4 M'lık NaCl kullanımına kadar herhangi bir tuz birikiminin olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar PVA/PVS'ten hazırlanan filmin suyla yıkama sonrasında aktif tabakada birikime neden olan tüm tuzun neredeyse tamamının uzaklaştırılabildiğini göstermektedir. İlgili aktif tabakanın NaCl çözeltisiyle muamelesiyle doymuş konsantrasyonda dahi herhangi bir çok tabaka degradasyonuna uğramadığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde $MgCl_2$ tuzuna karşı PVA ve PVS'ten hazırlanan çok tabakalı aktif filmin 1 M ve 2 M $MgCl_2$ ile muamelesinde çok hızlı bir şekilde kütle artışının meydana geldiği ve ardından ultra saf su ile yıkama işleminin ardından aktif tabakada biriken tüm kütlenin yapıdan hızlı bir şekilde uzaklaştığı tespit edilmiştir. $MgCl_2$ ile yapılan denemelerde de NaCl ile muamele işleminde olduğu gibi herhangi bir çok tabaka degradasyonunun meydana gelmediği gözlenmiştir. PVA/PVS'ten hazırlanan 10 çift tabakalı yapının sentetik deniz suyu ile muamelesi sonrasında çok tabaka yapısının çok düşük de olsa çok tabaka degradasyonuna uğrayabileceği gözlenmiştir.

Tez kapsamında ayrıca PVA çözeltisi içerisine 0,3 M NaCl katılarak LbL aktif filmi hazırlanmış, bu film için 10 çift tabaka kaplama sonrasında frekans değişimi -179,4 Hz ve buna tekabül eden Sauerbrey denklemiyle hesaplanan birim alan başına kütle değişimi $808,8 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. QCM-D sensörü üzerinde elde edilen bu polielektrolit kompleksin tuz içermeyen PVA/PSS tabakasına göre daha yüksek miktarda adsorplanması polielektrolit çözeltisine harici tuz ilavesinin bir sonucudur. Bu ürünün dissipasyon değişimi incelendiğinde yaklaşık $17,5 \times 10^{-6}$ değeri bulunmuş olup tuz içermeyen PVA/PSS örneği ile hemen hemen benzer dissipasyon değerleri gözlenmiştir. Bir başka çalışmada yine 0,3 M NaCl içeren PVA üzerine pH'ı bu sefer 1,8 olan PSS ile birlikte çok tabakalı filmler oluşturulmuştur. Bu ürün için 10 çift tabaka sonrasında meydana gelen frekans değişimi -276,5 Hz olup buna karşılık gelen birim alan başına kütle değişimi ise $1246,8 \text{ ng/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bu ürünün analogu olan pH=5,5'teki PSS'ten hazırlanan ürüne göre pH=1,8 olan PSS ten hazırlanan filmin yüzeyde daha çok adsorplanmasının nedeni PSS'in pH=1,8'de daha iyi iyonize olmasına bağlı olarak yüzeyde daha fazla miktarda elektrolitin adsorplanmasıyla açıklanabilir. Dissipasyon değişim değeri de yaklaşık 19×10^{-6} seviyesinde olup analog ürünlerle hemen hemen benzerdir.

Harici tuz ilave edilmiş PVA'nın PSS ile birlikte iki farklı pH'ta (5,5 ve 1,8) hazırlanan 10 çift tabakada $(\text{PVA}_{1,8}/\text{PSS}_{1,8})_{10}$ aktif tabakaları NaCl, MgCl_2 ve sentetik deniz suyu ile muamele edilerek tabakalardaki tuz adsorpsiyonu ve tabakaların tuz çözeltilerine dayanımları incelenmiştir. Buna göre; pH=5,5 değerinde olan PSS ve pH'ı 1,8 olan aynı zamanda 0,3 M NaCl içeren PVA'dan hazırlanan 10 çift tabakalı LbL filmin 1, 2, 4 M, doygun (6 M) konsantrasyonda NaCl çözeltisi ile muamelesi sonrasında aktif film üzerinde tuz yüklemesinin son derece hızlı bir şekilde geliştiği ve tuz konsantrasyonuna bağlı olarak bu değerlerin belirgin biçimde geliştiği saptanmıştır. Tuz yüklemesi sonrasında kısa bir sürede dengeye gelen birikim, ultra saf su ile yıkama sonrasında hızlı bir şekilde aktif tabakadan ayrılmaktadır ve başlangıçtaki kütleye dönmektedir. Bu durum su ile yıkama sonrasında aktif tabaka içerisinde yer alan tuzların yıkama sonrasında tamamen uzaklaşabildiğini göstermektedir. Burada diğer üstünde durulabilecek husus, 6 M'lık doygun NaCl çözeltisi kullanımı dışında hemen hemen hiçbir çok tabaka degradasyonu gözlenmezken, bu konsantrasyonun ötesinde NaCl çözeltisinin çok tabaka degradasyonuna düşük oranda neden olduğu belirlenmiştir.

Benzer şekilde aktif filme 1 M ve 2 M'lık $MgCl_2$ yüklemesi sonucunda hemen hemen hiç çok tabaka degradasyonu gözlenmemiştir. Son olarak, bu örneğe sentetik deniz suyu yüklemesi yapıldığında ilginç bir şekilde önce oldukça hızlıca kütle birikimi meydana gelmiş ve 70 ng/cm^2 kütle değerine ulaşılmış, takiben tuz yüklemesinin dengeye gelmesi beklenirken biriken tuz miktarının giderek düşmeye başladığı ve 10 ng/cm^2 'ye kadar düştüğü gözlenmiştir. Sonrasında ultra saf su ile yıkama yapıldığında çok tabaka degradasyonuna atfedilen kütlede kayıp gözlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla PSS'in pH değeri 1,8'e düşürülmüş ve bu çözeltilerden hazırlanan filmin farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisi geçirilerek tuz birikimi ve tuza karşı kararlılığı incelenmiştir. Buna göre, artan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak aktif tabakada biriken kütle birikimi neredeyse belirgin bir şekilde artmıştır. Bu durum beklenen bir durum olup tuz konsantrasyonundan bağımsız olarak her örneğin ultra saf su ile yıkama sonrasında kütle artışına neden olan birikimin tamamen uzaklaştırıldığı saptanmıştır. Son olarak, bu işlemler sonucunda ilgili üründe herhangi bir çok tabaka dekompozisyonu gözlenmemiştir.

PVA esaslı aktif tabakaların uzun süreli tuz adsorpsiyon ve tuz dayanımı incelenmiştir. $(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ örneğinin farklı tuzlara (NaCl, $MgCl_2$ ve sentetik deniz suyu) 2 saat boyunca maruz bırakıldığında 1 M'lık NaCl çözeltisinin aktif tabakadan geçirilmesi durumunda ilgili tuzun aktif tabakaya adsorpsiyonu belli bir hızda olmuş ve 2 saat sonunda yaklaşık 70 ng/cm^2 birikim meydana gelmiştir. Takiben ultra saf su ile aktif tabakanın yıkanması sonucunda adsorplanan kütlenin aktif tabaka yapısından uzaklaştığı ve hatta az miktarda çok tabaka degradasyonuna başladığı tespit edilmiştir. Bu örnek için 1 M $MgCl_2$ çözeltisi 2 saat boyunca geçirildiğinde tuz geçişi ile birlikte aktif tabaka üzerinde kütle birikimi meydana gelmiş ve yaklaşık 16,7 dk sonunda adsorpsiyon özelliğinin yavaşlamaya başladığı ve 2 saat sonrasında aktif tabakada yaklaşık 1800 ng/cm^2 birikim olduğu belirlenmiştir. 2 saat sonunda aktif tabaka üzerinden ultra saf su geçirilmeye başlandığında kısa süreli tuzla muamele çalışmalarının aksine aktif tabakada adsorplanan tuzun tamamının değil ancak yaklaşık 600 ng 'lık bir kısmının uzaklaştığı ve yapıda biriken tuzun kütlece 2/3'lük bir kısmının uzaklaştırılmadığı tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada sentetik deniz suyunun 2 saat boyunca $(PVA_{1,8}/PAA_{1,8})_{10}$ filmi üzerinden geçirilmesiyle önce hızlı bir şekilde aktif tabaka adsorpsiyon olmuş, daha sonra dengeye gelecek şekilde kütle birikimi

yavaşlamış ve 2 saat sonunda aktif tabaka üzerinde yaklaşık 700 ng/cm^2 birikim meydana gelmiştir. Takiben ultra saf su ile yıkama işlemi sonucunda 580 ng/cm^2 kütle aktif tabaka içerisinde kalmıştır. Özellikle bu ürün için MgCl_2 ve sentetik deniz suyu ile muamele sonrasında yıkanan ürünlerde aktif tabakada artış şeklinde belirlenen tuz miktarının giderilememesi önemli bir sonuç göstergesidir. Şöyle ki eğer uzun süreli olarak bu tür tuzlar polielektrolit kompleksle birlikte temasta bulunursa fiziksel adsorpsiyondan daha ziyade kimyasal bir adsorpsiyonun meydana geldiği ve bu nedenle sadece ultra saf su ile yıkama işlemiyle aktif tabaka içerisinde yer alan kütlenin tam olarak uzaklaştırılmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Son olarak diğer bir çalışmada 12 saat süresince sentetik deniz suyu ile muamele edildiğinde ilk etapta tuz adsorpsiyonunun çok hızlı bir şekilde geliştiği ve 12 saat sonunda yaklaşık 80 ng/cm^2 değerine ulaştığı, akabinde ultra saf su ile aktif tabakanın yıkanması durumunda sensör üzerindeki aktif tabakanın içerdiği adsorplanan tuzun tamamen yapıdan uzaklaştığı ve neredeyse hiçbir çok tabaka bozunmasına uğramadığı tespit edilmiştir.

En yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitlerden biri olan PEI'den hazırlanacak LbL çok tabakalı aktif filmlerin QCM-D analizi sonucunda, $\text{pH}=1,8$ olan PEI ve PSS'ten hazırlanan 10 tabakalı filmin frekans değişimi yaklaşık -214 Hz iken bu frekans değişimine karşılık gelen birim alan başına kütle değişimi $965,3 \text{ ng/cm}^2$ olduğu tespit edilmiştir. Bu ürünün dissipasyon değeri 5×10^{-6} seviyesinde olup hazırlanan filmin oldukça sert ve düzlemsel yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum, PEI kullanımı durumunda oldukça yüksek yük yoğunluğuna bağlı olarak daha düzlemsel ve sert yapılı ürünler oluşturma eğilim ve kabiliyetinden ileri geldiği düşünülmektedir

QCM-D sensörü üzerinde 10 çift tabakalı olarak hazırlanan ürünlere NaCl ve MgCl_2 beslemeleri yapılarak süreye bağlı olarak kütle değişimleri QCM-D grafiklerinden türetilmiş ve 1 M NaCl çözeltisinin aktif tabaka üzerine beslenmesi durumunda hızlı bir kütle birikimi olmuş (yaklaşık 50 ng/cm^2) ardından ultra saf su ile yıkama işlemi sonunda hemen hemen başlangıç noktasına geri dönmüştür. 2 M'lık NaCl çözeltisi ile muamelesi durumunda aktif tabaka üzerinde yaklaşık 150 ng/cm^2 kütle artışı meydana gelmiş ve ultra saf su ile yıkama işleminin ardından aktif tabakanın düşük de olsa kütle kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. Bunun üzerine 4 M'lık NaCl ve doymuş NaCl çözeltisi yüklemesi yapıldığında ürünün veya aktif tabakanın tamamen bozunduğu ve 4 M konsantrasyonun ötesinde tuza dayanıksız olduğu saptanmıştır. Tuz olarak

MgCl₂ kullanılması durumunda da benzer sonuç elde edilmiş olup 1 M MgCl₂ yüklemesi sonrasında önce adsorplanan kütlede hızlı bir artış meydana gelmiş ardından ultra saf su geçirilmesiyle birlikte çoklu tabakanın bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. Özellikle 2 M MgCl₂ ile aktif tabakanın muamelesi sonrasında aktif tabakanın büyük oranda çok tabaka degradasyonuna uğradığı tespit edilmiştir. Aslında sert bir yapıya sahip olan PEI/PSS'ten oluşan LbL çok tabakalı yapının özellikle tuz ilaveleriyle birlikte pH değişimi ve PEI'in asidik koşullar dışında deprotonize olması nedeniyle çok tabaka degradasyonunun meydana geldiği düşünülmektedir.

Tuza karşı dayanım sonuçları ince film kompozit membranlarda pH, sıcaklık gibi parametrelerin önemli olduğu kadar arıtma suyundaki tuz miktarı ve tuz tipine bağlı olarak aktif tabaka degradasyonunun da son derece önemli olduğu ve bunun kontrolü için ya seçilecek polielektrolitlerden hazırlanacak çok tabakalı katmanın kimyasal yapısının yahut arıtılacak atık su, deniz suyu gibi beslemenin tuz içeriğinin kontrolünün yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

UV-VIS SONUÇLARI

QCM-D analizlerinin yanı sıra tabaka oluşumunu takip edebilmek amacıyla bazı örneklerin UV-Vis analizleri gerçekleştirilmiştir. UV-Vis analizi ile çok tabaka gelişiminde takip edebilmek için LbL çok tabakalı filmi oluşturan polielektrolitlerden en az birini UV alan içerisinde absorplama yapması gerektiğinden seçilen ürünlerde anyonik polielektrolit olarak PSS kullanılmıştır.

$(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ ve $(PEI_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ ürünlerin UV-Vis analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre; $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine ait UV-Vis analizi dalga boyuna bağlı absorpsiyon değeri olarak gösterilmiştir ve genel olarak 226 nm'de PSS gruplarına atfedilen pikin tabaka sayısına bağlı olarak geliştiği gözlenmiştir. Ayrıca tabaka sayısına bağlı absorpsiyon değerleri ile de cam yüzey üzerinde gelişiminin ne şekilde ilerlediği belirlenmiş ve cam yüzey üzerinde 2 tabaka geliştirilmesi durumunda $0,019 A^\circ$ olan absorpsiyon değeri, 10 tabaka sonunda yaklaşık $0,16 A^\circ$ yükselmiştir. Bu film için UV-Vis analizinde 8 tabakaya kadar absorpsiyondaki artışın lineer olarak geliştiği ancak 8 ile 10 tabaka arasındaki tabaka gelişiminin parabolik bir şekilde dönüştüğü gözlenmiştir. Benzer şekilde, harici tuz ilavesinin tabaka oluşumu ve absorpsiyon değeri üzerine etkisini incelemek üzere dalga boyu ve tabaka sayısına bağlı olarak absorpsiyon değişimi incelenmiştir. Buna göre, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine göre tuz içeren $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ filminin absorpsiyon değerinin tabaka sayısına bağlı olarak belirgin şekilde arttığı saptanmıştır. Tuz içeren polielektrolitten hazırlanan filmle harici tuz kullanılmayan polielektrolitten hazırlanan filmlerin absorpsiyon değerleri incelendiğinde, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ örneğinin 10 tabaka sonucunda absorpsiyon değeri $0,38A^\circ$ iken, $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filminin aynı tabaka için absorpsiyon değeri $0,16A^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu durum beklenen bir sonuç olup tuz içeren polielektrolitlerden hazırlanan LbL filmlerin daha yumağımsı yapıda olması nedeniyle yüzey üzerine kaplanan PSS miktarı artmakta ve bunun doğal sonucu olarak da UV-Vis analizinde PSS varlığına atfedilen pikin absorpsiyon değeri daha yüksek olmaktadır. Aynı örneğin tabaka sayısına bağlı olarak absorpsiyon değeri incelendiğinde tabaka sayısının artmasıyla 226 nm'deki pikin lineer olarak artış gösterdiği, diğer bir ifadeyle PSS'in yüzeyinin lineer biçimde geliştiği tespit edilmiştir. Diğer bir örnekte katyonik polielektrolit olarak yüksek yük yoğunluğuna sahip PEI'in PSS ile birlikte 10 çift tabakalı filmi hazırlanarak tabaka gelişiminin UV-Vis analizi ile takip edilmiştir. Bu örnek için artan tabaka sayısına

bağlı olarak 6 çift tabakaya kadar absorbans değerinde önemli bir artış gözlenmezken bu tabaka sayısının ötesinde absorbans değerinin belirgin biçimde arttığı gözlenmiştir. Tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değişimini gösteren grafikte tabaka gelişimi parabol şeklinde gözükse dahi şunu da gözden kaçırmamak gerekebilir: QCM-D analiz sonuçlarında da görüldüğü üzere bir yüzey üzerine ilk birkaç adet kaplamada yüzeye tam anlamıyla birikme meydana gelmediği ve bir alt katman oluşturarak daha sonraki tabakalara oluşum imkanı sağladığı bilinmektedir. $(PEI_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmi için de gözlenen bu durumun bu şekilde bir açıklaması olabileceği de düşünülmektedir.



SEM SONUÇLARI

SEM analizlerinde cam destek üzerine geliştirilen LbL çok tabakalı filmler ile ticari NF-90 ve NF-270 kodlu ürünler üzerine geliştirilen ince film kompozit membranların SEM görüntüleri incelenmiştir. Cam üzerine geliştirilen LbL filmlerin morfolojik özelliklerine değinilecek olursa karşılaştırma sağlamamız amacıyla ilk aşamada üzerine kaplama yapılan UV Suprasil camın SEM fotoğrafı farklı büyütme oranlarında (2500x ve 30000x) çekilmiş ve bu resimlerde kimyasal yöntemle yüzeyi modifiye edilmiş camın gözeneksiz ve düz olduğu gözlenmektedir. Bu cam yüzeyi üzerine $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmi kaplandığında elde edilen yüzeyin görece olarak düzgün ve bazı ufak parçacıklar dışında homojen yapıda olduğu görülmektedir. Resmin yakınlaştırma oranı arttırıldığında film yüzeyinde irili ufaklı bir takım oluşumların yer aldığı ancak herhangi bir delik ya da gözenegin bulunmadığı tespit edilmiştir. Film içinde gözlenen bu oluşumların polielektrolitlerin elektrostatik etkileşimi ile hazırlanan LbL yapı içerisindeki kompleksler olduğu düşünülmektedir. $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ örneği ile karşılaştırma amacıyla tuz içeren polielektrolitten hazırlanan $(PAH/PSS)_{10}/NaCl$ örneğinin SEM fotoğrafları alınmış ve her iki resimde de $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}$ filmine göre yüzeydeki oluşumların çok daha net ve belirgin olarak meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu kapsamda, resimler detaylıca incelendiğinde yüzeyin gözeneksiz olduğu ve beraberinde farklı katı oluşumlarının net biçimde gözleendiği tespit edilmiştir. Bu oluşumların yukarıda da belirtildiği gibi polielektrolitlerin iyonik etkileşimi sonucunda meydana getirdiği polielektrolit kompleksten olduğu düşünülmektedir. Bu konudaki daha önceki raporlarda yer alan sonuçlarda elde edilen yorumu destekler niteliktedir [71]. $(PAH_{1,8}/PSS_{1,8})_{10}/NaCl$ örneğinde bu oluşumların daha net şekilde gözlenmesinin ana nedeninin harici tuz ilavesine bağlı olarak daha yumağimsı yapılı polielektrolit komplekslerin meydana gelmesi onların da yüzeyde daha büyük şebekeleri oluşturmasıyla açıklanır. Bir diğer seri çalışmada da hazırlanan aktif tabakaların arıtım amaçlı membran uygulamaları alanında kullanımı düşünüldüğünde NF-90 ve NF-270 ticari membranlarının üzerine kaplanarak ince film kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu kapsamda ilk etapta, ticari olarak temin edilen NF-90 ve NF-270 kodlu ürünlerin yüzey fotoğrafları alınmış ve ticari örneklerin aktif tabaka yapısının homojen ve deliksiz yapıda olduğu görülmüştür. Bu ticari örneklerin aynı zamanda kesitten fotoğrafları da alınmış ve ürünün kesitinde elyaf şeklindeki bir destek üzerinde

gözeneksiz (yoğun) bir aktif tabakanın yer aldığı görülmüştür. Bu gözeneksiz yapının NF-90 membranı üzerinde nanofiltrasyon amacıyla kullanılan poliamid yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer yapı NF-270 ticari ürünü için de gözlenmiş olup ticari bu ürünlere ait SEM fotoğraflarından yapılabilecek bir başka çıkarım da aktif tabakanın desteğin sadece bir tarafına yapıldığı diğer tarafında ise bulunmadığı şeklindedir. $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ filmini NF-90 aktif tabakası üzerine kaplaması yapılarak alınan resimlerde poliamid aktif tabakası üzerinde yeni bir katmanın oluştuğu ancak bu katmanın içerisinde çözünmez polielektrolit komplekslere atfedilen birtakım katı oluşumların yer aldığı gözlenmiştir. NF-270 üzerine gerçekleştirilen $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ ürününün yüzey morfolojisinin de oldukça ilginç olduğu belirlenmiş olup, NF-270 kodlu ticari ürünün yüzeyinde homojene yakın biçimde dağılmış farklı boyutlarda katı oluşumların yer aldığı görülmüştür. Hatta resim biraz büyütülerek 30000x te bu partiküller arası çeşitli fiziksel köprülerin bulunduğu da gözlenmiştir. Bu durumun polielektrolit komplekslerinin oluşumunun yanı sıra PAH polielektroliti içerisinde kullanılan NaCl ün her ne kadar yıkama yapılsa dahi tam olarak film yüzeyinden ayrılmaması nedeniyle de oluşabileceği değerlendirilmektedir. Yine NF-270 ticari destek üzerine $(PAH_{1.8}/PAA_{1.8})_{10}$ tabakalı ürünün yüzey fotoğraflarında doğrudan polielektrolit kompleksi oluşumuna atfedilen agrega yapılı oluşumlar tespit edilmiştir.

TEMAS AÇISI SONUÇLARI

Tez kapsamında hazırlanan ürünlerin hidrofilitelerini incelemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ aktif tabakasından elde edilen temas açısı değeri ortalama $60,5^\circ$ olup bu denemenin karşılaştırılması amacı ile hazırlanan $(PAH_{Tuzlu_{1.8}/PSS_{1.8}})_{10}$ çok tabakalı aktif katman için ortalama temas açısı değerinin 43° civarında olduğu görülmüştür. Buna göre, bu filmler arasında tuz içeren $(PAH_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}/NaCl$ 'ın daha suyu seven (hidrofilik) yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebinin, polielektrolit içerisinde yer alan harici tuz olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yine UV suprasil cam destek üzerine hazırlanan $(PEI_{1.8}/PSS_{1.8})_{10}$ aktif tabakasının temas açısının da yaklaşık 50° olduğu gözlenmiştir. Temas açısı ölçümündeki LbL polielektrolitlerden hazırlanan tüm filmlerin hidrofilik yapıda olması için iyonik gruplar içeren polielektrolitlerin kullanılması ve bir örnekte de su seven tuz kullanımı nedeniyle son derece anlaşılabilir bir sonuçtur. LbL filmlerin hidrofilik olduğu sonucu aslında bu aktif tabakaların kullanım alanını oluşturacak arıtım amaçlı membran uygulamaları için son derece uygun bulunmuştur. Şöyle ki yukarıda belirtildiği gibi arıtma amaçlı membran uygulamalarında en önemli kısıtlardan biri membranın kirlenmesi olup bunun önüne geçmek için yapılabilecek önemli girişimlerden birisi yüzeyin hidrofilik özelliğini arttırmaktır. Literatürde de belirtildiği üzere hidrofilik membranların görece daha hidrofobik membranlara göre kirlenmeye karşı dirençlerinin daha yüksek olduğu ve daha uzun süre kararlı membran performansı gösterdiği rapor edilmiştir. Bu sebeple tez kapsamında hazırlanan LbL modifiye çok tabakalı yüzeylerin oluşturulmasını membran kirlenmesinin önlenmesinde avantaj sağlayacağını göstermektedir.

TO SONUÇLARI

Tez kapsamında hazırlanan LbL aktif filmlerin ticari NF-90 ve NF-270 kodlu ürünler üzerine geliştirilmesiyle hazırlanan ince film kompozit membranlar ev yapımı ters osmoz sisteminde ultra saf su ve sentetik deniz suyuna karşı akı değerleri ölçülmüştür. Bu amaçla, öncelikli olarak ticari olarak bulunan Dow ürünü NF-90 ve NF-270 kodlu nanofiltrasyon membranlarının ultra saf su ile akı değerleri farklı basınçlar altında hesaplanmış ve 10-40 bar aralığında 10 bar artışla gerçekleştirilen denemelerde NF-90 için 10 bar'da 21,5 L/m²h (LMH) iken bu değer 40 barda 36,6 LMH'a yükselmiştir. NF-270'in ters osmoz sisteminde ultra saf su geçirgenliği incelendiğinde 10 bar'da 18,3 LMH, 40 bar'da ise 34,7 LMH değerine ulaşılmıştır. NF-90 ve NF-270 ticari membranlar kullanılarak ters osmoz uygulamasında basınca bağlı olarak akı değerinin lineer bir biçimde arttığı gözlenmiş olup bu sonuç beklenen bir netice olarak değerlendirilmiştir. Takiben yine NF-90 ve NF-270 ticari membranlarının sentetik deniz suyu karşısında ters osmoz koşullarında akı değerleri incelenmiş ve değerlerin NF-270 için 10 bar'da 12,6 LMH, 40 bar'da ise 22,7LMH değerlerinde olduğu hesaplanmıştır. Özellikle ticari membran uygulamaları için ters osmoz uygulamalarında akı değerinin 10 LMH ve üzerinde olması kullanım potansiyeli bulacağından NF-270 membranının sentetik deniz suyu arıtımı için ticari öneme sahip olduğu düşünülmektedir. Burada ilginç bir sonuç olarak NF-90 membranının sentetik deniz suyu karşısında akı değerinin önemli miktarda düştüğü görülmektedir. Aslında sentetik deniz suyu kullanımı durumunda veyahut tuzlu herhangi bir çözelti kullanımında saf suya göre osmotik basınç yüksekliğinden dolayı belli oranda akı düşüşünün meydana gelmesi beklenen bir olay olup NF-90 ticari membranı için sentetik deniz suyuna karşı oldukça düşük akı değerleri elde edilmesinin başlıca nedeninin membran yapısı olabileceği beklenebilir.

Sentetik deniz suyuna karşı NF-270 membranlarının endüstriyel uygulamalarda kullanılma potansiyeli dikkate alındığında tez kapsamında hazırlanan ince film kompozit yapılmış membranın akı özellikleri sentetik deniz suyu kullanımı durumunda 10 bardaki akı değeri 12,4 LMH ve 40 bar'daki akı değeri 21,2 LMH olarak hesaplanmıştır. Bu değerler kaplama yapılmamış ürünle karşılaştırıldığında kaplama yapılmış NF-270 membranının sentetik deniz suyu kullanımı durumunda elde edilen akı değerleriyle karşılaştırıldığında çok az bir şekilde düştüğü ve bunun da NF-270 üzerindeki LbL kaplamasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bir başka denemede tuz

içeren PAH çözeltisinden hazırlanan LbL çok tabakalı ince film kompozit membranın sentetik deniz suyu kullanımı durumunda akı değerleri incelenmiş ve 10 bar'da 12,6 LMH, 40 bar'da 14,8 LMH değerleri elde edilmiştir. Özellikle tuzlu polielektrolit çözeltisi kullanıldığında membranın akı değerinin önemli oranda düştüğü ancak yine de belirtilen ticari olabilecek membranlar için belirtilen 10 LMH sınırının üzerinde yer aldığı tespit edilmiştir. İnce kompozit filmin tuzlu polielektrolit kullanımı durumunda akı değerinde gözlenen büyük düşüşün nedeninin, tuz kullanımına bağlı olarak yük itme etkisinin azalması nedeniyle polielektrolit zincirlerinin daha yumağımsı bir konformasyonda bulunması ve yüzeye daha fazla miktarda birikimin olması nedeniyle açıklanabilmektedir. Bu durumda, tuz içeren polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan ürünlerin kalınlıklarının da tuz içermeyen çözeltilerden hazırlanan ürünlere göre daha yüksek olması sebebiyle akı değerlerinde belirtilen düşüşlerin yaşandığı düşünülmektedir. Benzer sonuçlar tuz içeren ve içermeyen PAH ve PAA'dan NF-90 üzerine hazırlanmış 10 çift tabakalı ince kompozit membranların akı değerleri sırasıyla 2,29 ve 3,28 LMH olarak saptanmıştır. Ters Osmoz uygulamasına ait elde edilen bu sonuçlar grubumuzda bu konuda yapılmış ilk çalışmalar olup söz konusu aktif tabakaların membran performansına yönelik sonuçların diğer grubumuz üyelerince ileriki dönemlerde tez ve makaleler halinde sunulması planlanmaktadır.

Sonuç olarak tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, arıtım amaçlı membran uygulamaları için tuz adsorpsiyon, tuz dayanımı ve kararlı akıya sahip yenilikçi ekonomik ve pratik bir yaklaşım olan LbL tekniği önerilmiştir. Ayrıca tezde, ince film kompozit ürünlerin membran uygulamalarında arıtım performansını önemli oranda düşüren membran kirlenmesinin (fouling) takibi için yenilikçi olarak QCM-D tekniğinin kullanımı sunulmaktadır. Aktif tabaka oluşumu, tuzla etkileşimi ve tuza dayanımı QCM-D tekniğiyle takip edilerek kontrol edilebilen özelliklerde film hazırlanması ve realize ters osmoz uygulaması için yeterli akı değerini sağlaması nedeniyle elde edilen sonuçlar ümit verici olarak değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Salt, Y., 2006, Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4.
- [2]. Sweity, A., Oren Y., Ronen, Z., Herzberg, M., 2013, The influence of antiscalants on biofouling of RO membranes in seawater desalination. *Water Research* 47, 3389-3398.
- [3]. Ying, W., Gitis, V., Lee, J., Herzberg, M., 2013, Effects of shear rate on biofouling of reverse osmosis membrane during tertiary waste water desalination. *Journal of Membrane Science* 427, 390-398.
- [4]. Sørensen, I., Jensen, S., Ottosen, N., Neve, T., & Wiking, L., 2016, Chemical Quality of Raw Milk Retentate processed by Ultra-filtration or Reverse Osmosis at the Dairy Farm. *International Journal of Dairy Technology*, 69,1, 31-37.
- [5]. Ravanchia, M. T., Kaghazchia T., Kargarib A., 2009, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination* 235, 199–244
- [6]. Kosinov, N., Gascon J., Kapteijn F., Hensen E.J.M., 2016, Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* 499, 65–79.
- [7]. Marszałek J., Rdzanek, P., Kaminski W., 2014, Improving performance of pervaporation membranes for biobutanol separation. *Desalination and Water Treatment*.
- [8]. Prasada, N. S., Moulika, S., Bohraa, S., Rani K. Y., Sridhar S., 2016, Solvent resistant chitosan/poly,ether-block-amide, composite membranes for pervaporation of n-methyl-2-pyrrolidone/water mixtures. *Carbohydrate Polymers* 136, 1170–1181.
- [9]. Ishigami, T., Amano, K., Fujii, A., Ohmukai, Y., Kamio, E., Maruyama, T., Matsuyama, H., 2012, Fouling reduction of reverse osmosis membrane by surface modification via layer-by-layer assembly. *Separation and Purification Technology* 99, 1–7.
- [10]. Decher, G., 1997, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, *Science*, 277, 1232-1237.
- [11]. Xu, G. R., Wang, S. H., Zhao, H. L., Wu, S. B., Xu, J. M., Li, L., & Liu, X. Y., 2015, Layer-by-layer LBL assembly technology as promising strategy for tailoring pressure-driven desalination membranes. *Journal of Membrane Science*, 493, 428-443.

- [12]. Hong, J., Kim, B. S., Char, K., & Hammond, P. T., 2011, Inherent charge-shifting polyelectrolyte multilayer blends: a facile route for tunable protein release from surfaces. *Biomacromolecules*, 12,8,, 2975-2981.
- [13]. Deligöz, H., & Tieke, B., 2014, QCM-D study of layer-by-layer assembly of polyelectrolyte blend films and their drug loading-release behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 725-736.
- [14]. Yolaçan, Ö. , 2015, QCM-D Tekniğiyle Çok Tabakalı Film Oluşumunun ve İlaç Salım Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [15]. Saçak, M., 2010, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [16]. İsmail, A. F., Khulbe, K. C., Matsuura, T., 2015, Gas Separation Membranes Polymeric and Inorganic, Springer International Publishing, Switzerland 2015.
- [17]. Drioli, E., & Giorno, L. ,Eds., 2009, Membrane operations: innovative separations and transformations. Wiley-VCH.
- [18]. Koyuncu İ, 2001, Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi, Doktora tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19]. Scott, K., 1995, Handbook of industrial membranes. Elsevier.
- [20]. Akdağlı M, Arslan S, 2008, Ters osmoz ileri arıtma sistemleri ile çok amaçlı su arıtımında proses tasarımı, İÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi.
- [21]. Barlas H, 2002, Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul
- [22]. Raman, L.P., Cheryan, M., Rajagopalan, N., 1994, Consider nanofiltration for membrane separations, *Chemical Engineering Progress*, 68–74.
- [23]. Ho, Winston, 2001, Membrane Handbook. Kluwer Acedemics Publishers.
- [24]. Koçak, İ., 2007, Ters Osmoz Sistemi İle Sudan Borun Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [25]. Yılmaz, Ş., 2015, Fabrication And Characterization Of Reverse Osmosis Membranes Having Antibacterial Properties, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26]. Hibbs, M. R., McGrath, L. K., Kang, S., Adout, A., Altman, S. J., Elimelech, M., & Cornelius, C. J., 2016, Designing a biocidal reverse osmosis membrane coating: Synthesis and biofouling properties. *Desalination*, 380, 52-59.
- [27]. Baker, R.W., 2012, Membrane Technology and Applications, 3. Baskı, John Wiley & Sons Ltd., England.

- [28]. Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S. ve Dinçer, S., ,2005,, “Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Polyvinylalcohol, Membrane”, *Vacuum*, 79: 215-220.
- [29]. Athayde, A.L., Baker, R.W., Daniels, R., Le, M.H. ve Ly, J.H., ,1997,, “Pervaporation for Wastewater Treatment”, *Chemtech*, 1: 34-39.
- [30]. Richardson, J.F., Harker, J.H. ve Backhurst, J.R., 2002, “Coulson and Richardson’s Chemical Engineering”, Volume 2, Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 437-474.
- [31]. Shah, D., Bhattacharyya, D., Ghorpade, A. ve Mangum, W., 1999, “Pervaporation of Pharmaceutical Waste Streams and Synthetic Mixtures Using Water selective Membranes”, *Environmental Progress*, 18, 1: 21-29.
- [32]. Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. ve Ramakrishna, M., 2004, “Separation of Organic–Organic Mixtures by Pervaporation-A Review”, *Journal of Membrane Science*, 241: 1–21.
- [33]. Arçevik,E., 2010, Dehidrasyona Yönelik Zeolit Dolgulu Membranların Saf Çözücülerdeki Sorpsiyon Davranışının Ve Pervaporasyon Performansının İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [34]. Cetin, B., 2006, Bakır ve nikel iyonlarının hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz sureci ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [35]. Shaposhnik V.A. ve Kesore K., 1997, “An early history of electrodialysis with permselective membranes”, *Journal of Membrane Science*, 136: 35-39.
- [36]. Hacıoğlu, B., 2006, Elektrodiyaliz yöntemi ile model cozeltilerden sitrik asit geri kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [37]. Farias, M. A. ve Bazinet, L., 2006, “Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296: 242–247.
- [38]. Lee, H. J., Choi, J. H., Cho, J. ve Moon, S. H., 2002, “Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis”, *Journal of Membrane Science*, 203: 115–126.
- [39]. Bribiesca, E. A., Pourcelly, G. ve Bazinet, L., 2006, “Nature identification and morphology characterization of cation-exchange membrane fouling during conventional electrodialysis”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300: 663 -672.

- [40]. Ergin, E., 2008, Elektrodializ yöntemiyle sulardan florur'un giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [41]. Hayes T., 2004, "The electrodialysis alternative for produced water management", Produced Water, GasTIPS.
- [42]. İlhani F., 2012, Sızıntı Sularının Elektrodializ Prosesiyle Arıtılabilirliğinin Ve Geri Kazanım Amaçlı Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [43]. Yazıcı S., 2012, Elektrodializ bipolar membran proseslerin tıkanma mekanizması ve onleme çalışmalarının analizi: sızıntı suyu örneği, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44]. Strathmann, H., 2004, Ion-exchange membrane separation processes ,Vol. 9., Elsevier.
- [45]. Davis, T. A., Wu, J. S., & Baker, B. L., 1971, Use of the donnan equilibrium principle to concentrate uranyl ions by an ion-exchange membrane process. AICHE Journal, 17,4., 1006-1008.
- [46]. Kucera, J. ,Ed., 2014, Desalination: Water from Water. John Wiley & Sons.
- [47]. Muluk, Ç.B., Kurt, B., Turak, A., Türker, A., Çalışkan M.A., Balkız, Ö., Gümrükçü, S., Sarıgül, G., Zeydanlı, U., 2013, Türkiye'de Suyun Durumu ve Su Yönetiminde Yeni Yaklaşımlar: Çevresel Perspektif. İş Dünyası ve Sürdürülebilir Kalkınma Derneği - Doğa Koruma Merkezi.
- [48]. Geise, G. M., Lee, H. S., Miller, D. J., Freeman, B. D., McGrath, J. E., & Paul, D. R.,2010, Water purification by membranes: the role of polymer science. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 48,15, 1685-1718.
- [49]. Drioli, E., & Giorno, L. ,Eds., 2009, Membrane operations: innovative separations and transformations. Wiley-VCH.
- [50]. Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y. T., & Shamma, N. K. ,Eds., 2011, Membrane and desalination technologies. Humana press.
- [51]. Yılmaztürk, S., 2009, Yakıt Hücreleri İçin Tabakalı Kaplama Yöntemi İle Polimer Elektrolit Membranların Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- [52]. Ng, L. Y., Mohammad, A. W., & Ng, C. Y., 2013, "A Review on Nanofiltration Membrane Fabrication and Modification Using Polyelectrolytes: Effective Ways to Develop Membrane Selective Barriers and Rejection Capability" Advances in Colloid and Interface Science, 197, 85.

- [53]. Li, Q., Xu, Z., & Pinnau, I., 2007, "Fouling of Reverse Osmosis Membranes by Biopolymers in Wastewater Secondary Effluent: Role of Membrane Surface Properties and Initial Permeate Flux", *Journal of Membrane Science*, 290, 173.
- [54]. Wu, D., Liu, X., Yu, S., Liu, M., & Gao, C., 2010, "Modification of Aromatic Polyamide Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membranes by Surface Coating of Thermo-Responsive Copolymers P,NIPAM-co-Am, I: Preparation and Characterization" *Journal of Membrane Science*, 352, 76.
- [55]. Liu, L., Son, M., Chakraborty, S., Bhattacharjee, C. & Choi, H., 2013. "Fabrication of Ultra-Thin Polyelectrolyte/Carbon Nanotube Membrane by Spray-Assisted Layer-by-Layer Technique: Characterization and Its Anti-Protein Fouling Properties for Water Treatment" *Desalination and Water Treatment*, 51, 6194.
- [56]. Liu, X., Qi, S., Li, Y., Yang, L., Cao, B., & Tang, C. Y., 2013, "Synthesis and Characterization of Novel Antibacterial Silver Nanocomposite Nanofiltration and Forward Osmosis Membranes Based on Layer-by-Layer Assembly", *Water Research*, 47, 3081.
- [57]. Rahaman, Md-S., Heloise, T-A., Moshe, B-S., Kemper Ober, C., Nielsen, M. and Elimelech, M., 2014, "Control of Biofouling on Reverse Osmosis Polyamide Membranes Modified with Biocidal Nanoparticles and Antifouling Polymer Brushes" *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 1724.
- [58]. Chen, L., Thérien-Aubin, H., Wong, M. C., Hoek, E. M., & Ober, C. K. 2013. "Improved Antifouling Properties of Polymer Membranes Using a „Layer-by-Layer“ Mediated Method" *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 5651.
- [59]. T. Ishigami, K. Amano, A. Fujii, Y. Ohmukai, E. Kamio, T. Maruyama, H. Matsuyama, 2012, "Fouling reduction of reverse osmosis membrane by surface modification via layer-by-layer assembly" *Separation and Purification Technology* 99, 1.
- [60]. Ying, W., Siebdrath, N., Uhl, W., Gitis, V., & Herzeberg, M., 2014, "New Insights on Early Stages of RO Membranes Fouling during Tertiary Wastewater Desalination" *Journal of Membrane Science*, 466, 26.
- [61]. Sweity, A., Ying, W., Ali-Shtayeh, M. S., Yang, F., Bick, A., Oron, G., & Herzberg, M., 2011, "Relation between EPS Adherence Viscoelastic Properties and MBR Operation: Biofouling Study with QCM-D " *Water Research*, 45, 6430.
- [62]. Krasemann, L., Toutianoush, A., Tieke, B., 2001, "Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayer Membranes with Highly Improved Pervaporation Separation of Ethanol/Water mixtures" *Journal of Membrane Science*, 181, 221.

- [63]. Quinn, A., Such, G.K., Quinn, J.F. and Caruso, F., 2008, "Polyelectrolyte Blend Multilayers: A Versatile Route to Engineering Interfaces and Films" *Advanced Functional Materials*, 18, 17.
- [64]. Quinn, A., Tjipto, E., Yu, A., Gengenbach T.R. and Caruso F., 2007, "Polyelectrolyte Blend Multilayer Films: Surface Morphology, Wettability, and Protein Adsorption Characteristics" *Langmuir*, 23, 4944.
- [65]. Yap, H.P., Quinn, J.F., Ng, S.M., Cho, J. and Caruso, F., 2005, "Colloid Surface Engineering via Deposition of Multilayered Thin Films from Polyelectrolyte Blend Solutions" *Langmuir*, 21, 4328.
- [66]. Cho, J., Quinn, J.F., Caruso, F., 2004, Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Films Comprising Nanoblended Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2270-2271.
- [67]. Mohan, T., Kargl, R., Tradt, K. E., Kulterer, M. R., Bračić, M., Hribernik, S., & Ribitsch, V., 2015, Antifouling coating of cellulose acetate thin films with polysaccharide multilayers. *Carbohydrate polymers*, 116, 149-158.
- [68]. Rawtani, D., & Agrawal, Y. K., 2014, Emerging Strategies and Applications of Layer-by-layer Self-Assembly.
- [69]. Ayhan, F., Kaya, G., & Ayhan, H., 2014, Homosistein-BSA-afinite temelli biyosensor tasarımı. *Türk Biyokimya Dergisi [Turkish Journal of Biochemistry–Turk J Biochem]*, 39,3,, 383-396.
- [70]. Decher, G., & Schlenoff, J. B. ,Eds., 2006, Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials. John Wiley & Sons.
- [71]. Yılmaz, D., 2015, İlaç Salım Sistemleri İçin Lbl Nano Yapılı Fonksiyonel Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Eda Hazal BARAN
Uyruğu	T.C
Doğum tarihi, Yeri	1992, İSTANBUL
Telefon	05385914235
E-mail	edahazalbaran@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği ABD / Kimyasal Teknolojiler Programı	2016
Lisans	İ.Ü Kimya Mühendisliği Bölümü	2014
Lise	Büyükşehir Hüseyin Yıldız Anadolu Lisesi	2010

Makaleler / Bildiriler

- [1]. Baran, E.H., Ergün, A., Filinta, S., Deligöz H., 2015, İnce Film Kompozit Membranlarda Kirlenmenin İncelenmesi için Yeni bir Yöntem: QCM-Tekniği, Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu (MEMTEK 2015), ISPARTA.
- [2]. Baran, E.H., Ergün, A., Filinta, S., Deligöz H., 2015, LbL İnce Film Kompozit Membranlarda Aktif Tabaka Kompozisyonuna Bağlı Olarak Kirlenmenin QCM-D Tekniği ile İncelenmesi, Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu (MEMTEK 2015), ISPARTA.